

# INTERPRETAÇÃO DO ESPECTRO VIBRACIONAL DOS COMPLEXOS DE HIDROGÊNIO N<sub>2</sub>O...HF E ON<sub>2</sub>...HF: UM ESTUDO AB INITIO

Nathália B. de Lima\*(IC), Victor H. Rusu (PG) e Mozart N. Ramos (PQ)

nathaliabl@yahoo.com.br

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), 50739-901, Recife (PE), Brasil

Palavras Chave: Óxido de dinitrogênio, frequência vibracional, ligação de hidrogênio e, tensor polar atômico.

## Introdução

É bem conhecido que N<sub>2</sub>O pode atuar como receptor de hidrogênio ácido, especialmente oriundos de ácidos monoproticos lineares HX (X= F, Cl, Br, CN e CCH)<sup>1</sup>. As estruturas desses complexos têm sido determinadas a partir de suas constantes rotacionais. O complexo N<sub>2</sub>O...HF pode, por sua vez, apresentar duas estruturas moleculares: uma linear (L) ligando-se através do nitrogênio, e outra, de estrutura angular (A) com o átomo de oxigênio formando a ligação-H, sendo esta última prevista como sendo ligeiramente mais estável. As estruturas destes complexos podem ser vistas na figura 1.

Neste trabalho, nós empregamos cálculos ab initio MP2/6-31++G(d,p) para interpretar os espectros no infravermelho desses dois possíveis complexos de hidrogênio de N<sub>2</sub>O...HF, usando o programa Gaussian 2003.

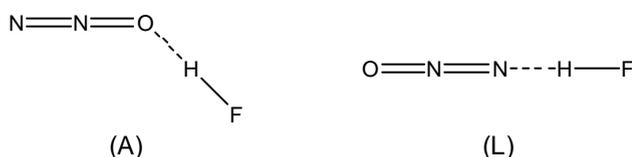


Figura 1: Complexos de hidrogênio entre N<sub>2</sub>O e HF.

## Resultados e Discussão

Nossos resultados mostram que a complexação produz um deslocamento para uma menor frequência de estiramento HF ( $\Delta v_{HF} = v_{HF}^C - v_{HF}^{is}$ , em que C e is referem-se ao complexo e a molécula isolada, respectivamente) e um aumento acentuado em sua intensidade no infravermelho ( $A_{HF}^C/A_{HF}^{is}$ ), como mostra a tabela 1.

**Tabela 1.** Frequência, deslocamento de frequência, intensidade e razão das intensidades (complexo / isolado) do estiramento H-F.

Complexo	$v_{HF}^{is}$	$\Delta v_{HF}$	$A_{HF}^{is}$	$A_{HF}^C/A_{HF}^{is}$
L	4119	-78	126.1	4.1
A	4119	-73	126.1	3.5

Usando o modelo de carga, fluxo de carga e overlap (CCFO), para interpretar intensidades no infravermelho, verifica-se que este aumento na intensidade do estiramento HF é devido ao aumento no fluxo de carga ( $\partial q_H/\partial R_{CH}$ ) devido à complexação. Além disso, essa intensidade, antes e após a formação da ligação-H, pode ser adequadamente prevista apenas usando o elemento ( $\partial P_H/\partial z_H$ ) do tensor polar atômico do hidrogênio, onde "z" é o eixo cartesiano ao longo da ligação H-F. Por outro lado, os modos vibracionais de N<sub>2</sub>O são pouco afetados pela complexação, tanto no complexo linear como no angular.

Os novos modos vibracionais que surgem da complexação mostram várias características interessantes, em particular o modo de deformação do HF que é uma rotação pura na molécula isolada. Sua intensidade no infravermelho está associada com a carga atômica do hidrogênio no equilíbrio, e portanto pode ser adequadamente interpretada usando o elemento ( $\partial P_H/\partial x_H$ ) do tensor polar atômico do hidrogênio, onde "x" é o eixo cartesiano perpendicular à ligação HF.

## Conclusões

Os resultados MP2/6-31++G(d,p) mostram que a intensidade do oscilador é aumentada, devido à formação da ligação de hidrogênio e que a frequência de estiramento do HF é deslocada para menores valores.

As intensidades de estiramento e deformação angular do HF no complexo, podem ser previstas através do tensor polar atômico do hidrogênio.

## Agradecimentos

Nathália B. de Lima agradece a PROPESQ/UFPE pela bolsa de iniciação científica, sob a orientação de M. N. Ramos.

<sup>1</sup> Solimannejad M., Alkorta I. e Elguero J., *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 2077-2083.