

## O USO DE CÁLCULOS TEÓRICOS COMO FERRAMENTA PARA A DETECÇÃO DE MOLÉCULAS NO MEIO INTERESTELAR: O CASO DOS CARBENOS $C_nNH$ ( $n=1, 3$ e $5$ )

João Bosco P. da Silva, Benício B. Neto e Mozart N. Ramos

Departamento de Química Fundamental - Universidade Federal de Pernambuco - Cidade Universitária, 50739-901 - Recife - PE

Recebido em 4/7/96; aceito em 21/11/96

**USE OF THEORETICAL CALCULATIONS AS A TOOL FOR THE DETECTION OF MOLECULES IN THE INTERSTELLAR MEDIUM: THE CASE OF THE  $C_nNH$  ( $n= 1, 3$  and  $5$ ) CARBENES.** This work reviews some applications of *ab initio* molecular orbital calculations to the elucidation of structures of interstellar molecules. The case of the  $C_nNH$  ( $n=1, 3$  and  $5$ ) carbenes is extensively analyzed and discussed. Theoretical conformational analysis and predicted values for the rotational constants and dipole moments of the singlet state of  $C_5NH$  are reported for the first time and a comparison is performed with results previously obtained for  $C_3NH$  and  $CNH$ .

**Keywords:** *ab initio* calculations; rotational constants; interstellar molecules.

### I. UMA BREVE INTRODUÇÃO À QUÍMICA INTERESTELAR

Acredita-se que cerca de 90% de toda a matéria do universo é constituída de corpos tais como estrelas e planetas, e apenas algo em torno de 10% representa o chamado meio interestelar (MIE), que é constituído, por sua vez, por aproximadamente 90% de poeira cósmica e 10% de gases<sup>1</sup>. Na nossa galáxia esses gases, que geralmente formam imensas nuvens, encontram-se distribuídos principalmente no centro e na periferia. O interesse natural de conhecer estas nuvens, que são fontes de formação de moléculas no meio interestelar, tem levado os astroquímicos a estudar, entre vários aspectos, a sua composição química.

De acordo com a temperatura e a densidade as nuvens se classificam em difusas e densas<sup>1</sup>. Nas primeiras, que têm uma densidade de apenas cerca de 10 moléculas por  $cm^3$  e são facilmente penetradas por parte da radiação externa das estrelas, principalmente radiação ultravioleta (100-200 nm), a temperatura fica em torno de 100 K e constata-se a presença de moléculas e íons simples, como o  $H_2$ , He,  $H_2^+$ , CO e  $O_2$ . As nuvens densas têm densidade cerca de 100 vezes maior e são mais frias, com temperaturas próximas a 30 K. Estas nuvens, onde se encontram moléculas maiores como  $NH_3$ ,  $H_2CO$  e  $HC_3N$  são o principal "laboratório" da maioria das descobertas de moléculas no MIE<sup>1-3</sup>.

As primeiras detecções de espécies datam da década de 1940, mas é o ano de 1963 que marca o início da química interestelar, com a observação do radical  $OH$ <sup>1,4</sup>. Desde então, um número surpreendente de moléculas tem sido detectado no MIE. Atualmente as espécies detectadas são mais de 100, incluindo variedades isotópicas.

Nas últimas décadas, com o avanço ocorrido no campo da radioastronomia e o surgimento de computadores e programas cada vez mais velozes e sofisticados, uma quantidade substancial de trabalhos de química interestelar tem aparecido na literatura, especialmente sobre questões relativas à distribuição da matéria na galáxia e à presença de moléculas funcionando como "traçadores" de gases interestelares, fornecendo informações acerca das condições no interior das nuvens. Além disso, algumas espécies detectadas no MIE são tidas como intermediárias em importantes reações orgânicas, apesar de raramente terem sido isoladas ou observadas em laboratório. Seus espectros de microondas podem fornecer importantes informações acerca de suas estruturas, o que é de natural interesse na elucidação do

papel que tais espécies possam desempenhar em reações químicas na Terra<sup>1,3,5,6</sup>.

Para a identificação das espécies moleculares interestelares, seus espectros são geralmente comparados com espectros de moléculas já conhecidas, obtidos em experiências de laboratório. Às vezes no entanto, espécies cuja presença é inferida a partir de transições rotacionais são instáveis nas condições normais de laboratório. Nesses casos as experiências podem ser guiadas por previsões teóricas feitas a partir de modelos cinéticos e por cálculos de orbitais moleculares. As espécies  $HC_{11}N$ ,  $HCO^+$ ,  $CNH$ ,  $N_2H^+$ ,  $C_2H$ ,  $C_3N$  e  $C_4H$ , por exemplo, foram identificadas no MIE sem o auxílio direto de dados espectroscópicos de laboratório. Para a detecção da última espécie, em particular, os cálculos de orbitais moleculares desempenharam um importante papel<sup>3</sup>.

Dentre os parâmetros espectroscópicos que podem ser extraídos de cálculos de orbitais moleculares, as constantes rotacionais  $B_0$  são de especial interesse, porque a partir delas se pode prever a posição das transições no espectro rotacional, tornando mais racional o trabalho de busca e identificação em radiotelescopia<sup>4</sup>. Para moléculas diatômicas heteronucleares na aproximação do rotor rígido, os números de onda das transições são dados por

$$1/\lambda = h(J+1)/8\pi^2 cI = 2B_0(J+1) \quad (1)$$

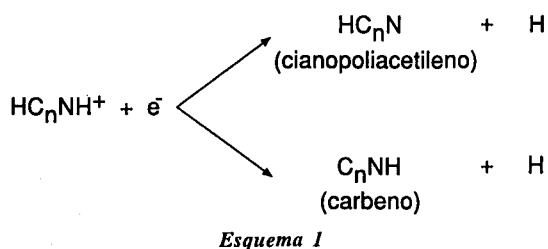
onde  $h$  é a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz,  $I$  é o momento de inércia e  $J$  é o número quântico rotacional no estado rotacional mais baixo.

As condições extremamente rarefeitas fazem do meio interestelar não só um laboratório adequado para o estudo de espécies reativas e instáveis como também uma ótima situação para o teste de cálculos de orbitais moleculares para espécies isoladas. Uma família de moléculas particularmente interessante foi identificada nos sistemas de nuvens da constelação do Touro, Sgr B2 e Heiles 2. Trata-se dos cianopolíinos ou cianopoliacetilenos, de fórmula geral  $HC_nN$ , com  $n=1, 3, 5, \dots, 11$ <sup>4,7</sup>. A espécie com  $n=11$  é a maior molécula orgânica linear já observada no MIE. A origem destas longas cadeias lineares conjugadas é ainda um mistério, embora tenham sido propostos mecanismos de reação do tipo íon-molécula, que têm sido bem sucedidos nas modelagens de densidades espectrais de pequenas moléculas interestelares<sup>3</sup>.

Recentemente, Arnau *et al.*<sup>4</sup> realizaram cálculos de orbitais moleculares *ab initio* a nível RHF-SCF, utilizando o conjunto

de base STO-3G, para a determinação da constante rotacional  $B_0$ , na série dos  $\text{HC}_n\text{N}$ , com  $n=3, 5, \dots, 15$ , obtendo resultados em excelente concordância com os valores observados. Como  $B_0$  está relacionado ao momento de inércia e este à geometria da molécula, a previsão das constantes rotacionais é, sem dúvida, um teste crucial para as geometrias teóricas<sup>8,9</sup>. Para as moléculas  $\text{HC}_{13}\text{N}$  e  $\text{HC}_{15}\text{N}$ , ainda não observadas no MIE, Arnau *et al.* fizeram previsões a partir de um ajuste por mínimos quadrados entre os valores teóricos ( $B_0$ ) e os experimentais conhecidos ( $B_0$ ). Vale ainda salientar que as moléculas  $\text{HC}_9\text{N}$  e  $\text{HC}_{11}\text{N}$  foram detectadas no MIE por extrapolações das constantes rotacionais dos membros menores desta série<sup>4</sup>.

Um dos mecanismos propostos para o aparecimento dos cianopoliacetilenos no MIE admite a formação inicial de precursores protonados  $\text{HC}_n\text{NH}^+$ . Estes, através de uma reação de recombinação dissociativa (esquema 1), podem também levar à formação das espécies  $\text{C}_n\text{NH}$ , os quais doravante serão referidos simplesmente como carbenos. O carbeno mais simples,  $\text{CNH}$ , já foi observado no MIE com uma razoável abundância<sup>1-4,6,7</sup>.



Cálculos de orbitais moleculares *ab initio* com interação de configurações (CI) estimam que o  $\text{CNH}$  é aproximadamente 15 kcal/mol menos estável que  $\text{HCN}$ <sup>10</sup>. Como as modelagens astrofísicas prevêm uma igual probabilidade de existência de ambas as moléculas no MIE, este resultado sugere que as duas espécies isoméricas não se encontram em equilíbrio térmico, ou ainda, que a formação do  $\text{CNH}$  se dê por outros mecanismos, além do proposto pelo esquema 1.

A partir de um experimento, utilizando uma descarga elétrica numa mistura de  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{Ar}$  a baixa temperatura, Bogey e colaboradores sugeriram  $\text{HCNH}^+$  como o possível precursor destas espécies<sup>11</sup>. A partir de estudos espectroscópicos no IV, foram detectadas transições rotacionais para o íon  $\text{HCNH}^+$  e também para o carbeno  $\text{CNH}$ , cujo o sinal para este último apresentou uma resposta igual àquela do íon, sugerindo a formação de  $\text{CNH}$  pelo mecanismo do esquema 1.

## II. A ESTRUTURA DOS CARBENOS $\text{C}_n\text{NH}$

Uma possível síntese para o cianoacetileno, de acordo com Green e Herbst<sup>3</sup>, se daria a partir de um precursor protonado  $\text{H}_2\text{C}_3\text{N}^+$ , para o qual várias estruturas podem ser propostas a partir do modelo de ligação de valência. Dentre cinco estruturas possíveis, os autores sugeriram que a forma mais estável seria o íon  $\text{HC}_3\text{NH}^+$ , o qual, além de levar ao  $\text{HC}_3\text{N}$  por meio de uma reação de recombinação dissociativa, levaria também à espécie metaestável  $\text{C}_3\text{NH}$ , analogamente ao que ocorre para  $\text{HCN}$  e  $\text{CNH}$ . Para o  $\text{C}_3\text{NH}$ , em particular, foram realizados cálculos *ab initio* Hartree-Fock com o esqueleto  $\text{C}_3\text{N}$  linear, porém com a possibilidade de variação angular do hidrogênio ao longo do eixo  $\text{CCCN}$ . Para esse tipo de cálculo, o  $\text{C}_3\text{NH}$  apresentou uma estrutura linear, porém maiores detalhes relacionados aos valores dos comprimentos de ligação não foram fornecidos. Apesar disto, sua constante rotacional foi avaliada em 4650 MHz e a energia de isomerização relativa ao  $\text{HC}_3\text{N}$  foi estimada em 50 kcal/mol.

Haese e Woods ampliaram o estudo de Green e Herbst investigando as estruturas, as constantes rotacionais e o momento de

dipolo do  $\text{HC}_n\text{N}$ , do  $\text{C}_n\text{NH}$  e de seus hipotéticos precursores protonados  $\text{HC}_n\text{NH}^+$ , com  $n=1$  e 3. Nesses trabalhos<sup>12,13</sup> todas as moléculas foram consideradas lineares com estado eletrônico singlete. Dentro dessas restrições, cálculos *ab initio* a nível RHF-SCF com conjuntos de base duplo zeta (DZ) e duplo zeta com funções de polarização (DZP) e a nível de interação de configurações (CI) para o mesmo conjunto de base DZP utilizado nos cálculos RHF-SCF, resultaram em energias de isomerização de 7,3, 9,7 e 15,5 kcal/mol para  $\text{CNH}$  e de 48,5, 55,7 e 50,1 kcal/mol para  $\text{C}_3\text{NH}$ , relativamente a  $\text{HCN}$  e  $\text{HC}_3\text{N}$ , respectivamente. Para os cálculos CI, por exemplo, os momentos de dipolo para  $\text{CNH}$  e  $\text{C}_3\text{NH}$  foram 3,14 D e 7,37 D, respectivamente, mostrando que os carbenos são espécies altamente polares. Cálculos *ab initio* a nível RHF-SCF com um conjunto de base STO-3G e semi-empírico MINDO-3, para as séries  $\text{HC}_n\text{N}$  e  $\text{C}_n\text{NH}$ , com  $n=1, 3, \dots, 9$ , além de confirmar a previsão de carbenos extremamente polares, mostraram que o momento de dipolo ao longo da série crescia de 3 a 4 D por cada grupo CC adicionado.

Ramos *et al.*<sup>14</sup> também investigaram a linearidade e a polaridade dos carbenos usando cálculos semi-empíricos MNDO e *ab initio* a nível RHF-SCF com um conjunto de base STO-3G. Nesses cálculos, porém, a geometria dos carbenos  $\text{C}_n\text{NH}$  foi totalmente otimizada para os estados eletrônicos singlete ( $n=1, 3, \dots, 9$ ) e tripleto ( $n=1$  e 3 usando o método MNDO). Os resultados para  $n=1$  e 3 indicaram o estado singlete como o mais estável e essa conclusão foi estendida a toda a série. Para  $\text{CNH}$ , foi prevista uma estrutura linear, mas para os demais membros da série os cálculos indicaram que apenas o fragmento CCC era linear enquanto os fragmentos CCN e CNH eram angulares. Para o  $\text{C}_3\text{NH}$ , por exemplo, estes ângulos foram estimados em 170,8° e 132,6°, respectivamente (ver Figura 1).

Em desacordo com as conclusões de Haese<sup>13</sup>, esses novos resultados mostraram que o momento de dipolo crescia por apenas 1 D para cada unidade CC adicionada ao longo da série.

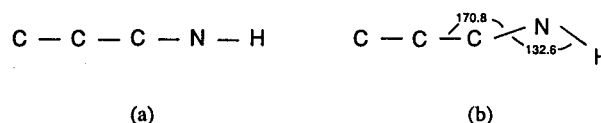


Figura 1. Formas linear (a) e angular (b) para o  $\text{C}_3\text{NH}$ .

## III. CARBENOS: UMA FAMÍLIA DE MOLÉCULAS INTERESTELARES?

Para a caracterização de moléculas com vistas a uma posterior detecção de sua presença no espaço interestelar, é necessário dispor de boas estimativas das constantes rotacionais, que permitam uma previsão acurada das posições das transições no espectro rotacional. Igualmente importante é a previsão das intensidades destas transições.

Em função disto, resolvemos ampliar o nosso estudo da relação estrutura-polaridade nos carbenos  $\text{C}_n\text{NH}$  ( $n=1, 3$  e 5) usando cálculos de orbitais moleculares *ab initio* com o conjunto de base 4-31G\*\*, no nível de teoria de perturbação de muitos corpos em segunda ordem, MP2. Os cálculos foram realizados com o programa GAUSSIAN/92<sup>15</sup>, com completa otimização da geometria. A decisão sobre o conjunto de base e o nível de cálculo empregado surgiu de um estudo preliminar do efeito desses fatores sobre a geometria de equilíbrio dos carbenos<sup>16</sup>. Esse estudo também revelou que o  $\text{C}_3\text{NH}$ , para cálculos a nível HF com o conjunto de base STO-3G, era mais estável no estado tripleto do que no singlete, ao contrário do indicado por cálculos MNDO<sup>14</sup>. Por isto decidimos no presente trabalho reexaminar a estabilidade relativa dos estados singlete e tripleto nos carbenos  $\text{C}_n\text{NH}$ .

Os resultados MP2/4-31G\*\* para a energia total do estado

singleto e UMP2/4-31G\*\* do estado tripleto dos carbenos aqui investigados, são dados na tabela 1 para ambos os estados eletrônicos. O estado singleto é o de menor energia, concordando, portanto, com os cálculos MNDO de Ramos *et al*<sup>14</sup>. A diferença de energia entre os dois estados de *spin* diminui com o aumento da cadeia.

**Tabela 1.** Energia total ( $E_h$ ) MP2/4-31G\*\* para os estados eletrônicos singleto e tripleto dos carbenos  $C_nNH$  ( $n=1, 3$  e  $5$ ).  $\Delta$  representa a diferença de energia entre estes estados. As unidades de  $\Delta$  são (kcal/mol).

Estado	CNH	C <sub>3</sub> NH	C <sub>5</sub> NH
Singleto	-93,042362	-168,823571	-244,659544
Tripleto	-92,865896	-168,722778	-244,577442
$\Delta$ (Singl.-Tripl.)	-110,73	-63,24	-51,52

Aqui vale ressaltar que apesar dos cálculos MP2 não introduzirem toda a correlação eletrônica necessária para uma completa descrição dos estados tripletos, este nível de correlação eletrônica corrobora os resultados MNDO e permite o cálculo dos estados tripletos para os membros maiores da série.

A figura 2 mostra as geometrias otimizadas e os momentos dipolares para os estados singleto e tripleto dos três carbenos. Observa-se que o estado singleto é sempre muito mais polar que o tripleto.

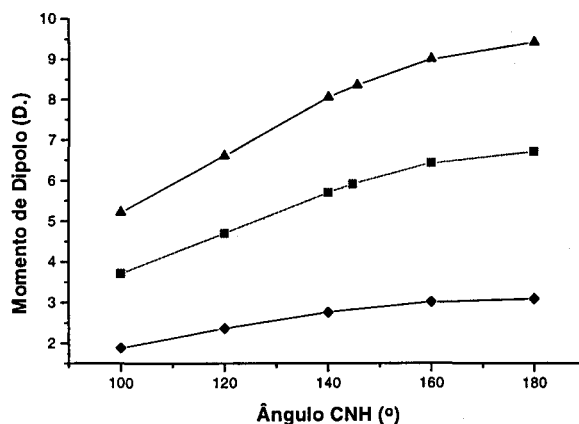
A tabela 2 mostra como a energia total MP2/4-31G\*\* (para o estado singleto) varia em função do ângulo CNH. A estrutura linear só corresponde a um mínimo de energia para o CNH. Nas outras duas moléculas o mínimo de energia<sup>17</sup> corresponde a estruturas praticamente lineares no fragmento  $C_{n-1}$ , porém angulares no fragmento CNH. Para o C<sub>3</sub>NH e o C<sub>5</sub>NH os ângulos CNH correspondentes à energia mínima são 144,8° e 145,6°, respectivamente (valores em negrito na Tabela 2).

A figura 3 mostra como o momento dipolar varia com o ângulo CNH. Para os três carbenos o máximo de polaridade é alcançado na estrutura linear ( $\Theta_{CNH}=180^\circ$ ), que no entanto só é a mais estável para o CNH. Isto significa que os outros dois carbenos, cujas geometrias são angulares, são menos polares e portanto, devem apresentar linhas menos intensas no espectro rotacional que as que deveriam ter se admitíssemos uma estrutura linear para essas moléculas.

Os valores calculados para as energias de isomerização dos cianopoliacetenos HC<sub>n</sub>N em seus isômeros C<sub>n</sub>NH, no estado

**Tabela 2.** Energia total ( $E_h$ ) MP2/4-31G\*\* para o estado singleto em função do ângulo CNH para a série C<sub>n</sub>NH ( $n=1, 3$  e  $5$ ).

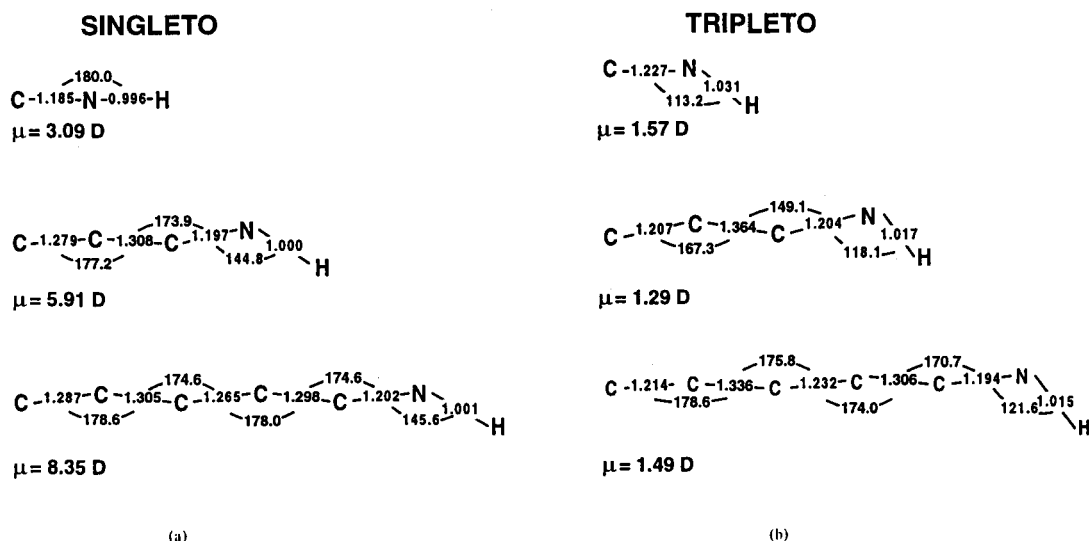
$\hat{A}_{CNH}(^\circ)$	CNH	C <sub>3</sub> NH	C <sub>5</sub> NH
100.0	-93,013247	-168,808016	-244,644022
120.0	-93,025591	-168,819426	-244,655185
140.0	-93,035468	-168,823444	-244,659353
<b>144.8</b>	—	<b>-168,823571</b>	—
<b>145.6</b>	—	—	<b>-244,659544</b>
160.0	-93,040815	-168,822824	-244,658692
<b>180.0</b>	<b>-93,042362</b>	-168,821845	-244,657369



**Figura 3.** Gráfico do momento de dipolo contra o ângulo CNH para CNH (◊), C<sub>3</sub>NH (■) e C<sub>5</sub>NH (▲).

singleto, são bastante significativos: 20,7, 60,6 e 70,7 kcal/mol para  $n=1, 3$  e  $5$ , respectivamente. À medida que  $n$  aumenta, portanto, a isomerização de cianopoliacetenos em carbenos se torna menos provável, ainda mais se levarmos em conta as condições de baixa temperatura no MIE, que não favorecem reações endotérmicas.

Recentemente, Kawaguchi e colaboradores<sup>18</sup> relataram a provável detecção de C<sub>3</sub>NH em TMC-1 ("Taurus Molecular Clouds - 1") a partir da observação de três linhas no espectro rotacional, estimando para B<sub>0</sub> um valor de 4668,3 MHz e uma abundância aproximada 160-450 vezes menor que a do HC<sub>3</sub>N. Este resultado mostra-se em concordância qualitativa com a diferença de energia para o par HC<sub>3</sub>N/C<sub>3</sub>NH<sup>17</sup>. Embora a



**Figura 2.** Geometria otimizada e momento de dipolo dos estados singleto (a) e tripleto (b) para os carbenos C<sub>n</sub>NH, ( $n=1, 3$  e  $5$ ).

**Tabela 3.** Valores das constantes rotacionais  $B_0$  para algumas espécies encontradas no MIE em MHz. Ver o texto para explicações sobre o cálculo dos valores corrigidos.

Moléculas	MP2/4-31G**	Exp.	Corrigido	$\Delta(\text{Exp.-Calc.})$	$\Delta(\text{Exp.-Corr.})$
HC <sub>3</sub> N	4478,8 <sup>#</sup>	4549,1 <sup>a</sup>	4547,3	70,3	1,8
HC <sub>5</sub> N	1312,9	1331,3 <sup>a</sup>	1333,0	18,4	-1,7
C <sub>3</sub> NH	4600,9 <sup>#</sup>	4668,3 <sup>b</sup>	4671,2	67,4	-2,9
HC <sub>2</sub> NC	4885,8	4967,8 <sup>c</sup>	4960,5	82,0	7,3
HC <sub>7</sub> N <sup>†</sup>	556,8	564,0 <sup>d</sup>	565,3	7,2	-1,3
HC <sub>9</sub> N <sup>†</sup>	286,9	290,5 <sup>e</sup>	291,3	3,6	-0,8
C <sub>5</sub> NH	1344,4	-	1365,0	-	-

<sup>†</sup> Moléculas não incluídas no conjunto de treinamento.

<sup>#</sup> Ver ref. 24.

<sup>a</sup> Ref.[23], <sup>b</sup>Ref.[18], <sup>c</sup>Ref.[24], <sup>d</sup>Ref. [21], <sup>e</sup>Ref. [22].

diferença de energia para o par HC<sub>5</sub>N/C<sub>5</sub>NH seja ligeiramente maior, a crescente polaridade dos carbenos com o aumento da cadeia, aproximadamente 2 D por cada unidade CC, (um valor intermediário entre os anteriormente sugeridos nas referências 13 e 14) pode ser encarada como promissora para a observação da espécie ainda não detectada no MIE, C<sub>5</sub>NH.

#### IV. CALIBRAÇÃO DE CONSTANTES ROTACIONAIS

Apesar dos parâmetros estudados até aqui serem importantes para uma avaliação das densidades espectrais, os parâmetros mais utilizados para as pesquisas astrofísicas são as constantes rotacionais, que para moléculas lineares traduzem de forma simples as posições das linhas do espectro rotacional.

Na tabela 3, apresentamos os valores calculados (MP2/4-31G\*\*) e os valores experimentais das constantes rotacionais para C<sub>5</sub>NH e para um conjunto de moléculas identificadas no MIE. Devido à estrutura angular destes carbenos, duas componentes para o momento de inércia e portanto duas constantes rotacionais,  $B_c^I$  e  $B_c^{II}$ , são estimadas. Apesar disto, a pequena diferença de energia entre as formas linear e angular (ver Tabela 2) confere um caráter quase-linear justificando o emprego da média de  $B_c^I$  e  $B_c^{II}$  como um valor representativo da constante rotacional para elas. Todos os valores calculados são menores que os valores experimentais. Apesar do emprego de conjuntos de base mais estendidos na descrição da região de valência, como também uma correção mais extensa da correlação eletrônica, serem desejáveis para uma melhor previsão da geometria, e por conseguinte das constantes rotacionais, não devemos perder de vista que cálculos *ab initio* são realizados para geometrias fixas de equilíbrio. Portanto, mesmo que funções de onda mais sofisticadas fossem utilizadas, ainda assim obteríamos previsões aproximadas das constantes rotacionais observadas<sup>19</sup>. Como uma alternativa, decidimos realizar um procedimento de calibração entre as constantes rotacionais calculadas e observadas.

Tomando a média das razões entre valores experimentais e calculados, obtemos um fator de correção que, aplicado aos valores teóricos, produz valores corrigidos mostrados na quarta coluna da tabela 3. Esses valores corrigidos mostram-se em excelente concordância com os valores experimentais. Enquanto que o desvio médio absoluto dos valores corrigidos em relação aos experimentais é de 3,4 MHz, o desvio médio para os valores não corrigidos é de 59,5 MHz. Se admitirmos que C<sub>5</sub>NH é uma molécula similar àquelas empregadas para obter o fator de correção, esperamos que o valor de sua constante rotacional corrigida, 1365,0 MHz, esteja mais próxima da realidade que o valor MP2/4-31G\*\*<sup>20</sup>. A qualidade desta estimativa pode também ser avaliada a partir dos valores de  $B_0$  para HC<sub>7</sub>N e HC<sub>9</sub>N, moléculas também não empregadas na determinação do fator de correção. Os valores corrigidos destas duas espécies, 565,3 e 291,3 MHz, encontram-se em excelente concordância com os valores experimentais correspondentes 564,0 e 290,5 MHz<sup>21,22</sup>.

#### CONCLUSÕES

Neste trabalho os três primeiros membros da família de carbenos C<sub>n</sub>NH foram estudados por meio de cálculos de orbitais moleculares *ab initio*. A estrutura de menor energia para CNH é linear. Para o C<sub>3</sub>NH e o C<sub>5</sub>NH foram previstas estruturas angulares no fragmento CNH porém praticamente lineares no fragmento C<sub>n-1</sub>. As estruturas lineares têm os maiores momentos dipolares, e a adição de uma unidade CC à cadeia leva a um aumento de polaridade de aproximadamente 2 D. Caso se possa extrapolar esses resultados aos membros seguintes desta família (n > 5), os carbenos continuam sendo previstos como estruturas extremamente polares, mas com momentos dipolares com valores intermediários aos sugeridos nas referências 13 e 14.

A partir das constantes rotacionais calculadas para um conjunto de moléculas já identificadas no MIE (HC<sub>3</sub>N, HC<sub>5</sub>N, C<sub>3</sub>NH e HC<sub>2</sub>NC) foi obtido um fator de correção definido pela média das razões entre valores experimentais e calculados. Aplicando-se esse fator a duas outras moléculas (HC<sub>7</sub>N e HC<sub>9</sub>N) obteve-se erros relativos aos valores experimentais menores que 0,3%. O valor corrigido pelo mesmo processo para a constante rotacional de C<sub>5</sub>NH é 1365,0 MHz. Espera-se que esse valor esteja mais próximo do verdadeiro que o valor teórico não corrigido e assim possa auxiliar numa possível detecção desta e de outras espécie similares no espaço interestelar.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos professores do Grupo de Química Teórica do D.Q.F. e aos assessores de Q. N. pelas valiosas sugestões relativas à forma final deste texto, ao Núcleo de Processamento de Dados (NPD) da UFPE pelas facilidades computacionais e ao CNPq, CAPES-PADCT, FINEP e FACEPE pelos auxílios financeiros concedidos.

#### REFERÊNCIAS

1. a) Chantry, G. W.; *Modern Aspects of Microwave Spectroscopy*, Academic Press, 1979, capítulo 6. b) Wlodarczak, G.; *J. Mol. Struct.* **1995**, *347*, 131.
2. Carbó, R.; Ginebreda, A.; *J. Chem. Ed.* **1985**, *62*, 832.
3. Green, S.; Herbst, E.; *The Astrophys. J.* **1979**, *229*, 121.
4. Arnau, A.; Tunõn, I.; Silla, E.; Andres, J. M.; *J. Chem. Ed.* **1990**, *67*, 905.
5. Aihara, J.; *J. Mol. Struct.* **1991**, *228*, 277.
6. Winnwisher, G.; *J. Mol. Struct.* **1990**, *217*, 363.
7. Mann A. P. C.; Williams; D. A.; *Nature* **1980**, *283*, 721.
8. Llamas-Saiz, A. L.; *et al.*; *J. Comp. Chem.* **1995**, *16*, 263.
9. da Silva, J. B. P.; da Costa, N. B.; Ramos, M. N.; Fausto, R.; *J. Mol. Struct.* **1996**, *375*, 153.
10. Pearson, P. K.; Schaefer III, H. F.; Wahlgren, U.; *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 350.

11. Bogey, M.; Demyynch, C.; Destombes, J. L.; *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 3703.
12. Haese, N. N.; Woods, R. C.; *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 4521.
13. Haese, N. N.; *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *88*, 166.
14. Ramos, M. N.; Neto, B. B.; Melo, C. P.; *J. Mol. Struct.* **1985**, *121*, 109.
15. Gaussian 92 (Revision C) M. J. Frisch, J. S. Binkley, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, C. F. Melius, R. L. Martin, J. J. P. Stewart, F. W. Bobrowicz, C. M. Rohlfing, L. R. Kahn, D. J. Defrees, R. Seeger, R. A. Whiteside, D. J. Fox, E. M. Fleuder, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburg PA, 1992.
16. da Silva, J. B. P.; Ramos, M. N.; Livro de Resumos da V Semana de Química Fundamental e Tecnológica, Recife, 1990; p 28.
17. da Silva, J. B. P.; Ramos, M. N.; *Int. J. Quant. Chem.* **1992**, *43*, 215.
18. a) Kawaguchi, K.; Ohishi, M.; Ishikawa, S-I; Kaifu, N.; *Astrophys. J.* **1992**, *386*, L51. b) Kawaguchi, K.; Takano, S.; Ohishi, M.; Ishikawa, S-I; Miyazawa, K.; Kaifu, N.; Yashimata, K.; Yamamoto, S.; Saito, S.; Ohshima, Y.; Endo, Y.; *Astrophys. J.* **1992**, *396*, L49.
19. ver por exemplo para HC<sub>3</sub>N, Botschwina, P.; Seeger, S.; Flügge, J.; *Mol. Phys.* **1993**, *78*, 191.
20. da Silva, J. B. P.; Neto, B.B.; Ramos, M. N.; *Theochem* **1994**, *315*, 213.
21. Kroto, W. H.; Kirby, C; Walton, D. R. M.; Avery, L. W.; Broten, N. W.; MacLeod, J. M.; Oka, T.; *Astrophys. J.* **1978**, *219*, L133.
22. Broten, N. W.; Oka, T.; Avery, L. W.; MacLeod, J. M.; Kroto, W. H.; *Astrophys. J.* **1978**, *223*, L105.
23. Mallison, P. D.; Zafra, R. L.; *Mol. Phys.* **1978**, *36*, 827.
24. Krüger, M; Dreizler, H.; Preugchat, D.; Lentz, D.; *Angew.Chem.* **1991**, *103*, 1674.
25. Estes valores (calculados com o Gaussian 92) diferem dos publicados na ref. 17 (calculados com o Gaussian 90) pois as rotinas de otimização a nível MP2 nestes programas são ligeiramente diferentes.