

Estudo teórico do campo de força molecular e vibrações normais do composto de adição do cianeto de hidrogênio com tribrometo de boro

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

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

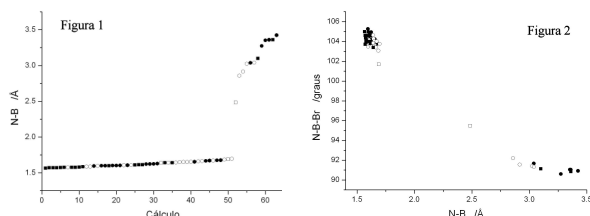
Palavras Chave: *Composto de adição HCN-BBr₃, Campo de força molecular, Análise vibracional, Vibrações normais*

Introdução

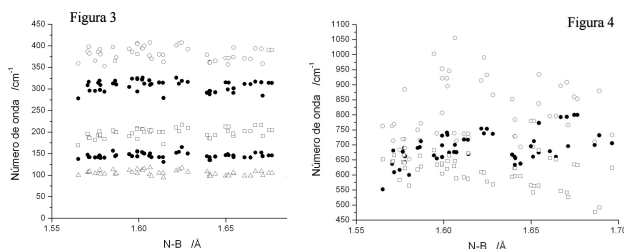
Estrutura geométrica e frequências vibracionais da molécula de adição entre cianeto de hidrogênio e tribrometo de boro foram estudados teoricamente com um grande número de cálculos químicos quânticos em níveis teóricos de aproximação de HF, MP2, CCSD e DFT/B3LYP com variados conjuntos de funções básicas. Selecionando dois casos típicos dos cálculos, foram investigados, por exemplo, os campos de força e as vibrações normais da molécula, comparando com os dados espectrais vibracionais, da literatura¹, através da espectroscopia de absorção por infravermelho. O escalonamento das constantes de força em coordenadas de simetria e o cálculo da distribuição de energia potencial foram efetuados usando o conjunto de programas NCT7².

Resultados e Discussão

Dos 63 cálculos realizados, os 12 cálculos com bases 6-311G, 6-311G**, cc-pVDZ e aug-cc-pVDZ mostram o problema do BSSE. Entretanto, os demais 51 cálculos chegaram em acordo com a estrutura molecular da HCN-BBr₃ de simetria C_{3v}, ou seja, a ligação N-B foi em torno de 1,55-1,70 Å (Figura 1) e o ângulo N-B-Br de 103-105° (Figura 2). Este resultado é totalmente compatível com os dados teóricos para a molécula HCN-BCl₃ do trabalho anterior, N-B=1,5-1,8 Å e N-B-Cl=103-106°. Experimentalmente, as geometrias destas moléculas são desconhecidas em quaisquer estados físicos.



Os números de onda dos modos normais foram calculados para cada uma das estruturas otimizadas usando o respectivo conjunto de bases e o nível de aproximação. A Figura 3 apresenta graficamente as posições das bandas calculadas abaixo de 450 cm⁻¹ e a Figura 4 mostra as posições das bandas na região intermediária.



Os números de onda dos modos vibracionais compreendidos entre 450 e 100 cm⁻¹ podem ser considerados estáveis, praticamente não dependentes dos cálculos. Os modos em torno de 380 e 320 cm⁻¹ são atribuídos, respectivamente, às bandas de infravermelho em 363 cm⁻¹ da deformação angular CNB e em 318 cm⁻¹ do estiramento simétrico do grupo BBr₃. Três modos nas regiões de 200, 150 e 110 cm⁻¹ não foram observados experimentalmente nas medidas por infravermelho devido a limitação do equipamento¹. Porém, as posições em 200 e 150 cm⁻¹ concordam com o proposto feito, baseando na interpretação de algumas bandas de combinação. Os cálculos suportam esta atribuição, mas apenas em números, e complementam com o modo vibracional em torno de 110 cm⁻¹.

Na região compreendida entre 1100 e 450 cm⁻¹, os cálculos, em princípio, não ajudam a esclarecer melhor as atribuições das bandas observadas. Três modos espalham na mesma região cruzando suas posições. Entretanto, a atribuição das bandas desta região é muito segura no estudo experimental, devido a bandas bem definidas com as intensidades fortes e aos efeitos isotópicos característicos.

Conclusões

O uso de um número grande de cálculos químicos quânticos, não apenas alguns cálculos com o nível superior de aproximação teórica, foi muito útil na interpretação complementar dos dados espectrais experimentais, particularmente na região de baixo número de onda. Os cálculos desta região podem ser utilizados para estimar as bandas fundamentais que não poderiam ser medidas por algum motivo.

¹ Kanesaka, I.; Hase, Y.; Kawai, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 1595.

² Hase, Y. *Quim. Nova* **2004**, *27*, 664.