

Análise vibracional do HCN-BF₃: Diferença entre moléculas em fase gasosa e no estado sólido

Yoshiyuki Hase (PQ) - hase@iqm.unicamp.br

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP

Palavras Chave: Composto de adição HCN-BF₃, Vibrações normais, Constantes de força.

Introdução

As vibrações normais do composto de adição HCN-BF₃ foram estudadas, teoricamente, através da análise de coordenadas normais para a molécula em fase gasosa e no estado sólido. Diferenças nas ligações químicas entre as duas fases foram detectadas claramente nos valores de constantes de força principais, o que nos leva a discutir a natureza da ligação química desta categoria de compostos de coordenação fraca. Os efeitos isotópicos entre quatro moléculas isotópicas foram analisados baseando-se nas frequências normais e na distribuição de energia potencial. Consequentemente, uma nova interpretação das vibrações fundamentais dos sistemas B-N foi sugerida.

Resultados e Discussão

Os cálculos foram feitos com o método de HF/DZV para a molécula no estado sólido e o método de MP2/6-311++G(1d,1p) para a molécula gasosa usando o programa GAMESS. O programa NCA foi utilizado na transformação da matriz hessiana em coordenadas cartesianas para constantes de força em coordenadas internas de simetria e, posteriormente, nos cálculos de coordenadas normais. A Tabela 1 mostra um aumento significativo dos valores das constantes de força dos estiramentos CN e BN no estado sólido e uma diminuição dos valores relacionados ao grupo BF₃, como o efeito da coordenação mais forte no campo cristalino.

As frequências normais e a distribuição de energia potencial (PED) foram calculadas para as quatro moléculas isotopicamente substituídas. O resultado obtido para o modelo gasoso é dado na Tabela 2. Para a espécie de simetria A₁, a frequência fundamental na região de 600-700 cm⁻¹ se desloca devido ao efeito ¹⁰B/¹¹B, que é considerada tradicionalmente como o deslocamento característico do estiramento BN. Entretanto, a PED indica que este modo é de deformação simétrica do grupo NBF₃, ou seja, deformação fora do plano do grupo BF₃. O estiramento BN é mais corretamente atribuível à banda abaixo de 100 cm⁻¹ e não se espera neste modo o efeito isotópico. O efeito isotópico H/D é esperado não apenas no estiramento CH/CD, mas também no estiramento CN através do acoplamento entre dois movimentos. Na espécie de simetria E, o

estiramento assimétrico BF₃ é o único que mostra um deslocamento de 50 cm⁻¹ devido à ¹⁰B/¹¹B. O efeito H/D é fortemente fortalecido, como esperado, na deformação linear HCN/DCN.

O resultado para a molécula no estado sólido é essencialmente indiferente da gasosa, exceto a banda de estiramento simétrico BF₃ dará o efeito isotópico ¹⁰B/¹¹B parcial de 10 cm⁻¹.

Tabela 1. Constantes de força para simetria A₁.

Gasosa (A ₁)					
	vCH	vCN	vBN	vsBF ₃	δsBF ₃
vCH	6.36713	-0.20770	0.00262	-0.00229	-0.01903
vCN		16.99603	-0.05487	0.06265	0.25186
vBN			0.14343	0.17533	0.83947
vsBF ₃				8.25644	-0.61375
δsBF ₃					11.28139
Estado sólido (A ₁)					
	vCH	vCN	vBN	vsBF ₃	δsBF ₃
vCH	7.15303	-0.31816	0.01991	-0.02255	-0.02755
vCN		24.71572	-0.48162	0.09047	0.02500
vBN			1.39928	0.86719	0.86090
vsBF ₃				6.68521	-0.27547
δsBF ₃					1.71828

Tabela 2. Frequências normais.

Gasosa					
	HCN- ¹⁰ BF ₃	HCN- ¹¹ BF ₃	PED	DCN- ¹⁰ BF ₃	DCN- ¹¹ BF ₃
A ₁	3465	3465	vCH(95)	2687	2687
	2040	2040	vCN(95)	1896	1896
	862	861	vsBF ₃ (101)	862	861
	657	633	δsBF ₃ (126)	657	633
	92	91	vBN(188), δsBF ₃ (61)	90	90
E	1463	1411	vaBF ₃ (101), δaBF ₃ (14)	1463	1411
	708	708	δHCN(101)	563	563
	477	475	δaBF ₃ (88)	477	475
	176	176	ρBF ₃ (65), δCNB(12)	173	172
	57	57	δCNB(111), ρBF ₃ (55)	53	53

Conclusões

Os cálculos quânticos auxiliam na análise vibracional do composto HCN-BF₃. As constantes de força possuem informações sobre mudança de ligação química entre molécula gasosa e a do estado sólido. Os efeitos isotópicos nas vibrações normais e PED sugerem nova interpretação das bandas,

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

corrigindo a atribuição tradicional, baseando apenas nos dados experimentais.