

## O PARADIGMA DA ESTRUTURA DO DOADOR DE PRÓTON NA FORMAÇÃO DE LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO: COMPLEXO $C_2H_2 \cdots 6(HF)$

Denize S. Silva<sup>a</sup> e Boaz G. Oliveira<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Santa Cruz, 45662-900 Ilhéus – BA, Brasil

<sup>b</sup>Instituto de Ciências Ambientais e Desenvolvimento Sustentável, Universidade Federal da Bahia, 47801-100 Barreiras – BA, Brasil

Recebido em 25/02/2016; aceito em 11/05/2016; publicado na web em 15/07/2016

THE PARADIGM OF PROTON DONOR STRUCTURE ON HYDROGEN BOND FORMATION:  $C_2H_2 \cdots 6(HF)$  COMPLEX. The DFT, QTAIM, NBO and ChelpG methods were used in a theoretical study of structural parameters, vibration stretch modes and absorption intensities, electronic properties, molecular orbital analyses and molecular topography of the heptamer  $C_2H_2 \cdots 6(HF)$  complex. One of the great aims concerns to the studying of the proton donor structure, which is considered as two 3(HF) cyclic moieties. The structures of the HF trimer interact with acetylene in an opened configuration because the energies of the F...HF hydrogen bonds are enhanced from 34.45 to 58.43 as well as 61.48 kJ.mol<sup>-1</sup>. Moreover, instead of the unusual  $\pi \cdots H$  hydrogen bonds formed on the middle of the  $\pi$  bond of acetylene, the more uncommon C...H contact was certified. The red-shifts on the stretch frequencies of HF bonds were evaluated aiming to unveil the covalent character in the F...HF hydrogen bonds.

Keywords: hydrogen bonds; infrared; QTAIM; NBO.

### INTRODUÇÃO

A estrutura intermolecular de sistemas estabilizados por interações entre centros doadores e receptores de densidade eletrônica, sempre foi um dos aspectos cruciais na elucidação dos processos químicos,<sup>1</sup> como por exemplo, nas reações entre ácidos e bases.<sup>2</sup> É bastante difundido que a força de interação entre estas duas espécies é governada pela interação eletrônica entre o orbital HOMO (base) e o orbital LUMO (ácido).<sup>3</sup> Historicamente no cerne do “Átomo e a Molécula”,<sup>4</sup> é digno de nota enfatizar que atualmente se comemora o centenário da teoria da ligação química de Lewis, em que, credita-se grande distinção à ligação de hidrogênio pelo fato dos fenômenos intrínsecos desta interação estarem diretamente correlacionados a interações e reações entre ácidos e bases.<sup>5</sup> É fato que, ligações de hidrogênio do tipo Y...H–X observadas a teoria de Pauling, Y e X devem apresentar eletronegatividades maiores que a do hidrogênio, dando a esse elemento a função de mediador intermolecular.<sup>6</sup> Considerando a fonte de densidade eletrônica como sendo os pares de elétrons interagindo com um único tipo de ácido monoprótico, a força da ligação de hidrogênio apresenta a seguinte ordem para Y: Y = N > Y = O > Y = S (N > O > S).<sup>7-10</sup>

Entretanto, sabe-se que a densidade eletrônica é uma propriedade cooperativa,<sup>11</sup> e centros incipientes de elétrons também podem interagir com espécies ácidas, em outras palavras as nuvens eletrônicas das ligações  $\pi$  de hidrocarboneto.<sup>12-14</sup> Neste contexto, foi demonstrado que o acetileno e anteriormente o etileno possuem a capacidade de interagir com ácido fluorídrico e formarem complexos de hidrogênio  $C_2H_2 \cdots 6(HF)$  e  $C_2H_4 \cdots 6(HF)$ . Alkorta *et al*<sup>15</sup> denominaram de ligações de hidrogênio  $\pi \cdots H$  não usuais, que ocorrem quando o hidrogênio interage exatamente no centro da ligação  $\pi$ , proporcionando ao complexo uma estrutura em forma de “T”.<sup>12,16</sup> É importante também notar que ligações de hidrogênio  $\pi \cdots H$  apresentam energias de interação bem inferiores as N...H, O...H e S...H já mencionadas,<sup>17-18</sup> mas no entanto, recentemente alguns estudos têm sido feitos com o propósito de definir o poder eletrônico da ligação  $\pi$  em transferir carga para o orbital LUMO de espécies ácidas,<sup>19</sup> além de ácido fluorídrico, mas

também do ácido clorídrico.<sup>12,20-21</sup> Foram reportadas as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais dos complexos de hidrogênio  $C_2H_2 \cdots n(HF)$  e  $C_2H_4 \cdots m(HF)$  para  $n = 2$  e  $4$  e  $m = 2, 22$ . Os resultados apontam para o comprometimento da integridade da ligação de hidrogênio  $\pi \cdots H$ , em que surge uma nova interação, a C...H. Ou seja, o excesso de ácido fluorídrico afeta a interação no centro da ligação  $\pi$ , dando ao carbono a propriedade de fornecer elétrons e paralelamente confrontando a teoria dos pares de elétrons de Lewis. Diante do exposto, o grande diferencial deste trabalho é investigar a real capacidade da fonte de densidade eletrônica do acetileno, seja a nuvem  $\pi$  ou o átomo de carbono, para interagir com seis moléculas de ácido fluorídrico, formando o complexo  $C_2H_2 \cdots 6(HF)$ , tendo sempre, a comparação com sistemas menos complexos ( $n = 2, 3$  e  $4$ ) como referencial para obtermos tendências sistemáticas nas propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais. Inegavelmente que, o complexo  $C_2H_2 \cdots 6(HF)$  não se formará a partir do hexâmero 6(HF), e sim de duas unidades do trímero 3(HF) para que haja consonância com as propriedades do sistema  $C_2H_2 \cdots 3(HF)$  recentemente reportadas.<sup>22</sup>

Em termos dos métodos de estrutura eletrônica, mesmo havendo conhecimento da eficiência da precisão dos cálculos *ab initio*, os funcionais híbridos como o B3LYP<sup>23-24</sup> da Teoria do Funcional de Densidade ou DFT (do inglês, *Density Functional Theory*)<sup>25</sup> têm apresentado resultados bastante satisfatórios em estudos de sistemas intermoleculares,<sup>26</sup> em particular, complexos de hidrogênio.<sup>27-30</sup> Na sistemática das propriedades moleculares obtidas através deste método, a transferência de carga entre os orbitais de fronteira das espécies básicas (Y) e ácidas (HX) apresenta relevância,<sup>19</sup> mesmo considerando o fato deste parâmetro não ser observável. Todavia, é através da análise da redistribuição eletrônica que podemos interpretar o fenômeno de interação intermolecular na formação da ligação de hidrogênio, e para isso, utilizaremos as partições de 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*),<sup>31</sup> bem como as cargas obtidas da Análise Natural de Ligação ou NBO (do inglês, *Natural Bond Orbitals*).<sup>32</sup>

Para uma avaliação direta e quântica da ligação de hidrogênio, e também das demais ligações  $\sigma$  e  $\pi$  no complexo  $C_2H_2 \cdots 6(HF)$ , utilizaremos cálculos da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas

\*e-mail: boazgaldino@gmail.com

ou QTAIM (do inglês, *Quantum Theory of Atoms in Molecules*).<sup>33</sup> Através de seus descritores topológicos é possível caracterizar o tipo de contato existente, seja, em termos de interação intermolecular,<sup>34-35</sup> ligações de hidrogênio  $\pi \cdots \text{H}$  ou  $\text{C} \cdots \text{H}$ , mas também na avaliação da força de interação covalente nas ligações  $\sigma$  ( $\text{H}-\text{F}$ ) e  $\pi$  ( $\text{C} \equiv \text{C}$ ). A intervenção da QTAIM, em relação à covalência não se restringe apenas às ligações do ácido fluorídrico e acetileno, mas também às ligações de hidrogênio uma vez que tem sido demonstrado a existência parcial de caráter covalente<sup>36</sup> em sistemas intermoleculares neutros do tipo  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCF}_3$ ,  $\text{NH}_3 \cdots \text{HCF}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$  e  $\text{NH}_3 \cdots \text{HF}$ <sup>37</sup> e aniônicos.<sup>38</sup> Na prática, a quantificação do efeito eletrônico ( $\rho$ ) nas ligações,  $\sigma$  ou  $\pi$  e até mesmo  $\pi \cdots \text{H}$  ou  $\text{C} \cdots \text{H}$ , se desenvolve mediante localização de uma região intersticial que delimita a fronteira atômica entre dois atratores, chamada de Ponto Crítico de Ligação ou BCP (do inglês, *Bond Critical Point*).<sup>39</sup> Para designação do caráter covalente da interação, também são determinados o Laplaciano ( $\nabla^2\rho$ ) da densidade eletrônica e as energias cinéticas ( $G$ ) e potenciais ( $U$ ) da densidade eletrônica. Desta forma, a partir dessas informações teóricas, esperamos elucidar a estrutura e propriedades eletrônicas e vibracionais do complexo  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots 6(\text{HF})$  e principalmente, como se comportam as estruturas dos trímeros  $3(\text{HF})$  na estrutura intermolecular. Objetivase o entendimento de tal comportamento a partir da identificação de ligações de hidrogênio  $\text{F} \cdots \text{H}$  mais fortes, pelas quais torne possível validar a formação da estrutura do complexo heptamolecular.

## PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

As geometrias otimizadas do monômero  $\text{C}_2\text{H}_2$  e trímero  $3(\text{HF})$  bem como do heptâmero  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots 6(\text{HF})$  foram obtidas ao nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p) empregando-se o *software* GAUSSIAN 03W.<sup>40</sup> Através deste mesmo pacote computacional, foram feitos os cálculos ChelpG, NBO e também do Erro de Superposição do Conjunto de Base ou BSSE (do inglês, *Basis Set Superposition Error*).<sup>41</sup> Sabe-se que o BSSE está relacionado a região de *overlap* no contato intermolecular, e torna-se ainda mais pronunciado em conjuntos de base finitos. Para remoção do BSSE, Boys e Bernardi<sup>42</sup> propuseram o procedimento *counterpoise*, que pode ser resumido da seguinte forma:

$$\Delta E_{AB}^{\text{int}} = E_{AB}^{\text{AB}} - E_A^{\text{AB}} - E_B^{\text{AB}} \quad (1)$$

onde, a energia de interação de um sistema intermolecular  $\text{A} \cdots \text{B}$  é representada por  $\Delta E_{AB}^{\text{int}}$ , enquanto  $E_{AB}^{\text{AB}}$  e  $E_A^{\text{AB}}$  e  $E_B^{\text{AB}}$  indicam que a energia do complexo é determinada pela ausência (orbitais *ghost*) dos conjuntos de base da espécie A e B, respectivamente. Além do BSSE, as energias de interação também foram corrigidas com resultados da Energia vibracional do Ponto Zero ou ZPE (do inglês, *Zero-Point Energy*)<sup>43</sup>. Os cálculos QTAIM foram efetuados pelos *softwares* AIM2000<sup>44</sup> e AIMAll 11.05.16.<sup>45</sup>

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Propriedades estruturais e vibracionais

Através de cálculos efetuados ao nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p), as geometrias otimizadas do trímero  $3(\text{HF})$  (I) e do complexo  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots 6(\text{HF})$  (II) são apresentadas nas Figuras 1 e 2, respectivamente. Durante certo tempo foi debatido a estrutura do ácido fluorídrico trimolecular na forma de cadeia.<sup>46</sup> Muito recente, entretanto, Asselin *et al.*<sup>47</sup> obtiveram, através da espectroscopia rotovibracional de infravermelho, que a real estrutura do trímero do ácido fluorídrico apresenta uma configuração cíclica. Não apenas no âmbito experimental, mas este resultado também foi confirmado através

de cálculos *ab initio* altamente sofisticados, como CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ. Deste nível de teoria foram obtidos os valores de 1,769 e 0,934 Å para a ligação de hidrogênio  $\text{F} \cdots \text{H}$  e ligação  $\text{H}-\text{F}$ , respectivamente. Em comparação com os resultados apresentados na Figura 1, observamos que estes dados estão em satisfatório acordo com os valores de 1,7980 e 0,9398 Å obtidos através de cálculos B3LYP/6-311++G(d,p). Efetivamente que, esta estrutura cíclica do ácido fluorídrico não seria preservada para a formação do complexo heptâmero  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots 6(\text{HF})$ , e este fato, a priori, não credita-se à formação de ligações de hidrogênio mais fortes visto que o valor das distâncias  $\text{RC}^{\text{c}} \cdots \text{H}^{\text{e}}$  e  $\text{RC}^{\text{b}} \cdots \text{H}^{\text{f}}$  é 2,1306 Å.

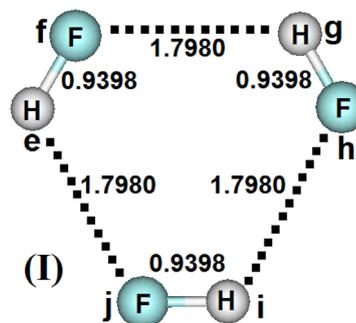


Figura 1. Geometria otimizada do trímero  $3(\text{HF})$  obtida através de cálculos B3LYP/6-311++G(d,p)

Por outro lado, as ligações de hidrogênio  $\text{F}^{\text{l}} \cdots \text{H}^{\text{e}}$ ,  $\text{F}^{\text{b}} \cdots \text{H}^{\text{f}}$ ,  $\text{F}^{\text{m}} \cdots \text{H}^{\text{n}}$  e  $\text{F}^{\text{o}} \cdots \text{H}^{\text{p}}$  sofrem demasiadas reduções, cujos valores (Tabela 1) são 1,6781, 1,6975, 1,6776 e 1,6977 Å, respectivamente. O fortalecimento destas interações acentua-se na observação de mudanças na estrutura do heptâmero, em particular nas ligações  $\text{H}-\text{F}$ . Veja que as variações de 0,0111 e 0,0067 Å nas ligações  $\text{H}^{\text{a}}-\text{C}^{\text{b}}$  ou  $\text{C}^{\text{c}}-\text{H}^{\text{d}}$  e  $\text{C}^{\text{b}} \equiv \text{C}^{\text{c}}$  mostram que o acetileno, na condição de receptor de próton, não sente estruturalmente o impacto de formação de quatro ligações de hidrogênio, a saber:  $\text{C}^{\text{c}} \cdots \text{H}^{\text{e}}$ ,  $\text{C}^{\text{b}} \cdots \text{H}^{\text{f}}$ ,  $\text{F}^{\text{l}} \cdots \text{H}^{\text{d}}$  e  $\text{F}^{\text{a}} \cdots \text{H}^{\text{e}}$ .

Se verificarmos os valores das distâncias destas ligações de hidrogênio, os quais variam entre 2,0509 e 2,1310 Å, estas interações não podem ser consideradas fracamente ligadas.<sup>48</sup> Do ponto de vista das ligações de hidrogênio intramoleculares, que, em geral, apresentam distâncias em torno de 1,9000 Å,<sup>49</sup> inegavelmente que as ligações de hidrogênio no complexo  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots 6(\text{HF})$  deveriam sim, provocar alterações mais contundentes na estrutura do receptor de próton.<sup>50-52</sup> Em termos de novos modos vibracionais, os valores das frequências de estiramento estão localizados em uma faixa do espectro típica de sistemas intermoleculares médio ou fortemente ligados, como, por exemplo, os valores de 256,8 ( $\text{F}^{\text{l}} \cdots \text{H}^{\text{e}}$  e  $\text{F}^{\text{m}} \cdots \text{H}^{\text{n}}$ ) e 222,5 ( $\text{F}^{\text{h}} \cdots \text{H}^{\text{i}}$  e  $\text{F}^{\text{o}} \cdots \text{H}^{\text{p}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ , em que o primeiro oscilador apresenta uma intensidade de absorção de 19  $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Reiterando no aspecto das ligações  $\text{H}-\text{F}$ , o encurtamento nas distâncias de ligação com valores em torno de 0,02 Å impacta diretamente no espectro de infravermelho, cujos valores das frequências de estiramento e intensidades de absorção são organizados na Tabela 1. Em comparação com os monômeros  $\text{C}_2\text{H}_2$  e HF, as frequências de estiramento de todas as ligações são deslocadas para valores de menor energia no espectro harmônico, fato este reconhecido como efeito batocrômico ou *red-shift*, que, em geral, é acompanhado por uma aumento razoável na intensidade de absorção.<sup>53-55</sup>

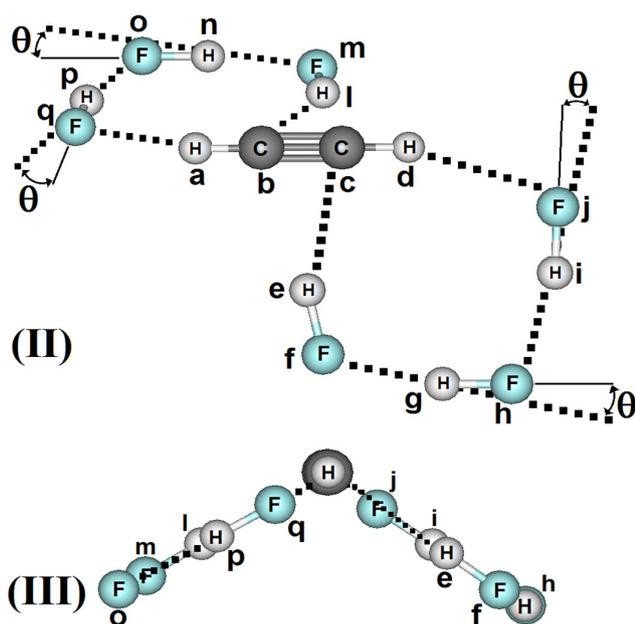
Do ponto de vista estrutural e vibracional, as perturbações sentidas nas ligações  $\text{C}-\text{H}$ ,  $\text{C}-\text{C}$  e  $\text{H}-\text{F}$  conciliam-se entre si, uma vez que o sistema tende para uma simetria bilateral. Neste contexto, a Figura 3 ilustra uma relação linear (Equação 2) entre os valores dos efeitos *red-shifts* e as variações nas distâncias de ligação:

$$\Delta\nu = -23.159,3 \Delta r + 120,5, r^2 = 0,98 \quad (2)$$

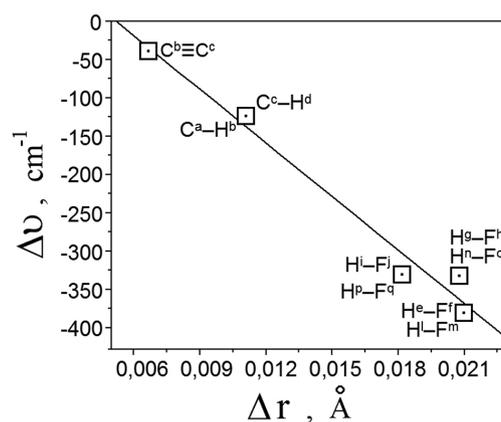
**Tabela 1.** Parâmetros estruturais e vibracionais do complexo  $C_2H_2 \cdots 6(HF)$  obtidos ao nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p)

Distâncias das ligações $\sigma$ e $\pi$ (Å)								
$rH^a-C^b$	$rC^b \equiv C^c$	$rC^c-H^d$	$rH^e-F^f$	$rH^g-F^h$	$rH^i-F^j$	$rH^l-F^m$	$rH^n-F^o$	$rH^p-F^q$
1,0741	1,2060	1,0741	0,9432	0,9430	0,9404	0,9432	0,9430	0,9404
Variações nas distâncias das ligações $\sigma$ e $\pi$ (Å)								
$\Delta rH^a-C^b$	$\Delta rC^b \equiv C^c$	$\Delta rC^c-H^d$	$\Delta rH^e-F^f$	$\Delta rH^g-F^h$	$\Delta rH^i-F^j$	$\Delta rH^l-F^m$	$\Delta rH^n-F^o$	$\Delta rH^p-F^q$
0,0111	0,0067	0,0111	0,0210	0,0208	0,0182	0,0210	0,0210	0,0182
Distâncias das ligações de hidrogênio (Å)								
$RC^a \cdots H^e$	$RF^l \cdots H^g$	$RF^h \cdots H^i$	$RF^j \cdots H^d$	$RC^b \cdots H^l$	$RF^m \cdots H^n$	$RF^o \cdots H^p$	$RF^q \cdots H^a$	
2,1310	1,6781	1,6975	2,0528	2,1306	1,6776	1,6977	2,0509	
Frequências de estiramento das ligações $\sigma$ e $\pi$ ( $cm^{-1}$ )								
$\nu H^a-C^b$	$\nu C^b \equiv C^c$	$\nu C^c-H^d$	$\nu H^e-F^f$	$\nu H^g-F^h$	$\nu H^i-F^j$	$\nu H^l-F^m$	$\nu H^n-F^o$	$\nu H^p-F^q$
3399,56	2021,16	3399,56	3717,57	3766,20	3767,43	3717,57	3766,20	3767,43
Intensidades de absorção das ligações $\sigma$ e $\pi$ ( $km \cdot mol^{-1}$ )								
$IH^a-C^b$	$IC^b \equiv C^c$	$IC^c-H^d$	$IH^e-F^f$	$IH^g-F^h$	$IH^i-F^j$	$IH^l-F^m$	$IH^n-F^o$	$IH^p-F^q$
0,35	1,53	0,35	655,59	728,09	186,59	655,59	728,09	186,59
Efeitos <i>red-shifts</i> ( $cm^{-1}$ )								
$\Delta \nu H^a-C^b$	$\Delta \nu C^b \equiv C^c$	$\Delta \nu C^c-H^d$	$\Delta \nu H^e-F^f$	$\Delta \nu H^g-F^h$	$\Delta \nu H^i-F^j$	$\Delta \nu H^l-F^m$	$\Delta \nu H^n-F^o$	$\Delta \nu H^p-F^q$
-122,4	-38,84	-122,4	-378,53	-329,90	-328,67	-378,53	-329,90	-328,67
Razões nas intensidades de absorção das ligações $\sigma$ e $\pi$ ( $km \cdot mol^{-1}$ )								
$IH^a-C^b, \nu / IH^a-C^b, m$	$IC^b \equiv C^c, \nu / IC^b \equiv C^c, m$	$IC^c-H^d, \nu / IC^c-H^d, m$	$IH^e-F^f, \nu / IH^e-F^f, m$	$IH^g-F^h, \nu / IH^g-F^h, m$	$IH^i-F^j, \nu / IH^i-F^j, m$	$IH^l-F^m, \nu / IH^l-F^m, m$	$IH^n-F^o, \nu / IH^n-F^o, m$	$IH^p-F^q, \nu / IH^p-F^q, m$
186,52	3075,40	186,52	5,04	5,59	1,43	—	—	—
$IH^l-F^m, \nu / IH^l-F^m, m$	$IH^n-F^o, \nu / IH^n-F^o, m$	$IH^p-F^q, \nu / IH^p-F^q, m$						
1,43	5,04	1,43						
Valores das frequências de estiramento dos novos modos vibracionais ( $cm^{-1}$ )								
$\nu C^a \cdots H^e$	$\nu F^l \cdots H^g$	$\nu F^h \cdots H^i$	$\nu F^j \cdots H^d$	$\nu C^b \cdots H^l$	$\nu F^m \cdots H^n$	$\nu F^o \cdots H^p$	$\nu F^q \cdots H^a$	
143,9	256,8	222,5	112,02	143,9	256,8	222,5	112,02	
Valores das intensidades de absorção dos novos modos vibracionais ( $cm^{-1}$ )								
$IC^a \cdots H^e$	$IF^l \cdots H^g$	$IF^h \cdots H^i$	$IF^j \cdots H^d$	$IC^b \cdots H^l$	$IF^m \cdots H^n$	$IF^o \cdots H^p$	$IF^q \cdots H^a$	
1,25	19,00	0,53	0,43	1,25	19,00	0,53	0,43	

\*  $C_2H_2$ :  $rH-C = 1,063$  Å e  $rC \equiv C = 1,1993$  Å; \*  $C_2H_2$ :  $\nu H-C = 3522$   $cm^{-1}$ ,  $IH-C = 30,1$   $km \cdot mol^{-1}$ ,  $\nu C \equiv C = 2062$   $cm^{-1}$  e  $IC \equiv C = km \cdot mol^{-1}$ ; \* HF:  $rH-F = 0,9222$  Å; \* HF:  $\nu H-F = 4096$   $cm^{-1}$  e  $IH-F = 130,1$   $km \cdot mol^{-1}$ .

**Figura 2.** Ilustrações (II e III) da geometria otimizada do complexo  $C_2H_2 \cdots 6(HF)$  determinada ao nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p)

Uma observação importante em relação à estrutura do complexo  $C_2H_2 \cdots 6(HF)$  está no fato dela não ser equiplanar (III), diferentemente de todos os complexos formados por acetileno,<sup>19</sup> seja o

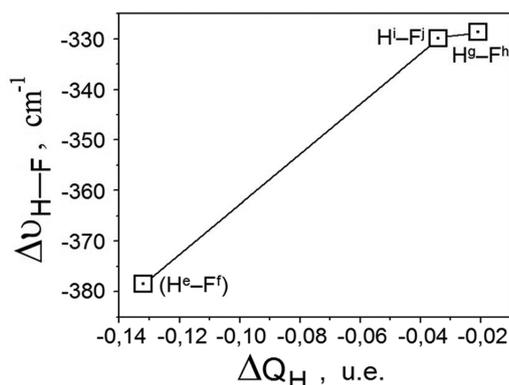
**Figura 3.** Relação entre os valores dos efeitos *red-shifts* e as variações nas distâncias de ligação do complexo  $C_2H_2 \cdots 6(HF)$ 

dímero “T”  $C_2H_2 \cdots (HF)$ <sup>18</sup> e até mesmo outros sistemas moleculares  $C_2H_2 \cdots 2(HF)$ <sup>12-14</sup> e  $C_2H_2 \cdots 4(HF)$ .<sup>22</sup> Entretanto, esta peculiaridade do complexo  $C_2H_2 \cdots 6(HF)$  não será investigada neste momento, e sim futuramente, visto que o objetivo principal deste trabalho é a análise da estrutura do doador de próton HF não na forma de hexâmero, mas na forma de um par de trímeros.

### Transferência de carga e energia de interação

Os valores das transferências de carga computadas pelos métodos

ChelpG e NBO são listados na Tabela 2. Conforme bem estabelecido, o fenômeno de transferência de carga é entendido eletronicamente como a interação entre os orbitais HOMO e LUMO dos receptores e doadores de próton,<sup>12,19,56</sup> respectivamente. Neste contexto, o valor ChelpG de 0,051 u.e. indica que os átomos de carbono C<sup>b</sup> e C<sup>c</sup> perderam carga, é claro, para as unidades de ácido fluorídrico H<sup>e</sup>-F<sup>f</sup> e H<sup>l</sup>-F<sup>m</sup>. Ao revés, os átomos de hidrogênio H<sup>e</sup> e H<sup>l</sup> receberam -0,132 u.e., comprovando, portanto, a fenomenologia da ligação de hidrogênio em termos de transferência de carga. Proeminentemente, os valores calculados na luz do formalismo NBO falham drasticamente, tendo como citação, os valores de 0,032 ( $\Delta QH^e$ ), 0,029 ( $\Delta QH^g$ ) e 0,022 ( $\Delta QH^l$ ). Embora estes sejam os três centros semelhantes de doadores de prótons no complexo C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>...6(HF), conforme a literatura<sup>12</sup> as quantidades de transferência de carga recebidos por estes átomos de hidrogênio devam justificar os efeitos vibracionais *red-shifts*, assim como ilustra a Figura 4.



**Figura 4.** Relação entre os valores dos efeitos *red-shifts* nas ligações H-F e as transferências de carga ChelpG nos átomos de hidrogênio

Não há, obviamente, condições de parametrizar um perfil linear, mas a tendência sistemática observada na Figura 4 é nítida, destacando para a subparte H<sup>e</sup>-F<sup>f</sup> como sendo aquela que sofre a maior perturbação eletrônica, vibracional, e também, estrutural. Diante do exposto, entende-se que as estruturas cíclicas dos trímeros 3(HF) se desconfiguram devido a formação de ligações de hidrogênio de alta

intensidade entre H<sup>e</sup> e C<sup>c</sup> bem como H<sup>l</sup> e C<sup>b</sup>. Os valores das energias de interação, tanto para o complexo C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>...6(HF) como para o trímero 3(HF), também são enumeradas na Tabela 2.

Tem-se um caráter de maior estabilidade no complexo C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>...6(HF), sendo, com base na comparação entre os valores de -110,77 e -36,76 kJ.mol<sup>-1</sup>, uma superestimação na estabilização. Como ambas as estruturas (I) e (II) são simétricas, estas energias assumem o papel de cooperatividade ou não aditividade eletrônica,<sup>20,57-58</sup> e a força de interação é simplesmente mensurada com base nos argumentos da supermolécula.<sup>59</sup> Porém, urge a necessidade de comprovar como a interação das subunidades do ácido fluorídrico no acetileno tornou-se preferencial para que o heptâmero C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>...6(HF) pudesse ser formado ao invés das moléculas de ácido fluorídrico manter-se na forma trimolecular cíclica. Diante de tal entrave, a força de interação de cada ligação de hidrogênio fica restrita em partes a energia dos orbitais NBO.<sup>60</sup>

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

onde -2 indica a ocupação (2 elétrons) no orbital doador,  $|\hat{F}|$  é a matriz de Fock,  $\epsilon_{\sigma^*(B)} - \epsilon_{\sigma(A)}$  corresponde a diferença de energia entre os orbitais,<sup>61</sup> A e B representam os pares de elétrons (LP, do inglês *Lone Pair*) do flúor ou a ligação  $\pi$  do acetileno e o orbital antiligante das ligações  $\sigma$  (BD\*(1)) F-H e C-H do doador de próton (HF ou HCCH), respectivamente. Pelo fato da dependência das energias das espécies isoladas, a energia de estabilização determinada pela Equação (3) tem sido bastante utilizada em estudos de ligações de hidrogênio intramoleculares.<sup>62-63</sup> Os valores das energias NBO ( $E^{(2)}$ ) para as ligações de hidrogênio estão listados na Tabela 3.

Comparando diretamente as ligações de hidrogênio F<sup>f</sup>...H<sup>g</sup> e F<sup>h</sup>...H<sup>l</sup>, percebe-se que a força de interação praticamente dobrou quando ocorreu a formação do heptâmero C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>...6(HF). Para comprovação de um perfil único de estabilização, na Figura 5 é mostrado uma ótima correlação entre os valores das energias NBO e as distâncias das ligações de hidrogênio.

$$E^{(2)} = -80,74 R_{\text{HBond}} + 194,70, r^2 = 0,98 \quad (4)$$

**Tabela 3.** Valores (kJ.mol<sup>-1</sup>) das energias de ligação NBO ( $E^{(2)}$ ) das ligações de hidrogênio do complexo C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>...6(HF) e do trímero 3(HF)

Energias das ligações de hidrogênio do complexo C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ...6(HF)						
$E^{(2)}C^c \dots H^e$	$E^{(2)}C^b \dots H^l$	$E^{(2)}F^f \dots H^g$	$E^{(2)}F^h \dots H^l$	$E^{(2)}F^d \dots H^l$	$E^{(2)}F^m \dots H^n$	$E^{(2)}F^o \dots H^p$
23,70	23,70	61,48	58,43	19,56	61,48	58,43
Energias das ligações de hidrogênio do trímero 3(HF)						
$E^{(2)}F^f \dots H^g$	$E^{(2)}F^h \dots H^l$	$E^{(2)}F^l \dots H^e$	—	—	—	—
34,45	34,45	34,45	—	—	—	—

**Tabela 2.** Transferências de carga e energias de interação do trímero 3(HF) (I) e complexo C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>...6(HF) (II) obtidas ao nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p)

Transferências de carga ChelpG e NBO (u.e.)							
$\Delta QH^a$	$\Delta QC^b$	$\Delta QC^c$	$\Delta QH^d$	$\Delta QH^e$	$\Delta QF^f$	$\Delta QH^g$	$\Delta QF^h$
0,056 (0,058)	0,051 (-0,046)	0,051 (-0,046)	0,056 (0,058)	-0,132 (0,032)	0,077 (-0,026)	-0,034 (0,029)	0,029 (-0,031)
$\Delta QH^i$	$\Delta QF^j$	$\Delta QH^l$	$\Delta QF^m$	$\Delta QH^n$	$\Delta QF^o$	$\Delta QH^p$	$\Delta QF^q$
-0,021 (0,022)	-0,026 (-0,039)	-0,132 (0,032)	0,077 (-0,026)	-0,034 (0,029)	0,029 (-0,031)	-0,021 (0,022)	-0,026 (-0,039)
Energias (kJ.mol <sup>-1</sup> ) de interação de (II)				Energias (kJ.mol <sup>-1</sup> ) de interação de (I)			
$\Delta E$	BSSE	$\Delta ZPE$	$\Delta E^c$	$\Delta E$	BSSE	$\Delta ZPE$	$\Delta E^c$
-176,00	14,23	51,00	-110,77	-62,63	5,48	20,39	-36,76

\* Valores de  $\Delta Q$  calculados através do método NBO estão apresentados em parênteses.

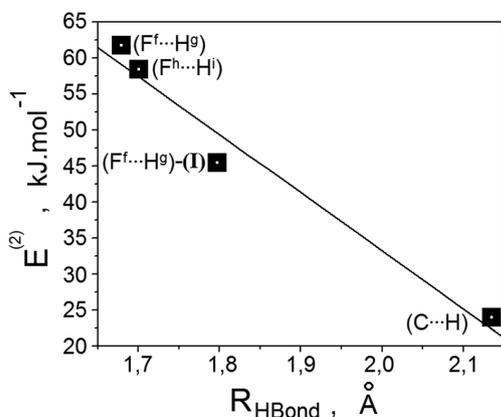


Figura 5. Relação entre os valores das energias NBO e distâncias das ligações de hidrogênio

Mesmo a ligação de hidrogênio não usual  $C \cdots H$ , a qual representa ambas  $C^{\cdot} \cdots H^e$  e  $C^b \cdots H^l$ , estar aquém da força de interação das demais, o valor de  $34,45 \text{ kJ.mol}^{-1}$  da energia da ligação de hidrogênio  $F \cdots H$  na estrutura cíclica do trímico não foi capaz de superar a maior força de interação no complexo  $C_2H_2 \cdots 6(HF)$ .

### Topografia molecular quântica

A condição quântica inovadora da QTAIM para aplicação na ligação química está na proposição de uma fronteira atômica através da localização do BCP internuclear (Figura 6),<sup>64-65</sup> que serve de norteamento para quantificação da densidade eletrônica no caminho da ligação química e conseqüentemente delinear o perfil da força de interação.<sup>66</sup> Para as ligações  $\sigma$  e  $\pi$ , os valores negativos do Laplaciano apresentados na Tabela 4 as designam como interações de camada aberta, ou seja, interações entre átomos que disponibilizam troca de carga e momento.

Podem-se observar claramente que, as maiores variações de densidade eletrônica são observadas nas ligações H-F. Embora tenha sido demonstrada a existência de transferência de carga para o orbital LUMO  $\sigma^*$  da ligação H-F, esta redução de carga não é do orbital e sim na região do BCP internuclear, que, a propósito, está em total

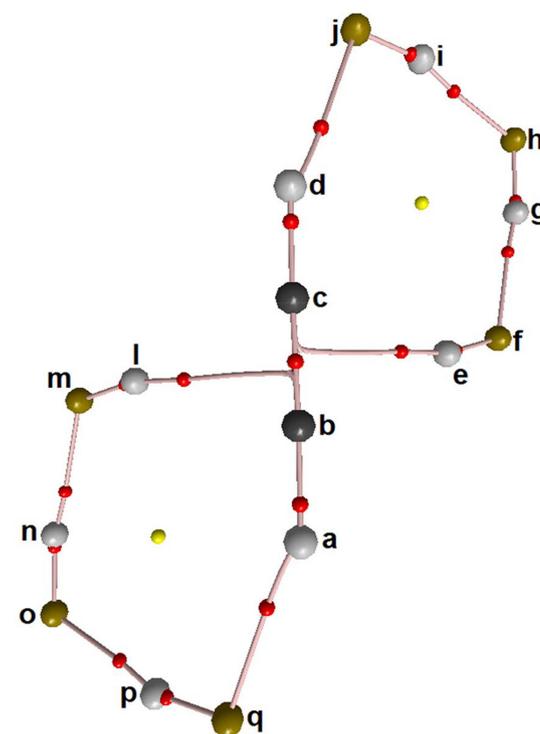


Figura 6. BCP e BP das ligações químicas e visualização das ligações de hidrogênio no complexo  $C_2H_2 \cdots 6(HF)$ . RCP destacado como esferas amarelas

correlação com as reduções nas distâncias de ligação e efeitos *red-shifts* vibracionais.<sup>67-70</sup> Ainda com respeito ao Laplaciano, observa-se que há um aumento nos valores deste descritor, fato este que também corrobora com o enfraquecimento das ligações  $\sigma$  e  $\pi$ . Embora haja um aumento da energia cinética da densidade eletrônica acompanhada por uma redução na energia potencial da densidade eletrônica, os valores das proporções  $-G/U$  refletem um caráter totalmente covalente pois estão compreendidos abaixo de 0,5.<sup>12,71</sup>

Para as interações de camada fechada,<sup>69-70</sup> ou em outras palavras, aquelas nas quais a densidade eletrônica é mínima no BCP mas fica quase que exclusivamente concentrada na região nuclear, os valores

Tabela 4. Parâmetros QTAIM das ligações  $\sigma$  e  $\pi$  do complexo  $C_2H_2 \cdots 6(HF)$

Valores das densidades eletrônicas nas ligações $\sigma$ e $\pi$ ( $e.a_0^{-3}$ )						
$\rho_{C^b \equiv C^c}$	$\rho_{H^e - F^f}$	$\rho_{H^s - F^h}$	$\rho_{H^l - F^i}$	$\rho_{H^m - F^m}$	$\rho_{H^n - F^o}$	$\rho_{H^p - F^q}$
0,4099	0,3372	0,3366	0,3409	0,3373	0,3366	0,3409
(-0,0018)	(-0,0323)	(-0,0329)	(-0,0286)	(-0,0322)	(-0,0329)	(-0,0286)
Valores do Laplaciano nas ligações $\sigma$ e $\pi$ ( $e.a_0^{-5}$ )						
$\nabla^2 \rho_{C^b \equiv C^c}$	$\nabla^2 \rho_{H^e - F^f}$	$\nabla^2 \rho_{H^s - F^h}$	$\nabla^2 \rho_{H^l - F^i}$	$\nabla^2 \rho_{H^m - F^m}$	$\nabla^2 \rho_{H^n - F^o}$	$\nabla^2 \rho_{H^p - F^q}$
-1,2439	-2,5034	-2,5351	-2,5632	-2,5038	-2,5351	-2,5632
(-0,0028)	(0,2966)	(0,2649)	(0,2368)	(0,2962)	(0,2649)	(0,2368)
Valores das energias cinéticas da densidade eletrônica nas ligações $\sigma$ e $\pi$ (u.e.)						
$G_{C^b \equiv C^c}$	$G_{H^e - F^f}$	$G_{H^s - F^h}$	$G_{H^l - F^i}$	$G_{H^m - F^m}$	$G_{H^n - F^o}$	$G_{H^p - F^q}$
0,2764	0,0783	0,0764	0,0784	0,0783	0,0764	0,0784
(-0,0077)	(-0,0053)	(-0,0072)	(-0,0052)	(-0,0053)	(-0,0072)	(-0,0052)
Valores das energias potenciais da densidade eletrônica nas ligações $\sigma$ e $\pi$ (u.e.)						
$U_{C^b \equiv C^c}$	$U_{H^e - F^f}$	$U_{H^s - F^h}$	$U_{H^l - F^i}$	$U_{H^m - F^m}$	$U_{H^n - F^o}$	$U_{H^p - F^q}$
-0,8639	-0,7824	-0,7867	-0,7976	-0,7825	-0,7867	-0,7976
(0,0146)	(0,0849)	(0,0806)	(0,0697)	(0,0848)	(0,0806)	(0,0697)
Razões entre as energias cinéticas e potenciais da densidade eletrônica nas ligações $\sigma$ e $\pi$ (u.e.)						
$-G/U_{C^b \equiv C^c}$	$-G/U_{H^e - F^f}$	$-G/U_{H^s - F^h}$	$-G/U_{H^l - F^i}$	$-G/U_{H^m - F^m}$	$-G/U_{H^n - F^o}$	$-G/U_{H^p - F^q}$
0,3199	0,1000	0,0971	0,0983	0,1000	0,0971	0,0983
(-0,0034)	(0,0037)	(0,0008)	(0,0019)	(0,0037)	(0,0008)	(0,0019)

\* Valores de  $\rho$  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.).

**Tabela 5.** Parâmetros QTAIM das ligações de hidrogênio do complexo  $C_2H_2 \cdots 6(HF)$  obtidas ao nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p)

Valores das densidades eletrônicas das ligações de hidrogênio							
$\rho C^c \cdots H^e$	$\rho C^b \cdots H^i$	$\rho F^f \cdots H^g$	$\rho F^h \cdots H^j$	$\rho F^d \cdots H^j$	$\rho F^m \cdots H^n$	$\rho F^o \cdots H^p$	$\rho F^q \cdots H^a$
0,0222	0,0222	0,0366	0,0356	0,0173	0,0367	0,0356	0,0173
Valores dos Laplacianos das ligações de hidrogênio							
$\nabla^2 \rho C^c \cdots H^e$	$\nabla^2 \rho C^b \cdots H^i$	$\nabla^2 \rho F^f \cdots H^g$	$\nabla^2 \rho F^h \cdots H^j$	$\nabla^2 \rho F^d \cdots H^j$	$\nabla^2 \rho F^m \cdots H^n$	$\nabla^2 \rho F^o \cdots H^p$	$\nabla^2 \rho F^q \cdots H^a$
0,0598	0,0598	0,1461	0,1411	0,0672	0,1463	0,1411	0,0672
Valores das energias cinéticas QTAIM das ligações de hidrogênio							
$GC^c \cdots H^e$	$GC^b \cdots H^i$	$GF^f \cdots H^g$	$GF^h \cdots H^j$	$GF^d \cdots H^j$	$GF^m \cdots H^n$	$GF^o \cdots H^p$	$GF^q \cdots H^a$
0,0131	0,0131	0,0365	0,0352	0,0147	0,0365	0,0352	0,0147
Valores das energias potenciais QTAIM das ligações de hidrogênio							
$UC^c \cdots H^e$	$UC^b \cdots H^i$	$UF^f \cdots H^g$	$UF^h \cdots H^j$	$UF^d \cdots H^j$	$UF^m \cdots H^n$	$UF^o \cdots H^p$	$UF^q \cdots H^a$
-0,0018	-0,0018	-0,0365	-0,0351	-0,0126	-0,0365	-0,0351	-0,0126
Razões das energias cinéticas e potenciais QTAIM das ligações de hidrogênio							
$-G/UC^c \cdots H^e$	$-G/UC^b \cdots H^i$	$-G/UF^f \cdots H^g$	$-G/UF^h \cdots H^j$	$-G/UF^d \cdots H^j$	$-G/UF^m \cdots H^n$	$-G/UF^o \cdots H^p$	$-G/UF^q \cdots H^a$
7,2777	7,2777	1,0000	1,0020	1,1660	1,0000	1,0020	1,1660

\* Valores de  $\rho$  e  $\nabla^2 \rho$  são dados em e.a.<sub>0</sub><sup>-3</sup> e e.a.<sub>0</sub><sup>-5</sup>, respectivamente; \* Valores de G e U são dados em unidades eletrônicas (u.e.).

das densidades eletrônicas, Laplacianos e energias cinéticas e potenciais da densidade eletrônica são listados na Tabela 5. São, na verdade, as ligações de hidrogênio C $\cdots$ H e F $\cdots$ H envolvidas na formação do complexo  $C_2H_2 \cdots 6(HF)$ .

Como tem sido amplamente apresentado neste trabalho, percebe-se na Figura 6 que o BPs interligam os átomos de hidrogênio ( $H^e$  e  $H^i$ ) não com a ligação  $\pi$ , e sim com os átomos de carbono ( $C^b$  e  $C^c$ ). Semelhantemente a outros sistemas,<sup>12,13-14,72</sup> a ligação de hidrogênio não usual C $\cdots$ H também foi caracterizada no complexo  $C_2H_2 \cdots 6(HF)$  e juntamente com F $\cdots$ H, apresentam valores muito baixos de densidade eletrônica seguidos por valores positivos do Laplaciano. Proeminentemente, pela constatação da estrutura do complexo  $C_2H_2 \cdots 6(HF)$  apresentar a particularidade das energias das ligações de hidrogênio F $\cdots$ H serem tão altas ao ponto de superar os valores do trímero 3(HF), seria esperado que as ligações de hidrogênio F $\cdots$ H<sup>g</sup> e F $\cdots$ H<sup>i</sup> apresentassem uma tendência de caráter covalente. De acordo com os valores limiares de 1,000 e 1,0020 para a razão  $-G/U$ , estas interações podem ser consideradas parcialmente covalentes. Como comparação, as densidades eletrônicas na estrutura do trímero 3(HF) são menores,<sup>73</sup> cujo valor é 0,0297 e.a.<sub>0</sub><sup>-3</sup>, embora a razão  $-G/U$  apresente o valor de 1,0072, que qualitativamente, expressa a mesma tendência covalente supracitada para o complexo  $C_2H_2 \cdots 6(HF)$ . Outro dado importante diz respeito aos Pontos Críticos de Anel ou RCP (do inglês, *Ring Critical Points*),<sup>33,39</sup> que surgem após um conglomerado de átomos ciclizarem. A Figura 6 também expõe dois RCPs formados entre os átomos de hidrogênio ( $H^a$  ou  $H^d$ ,  $H^i$  ou  $H^c$ ,  $H^n$  ou  $H^g$  e  $H^p$  ou  $H^h$ ), flúor ( $F^m$  ou  $F^f$ ,  $F^o$  ou  $F^h$  e  $F^q$  ou  $F^j$ ) e carbono ( $C^b$  ou  $C^c$ ), cujos

valores de densidade eletrônica e Laplaciano são 0,0014 e a.<sub>0</sub><sup>-3</sup> e 0,0080 e.a.<sub>0</sub><sup>-5</sup>, respectivamente. Como a quantidade de carga de elétrons no RCP é oriunda da convergência de densidade eletrônica dos BCP, os valores de  $\rho$  e  $\nabla^2 \rho$  são muito inferiores, até mesmo se comparado às ligações de hidrogênio. Outrossim, os valores das energias cinéticas e potenciais da densidade eletrônica também estão bem aquém dos valores até então aqui reportados.<sup>74</sup>

#### Análise NBO e raios QTAIM

Uma forma simplista para avaliação da força de interação tem sido divulgada,<sup>61-62</sup> e paralelamente, dos deslocamentos nas frequências de estiramento dos doadores de prótons<sup>75</sup> quando se dá a formação da ligação de hidrogênio.<sup>76</sup> O raciocínio gira em torno da polaridade da ligação H–X, em que os efeitos *red-shifts* e *blue-shifts* são entendidos quando ocorre aumento e diminuição de polarização expresso pelo acréscimo e redução na percentagem do orbital  $p$  da espécie X. Na verdade, trata-se de uma hibridização entre os orbitais  $s$  e  $p$  na ligação H–F, cujos aumentos na distância de ligação e efeitos *red-shifts* não condizem com diminuição de polaridade evidenciada pela redução na percentagem do orbital  $p$  do flúor. A Tabela 6 lista os valores das percentagens, e variações, para cada par de átomos das ligações C $\equiv$ C e H–F. Contrariamente, a diminuição da contribuição do orbital preponderante  $p$  na ligação H–F corrobora com o enfraquecimento desta, e pelo perfil ilustrado na Figura 7, correlaciona diretamente com os valores dos efeitos *red-shifts*.

Apenas como menção, os resultados apresentados fragilizam a

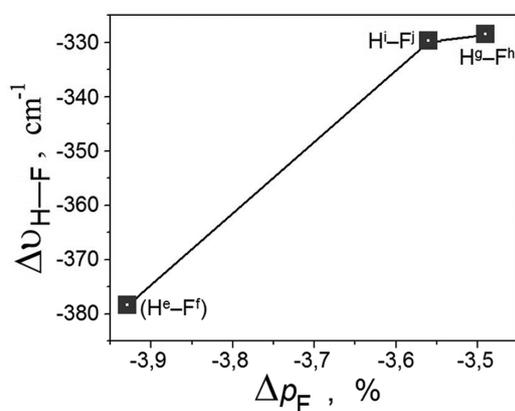
**Tabela 6.** Valores das percentagens (variações em parênteses) dos orbitais  $s$  e  $p$  nas ligações  $\sigma$  e  $\pi$  do complexo  $C_2H_2 \cdots 6(HF)$ 

Percentagens dos orbitais $s$ e $p$							
$sC^b(C^b \equiv C^c)$	$pC^b(C^b \equiv C^c)$	$sC^c(C^b \equiv C^c)$	$pC^c(C^b \equiv C^c)$	$sH^e(H^e - F^f)$	$pH^e(H^e - F^f)$	$sF^i(H^e - F^f)$	$pF^i(H^e - F^f)$
0,01 (0,01)	99,87 (-0,06)	0,01 (0,01)	99,87 (-0,06)	99,75 (-0,10)	0,25 (0,10)	24,23 (3,93)	
$pF^f(H^e - F^f)$	$sH^g(H^g - F^h)$	$pH^g(H^g - F^h)$	$sF^h(H^g - F^h)$	$pF^h(H^g - F^h)$	$sH^i(H^i - F^j)$	$pH^i(H^i - F^j)$	
75,68 (-3,91)	99,77 (-0,08)	0,23 (0,08)	23,87 (3,57)	76,03 (-3,56)	99,78 (-0,07)	0,22 (0,07)	
$sF^j(H^i - F^j)$	$pF^j(H^i - F^j)$	$sH^l(H^l - F^m)$	$pH^l(H^l - F^m)$	$sF^m(H^l - F^m)$	$pF^m(H^l - F^m)$	$sH^n(H^n - F^o)$	$pH^n(H^n - F^o)$
23,81 (3,51)	76,10 (-3,49)	99,75 (-0,10)	0,25 (0,10)	24,23 (3,93)	75,68 (-3,91)	99,77 (-0,08)	
$pH^o(H^n - F^o)$	$sF^o(H^n - F^o)$	$pF^o(H^n - F^o)$	$sH^p(H^p - F^q)$	$pH^p(H^p - F^q)$	$sF^q(H^p - F^q)$	$pF^q(H^p - F^q)$	
0,23 (0,08)	23,88 (3,58)	76,03 (-3,56)	99,78 (-0,07)	0,22 (0,07)	23,81 (3,51)	76,10 (-3,49)	

**Tabela 7.** Valores dos raios QTAIM (variações em parênteses) das ligações  $\sigma$  e  $\pi$  do complexo  $C_2H_2 \cdots 6(HF)$ 

Valores dos raios QTAIM (Å)						
$rC^b(C^b \equiv C^c)$	$rC^c(C^b \equiv C^c)$	$rH^e(H^e-F^f)$	$rF^f(H^e-F^f)$	$rH^g(H^g-F^h)$	$rF^h(H^g-F^h)$	$rH^i(H^i-F^j)$
0,6030 (0,0033)	0,6030 (0,0033)	0,1536 (-0,0005)	0,7894 (0,0276)	0,1515 (-0,0026)	0,7913 (0,0295)	0,1520 (-0,0021)
$rF^l(H^l-F^m)$	$rH^l(H^l-F^m)$	$rF^m(H^l-F^m)$	$rH^n(H^n-F^o)$	$rF^o(H^n-F^o)$	$rH^p(H^p-F^q)$	$rF^q(H^p-F^q)$
0,7882 (0,0264)	0,1536 (-0,0004)	0,7894 (0,0276)	0,1515 (-0,0026)	0,7913 (0,0295)	0,1520 (-0,0021)	0,7882 (0,0264)

\* Valor de  $rC(C \equiv C)$  no monômero  $C_2H_2$ : 0,5997 Å; \* Valor de  $rH(H-F)$  no monômero HF: 0,1541 Å; \* Valor de  $rF(H-F)$  no monômero HF: 0,7618 Å.

**Figura 7.** Relação entre os valores red-shifts e as variações nas percentagens do orbital  $p$  do flúor nas ligações  $H-F$ 

concepção da Regra de Bent<sup>77,78</sup> para interpretação de efeitos *red-shifts* em doadores de prótons visto que, não se observa um aumento do caráter do orbital  $s$  para o elemento eletropositivo ao passo que o elemento eletronegativo não é privilegiado com maximização do orbital  $p$ . Em consonância com a diminuição dos orbitais  $p$ , necessariamente é instalado um processo de variação no raio atômico. Em termos da QTAIM, o raio atômico é subentendido como sendo a distância do centro do atrator até a coordenada do BCP,<sup>79</sup> cujos valores são organizados na Tabela 7. Conforme argumentado por Grabowski<sup>62</sup> em termos de um efeito de deslocamento do BCP ao longo do eixo internuclear, a expectativa pela comprovação do efeito *red-shift* nas frequências dos doadores de prótons configura-se caso a variação ascendente do raio atômico de  $X$  (modelo clássico para o doador de próton  $H-X$  na formação da ligação de hidrogênio  $Y \cdots H-X$ ) supere a redução do raio do átomo de hidrogênio. Conforme os valores tabelados, todas as variações dos raios dos átomos de flúor,  $rF(H-F)$ , são maiores em detrimento dos valores para o hidrogênio,  $rH(H-F)$ . Porém, estes aumentos nos raios dos átomos de flúor deveriam estar atrelados a um aumento no orbital  $p$  em conformidade com a Regra de Bent,<sup>77,78</sup> o que, infelizmente, não se observa.

## CONCLUSÕES

Neste estudo teórico, a estrutura do complexo heptamolecular  $C_2H_2 \cdots 6(HF)$  foi analisada e a primeira grande compreensão dos resultados obtidos está no doador de próton, neste caso, na forma de duas configurações trimoleculares cíclicas do ácido fluorídrico,  $3(HF)$ . Pelas energias NBO, observamos um fortalecimento substancial das ligações de hidrogênio  $F \cdots HF$ , com valores que variam de 34,45 até 61,48  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  para  $3(HF)$  e  $C_2H_2 \cdots 6(HF)$ , respectivamente. Constata-se, portanto, que o trímero  $3(HF)$  não consegue manter a estrutura cíclica inicial, naturalmente devido a energia de interação ser nitidamente inferior aos valores no complexo  $C_2H_2 \cdots 6(HF)$ . Para a análise dos efeitos *red-shifts*, foi mostrado que estes se correlacionam

diretamente com as variações nas distâncias de ligação, e também com os valores de transferência de carga ChelpG que neste caso mostraram-se muito superiores aos resultados NBO. A topologia QTAIM evidenciou a existência da ligação  $C \cdots H$  ao invés da tradicional  $\pi \cdots H$ . Em outro ponto, a justificativa dos efeitos *red-shifts* foi conduzida através dos valores das variações nos orbitais  $s$  e  $p$ . É fato que, a diminuição na percentagem do orbital  $p$  dos átomos de flúor não esteja em sintonia com um aumento de polaridade da ligação, o que conflita com a Regra de Bent, mas os valores das variações nos raios QTAIM mostram-se bem comportados mediante aquilo que é estabelecido na literatura.

## AGRADECIMENTOS

CAPES, CNPq, UFBA e FAPESB.

## REFERÊNCIAS

- Ziemann, P. J.; *Int. Rev. Phys. Chem.* **2011**, *30*, 161; Clifford, J. N.; Martínez-Ferrero, E.; Viterisi, A.; Palomares, E.; *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1635; Ali, J. M.; Hoang, N. H.; Hussain, M. A.; Dochain, D.; *Comput. Chem. Eng.* **2015**, *76*, 27.
- Poltev, V.; Anisimov, V. M.; Danilov, V. I.; Garcia, D.; Sanchez, C.; Deriabina, A.; Gonzalez, E.; Rivas, F.; Polteva, N.; *Biopolymers* **2014**, *101*, 640; Levin, L. R.; Buck, J.; *Ann. Rev. Physiol.* **2015**, *77*, 347.
- Refat, M. S.; El-Sayed, M. Y.; Adam, A. M. A.; Saad, H. A.; Eldaroti, H. H.; *Int. J. Electrochim. Sci.* **2013**, *8*, 4234; Ramos-Cordoba, E.; Lambrecht, D. S.; Head-Gordon, M.; *Faraday Discuss.* **2011**, *150*, 345.
- Lewis, G. N.; *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762.
- Desiraju, G. R.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 52.
- Pauling, L.; *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, 1939.
- Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *J. Mol. Model.* **2009**, *15*, 123.
- Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *Orbital: Electron. J. Chem.* **2009**, *1*, 167.
- Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *Struct. Chem.* **2009**, *20*, 663.
- 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.
- Karabıyık, H.; Sevinçek, R.; Petek, H.; Aygün, M.; *J. Mol. Model.* **2011**, *17*, 1295.
- 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.
- Rozas, I.; Alkorta, I.; Elguero, J.; *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9457.
- Dinadayalane, T. C.; Paytakov, G.; Leszczynski, J.; *J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 2855.

17. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1167.
18. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; *Monat. fur Chem.* **2011**, *142*, 861.
19. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1678.
20. Santos, I. T. O.; Rego, D. G.; Oliveira, B. G.; *Quim. Nova* **2014**, *37*, 624.
21. Rego, D. G.; Oliveira, B. G.; *Orbital: Electron. J. Chem.* **2016**, *8*, 1.
22. Oliveira, B. G.; *Quim. Nova* **2016**, *39*, 320.
23. Albuquerque, A. R.; Santos, I. M. G.; Sambrano, J. R.; *Quim. Nova* **2014**, *37*, 1318.
24. Manfrini, R. M.; Teixeira, F. R.; Piló-Veloso, D.; Alcântara, A. F. C.; Nelson, D. L.; Siqueira, E. P.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 1294.
25. Cohen, A. J.; Mori-Sánchez, P.; Yang, W.; *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 289.
26. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; *Spectrochim. Acta A* **2010**, *75*, 563.
27. Oliveira, B. G.; Lima, M. C. A.; Pitta, I. R.; Galdino, S. L.; Hernandez, M. Z.; *J. Mol. Model.* **2010**, *16*, 119.
28. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *Spectrochim. Acta A* **2007**, *68*, 626.
29. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; *J. Mol. Model.* **2012**, *18*, 2845.
30. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *J. Mol. Model.* **2011**, *17*, 2847.
31. Wilmer, C. E.; Kim, K. C.; Snurr, R. Q.; *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2506.
32. Glendening, E. D.; Landis, C. R.; Weinhold, F.; *Natural bond orbital methods, WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 1.
33. Bader, R. F. W.; *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, USA: Oxford University Press, 1994.
34. Oliveira, B. G.; Leite, L. F. C. C.; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2009**, *915*, 38.
35. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 1155.
36. Oliveira, B. G.; Vasconcellos, M. L. A. A.; *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 1142.
37. Oliveira, B. G.; *Struct. Chem.* **2014**, *25*, 745.
38. Grabowski, S. J.; *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2597.
39. Bader, R. F. W.; *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
40. Gaussian 03W, 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.
41. van Duijneveldt, F. B.; van Duijneveldt-van de Rijdt, J. G. C. M.; van Lenthe, J. H.; *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1873.
42. Boys, S. F.; Bernardi, F.; *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
43. Ganeshan, S.; Ramírez, R.; Fernández-Serra, M. V.; *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 134207.
44. Biegler-König, F.; AIM2000 1.0, University of Applied Sciences, Bielefeld, Germany.
45. Keith, T. A.; AIMAll Version 11.05.16, 2011.
46. Scuseria, G. E.; Schaefer III, H. F.; *Chem. Phys.* **1986**, *107*, 33.
47. Asselin, P.; Soulard, P.; Madebène, B.; Goubet, M.; Huet, T. R.; Georges, C. R.; Piralief, O.; Roye, P.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4797.
48. Zbrahimi, Z. F.; Esrafil, M. D.; Vessally, E.; *Can. J. Chem.* **2015**, *93*, 626.
49. Cormanich, R. A.; Freitas, M. P.; Tormena, C. F.; Rittner, R.; *RSC Adv.* **2012**, *2*, 4169.
50. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2010**, *944*, 168.
51. Oliveira, B. G.; *Spectrochim. Acta A* **2014**, *124*, 208.
52. Oliveira, B. G.; *Chem. Phys.* **2014**, *443*, 67.
53. Pordeus, R. Q.; Rego, D. G.; Oliveira, B. G.; *Spectrochim. Acta A* **2015**, *145*, 580.
54. Oliveira, B. G.; Ramos, M. N.; *Int. J. Quantum Chem.* **2010**, *110*, 307.
55. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Leite, E. S.; Ramos, M. N.; *Int. J. Quantum Chem.* **2011**, *111*, 111.
56. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 2002.
57. Oliveira, B. G.; Costa, T. F. Araújo, R. C. M. U.; *J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 3551.
58. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Soares, V. M.; Ramos, M. N.; *J. Theor. Comput. Chem.* **2008**, *7*, 247.
59. Nagy, P. I.; *Int. J. Mol. Sci.* **2014**, *15*, 19562.
60. Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F.; *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899; Weinhold, F.; Landis, C.R.; *Chem. Edu. Res. Pract.* **2001**, *2*, 91.
61. Oliveira, B. G.; Bueno, M. A.; *Quim. Nova* **2015**, *38*, 1.
62. Grabowski, S. J.; *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 12789.
63. Martínez-Cifuentes, M.; Weiss-López, B. E.; Santos, L. S.; Araya-Maturana, R.; *Molecules* **2014**, *19*, 9354.
64. Pilmé, J.; Renault, E.; Bassal, F.; Amaouch, M.; Montavon, G.; Galland, N.; *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 4830.
65. Hilal, R.; Aziz, S. G.; Alyoubi, A. O.; Elrobya, S.; *Proc. Comput. Sci.* **2015**, *51*, 1872.
66. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *J. Mol. Model.* **2009**, *15*, 421.
67. Oliveira, B. G.; Vasconcellos, M. L. A. A.; *Struct. Chem.* **2009**, *20*, 897.
68. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Silva, J. J.; Ramos, M. N.; *Struct. Chem.* **2010**, *21*, 221.
69. Oliveira, B. G.; Zabardasti, A.; Goudarziafshar, H.; Salehnassaj, M.; *J. Mol. Model.* **2015**, *21*, 77.
70. Zabardasti, A.; Goudarziafshar, H.; Salehnassaj, M.; Oliveira, B. G.; *J. Mol. Model.* **2014**, *20*, 2043.
71. Oliveira, B. G.; *J. Theor. Comput. Chem.* **2014**, *13*, 1450060.
72. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2009**, *908*, 79.
73. Tabela 3S do Material Suplementar.
74. Tabela 4S do Material Suplementar.
75. Fornaro, T.; Burini, D.; Biczysko, M.; Barone, V.; *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 4224.
76. Meot-Ner (Mautner), M.; *Chem. Rev.* **2012**, *112*, PR22.
77. Bent, H. A.; *J. Chem. Educ.* **1960**, *37*, 616.
78. Bent, H. A.; *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275.
79. Matta, C. F.; Boyd, R. J.; *An Introduction to the Quantum Theory of Atoms in Molecules, in The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design*; Matta, C. F., Boyd, R. J., eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2007.