

# Um estudo DFT das propriedades intermoleculares dos complexos $\text{LiH}\cdots\text{HX}$ ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{CN}, \text{NC}$ e $\text{CCH}$ )

Danielle S. Schivo (IC)<sup>1</sup>, Leila C. Carvalho (PG)<sup>1</sup>, Boaz G. Oliveira (PQ)<sup>1\*</sup>

Universidade Federal do Oeste da Bahia, <sup>1</sup>Centro das Ciências Exatas e das Tecnologias, CEP 47810-059, Barreiras, Bahia, Brasil.

\*E-mail: [boaz.galdino@ufob.edu.br](mailto:boaz.galdino@ufob.edu.br)

Palavras Chave: ligação de di-hidrogênio, energia, MP2.

## Abstract

Historically, the chemistry profile of the hydrogen bond is widely known by the electronegative atoms as F, O and N. However new theoretical studies revealed the interaction of complexes formed by alkali hydrides and halo acids. Thus, this work aimed to analyze the properties, parameters of geometry and the interaction energies of the complexes  $\text{LiH}\cdots\text{HX}$  (with X F and Cl) through the *ab initio* computational calculations.

## Introdução

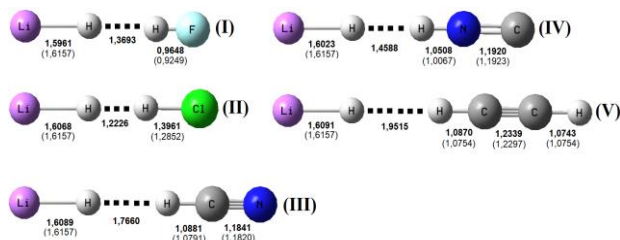
Do ponto de vista histórico, a ligação de hidrogênio teve grande visibilidade com os estudos pioneiros de Lewis, posteriormente com as contribuições de Pauling [1] e finalmente na elucidação da estrutura helicoidal do DNA por Watson e Crick [2]. Crabtree e seus colaboradores, entretanto, descobriram um sistema intermolecular distinto que consiste em um complexo de di-hidrogênio formado por interações não covalentes entre doadores de hidrogênio  $\text{H}^{\delta-}$  (átomos de hidrogênio presentes nas ligações N–H, O–H, C–H, H–F e H–Cl) e grupos hidretos  $\text{H}^{\delta-}$  provenientes de metais alcalinos ou alcalinos terrosos [3].

## Material e Métodos

Embora a proposta inicial haja sido concentrada em cálculos da Teoria do Funcional de Densidade (DFT), foram realizados cálculos *ab initio* em nível de perturbação eletrônica em segunda ordem MP2 com o conjunto de base de Dunning aug-cc-pVDZ pelo software GAUSSIAN 03.

## Resultados e Discussão

As geometrias otimizadas dos complexos  $\text{LiH}\cdots\text{HF}$ ,  $\text{LiH}\cdots\text{HCl}$ ,  $\text{LiH}\cdots\text{HCN}$ ,  $\text{LiH}\cdots\text{HNC}$  e  $\text{LiH}\cdots\text{HCCH}$  são apresentadas na Figura 1.



**Figura 1.** Geometrias otimizadas dos complexos  $\text{LiH}\cdots\text{HF}$  (I),  $\text{LiH}\cdots\text{HCl}$  (II),  $\text{LiH}\cdots\text{HCN}$  (III),  $\text{LiH}\cdots\text{HNC}$  (IV) e  $\text{LiH}\cdots\text{HCCH}$  (V) através de cálculos MP2/aug-cc-pVDZ.

Como a energia e a distância de di-hidrogênio estão interligadas, podemos perceber que o complexo  $\text{LiH}\cdots\text{HCl}$ , possui a menor distância  $R_{\text{H}\cdots\text{H}}$ , 1,2226 Å, e a menor

energia corrigida, sendo portanto o sistema mais estável e consequentemente mais fortemente ligado. No entanto, essa força também é explicada pela associação com os desvios de frequência harmônica localizados nos espectros do infravermelho [3], mostrando que a formação de ligações de di-hidrogênio tem um efeito batocrômico que se deslocam para o vermelho, as *red-shifts*.

**Tabela 1.** Resultados teóricos calculados por MP2/aug-cc-pVDZ dos valores das energias corrigidas dos complexos, das distâncias  $R_{\text{H}\cdots\text{H}}$  (R para as ligações de di-hidrogênio) e  $r_{\text{H-X/TLi-H}}$  (e as variações) dos monômeros; dos deslocamentos de frequências,  $\Delta\nu_{\text{H-X}}$  e  $\Delta\nu_{\text{Li-H}}$  (em parênteses), bem como os novos modos vibracionais (das ligações de di-hidrogênio).

Parâmetros	Complexos				
	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
$\Delta E^c$	-45,80	-90,00	-74,14	-55,36	-43,42
$R_{\text{H}\cdots\text{H}}$	1,3693	1,2226	1,7660	1,4588	1,9515
$r_{\text{H-X}}$	0,9648	1,3961	1,0981	1,0508	1,0870
	(0,0398)	(0,1108)	(0,0189)	(0,0440)	(0,0116)
$r_{\text{Li-H}}$	1,5961	1,6068	1,6089	1,6023	1,6091
	(-0,0195)	(-0,0088)	(-0,0068)	(-0,0133)	(-0,0065)
$\nu_{\text{H-X}}$	3184,4	1354,9	3148,9	2997,1	3292,2
	(-895,7)	(-1720,7)	(-335,2)	(-793,6)	(-248,4)
$\nu_{\text{H-X}}$	1714,6	4792,2	767,3	2414,9	451,1
	(1598,5)	(4756,7)	(695,3)	(2168,2)	(451,1)
$\nu_{\text{Li-H}}$	1607,5	1826,0	1475,8	1554,4	1452,2
	(207,8)	(426,3)	(76,1)	(154,6)	(52,5)
$\nu_{\text{Li-H}}$	719,3	440,2	521,9	967,9	393,2
	(541,4)	(262,3)	(344,0)	(790,0)	(215,3)
$\nu_{\text{H}\cdots\text{H}}$	275,76	257,6	190,0	250,1	154,4
$\nu_{\text{H}\cdots\text{H}}$	0,5	96,6	1,3	4,4	0,8

## Conclusões

Pelos resultados teóricos das geometrias dos complexos  $\text{LiH}\cdots\text{HX}$ , as variações nos deslocamentos das frequência de estiramento atestam o surgimento do efeito batocrômico, mas os parâmetros estruturais como comprimento de ligação, e eletrônicos como energia de interação, não foram suficientes para estabelecer um perfil sistemático de estabilidade para estes sistemas.

## Agradecimentos

Ao CNPq, CAPES, FAPESB, POSQUIPA e UFOB.

## Referências

- [1] G.R. Desiraju, Ang. Chem. Int. Ed. (2011) 50, 52.
- [2] P. Goymer, Nat. Chem. 04 (2012) 863.
- [3] B.G. Oliveira, R.M.C.U. Araújo, Quim. Nova. 33 (2010) 1155.