

Estudo teórico computacional das vibrações moleculares do composto de adição HCN-BCl₃

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

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

Palavras Chave: Composto de adição HCN-BCl₃, Vibrações normais, Efeito isotópico.

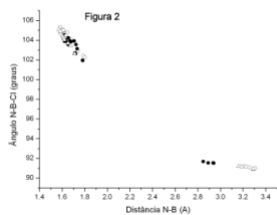
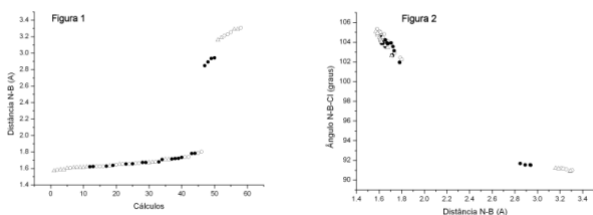
Introdução

Existem pouquíssimos estudos de espectroscopia vibracional de composto de adição de cianeto de hidrogênio. Uma das moléculas estudadas experimentalmente e mais simples é a HCN-BCl₃ e o espectro infravermelho foi observado apenas uma única vez em 1969 para uma amostra sólida e cristalina.¹ Baseando-se nos efeitos isotópicos H/D e ¹⁰B/¹¹B, o espectro foi interpretado com simetria molecular de C_{3v}. Na análise vibracional foi considerada uma degenerescência accidental tripla nos modos vibracionais na região espectral mais importante desta molécula. Além disso, as energias de vibração de duas bandas, de um total de dez modos fundamentais, ficaram fora do limite do equipamento e, portanto, as frequências foram determinadas pelas bandas de combinações. Análise de coordenadas normais foi estudada, por tentativa, usando esta atribuição para discutir a natureza da ligação química e obter os modos vibracionais.¹

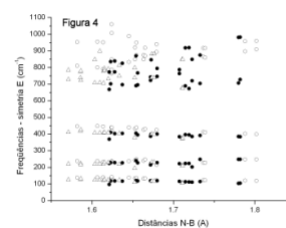
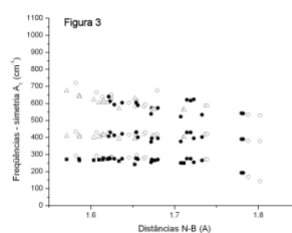
Neste trabalho apresentamos o estudo teórico de frequências vibracionais da molécula HCN-BCl₃ com cálculos de química quântica para re-avaliar o espectro infravermelho e a interpretação do mesmo.

Resultados e Discussão

Os cálculos foram realizados nas várias combinações de alguns níveis de aproximação com diversos conjuntos de funções básicas. A Figura 1 mostra a tendência nas distâncias de ligação NB otimizada. A Figura 2 mostra a relação entre a distância N-B e o outro parâmetro geométrico ângulo N-B-Cl nas estruturas otimizadas. O resultado indica que a ligação N-B é em torno de 1,5-1,8 Å e o ângulo N-B-Cl é de 103-106°. A geometria molecular experimental é desconhecida para qualquer estado físico.



As frequências normais calculadas para esta faixa de geometria, abaixo de 1100 cm⁻¹, são apresentadas graficamente nas Figuras 3 e 4, aos modos vibracionais de espécies de simetria A₁ e E, respectivamente.



Comparando as frequências calculadas com as frequências no espectro infravermelho confirma-se que três bandas fortes no infravermelho observadas em 438, 400 e 290 cm⁻¹ são dos modos de estiramento BCl₃ simétrico, deformação do ângulo linear CNB e deformação simétrica do grupo NBCl₃, o qual o segundo mostra o efeito de substituição isotópica H/D de cerca de 10 cm⁻¹. Ao invés das frequências de 246 e 193 cm⁻¹, determinadas pelas bandas de combinações para os modos degenerados não observados experimentalmente devido ao limite do equipamento, o resultado dos cálculos quânticos sugere as frequências em torno de 240 e 140 cm⁻¹.

Na região de 750 cm⁻¹ temos apenas uma banda larga observada no infravermelho com intensidade muito forte. Nesta região esperamos três bandas fundamentais: estiramento N-B, estiramento BCl₃ assimétrico e deformação do ângulo linear HCN. Os cálculos sugerem que o centro da banda em 750 cm⁻¹ é do estiramento assimétrico BCl₃. A deformação HCN é esperada no lado alto da frequência desta banda, que desloca para baixo pela substituição por deutério, e o estiramento N-B pode ser encoberto no lado baixo da banda.

Conclusões

A dificuldade na atribuição na região de 750 cm⁻¹ continua mesmo no estudo de cálculos quânticos. Outras bandas fundamentais foram bem discutidas baseando nos resultados calculados..

¹ Kawai, K. e Kanesaka, I. *Spectrochim. Acta.* **1969**, 25A, 1265.