

# Um Estudo Químico-quântico da Covalência Intermolecular em Sistemas Estabilizados por Ligações de Hidrogênio $\pi\cdots\text{H}$ e $\text{N}\cdots\text{H}$ : Cálculos DFT, ChelpG, NBO e QTAIM

Danilo Guimarães do Rego, Boaz Galdino de Oliveira\*

Universidade Federal da Bahia, Instituto de Ciências Ambientais e Desenvolvimento Sustentável, 47.808-021, Barreiras, BA, Brazil.

Article history: Received: 26 February 2015; revised: 18 August 2015; accepted: 09 December 2015. Available online: 07 February 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v1i1.705>

**Abstract:** In this work, density functional calculations at BHandHLYP/6-311++G(d,p) theoretical level of structural parameters, electronic properties and vibration modes of the  $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HCN}\cdots\text{HF}$  and  $\text{C}_2\text{H}_4\cdots\text{HCN}\cdots\text{HF}$  T-shaped hydrogen complexes is presented. As is well-known, the formation of these complexes is ruled by weak and strong hydrogen bonds recognized as  $\pi\cdots\text{H}$  and  $\text{N}\cdots\text{H}$ , respectively. In line with this interaction strength, a correlation between the structural modifications and frequency shifts was investigated, although the non-covalent character of these complexes has been unveiled through the QTAIM calculations. The absorption intensity ratios of the proton donors correlate well with the charge transfer amounts, whose values were computed through the ChelpG approach. Even by taking into account the cooperative profile of these systems, the hydrogen bond energies were determined, and actually, the values are unapproachable to be distributed in different moieties, such as punctual strong hydrogen bonds possessing covalent character, if exist. At last, the NBO calculations were applied to compute the *s*- and *p*-contributions on the hybrid orbitals in order to explain the frequency shifts on the H–C and H–F proton donor bonds.

**Keywords:** hydrogen bonds; *red-shift*; DFT; NBO; QTAIM

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a formação de sistemas intermoleculares de natureza química, física e biológica estabilizados mediante a formação de ligações de hidrogênio tem despertado o interesse de muitos grupos de pesquisa em todo o mundo [1-7]. A motivação pelas pesquisas intermoleculares concernentes a ligação de hidrogênio está na pluralidade das propriedades que esta interação pode proporcionar [8-10], tornando aplicável a abordagem teórica através dos cálculos de estrutura eletrônica [11-13] ou análises espectroscópicas [14], em particular nas regiões de microondas [15] e infravermelho [16]. No preâmbulo da concepção do modelo da ligação de hidrogênio  $\text{Y}\cdots\text{H}-\text{X}$  com Y sendo uma região de alta densidade eletrônica e X apresentando maior eletronegatividade em relação ao hidrogênio [17], alguns estudos quânticos computacionais foram desenvolvidos com o propósito de elucidar propriedades espectroscópicas intermoleculares [18], em particular a caracterização

dos novos modos vibracionais como também os deslocamentos nas frequências de estiramento das espécies doadoras de próton [19, 20], cujo efeito pode ser interpretado como *red-shift* ou *blue-shift* em que a frequência do oscilador é deslocada para valores decrescentes ou ascendentes [21, 22], respectivamente.

Conforme alguns trabalhos [23-25], a força de interação apresenta certa influência no perfil do deslocamento vibracional da espécie  $\text{H}-\text{X}$ , em que sistemas forte e fracamente ligados provocam o surgimento dos efeitos *blue-shift* e *red-shift*, respectivamente. Naturalmente que esta consideração está atrelada aos componentes (Y, H e X) do modelo  $\text{Y}\cdots\text{H}-\text{X}$  [17], no qual a densidade eletrônica de Y pode ser um par de elétrons desemparelhados [26-28] ou elétrons provenientes de nuvens  $\pi$  de hidrocarbonetos [29-31]. Como citação, os complexos de hidrogênio fracamente ligados  $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HX}$  e  $\text{C}_2\text{H}_4\cdots\text{HX}$  apresentam uma ligação de hidrogênio  $\pi\cdots\text{H}-\text{X}$  com  $\text{X} = \text{Cl}$  ou  $\text{CN}$  [32, 33], pela qual confere uma estrutura no formato de “T” a estes sistemas devido à interação ocorrer exatamente no

\*Corresponding author. E-mail: [boazgaldino@gmail.com](mailto:boazgaldino@gmail.com)

centro da ligação  $\pi$ . Por outro lado, sistemas do tipo  $C_2H_4O \cdots H-X$  e  $C_2H_5N \cdots H-X$  cujos pares de elétrons desemparelhados do oxigênio e nitrogênio interagem diretamente com ácidos  $H-X$  ( $X = F$  ou  $Cl$ ), estudos revelam que estes complexos apresentam deslocamentos do tipo *red-shift* na faixa de 548,2 a 960  $cm^{-1}$  com energias de ligação de hidrogênio superiores a -50  $kJ \cdot mol^{-1}$  [34], valor este considerado além do limite mínimo de covalência intermolecular [8-9, 35]. Igualmente, pesquisas de sistemas mistos formados pela ação concomitante das ligações de hidrogênio  $\pi \cdots H$  e  $Y \cdots H$  ( $Y = N$  ou  $F$ ) apontam para uma distribuição de energia não cooperativa ou aditiva [36], em que, á esta condição atribui-se uma maior força de interação de ligação pelo fato dos pares de elétrons desemparelhados serem a fonte de densidade eletrônica. Diante do exposto, este trabalho tem por objetivo apresentar um estudo teórico de propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais dos complexos mistos  $C_2H_2 \cdots HCN \cdots HF$  e  $C_2H_4 \cdots HCN \cdots HF$ , cujas estruturas são caracterizadas por ligações  $\pi \cdots H$  e  $Y \cdots H$  ( $\pi =$  ligação dupla ou tripla e  $Y = N$ ). Uma vez que as energias destas ligações de hidrogênio não podem ser mensuradas separadamente através da aproximação da supermolécula [37], a concepção deste estudo está na identificação da força de ligação com base nos descritores topológicos, análise dos orbitais híbridos como também nas modificações estruturais e vibracionais.

A caracterização das ligações de hidrogênio  $\pi \cdots H$  e  $N \cdots H$  nos complexos  $C_2H_2 \cdots HCN \cdots HF$  e  $C_2H_4 \cdots HCN \cdots HF$  necessita de um nível de teoria capaz de descrever eficientemente as estruturas destes sistemas e conseqüentemente as propriedades destas interações. A literatura especializada tem informado através de uma série de trabalhos que os cálculos da Teoria do Funcional de Densidade (DFT do inglês, *Density Functional Theory*) [38] tem sido eficazes em estudos de sistemas intermoleculares [39-41], em que, especificamente, o híbrido BHandHLYP tem apresentado resultados muito promissores [42-43], sendo, muitos destes bastantes satisfatórios na reprodução de dados experimentais [44]. Desta forma, o funcional BHandHLYP foi escolhido para ser utilizado nos cálculos de otimização de geometria, espectro vibracional harmônico na região do infravermelho, além da determinação das cargas atômicas derivadas do potencial eletrostático ChelpG (do inglês, *Charges Electrostatic Potentials Grid*) [45] e análise dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO do inglês, *Natural Bond Orbital*) [46]. Com relação a este último, as contribuições dos orbitais híbridos  $s$  e

$p$  em cada ligação química podem ser obtidas, e com isso, torna possível identificar aumento ou diminuição de polarização e como estes dois efeitos eletrônicos corroboram com os deslocamentos sejam *red-shift* ou *blue-shift* nas ligações  $H-C$  e  $H-F$  dos doadores de prótons HCN e HF. No que concerne aos descritores topológicos, estes foram obtidos na luz da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM do inglês, *Quantum Theory of Atoms in Molecules*) [47] no estágio posterior as otimizações das geometrias dos sistemas  $C_2H_2 \cdots HCN \cdots HF$  e  $C_2H_4 \cdots HCN \cdots HF$ . Pelos cálculos QTAIM, a densidade eletrônica ( $\rho$ ) e seu Laplaciano ( $\nabla^2\rho$ ) juntamente com operadores de energia cinética ( $G$ ) e potencial ( $U$ ) foram quantificados nas ligações químicas [48-50]. Estes parâmetros formam conjuntamente um modelo de previsão de força de interação, sendo bastante utilizados em estudos de interações intermoleculares fracamente ligados, as quais apresentam separação de carga entre as regiões  $Y$  e  $H$  ( $\pi \cdots H$  e  $N \cdots H$ ) ao passo que as ligações  $H-C$  e  $H-F$  têm alta concentração eletrônica ao longo do eixo interatômico ( $H$  e  $X$  com  $X = C$  e  $F$ ) [51-52]. Na prática e conforme estudos recentes [9, 35, 49], um dos principais objetivos específicos deste trabalho é uma correlação entre a força de interação estimada pelos parâmetros  $\rho$ ,  $\nabla^2\rho$ ,  $G$  e  $U$  e os perfis dos efeitos *red-shifts* e *blue-shifts* computados nas ligações  $H-C$  e  $H-F$ .

## 2. PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

As geometrias otimizadas dos complexos  $C_2H_2 \cdots HCN \cdots H-F$  e  $C_2H_4 \cdots HCN \cdots H-F$  foram determinadas em nível de teoria BHandHLYP/6-311++G(d,p) com todos os cálculos processados pelo software GAUSSIAN 03W [53]. Através deste mesmo nível de teoria também foram determinadas as cargas ChelpG e as contribuições nos orbitais híbridos  $s$  e  $p$  através do formalismo NBO [44]. Para a previsão das energias cooperativas das ligações de hidrogênio, os valores obtidos foram corrigidos com cálculos do Erro de Superposição do Conjunto de Base (BSSE do inglês, *Basis Sets Superposition Error*) [54] conforme o procedimento *counterpoise* de Boys e Bernardi [55] e com os valores da Energia vibracional do Ponto Zero (ZPE, do inglês *Zero-Point Energy*) [56]. Os parâmetros topológicos QTAIM foram calculados utilizando o software AIMAll disponibilizado na versão 11.12.19 [57].

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Estrutura e espectro vibracional

A Figura 1 ilustra as geometrias otimizadas dos complexos  $C_2H_2 \cdots HCN \cdots HF$  (I) e  $C_2H_4 \cdots HCN \cdots HF$  (II) obtidas no nível de teoria BHandHLYP/6-311++G(d,p), pelo qual também foram determinadas as geometrias dos dímeros  $HCN \cdots HF$  (III),  $C_2H_2 \cdots HCN$  (IV) e  $C_2H_4 \cdots HCN$  (V) [58-60], os quais são apresentados na Figura 2. Incorporar estes três dímeros ao atual estudo tem por finalidade uma comparação direta com os parâmetros dos trímeros I e II. Para isso, os valores dos parâmetros estruturais e vibracionais dos sistemas I, II, III, IV e V são organizados nas Tabelas 1 e 2. De acordo com os valores listados na Tabela 1, observamos um leve aumento nas distâncias de ligação H—X, embora as variações nas frequências de estiramento principalmente da ligação H—F nos trímeros indiquem o surgimento de efeitos *red-shifts* bastante elevados, na ordem de -279,8 (III) até -304,81 (I) e -306,91  $cm^{-1}$  (II). Com relação às ligações H—C, não foram observadas grandes

variações em suas distâncias, mas efeitos *red-shifts* significativos foram obtidos nos trímeros, em particular os valores de -73,85 (I) e -79,65 (II)  $cm^{-1}$ . Nos dímeros, estes apresentam menores efeitos *red-shifts*, como, por exemplo, o valor de -2,39  $cm^{-1}$  (III). Também na Tabela 1 são apresentados os valores das intensidades de absorção das ligações HX antes ( $I_{H-X,C}$ ) e depois ( $I_{H-X,C}/I_{H-X,m}$ ) da formação dos complexos I, II, III, IV e V. Observa-se, com base nas proporções  $I_{H-X,C}/I_{H-X,m}$  que a intensidade das bandas de estiramento da ligação H—F aumentaram demasiadamente, principalmente nos trímeros I e II. Este aumento de intensidade ocorre devido às transferências de carga intermoleculares, e no caso da ligação de hidrogênio  $N \cdots H-F$  a fonte eletrônica provém do par de elétrons do nitrogênio. Não obstante, pelo fato das nuvens eletrônicas  $\pi$  disporem de uma menor quantidade de densidade eletrônica apta a ser transferida para a espécie HCN, nas ligações H—C os valores de  $I_{H-X,C}/I_{H-X,m}$  são inferiores, no geral, 50 % se comparado com os resultados de H—F.

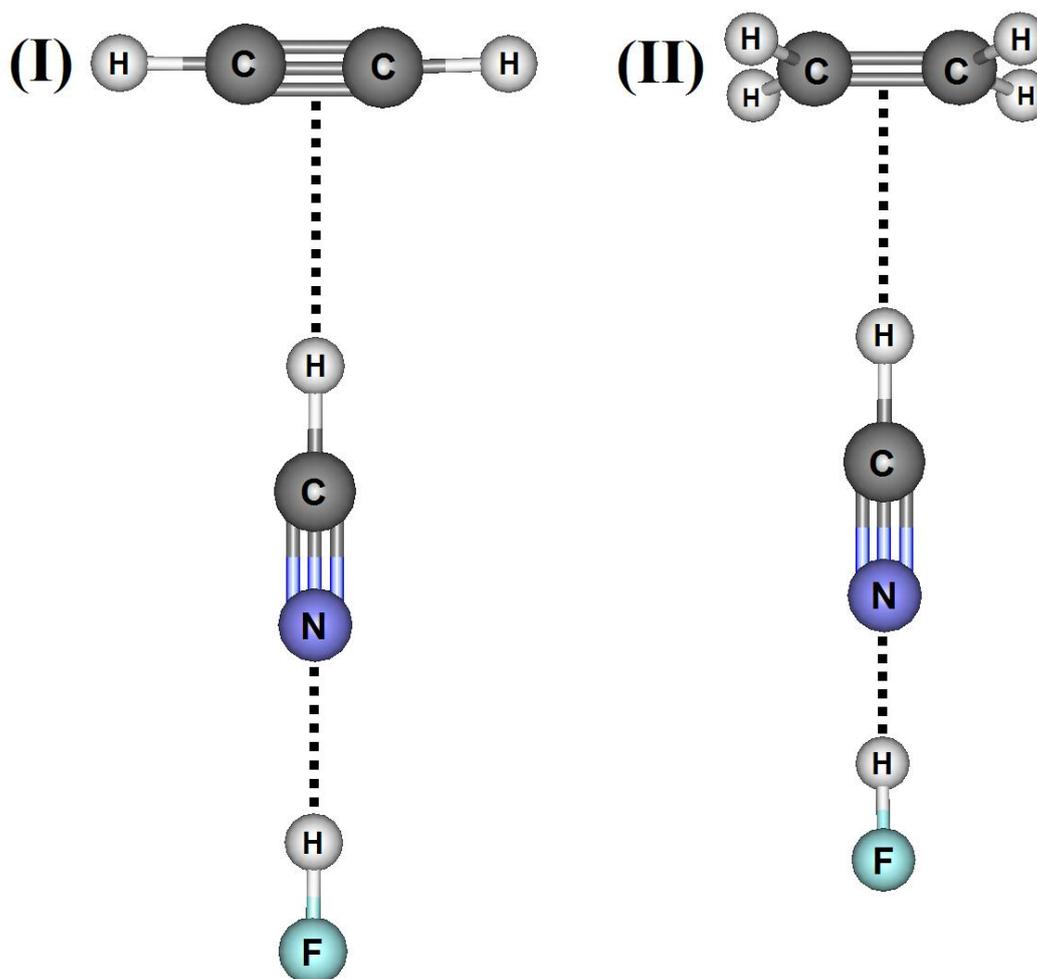
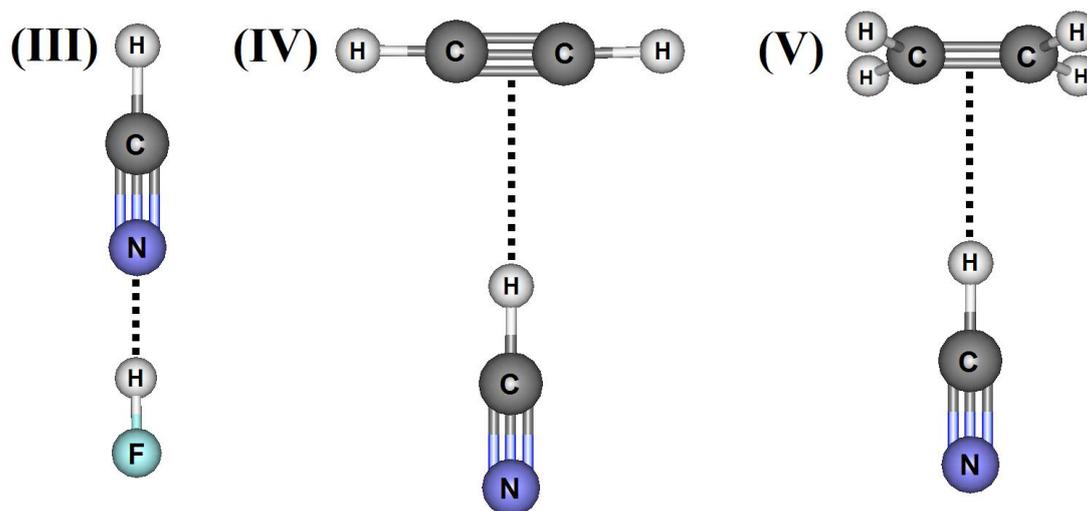


Figura 1. Geometrias otimizadas dos complexos  $C_2H_2 \cdots HCN \cdots HF$  (I) e  $C_2H_4 \cdots HCN \cdots HF$  (II).



**Figura 2.** Geometrias otimizadas dos complexos HCN...HF (III), C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>...HCN (IV) e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>...HCN (V).

**Tabela 1.** Valores das distâncias das ligações  $r_{H-X}$  e frequência de  $\nu_{H-X}$  nos monômeros e na formação dos sistemas intermoleculares.

Complexos	$r_{H-X}$	$\Delta r_{H-X}$	$\nu_{H-X}$	$\Delta \nu_{H-X}$	$I_{H-X,C}$	$I_{H-X,C}/I_{H-X,m}$
I (H-C)	1,07	0,01	3474,34	-73,85	298,61	3,98
I (H-F)	0,92	0,01	3981,46	-304,81	1126,83	7,01
II (H-C)	1,07	0,01	3468,54	-79,65	314,64	4,19
II (H-F)	0,92	0,01	3979,36	-306,91	1142,32	7,11
III (H-C)	1,06	0,00	3545,80	-2,39	96,08	1,28
III (H-F)	0,92	0,01	4006,47	-279,80	1014,40	6,31
IV (H-C)	1,06	0,00	3495,34	-52,85	215,47	2,87
V (H-C)	1,06	0,00	3491,26	-56,93	224,65	2,99

Valores de  $r_{H-X}$ ,  $\nu_{H-X}$  e  $I_{H-X}$  são dados em Å, cm<sup>-1</sup> e km.mol<sup>-1</sup>, respectivamente;

Valores de  $r_{H-X}$  para H-CN e H-F são 1,06 e 0,91 Å, respectivamente;

Valores de  $\nu_{H-X}$  para H-CN e H-F são 3548,19 e 4286,27 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

Na Tabela 2 são listados os valores das distâncias das ligações de hidrogênio e os novos modos vibracionais, tanto frequência de estiramento como intensidade de absorção. Em comparação com os dímeros, as distâncias das ligações de hidrogênio  $\pi \cdots H$  e  $N \cdots H$  sofrem uma redução de -0,07 e -0,02 Å no complexo I, enquanto que, em II estas variações são -0,01 e -0,02 Å. Note que os complexos onde a

nuvem eletrônica  $\pi$  é o centro receptor de prótons proporcionam as maiores reduções nas distâncias de ligação de hidrogênio, e tal efeito poderia resultar em maiores variações nas distâncias e frequências das ligações H-C, fato este que não se observa perfeitamente uma vez que as ligações H-F sofrem os maiores *red-shifts* embora as variações de distância sejam irrelevantes.

**Tabela 2.** Valores das distâncias ( $R_{Y \cdots H}$ ), frequências de estiramento ( $\nu_{Y \cdots H}$ ) e intensidade de absorção ( $I_{Y \cdots H}$ ) das ligações de hidrogênio.

Complexos	$R_{Y \cdots H}$	$\nu_{Y \cdots H}$	$I_{Y \cdots H}$
I ( $\pi \cdots H$ )	2,56 (-0,07)	78,18	0,80
I ( $N \cdots H$ )	1,83 (-0,02)	199,95	3,46
II ( $\pi \cdots H$ )	2,62 (-0,01)	73,34	0,67
II ( $N \cdots H$ )	1,83 (-0,02)	200,12	3,66
III ( $N \cdots H$ )	1,85	187,38	4,36
IV ( $\pi \cdots H$ )	2,63	81,62	0,36
V ( $\pi \cdots H$ )	2,70	76,63	0,30

Valores de  $R_{HBond}$ ,  $\nu_{HBond}$  e  $I_{H-X}$  são dados em Å e cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Os valores entre parênteses representam as variações.

Entretanto, as ligações de hidrogênio N $\cdots$ H nos trímeros apresentam os mesmos valores de distância de 1,83 Å, e praticamente os mesmos valores de novos modos vibracionais de 199,95 e 200,12 cm<sup>-1</sup> com intensidades de absorção de 3,46 e 3,66 km.mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Corroborando com os valores de distância, as intensidades de absorção de 3,46 (I), 3,66 (II) e 4,36 (III) das ligações de N $\cdots$ H excedem os valores calculados para as ligações  $\pi\cdots$ H, naturalmente, também, devido a uma diferença de energia e transferência de carga intermolecular entre estas duas interações.

### Análises NBO, QTAIM e energias cooperativas das ligações de hidrogênio

Na Tabela 3 são apresentados os valores das variações nas contribuições dos orbitais *s* e *p* nas ligações dos doadores de prótons H–C e H–F

decorrentes da formação dos complexos de hidrogênio I, II, III, IV e V. As reduções de -4,59 (I) e -4,61 % (II) no orbital híbrido *p* do átomo de flúor indicam reduções de polaridade nas ligações H–F, não corroborando, portanto, com os efeitos *red-shifts* de -304,81 (I), -306,91 (II) e -279,80 cm<sup>-1</sup> (III). Ao revés, observam-se aumentos de 4,60 (I), 4,63 (II) e 4,34 % (III) no caráter do orbital híbrido *s* do átomo de flúor nas ligações H–F. Conhecida por Regra de Bent [61-62], este efeito deveria estar de acordo com uma redução de polaridade, e como tal, justificaria efeitos vibracionais *blue-shifts* [23, 63], embora estes não tenham sido observados nos complexos I, II e III. Para as ligações H–C, também ocorrem reduções de -0,94 (I), -0,90 (II), -0,41 (III) e -0,45 (IV e V) nas contribuições do orbital *p* do carbono. Ao contrário de outros estudos [42], reiteramos que efeitos *red-shifts* nestas ligações também não puderam ser justificados com base nas variações das contribuições dos orbitais híbridos.

**Tabela 3.** Variação nas contribuições dos orbitais *s* e *p* para as ligações dos doadores de prótons H–C e H–F.

Complexos e átomos analisados	Hibridizações		
	$\Delta s$	$\Delta p$	
I	H (H–C)	-0,02	0,02
	C (H–C)	0,94	-0,94
	H (H–F)	-0,11	0,11
	F (H–F)	4,60	-4,59
II	H (H–C)	-0,01	0,01
	C (H–C)	0,91	-0,90
	H (H–F)	-0,11	0,11
	F (H–F)	4,63	-4,61
III	H (H–C)	0,00	0,00
	C (H–C)	0,42	-0,41
	H (H–F)	-0,11	0,11
IV	F (H–F)	4,34	-4,33
	H (H–C)	-0,01	0,01
	C (H–C)	0,45	-0,45
V	H (H–C)	-0,01	0,01
	C (H–C)	0,41	-0,45

Valores de  $\Delta s$  e  $\Delta p$  são dados em %.

Os valores dos descritores topológicos QTAIM para os monômeros C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, HF e HCN, e complexos I, II, III, IV e V são apresentados nas Tabelas 4 e 5, respectivamente. Nas ligações  $\pi$  do acetileno e etileno como também nas ligações  $\sigma$  dos ácidos fluorídricos e cianeto de hidrogênio, as densidades eletrônicas apresentam um valor elevado acompanhadas por valores negativos do Laplaciano. Este perfil indica que a concentração de carga está concentrada na região internuclear, comportamento este também observado pelos valores negativos do

operador de energia total de densidade eletrônica (H). Destaca-se também que a razão  $-G/U$  indica uma proeminência da energia potencial da densidade eletrônica. Com base nestas constatações e com base nos conceitos da QTAIM, as ligações  $\pi$  e  $\sigma$  são consideradas interações covalentes.

Com relação aos complexos triméricos I e II, e diméricos III, IV e V, as ligações  $\pi$  e  $\sigma$ , sendo que para esta última consideram-se H–C e H–F, todas estas apresentam o mesmo perfil de covalência anteriormente demonstrado para os monômeros.

Todavia, os valores de densidades eletrônicas das ligações de hidrogênio  $\pi\cdots\text{H}$  e  $\text{N}\cdots\text{H}$  são muito baixos, compreendidos entre 0,01 e 0,03 e.a. $_0^{-3}$ , e seguidos por valores positivos do Laplaciano. A este tipo de contato internuclear denomina-se interação de camada fechada, pois os maiores montantes de densidade

eletrônicas estão concentrados no ambiente atômico ao invés da região intermolecular. Para os valores de G e U e o somatório H, temos uma prevalência da energia cinética para as ligações de hidrogênio, aspecto pelo qual culmina em uma separação de carga entre os centros Y e H.

**Tabela 4.** Valores dos parâmetros QTAIM para os complexos monômeros  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , HF e HCN.

Monômeros	$\rho$	$\nabla^2\rho$	G	U	H = U + G	-G/U
$\text{C}_2\text{H}_2$ ( $\pi$ )	0,42	-1,31	3,000	-9,200	-6,200	0,323
$\text{C}_2\text{H}_4$ ( $\pi$ )	0,35	-1,12	1,400	-5,600	-4,200	0,252
H-F	0,38	-3,06	0,850	-9,300	-8,500	0,091
HCN (H-C)	0,29	-1,13	0,260	-3,400	-3,100	0,079

Valores de  $\rho$  e  $\nabla^2\rho$  são dados em e.a. $_0^{-3}$  e e.a. $_0^{-5}$ , respectivamente;  
Valores de G, U e H multiplicados por  $10^{-1}$ .

**Tabela 5.** Valores dos parâmetros QTAIM para os complexos I, II, III, IV e V.

Complexos	$\rho$	$\nabla^2\rho$	G	U	H = U + G	-G/U
I ( $\pi$ )	0,42	-1,31	3,000	-9,200	-6,200	0,326
I ( $\pi\cdots\text{H}$ )	0,01	0,02	0,047	-0,032	0,015	1,468
I (H-C)	0,29	-1,14	0,230	-3,300	-3,070	0,069
I (N $\cdots\text{H}$ )	0,03	0,11	0,270	-0,260	0,010	1,038
I (H-F)	0,36	-2,89	0,820	-8,900	-8,080	0,092
II ( $\pi$ )	0,35	-1,11	0,140	-5,600	-5,460	0,025
II ( $\pi\cdots\text{H}$ )	0,01	0,02	0,039	-0,028	0,0110	1,376
II (H-CN)	0,29	-1,14	0,230	-3,300	-3,070	1,392
II (N $\cdots\text{H}$ )	0,03	0,11	0,270	-0,260	0,010	1,038
II (H-F)	0,36	-2,89	0,820	-8,900	-8,080	0,092
III (H-CN)	0,29	-1,15	0,250	-3,400	-3,150	0,073
III (N $\cdots\text{H}$ )	0,03	0,11	0,260	-0,250	0,010	1,040
III (H-F)	0,36	-2,91	0,820	-8,900	-8,080	0,092
IV ( $\pi$ )	0,35	-1,11	1,400	-5,600	-4,200	0,250
IV ( $\pi\cdots\text{H}$ )	0,01	0,02	0,034	-0,025	0,009	1,360
IV (H-CN)	0,29	-1,13	0,250	-3,300	-3,100	0,075
V ( $\pi$ )	0,35	-1,11	1,400	-5,600	-4,200	0,250
V ( $\pi\cdots\text{H}$ )	0,01	0,02	0,034	-0,025	0,009	1,360
V (H-CN)	0,29	-1,13	0,250	-3,300	-3,050	0,075

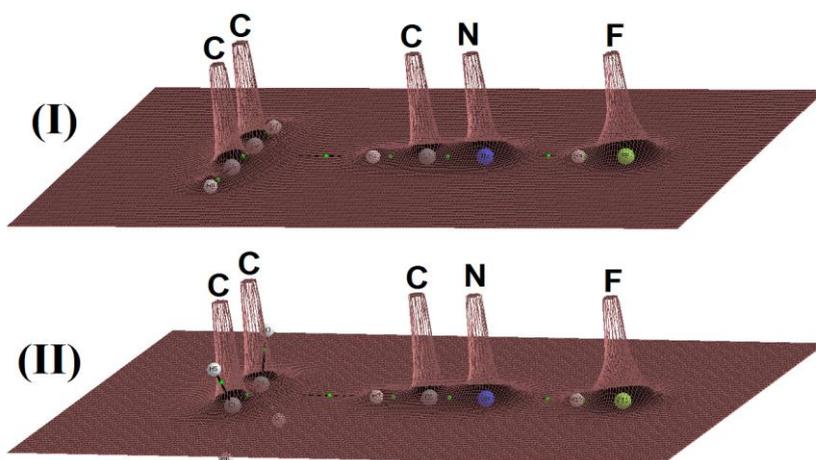
Valores de  $\rho$  e  $\nabla^2\rho$  são dados em e.a. $_0^{-3}$  e e.a. $_0^{-5}$ , respectivamente;  
Valores de G, U e H multiplicados por  $10^{-1}$ .

É digno de nota que estes parâmetros QTAIM são obtidos de integrações numéricas da densidade eletrônica na superfície molecular (Figura 3), em que, não somente os valores de  $\nabla^2\rho$ , mas também de G e U podem ser utilizados para diagnosticar o perfil de

força de interação, a saber: *i*)  $-G/U > 1$  indica caráter não covalente; *ii*)  $0,5 < -G/U < 1,0$  indica caráter parcialmente covalente; *iii*)  $-G/U < 0,5$  indica caráter totalmente covalente [64]. Como tal, as ligações de hidrogênio  $\pi\cdots\text{H}$  e  $\text{N}\cdots\text{H}$  apresentam caráter não covalente de interação devido aos valores de  $-G/U$

serem superiores a 1,0. Em termos de distância de interação, é bem estabelecido que valores de  $R_{Y\cdots H}$  inferiores a 1,70 Å conduzem o sistema intermolecular a um caráter de covalência parcial [8].

Entretanto, de acordo com os dados estruturais, a ligação de hidrogênio  $N\cdots H$  mais curta apresentou o valor de 1,83 Å.



**Figura 3.** Superfícies de densidade eletrônica dos complexos **I** e **II** obtidas de cálculos QTAIM.

Os valores das energias das ligações de hidrogênio  $\pi\cdots H$  e  $N\cdots H$  dos complexos **I** e **II** são apresentados na Tabela 6. Para as correções dos valores de  $\Delta E$ , uma vez que utilizamos um conjunto de base completo [65], o 6-311++G(d,p), as contribuições do BSSE foram muito menores em relação as do  $\Delta ZPE$ , embora ambas conjuntamente constituem cerca de 30 % do montante necessário para obtenção das energias das ligações de hidrogênio corrigidas  $\Delta E^C$ . Analisando primeiramente os dímeros, conforme bem estabelecido [58-59] e corroborando com as análises estrutural, vibracional e topológica deste trabalho, às ligações de hidrogênio  $N\cdots H$  são energeticamente muito mais fortes em

relação  $\pi\cdots H$ , cujos valores são -24,28 (**III**) bem como variam entre -5,75 (**IV**) e -5,03 kJ.mol<sup>-1</sup> (**V**), correspondentemente. Todavia, as energias das ligações corrigidas nos trímeros **I** e **II** não correspondem a um efeito cooperativo resultante da associação entre  $\pi\cdots H$  e  $N\cdots H$ . Em outras palavras, como o complexo trimolecular formado por acetileno é mais estável, há um saldo de -1,8 kJ.mol<sup>-1</sup> (**I**) e um déficit de 0,05 kJ.mol<sup>-1</sup> (**II**) nas energias corrigidas resultantes das ligações das ligações de hidrogênio ( $\Delta E^{C,R}$ ), pelos quais não há atribuição ponderal para estimar os valores das energias corrigidas isoladas das ligações de hidrogênio  $\pi\cdots H$  e  $N\cdots H$ .

**Tabela 6.** Valores das energias das ligações de hidrogênio  $\pi\cdots H$  e  $N\cdots H$ .

Complexos	Energias				
	$\Delta E$	$\Delta ZPE$	BSSE	$\Delta E^C$	$\Delta E^{C,R}$
<b>I</b>	-44,71	10,79	2,09	-31,83	-1,80
<b>II</b>	-44,56	11,41	3,58	-29,26	0,05
<b>III</b>	-33,67	7,89	1,51	-24,28	—
<b>IV</b>	-8,47	2,29	0,43	-5,75	—
<b>V</b>	-8,29	2,85	0,41	-5,03	—

Todos os valores são dados em kJ.mol<sup>-1</sup>;

$$\Delta E^{C,R} = \Delta E^C(\pi\cdots H/N\cdots H) - \Delta E^C(\pi\cdots H) - \Delta E^C(N\cdots H)$$

Ao longo deste trabalho, reiteramos nossas constatações de que os complexos formados por

acetileno apresentam ligações de hidrogênio, sejam  $\pi\cdots H$  e  $N\cdots H$ , com maior força quando comparado aos formados por etileno. Independentemente das

energias dos complexos **I** e **II** serem distribuídas a forma não cooperativa, há como entender como esta distribuição de energia se sedimenta, bem como justificar os valores dos deslocamentos das frequências e principalmente intensidades de

absorção. Na Tabela 7 são apresentados os valores dos balanços de carga atômica ChelpG nos centros doadores (H do HCN e HF) e receptores (átomos de carbono das ligações  $\pi$ , N e F) de prótons dos complexos de hidrogênio **I**, **II**, **III**, **IV** e **V**.

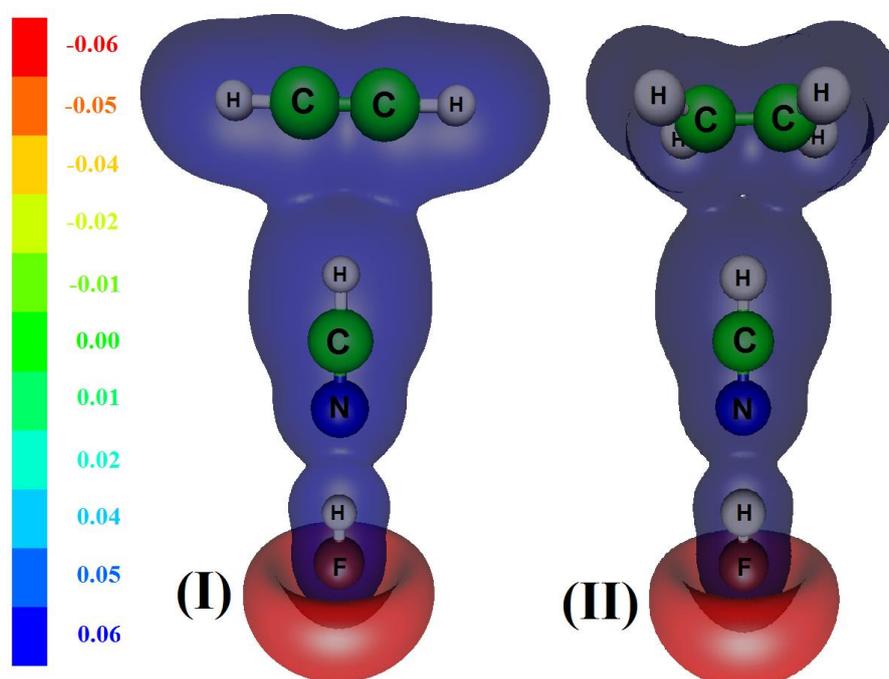
**Tabela 7.** Balanço de carga atômicas ChelpG.

Complexos	Variações de cargas atômicas ( $\Delta q$ )					
	C (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	C (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	H (HCN)	N(HCN)	H (HF)	F (HF)
<b>I</b>	0,010	—	0,000	0,078	-0,068	-0,028
<b>II</b>	—	0,037	-0,015	0,077	-0,073	-0,021
<b>III</b>	—	—	0,049	0,114	-0,084	-0,012
<b>IV</b>	0,011	—	-0,041	-0,030	—	—
<b>V</b>	—	0,039	-0,048	-0,024	—	—

Todos os valores em unidades atômicas.

Computando este balanço de carga, temos a concepção de perda ou ganho de densidade eletrônica, que na prática, se traduz como o fenômeno de transferência de carga [66]. Para o cálculo destas cargas ChelpG, foi utilizado a análise da superfície de potencial eletrostático (Figura 4) exterior a superfície de van der Waals variando entre -0,06 e 0,06 u.e. Com base no modelo da ligação de hidrogênio Y...H—X, em que há perda e ganho de densidade eletrônica em Y e H—X, os valores mais negativos de -0,068 (**I**), -0,073 (**II**) e -0,084 (**III**) para o hidrogênio e -0,028 (**I**), -0,021 (**II**) e -0,012 (**III**) para o flúor comprovam que a ligação de hidrogênio N...H é mais forte frente à  $\pi$ ...H. Ademais, com base nestes

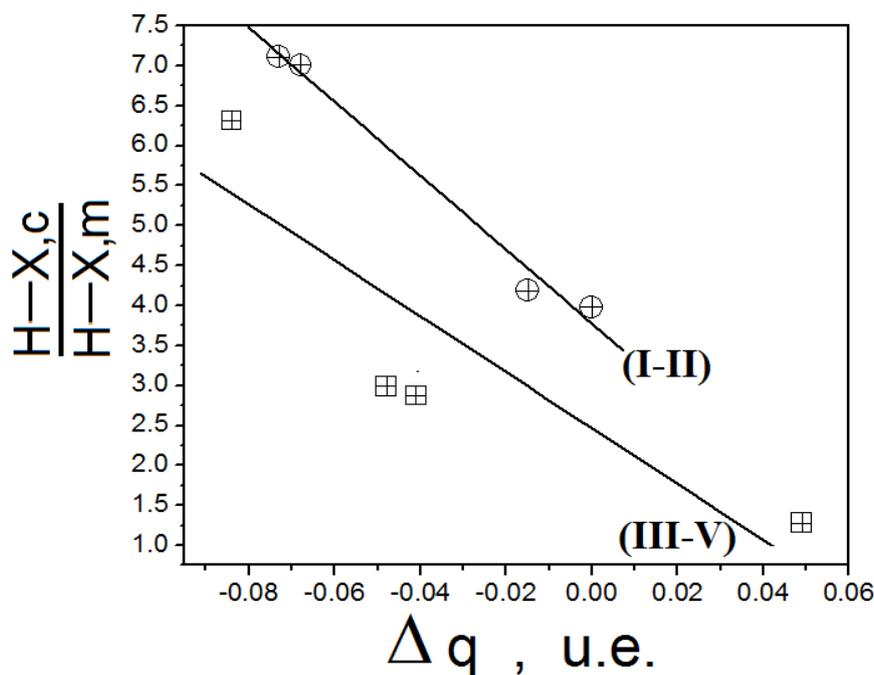
resultados também pode se entender os maiores efeitos *red-shifts* nas ligações H—F. Com relação às ligações  $\pi$  tanto do acetileno como do etileno, os valores de 0,010 (**I**) e 0,037 u.e. (**II**) indicam perdas de densidade eletrônica, cujos montantes são transferidos para a molécula de HCN. Todavia, comparado com os valores de  $\Delta q_H$  de -0,041 e -0,048 u.e. nos complexos **IV** e **V**, não há um aumento de densidade eletrônica no hidrogênio (HCN) dos complexos **I** e **II**, embora haja uma perda significativa de carga no nitrogênio, cujos valores são 0,078 e 0,077 u.e. Tem-se, então, a molécula de cianeto de hidrogênio como mediador intermolecular entre uma perda de carga nas nuvens eletrônicas  $\pi$  e a ação altamente eletronegativa da espécie HF terminal.



**Figura 4.** Superfície de potencial eletrostático dos complexos **I** e **II**.

Mesmo não sendo considerada como parâmetro observável, uma das aplicações mais eficientes dos formalismos de partição de cargas atômicas consiste na interpretação de bandas de

absorção na região do infravermelho [58]. A Figura 5 traça o esboço de um gráfico que correlaciona as proporções  $I_{H-X,C}/I_{H-X,m}$  e os balanços de carga nos hidrogênios dos doadores de prótons HCN e HF.



**Figura 5.** Relação entre as proporções de absorção e balanço de carga nos doadores de prótons.

Com os maiores dos valores de  $I_{H-X,C}/I_{H-X,m}$  e  $\Delta q_H$  correspondendo ao ácido fluorídrico, foram discriminados dois perfis lineares (equações 1 e 2), os quais correspondem aos trímeros **(I-II)** e dímeros **(III-V)**. A ótima correlação entre os valores das proporções de intensidades de absorção e as transferências de cargas nos hidrogênios dos complexos **I** e **II** está no fato da distribuição de

energia ser, até certo ponto, cooperativa em termos das forças das ligações de hidrogênio  $\pi \cdots H$  e  $N \cdots H$ , apesar de haver um maior deslocamento de carga para o ácido fluorídrico em detrimento de sua eletronegatividade mais elevada. Para os dímeros, notoriamente que a maior força de interação e transferência de carga no complexo  $HCN \cdots HF$  o diferencia frente aos complexos  $C_2H_2 \cdots HCN$  e  $C_2H_4 \cdots HCN$ .

$$\text{(I-II): } I_{H-X,C}/I_{H-X,m} = -46,22.\Delta q_H + 3,77 \quad , \quad R^2 = -0,993 \quad (1)$$

$$\text{(III-V): } I_{H-X,C}/I_{H-X,m} = -32,46.\Delta q_H + 2,35 \quad , \quad R^2 = -0,868 \quad (2)$$

#### 4. CONCLUSÃO

O estudo teórico de propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais dos complexos trimoleculares  $C_2H_2 \cdots HCN \cdots HF$  e  $C_2H_4 \cdots HCN \cdots HF$ , e de suas estruturas bimoleculares correspondentes  $HCN \cdots HF$ ,  $C_2H_2 \cdots HCN$  e  $C_2H_4 \cdots HCN$  mostra uma distinção clara entre as forças de interação das ligações de hidrogênio  $\pi \cdots H$  e  $N \cdots H$ . Com distâncias  $N \cdots H$  mais curtas e maiores deslocamentos *red-shifts* nas ligações H-F, a análise dos orbitais híbridos

mostra uma redução no caráter *p* do átomo pesado da ligação ( $X = F$ ), indicando diminuição de polaridade e sendo, portanto inconsistente com os valores *red-shifts* obtidos. Os resultados QTAIM de densidade eletrônica e Laplaciano identificaram as ligações de hidrogênio  $\pi \cdots H$  e  $N \cdots H$  como não covalentes, embora os menores valores de distância de  $N \cdots H$  a potencializassem como parcialmente covalentes, fato comprovadamente não observado pela razão entre as energias cinéticas e potenciais da densidade

eletrônica. As energias das ligações de hidrogênio corrigidas demonstraram uma maior força de interação dos trímeros **I** e **II**, e quantitativamente, há diferenças não cooperativas com relação às energias das ligações de hidrogênio corrigidas dos correspondentes dímeros. Os valores de transferência de carga ChelpG demonstraram de forma bastante satisfatória o balanço de carga nos hidrogênios das ligações H–X (X = C ou F), embora no HCN se manifeste uma distribuição equânime de densidade eletrônica. Por fim, os valores dos balanços de carga ChelpG foram muito eficientes na racionalização das razões nas intensidades de absorção de H–X, enfatizando sempre que, os trímeros apresentaram correlações lineares mais eficientes.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio das agências de fomento CAPES e CNPq.

## 6. REFERÊNCIAS E NOTAS

- [1] Hennessy, E. T.; Liu, R. Y.; Iovan, D. A.; Duncan, R. A.; Betley, T. A. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1526. [[CrossRef](#)]
- [2] Yang, Y.; Wong, N. I.; Teo, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 1207.
- [3] Stadler, C.; Hansen, S.; Kröger, I. K.; Kumpf, C.; Umbach, E. *Nat. Phys.* **2009**, *5*, 153. [[CrossRef](#)]
- [4] Irzhak, V. I.; Korolev, G. V.; Solov'ev, M. E. *Russ. Chem. Rev.* **1997**, *66*, 167. [[CrossRef](#)]
- [5] Kaplan, I. G.; Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials, John Wiley & Sons, 2006. [[CrossRef](#)]
- [6] Wade, K. R.; Hotze, E. M.; Kuiper, M. J.; Morton, C. J.; Parker, M. W.; Tweten, R. K. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **2015**, *112*, 2204. [[CrossRef](#)]
- [7] Ye, F.; Kim, S. -J.; Kim, C. *J. Bio. Chem.* **2014**, *289*, 18507.
- [8] Grabowski, S. J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2597. [[CrossRef](#)]
- [9] Oliveira, B. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 37. [[CrossRef](#)]
- [10] Guardia, E.; Skarmoutsos, I.; Masia, M. *J. Phys. Chem. B* DOI: 10.1021/jp507196q. [[CrossRef](#)]
- [11] Korth, M.; Pitoňák, M.; Řezáč, J.; Hobza, P. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 344. [[CrossRef](#)]
- [12] Duvoisin Jr., S.; Lima, I. C. V.; Kuhnen, C. A. *Quim. Nova* **2011**, *34*, 1595. [[CrossRef](#)]
- [13] Scheiner, S. *Calculating the Properties of Hydrogen Bonds by ab Initio Methods*, *Rev. Comput. Chem.* **1991**, *2*, John Wiley & Sons.
- [14] Ilnicka, A.; Sadlej, J. *Struct. Chem.* **2012**, *23*, 1323. [[CrossRef](#)]
- [15] Møllendal, H.; Samdal, S.; Guillemin, J. -C. *J. Phys. Chem. A*, **2014**, *118*, 3120. [[CrossRef](#)]
- [16] Wójcik, M. J.; Blaise, P.; Sadlej, J.; Flakus, H. *J. Atom. Mol. Opt. Phys.* **2012**, *2012*, 1.
- [17] Desiraju, G. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 52. [[CrossRef](#)]
- [18] Fedor, A. M.; Toda, M. *J. J. Chem. Educ.* **2014**, *91*, 219. [[CrossRef](#)]
- [19] Gu, Q.; Trindle, C.; Knee, J. L. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 091101. [[CrossRef](#)]
- [20] Dey, A.; Mondal, S. I.; Sen, S.; Ghosh, D.; Patwari, G. N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 25247. [[CrossRef](#)]
- [21] Nepal, B.; Scheiner, S. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1474. [[CrossRef](#)]
- [22] Mo, Y.; Wang, C.; Guan, L.; Braïda, B.; Hiberty, P. C.; Wu, W.; *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 8444. [[CrossRef](#)]
- [23] Oliveira, B. G. *Chem. Phys.* **2014**, *443*, 67. [[CrossRef](#)]
- [24] Grabowski, S. J. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 12340. [[CrossRef](#)]
- [25] Oliveira, B. G. *C. R. Chimie* **2014**, *17*, 1041.
- [26] Olovsson, I. *Zeit. Phys. Chem* **2006**, *220*, 963. [[CrossRef](#)]
- [27] Ohno, K.; Imai, K.; Harada, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8078. [[CrossRef](#)]
- [28] So, S. P.; Luh, Y. T. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1604. [[CrossRef](#)]
- [29] Seifert, N. A.; Zaleski, D. P.; Pérez, C.; Neill, J. L.; Pate, B. H.; Vallejo-López, M.; Lesarri, A.; Cocinero, E. J.; Castaño, F.; Kleiner, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3210. [[CrossRef](#)]
- [30] Vojta, D.; Vazdar, M. *Spectrochim. Acta A* **2014**, *132*, 6. [[CrossRef](#)]
- [31] Saggi, M.; Levinson, N. M.; Boxer, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18986. [[CrossRef](#)]
- [32] McCaffery, A. J.; Pritchard, M.; Reisler H. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 2983. [[CrossRef](#)]
- [33] Çarçabal, P.; Brenner, V.; Halberstadt, N.; Millié, P. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *336*, 335. [[CrossRef](#)]
- [34] Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N. *J. Mol. Model.* **2009**, *15*, 123. [[CrossRef](#)]
- [35] Oliveira, B. G. *Struct. Chem.* **2014**, *25*, 745. [[CrossRef](#)]
- [36] Santos, I. T. O.; Rego, D. G.; Oliveira, B. G. *Quim. Nova* **2014**, *37*, 624.
- [37] Wendler K.; Thar J.; Zahn S.; Kirchner B. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 9529. [[CrossRef](#)]
- [38] Cohen, A. J.; Mori-Sánchez, P.; Yang, W. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 289. [[CrossRef](#)]
- [39] Sánchez-de-Armas, R.; Ahlquist, M. S. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 812. [[CrossRef](#)]
- [40] Federova, I. V.; Kiselev, M.G.; Safonova, L. P. *J. Mol. Model.* **2015**, *21*, 17. [[CrossRef](#)]

- [41] Martínez-Cifuentes, M.; Weiss-López, B.E.; Santos, L. S.; Araya-Maturama, R. *Molecules* **2014**, *19*, 9354. [[CrossRef](#)]
- [42] Bueno, M. A.; Oliveira, B. G.; *Quim. Nova* **2015**, *38*, 1.
- [43] Oliveira, B. G. *J. Theor. Comput. Chem.* **2014**, *13*, 1450060. [[CrossRef](#)]
- [44] Pottiboyina, V.; Kumar, A.; Sevilla, M. D. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 15090. [[CrossRef](#)]
- [45] Spackman, M. A.; *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 1-18. [[CrossRef](#)]
- [46] Weinhold, F.; Landis, C. R. *Chem. Educ. Res. Pract. Eur.* **2001**, *2*, 91. [[CrossRef](#)]
- [47] Bader, R. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893. [[CrossRef](#)]
- [48] Oliveira, B. G. *Spectrochim. Acta A* **2014**, *124*, 208. [[CrossRef](#)]
- [49] Zabardasti, A.; Goudarziafshar, H.; Salehnassaj, M.; Oliveira, B. G. *J. Mol. Model.* **2014**, *20*, 2403. [[CrossRef](#)]
- [50] Oliveira, B. G. *Comput. Theor. Chem.* **2012**, *908*, 173. [[CrossRef](#)]
- [51] Love, I. J. *Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 2640. [[CrossRef](#)]
- [52] Mountain, A. R. E.; Kaltsoyannis, N. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13477. [[CrossRef](#)]
- [53] Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [54] Van Duijneveldt, F. B.; van Duijneveldt-van de Rijdt, J. G. C. M.; van Lenthe, J. H. *Chem. Rev.* **1954**, *94*, 187.
- [55] Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553. [[CrossRef](#)]
- [56] Bettens, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 584. [[CrossRef](#)]
- [57] Keith, T. A., AIMAll (Version 11.12.19), TK Gristmill Software, Overland Park KS, U.S.A., 2011.
- [58] Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N. *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 499. [[CrossRef](#)]
- [59] Araújo, R. C. M. U.; Soares, V. M.; Oliveira, B. G.; Lopes, K. C.; Ventura, E.; do Monte, S. A.; Santana, O. L.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N. *Int. J. Quantum Chem.* **2006**, *106*, 2714. [[CrossRef](#)]
- [60] Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Soares, V. M.; Ramos, M. N. *J. Theor. Comput. Chem.* **2008**, *7*, 247. [[CrossRef](#)]
- [61] Bent, H.A.; *J. Chem. Educ.* **1960**, *37*, 616-624. [[CrossRef](#)]
- [62] Nepal, B.; Scheiner, S.; *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1474-1481. [[CrossRef](#)]
- [63] Mo, Y.; Wang, C.; Guan, L.; Braïda, B.; Hiberty, P.C.; Wu, W.; *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 8444-8452. [[CrossRef](#)]
- [64] Oliveira, B.G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A.B.; Ramos, M. N. *Orbital: Elec. J. Chem.* **2009**, *1*, 167-182.
- [65] Plumley, J. A.; Dannenberg, J. J. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1519-1527. [[CrossRef](#)]
- [66] Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N. *Orbital: Elec. J. Chem.* **2009**, *1*, 156-166.