

1.06.03 - Química / Físico-química

ESTUDO DA LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO POR MEIO DA TEORIA QUÂNTICA DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS: UMA APLICAÇÃO DO MODELO CCTDP.

Leonardo J. Duarte^{1*}, Arnaldo F. S. Filho², Roy E. Bruns³

1. Estudante de IC do Instituto de Química da UNICAMP

2. Pesquisador do Instituto de Química da UNICAMP

3. IQ-UNICAMP - Departamento de Físico Química / Orientador

Resumo:

Em 1999, A.V logansen^[1] reportou uma correlação linear entre as entalpias de formação da ligação de hidrogênio e a variação da intensidade do estiramento simétrico do átomo responsável por tal interação. Em seu trabalho, logansen compilou centenas de dados experimentais para os mais diversos sistemas, encontrando um excelente acordo entre as duas grandezas.

Aqui, essa mesma relação é estudada teoricamente através dos mecanismos da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) e do modelo de Carga - Transferência de Carga - Polarização Dipolar (CCTDP) para intensidades no infravermelho.

O modelo CCTDP permite a análise da intensidade de um modo vibracional através da decomposição da derivada do momento dipolar em termos de *Carga*, originado do movimento das cargas atômicas de equilíbrio, *Transferência de Carga*, originado da variação das cargas com o movimento dos átomos, e *Polarização Dipolar*, originado da polarização das densidades eletrônicas atômicas.

O modelo indica que as entalpias da ligação de hidrogênio variam linearmente com a variação das contribuições de Transferência de Carga e Polarização Dipolar quando a distância da ligação é pequena. Para distâncias maiores, a variação de carga passa a ter maior importância.

Palavras-chave: Espectroscopia no infravermelho; Ligação de Hidrogênio; Teoria Quântica de Átomo em Moléculas.

Apoio financeiro: PIBIC/UNICAMP.

Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição: UNICAMP.

Introdução:

A ligação de hidrogênio desempenha um papel importante em uma variedade de sistemas químicos, desde propriedades físicas mais simples, como pontos de ebulição e estruturas cristalinas, até a complexa estabilidade da estrutura de dupla hélice no DNA. Essa importância ímpar justifica o grande número de estudos, realizados ao longo de várias décadas, dedicados a compreender tal interação.

Em seu livro, Pimentel e McClellan^[2] apresentam cerca de 2200 referências que buscam compreender e quantificar as propriedades dessa interação. Nesse livro, intitulado "*The Hydrogen Bond*", mostra-se um modelo eletrostático para descrever a formação da ligação de hidrogênio, tal modelo está em acordo com o Princípio de Exclusão de Pauling, uma vez que a reatividade do átomo H está diretamente relacionada ao orbital $1s$ e, portanto, o átomo de hidrogênio só pode formar uma ligação, impossibilitando a formação de uma ligação covalente com o átomo aceptor da ligação.

No entanto, Coulson^[3] apontou dois fatores que não estão em acordo com o modelo eletrostático. O aumento da intensidade da banda de estiramento OH no espectro infravermelho não é totalmente explicado por um modelo eletrostático e a falta de correlação entre a força de ligação H e o momento dipolar da molécula aceptor. Coulson, então, discute outra aproximação, que consiste em considerar algum caráter covalente da interação, o qual é maior à medida que a distância de ligação é mais curta.

A coleção de dados experimentais publicados por A.V logansen^[1] mostraram uma interessante correlação entre o aumento da raiz quadrada da intensidade no infravermelho e as entalpias de formação da ligação de hidrogênio. logansen encontrou, não apenas uma correlação linear para essas duas grandezas em um grupo específico de moléculas, mas uma correlação universal que se aplica a um grande grupo de moléculas. Tal correlação parece ser lógica, uma vez que as intensidades estão relacionadas com a

estrutura eletrônica molecular, que também é fundamental para a reatividade de sistemas químicos.

Nosso grupo tem trabalhado em um modelo para descrever as intensidades no infravermelho em termos das contribuições que somam para a derivada do momento de dipolo elétrico. Estas contribuições são denominadas Carga, Transferência de Carga e Polarização Dipolar do modelo CCTDP, também denominado CCFDF (Charge, Charge-Flux, Dipole-Flux) ou CCTCP (Charge, Charge-Transfer, Counter-Polarization) em trabalhos anteriores. Este modelo já se mostrou uma excelente ferramenta para entender a física por trás da ligação hidrogênio^[4], e agora é utilizado para investigar a correlação apresentada por logansen.

Metodologia:

Protocolo Computacional:

Foram selecionadas nove moléculas capazes de atuar como aceptores uma ligação de hidrogênio, e duas moléculas (HF e HCl) capazes de doar o átomo de hidrogênio.

As estruturas das moléculas foram otimizadas pelo programa GAUSSIAN09 utilizando *Second Order Møller-Plesset perturbation theory correlation (MP2)*, que fornece valores acurados para a energia total do sistema com um custo computacional razoavelmente baixo. Utilizou-se o conjunto de base aug-cc-PVTZ (*Augmented correlation-consistent polarized Triple-Zeta*) que possui bom desempenho para interações de maior distância. O método *Counterpoise* foi aplicado para as otimizações das estruturas dos adutos para a correção de erros de sobreposição de bases (basis set superposition error).

As intensidades no infravermelho foram calculadas analiticamente pelo programa GAUSSIAN09, obtendo também a matriz Hessiana. Posteriormente, as intensidades foram analiticamente calculadas pelo programa PLACZEK.

Modelo CCTDP (Charge – Charge Transfer – Dipolar Polarization):

A Teoria Quântica de Átomos em Moléculas fornece o momento dipolar em termos da coordenada $\sigma = x, y, z$:

$$p_{\sigma} = \sum_i^N q_i \sigma + \sum_i^N m_{i,\sigma} \quad (1)$$

onde N é o número de átomos da molécula, q_i é a carga do i-ésimo átomo e $m_{i,\sigma}$ é o momento de dipolo para o i-ésimo átomo com relação à coordenada σ . Dessa forma, a derivada de p com relação ao modo

vibracional Q é:

$$\frac{\partial p}{\partial Q} = \sum_i^N q_i + \sum_i^N \sigma \frac{\partial q_i}{\partial Q} + \sum_i^N \frac{\partial m_{i,\sigma}}{\partial Q} \quad (2)$$

onde o primeiro termo da equação corresponde à *Carga*, o segundo corresponde à *Transferência de Carga* e o terceiro corresponde ao termo de *Polarização Dipolar*. De maneira simplificada, a equação (3) pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial p}{\partial Q} = \left(\frac{\partial p}{\partial Q} \right)_c + \left(\frac{\partial p}{\partial Q} \right)_{CT} + \left(\frac{\partial p}{\partial Q} \right)_{DP} \quad (3)$$

Para calcular a derivada da carga e a derivada dos dipolos atômicos, cada átomo é deslocado em 0,01 Å nas direções positiva e negativa de cada eixo Cartesiano ($\sigma, v = x, y, z$), gerando $6N$ ($N = \text{número de átomos}$) novas geometrias. Os valores de carga e dipolo atômico são calculados para cada geometria pelo programa AIMALL.

A derivada do momento dipolar em relação à coordenada Cartesiana é dada pelas equações (5) e (6).

$$\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial v_j} = q_j^0 + \sum_{i=1}^N \sigma_i^0 \frac{\partial q_i}{\partial v_j} + \sum_{i=1}^N \frac{\partial m_{i,\sigma}}{\partial v_j}, \quad \text{para } \sigma = v \quad (4)$$

$$\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial v_j} = \sum_{i=1}^N \sigma_i^0 \frac{\partial q_i}{\partial v_j} + \sum_{i=1}^N \frac{\partial m_{i,\sigma}}{\partial v_j}, \quad \text{para } \sigma \neq v \quad (5)$$

Resultados e Discussão:

Os cálculos reproduzem a correlação linear encontrada por logansen, onde a entalpia de formação da ligação de hidrogênio correlaciona linearmente com a variação da raiz quadrada da intensidade do estiramento simétrico do átomo de hidrogênio responsável pela interação, entretanto, notamos que apenas a contribuição do átomo de hidrogênio é necessária para descrever tal observação.

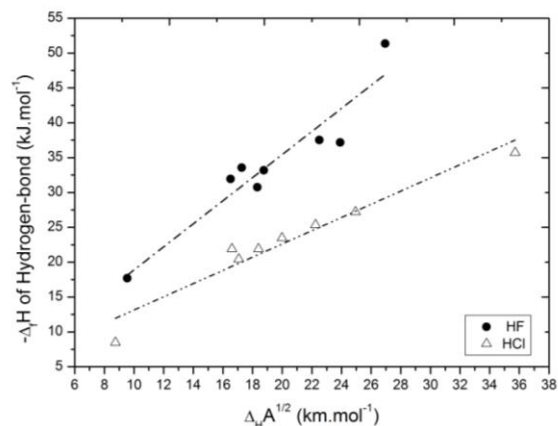


Figura 1: Correlação entre a entalpia da ligação de hidrogênio e a variação da raiz quadrada da intensidade

Como a intensidade do infravermelho é dada por:

$$A = \frac{N\pi}{3c^2} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial Q} \right)^2 \quad (6)$$

temos que a variação da raiz quadrada da intensidade é igual a:

$$\Delta A^{1/2} = \sqrt{\frac{N\pi}{3c^2}} \cdot \left[\left(\frac{\partial p}{\partial Q} \right)_{Aduto} - \left(\frac{\partial p}{\partial Q} \right)_{Doador} \right] \quad (7)$$

substituindo a equação (3) na equação (7), obtêm-se:

$$\Delta A^{1/2} = \sqrt{\frac{N\pi}{3c^2}} \cdot \left[\Delta \left(\frac{\partial p}{\partial Q} \right)_c + \Delta \left(\frac{\partial p}{\partial Q} \right)_{CT} + \Delta \left(\frac{\partial p}{\partial Q} \right)_{DP} \right] \quad (8)$$

Analisando o peso de cada uma das contribuições para a correlação com a entalpia de formação da ligação de hidrogênio, nota-se que, para adutos nos quais o HF age como doador, a soma da variação das contribuições de transferência de carga e de polarização dipolar é responsável pela correlação linear.

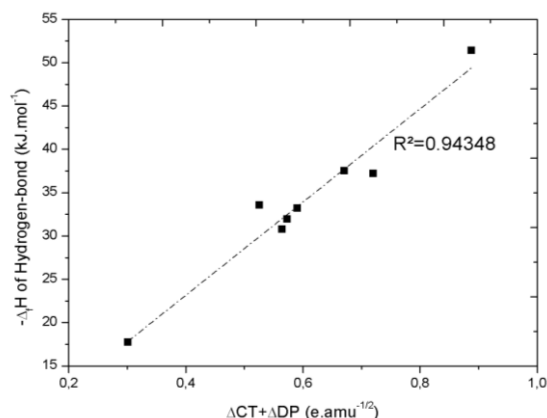


Figura 2: Correlação entre a entalpia da ligação de hidrogênio e a soma da variação de carga e transferência de carga para adutos com HF.

Para os adutos de HCl, observa-se uma tendência similar, entretanto, a variação da contribuição de carga passa a ser significativa, de tal forma que a ligação torna-se mais forte à medida que a carga do átomo de hidrogênio torna-se maior.

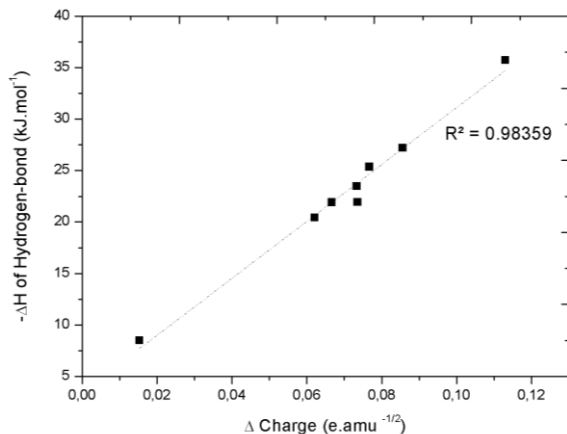


Figura 3: Correlação entre a entalpia da ligação de hidrogênio e a variação de carga para adutos com HCl.

Outra diferença entre os grupos é o comprimento da ligação de hidrogênio, a alta

eletronegatividade do Flúor remove muita densidade eletrônica do átomo de hidrogênio, de modo que este pode aproximar-se do átomo acceptor experimentando menor repulsão eletrônica. O Cloro, entretanto, não possui eletronegatividade tão alta e, portanto, não retira densidade eletrônica do Hidrogênio, assim a repulsão eletrônica experimentada é maior e o comprimento de ligação aumenta.

Tabela 1: Comprimento da ligação de hidrogênio para os adutos estudados, onde HCl e HF atuam como doadores do átomo de Hidrogênio.

Aceptor	HCl	HF	Soma dos raios ^a
HCl	2.53	-	2.85
HF	-	1.85	2.57
NH ₃	1.77	1.69	2.65
H ₂ O	1.91	1.73	2.62
HCN	2.04	1.85	2.65
Acetonitrila	1.98	1.81	2.62
Acetaldeido	1.80	1.70	2.62
Formadeido	1.86	1.73	2.62
Ácido Fórmico	1.95	1.77	2.62

^a: Soma dos raios de van der Waals.

Conclusões:

O modelo CCTDP aponta que para ligações com comprimentos menores, a transferência de carga e a polarização dipolar são correlacionadas com a energia de formação da ligação. Para distâncias maiores, a contribuição de carga também passa a ser importante.

Essas observações sugerem que as ligações de Hidrogênio dos adutos de HF possuem maior caráter covalente do que a ligação de hidrogênio dos adutos de HCl, onde os maiores comprimentos de ligação e a dependência da carga são fatores característicos de interações predominantemente eletrostáticas.

Referências bibliográficas:

- 1- IOGANSEN, A. V. **Direct proportionality of the hydrogen bonding energy and the intensification of the stretching $\nu(XH)$ vibration in infrared spectra.** Spectrochimica Acta Part A. 55, 1585-1612, 1999.
- 2- PIMENTEL, G. C; MCCLELLAN, A. L. **The Hydrogen Bond.** W.H Freeman and Company, 1960.
- 3- COULSON, C. A. **The Hydrogen Bond: A review of the present interpretations and an introduction to the theoretical papers presented at the Congress.** Research, Pergamon Press LTD, 1959.

4- SILVA, A. F; RICHTER, W. E; BRUNS, R. E. **Quantum Theory of Atoms in Molecules/Charge - Charge Flux – Dipole Flux interpretation of fundamental vibrational intensity enhancements on H-bon formation of water trimer.** Chem. Phys. Lett. 610-611, 14-18, 2014.