

O Benzeno e a Ligação Química de Seis Elétrons

Felipe Fantuzzi^{1,*} (PG), Thiago M. Cardozo¹ (PQ), Marco A. Chaer Nascimento¹ (PQ).

* felipe.fantuzzi@gmail.com

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). 21941-909, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Palavras Chave: Benzeno, Energia de Interferência, Generalized Valence Bond, Teoria da Ligação Química, Estrutura Eletrônica.

Introdução

A natureza da ligação π da molécula de benzeno é objeto de muita discussão e controvérsia na comunidade de química. Conceitos tradicionalmente utilizados, como deslocalização da ligação e estrutura de ressonância, não estão fundamentados em nenhum conceito físico básico. Neste trabalho propomos a análise do efeito de interferência quântica para a descrição do espaço π do benzeno.

A interferência é um efeito quântico que governa a forma com que densidades de probabilidade são construídas a partir de funções de onda. É o fenômeno responsável pela formação da ligação química. Embora sua importância para a discussão de covalência seja evidente e sua proposta original tenha mais de 50 anos, ainda foi pouco estudada para moléculas.¹ O fato de não ser possível utilizar Orbitais Moleculares em tal análise provavelmente contribuiu para a não popularização dessas ideias.

O método utilizado neste trabalho, desenvolvido recentemente, faz uso de funções de onda do tipo *Generalized Valence Bond*, adequadas para a discussão da ligação química.¹⁻⁴ A energia eletrônica é particionada em contribuições eletrostáticas – que não estão associadas a efeitos quânticos (ou de covalência) – e em contribuições covalentes, associadas à interferência:

$$E = E_{\text{eletrostática}} + E_{\text{interferência}} \quad (1)$$

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra a partição da energia total em contribuições eletrostáticas e covalentes (ou de interferência) ao longo do modo de vibração b_{2u} do benzeno, que o conecta a estruturas de Kekulé. Verifica-se que uma estrutura do tipo Kekulé é preferencialmente estabilizada por efeitos covalentes associados ao espaço π . Efeitos eletrostáticos, por sua vez, são os responsáveis pela estabilização do benzeno frente à distorção b_{2u} .

A Figura 1 também mostra as densidades de interferência do espaço π no benzeno e nas estruturas de Kekulé. No benzeno, verifica-se que o efeito de interferência desloca densidade eletrônica das regiões próximas do núcleo (linhas vermelhas) a todos os centros de ligação no espaço π (linhas azuis) de maneira equivalente. A interferência entre

os seis orbitais do tipo p associados ao espaço π do benzeno dá origem a um novo tipo de ligação, do tipo 6-centros-6-elétrons. Entretanto, essa ligação é mais fraca do que três ligações π , formadas a partir da distorção. A estabilização extra do benzeno, conforme evidenciado pela Figura 1, vem de efeitos eletrostáticos, e não de efeitos covalentes.

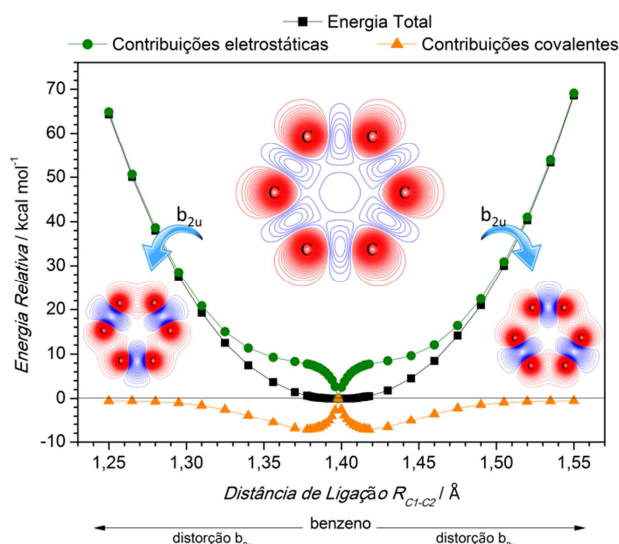


Figura 1. Partição da energia total e densidade de interferência ao longo da distorção b_{2u} do benzeno.

Conclusões

O espaço π do benzeno consiste em uma ligação multicêntrica do tipo 6-centros-6-elétrons, mais fraca do que três ligações π . A estabilização do benzeno frente a distorções b_{2u} não é oriunda de efeitos covalentes - efeitos eletrostáticos são responsáveis por esta estabilização.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, FAPERJ e CNPq pelo apoio financeiro.

¹Cardozo, T. M.; Nascimento, M. A. C. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 104102.

²Cardozo, T. M.; Freitas, G. N.; Nascimento, M. A. C. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 8798.

³Fantuzzi, F.; Cardozo, T. M.; Nascimento, M. A. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5479.

⁴Vieira, F. S.; Fantuzzi, F.; Cardozo, T. M.; Nascimento, M. A. C. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 4025.