

Um Estudo Teórico da Formação de Complexos de Hidrogênio envolvendo HCCR_1 ($\text{R}_1 = -\text{H}$ ou $-\text{C}_6\text{H}_5$) e R_2COOH ($\text{R}_2 = -\text{H}$, $-\text{CH}_3$ e $-\text{C}_6\text{H}_5$).

Márcia K. D. L. Belarmino* (IC), Nathália B. D. Lima (PG), Mozart Neves Ramos (PQ)

marcia.belarmino@ufpe.br

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

Palavras Chave: Ligação de hidrogênio, B3LYP, acetileno, fenilacetileno.

Introdução

Acetileno e ácido fórmico são dois sistemas moleculares que podem dar origem a diferentes estruturas de complexos de hidrogênio, uma vez que ambos podem funcionar tanto como doador de elétrons, como acceptor de prótons. Nossos estudos¹ têm revelado a existência de três estruturas de mínimo. A estrutura mais estável desses sistemas foi aqui usada como referência para analisar as ligações de hidrogênio envolvendo HCCR_1 ($\text{R}_1 = -\text{H}$ ou $-\text{C}_6\text{H}_5$) e R_2COOH ($\text{R}_2 = -\text{H}$, CH_3 e $-\text{C}_6\text{H}_5$). Nesse sentido, nós realizamos cálculos B3LYP/6-31++G(d,p) com o Programa Gaussian 03 para obter suas energias de estabilização, geometrias moleculares e as mudanças moleculares que ocorrem nas moléculas isoladas após a complexação.

Resultados e Discussão

Na Figura 1 mostramos as estruturas-H otimizadas para os sistemas HCCR_1 e R_2COOH , empregadas em nosso estudo, formando uma estrutura *quasi*-cíclica devido aos dois centros de complexação:

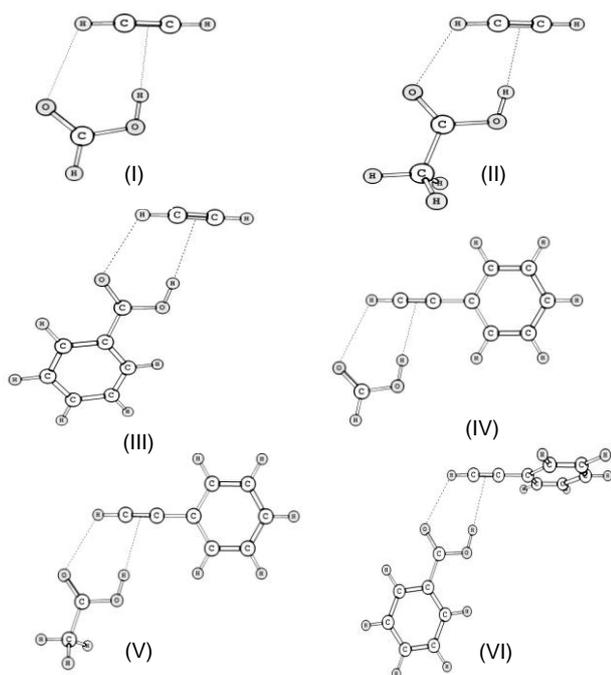


Figura 1

Na tabela 1 nós mostramos as energias de estabilidade com e sem correções ZPE e BSSE, além da variação do momento dipolar devido à formação das ligações-H.

Tabela 1. Valores da energia sem correção (ΔE), energias de estabilização após correções BSSE e ZPE (ΔE^c) e variação do momento de dipolo ($\Delta\mu$).

Complexos	ΔE , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔE^c , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta\mu$, (D)
(I)	-15.7	-11.4	-0.03
(II)	-15.1	-10.8	-0.15
(III)	-15.4	-11.2	-0.30
(IV)	-15.6	-12.2	0.56
(V)	-14.6	-10.7	-0.08
(VI)	-16.2	-11.4	-0.41

Em particular, é interessante verificar que a complexação produz um importante deslocamento para baixo na frequência do estiramento OH ($\Delta\nu_{\text{OH}}$) e um aumento acentuado em sua intensidade no infravermelho ($A^{\text{C}}_{\text{OH}}/A^{\text{is}}_{\text{OH}}$), como mostra a tabela 2.

Tabela 2. Deslocamento de frequência ($\Delta\nu_{\text{OH}}$) e razão das intensidades ($A^{\text{C}}_{\text{OH}}/A^{\text{is}}_{\text{OH}}$) do estiramento O-H.

Complexos	$\Delta\nu_{\text{OH}}$	$A^{\text{C}}_{\text{OH}}/A^{\text{is}}_{\text{OH}}$
(I)	-130	7.3
(II)	-112	7.0
(III)	-119	6.2
(IV)	-174	11.1
(V)	-143	10.4
(VI)	-154	9.9

Conclusões

Nossos cálculos mostram que as estruturas-H quase-cíclicas envolvendo os sistemas HCCR_1 e R_2COOH correspondem a pontos de mínimo em suas respectivas curvas de potencial com energias de estabilização similares àquela verificada para acetileno e ácido fórmico.

Agradecimentos

M.K.D.L. Belarmino agradece a PROPESQ-UFPE/CNPq pela bolsa de iniciação científica sob a orientação do Prof. M.N. Ramos.

¹Belarmino, M.K.D.L.; Lima, N.B.; Ramos, M.N., Int. J. Quantum Chem. (submetido), 2012.