

Aplicação do modelo CFCFD para a determinação das intensidades de infravermelho do estiramento C-H em isocianopoliinos

Rafael M. Vichiatti¹ (PG)* vichiatti_rm@yahoo.com.br, Roberto L. A. Haiduke¹ (PQ)

¹ Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, CEP 13560970, São Carlos, S. P., Brasil.

Palavras Chave: intensidades de infravermelho, isocianopoliinos, modelo CFCFD.

Introdução

Ao contrário dos cianopoliinos, pouco se sabe sobre seus isômeros, os isocianopoliinos, que constituem uma série de moléculas lineares das quais somente duas, o HNC e o HC₂NC, foram estudadas em laboratório e detectadas em fontes astrofísicas.¹

Pela sua importância e pela carência de estudos aprofundados em isocianopoliinos, o intuito deste trabalho é contribuir para a detecção de novos membros desta série no meio interestelar. Para isso foram determinados teoricamente os espectros de infravermelho, IV, desde o HNC até o HC₁₄NC.

Os cálculos foram realizados em nível MP2/cc-pVTZ e por meio do modelo de partição em carga - fluxo de carga - fluxo de dipolo, CFCFD. Este modelo é baseado em quantidades da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas, QAIM,² e é alcançado por meio das derivadas das componentes do momento de dipolo molecular quando se desloca cada átomo da molécula ao longo das coordenadas cartesianas.

O modelo CFCFD é importante porque consegue fornecer informações sobre as mudanças na nuvem eletrônica molecular associadas a modos vibracionais, através da comparação das contribuições da carga (C), do fluxo de carga (FC) e do fluxo de dipolo (FD) nestes modos, permitindo descrever mais claramente as intensidades em espectros de IV.

Resultados e Discussão

Neste trabalho, as intensidades de IV obtidas em nível MP2/cc-pVTZ e com o modelo CFCFD são comparadas levando-se em conta apenas o estiramento do grupo C-H, que é representado por um modo vibracional localizado numa região próxima a 3500 cm⁻¹. Estes resultados podem ser vistos na Tabela 1. Além disto, nesta tabela pode ser verificado que a intensidade de IV é uma propriedade que o modelo CFCFD obtém por meio do quadrado da soma das contribuições de C, de FC e de FD às derivadas do momento dipolar.

Em relação às intensidades obtidas em nível MP2/cc-pVTZ, o modelo CFCFD apresenta desvios

inferiores a 6%, com exceção do HNC, que apresenta um desvio de quase 11%. O aumento da intensidade com o crescimento da cadeia química só não é obedecido também pelo HNC, que possui uma grande contribuição de carga às derivadas de momento dipolar deste modo. As demais moléculas apresentam uma pequena e quase constante contribuição de carga, mas percebe-se que o aumento da intensidade é justificado pelo aumento contínuo do termo de FC e pelo decréscimo da contribuição dos termos de FD nas moléculas maiores.

Tabela 1. Intensidades de IV (km/mol) do estiramento C-H em isocianopoliinos e contribuições CFCFD (km/mol)^{-1/2} às derivadas do momento dipolar obtidas em nível MP2/cc-pVTZ.

Molécula	C	FC	FD	Total	Intensidade		Desvio (%)
					CFCFD	MP2/cc-pVTZ	
HNC	21,023	-10,915	4,973	15,080	227,41	254,64	-10,69
HC ₂ NC	4,925	45,181	-40,139	9,967	99,34	99,69	-0,35
HC ₃ NC	4,785	68,375	-62,549	10,612	112,62	107,06	5,19
HC ₄ NC	4,915	70,871	-63,993	11,794	139,10	132,78	4,76
HC ₅ NC	4,935	73,583	-65,731	12,787	163,52	158,01	3,48
HC ₆ NC	4,951	73,908	-65,077	13,783	189,97	182,08	4,33
HC ₇ NC	4,962	74,201	-64,692	14,472	209,44	205,02	2,15
HC ₈ NC	4,967	74,787	-64,425	15,330	235,01	226,77	3,63

Conclusões

O modelo CFCFD é capaz de reproduzir satisfatoriamente bem as intensidades de IV do estiramento C-H em isocianopoliinos e pode-se concluir que o aumento da intensidade neste estiramento, observado a partir do HC₂NC, é justificado pelas contribuições dinâmicas de fluxo de carga e de fluxo de dipolo atômico.

Agradecimentos

Agradecemos à CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro.

¹ McCarthy, M. C.; et al. *ApJSS*, **2000**, 129, 611.

² Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E. *J Phys Chem A*, **2005**, 109, 2680.