

A FORMAÇÃO DE LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO $\pi\cdots\text{H}$, $\text{F}\cdots\text{H}$ E $\text{C}\cdots\text{H}$ NOS COMPLEXOS $\text{C}_2\text{H}_2\cdots(\text{HF})$, $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 2(\text{HF})$ E $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 3(\text{HF})$

Boaz G. Oliveira*

Instituto de Ciências Ambientais e Desenvolvimento Sustentável, Universidade Federal da Bahia, 47801-100 Barreiras – BA, Brasil

Recebido em 06/10/2015; aceito em 30/11/2015; publicado na web em 17/02/2016

THE FORMATION OF THE $\pi\cdots\text{H}$, $\text{F}\cdots\text{H}$ AND $\text{C}\cdots\text{H}$ HYDROGEN BONDS ON THE $\text{C}_2\text{H}_2\cdots(\text{HF})$, $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 2(\text{HF})$ AND $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 3(\text{HF})$ COMPLEXES. In this work, a theoretical study on the basis of structural, vibrational, electronic and topological parameters of the $\text{C}_2\text{H}_2\cdots(\text{HF})$, $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 2(\text{HF})$ and $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 3(\text{HF})$ complexes concerning the formation of $\pi\cdots\text{H}$, $\text{F}\cdots\text{H}$ and $\text{C}\cdots\text{H}$ hydrogen bonds is presented. The main difference among these complexes is not properly the interaction strength, but the hydrogen bond type whose benchmark is ruled justly by the structure. Meanwhile, the occurrence of $\pi\cdots\text{H}$ hydrogen bonds was unveiled in both $\text{C}_2\text{H}_2\cdots(\text{HF})$ dimer and $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 3(\text{HF})$ tetramer, although in latter, this interaction is stronger than $\text{C}\cdots\text{H}$ of the $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 2(\text{HF})$ trimer. However, the $\text{F}\cdots\text{H}$ hydrogen bonds within the subunits of hydrofluoric acid are the strongest ones, reaching a partial covalent limit, and thereby contribute decisively to the stabilization of the tetramer structure. In line with this, the largest red-shifts were observed on the hydrofluoric acid trimer of the $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 3(\text{HF})$ complex.

Keywords: hydrogen bonds; infrared; QTAIM; NBO.

INTRODUÇÃO

A ligação de hidrogênio é concebida como um caso particular de interações entre dipolos, cujo portfólio apresenta a forma $\text{Y}\cdots\text{H}$ em que Y representa geralmente os átomos de flúor, oxigênio, nitrogênio, enxofre ou cloro.¹ Proeminentemente, se considerarmos a concepção de Pimentel e McClellan,² $\text{Y}\cdots\text{H}$ não pode ser considerada uma ligação de hidrogênio, visto que o hidrogênio interagindo com Y deva também estar ligado a outro elemento, neste caso simbolizado por X, e que, desta forma, origina o modelo $\text{Y}\cdots\text{H}-\text{X}$. Para Pauling,³ entretanto, a definição de ligação de hidrogênio recai na concepção de que o hidrogênio é atraído por estes dois outros átomos, Y e X, tornando-se um elemento mediador intermolecular sob condições de eletronegatividade propícias para ocorrência de tal interação. Mais recentemente, em 1993, Steiner e Saenger⁴ estabeleceram o conceito de carga pontual, em que para ocorrer à ligação de hidrogênio $\text{Y}\cdots\text{H}-\text{X}$, o hidrogênio deve estar defasado de elétrons enquanto Y acumule uma carga negativa parcial, além de X ser mais eletronicamente negativo do que o hidrogênio. Estas reflexões têm servido de base para o estudo de sistemas intra e intermoleculares formados e estabilizados por ligações de hidrogênio $n\cdots\text{H}-\text{C}$,⁵⁻⁹ em que n representa os pares de elétrons desemparelhados dos elementos F, O, N, S e Cl.¹⁰⁻¹³

Doravante, além da ligação de hidrogênio $n\cdots\text{H}-\text{C}$ e considerando os argumentos de Steiner e Saenger,⁴ cargas negativas não exclusivamente provêm de átomos com pares de elétrons desemparelhados, e ligações insaturadas π e saturadas pseudo- π também acumulam concentrações de carga suficientes para interagirem com grupos do tipo $\text{H}-\text{C}$.¹⁴ De fato, os complexos intermoleculares mais característicos com ocorrência da ligação de hidrogênio $\pi\cdots\text{H}-\text{C}$ são $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HCN}$ e $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{C}_2\text{H}_2$,¹⁵ nos quais há a concórdia de que sistemas oligomoleculares constituídos por mais de um doador de próton potencializam a força de interação e favorecem a estabilização em uma estrutura diferenciada. Neste discernimento, há algum tempo foi estudado o dímero $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HF}$ juntamente com sua estrutura trimolecular, o complexo $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 2(\text{HF})$.¹⁶ Neste último, ao invés da ligação de hidrogênio $\pi\cdots\text{H}-\text{F}$, foi observado a $\text{C}\cdots\text{H}-\text{F}$, em que o complexo

não apresentou forma T-shaped, mas uma forma assimétrica em que o átomo de carbono tornou-se o receptor de próton. Visto posto, este trabalho atual foi elaborado com o objetivo de investigar a formação de ligações de hidrogênio $\pi\cdots\text{H}-\text{F}$ ou $\text{C}\cdots\text{H}-\text{F}$ não simplesmente revisitando as estruturas dos complexos $\text{C}_2\text{H}_2\cdots(\text{HF})$ e $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 2(\text{HF})$, mas propondo uma nova estrutura tetramolecular com o trímico do ácido fluorídrico: $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 3(\text{HF})$.

Conforme outros trabalhos,¹⁷⁻²⁴ a investigação teórica de propriedades estruturais, eletrônicas, topológicas e vibracionais, neste caso dos complexos $\text{C}_2\text{H}_2\cdots(\text{HF})$, $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 2(\text{HF})$ e $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 3(\text{HF})$, esmerilha o estudo com acuracidade no torno das ligações de hidrogênio $\pi\cdots\text{H}-\text{F}$ ou $\text{C}\cdots\text{H}-\text{F}$ ou até mesmo $\text{F}\cdots\text{H}-\text{F}$ no dímero 2HF e trímico 3HF. Porquanto, fazem-se necessários métodos de estrutura eletrônica que sejam capazes de capturar toda a fenomenologia destas interações. Além dos métodos *ab initio* serem sempre eficientes,²⁵⁻²⁷ também é bem estabelecido que a Teoria do Funcional de Densidade ou DFT (do inglês, *Density Functional Theory*)²⁸⁻³⁰ tem sido utilizada no estudo de propriedades de sistemas formados por ligação de hidrogênio com resultados bastante satisfatórios,³¹⁻³⁵ e que, em alguns casos, híbridos fornecem resultados mais confiáveis do que os obtidos via métodos perturbativos. Na prática, o B3LYP é o funcional mais utilizado³⁶⁻³⁸ inegavelmente pelo histórico profícuo de resultados obtidos em diversas outras linhas de pesquisa, mas também pela aplicação em trabalhos que envolvem sistemas intermoleculares.^{39,40} Na zona de interstício intermolecular, a condição eletrônica que pondera a interação entre Y e $\text{H}-\text{X}$ são os respectivos orbitais de fronteira HOMO e LUMO, cuja interação é suportada pelo fenômeno de transferência de carga.⁴¹ Como tal, esta quantificação de transferência de carga acompanhada pela determinação da carga líquida atômica e eventuais variações tornam-se parâmetros muitos importantes para o estudo das ligações de hidrogênio $\pi\cdots\text{H}-\text{F}$, $\text{C}\cdots\text{H}-\text{F}$ e $\text{F}\cdots\text{H}-\text{F}$. Dentre os algoritmos de partição de carga mais comumente utilizados,⁴² as Cargas derivadas do Potencial Eletrostático baseado em uma Grade exterior a superfície de van der Waals ou ChelpG (do inglês, *Charges derived from Electrostatic Potential Grid-based*),⁴³ bem como as cargas obtidas da Análise Natural de Ligação ou NBO (do inglês, *Natural Bond Orbitals*),⁴⁴ são muito eficientes neste sentido.^{45,46}

*e-mail: boazgaldino@gmail.com

Pela inêrncia e notoriedade de suas propriedades,⁴⁷ a ligação de hidrogênio pode ser considerada uma ligação com caráter covalente,^{14,19,48,49} e cuja caracterização teórica repousa na Teoria Quântica de Átomos em Moléculas ou QTAIM (do inglês, *Quantum Theory of Atoms in Molecules*),⁵⁰ na partição dos termos de energia para quantificação da energia eletrônica SAPT (do inglês, *Symmetry-Adapted Perturbation Theory*)⁵¹ e, conseqüentemente, da força de interação, além da espectroscopia de raios-X.⁵² Em seu formalismo mecânico-quântico, a QTAIM é munida do princípio de que os átomos são entidades de camadas abertas, e estes, por sua vez, permutam carga e momento com seus vizinhos.⁵³ Para ligações químicas σ e π , este princípio as caracteriza como interações de camada aberta, ao passo que as ligações de hidrogênio são designadas de camadas fechadas.⁵³ Ambos, fluxo de carga e momento, são concebidos como Caminhos de Ligação ou BP;⁵⁰ nos quais são identificados Pontos Críticos de Ligação ou BCP, em que a densidade eletrônica internuclear e seu correspondente Laplaciano são determinados.⁵³ Estes descritores QTAIM têm sido vastamente utilizados não apenas para caracterização de ligações de hidrogênio,⁵⁴⁻⁵⁶ mas também para predição de sua força de interação.^{14,57,58} A respeito dos complexos $\text{C}_2\text{H}_2\cdots(\text{HF})$, $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 2(\text{HF})$ e $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 3(\text{HF})$ objetos de estudo neste trabalho de pesquisa, pela QTAIM espera-se que as três ligações de hidrogênio $\pi\cdots\text{H}-\text{F}$, $\text{C}\cdots\text{H}-\text{F}$ e $\text{F}\cdots\text{H}-\text{F}$ sejam identificadas, e com isso possa ser possível demonstrar que os perfis destas interações são funções da estrutura intermolecular, seja dimérica, trimérica ou tetramérica, e não somente sejam oriundos dos termos eletrônicos que compõem a energia eletrônica.

PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

As geometrias otimizadas dos complexos $\text{C}_2\text{H}_2\cdots(\text{HF})$, $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 2(\text{HF})$ e $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 3(\text{HF})$ foram determinadas ao nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p) com todos os cálculos processados pelo software GAUSSIAN 03W.⁵⁹ Através deste mesmo pacote computacional foram processados os cálculos ChelpG, NBO e também do Erro de Superposição do Conjunto de Base ou BSSE (do inglês, *Basis Set Superposition Error*)⁶⁰ de Boys e Bernardi.⁶¹ Os cálculos QTAIM foram processados pelos softwares AIM2000⁶² e AIMAll 11.05.16.⁶³

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Parâmetros estruturais

As geometrias otimizadas dos complexos $\text{C}_2\text{H}_2\cdots(\text{HF})$ (I), $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 2(\text{HF})$ (II) e $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 3(\text{HF})$ (III) determinadas ao nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p) são apresentadas na Figura 1, enquanto na Tabela 1 são listados os valores das distâncias de ligação. Mesmo já tendo sido estudadas,¹⁶ as estruturas I e II diferenciam-se pelas ligações de hidrogênio formadas entre o acetileno e o ácido fluorídrico, seja $\pi\cdots\text{H}^e$ ou $\text{C}^b\cdots\text{H}^c$. A primeira trata-se de uma ligação clássica T-shaped,^{14,64} cuja distância de 2,1921 Å maior do que 2,1050 Å aponta para uma menor força de interação na estrutura I. No complexo II, além de não usual, em que o carbono atua como receptor de próton, a ligação de hidrogênio $\text{C}^c\cdots\text{H}^e$ é a preferencial, uma vez que $\text{C}^b\cdots\text{H}^e$ apresenta uma distância maior de 2,1760 Å. Ao revés, o complexo III apresenta uma ligação de hidrogênio $\pi\cdots\text{H}^e$ T-shaped clássica, sendo que, neste caso, sua distância de 1,9893 Å a condecora como sendo a interação mais curta e até próxima do limiar da covalência, cujo valor de referência é sempre inferior a 2,0000 Å.⁶⁵ Tratam-se de ligações de hidrogênio direcionais dependentes da estrutura, mas especificamente no caso do complexo III, se tem o primeiro caso de uma ligação de hidrogênio $\pi\cdots\text{H}$ com um perfil de força de interação superior a sistemas intermoleculares similares do tipo π .^{14,16,66-68} É digno de nota considerarmos a possibilidade de uma das ligações

$\text{C}^b\cdots\text{H}^e$ e $\text{C}^c\cdots\text{H}^e$ serem formadas, embora seus respectivos valores de 2,078 e 2,050 Å sejam muito similares, mas são muito maiores do que a ligação $\pi\cdots\text{H}^e$ supracitada.

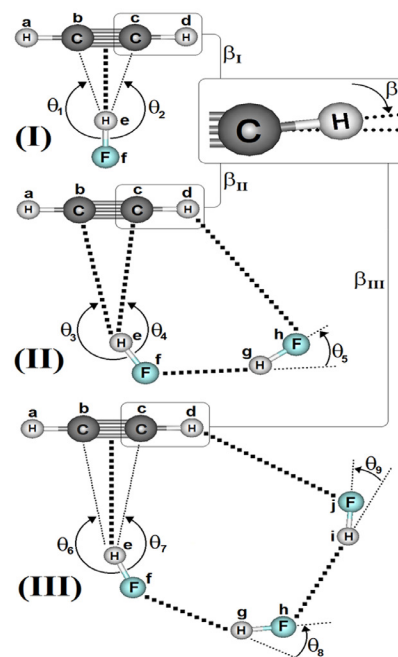


Figura 1. Geometrias otimizadas dos complexos $\text{C}_2\text{H}_2\cdots(\text{HF})$ (I), $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 2(\text{HF})$ (II) e $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 3(\text{HF})$ (III) determinadas ao nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p)

Concerente as ligações de hidrogênio $\text{F}\cdots\text{H}$ nos dímero (II) e trímero (III) do ácido fluorídrico,⁶⁹ a distância de 1,8313 Å em 2(HF) isolado (IV)⁶⁹ é drasticamente reduzida à 1,777 Å. Com relação às duas ligações de hidrogênio $\text{F}^i\cdots\text{H}^e$ e $\text{F}^h\cdots\text{H}^i$ em III, na verdade estas interações praticamente se equivalem na estrutura cíclica isolada de 3(HF),⁶⁹ em que cujos valores variando entre 1,7920 e 1,7990 Å estão em satisfatória concordância com o resultado de 1,7490 Å obtido por Asselin *et al.*,⁷⁰ que utilizaram cálculos em nível *coupled cluster* com base de Dunning CCSD(T)-F12/AVTZ.

Sabe-se que as variações nas distâncias de ligação e ângulos são reflexos da perturbação estrutural provocada pela força de interação.^{13,34,56,59} No acetileno, o pictograma em destaque na Figura 1 expõe o ângulo (β) formado pelo desalinhamento do átomo de hidrogênio em relação ao eixo internuclear $\text{C}\cdots$. A existência deste ângulo deve-se ao fato de que os átomos de carbono apresentam uma tendência de alteração em sua estrutura eletrônica, em particular na hibridização de sp para sp^2 . Conforme os valores de 0,61° para β_I no complexo I, além de 1,93 ($\text{H}^a\text{C}^b\text{C}^c$) e 1,46 ($\text{C}^b\text{C}^c\text{H}^d$) para β_{II} , bem como 1,75 ($\text{H}^a\text{C}^b\text{C}^c$) e 0,86 ($\text{C}^b\text{C}^c\text{H}^d$) para β_{III} , sendo estes dois últimos para os complexos II e III respectivamente, estes valores não apresentam relação direta com a distância da ligação de hidrogênio. O complexo I apresenta o mesmo valor de 164,36° para os ângulos θ_1 e θ_2 entre os átomos $\text{F}^i\text{H}^e\text{C}^c$ e $\text{F}^i\text{H}^e\text{C}^b$ devido a simetria T-shaped. Na estrutura II, os ângulos θ_3 e θ_4 se diferenciam entre os átomos $\text{F}^i\text{H}^e\text{C}^c$ e $\text{F}^i\text{H}^e\text{C}^b$, cujos valores são 179,6 e 147,8°, respectivamente. Poder-se-ia admitir que a menor inclinação de 147,8° justificasse a formação de ligação de hidrogênio $\text{C}^c\cdots\text{H}^e$, mas ao analisarmos a estrutura III percebe-se que, embora a mesma tendência em relação ao ângulo θ_7 e θ_8 formados entre os átomos $\text{F}^i\text{H}^e\text{C}^c$ e $\text{F}^i\text{H}^e\text{C}^b$ se mantenha, cujos respectivos valores são 157 e 169°, não se pode utilizá-los para validar a existência das interações $\text{C}^c\cdots\text{H}^e$ e $\text{C}^b\cdots\text{H}^e$ simplesmente pelo fato da ligação de hidrogênio $\pi\cdots\text{H}^e$ ser mais curta.

Tabela 1. Valores de ângulos (graus), distâncias (Å) das ligações σ e π (variações entre parênteses), e ligações de hidrogênio dos complexos $C_2H_2 \cdots (HF)$ (**I**), $C_2H_2 \cdots 2(HF)$ (**II**) e $C_2H_2 \cdots 3(HF)$ (**III**) obtidos de cálculos executados ao nível B3LYP/6-311++G(d,p)

Ligações e ângulos	Complexos de hidrogênio		
	I	II	III
r_{C-H}^a	1,0644 (0,0014)	1,0647 (0,0017)	1,0649 (0,0019)
r_{C-H}^d	1,0644 (0,0014)	1,0670 (0,0040)	1,0713 (0,0083)
r_{C-C}^c	1,2006 (0,0011)	1,2018 (0,0025)	1,2027 (0,0034)
r_{H-C}^f	0,9321 (0,0090)	0,9420 (0,0198)	0,9506 (0,0284)
r_{H-H}^g	—	0,9340 (0,0120)	0,9451 (0,0229)
r_{H-H}^i	—	—	0,9397 (0,0175)
$R_{\pi-H}$	2,1921	—	1,9893
R_{C-C}^e	2,2281	2,1050	2,0500
R_{C-H}^e	2,2281	2,1760	2,0780
R_{F-H}^g	—	1,7770	1,6508
R_{F-H}^d	—	2,5470	—
R_{F-H}^i	—	—	1,7012
R_{F-H}^j	—	—	2,1308
θ_1	164,36	—	—
θ_2	164,36	—	—
θ_3	—	179,60	—
θ_4	—	147,80	—
θ_5	—	155,84	—
θ_6	—	—	169,00
θ_7	—	—	157,00
θ_8	—	—	167,16
θ_9	—	—	109,46
β_I	179,39	—	—
β_{II}	—	178,54	—
β_{III}	—	—	179,14

Como vastamente estabelecido,⁷¹⁻⁷³ a variação na distância de ligação no doador de próton é, juntamente com seu deslocamento vibracional, uma das principais comprovações que um sistema intermolecular é formado.^{8-9,12,17,41} Foram observadas variações de distância nas ligações σ (H-F e C-H) e π (C=C), embora as mais proeminentes sejam no ácido fluorídrico. No acetileno, as variações nas distâncias de ligação estão na faixa de 0,0011 a 0,0083 Å, mas no ácido fluorídrico as variações são muito superiores e atingem valores de 0,0284 Å, neste caso, a ligação H^e-F^f no complexo **III**. Pelo fato da variação na distância de ligação do doador de próton refletir o perfil da força de interação,⁷⁴ o valor de 0,0284 Å para a ligação H^e-F^f está condicionado à ligação de hidrogênio mais curta, a $\pi \cdots H$ na estrutura tetramérica. Para os complexos **II** e **I**, as variações de 0,0198 e 0,009 Å correlacionam com ligações de hidrogênio com distâncias medianas e mais longas, ou seja, C^c \cdots H^e e $\pi \cdots H$, respectivamente. Comparando 2(HF) e 3(HF), observamos que a ligação H^e-F^h apresentou uma variação maior (0,0220 Å) no complexo **III** em relação a **II**, no qual o valor calculado foi de 0,0122 Å.

Modos vibracionais

Os modos vibracionais na região do espectro de infravermelho compõe uma das bases fidedignas para caracterização de um sistema intermolecular,^{72,74} principalmente aqueles formados por ligação de hidrogênio ou HBond (do inglês, *Hydrogen Bond*).⁷⁵ Acerca dos novos modos vibracionais ou também reconhecidos como frequências de estiramento de ligação de hidrogênio, estas se caracterizam por valores muito baixos no espectro infravermelho acompanhado por

baixas intensidades de absorção, legalmente, a depender da força de interação. Para os complexos **I**, **II** e **III** cujos modos vibracionais são organizados na Tabela 2, as frequências de estiramento demonstram uma total concordância com os valores de distância, conforme pode ser observado no gráfico ilustrado na Figura 2, o qual foi gerado a partir da Equação 1:

$$R_{HBond} = 568,6 \nu_{HBond} - 193,6, r^2 = 0,965 \quad (1)$$

Tabela 2. Valores das frequências de estiramento (ν em cm^{-1}) e intensidades de absorção (I em $km\ mol^{-1}$) dos novos modos vibracionais dos complexos $C_2H_2 \cdots (HF)$ (**I**), $C_2H_2 \cdots 2(HF)$ (**II**) e $C_2H_2 \cdots 3(HF)$ (**III**) obtidos de cálculos executados ao nível B3LYP/6-311++G(d,p)

Modos vibracionais	Complexos de hidrogênio		
	I	II	III
$\nu_{\pi-H}$	137,8	—	190,7
$I_{\pi-H}$	1,02	—	5,95
ν_{C-C}^e	—	181,5	—
I_{C-C}^e	—	3,6	—
ν_{F-H}^g	—	209,0	257,7
I_{F-H}^g	—	8,1	13,84
ν_{F-H}^d	—	70,2	—
I_{F-H}^d	—	7,9	—
ν_{F-H}^i	—	—	229,8
I_{F-H}^i	—	—	16,5
ν_{F-H}^j	—	—	127,6
I_{F-H}^j	—	—	8,7

Tem-se, novamente, que o complexo **III** formado por uma ligação $\pi \cdots H$ apresenta a maior frequência de estiramento e, também, a maior intensidade de absorção intermolecular. Há tempos que a literatura especializada dispõe de trabalhos que correlacionam a força de interação com os deslocamentos nas frequências de estiramento, especialmente dos doadores de prótons,⁷⁶ e em alguns casos nos quais o carbono atua como fonte de elétrons para formar ligações de hidrogênio.⁷⁷ Através dos valores listados na Tabela 3, na Figura 3 é traçado um gráfico entre os valores dos deslocamentos ($\Delta\nu$) nas frequências de estiramento versus as variações nas distâncias de ligação (Δr), cuja correlação é considerada bastante satisfatória devido ao coeficiente linear r^2 de 0,989:

$$\Delta\nu = -2,081 \Delta r + 26,4, r^2 = 0,989 \quad (2)$$

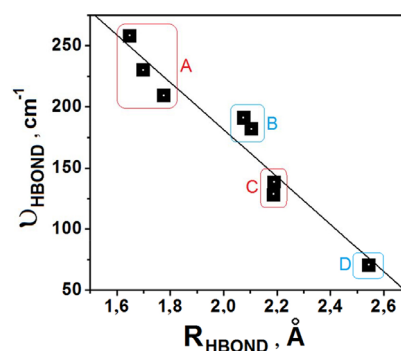


Figura 2. Relação entre os valores das frequências e distâncias das ligações de hidrogênio nos complexos $C_2H_2 \cdots (HF)$, $C_2H_2 \cdots 2(HF)$ e $C_2H_2 \cdots 3(HF)$

Como todas as distâncias de ligação sofrem aumento, sinergicamente as correspondentes frequências de estiramento são deslocadas para valores com menos energia no espectro de infravermelho, evento

este denominado de batocrômico ou *red-shift*.^{78,79} Na Figura 3 são diagramatizados quatro grupos, a saber: A = efeitos *red-shifts* nas ligações π e C–H do acetileno; B = ligações H–F (I), $\text{H}^e\text{--F}^f$ (II), $\text{H}^i\text{--F}^j$ (III) e C–H (III); C = ligações $\text{H}^e\text{--F}^h$ das estruturas II e III; e D que isoladamente representa o *red-shift* na ligação $\text{H}^e\text{--F}^f$ de III.

Tabela 3. Valores dos efeitos *red-shifts* ($\Delta\nu$ em cm^{-1}) e razões nas intensidades de absorção (I_c/I_m em $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$) nas ligações σ e π dos complexos $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots (\text{HF})$ (I), $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots 2(\text{HF})$ (II) e $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots 3(\text{HF})$ (III) obtidos de cálculos executados ao nível B3LYP/6-311++G(d,p)

Modos vibracionais	Complexos de hidrogênio		
	I	II	III
$\nu_{\text{C-Ha}}$	3512,3	3496,7	3348,1
$\Delta\nu_{\text{C-Ha}}$	-10,6	-26,2	-174,8
$I_{\text{C-Ha,c}}$	0,09	1,05	197
$I_{\text{C-Ha,c}}/I_{\text{C-Ha,m}}$	45,0	525	197
$\nu_{\text{C-Hd}}$	3512,3	3496,7	3348,1
$\Delta\nu_{\text{C-Hd}}$	-10,6	-26,2	-174,8
$I_{\text{C-Hd,c}}$	0,09	1,05	197
$I_{\text{C-Hd,c}}/I_{\text{C-Hd,m}}$	45,0	525	197
$\nu_{\text{C-Hc}}$	2056,4	2049,6	2042,8
$\Delta\nu_{\text{C-Hc}}$	-6,0	-12,8	-19,6
$I_{\text{C-Hc,c}}$	1,2	1,88	5,28
$I_{\text{C-Hc,c}}/I_{\text{C-Hc,m}}$	240,0	376	5,28
$\nu_{\text{H-e-f}}$	—	3658,2	3489,5
$\Delta\nu_{\text{H-e-f}}$	—	-437,8	-606,5
$I_{\text{H-e-f,c}}$	—	945,7	940,9
$I_{\text{H-e-f,c}}/I_{\text{H-e-f,m}}$	—	7,3	7,2
$\nu_{\text{H-g-h}}$	—	3850,0	3654,6
$\Delta\nu_{\text{H-g-h}}$	—	-246,0	-441,4
$I_{\text{H-g-h,c}}$	—	500,3	888,9
$I_{\text{H-g-h,c}}/I_{\text{H-g-h,m}}$	—	3,84	6,8
$\nu_{\text{H-i-j}}$	—	—	3765,0
$\Delta\nu_{\text{H-i-j}}$	—	—	-331,0
$I_{\text{H-i-j,c}}$	—	—	623
$I_{\text{H-i-j,c}}/I_{\text{H-i-j,m}}$	—	—	4,8

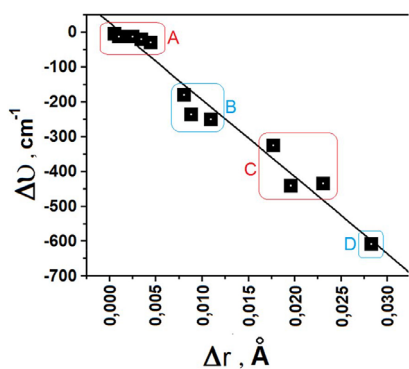


Figura 3. Relação entre os valores das variações nas frequências e distâncias de ligação nos complexos $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots (\text{HF})$, $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots 2(\text{HF})$ e $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots 3(\text{HF})$

Notadamente, o maior valor *red-shift* de $-606,5 \text{ cm}^{-1}$ no complexo III manifesta-se exatamente na ligação $\text{H}^e\text{--F}^f$ cuja região doadora de carga é a ligação π do acetileno, que, por sua vez, é a distância intermolecular mais curta. Uma característica também marcante dos efeitos *red-shifts* é a alteração na intensidade de absorção, a qual, em geral, aumenta drasticamente quando ocorre a formação do complexo de hidrogênio.^{19,34,41} Conforme os valores de $I_{\text{HF,c}}/I_{\text{HF,m}}$ que relaciona

as intensidades do complexo ($I_{\text{HF,c}}$) em relação ao monômero ($I_{\text{HF,m}}$), trata-se de um efeito hipercrômico em que há aumento na intensidade de absorção. Para o *red-shift* de $-606,5 \text{ cm}^{-1}$, a hipercrômica $I_{\text{HF,c}}/I_{\text{HF,m}}$ fornecer um valor de 7,2 que é muito próximo de 6,8 para o oscilador $\text{H}^e\text{--F}^h$ cujo *red-shift* é $-441,4 \text{ cm}^{-1}$. Embora nem sempre possa ser estabelecida uma relação direta entre a magnitude dos efeitos *red-shifts* e a mudança hipercrômica, é por meio desta que a formação do complexo de hidrogênio torna-se melhor observável no espectro de infravermelho.

Transferência de carga e energia de interação

Os valores das transferências de carga computadas pelos métodos ChelpG e NBO são listados na Tabela 4.

Tabela 4. Transferência de cargas δQ (unidades eletrônicas, u.e.) obtidas de cálculos ChelpG (NBO em parênteses). Valores das energias das ligações de hidrogênio (ΔE e ΔE^c em kJ mol^{-1}) com as correções ΔZPE e BSSE (valores em kJ mol^{-1}), e energias de interação NBO (E^{NBO} em kJ mol^{-1}) dos complexos $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots (\text{HF})$ (I), $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots 2(\text{HF})$ (II) e $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots 3(\text{HF})$ (III)

Parâmetros	Complexos de hidrogênio		
	I	II	III
δQ_{Ha}	0,019 (0,015)	0,016 (0,017)	-0,041 (0,019)
δQ_{Cb}	0,020 (0,001)	0,031 (-0,024)	0,159 (-0,034)
δQ_{Cc}	0,020 (0,001)	0,014 (-0,005)	-0,167 (0,002)
δQ_{Hd}	0,019 (0,015)	0,043 (0,036)	0,173 (0,045)
δQ_{He}	-0,068 (0,009)	-0,101 (0,025)	-0,104 (0,030)
δQ_{Ff}	-0,011 (-0,023)	0,039 (-0,031)	0,082 (-0,036)
δQ_{Hg}	—	-0,016 (0,016)	-0,082 (0,028)
δQ_{Fh}	—	-0,027 (-0,034)	0,040 (-0,034)
δQ_{Hi}	—	—	0,025 (0,020)
δQ_{Hj}	—	—	-0,086 (-0,040)
ΔE	-17,84	-48,87	-92,32
ΔZPE	13,69	19,04	28,32
BSSE	1,27	3,36	6,99
ΔE^c	-2,88	-48,87	-57,01
$E^{\text{NBO}}_{\pi \cdots \text{H-F}}$	23,64	—	55,56
$E^{\text{NBO}}_{\text{C}^c \cdots \text{H}^e \text{--F}^f}$	—	37,86	—
$E^{\text{NBO}}_{\text{F}^f \cdots \text{H}^g \text{--F}^h}$	—	41,38	70,20
$E^{\text{NBO}}_{\text{H}^h \cdots \text{H}^d \text{--C}^c}$	—	1,67	—
$E^{\text{NBO}}_{\text{H}^h \cdots \text{H}^i \text{--F}^j}$	—	—	57,95
$E^{\text{NBO}}_{\text{F}^j \cdots \text{H}^d \text{--C}^c}$	—	—	14,40

Em I, ambos ChelpG e NBO fornecem um portfólio condizente com a teoria da ligação de hidrogênio,^{14,41} em que os átomos de carbono em torno da ligação π apresentam diminuição de carga ou perda eletrônica. Entretanto, a molécula de $\text{H}^e\text{--F}^f$ tem valores negativos de $-0,068$ e $-0,011$ u.e. para o hidrogênio e flúor, respectivamente, indicando aumento de carga a qual proveio da ligação π . Por outro lado, os valores NBO falham nesta concepção, visto que o hidrogênio apresentou balanço de carga positivo, cujo valor é 0,009 u.e. Nas estruturas subsequentes, as cargas ChelpG mostram-se muito superiores às NBO. Em II, os átomos de carbono do acetileno apresentam diminuição de carga (0,031 e 0,014 u.e.), intercedido pelos aumentos de $-0,101$ e $-0,016$ u.e. nos hidrogênios H^e e H^g da subparte do dímero 2(HF). Embora o valor de 0,039 u.e. aponte para uma transferência de carga do átomo de flúor F^f para a molécula $\text{H}^e\text{--F}^h$, o valor de $-0,027$ u.e. de F^h não condiz com a expectativa de formação da ligação de hidrogênio $\text{F}^h \cdots \text{H}^d$. Com relação aos resultados NBO, estes traduzem um comportamento totalmente anômalo e contraditório, como, por exemplo, carbonos com aumento de carga ($-0,024$ e $-0,005$ u.e.),

hidrogênios (0,025 e 0,016 u.e.) e flúor (-0,031 e -0,034 u.e.) com diminuição e aumento de carga, respectivamente. Com relação ao tetrâmero, a descrição do perfil de transferência de carga via algoritmo ChelpG é precisa nos átomos de hidrogênio H^c e H^g, cujas variações são -0,104 e -0,082 u.e., bem como nos átomos de flúor F^f e F^h, em que, nestes se contabilizou diminuição de carga devido aos resultados de 0,082 e 0,040 u.e., respectivamente. Ao restante da estrutura, entretanto, as cargas ChelpG mostram-se ineficientes, bem como a NBO.

É bem estabelecido na literatura especializada que o fortalecimento das interações intermoleculares esteja sensivelmente aliada com o número e a distribuição de energia.⁸⁰ Rotineiramente, a energia de interação é calculada com base na aproximação da supermolécula⁸¹ no caso do sistema **I**, mas para os complexos **II** e **III**, a quantificação das contribuições não cooperativas das subpartes 2(HF) e 3(HF) privam a utilização deste argumento. Diante de tal entrave, a força de interação de cada ligação de hidrogênio fica restrita em partes a energia dos orbitais NBO.⁸²

$$E_{Y(A) \rightarrow \sigma^*(B)}^{NBO} = -2 \frac{\langle Y(A) | F | \sigma^*(B) \rangle^2}{[\epsilon_{Y(A)} - \epsilon_{\sigma^*(B)}]} \quad (3)$$

em que -2 indica a ocupação (2 elétrons) no orbital doador, $|F\rangle$ é a matriz de Fock, $\epsilon_{Y(A)} - \epsilon_{\sigma^*(B)}$ corresponde a diferença de energia entre os orbitais,⁸³ A e B representam os pares de elétrons (LP, do inglês *Lone Pair*) do flúor ou a ligação π do acetileno e o orbital antiligante das ligações σ (BD*(1)) F-H e C-H do doador de próton (HF ou HCCH), respectivamente.

Pelo fato de independer das energias das espécies isoladas, a energia de estabilização determinada pela Equação (3) é bastante utilizada em estudos de ligações de hidrogênio intramoleculares.^{84,85} Para os complexos **I**, **II** e **III**, cujos valores são listados na Tabela 4, a energia de 55,56 kJ mol⁻¹ da ligação de hidrogênio $\pi \cdots H$ confirma a maior estabilização desta frente ao complexo **I** assim como em relação a C^c...H^e, a qual era até então considerada como sendo a interação preferencial no átomo de carbono ao invés da ligação π . Outrossim, comprova-se claramente que há um fortalecimento nas ligações de hidrogênio entre as unidades de ácido fluorídrico, em particular os resultados de 41,38 e 70,20 kJ mol⁻¹ para F^f...H^g-F^h nos complexos **II** e **III**, respectivamente.

Topologia QTAIM

No uso de suas atribuições delineadas na mecânica quântica,⁸⁶ a QTAIM tem sido considerada uma das visões mais modernas acerca da ligação química,⁸⁷ bem como na extensão a outros sistemas e questões relacionadas a estrutura eletrônica em geral.⁸⁸ Para as ligações σ e π , os valores apresentados na Tabela 5 reforçam que, embora estas apresentem perfil de interação de camada aberta devido aos valores negativos do Laplaciano, as maiores variações de densidade eletrônica são observadas nas ligações H-F. Estas variações são, na verdade, reduções de concentrações de carga, aspecto este totalmente condizente com os aumentos nas distâncias de ligação e efeitos *red-shifts* supracitados. Contudo, a força covalente destas ligações se mantém, como pode ser constatado na relação -G/U, a qual relaciona as contribuições das energias cinéticas e potenciais de densidade eletrônica. Os valores de -G/U refletem um caráter totalmente covalente pois estão compreendidos abaixo do limite de 0,5.^{14,47} Conforme destacado anteriormente, estes e todos os demais parâmetros topológicos são obtidos mediante localização de BCPs internucleares, com BP de fluxo de carga e, para os complexos **I**, **II** e **III**, a Figura 4 fornece a visualização da topologia QTAIM com caracterização de todas as ligações químicas, inclusive as ligações de hidrogênio. Para os complexos **I** e **III**, os BPs caracterizam as ligações $\pi \cdots H^c$, ao passo que para **II** a ligação de hidrogênio é direcionada ao carbono como receptor de próton. Reiterando o perfil de força de interação mediante os valores apresentados na Tabela 6, mesmo que o complexo **III** seja formado por uma ligação de hidrogênio $\pi \cdots H$, a densidade eletrônica de 0,027 e.a.₀⁻³ é superior aos valores de 0,023 (**II**) e 0,018 e.a.₀⁻³ (**I**). Pelos valores positivos do Laplaciano, as ligações de hidrogênio $\pi \cdots H$ e C^c...H^e são interações de camada fechada, embora o valor de 1,066 determinado pela razão -G/U tendência o complexo **III** para uma ligação de hidrogênio $\pi \cdots H$ com força no limiar do caráter covalente. Tal condição foi atingida pelas ligações F^f...H^g e F^h...Hⁱ na estrutura **III**, em cujos valores de -G/U são 0,975 e 0,971, respectivamente.

Através dos valores da Tabela 7, em outras ligações de hidrogênio, como por exemplo a F^f...H^g (**II**), esta apresenta um valor de 1,037 para a razão -G/U, sendo, portanto, também uma tendência para a covalência. Todavia, não havendo premissa de cooperatividade pelas energias de interação determinadas pela NBO no que concerne à relação -G/U, o complexo **II** apresenta-se como uma

Tabela 5. Parâmetros QTAIM dos complexos C₂H₂...3(HF) (**I**), C₂H₂...2(HF) (**II**) e C₂H₂...3(HF) (**III**)

Complexos	Parâmetros	BPCs					
		C ^b -H ^a	C ^c -H ^d	C ^b ≡C ^c	H ^e -F ^f	H ^g -F ^h	H ⁱ -F ⁱ
I	ρ	0,288 (0,000)	0,288 (0,000)	0,411 (0,000)	0,355 (-0,014)	— (—)	— (—)
	$\nabla^2\rho$	-1,049 (-0,0005)	-1,049 (-0,0005)	-1,237 (0,004)	-2,647 (0,153)	— (—)	— (—)
	U	-0,326 (0,002)	-0,326 (0,002)	-0,876 (0,002)	-0,829 (0,038)	— (—)	— (—)
	G	0,031 (-0,002)	0,031 (-0,002)	0,283 (-0,001)	0,084 (0,001)	— (—)	— (—)
	-G/U	0,095 (-0,005)	0,095 (-0,005)	0,323 (0,000)	0,101 (0,005)	— (—)	— (—)
II	ρ	0,287 (-0,001)	0,287 (-0,001)	0,411 (0,000)	0,339 (-0,030)	0,349 (-0,020)	— (—)
	$\nabla^2\rho$	-1,046 (-0,002)	-1,055 (0,004)	-1,237 (0,004)	-2,511 (0,289)	-2,644 (0,156)	— (—)
	U	-0,325 (0,003)	-0,322 (0,006)	-0,873 (0,005)	-0,788 (0,079)	-0,820 (0,047)	— (—)
	G	0,032 (-0,0001)	0,029 (-0,004)	0,282 (-0,002)	0,080 (-0,003)	0,079 (-0,004)	— (—)
	-G/U	0,098 (-0,002)	0,090 (-0,01)	0,323 (0,000)	0,101 (0,005)	0,096 (0,000)	— (—)
III	ρ	0,287 (-0,001)	0,285 (-0,003)	0,410 (-0,001)	0,327 (-0,042)	0,334 (-0,035)	0,342 (-0,027)
	$\nabla^2\rho$	-1,046 (-0,002)	-1,053 (-0,009)	-1,241 (0,000)	-2,387 (0,413)	-2,501 (0,299)	-2,571 (0,229)
	U	-0,325 (0,003)	-0,319 (0,009)	-0,871 (0,007)	-0,756 (0,111)	-0,779 (0,088)	-0,800 (0,067)
	G	0,031 (-0,002)	0,027 (-0,006)	0,280 (-0,004)	0,079 (-0,004)	0,077 (-0,006)	0,078 (-0,005)
	-G/U	0,095 (-0,005)	0,084 (-0,001)	0,321 (-0,002)	0,104 (0,008)	0,098 (0,008)	0,097 (0,001)

* Valores de ρ e $\nabla^2\rho$ são dados em e.a.₀⁻³ e e.a.₀⁻⁵, respectivamente. * Valores de G e U são dados em unidades eletrônicas (u.e.). * Variações em parênteses.

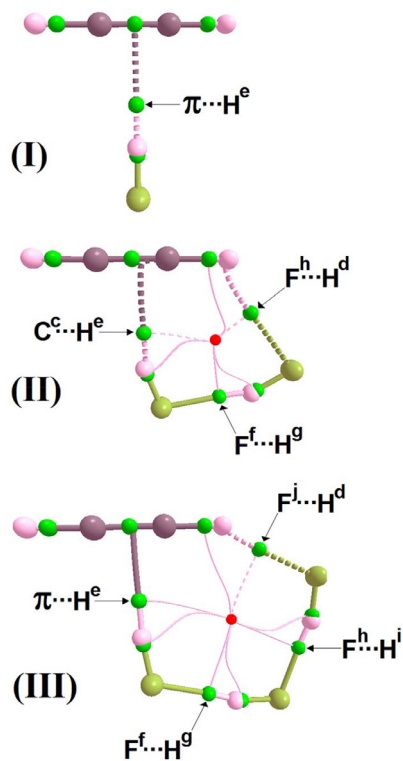


Figura 4. BCP e BP das ligações químicas e visualização das ligações de hidrogênio nos complexos $\text{C}_2\text{H}_2\cdots(\text{HF})$ (I), $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 2(\text{HF})$ (II) e $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 3(\text{HF})$ (III)

Tabela 6. Parâmetros QTAIM dos complexos $\text{C}_2\text{H}_2\cdots(\text{HF})$ (I), $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 2(\text{HF})$ (II) e $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 3(\text{HF})$ (III)

Ligações de hidrogênio	Complexos de hidrogênio		
	I	II	III
$\pi\cdots\text{H}_p^e$	0,018	—	0,027
$\pi\cdots\text{H}_{\nabla 2p}^e$	0,054	—	0,065
$\pi\cdots\text{H}_U^e$	-0,008	—	-0,015
$\pi\cdots\text{H}_G^e$	0,010	—	0,016
$\pi\cdots\text{H}_{G/U}^e$	1,250	—	1,066
$\text{C}^c\cdots\text{H}_p^e$	—	0,023	—
$\text{C}^c\cdots\text{H}_{\nabla 2p}^e$	—	0,062	—
$\text{C}^c\cdots\text{H}_U^e$	—	-0,012	—
$\text{C}^c\cdots\text{H}_G^e$	—	0,014	—
$\text{C}^c\cdots\text{H}_{G/U}^e$	—	1,166	—

* Valores de ρ e $\nabla^2\rho$ são dados em e.a._0^{-3} e e.a._0^{-5} , respectivamente.

* Valores de G e U são dados em unidades eletrônicas (u.e.).

estrutura intramolecular covalente, apesar do valor positivo de 0,040 e.a._0^{-5} do Laplaciano apontar $\text{F}^f\cdots\text{H}^g$ como interação de camada fechada. Igualmente, as ligações de hidrogênio $\text{F}^h\cdots\text{H}^d$ e $\text{F}^i\cdots\text{H}^d$ nos complexos II e III, respectivamente, são formadas com quantidades mínimas de densidade eletrônica, particularmente o valor de 0,007 e.a._0^{-3} em II, mas que as razões $-G/U$ de 1,200 e 1,250 testificam que tratam-se de interações de camada fechada essencialmente não covalentes. Entrementes, a aclamação pelos parâmetros QTAIM para caracterização de ligações de hidrogênio direcionais,^{62,64,67} no caso dos complexos I, II e III estudados neste trabalho, observa-se uma relação discutível com as contribuições dos termos de energia⁸⁷ que munem a força de interação. Recentemente, Hill e Legon⁸⁹ investigaram uma série de sistemas intermoleculares formados por ligações de hidrogênio com distintos direcionamentos e inclinações em suas padronizações, e foi mostrado que as contribuições dos termos de energia eletrônica são flexíveis mediante certa estrutura

intermolecular. Em outras palavras, e enfatizando o atual trabalho, há uma dependência unívoca da estrutura para com a formação do tipo e também da força de interação intermolecular.

Tabela 7. Parâmetros QTAIM dos complexos $\text{C}_2\text{H}_2\cdots(\text{HF})$ (I), $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 2(\text{HF})$ (II) e $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 3(\text{HF})$ (III)

Ligações de hidrogênio	Complexos de hidrogênio	
	II	III
$\text{F}^f\cdots\text{H}_p^e$	0,029	0,039
$\text{F}^f\cdots\text{H}_{\nabla 2p}^e$	0,119	0,154
$\text{F}^f\cdots\text{H}_U^e$	-0,027	-0,040
$\text{F}^f\cdots\text{H}_G^e$	0,040	0,039
$\text{F}^f\cdots\text{H}_{G/U}^e$	1,037	0,975
$\text{F}^h\cdots\text{H}_p^d$	0,007	—
$\text{F}^h\cdots\text{H}_{\nabla 2p}^d$	0,026	—
$\text{F}^h\cdots\text{H}_U^d$	-0,004	—
$\text{F}^h\cdots\text{H}_G^d$	0,005	—
$\text{F}^h\cdots\text{H}_{G/U}^d$	1,250	—
$\text{F}^i\cdots\text{H}_p^d$	—	0,035
$\text{F}^i\cdots\text{H}_{\nabla 2p}^d$	—	0,140
$\text{F}^i\cdots\text{H}_U^d$	—	-0,035
$\text{F}^i\cdots\text{H}_G^d$	—	0,034
$\text{F}^i\cdots\text{H}_{G/U}^d$	—	0,971
$\text{F}^j\cdots\text{H}_p^d$	—	0,013
$\text{F}^j\cdots\text{H}_{\nabla 2p}^d$	—	0,056
$\text{F}^j\cdots\text{H}_U^d$	—	-0,010
$\text{F}^j\cdots\text{H}_G^d$	—	0,012
$\text{F}^j\cdots\text{H}_{G/U}^d$	—	1,200

* Valores de ρ e $\nabla^2\rho$ são dados em e.a._0^{-3} e e.a._0^{-5} , respectivamente.

* Valores de G e U são dados em unidades eletrônicas (u.e.).

CONCLUSÕES

Este estudo teórico das ligações de hidrogênio $\pi\cdots\text{H}$, $\text{C}\cdots\text{H}$ e $\text{F}\cdots\text{H}$ nos complexos $\text{C}_2\text{H}_2\cdots(\text{HF})$, $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 2(\text{HF})$ e $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 3(\text{HF})$ revelou uma dependência da estrutura intermolecular não apenas para o perfil da interação, mas também para a força de interação. Demonstrou-se uma fortificação das ligações de hidrogênio $\text{F}\cdots\text{H}$ com caráter parcialmente covalente na estrutura tetramérica, na qual também se observou uma tendência da ligação de $\pi\cdots\text{H}$ apresentar esta mesma propriedade. Nesta e no dímero, embora a nuvem eletrônica π seja a fonte eletrônica receptora de prótons, as ligações $\text{C}\equiv\text{C}$ e $\text{C}-\text{H}$ do acetileno não sofreram mudanças significativas. Ao oposto, as ligações $\text{H}-\text{F}$ foram seriamente afetadas tanto estruturalmente como no ponto de vista vibracional, em que se teve a identificação de efeitos *red-shifts* superiores a -600 cm^{-1} . Em termos de transferência de carga, o algoritmo ChelpG mostrou-se mais eficiente frente aos resultados NBO, pelo qual também foram computados as energias de interação. Consenso de que a cooperatividade nas estruturas triméricas e tetraméricas sejam imensuráveis, novamente, as ligações de hidrogênio $\text{F}\cdots\text{H}$ apresentaram as maiores energias de interação NBO. A QTAIM caracterizou e diferenciou as ligações de hidrogênio nos complexos $\text{C}_2\text{H}_2\cdots(\text{HF})$ e $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 3(\text{HF})$ como sendo $\pi\cdots\text{H}$, enquanto para $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 2(\text{HF})$ observa-se a $\text{C}\cdots\text{H}$. Este panorama atesta que o tipo de ligação de hidrogênio formada não é função da força de interação, mas seguramente depende da estrutura intermolecular.

AGRADECIMENTOS

CAPES, CNPq, UFBA e FAPESB.

REFERÊNCIAS

- Desiraju, G. R.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 52.
- Pimentel, G. C.; McClellan, A. L.; *The Hydrogen Bond*, Freeman, W. H., San Francisco, **1960**.
- Pauling, L.; *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press: Ithaca, **1939**.
- Steiner, T.; Saenger, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4540.
- Oliveira, B. G.; Lima, M. C. A.; Pitta, I. R.; Galdino, S. L.; Hernandez, M. Z.; *J. Mol. Model.* **2010**, *16*, 119.
- Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1167.
- Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; Hernandez, M. Z.; Cavalcante, K. R.; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2007**, *802*, 91.
- Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *Spectrochim. Acta A* **2007**, *68*, 626.
- Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; *J. Mol. Model.* **2012**, *18*, 2845.
- Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *J. Mol. Model.* **2011**, *17*, 2847.
- Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; *Spectrochim. Acta A* **2010**, *75*, 563.
- Zabardasti, A.; Goudarziafshar, H.; Salehnassaj, M.; Oliveira, B. G.; *J. Mol. Model.* **2014**, *20*, 2043.
- Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *J. Mol. Model.* **2009**, *15*, 123.
- Oliveira, B. G.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 37.
- Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Pereira, F. S.; Lima, E. F.; Silva, W. L. V.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1673.
- Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Lima, E. F.; Silva, W. L. V.; Ramos, M. N.; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2006**, *775*, 39.
- Oliveira, B. G.; Zabardasti, A.; Goudarziafshar, H.; Salehnassaj, M.; *J. Mol. Model.* **2015**, *21*, 77.
- Oliveira, B. G.; *J. Theor. Comput. Chem.* **2014**, *13*, 1450060.
- Oliveira, B. G.; *Struct. Chem.* **2014**, *25*, 745.
- Rozenberg, M.; *RSC Adv.* **2014**, *4*, 26928.
- Singh, R. N.; Kumar, A.; Tiwari, R. K.; Rawat, P.; *Spectrochim. Acta A* **2013**, *113*, 378.
- Fuster, F.; Grabowski, S. J.; *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 10078.
- Li, L.; Wu, C.; Wang, Z.; Zhao, L.; Li, Z.; Sun, C.; Sun, T.; *Spectrochim. Acta A* **2015**, *136*, 338.
- Zhu, H.; Huang, B.; Li, J.; Jiang, Z.; Wang, B.; Wang, Z.; Zhang, R. -Q.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 20361.
- Duvoisin Jr., S.; Lima, I. C. V.; Kuhnen, C. A.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 1595.
- Barbiellini, B.; Shukla, A.; *Phys. Rev.* **2002**, *66*, 235101.
- Churakov, S. V.; *Cem. Conc. Res.* **2008**, *38*, 1359.
- Cohen, A. J.; Mori-Sánchez, P.; Yang, W.; *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 289.
- van Mourik, T.; Bühl, M.; Gaigeot, M. - P.; *Philos. Trans. R. Soc., A* **2014**, *372*, 20120488.
- Jones, R. O.; *Rev. Mod. Phys.* **2015**, *87*, 897.
- Srivastava, A.; Mishra, R.; Kumar, S.; Dev, K.; Tandon, P.; Maurya, R.; *J. Mol. Struct.* **2015**, *1084*, 55.
- Nazarparvar, E.; Zahedi, M.; Klein, E.; *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 10093.
- Varfolomeeva, V. V.; Terentev, A. V.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 24282.
- Oliveira, B. G.; Vasconcellos, M. L. A. A.; *Struct. Chem.* **2009**, *20*, 897.
- Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *J. Mol. Model.* **2009**, *15*, 421.
- Albuquerque, A. R.; Santos, I. M. G.; Sambrano, J. R.; *Quim. Nova* **2014**, *37*, 1318.
- Manfrini, R. M.; Teixeira, F. R.; Piló-Veloso, D.; Alcântara, A. F. C.; Nelson, D. L.; Siqueira, E. P.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 1294.
- Marana, N. L.; Sambrano, J. R.; Souza, A. R.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 810.
- Feng, G. -R.; Qi, T. -Y.; Shi, W. -J.; Guo, Y. -X.; Zhang, Y. -J.; Guo, J.; Kang, L. -X.; *J. Mol. Model.* **2014**, *20*, 2154.
- DiLabio, G. A.; Johnson, E. R.; Otero-de-la-Roza, A.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 12821.
- Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1678.
- Guadagnini, P. H.; Bruns, R. E.; *Quim. Nova* **1996**, *19*, 148.
- Dupradeau, F. -Y.; Pigache, A.; Zaffran, T.; Savineau, C.; Lelong, R.; Grivel, N.; Lelong, D.; Rosanski, W.; Cieplak, P.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 7821.
- Glendening, E. D.; Landis, C. R.; Weinhold, F.; *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 1.
- Weinhold, F.; Klein, R. A.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11214.
- Frenking, G.; Caramori, G. F.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2596.
- Zhang, J.; Chen, P.; Yuan, B.; Ji, W.; Cheng, Z.; Qiu, X.; *Science* **2013**, *342*, 611.
- Martin, T. W.; Derewenda, Z. S.; *Nat. Struct. Mol. Biol.* **1999**, *6*, 403.
- Grabowski, S. J.; *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2597.
- Bader, R. F. W.; *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, **1994**.
- Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 2002.
- Altaner, C. M.; Thomas, L. H.; Fernandes, A. N.; Jarvis, M. C.; *Biomacromolecules* **2014**, *15*, 791.
- Bader, R. F. W.; *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
- Oliveira, B. G.; Leite, L. F. C. C.; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2009**, *915*, 38.
- Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; *Monatsh. Chem.* **2011**, *142*, 861.
- Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 1155.
- Oliveira, B. G.; Vasconcellos, M. L. V. A. A.; *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 1142.
- Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Silva, J. J.; Ramos, M. N.; *Struct. Chem.* **2010**, *21*, 221.
- Gaussian 03, Revision B.04*, 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.; 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., Pittsburgh PA, 2003.
- van Duijneveldt, F. B.; van Duijneveldt-van de Rijdt, J. G. C. M.; van Lenthe, J. H.; *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1873.
- Boys, S. F.; Bernardi, F.; *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- AIM2000 1.0 designed by F. Biegler-König, University of Applied Sciences, Bielefeld, Germany.
- Keith, T. A.; AIMAll Version 11.05.16, **2011**.
- Rozas, I.; Alkorta, I.; Elguero, J.; *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9457.
- Szatyłowicz, H.; *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, *21*, 897.
- Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2009**, *908*, 79.
- Santos, I. T. O.; Rego, D. G.; Oliveira, B. G.; *Quim. Nova* **2014**, *37*, 624.

68. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2010**, *944*, 168.
69. Figura 1S do Material Suplementar.
70. Asselin, P.; Soulard, P.; Madebène, B.; Goubet, M.; Huet, T. R.; Georges, R.; Pirali, O.; Roy, P.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4797.
71. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2010**, *944*, 168.
72. Oliveira, B. G.; *Spectrochim. Acta A* **2014**, *124*, 208.
73. Oliveira, B. G.; *Chem. Phys.* **2014**, *443*, 67.
74. Q. Pordeus, R. Q.; Rego, D. G.; Oliveira, B. G.; *Spectrochim. Acta A* **2015**, *145*, 580.
75. Meot-Ner (Mautner), M.; *Chem. Rev.* **2012**, *112*, PR22.
76. Hobza, P.; Havlas, Z.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4253.
77. Compaaan, K.; Vergenz, R.; Von Rague Schleyer, P.; Arreguin, I.; *Int. J. Quantum Chem.* **2008**, *108*, 2914.
78. Oliveira, B. G.; Ramos, M. N.; *Int. J. Quantum Chem.* **2010**, *110*, 307.
79. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Leite, E. S.; Ramos, M. N.; *Int. J. Quantum Chem.* **2011**, *111*, 111.
80. Sigala, P. A.; Ruben, E. A.; Liu, C. W.; Piccoli, P. M. B.; Hohenstein, E. G.; Martínez, T. J.; Schultz, A. J.; Herschlag, D.; *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5730.
81. Ilnicka, A.; Sadlej, J.; *Struct. Chem.* **2012**, *23*, 1332.
82. Phipps, M. J. S.; Fox, T.; Tautermann, C. D.; Skylaris, C. K.; *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3177.
83. Oliveira, B. G.; Bueno, M. A.; *Quim. Nova* **2015**, *38*, 1.
84. Grabowski, S. J.; *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 12789.
85. Martínez-Cifuentes, M.; Weiss-López, B. E.; Santos, L. S.; Araya-Maturana, R.; *Molecules* **2014**, *19*, 9354.
86. Pilmé, J.; Renault, E.; Bassal, F.; Amaouch, M.; Montavon, G.; Galland, N.; *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 4830.
87. Hilal, R.; Aziz, S. G.; Alyoubi, A. O.; Elrobya, S.; *Proc. Comput. Sci.* **2015**, *51*, 1872.
88. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 2002.
89. Hill, J. G.; Legon, A. C.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 858.