



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE SANTA CRUZ
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DENIZE SANTOS SILVA

**NOVAS ABORDAGENS SOBRE AS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO
FORMADAS ENTRE O ACETILENO E ÁCIDO FLUORÍDRICO:**

$\pi \cdots H$, $C \cdots H$ E $F \cdots H$

Ilhéus - BA
Julho, 2016

DENIZE SANTOS SILVA

**NOVAS ABORDAGENS SOBRE AS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO
FORMADAS ENTRE O ACETILENO E ÁCIDO FLUORÍDRICO:
 $\pi\cdots\text{H}$, $\text{C}\cdots\text{H}$ E $\text{F}\cdots\text{H}$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Estadual de Santa Cruz, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Química. Área de concentração: Recursos Naturais e Tecnologia. Linha de Pesquisa: Físico-Química Teórica e Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Boaz Galdino de Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Fernando Cesário Rangel

**Ilhéus- BA
Julho, 2016**

S586 Silva, Denize Santos.

Novas abordagens sobre as ligações de hidrogênio formadas entre o acetileno e ácido fluorídrico: $n...H, C...H E F...H$ / Denise Santos Silva. - Ilhéus : UESC, 2016.

80f. : il.

Orientador : Boaz Galdino de Oliveira.

Coorientador: Fernando Cesário Rangel.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Santa Cruz. Programa de Pós-graduação em Química.

Inclui referências e apêndices.

1. Ligações químicas. 2. Físico-química. I. Oliveira, Boaz Galdino de. II. Rangel, Fernando Cesário. III. Título.

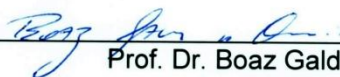
CDD – 541.224

DENIZE SANTOS SILVA

**NOVAS ABORDAGENS SOBRE AS LIGAÇÕES DE
HIDROGÊNIO FORMADAS ENTRE O ACETILENO E ÁCIDO
FLUORÍDRICO: π ...H, C...H e F...H**

Ilhéus-BA, 30 de junho de 2016.

COMISSÃO EXAMINADORA:



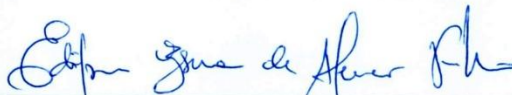
Prof. Dr. Boaz Galdino de Oliveira

Doutor em Ciências - UFP
Universidade Federal do Oeste da Bahia
(Orientador)



Prof. Dr. Luiz Carlos Salay

Doutor em Físico-Química University of Leeds - Inglaterra
Universidade Estadual de Santa Cruz – UESC



Prof. Dr. Edilson Beserra de Alencar Filho

Doutor em Ciências - UFP
Universidade Federal do Vale do São Francisco – UNIVASF

DEDICATÓRIA

A DEUS, por estar em todos os momentos da minha vida, orientando e erguendo-me de todas as dificuldades.

Aos meus pais pelo apoio e confiança.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Boaz Galdino de Oliveira, pela orientação, apoio, compreensão, paciência, confiança e conhecimento.

Ao Dr. Fernando Cesário Rangel, pela paciência, disponibilidade, compreensão, colaboração e conhecimento.

A Dra. Rosenira Serpa da Cruz, pela colaboração disponibilizando um espaço no Bioma para que pudesse realizar os cálculos, paciência e conhecimento.

Aos colegas de pós-graduação, especialmente Lorena e Tatielle.

A coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

Ao Programa de Pós-graduação em Química que contribuiu na minha formação.

RESUMO

Através de cálculos executados ao nível da teoria B3LYP/6-311++G(d,p), uma investigação das propriedades das ligações de hidrogênio nos complexos multimoleculares $C_2H_2 \cdots (HF)-T$, $C_2H_2 \cdots 2(HF)-T$, $C_2H_2 \cdots 2(HF)$, $C_2H_2 \cdots 3(HF)$ e $C_2H_2 \cdots 4(HF)$ é apresentada. Nestes sistemas, além da ligação de hidrogênio $F \cdots H-F$ no dímero do ácido fluorídrico, uma competição de força entre as ligações de hidrogênio $\pi \cdots H-F$ e $C \cdots H-F$ foi desvelada. Do ponto de vista eletrônico, a determinação da força das ligações de hidrogênio foi restringida pelos argumentos da aproximação da supermolécula devido à premissa do efeito cooperativo. Devido a isso, as energias de interação foram quantificadas pelos cálculos NBO conforme a aproximação quântica das energias dos orbitais de fronteira suportadas pelo operador de Fock. Os cálculos NBO também serviram para justificar os efeitos *redshifts* através do cálculo dos orbitais *s* e *p*. Justamente com NBO, cálculos ChEIPG foram executados para determinação das cargas parciais e consequentemente estimar a transferência de carga. A topologia molecular de Bader teve papel importante na abordagem das ligações de hidrogênio $\pi \cdots H-F$ e $C \cdots H-F$ no âmbito de descobrir qual destas é a preferencial para a estabilização dos complexos.

Palavras-chave: Ligação de hidrogênio, B3LYP, QTAIM, NBO e ChEIPG.

ABSTRACT

Through the theoretical calculations executed at the B3LYP/6-311++G(d,p) theory level, an investigation of the hydrogen bond properties in multimolecular complexes of $C_2H_2 \cdots (HF)-T$, $C_2H_2 \cdots 2(HF)-T$, $C_2H_2 \cdots 2(HF)$, $C_2H_2 \cdots 3(HF)$ and $C_2H_2 \cdots 4(HF)$ is presented. In these systems, besides the $F \cdots H-F$ hydrogen bonds on the hydrogen fluoride dimer, a competition of strength between the $\pi \cdots H-F$ and $C \cdots H-F$ hydrogen bonds was unveiled. On the basis of intermolecular electronic theory, the determination of the hydrogen bond strength was not allowed by means of the arguments of the supermolecule approach due to the rising of the cooperative effect. Thereby, the interaction energies were estimated by the NBO calculations according to the quantum approximation of the frontier orbital energies supported by the Fock operator. The NBO calculations were also useful to justify the redshift effects through the computing of the s and p orbitals. Besides NBO, the ChEIPG calculations were also executed for determination the partial atomic charges and consequently to appreciate the charge transfer. The Bader's molecular topology was useful to describe the $\pi \cdots H-F$ and $C \cdots H-F$ hydrogen bonds in order to discover the preferential one upon the stabilization of the complexes.

Keywords: Hydrogen bonds, B3LYP, QTAIM, NBO, ChEIPG.

SUMÁRIO

RESUMO.....	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	ix
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Definição, ocorrência e importância da ligação de hidrogênio.....	1
1.2 Breve histórico da ligação de hidrogênio.....	2
1.3 Estado da arte dos sistemas moleculares formados por ligação de hidrogênio.....	4
2 OBJETIVOS.....	7
2.1 Objetivo geral.....	7
2.2 Objetivos específicos.....	7
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	8
3.1 Métodos de química quântica	8
3.1.1 Equação de Schrödinger e aproximação de Born-Oppenheimer.....	8
3.1.2 Princípio variacional	9
3.1.3 Correlação eletrônica e o método de Møller-Plesset.....	11
3.1.4 Teoria do funcional de densidade.....	13
3.1.5 Conjuntos de base	18
3.1.6 Erro de superposição do conjunto de base	21
3.1.7 Teoria quântica de átomos em moléculas	21
3.1.8 Potencial eletrostático molecular	27
3.1.9 Análise dos orbitais naturais	29
3.2 Procedimento Computacional.....	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
4.1 Parâmetros estruturais.....	34
4.2 Modos vibracionais na região de infravermelho.....	39
4.3 Energia de interação e transferência de carga.....	48
4.4 Topologia molecular de Bader.....	50
4.5 Análise NBO e raio Q_{taim}	60
5 CONCLUSÕES.....	66
6 PERSPECTIVAS E PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	68
7 REFERÊNCIAS.....	71
8 APÊNDICES.....	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Mecanismo de halogenação de acetileno com formação de haloalcano fluoretileno (III)	5
Figura 3.1. Gráfico das funções gaussianas ($-\zeta r^2$) e funções de Slater ($-\zeta r$)	20
Figura 3.2. Comportamento do Laplaciano.....	25
Figura 3.3. Linhas de contorno da densidade eletrônica e a localização do BCP entre os átomos A e B.....	26
Figura 3.4. Molécula de água centrada em uma caixa cúbica com espaçamento l e a ilustração da superfície de van der Waals.....	28
Figura 3.5. Gráfico de energia potencial em termos de repulsão e atração.....	32
Figura 4.1. Geometrias dos complexos de hidrogênio $C_2H_2 \cdots (HF)$ -T (I), $C_2H_2 \cdots 2(HF)$ -T (II) e $C_2H_2 \cdots 2(HF)$ (III) otimizadas ao nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p)	34
Figura 4.2. Geometrias dos complexos de hidrogênio $C_2H_2 \cdots 3(HF)$ (IV) e $C_2H_2 \cdots 4(HF)$ (V) otimizadas ao nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p)	35
Figura 4.3. Perspectiva lateral da estrutura do complexo de hidrogênio pentamolecular $C_2H_2 \cdots 4(HF)$ (V') otimizada ao nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p)	39
Figura 4.4. Relação entre as frequências de estiramento e as distâncias das ligações de hidrogênio.....	41
Figura 4.5. Espectro de infravermelho do complexo $C_2H_2 \cdots (HF)$ -T (I)	44
Figura 4.6. Espectro de infravermelho do complexo $C_2H_2 \cdots 2(HF)$ -T (II)	44
Figura 4.7. Espectro de infravermelho do complexo $C_2H_2 \cdots 2(HF)$ (III).....	45
Figura 4.8. Espectro de infravermelho do complexo $C_2H_2 \cdots 3(HF)$ (IV)	45
Figura 4.9. Espectro de infravermelho do complexo $C_2H_2 \cdots 4(HF)$ (V)	46
Figura 4.10. Relação entre os efeitos <i>redshifts</i> e as variações nas distâncias de ligação.....	47
Figura 4.11. Linhas de contorno da densidade eletrônica do complexo $C_2H_2 \cdots 2(HF)$ -T (II).....	50
Figura 4.12. BCPs e BPs dos $C_2H_2 \cdots (HF)$ -T (I), $C_2H_2 \cdots 2(HF)$ -T (II) e $C_2H_2 \cdots 2(HF)$ (III)	51
Figura 4.13. BCPs e BPs dos $C_2H_2 \cdots 3(HF)$ (IV) e $C_2H_2 \cdots 4(HF)$ (V)	52
Figura 4.14. Relação entre as proporções $-G/U$ e distâncias das ligações de hidrogênio.....	59
Figura 4.15. Relação entre os efeitos <i>redshifts</i> e as percentagens dos orbitais p do flúor.....	62
Figura 4.16. Relação entre as energias de ligação NBO e as distâncias das ligações de.... hidrogênio	63
Figura 6.1. Geometria do complexo $C_2H_2 \cdots 6(HF)$ otimizada ao nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p).....	68
Figura 6.2. Pictograma do <i>graphical abstract</i> do manuscrito [118] submetido à Química Nova.....	69
Figura 6.3. Geometrias dos complexos $C_2H_4 \cdots 4(HF)$ e $C_2H_4 \cdots 6(HF)$ otimizadas no nível de.... teoria B3LYP/6-311++G(d,p)	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Valores das distâncias das ligações de hidrogênio dos complexos $C_2H_2 \cdots HF$ -T (I), $C_2H_2 \cdots 2(HF)$ -T (II), $C_2H_2 \cdots 2(HF)$ (III), $C_2H_2 \cdots (3HF)$ (IV), $C_2H_2 \cdots 4(HF)$ (V)	36
Tabela 4.2. Valores das distâncias de ligação dos complexos $C_2H_2 \cdots (HF)$ -T (I), $C_2H_2 \cdots 2(HF)$ -T (II), $C_2H_2 \cdots 2(HF)$ (III), $C_2H_2 \cdots 3(HF)$ (IV), $C_2H_2 \cdots 4(HF)$ (V)	38
Tabela 4.3. Novos modos vibracionais.....	40
Tabela 4.4. Frequências de estiramento e intensidades de absorção das ligações σ e π	42
Tabela 4.5. Valores dos efeitos <i>red-shifts</i> , hipo e hiper-crômicos.....	43
Tabela 4.6. Energias de interação e momento de dipolo.....	48
Tabela 4.7 Valores de transferência de carga ChEIPG e NBO (em parênteses)	49
Tabela 4.8. Valores de densidade eletrônica, Laplaciano e energias de densidade cinéticas e potenciais das ligações $C \equiv C$	53
Tabela 4.9. Valores de densidade eletrônica e Laplaciano das ligações H-F.....	54
Tabela 4.10. Valores das energias de densidade cinética e potencial das ligações H-F.....	55
Tabela 4.11. Valores de densidade eletrônica e Laplaciano para as ligações de hidrogênio.....	56
Tabela 4.12. Valores das energias de densidade cinética e potencial das ligações de..... hidrogênio.....	58
Tabela 4.13. Valores das percentagens dos orbitais <i>s</i> e <i>p</i> e energias (kJ mol^{-1}) de ligação..... $E^{(2)}$	61
Tabela 4.14. Valores dos raios QTAIM para os átomos de carbono, hidrogênio e flúor das ligações..... $C \equiv C$ e H-F.....	65

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Ab initio – Primeiros princípios
ChEIP – Charges from Electrostatic Potential
ChEIPG – Charges From Electrostatic Potential Grid Based
MBPT – Many-Body Perturbation Theory
MP2 – Second-order Moller-Plesset Perturbation
DFT – Density Functional Theory
LDA – Local Density Approximation
LSDA – Local Spin-Density Approximation
GGA – Generalized Gradient Approximation
LCAO – Linear Combination of Atomic Orbitals
QTAIM – Quantum Theory of Atoms in Molecules
BCP – Bond Critical Point
BP – Bond Path
 – Operador Lagrangiano
K – Energia Cinética
V – Energia potencial
NBO – Natural Bond Orbital
ABO – Aproximação de Born-Oppenheimer
STO – Slater-type Orbitals
GTO – Gaussian-type Orbitals
BSSE – Bases-Sets Superposition Error
ZPVE – Zero-point Vibrational Energy
B3 – Três parâmetros de Becker
LYP – Lee-Yang-Parr
KS – Kohn-Sham
SCF – Self Consistent Field
Å – Ångström
F – Flúor
C – Carbono
H – Hidrogênio
 μ – Momento de dipolo
 q – (Ω) Carga atômica
 V – (Ω) Volume atômico
 Ψ – Função de onda
 \hat{H} – Operador Hamiltoniano
 \hbar – Constante de Planck
 $R_{\alpha\beta}$ – Distância existente entre os núcleos
 r_{ia} – Distância entre o núcleo A e o elétron i
 r_{ij} – Distância entre os elétrons
 Z_a – Número atômico
 M_a – Massa do núcleo A
 ρ – Densidade eletrônica
 $\nabla^2\rho$ – Laplaciano da densidade eletrônica
G – Energia cinética
 $S_{(\Omega)}$ – Superfície molecular

1 INTRODUÇÃO

1.1 Definição, ocorrência e importância da ligação de hidrogênio

A ligação de hidrogênio é uma interação de natureza inter ou intramolecular proveniente do contato entre regiões com altas e baixas densidades eletrônicas, respectivamente [1]. Embora seja de base essencialmente eletrostática, efeitos indutivos compostos por polarização e transferência de carga entre orbitais de fronteira também estão presentes na estrutura eletrônica da ligação de hidrogênio [2]. Na natureza, muitos são os sistemas formados e estabilizados através da formação de ligações de hidrogênio em suas estruturas [3], como por exemplo, a conformação agregada da água na fase sólida [4], no enovelamento da dupla hélice do DNA [5], condensação de polímeros [6] e demais estruturas biológicas [7]. Na prática, a ligação de hidrogênio tornou-se fator decisivo em muitas pesquisas e processos moleculares, tais como:

- i) projeção e inovação farmacêutica [8];
- ii) mecanismos de reações orgânicas [9];
- iii) compreensão de efeitos imunológicos [10];
- iv) desenvolvimentos de novos materiais [11];
- v) comportamento termodinâmico de soluções [12].
- vi) equalização de propriedades bioquímicas em diferentes solventes [13]

Perante tal importância, Jeffrey e Saenger [14] declaram: “*O descobrimento da ligação de hidrogênio já deveria ter laureado algum pesquisador com o prêmio Nobel, mas isto ainda não aconteceu*”.

1.2 Breve histórico da ligação de hidrogênio

A ligação de hidrogênio no contexto das interações intermoleculares já é considerada secular [15], visto que a gênese de seus estudos se deu em 1912 com a pesquisa de Winmill *et al* [16] sobre o comportamento de amins em solução aquosa. Naquela época, a ligação de hidrogênio tornou-se um dos temas mais proeminentes entre os cientistas de outrora, cabendo destacar, em um primeiro momento, os estudos de Latimer e Rodesbush sobre o comportamento de compostos polares em solução aquosa tendo como base a também centenária teoria dos pares de elétrons de Lewis [17] e as contribuições de Pauling, Niemann [18] e Huggins [19] no que concerne a configuração de aminoácidos. Com o avanço dos métodos teóricos até a primeira metade do século XX, o primeiro estudo quântico de sistemas formados por ligações de hidrogênio foi registrado em 1954 por Coulson e Danielson [20]. Nas décadas mais recentes, entretanto, muitos foram às investidas em estudos das ligações de hidrogênio e fenômenos relacionados, culminando com dois acontecimentos de considerável relevância, a saber:

i) Inserção da ligação de hidrogênio no glossário de termos de físico-química orgânica da IUPAC [21];

ii) *Workshop* realizado entre os dias 5 e 9 de setembro de 2005 na cidade de Pisa, Itália, tendo a participação dos principais especialistas em ligação de hidrogênio da atualidade [22].

Torna-se importante destacar algumas informações essenciais destes marcos científicos. Primeiramente, a IUPAC reconhece a ligação de hidrogênio como sendo uma

associação entre um átomo eletronegativo (Y) e um átomo de hidrogênio (H), sendo que este está ligado a outro átomo (X) mais eletronegativo, resultando no seguinte modelo:



Para compor este modelo, os elementos eletronegativos mais comuns são flúor (F), oxigênio (O) e nitrogênio (N), os quais permitem a formação de dipolos e o surgimento de cargas parciais [23]. Por muitos anos, a designação “F.O.N.” como fonte de densidade eletrônica atribuiu características eletrostáticas a ligação de hidrogênio, resultando em energias de interação na faixa de 20 a 25 kJ mol⁻¹ [24].

Entretantes, observando certa cavidade conceitual no que concerne a definição, interpretação e conclusões dos efeitos e fenômenos inerentes a ligação de hidrogênio, o *workshop* de Pisa tratou, dentre outros temas, do modelo apresentado no esquema (1). Considerando as proposituras de Pimentel e McClellan [25] de 1960, que diziam: “*A ligação de hidrogênio envolve um átomo de hidrogênio ligado á outro átomo*”. Por outro lado, Pauling [26] testemunhou em 1939 que a ligação de hidrogênio poderia ocorrer conforme as seguintes condições de eletronegatividade: “*Ao invés de um átomo, o hidrogênio pode ser atraído por outros dois átomos atuando como um mediador entre eles.*” Estas duas concepções esbarram em ligações de hidrogênio do tipo C=O \cdots H–N, em que para formação da estrutura helicoidal do DNA, o grupo carbonila e o nitrogênio amídico assumem as funções de Y e X, respectivamente. Por ambas as definições de Pimentel e McClellan e também de Pauling, a interação C=O \cdots H–N pode ser considerada uma ligação de hidrogênio. Todavia, para o caso da interação C=O \cdots H–C [27], em que o carbono pode assumir uma carga positiva além do fato da sua eletronegatividade ser relativamente próxima à do hidrogênio, a definição de Pauling não a contemplaria como uma ligação de hidrogênio [22].

Diante do exposto, em 1993 Steiner e Saenger [28] expuseram os argumentos de cargas parciais para desvelar e legitimar o modelo $Y\cdots H-X$ da ligação de hidrogênio, a saber: *”Uma interação concordante em $Y\cdots H-X$ ocorre sempre que o átomo de hidrogênio assumir uma carga positiva, ao passo que Y seja negativamente carregado e X apresente uma carga mais negativa do que o hidrogênio”*. É digno de notar acordar que, tanto $C=O\cdots H-N$ como $C=O\cdots H-C$ enquadram-se perfeitamente como ligações de hidrogênio mediante esta definição de Steiner e Saenger. Com respeito à força de interação, o espectro de energia das ligações de hidrogênio tornou-se amplo, varrendo possibilidades desde 2,00 até aproximadamente 160,00 kJ mol^{-1} [22]. Para este último, embora ainda seja considerado um evento raro, as ligações de hidrogênio apresentam caráter covalente [29-30]. Além do *workshop* de Pisa, Arunan e seus colaboradores [31] redigiram um documento de recomendação encaminhando-o para IUPAC a fim de atualizar o status da ligação de hidrogênio.

1.3 Estado da Arte dos sistemas moleculares formados por ligação de hidrogênio

Após a publicação das ideias de Steiner e Saenger [28], a interpretação fenomenológica do modelo $Y\cdots H-X$ foi novamente colocada à prova. Ao que se conhecia que a fonte eletrônica de Y seria oriunda dos pares de elétrons emparelhados dos átomos de flúor, oxigênio e nitrogênio [32-33], muitos estudos teóricos e experimentais mostraram que densidades de elétrons alternativas poderiam atuar como receptores de prótons, como, por exemplo, as nuvens eletrônicas π dos hidrocarbonetos insaturados [29, 34-42]. Dois dos sistemas hidrocarbônicos mais utilizados como receptores de prótons para a formação de ligação de hidrogênio são o acetileno (C_2H_2) e o etileno (C_2H_4) [43]. Pelo fato das ligações triplas e duplas carbono-carbono de C_2H_2 e C_2H_4 formadas respectivamente por duas e uma ligação π desempenharem perfeitamente o mecanismo de transferência de carga dos orbitais HUMO destes hidrocarbonetos para o orbital LUMO de uma espécie doadora de próton [44],

é importante pontuar que as ligações σ do ciclopropano (C_3H_6) também atuam como sítios moleculares receptores de prótons. Naturalmente devido à tensão anelar desta estrutura cíclica [45] e quimicamente também apresentar o mesmo portfólio das estruturas C_2H_2 e C_2H_4 , a ligação carbono-carbono de C_3H_6 é reconhecida como sendo pseudo- π [46]. No que se refere ao acetileno, em particular, este composto é responsável por uma das mais clássicas reações da química orgânica: halogenação de alcinos apresentada na Figura 1.1 [47]:

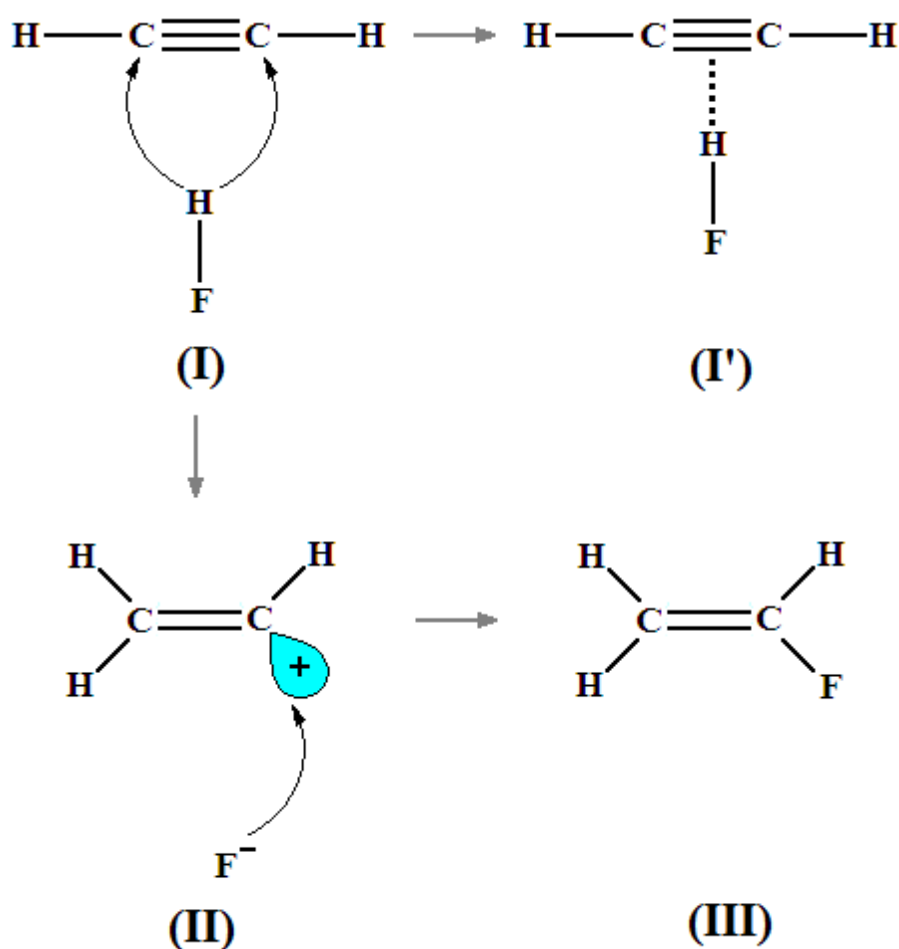


Figura 1.1. Mecanismo de halogenação de acetileno com formação de haloalcano fluoretileno (**III**) [47].

As três etapas (**I**, **II** e **III**) deste mecanismo são vastamente conhecidas entre os especialistas da comunidade de químicos sintéticos. A singularidade está em uma etapa adicional à primeira, simbolizada por **I'**, em que se dá a formação de um sistema

intermolecular precursor a formação do cátion vinílico para ataque o fluoreto (**II**). Todavia, a estrutura intermolecular em **I'** é um sistema estabilizado através de uma ligação de hidrogênio $Y \cdots H-F$, sendo que o átomo de flúor assume a função de X no modelo descrito no esquema 1, ao passo que a fonte de densidade eletrônica receptora de próton é a ligação π , resultando na ligação de hidrogênio $\pi \cdots H-F$. Cabe também enfatizar que o complexo $C_2H_2 \cdots HF$ apresenta uma estrutura de formato T simétrica, conforme descrito e estabelecido por Araújo *et al* [48]. Assim como em todos os complexos de hidrogênio, as principais características do sistema $C_2H_2 \cdots HF$ sedimentam-se nas mudanças espectrais na ligação da espécie doadora de prótons, o H-F. Estas mudanças são, na verdade, deslocamentos nas frequências de estiramento comumente compreendidas como deslocamentos para o vermelho e também nas variações das intensidades de absorção [49]. Visto posto, a ligação de hidrogênio conduz uma parcela importante no contexto do mecanismo de halogenação (Figura 1.1), e a caracterização das suas propriedades estará contribuindo para a elucidação deste processo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho teórico foi elaborado a partir de um histórico de sistemas formados através de ligações de hidrogênio, e sua concretização principal concerne a aplicação de métodos computacionais para caracterizar complexos multimoleculares derivados do acetileno e ácido fluorídrico, $C_2H_2 \cdots n(HF)$ ($n = 1, 2, 3$ e 4);

2.2 Objetivos específicos

i) Investigar a natureza estrutural e vibracional das ligações de hidrogênio $\pi \cdots H-F$, $C \cdots H-F$ e $F \cdots H-F$;

ii) Examinar o perfil da força de interação desta ligações de hidrogênio com o propósito de caracterizar covalência, mesmo que manifestada de forma parcial.

iii) Identificar qual das ligações de hidrogênio $\pi \cdots H-F$, $C \cdots H-F$ e $F \cdots H-F$ é a preferencial mediante cálculos topológicos QTAIM;

iv) Validar os deslocamentos para o vermelho e azul através da quantificação da transferência de carga e determinação das contribuições dos orbitais híbridos s e p nas ligações $C \equiv C$ e $H-F$;

v) Verificar a cooperatividade eletrônica, em particular se há comprometimento para a determinação das energias das ligações de hidrogênio, bem como, se possível, aplicar cálculos NBO para estimar a força de interação intermolecular.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Métodos de Química Quântica

3.1.1 Equação de Schrödinger e aproximação de Born-Oppenheimer

A descrição da estrutura eletrônica molecular através da mecânica quântica é baseada na resolução da equação de Schrödinger não relativística:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{x}) = E\psi(\mathbf{x}) \quad (3.1)$$

cuja concepção independente do tempo unidimensional apresenta a seguinte forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E\psi(x) \quad (3.2)$$

Geralmente a função de onda é representada por $\psi(\mathbf{x})$, m é a massa da partícula, \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , e o $V(x)$ representa o potencial finito a partícula [50]. Juntamente com o potencial (**II**), o termo de energia cinética (**I**) compõem o operador Hamiltoniano ou operador energia total, \hat{H} [51]. Para um sistema eletrônico, a aplicação do operador \hat{H} na função de onda $\psi(\mathbf{x})$ perpassa por algumas considerações, tais como a interação eletrostática atrativa entre núcleos e elétrons, bem como repulsiva entre núcleos ou elétrons. Uma vez que estes fenômenos devem ser considerados, a expressão do operador \hat{H} assume a seguinte forma:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_A^2 - n \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{e^2 Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{N-1} \sum_{B=A+1}^N \frac{e^2 Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.3)$$

onde os índices (i, j) referentes aos elétrons e os índices (A, B) se referem aos núcleos, \vec{R} representa as coordenadas nucleares e \vec{r} as coordenadas eletrônicas. Sequencialmente, os cinco

correspondem à energia cinética dos elétrons, energia cinética dos núcleos, energia potencial de atração entre elétron e núcleo, energia potencial de repulsão entre elétron e elétron, e por fim, a energia potencial de repulsão entre os núcleos.

Com base nesta expressão do operador Hamiltoniano, a resolução analítica da equação de Schrödinger para sistemas moleculares se torna demasiadamente complexa. Matematicamente, entretanto, Born e Oppenheimer [52] propuseram algumas aproximações e simplificações desconsiderando alguns termos da equação (3.3), em particular a energia cinética dos núcleos juntamente com a energia de repulsão nuclear, resultando na equação (3.4) contendo os termos do caroço e da repulsão eletrônica.

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - n \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{e^2 Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3.4)$$

Reiterando que se trata de um argumento puramente matemático, o critério que o formaliza está no fato das massas dos núcleos serem muito maiores do que as dos elétrons, em que, estes podem se adaptar instantaneamente a qualquer coordenada nuclear. Para a obtenção da observável de fato, neste caso a energia é uma observável física real e variacionalmente a equação de Schrödinger evolui em termos das coordenadas da função de onda, embora a energia eletrônica esteja condicionada a um valor sempre igual ou maior a um resultado obtido conforme a equação (3.5), chamada de postulado do teorema do valor médio da mecânica quântica:

$$E = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi d\tau} \quad (3.5)$$

3.1.2 Princípio variacional

Utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer para resolver a equação de Schrödinger, os métodos quânticos de estrutura eletrônica podem ser divididos em variacionais e perturbativos [53]. Dentre os métodos variacionais existentes, podemos citar o formalismo *ab*

initio representado pelo método Hartree-Fock e a Teoria do Funcional de Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) [54].

Em mecânica quântica, quando o operador Hamiltoniano de um sistema composto por n partículas é a soma de operadores independentes, de forma similar, a função de onda também deve ser expressa como o produto de funções de onda de cada partícula:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) \dots \varphi_n(r_n) \quad (3.6)$$

Para todo um conjunto de n partículas que geram um campo médio, o termo $V(x)$ da equação (3.2) assume a forma de um potencial médio:

$$\hat{V}(r_i) = \sum_{i \neq j} \int_C \phi(r_C) \hat{V}(r_C, r_i) \phi_C(r_C) dr_C \quad (3.7)$$

onde $\phi(r_C)$ para o i -ésimo elétron bem como $i = 1, 2, \dots, n$ são soluções de um sistema de equações de Schrödinger. A autoconsistência do método Hartree-Fock está na resolução de um conjunto de equações prévias, para as quais é escolhido um conjunto inicial de funções. Resolvendo a equação são obtidas novas funções de onda e um novo potencial. Seguidamente novas funções são geradas mediante imposição da equação (3.5) até que não permita que a energia observável varie em cada etapa de interação. Importante pontuar que o método Hartree-Fock não considera o princípio da exclusão de Pauli, e a antisimetria da função de onda foi tratada por Fock através da proposição do determinante de Slater [55]:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(1)\psi_2(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2)\psi_2(2) & \dots & \psi_N(2) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(N)\psi_2(N) & \dots & \psi_N(N) \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

Todavia, a aproximação proposta por Hartree e Fock não considera a correlação entre as partículas. Para sanar este entrave, foram arquitetados os algoritmos da Teoria da Perturbação de Muitos Corpos (MBPT, do inglês *Many-Body Perturbation Theory*), que diferentemente do *ab initio* e DFT, não consiste de formulação variacional.

3.1.3 Correlação eletrônica e o método de Møller-Plesset

A correlação eletrônica é um efeito resultante não da interação de uma partícula com um campo médio gerado pelas demais, e sim, de uma permutação simultânea entre as coordenadas das espécies envolvidas conduzindo o sistema a uma região de energia mais estável associada com o relaxamento da estrutura eletrônica. Contrariamente ao princípio variacional adotado pelo método Hartree-Fock, Møller e Plesset escreveram o operador Hamiltoniano da seguinte forma:

$$H = H_0 + \lambda H_1 \quad (3.9)$$

onde H_0 representa o operador o Hamiltoniano não perturbado enquanto o termo λH_1 indica a existência de uma perturbação em H_0 . A depender de λH_1 , teremos a intensidade da perturbação, embora esta seja ínfima ao nível de assumirmos a seguinte relação $\lambda H_1 \ll H_0$.

Em termos da energia Hartree-Fock (E_{HF}), tem-se:

$$E_{\text{HF}} = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} \quad (3.10)$$

Para um sistema não perturbado, temos a equação:

$$H_0 |\psi_n^{(0)}\rangle = E_0 |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (3.11)$$

O grande mérito da perturbação concerne em expandir os termos E_n e ψ_n conforme uma série de Taylor com a potência λ :

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} + \dots \quad (3.12)$$

E em termos da função de onda, temos:

$$|\Psi_n\rangle = |\Psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_n^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\Psi_n^{(3)}\rangle + \dots \quad (3.13)$$

Møller e Plesset contribuíram para a aplicabilidade da MBPT fornecendo uma versão para o operador Hamiltoniano não perturbado como sendo igual à soma de operadores Hamiltonianos independentes dados pelo operador Fock (f_i) para um número de funções de base (n):

$$H_0 = \sum_{i=1}^n f_i \quad (3.14)$$

Em termos de orbitais moleculares, a energia de ordem zero, $[E(\text{MP}^0)]$, consiste no somatório das energias de todos os orbitais ocupados (occ), em que nenhum grau de correlação é considerado pois há apenas a energia obtida pela aproximação de Hückel:

$$\text{MP}^0 = E(\text{MP}^0) = \sum_{i=1}^{\text{occ}} \epsilon_i \quad (3.15)$$

Portanto, a energia de perturbação de primeira ordem é dada como similar a energia Hartree-Fock mostrada pela equação (3.10):

$$\text{MP1} = \text{MP0} + E(\text{MP1}) = E_{\text{HF}} \quad (3.16)$$

E a energia total é dada pela equação (3.17):

$$E(\text{MP2})_{\text{total}} = E(\text{MP0}) + E(\text{MP1}) + E(\text{MP2}) \quad (3.17)$$

Embora deva ser levado em consideração que a perturbação comporta a interação na forma de excitação dos elétrons presentes nos orbitais ocupados (occ) para os orbitais virtuais (vir):

$$E(\text{MP2}) = \sum_{j=i+1}^{\text{occ}} \sum_{b=a+1}^{\text{vir}} \frac{[\langle \psi_i \psi_j | \psi_a \psi_b \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \psi_b \psi_a \rangle]^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (3.18)$$

3.1.4 Teoria do funcional de Densidade

Considerada uma alternativa aos já tradicionais métodos *ab initio*, a DFT foi parametrizada para determinação mecânico quântica de observáveis físicas sem a necessidade de uma função de onda eletrônica [56-57]. Os idealizadores desta concepção foram Hohenberg e Kohn, os quais demonstraram que a região probabilística da função de onda poderia ser transladada pela densidade eletrônica molecular (ρ). É, de fato, uma observável com significado puramente físico ao contrário do caráter abstrato da função de onda *ab initio*. Os postulados básicos da DFT podem ser resumidos como segue:

- i) A função de onda do estado fundamental e todas as propriedades são funcionais da densidade eletrônica;
- ii) A energia do estado fundamental de um sistema eletrônico sob a ação de um potencial externo é dada por:

$$E[\rho(r)] = \int V(r) \rho(r) + F[\rho(r)] \quad (3.19)$$

Nesta equação, o termo $F[\rho(r)]$ representa um funcional universal da densidade eletrônica independente do potencial externo aplicado. A grande questão está na

representação da densidade eletrônica e do funcional $F[\rho(r)]$. Para isso foram desenvolvidas equações matemáticas, cabendo citar as propostas por Kohn e Sham que apresentaram a equação (3.19) da seguinte forma:

$$E[\rho(r)] = \int \hat{V}^{\text{ext}}(r) \rho(r) + F[\rho(r)] \quad (3.20)$$

O potencial assume uma condição de potencial externo, , que na prática representa a ação dos núcleos sob a densidade eletrônica. É digno de nota constar que, além dos termos de $\rho(r)$ e $F[\rho(r)]$, a equalização do potencial externo é também um desafio para a DFT. Sendo a expressão do funcional dada pela equação (3.21), a energia DFT pode ser interpretada pela equação (3.21):

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V[\rho(r)] \quad (3.21)$$

$$E[\rho(r)] = \int \hat{V}^{\text{ext}}(r) \rho(r) + T[\rho(r)] + V[\rho(r)] \quad (3.22)$$

Todavia, para obter a energia no estado fundamental como função de um potencial externo, é necessário também determinar a energia de correlação, que é uma parcela diminuta. É bem estabelecido que a correlação esteja presente na energia total, mas ausente na solução de Hartree-Fock, cujas energias são dadas por:

$$E_{\text{HF}} = T_0 + V \quad (3.23)$$

$$E_{\text{HF}} = T_0 + (V_{\text{H}} + V_{\text{X}}) \quad (3.24)$$

Os termos T_0 , V_H e V_x correspondem ao funcional para a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes, a contribuição de Hartree e a contribuição de troca, respectivamente. Visto que a energia eletrônica é determinada pelas contribuições dos operadores cinético e potencial ($E_e = T + V$), a diferença entre as energias E_e e E_{HF} resulta na equação (3.24):

$$T + V - [T_0 + (V_H + V_x)] \quad (3.25)$$

$$T - T_0 = V_c \quad (3.26)$$

É obtido o potencial de correlação V_c em função exclusivamente das energias cinéticas. Conhecendo os termos de correlação e troca, o funcional de Hohenberg-Kohn assume a seguinte forma tendo um termo de troca-correlação [58]:

$$F_{HK}[\rho] = V_H[\rho(r)] + T_0[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (3.27)$$

A equação (3.27) satisfaz o primeiro postulado da DFT. Todavia, para determinação da energia no estado fundamental, é necessário obedecer ao segundo postulado, em que a energia é função de um potencial externo, mas que também satisfaça a condição autoconsistente:

$$\delta E[\rho(r)] = 0 \quad (3.28)$$

Substituindo a equação do funcional (3.27) na equação de energia (3.20), e aplicando a condição de energia da equação (3.29), temos:

$$E[\rho(r)] = \int \hat{V}^{\text{ext}}(r) \rho(r) + V_H[\rho(r)] + T_0[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (3.29)$$

Desta forma, o potencial de troca-correlação sob a mesma condição de energia assume a seguinte forma:

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (3.30)$$

Por sua vez, o potencial de troca-correlação engloba um potencial efetivo, $V_{ef}(r)$, que descreve o movimento eletrônico de um sistema não interagente.

$$V_{ef}(r) = V^{ext}(r) + \int \frac{\rho_1 \rho_2}{r_{12}} dr_1 dr_2 + V_{XC}(r) \quad (3.31)$$

É claramente perceptível que o termo de energia cinética sofreu uma transformação oriunda da transferência dos efeitos de muitos corpos para o potencial de troca e correlação eletrônica. Assim, o Hamiltoniano proposto por Kohn e Sham, H^{KS} , para um sistema eletrônico (i) resulta na seguinte equação:

$$\hat{H}_i^{KS} = -\frac{1}{2m_e} \nabla^2 + V_{ef}(r) \quad (3.32)$$

Uma vez determinados os autovalores de H^{KS} é possível calcular a densidade eletrônica do estado fundamental através da equação (3.33), uma vez que, a densidade eletrônica é compreendida como uma probabilidade da função de onda na forma da equação (3.34):

$$\left[-\frac{1}{2m_e} \nabla^2 + V_{ef}(r) \right] \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (3.33)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\phi_i(r)|^2 \quad (3.34)$$

Importante pontuar que o somatório é efetuado apenas nos estados ocupados nos orbitais de Kohn-Sham, ϕ_i . Entretanto, o doravante desenvolvimento da DFT em termos do potencial de troca-correlação conduziu abordagens mais simplistas para este termo, especificamente,

interpretando-o como uma Aproximação de Densidade Local ou LDA (do inglês, *Local Density Approximation*) [59]. Esta aproximação é válida para sistemas com pequenas variações de densidade eletrônica no ambiente atômico, aparentando um gás ideal e uniforme de elétrons. A energia conceitual LDA envolve diretamente o autovalor da equação (3.33):

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r)\epsilon\rho(r)dr \quad (3.35)$$

em que, o autovalor da energia de troca e correlação são obtidos separadamente:

$$\epsilon_{xc}[\rho(r)] = \epsilon_{xc}[\rho(r)] + \epsilon_c[\rho(r)] \quad (3.36)$$

Consequentemente, a LDA torna-se seriamente limitada quando aplicada a sistemas reais, pois subestima a correlação real entre as partículas. Neste contexto, surgiram formulações não locais para corrigir esta limitação da LDA. A primeira proposta para solucionar a limitação LDA foi à Aproximação de Densidade Local de *Spin* ou LSDA (do inglês, *Local Spin-Density Approximation*) [60]. Para *spins* α e β , a função dos orbitais atômicos de Kohn-Sham é descrita conforme as equações (3.37), (3.38) e (3.39). O coeficiente c ($c < 1$) atua como um termo de ajuste quando separações internucleares tenderem ao infinito. Entrementes, a LSDA ainda não aperfeiçoou a característica não homogênea de um gás de elétrons através dos termos dos *spins* α e β , conduzindo a valores subestimados da energia de correlação, sendo, em um âmbito geral, equivalentes aos valores obtidos pelo método Hartree-Fock [61].

$$\phi_\alpha = \phi_\beta = N(1s_a + 1s_b) \quad (3.37)$$

$$\phi_\alpha = N(1s_a + c1s_b) \quad (3.38)$$

$$\phi_\beta = N(c1s_a + 1s_b) \quad (3.39)$$

Após LDA e LSDA, uma proposta realmente eficiente para uma correção eficiente da correlação não local é a determinação da energia de troca e correlação através do gradiente da densidade eletrônica, a chamada Aproximação do Gradiente Generalizado ou GGA (do inglês, *Generalized Gradient Approximation*) [62]. Através da GGA, muitos funcionais foram desenvolvidos, tais como o B88 de Becke e o funcional de Lee-Yan-Parr (LYP), que serviram de base para a parametrização do híbrido B3LYP [63]:

$$E_{\text{B3LYP}}^{\text{xc}} = [a_0 E_{\text{HF}}^{\text{x}} + a_{\text{x}} E_{\text{B88}}^{\text{x}} + (1 - a_0 - a_{\text{x}}) E_{\text{LSDA}}^{\text{x}}] + [(1 - a_{\text{c}}) E_{\text{VWN}}^{\text{c}} - a_{\text{c}} E_{\text{LYP}}^{\text{c}}] \quad (3.40)$$

Nesta equação o gradiente tido como sendo não local para a energia de troca e correlação é descrito pelos funcionais B88 e VWN, sendo este último desenvolvido por Vosko, Wilk e Nusair [64] através do método Monte Carlo. Os termos a_0 , a_{x} e a_{c} são parâmetros de ajuste para as energias de atomização molecular, as quais são obtidos de forma empírica, correspondendo a $a_0 = 0,20$, $a_{\text{x}} = 0,72$ e $a_{\text{c}} = 0,81$.

3.1.5 Conjuntos de base

A função de onda, seja esta na forma arbitrária dos cálculos *ab initio* ou condicionada à densidade eletrônica DFT, emplaca como um dos aspectos fundamentais na química quântica computacional, em particular, na descrição do orbital molecular da estrutura eletrônica. Em termos simplistas, as funções denominadas “hidrogenóides” ou monoelétrônicos formam o modelo clássico para o desenvolvimento de computacional para solução das equações de Hartree-Fock, tendo uma configuração matemática composta por uma contribuição radial, e angular ou harmônicos esféricos, :

$$\psi_{n,m,l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_{m,l}(\theta, \phi) \quad (3.41)$$

Através da Combinação Linear dos Orbitais Atômicos ou LCAO (do inglês, *Linear Combination of Atomic Orbitals*) [65] proposta por Roothaan para resolução das equações de Hartree-Fock [66], o conjunto de base (f) pode ser representado por:

$$f = \sum_i b_i \chi_i \quad (3.42)$$

Além de satisfazer esta condição de Roothaan, conjuntos de base podem ser construídos caso também contemplem o primeiro postulado da mecânica quântica, ou seja, devem ser bem comportadas no intervalo de continuidade [67]. Dentre as funções que se enquadram perfeitamente neste portfólio, temos as funções de Orbitais do Tipo Slater ou STO (do inglês, *Slater-type Orbitals*) e Orbitais do Tipo Gaussiana ou GTO (do inglês, *Gaussian-type Orbitals*) apresentadas nas formas das equações (3.43) e (3.44) [68]:

$$\text{STO} = \frac{\zeta^3}{\pi^{0,5}} e^{(-\zeta r)} \quad (3.43)$$

$$\text{GTO} = \frac{2\zeta}{\pi^{0,75}} e^{(-\zeta r^2)} \quad (3.44)$$

O termo ζ (*zeta*) corresponde a um coeficiente exponencial que expressa o efeito de blindagem. Graficamente, os perfis destas duas funções divergem na condição diferencial de *cúspide* para $r = 0$, conforme ilustra a Figura 3.1. A dependência quadrática na função exponencial da GTO a torna sem significado físico porque não descreve o comportamento da função de onda em coordenadas nucleares com $r \rightarrow 0$ ou para longas distâncias em condições assintóticas $r \rightarrow \infty$. Ao revés, a dependência praticamente linear com a distância elétron-núcleo da STO descreve realisticamente estes dois comportamentos, culminando com cálculos mais exatos das

propriedades de interesse, tais como em nível do contato de Fermi ou em potenciais de longas distâncias [68].

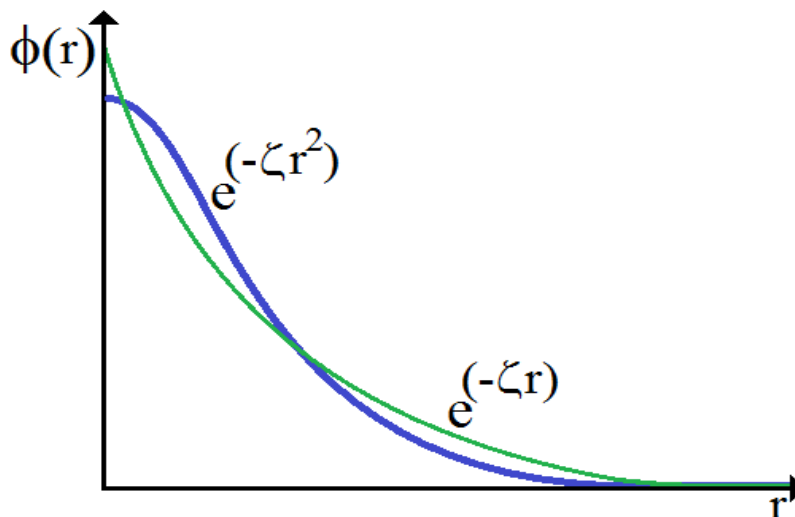


Figura 3.1. Gráfico das funções gaussianas ($-\zeta r^2$) e funções de Slater ($-\zeta r$) [68].

Considerando a correta descrição da densidade eletrônica pela STO aliada com a eficiência computacional da GTO em reduzir pontualmente integrais multicêntricas, utiliza-se do argumento de combinação linear de funções GTO para reproduzir uma STO. Como exemplo clássico, o conjunto de base STO-3G é composto por uma função STO e 3 funções gaussianas. Em outra configuração, as bases de valência desdobradas ou *split-valence*, que também são chamadas de bases de Pople [70], descrevem o orbital interno ou caroço usando funções contraídas com coeficientes não otimizados ao passo que os orbitais de valência são separados em interno e externo. Para a conjunto de base 6-31G, temos para o orbital de caroço uma função contraída composta por seis (6) funções primitivas, uma função contraída formada por três (3) funções primitivas que descreve a camada interna dos orbitais de valência e de uma (1) função primitiva que descreve a parte externa dos orbitais de valência. Além disso, o conjunto de base 6-31G, esta pode se tornar uma tripla-zeta bem como a implantação de funções difusas (++) para todos os átomos do sistema, além da função de polarização com a inclusão de orbitais d em

heteroátomos pesados e orbitais p em átomos de hidrogênio tornando 6-311++G(d,p) um conjunto de base completo.

3.1.6 Erro de superposição do conjunto de base

Em cálculos de estrutura eletrônica, a utilização de um conjunto de base tão quanto próximo de completo é imprescindível. Caso seja utilizado um conjunto de base relativamente finito, a consequência direta é o surgimento do Erro de Superposição do Conjunto de Base ou BSSE (do inglês, *Basis-Sets Superposition Error*) [70] na região de *overlap* eletrônico. Cada monômero interagente compartilha da sua função de onda, mas há uma diferença entre as funções de curto e longo alcance, em que, na prática, introduz um erro na determinação da energia do sistema. Os pioneiros que trataram este problema das funções de base foram Boys e Bernardi [71] através da proposição do método *CounterPoise* (CP) [72]. Na generalização do CP para o cálculo do BSSE em um sistema intermolecular A...B formado pelas entidades A e B, tem-se:

$$\text{BSSE} = (E_A - E_A^{\text{B-ghost}}) + (E_B - E_B^{\text{A-ghost}}) \quad (3.45)$$

A designação *ghost* implica que a energia do orbital é nula. Em termos algorítmicos, se trata de cálculos *single-point* onde o conjunto de base de B está centrado em A () bem como o conjunto de base de A está centrado em B ().

3.1.7 Teoria quântica de átomos em moléculas

A aferição de conhecimento no ambiente internuclear da ligação química sempre foi um desafio espinhoso, em particular na fronteira atômica onde se localiza a região de *overlap* eletrônico. Algumas tentativas tornaram-se mundialmente estabelecidas, como, por exemplo, a equipartição de Mulliken para a teoria do orbital molecular [73], que embora tenha sido

inegavelmente difundida entre os químicos, paralelamente apresentou sérias limitações para sistemas assimétricos e não planares [74]. Tornou-se, portanto, uma necessidade incondicional por um método que aporte como os átomos interagem para formar a ligação química no ambiente de *overlap*. Tendo como predicado “verdadeiro pioneiro” [75], Bader desenvolveu uma abordagem mecânico quântica denominada de Teoria Quântica de Átomos em Moléculas ou QTAIM (do inglês, *Quantum Theory of Atoms in Molecules*) para a descrição da estrutura eletrônica em nível atômico para investigação da ligação química [76].

Inicialmente, Bader condicionou algumas imposições para o átomo, que foi tratado como uma entidade composta por uma camada aberta apta a compartilhar carga e momento de densidade de *spin* com os átomos vizinhos. Esta assunção é a prerrogativa para o fluxo de densidade de elétrons ao longo de toda a superfície atômica e molecular governado por argumentos mecânicos quânticos raciocinando cooperativamente como a teoria atômica daltoniana [77]. Reiterando a concepção do fluxo eletrônico, este pode ser abordado através dos tratamentos de Dirac, Feynman e Schwinger, denominado de ação (W) mínima para um intervalo de deslocamento entre dois pontos (1 e 2) [78]:

$$W_{12}(\psi) = \int_{t_1}^{t_2} \bar{L}[\psi, \dot{\psi}, t] dt \quad (3.46)$$

onde \bar{L} é o operador Lagrangiano definido pelas contribuições das energias cinéticas (K) e potenciais (V):

$$L = K - V \quad (3.47)$$

Para o fluxo em uma determinada trajetória no Caminho de Ligação ou BP (do inglês, *Bond Path*) [76], interpreta-se a superfície de fluxo zero como sendo a fronteira atômica mediante a

seguinte condição: "A variação de tempo no ponto final da superfície é zero quando a função atinge um extremo de valor máximo". A ação infinitesimal (δW_{12}) na superfície de fluxo zero evolui para a equação de Euler-Lagrange considerando a função de onda (ψ) e o tempo de percurso (dt) [79]:

$$\delta W_{12}(\psi) = \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial L}{\partial \psi} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\psi}} \right) \delta \psi dt = 0 \quad (3.48)$$

Analogicamente, Schrödinger [80] mostrou que a equação para uma função de onda normalizada pode ser escrita como $\hat{H}\psi^* - E\psi^* = 0$ e $\hat{H}\psi - E\psi = 0$, em que se alberga a função de onda real (ψ) e a parte imaginária (ψ^*), tendo o operador Hamiltoniano dado por:

$$\hat{H} = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \nabla \psi^* \nabla \psi - \hat{V} \psi^* \psi \quad (3.49)$$

e

$$\hat{H} = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \nabla^2 + \hat{U} \quad (3.50)$$

Existem duas formas de expressar a energia cinética da (K e G), visto que este é o operador diretamente responsável pela inserção da densidade eletrônica na função de onda:

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \psi^* \nabla^2 \psi - \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \nabla \psi^* \nabla \psi = -\left(\frac{\hbar^2}{4m}\right) \oint dS_{(\Omega,r)} \nabla \rho \cdot \vec{n}(r) \quad (3.51)$$

$$K - G = -\left(\frac{\hbar^2}{4m}\right) \int_{\Omega,r} \nabla^2 \rho d\tau = -\left(\frac{\hbar^2}{4m}\right) \oint dS_{(\Omega,r)} \nabla \rho \cdot \vec{n}(r) \quad (3.52)$$

Equivalem-se as duas formas da energia cinética eletrônica em uma superfície delimitada pela condição gaussiana. Portanto, as energias cinéticas da densidade eletrônica (K e G) igualam-se ao Laplaciano da densidade eletrônica ($\nabla^2\rho$). Ademais, a superfície $S_{(\Omega)}$ de densidade eletrônica condicionada a um fluxo zero delimitadora do átomo é modelada conforme um vetor normal , para que seja satisfeita a seguinte condição vetorial [29]:

$$\nabla\rho \cdot \vec{n}(r) = 0 \quad \forall r \in S_{(\Omega,r)} \quad (3.53)$$

Conforme os postulados de Born [50], a densidade eletrônica pode ser estimada através da função de onda normalizada (N) conforme a equação (3.54):

$$\rho = N \int \psi^* \psi d\tau \quad (3.54)$$

Proeminente seja digno de nota enfatizar que a relação entre as proporções das energias cinéticas e potenciais da densidade eletrônica QTAIM seja manifestada pela equação (3.55):

$$2G + V = \left(\frac{\hbar^2}{4m} \right) \nabla^2\rho \quad (3.55)$$

Denominada de equação do teorema virial QTAIM, por esta equação é possível modelar a superfície molecular em termos de densidade eletrônica com $\nabla^2\rho > 0$ e $\nabla^2\rho < 0$ indicando prevalência das contribuições cinéticas e potenciais, respectivamente. Matematicamente, o Laplaciano apresenta um valor negativo ($\nabla^2\rho < 0$) quando há diminuição na média dos valores próximos a coordenada de referência, indicando decréscimo na vizinhança e conseqüentemente aumento nesta, conforme esquematizado na Figura 3.2.

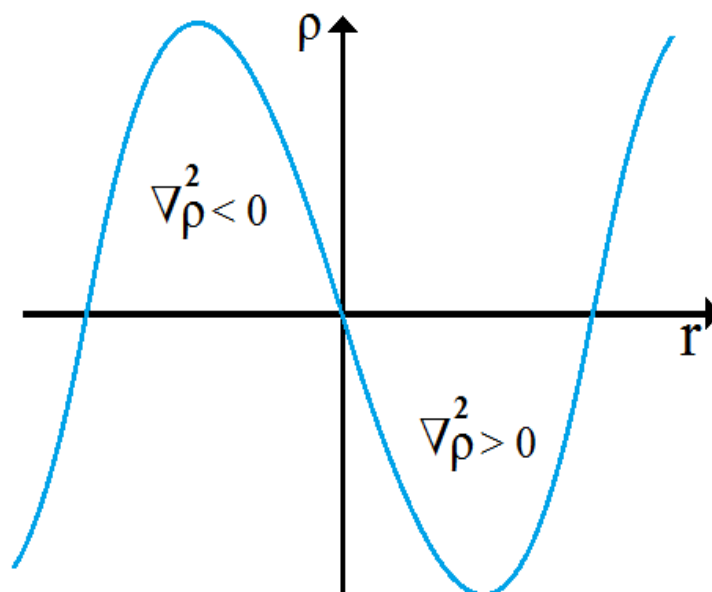


Figura 3.2. Comportamento do Laplaciano [76].

Em termos de QTAIM, $\nabla^2 \rho < 0$ indica que há um aumento da densidade eletrônica em um ponto internuclear, denominado de Ponto Crítico de Ligação ou BCP (do inglês, *Bond Critical Point*) [76]. O BCP é uma referencial QTAIM para a execução dos cálculos numéricos da densidade eletrônica, e também cálculo do Laplaciano, energias de densidade tanto cinética quanto potencial e do raio atômico. A localização do BCP é fundamentada pela equação 3.52 pela qual as isosuperfícies de fluxo zero com diversos autovalores convergem para um ponto único (BCP) internuclear mediador entre os átomos A e B, conforme apresentado na Figura 3.3. A depender do fluxo e dinâmica eletrônica no BP, a localização do BCP pode variar, e consequentemente os raios atômicos de A e B. De acordo com Grabowski [81], o raio atômico QTAIM é definido como sendo à distância do atrator até o BCP internuclear.

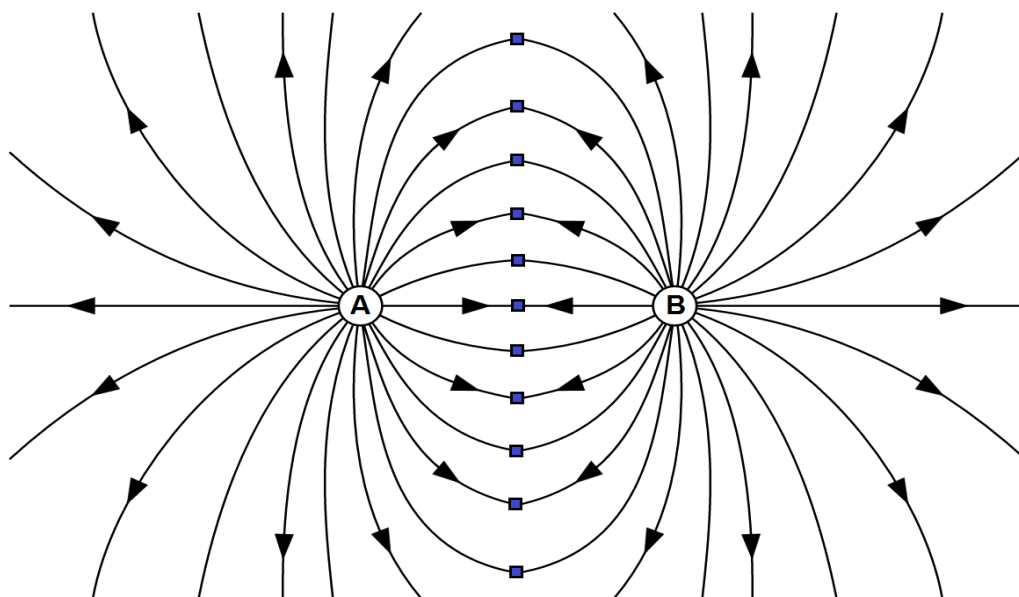


Figura 3.3. Linhas de contorno da densidade eletrônica e a localização do BCP entre os átomos A e B. [81]

Concernente à química de interação interatômica e intermolecular, entretanto, Laplaciano negativo aponta para uma máxima contribuição da energia potencial de densidade eletrônica, que viabiliza a identificação de ligações com alta intensidade de força, como por exemplo, covalentes do tipo σ ou π [29], como sendo “*shared interaction*” ou interações de camada aberta. Em outro ponto de visão, Laplacianos positivos indicam elevação de concentração de carga nas vizinhanças, que em termos de QTAIM, confronta com o princípio de que os átomos são entidades de camada aberta. Nesta situação, há prevalência da energia cinética eletrônica, e as interações por ela caracterizadas apresentam baixa intensidade de força, sendo assim chamadas “*closed-shell*” que implicam em interações de camada fechada. Conforme bem estabelecido, ao longo dos anos a QTAIM tem sido bastante versátil nas mais diversas aplicações [82], a classificação “*closed-shell*” é o portfólio principal para a caracterização de interações intermoleculares, principalmente as ligações de hidrogênio [29].

3.1.8 Potencial eletrostático molecular

A estrutura de átomos, íons e moléculas comporta diversos efeitos eletrônicos, tais como aqueles oriundos da manifestação das forças de dispersão de London, polarização, potenciais de troca de *spin-orbita* e eletrostático, bem como a transferência de carga entre os orbitais de fronteira [83]. Para este último, sabe-se que carga não apresenta qualquer característica de uma observável física, e como tal, não se faz presente na equação secular. Todavia, diversas formulações foram desenvolvidas para o cálculo da carga atômica [84] e, por conseguinte, para a determinação da transferência de carga. Um dos métodos mais utilizados são as Cargas derivadas do Potencial Eletrostático (Φ) ou ChEIP (do inglês, *Charges from Electrostatic Potential*) proposto por Chirlian e Francl [85] baseado no ajustamento de pontos em uma distância r externa e próxima a superfície de van der Waals:

$$\Phi = \frac{\sum_{\alpha} Q_{\alpha} e}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} \quad (3.56)$$

Esta aproximação apresentou algumas deficiências, principalmente em sistemas moleculares com muitos graus de liberdade e efeitos conformacionais. Devido a isso, Breneman e Wiberg [86] ajustaram ChEIP para uma grade determinada, gerando as Cargas derivadas do Potencial Eletrostático Baseado em uma Grade (malha cúbica) ou ChEIPG (do inglês, *Charges from Electrostatic Potential Grid-Based*) cujos pontos acoplam as coordenadas atômicas para que as cargas sejam calculadas. Conforme a ilustração apresentada na Figura 3.4, a molécula de água é centralizada na malha cúbica com espaços (l) variando entre 0,28 e 0,75 Å. É importante constar que a molécula deve possuir um raio máximo de 2,8 Å além do raio de van der Waals, fato este que restringe a aplicação das cargas ChEIPG a sistemas de pequeno porte. Também, os pontos localizados dentro do raio da superfície de van der Waals são descartados.

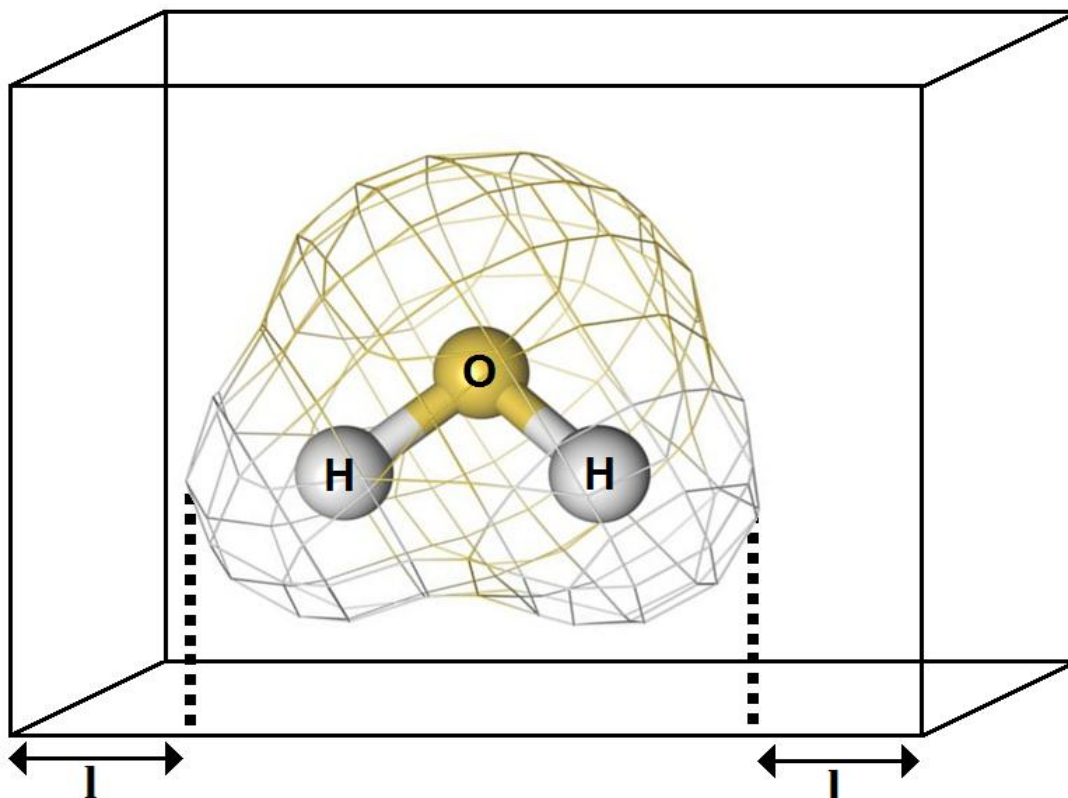


Figura 3.4. Molécula de água centrada em uma caixa cúbica com espaçamento l e a ilustração da superfície de van der Waals [87].

A convergência dos cálculos ChEIPG é dada por um ajuste através dos mínimos quadrados, equação (3.57), entre o conjunto das cargas (q) e o potencial eletrostático, equação (3.58), que as gerou:

$$Y(q_1, q_2, \dots, q_{1n}) = \sum_{i=1}^m [V(r_i) - E_i(q_1, q_2, \dots, q_{1n})]^2 \quad (3.57)$$

$$V(r_i) = \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} - \sum_{i,j} P_{ij} \int \frac{\varphi_i \varphi_j}{|r_i - r'|} dr' \quad (3.58)$$

onde, (Z_A) representa a carga do átomo A na posição R_A ; P_{ij} a matriz de densidade e φ_1 e φ_2 os conjuntos de base. Na equação (3.57), E_i represente um potencial eletrostático pontual em função da distância r_{ij} entre todos os espaços.

3.1.9 Análise dos orbitais naturais

Conforme declarado por Reed, Curtiss e Weinhold, em certa época a química molecular era regida pela incógnita da “*Química de van der Waals*” referente às interações de curto alcance (fortes) e longo alcance (fracas) [88]. A interface entre estas duas vertentes é sedimentada nos conceitos da ligação química, em particular ligação de hidrogênio. Nesta vertente, Foster e Weinhold [89] formularam uma técnica computacional para estudar efeitos de hibridização e covalência a partir de funções de onda poliatômicas, a qual se denomina Orbitais de Ligação Naturais ou NBO (do inglês, *Natural Bond Orbitals*) [90]. Conforme os postulados da mecânica quântica, para uma ligação σ , a função σ_{AB} entre os átomos A e B é concebida pela ortogonalidade híbrida h_A e h_B :

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \quad (3.59)$$

e, analogicamente, o orbital antiligante com características não covalentes é dado por:

$$\sigma^*_{AB} = c_A h_A - c_B h_B \quad (3.60)$$

Em termos de energia E, esta é composta pelas energias dos orbitais com máxima ocupação (orbitais de Lewis L), $E_{\sigma\sigma}$, juntamente com os orbitais não covalentes (ausência de orbitais de Lewis NL), $E_{\sigma\sigma^*}$ [90]:

$$E = E_{\sigma\sigma} + E_{\sigma\sigma^*} \quad (3.61)$$

A energia de interação para orbital L e NL requer uma teoria de perturbação, a qual foi subentendida como ocorrendo entre um doador não perturbado de densidade eletrônica, como por exemplo, um par de elétrons da camada de valência e um receptor, que pode ser um orbital

antiligante. A expressão do Hamiltoniano não perturbado ou de ordem zero em termos dos correspondentes operadores Fock é dada pela equação (3.62), e em termos da equação secular (3.63):

$$\hat{H}^{(0)} = \hat{F}_1^{(0)} + \hat{F}_2^{(0)} + \dots + \hat{F}_N^{(0)} \quad (3.62)$$

$$F_i^{(0)} \varphi_i^{(0)}(\vec{r}_\mu) = \epsilon_i^{(0)} \varphi_i^{(0)}(\vec{r}_\mu) \quad (3.63)$$

Para as energias de perturbação de primeira e segunda ordem dadas pelas equações (3.64) e (3.65), vale salientar que o operador Fock perturbativo, \hat{F}^{pert} , possui a seguinte relação: Para transições entre orbitais L e NL, assume o valor de 2 indicando ocupação máximo no orbital L [91].

$$E_i^{(1)} = n_i^{(0)} \left\langle \varphi_i^{(0)} \left| \hat{F}^{\text{pert}} \right| \varphi_i^{(0)} \right\rangle \quad (3.64)$$

$$E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = -n_i^{(0)} \frac{\left\langle \varphi_i^{(0)} \left| \hat{F} \right| \varphi_{j^*}^{(0)} \right\rangle^2}{\epsilon_{j^*}^{(0)} - \epsilon_i^{(0)}} \quad (3.65)$$

Como um dos pioneiros na proposição dos formalismos de partição de cargas parciais, Mulliken [73] alcançou certa notoriedade na comunidade científica ao basear-se na ideia do LCAO [66] até o momento que a equivalência do orbital molecular apresentou limitações e falhas expressivas [74, 92]. Doravante, pela labilidade proporcionada a estes orbitais moleculares para que se desloquem por toda a molécula, surgiu assim à formulação conhecida como NBO [90]. Formalizada conforme a equação secular, temos:

$$\Gamma^{(A)} \varphi_k^{(A)} = p_k^{(A)} \varphi_k^{(A)} \quad (3.66)$$

O operador \hat{n} é o operador densidade do orbital, que resulta no autovalor chamado número de ocupação. Porém, a condição para que os orbitais sejam naturais é:

$$\left\langle {}^0\varphi_j^{(A)} \left| {}^0\varphi_k^{(B)} \right. \right\rangle = \delta_{j,k} \delta_{A,B} \quad (3.67)$$

A transformação dos orbitais (φ_k) da equação (3.66) para os orbitais $({}^0\varphi_k)$ da equação (3.67) para satisfazer a naturalidade é feita através de forma ponderada conforme a ortogonalização simétrica de ocupação ponderada:

$$\sum_k p_k \int |\varphi_k - {}^0\varphi_k|^2 d\tau = \text{mínimo} \quad (3.68)$$

A carga atômica NBO é determinada pela equação (3.69):

$$Q_A = Z_A - p_k \quad (3.69)$$

Nesta equação percebe-se a similaridade com o formalismo de Mulliken, diferenciando apenas da ocupação eletrônica ponderada devido à exclusão da equipartição [93]. Cabe informar também que, os cálculos NBO apresentam elevada dependência com relação ao conjunto de base utilizado.

3.2 Procedimento computacional

As geometrias dos complexos $C_2H_2 \cdots n(HF)$ com $n = 1, 2, 3$ ou 4 foram otimizadas ao nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p) com todos os cálculos processados pelo software GAUSSIAN 03 [94]. As energias das ligações de hidrogênio (ΔE) foram determinadas pela aproximação da supermolécula: [95]

$$\Delta E = E_{[C_2H_2 \cdots n(HF)]} - \sum \{E_{[C_2H_2]} + E_{[n(HF)]}\} \quad (4.1)$$

A energia de um sistema eletrônico obtida pela aproximação do oscilador harmônico para o estado fundamental converge para um valor mínimo ($-V_o$) em uma distância de equilíbrio (r_e), conforme ilustra a Figura 3.5:

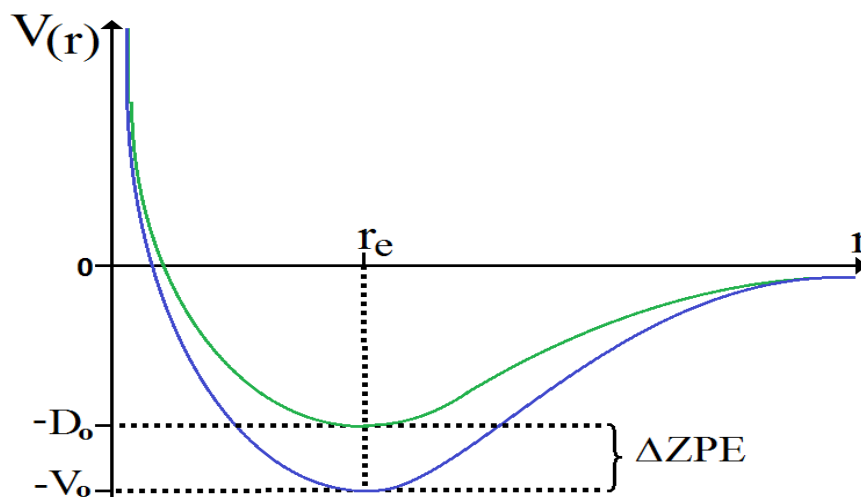


Figura 3.5. Gráfico de energia potencial em termos de repulsão e atração [95].

Neste gráfico, tem-se a Energia vibracional do Ponto Zero ou ZPE (do inglês, *Zero-Point Energy*) [96], cujos resultados são extraídos do cálculo das frequências harmônicas na região do infravermelho. A natureza física da ZPE comprova que a energia do sistema ($-D_o$) eletrônico é sempre maior do que a energia mais estável ($-V_o$). Conforme apresentado no capítulo 3.9, os valores de ΔE também requerem um refinamento relacionado ao BSSE [72].

O procedimento computacional utilizado para obtenção das energias “*ghost*” se deu através da utilização da *keyword* “*counterpoise = n*”, onde *n* indica o número de subpartes do sistema intermolecular. Por fim, para a correção dos valores de ΔE e obtenção das energias das ligações de hidrogênio ocorridas (ΔE^C), os resultados de BSSE e ΔZPE foram considerados, resultando na seguinte expressão:

$$\Delta E^C = \Delta E + BSSE + \Delta ZPE \quad (4.2)$$

Os cálculos *single-point* ChEIPG e NBO também foram processados pelo software GAUSSIAN através da utilização das *keyword* conjunta “*pop = (chelpg, nbo)*”. A partir dos valores das cargas parciais, os montantes da transferência de carga podem ser determinados:

- i) Transferência de carga intermolecular no complexo (c) entre o doador (HX) e receptor de próton:

(4.3)

- ii) Variação de carga parcial do complexo (c) em relação ao monômero (m):

(4.4)

Os cálculos QTAIM foram desenvolvidos em conjunto com o software GAUSSIAN através da geração do arquivo “* wfn” mediante a *keyword* “*output = wfn*”, para posteriormente serem utilizados os *softwares* AIMAll 11.19.14 [97] e AIM2000 1.0 [98-99].

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Parâmetros estruturais

As geometrias otimizadas dos complexos $C_2H_2 \cdots (HF)-T$ (**I**), $C_2H_2 \cdots 2(HF)-T$ (**II**), $C_2H_2 \cdots 2(HF)$ (**III**) são ilustradas na Figura 4.1, enquanto que os complexos $C_2H_2 \cdots 3(HF)$ (**IV**) e $C_2H_2 \cdots 4(HF)$ (**V**) são representados na Figura 4.2. Estruturalmente, os complexos **I** e **II** apresentam uma estrutura em formato de T típica de complexos onde o acetileno é o receptor de prótons [29].

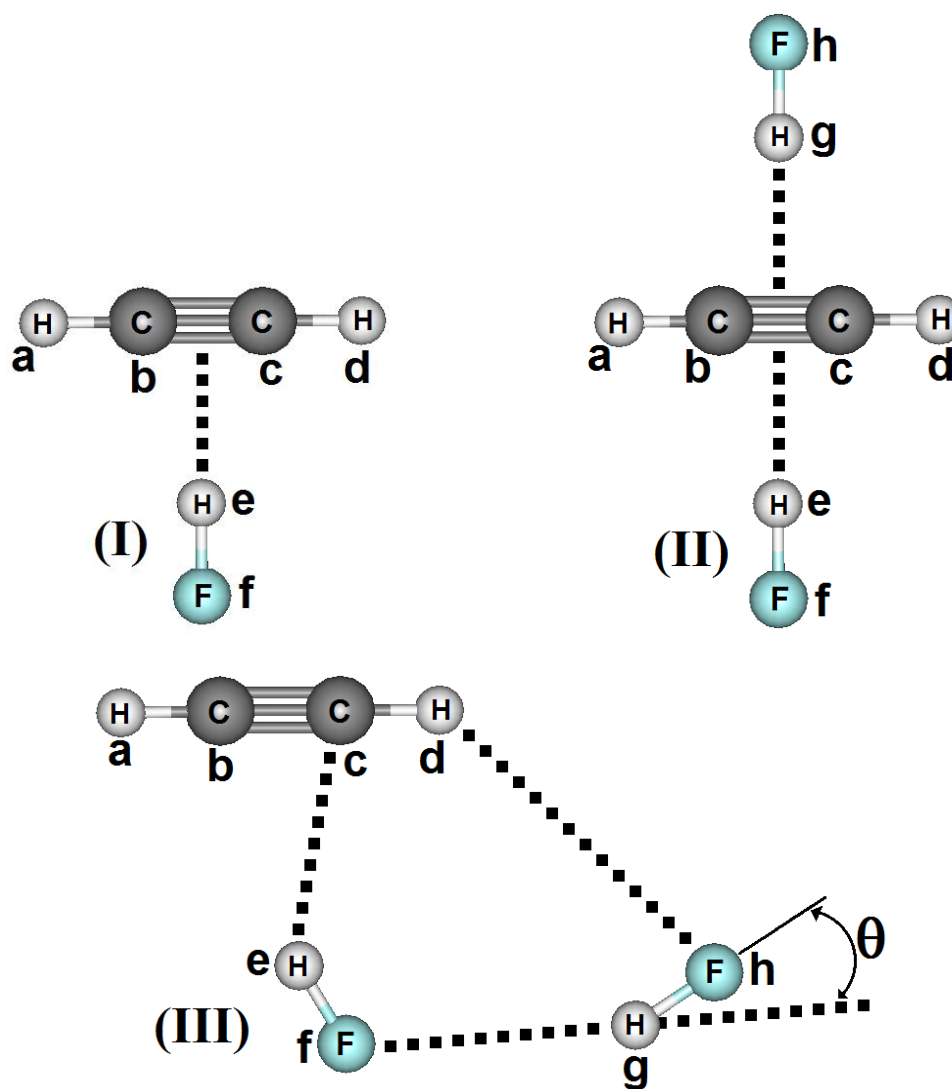


Figura 4.1. Geometrias dos complexos de hidrogênio $C_2H_2 \cdots (HF)-T$ (**I**), $C_2H_2 \cdots 2(HF)-T$ (**II**) e $C_2H_2 \cdots 2(HF)$ (**III**) otimizadas ao nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p).

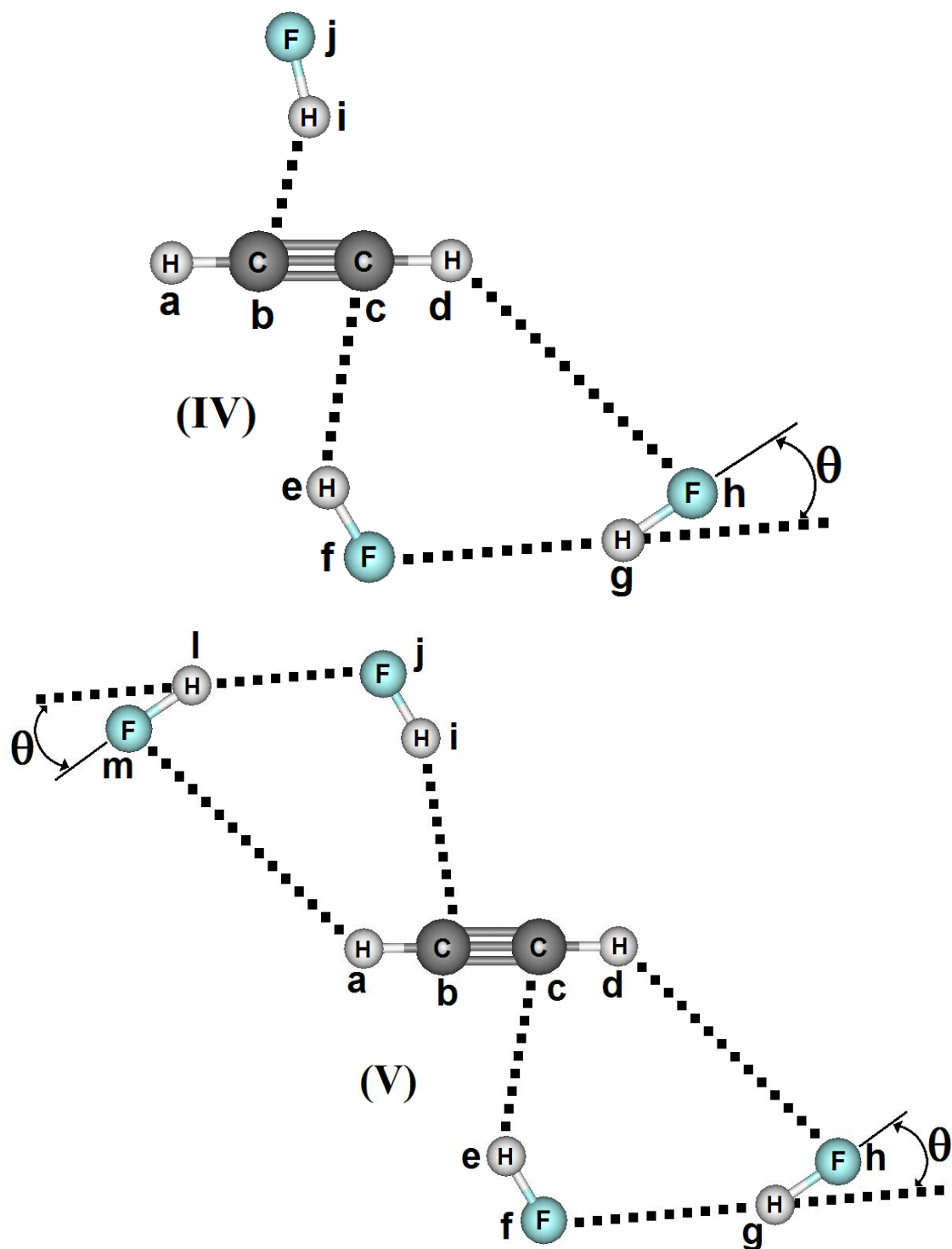


Figura 4.2. Geometrias dos complexos de hidrogênio $C_2H_2 \cdots 3(HF)$ (IV) e $C_2H_2 \cdots 4(HF)$ (V) otimizadas ao nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p).

Nas Tabelas 4.1 e 4.2 são listados os valores das distâncias das ligações de hidrogênio $Y\cdots H-F$ ($Y =$ par de elétrons desemparelhados ou elétrons π) e ligações σ e π , respectivamente.

Tabela 4.1. Valores das distâncias das ligações de hidrogênio dos complexos $C_2H_2\cdots HF-T$ (**I**), $C_2H_2\cdots 2(HF)-T$ (**II**), $C_2H_2\cdots 2(HF)$ (**III**), $C_2H_2\cdots (3HF)$ (**IV**), $C_2H_2\cdots 4(HF)$ (**V**).

Ligações	Complexos de hidrogênio				
	I	II	III	IV	V
$R\pi\cdots H^e$	2,1396	2,2440	2,0450	2,1453	2,2087
$R\pi\cdots H^g$	—	2,2134	—	—	—
$RC^c\cdots H^e$	—	2,3034	2,1062	2,2920	2,2136
$RC^b\cdots H^i$	—	—	—	2,3106	2,2108
$R\pi\cdots H^i$	—	—	—	2,2745	2,1714
$RF^f\cdots H^g$	—	—	1,7763	1,8089	1,8015
$RF^h\cdots H^d$	—	—	2,5395	2,3808	2,3574
$RF^j\cdots H^l$	—	—	—	—	1,8002
$RF^m\cdots H^a$	—	—	—	—	2,3578

Todos os valores são dados em Å.

Uma vez que a nuvem de elétrons π do acetileno é uma fonte da densidade de carga [100] a ser transferida para centros ácidos, neste caso, o ácido fluorídrico, a interação simultânea de duas dessas espécies nos orbitais π do acetileno enfraquece as ligações de hidrogênio porque os valores das distâncias $R\pi\cdots H^e$ são 2,1396 e 2,400 Å nas estruturas **I** e **II**, respectivamente. No entanto, a força das ligações de hidrogênio $\pi\cdots H$ na estrutura **II** não é absoluta e cooperativa devido à distância $R\pi\cdots H^g$ apresentar o valor de 2,2134 Å. Rozas *et al* [34] e Ren *et al* [101] interpretaram estas ligações de hidrogênio como sendo incomuns, embora mais recentemente este portfólio seja atribuído a interação $C^c\cdots H^e$ [29], cuja distância é 2,3034 Å. Este mesmo comportamento se mantém na estrutura **III**, na qual a distância $R\pi\cdots H^e$ é menor em relação à

$RC^c \cdots H^e$, cujos valores são 2,0450 Å e 2,1062 Å, respectivamente. Além disso, à distância $R\pi \cdots H^e$ varia de 2,0450 para 2,1453 Å em relação às estruturas (III) e (IV) respectivamente, enquanto a distância $RC^c \cdots H^e$ sofre um aumento de 2,1062 para 2,2920 Å. Ao fim e ao cabo, mesmo as ligações de hidrogênio $\pi \cdots H$ sendo sempre menores em relação as $C \cdots H$, estas últimas são as preferenciais. Todavia, é sempre importante frisar, mas ainda é pouco trivial consentir a função de receptores de prótons ao carbono em vez do flúor, cloro, oxigênio, nitrogênio e enxofre ou nuvens eletrônicas π e σ [29]. Em relação ao complexo V, as distâncias $R\pi \cdots H^e$ e $R\pi \cdots H^i$ encurtam em comparação com os resultados das respectivas estruturas II e IV. Ao contrário, nenhuma tendência sistemática foi observada nas interações $C^c \cdots H^e$ e $C^b \cdots H^i$ do complexo V.

No ácido fluorídrico, as distâncias $RF^f \cdots H^g$ sofrem considerável variação, cujos resultados de 1,7763 (III) e 1,8089 Å (IV) são muito maiores do que o valor de 1,8313 Å no dímero 2(HF). No entanto, a distância da interação $RF^h \cdots H^d$ entre a segunda molécula de ácido fluorídrico (H^g-F^h) e o hidrogênio H^d do acetileno foi encurtada, cujos valores são de 2,5395 (III) e 2,3808 Å (IV). Embora $RF^h \cdots H^d$ apresente um valor longo de 2,5395 Å, esta distância é menor do que a soma dos raios de Van der Waals para flúor e hidrogênio, cuja soma é 2,670 Å [102]. Sobre as ligações de hidrogênio $F^f \cdots H^g$ e $F^j \cdots H^l$ nos dímero 2(HF) do complexo V, ambos os resultados 1,8015 e 1,8002 Å são bastante semelhantes ao valor de 1,8089 Å da estrutura IV, embora o comprimento $F^j \cdots H^l$ seja ligeiramente mais curto, o que nos levaria a assumir que o ácido fluorídrico não é uma entidade cooperativa. Concernente aos valores organizados na Tabela 5.2, uma premissa importante referente à densidade de carga nos doadores de prótons é estabelecida, indicando que, quanto mais forte é a interação, mais drásticas são as alterações moleculares na estrutura [103]. Neste contexto, a transferência de carga das nuvens π para o ácido fluorídrico pode refletir significativamente no aumento na distância da ligação $C \equiv C$. Entre as ligações de hidrogênio $\pi \cdots H$, na estrutura I a distância de 2,1396 Å e, concomitantemente,

variação na distância da ligação H^e-F^f de 0,0098 Å, traçariam um perfil estrutural de força de interação. Na estrutura **III**, entretanto, o comprimento H^e-F^f sofre uma maior variação, cujo valor de 0,0205 Å reflete a força das ligações de hidrogênio $C^c \cdots H^e$ e $\pi \cdots H^e$. Contudo, este valor é maior do que 0,0098 Å porque a distância da ligação de hidrogênio $\pi \cdots H$ na estrutura **I** é maior em comparação ao $C^c \cdots H^e$ da estrutura **III**, cujo valor é 2,1062 Å. Idealmente, a variação mediana de 0,0062 Å obtida para a ligação H^e-F^f na estrutura **II** está em pleno acordo com o perfil da força de interação. A força da ligação de hidrogênio $F^f \cdots H^g$ na estrutura **III** é notável pelo fato dos valores de 1,7763, 1,8089 e 1,8015 Å afetarem os comprimentos das ligações H^g-H^h com variações de 0,0125 (**III**), 0,0116 (**IV**) e 0,0121 Å (**V**).

Tabela 4.2. Valores das distâncias de ligação dos complexos $C_2H_2 \cdots (HF)$ -T (**I**), $C_2H_2 \cdots 2(HF)$ -T (**II**), $C_2H_2 \cdots 2(HF)$ (**III**), $C_2H_2 \cdots 3(HF)$ (**IV**), $C_2H_2 \cdots 4(HF)$ (**V**).

Ligações	Complexos de hidrogênio				
	I	II	III	IV	V
rH^a-C^b	1,0644 (0,0014)	1,0655 (0,0025)	1,0647 (0,0017)	1,0658 (0,0028)	1,0695 (0,0065)
$rC^b \equiv C^c$	1,2006 (0,0013)	1,2019 (0,0026)	1,2012 (0,0019)	1,2031 (0,0038)	1,2042 (0,0049)
rC^c-H^d	1,0644 (0,0014)	1,0653 (0,0025)	1,0674 (0,0017)	1,0693 (0,0028)	1,0695 (0,0065)
rH^e-F^f	0,9320 (0,0098)	0,9284 (0,0062)	0,9427 (0,0205)	0,9369 (0,0147)	0,9370 (0,0148)
rH^g-F^h	—	0,9286 (0,0064)	0,9345 (0,0125)	0,9338 (0,0116)	0,9343 (0,0121)
rH^i-F^j	—	—	—	0,9277 (0,0055)	0,9370 (0,0148)
rH^l-F^m	—	—	—	—	0,9342 (0,0120)
Θ	—	—	24,08	27,96	27,00 (27,01)

Todos os valores são dados em Å; monômero C_2H_2 : valores experimentais das distâncias das ligações H^a-C^b e $C^b \equiv C^c$ são 1,0900 e 1,2000 Å [29], respectivamente; monômero HF: valor experimental da distância da ligação H^e-F^f é 0,9170 Å [29].

No dímero 2(HF), um importante parâmetro estrutural é o ângulo (θ) formado entre o átomo de flúor do ácido fluorídrico e o hidrogênio terminal do acetileno. Este parâmetro é restrito aos sistemas cujas estruturas não estão alinhadas no formato T. Algum tempo atrás [29, 43, 105], um estudo teórico do complexo **III** revelou uma relação entre a formação da ligação de hidrogênio $F^h \cdots H^d$ e a variação no ângulo (θ), cujos valores de 12,1 e 24,08° foram determinados para o dímero 2(HF) e complexo $C_2H_2 \cdots 2(HF)$, respectivamente. Pelos resultados listados na Tabela 4.2, é claramente percebido que os valores dos ângulos de 24,08 (**III**) 27,96 (**IV**) e 27,00° (**V**) estão em plano acordo com os resultados de 2,5395 (**III**), 2,3808 (**IV**) e 2,3574 Å (**V**) das distâncias das ligações de hidrogênio $F^h \cdots H^d$. Em termos de deformação na estrutura molecular, é digno de mencionar que os complexos de hidrogênio **I**, **II**, **III**, **IV** são planares, ao contrário do complexo pentamolecular (**V'**) representado na Figura 4.3. As estruturas do dímero 2(HF) são planares embora não estejam alinhadas no eixo internuclear do acetileno.

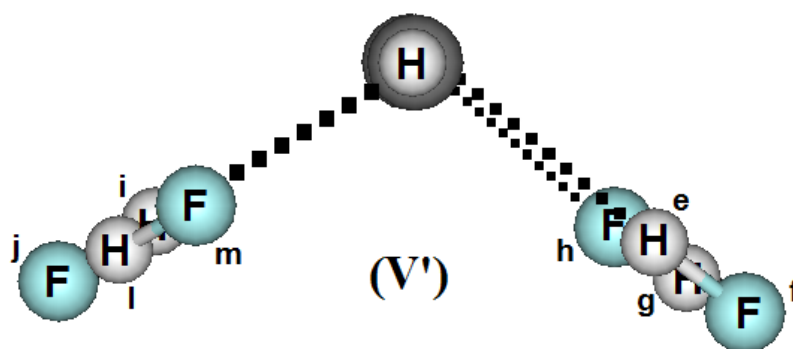


Figura 4.3. Perspectiva lateral da estrutura do complexo de hidrogênio pentamolecular $C_2H_2 \cdots 4(HF)$ (**V'**) otimizada ao nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p).

4.2 Modos vibracionais na região do infravermelho

Os valores dos novos modos vibracionais das ligações de hidrogênio, a saber, frequências (ν) de estiramento e intensidade de absorção (I) estão listados na Tabela 5.3. Embora sejam frequências localizadas em uma região de baixa energia no espectro de infravermelho [105], a concepção da força da interação fraca é definitivamente reafirmada.

Tabela 4.3. Novos modos vibracionais

Modos	Complexos de hidrogênio				
	I	II	III	IV	V
$\nu\pi\cdots\text{H}^e\text{-F}^f$	137,8	90,7	—	—	—
$I\pi\cdots\text{H}^e\text{-F}^f$	1,01	0,07*	—	—	—
$\nu\pi\cdots\text{H}^g\text{-F}^h$	—	90,7	—	—	—
$I\pi\cdots\text{H}^g\text{-F}^h$	—	0,07*	—	—	—
$\nu\text{C}^c\cdots\text{H}^e\text{-F}^f$	—	—	182,1	101,68	121,32
$I\text{C}^c\cdots\text{H}^e\text{-F}^f$	—	—	3,48	10,15	2,578
$\nu\text{C}^b\cdots\text{H}^e\text{-F}^j$	—	—	—	86,33	121,32
$I\text{C}^b\cdots\text{H}^e\text{-F}^j$	—	—	—	4,45	2,578
$\nu\text{F}^f\cdots\text{H}^g\text{-F}^h$	—	—	209,76	201,34	205,60
$I\text{F}^f\cdots\text{H}^g\text{-F}^h$	—	—	8,07	4,119	0,40
$\nu\text{F}^h\cdots\text{H}^d\text{-C}^c$	—	—	71,86	101,68	82,92
$I\text{F}^h\cdots\text{H}^d\text{-C}^c$	—	—	7,99	10,15	1,91
$\nu\text{F}^j\cdots\text{H}^l\text{-F}^m$	—	—	—	—	205,60
$I\text{F}^j\cdots\text{H}^l\text{-F}^m$	—	—	—	—	0,40
$\nu\text{F}^m\cdots\text{H}^a\text{-C}^b$	—	—	—	—	82,92
$I\text{F}^m\cdots\text{H}^a\text{-C}^b$	—	—	—	—	1,91

Valores de ν e I são dados em cm^{-1} e km mol^{-1} , respectivamente; * valores a serem multiplicados por 10^{-2} .

Os valores das distâncias de 2,2920 (**IV**) e 2,2136 Å (**V**) das interações $\text{C}^c\cdots\text{H}^e\text{-F}^f$ estão relacionadas as frequências estiramento de 101,68 e 121,32 cm^{-1} , respectivamente. A respeito da intensidade de absorção, o valor de 10,15 da estrutura (**IV**) é significativamente diferente de 2,57 km mol^{-1} do complexo (**V**). É importante enfatizar que intensidades de absorção na faixa de 5,00 km mol^{-1} abrangem um amplo escopo de interações [106]. Para $\text{C}^c\cdots\text{H}^e\text{-F}^f$ no complexo **III**, a distância de 2,1062 Å acorda plenamente com o resultado da frequência de estiramento de 182,1 cm^{-1} . Este sinergismo também se faz presente em ligações de hidrogênio fortes, tais como

$F^f \cdots H^g - F^h$ no dímero 2(HF) e trímero 3(HF). Para esta interação, a distância menor do que 2,000 Å aponta para um caráter parcialmente covalente [107]. A respeito das frequências de estiramento, os valores calculados são superiores a 200 cm^{-1} , o que também sustenta a tese de um contato intermolecular forte. Com base neste contexto, a Figura 5.4 ilustra uma relação entre os valores das frequências de estiramento e distâncias das ligações de hidrogênio dos complexos **I**, **II**, **III**, **IV** e **V** com a obtenção de um coeficiente de correlação linear (r^2) satisfatório de 0,94:

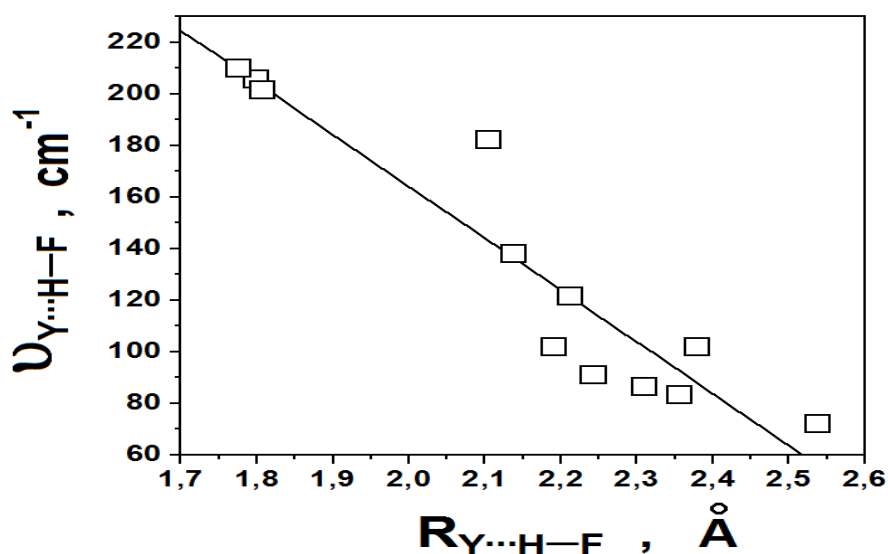


Figura 4.4. Relação entre as frequências de estiramento e as distâncias das ligações de hidrogênio.

$$\nu_{Y \cdots H-F} = -201,26 R_{Y \cdots H-F} + 566,62, \quad r^2 = 0,94 \quad (4.1)$$

Na Tabela 4.4 são apresentados os valores das frequências de estiramento (ν) e intensidades de absorção (I) das ligações σ e π , e a Tabela 4.5 contém as variações nestas frequências ($\Delta\nu$) e proporções nas intensidades de absorção (I_c/I_m) na qual se racionaliza os valores do complexo (I_c) e monômero (I_m). Importante revisitar que, em geral estas variações são deslocamentos nas frequências de estiramento para o vermelho ou azul, em que, as proporções nas intensidades de absorção revelam um perfil não sistemático, podendo ocorrer diminuição ou aumento.

Tabela 4.4. Frequências de estiramento e intensidades de absorção das ligações σ e π .

Modos	Complexos de hidrogênio				
	I	II	III	IV	V
$\nu\text{H}^{\text{a}}-\text{C}^{\text{b}}$	3.512,30	3.498,63	3.495,70	3.483,30	3.459,10
$\text{IH}^{\text{a}}-\text{C}^{\text{b}}$	0,09	0,02 [*]	1,09	2,01	0,16
$\nu\text{C}^{\text{b}}\equiv\text{C}^{\text{c}}$	2.056,39	2.049,19	2.049,65	2.041,73	2.035,49
$\text{IC}^{\text{b}}\equiv\text{C}^{\text{c}}$	1,18	0,01 [*]	1,88	0,83	1,06
$\nu\text{C}^{\text{c}}-\text{H}^{\text{d}}$	3.512,30	3.498,63	3.495,70	3.483,30	3.459,10
$\text{IC}^{\text{c}}-\text{H}^{\text{d}}$	0,09	0,02 [*]	1,09	2,01	0,16
$\nu\text{H}^{\text{e}}-\text{F}^{\text{f}}$	3.865,00	3.953,55	3.657,90	3.778,65	3.788,40
$\text{IH}^{\text{e}}-\text{F}^{\text{f}}$	730,44	5,44	942,79	734,50	200,99
$\nu\text{H}^{\text{g}}-\text{F}^{\text{h}}$	—	3.953,55	3.849,33	3.877,16	3.871,35
$\text{IH}^{\text{g}}-\text{F}^{\text{h}}$	—	5,44	500,43	538,24	341,09
$\nu\text{H}^{\text{i}}-\text{F}^{\text{j}}$	—	—	—	3.964,80	3.788,40
$\text{IH}^{\text{i}}-\text{F}^{\text{j}}$	—	—	—	472,39	200,99
$\nu\text{H}^{\text{l}}-\text{F}^{\text{m}}$	—	—	—	—	3.871,35
$\text{IH}^{\text{l}}-\text{F}^{\text{m}}$	—	—	—	—	341,09

Valores de ν e I são dados em cm^{-1} e km mol^{-1} , respectivamente; ^{*} valores a serem multiplicados por 10^{-2} .

Tabela 4.5. Valores dos deslocamentos nas frequências de estiramento e proporções nas intensidades de absorção.

Modos	Complexos de hidrogênio				
	I	II	III	IV	V
$\Delta\nu\text{H}^a\text{-C}^b$	-10,60	-24,27	-27,20	-39,60	-63,80
$\text{IH}^a\text{-C}^b, \nu/\text{IH}^a\text{-C}^b, \text{m}$	48,20	0,10	546,10	1.005,00	79,50
$\Delta\nu\text{C}^b\equiv\text{C}^c$	-6,01	-13,20	-12,75	-20,67	-26,91
$\text{IC}^b\equiv\text{C}^c, \nu/\text{IC}^b\equiv\text{C}^c, \text{m}$	2.370,00	0,20	3.772,60	416,35	2,132
$\Delta\nu\text{C}^c\text{-H}^d$	-10,60	-24,27	-27,20	-39,60	-63,80
$\text{IC}^c\text{-H}^d, \nu/\text{IC}^c\text{-H}^d, \text{m}$	48,20	0,10	546,10	1.005,00	79,50
$\Delta\nu\text{H}^e\text{-F}^f$	-231,10	-142,55	-438,20	-317,45	-307,70
$\text{IH}^e\text{-F}^f, \nu/\text{IH}^e\text{-F}^f, \text{m}$	5,61	0,042	7,24	5,645	1,544
$\Delta\nu\text{H}^g\text{-F}^h$	—	-142,55	-246,77	-218,94	-224,75
$\text{IH}^g\text{-F}^h, \nu/\text{IH}^g\text{-F}^h, \text{m}$	—	0,042	3,846	4,137	2,621
$\Delta\nu\text{H}^i\text{-F}^j$	—	—	—	-131,30	-307,70
$\text{IH}^i\text{-F}^j, \nu/\text{IH}^i\text{-F}^j, \text{m}$	—	—	—	3,631	1,544
$\Delta\nu\text{H}^l\text{-F}^m$	—	—	—	—	-224,75
$\text{IH}^l\text{-F}^m, \nu/\text{IH}^l\text{-F}^m, \text{m}$	—	—	—	—	2,621

Valores de ν e I são dados em cm^{-1} e km mol^{-1} , respectivamente; C_2H_2 monômero: valores teóricos de $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ e $\text{IC}\equiv\text{C}$ são $262,4 \text{ cm}^{-1}$ e $0,00 \text{ km mol}^{-1}$, respectivamente; C_2H_2 monômero: valores teóricos de $\nu\text{H-C}$ e IH-C são $3.522,9 \text{ cm}^{-1}$ e $0,00 \text{ km mol}^{-1}$, respectivamente; H-F monômero: valores teóricos de $\nu\text{H-F}$ e IH-F são $4.096,0 \text{ cm}^{-1}$ e $130,1 \text{ km mol}^{-1}$, respectivamente.

Todos os valores das Tabelas 4.3, 4.4 e 4.5 estão ilustrados nas Figuras 4.5, 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9, as quais representam os espectros de infravermelho dos complexos $\text{C}_2\text{H}_2\cdots(\text{HF})\text{-T}$ (I), $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 2(\text{HF})\text{-T}$ (II), $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 2(\text{HF})$ (III), $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 3(\text{HF})$ (IV) e $\text{C}_2\text{H}_2\cdots 4(\text{HF})$ (V). Os valores listados na Tabela 4.5 não estão diretamente descritos nestas Figuras, especialmente os deslocamentos nas frequências de estiramento $\Delta\nu\text{H-F}$ e os novos modos vibracionais $\nu_{\text{Y}\cdots\text{H-F}}$.

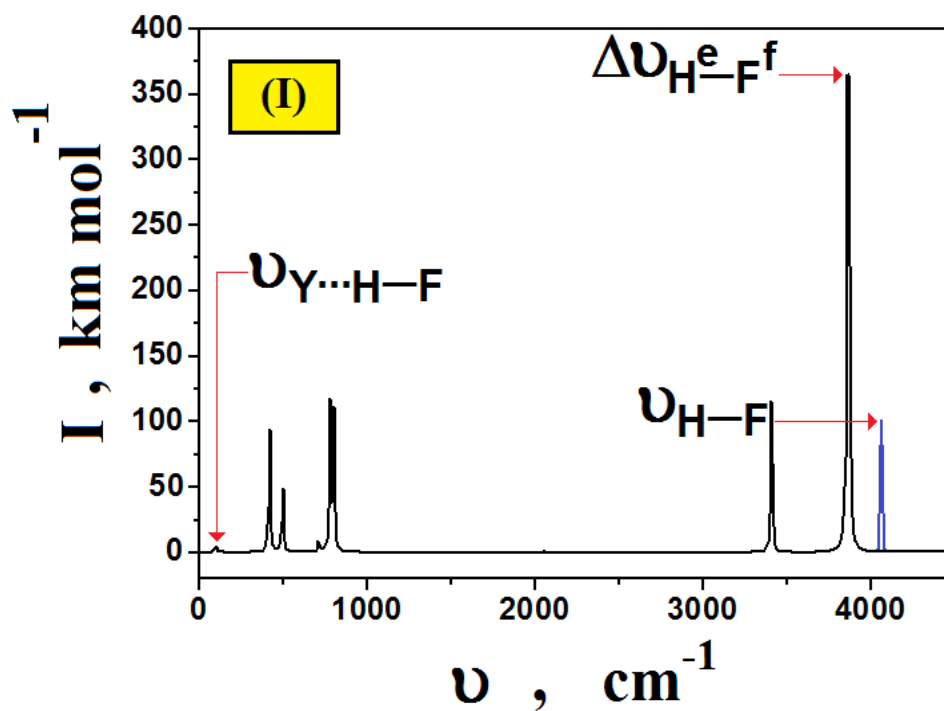


Figura 4.5. Espectro de infravermelho do complexo $C_2H_2 \cdots (HF)\text{-T}$ (I).

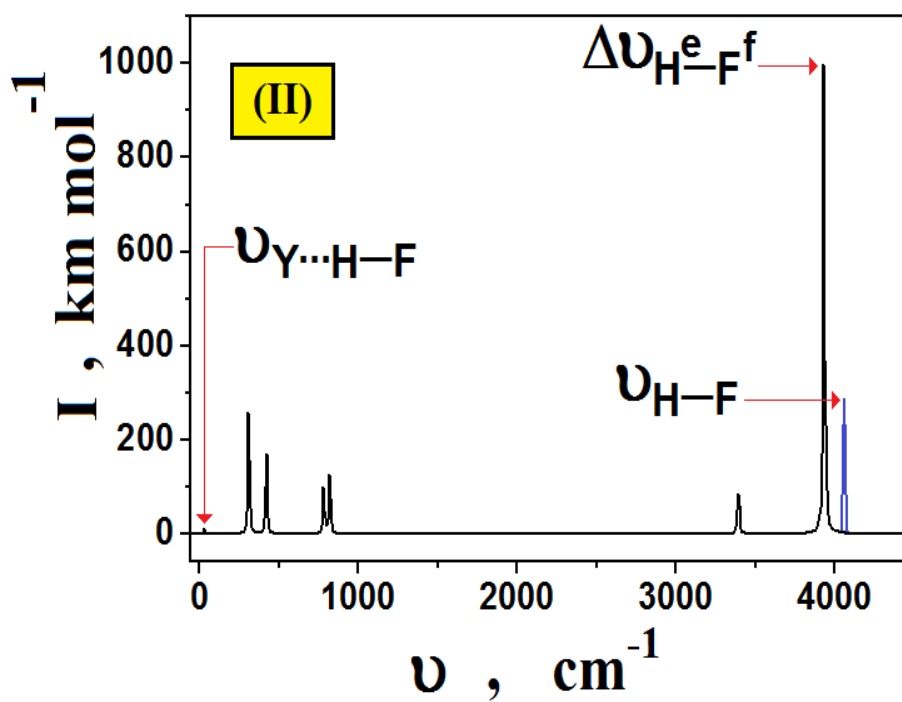


Figura 4.6. Espectro de infravermelho do complexo $C_2H_2 \cdots 2(HF)\text{-T}$ (II).

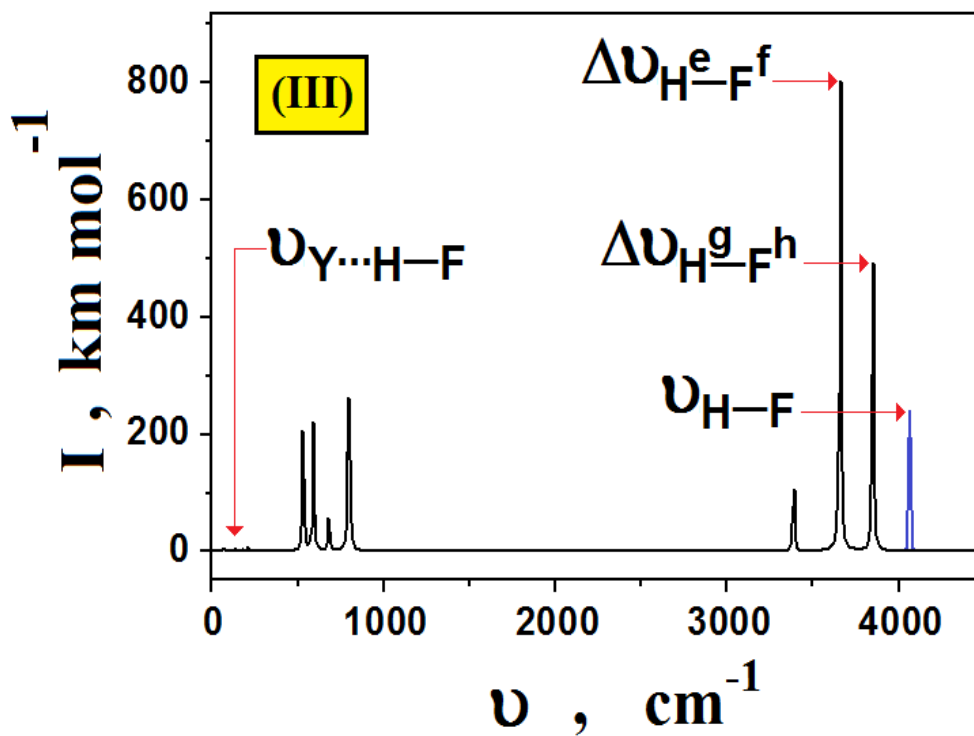


Figura 4.7. Espectro de infravermelho do complexo $C_2H_2 \cdots 2(HF)$ (III).

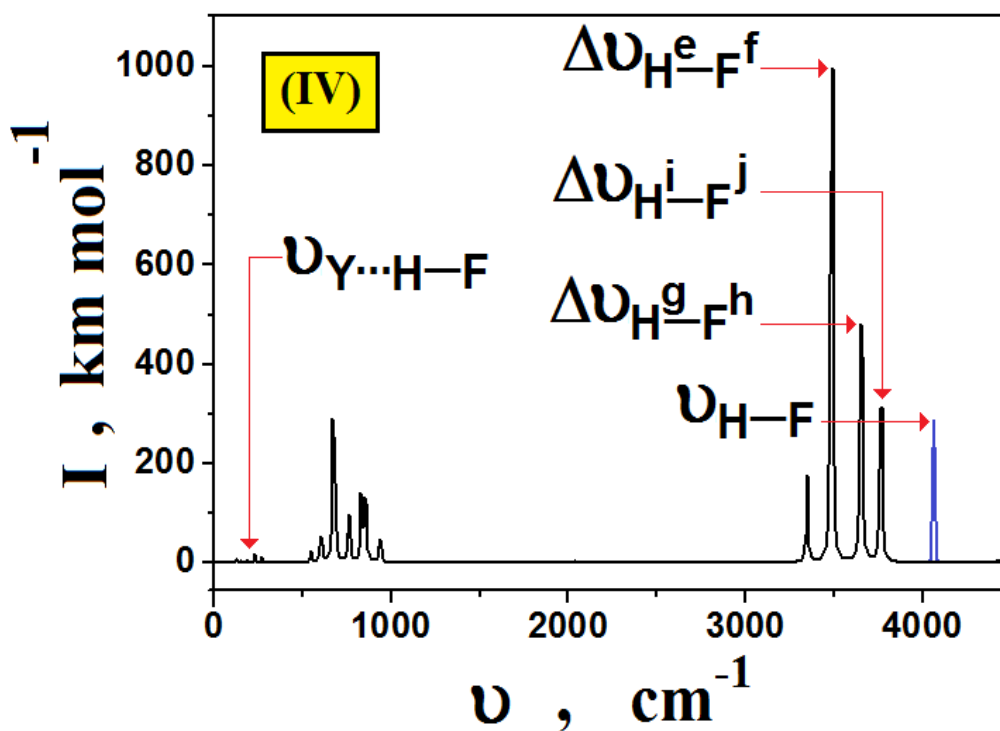


Figura 4.8. Espectro de infravermelho do complexo $C_2H_2 \cdots 3(HF)$ (IV).

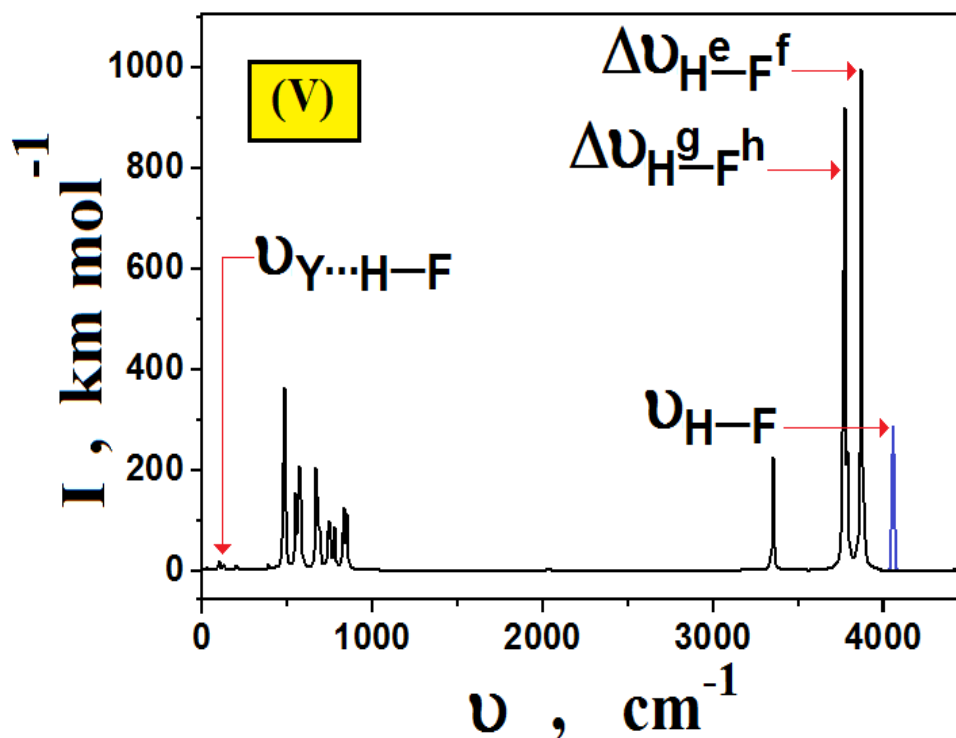


Figura 4.9. Espectro de infravermelho do complexo $C_2H_2 \cdots 4(HF)$ (V).

Reiterando aos novos modos vibracionais, percebe-se que estes, além de estarem localizados em regiões de baixíssima energia no espectro, confundem-se, em condições experimentais, com ruídos oriundos da má calibração do aparelho e/ou efeitos de temperatura não controláveis. Em consonância com os valores das Tabelas 4.4 e 4.5, entretanto, as ligações H-C e C≡C apresentam valores bem característicos nas regiões compreendidas entre 3.500 e 2000 cm^{-1} , mas com incipientes intensidades de absorção. Mesmo havendo aumento substancial nas intensidades de absorção, como por exemplo, $\nu_{H^a-C^b,c} / \nu_{H^a-C^b,m}$ e $\nu_{C^b \equiv C^c} / \nu_{H^a-C^b,m}$ nos complexos **IV**, **III** e **I**, graficamente estes osciladores ainda se mantêm imperceptíveis (Figuras 4.5 à 4.9). Porém, todos os deslocamentos nas frequências de estiramento de -6,01 (**I**), -13,20 (**II**), -12,75 (**III**), -20,67 (**IV**) e -26,91 cm^{-1} (**V**) estão em boa concordância com os comprimentos das ligações C≡C.

Fazendo menção a transferência de carga intermolecular, este fenômeno deve proporcionar um enfraquecimento da ligação C≡C [108], e, assim, o ganho de elétrons pelos doadores de prótons deve refletir o deslocamento sofrido nas frequências de estiramento. Assim, os maiores valores dos deslocamentos nas frequências de -438,00 (III), -317,45 (IV) e -307,70 cm⁻¹ (V) nas ligações H^e-F^f não devem ser atribuídos às ligações de hidrogênio mais curtas ($\pi \cdots H^e$), mas para as preferenciais onde o átomo de carbono atua como receptor de próton (C^c⋯H^e). Independentemente da natureza do contato intermolecular, as variações mais drásticas ocorrem nos receptores de prótons (F^e-H^f) ao invés dos doadores (F^g-H^h), e baseado nisto, a Figura 4.10 ilustra uma relação direta entre os valores dos deslocamentos nas frequências e as variações nas distâncias de ligação comprovada pelo coeficiente linear r² de 0,97 validado pela equação (4.2):

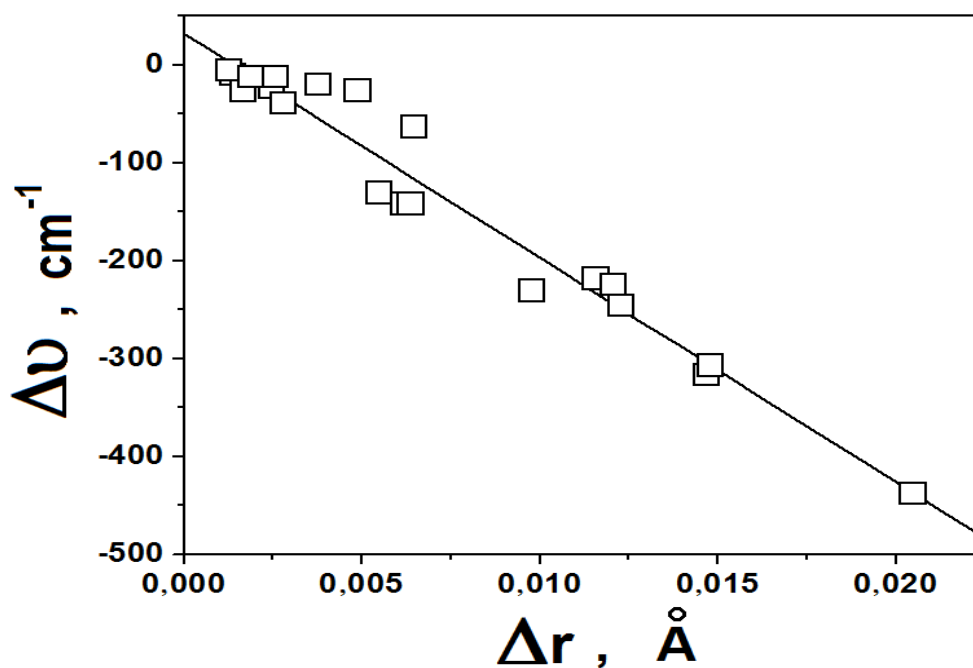


Figura 4.10. Relação entre os efeitos *redshifts* e as variações nas distâncias de ligação.

$$\Delta \nu = -22.902,70 \Delta r + 31,78, \quad r^2 = 0,97. \quad (4.2)$$

4.3 Energia de interação e transferência de carga

Os valores das energias de interação são apresentados na Tabela 4.6. Como é bem conhecido [29], nas correções das energias de ligação de hidrogênio os valores de ΔZPE superam os BSSE [109] devido ao fato do conjunto de base 6-311++G(d,p) ser constituído por funções de valência, difusas e polarizadas. Trata-se de um conjunto de base completo ou quanto mais próximo deste, em que, esta descreve eficientemente a nuvem eletrônica, em particular na região de *overlap* intermolecular, subestimando os valores de BSSE. Em uma visão da energia eletrônica necessária para estabilização do sistema intermolecular, se um número maior de ligações de hidrogênio é formado, é claro que a estrutura intermolecular deva ser mais estável. Considerando que as energias eletrônicas dos complexos **I**, **II** e **V** não estejam dispersas de forma cooperativa, por exemplo, o valor de $-50,41 \text{ kJ mol}^{-1}$ do complexo **V** não pode ser distribuído igualmente entre as ligações de hidrogênio $\text{C}\cdots\text{H}$ e $\text{F}\cdots\text{H}$. Em outra visão, o aumento ou diminuição no momento de dipolo são frequentemente atribuídos as ligações de hidrogênio forte e fraca. Como pode ser visto pelos valores na Tabela 4.6, embora o complexo **V** seja o mais fortemente ligado, mas seu momento de dipolo é drasticamente reduzido. Em oposição a isso, o aumento do momento de dipolo é observado no sistema mais fracamente ligado, o complexo **I**.

Tabela 4.6. Energias de interação e momento de dipolo.

Energias	Complexos de hidrogênio				
	I	II	III	IV	V
ΔE	-17,87	-26,70	-48,95	-57,42	-90,33
BSSE	1,25	2,51	3,65	4,98	7,45
ΔZPE	10,70	14,57	19,00	23,00	32,47
ΔE^C	-5,92	-10,57	-26,30	-29,44	-50,41
$\Delta\mu$	0,71	-3,87	-0,84	-3,43	-6,43

Valores de ΔE , ΔZPE e BSSE são dados em kJ mol^{-1} ; Valores de $\Delta\mu$ são dados em Debye (D).

A Tabela 4.7 agrupa os valores das variações nas cargas parciais, que também são entendidas como transferências de cargas pontuais. Na estrutura do C_2H_2 os resultados ChEIPG indicam perda de carga nos átomos de carbono e hidrogênio, em que estima-se existir uma transferência de carga do acetileno para as moléculas de ácido fluorídrico. Ao melhor que nos compete, as variações de transferências de cargas positivas e negativas indicam perda e ganho eletrônico [110], respectivamente. Assim, os valores NBO negativos em C^b e C^c não são compatíveis com a fenomenologia da ligação de hidrogênio.

Tabela 4.7 Valores de transferência de carga ChEIPG e NBO (em parênteses).

Átomos	Complexos de hidrogênio				
	I	II	III	IV	V
ΔQH^a	0,019 (0,015)	0,031 (0,027)	0,015(0,017)	0,026(0,027)	0,046(0,048)
ΔQC^b	0,002(-0,008)	0,045 (0,027)	0,028 (-0,029)	0,038(-0,044)	0,037(-0,039)
ΔQC^c	0,002(-0,008)	0,045(-0,022)	0,017 (0,002)	0,003(-0,016)	0,037(-0,039)
ΔQH^d	0,019(0,015)	0,031(-0,022)	0,044 (0,035)	0,067(0,046)	0,046(0,048)
ΔQH^e	-0,063(0,009)	-0,092(0,006)	-0,102(0,025)	-0,088(0,026)	-0,104(0,026)
ΔQF^f	-0,011(-0,023)	0,018(-0,013)	0,040 (-0,031)	0,048(-0,021)	0,058(-0,021)
ΔQH^g	— (—)	-0,092(0,006)	-0,015(0,015)	-0,013(0,017)	-0,021(0,017)
ΔQF^h	— (—)	0,018(-0,013)	-0,028 (-0,033)	-0,024(-0,03)	-0,017(-0,031)
ΔQH^i	— (—)	— (—)	— (—)	-0,065(0,007)	-0,104(0,026)
ΔQF^j	— (—)	— (—)	— (—)	0,008(-0,012)	0,058(-0,021)
ΔQH^l	— (—)	— (—)	— (—)	— (—)	-0,021(0,017)
ΔQF^m	— (—)	— (—)	— (—)	— (—)	-0,017(-0,031)

Todos os valores são dados em unidades eletrônicas (e.u.).

Ao revés, as variações negativas ΔQH^e acordam com o perfil de transferência de carga enquanto os resultados NBO falham neste sentido. Em geral, os valores ΔQF^f são positivos porque o flúor (F^f) transfere certa montante de carga para a ligação H^g-F^h devido a formação

das ligações de hidrogênio $F^f \cdots H^g$ e $F^j \cdots H^l$ no complexo **V**, e diferentemente da NBO, os resultados ChEIPG de ΔQH^g e ΔQH^l são negativos. Este perfil é observado para F^j no complexo **V**. Em contraste com a literatura [111], não há correlação direta entre a transferência de carga e os valores dos deslocamentos nas frequências de estiramento, provavelmente devido à cooperatividade eletrônica. Ademais, a transferência de carga também desacorda da força de interação, por exemplo, a distância de ligação de hidrogênio mais curta de 1,7763 Å na estrutura (**III**) não corrobora com o valor de ΔQH^g de -0,015 e.u visto que a maior quantidade de carga transferida de -0,021 e.u concerne a ΔQH^c no complexo **V**, que por sua vez, não é o complexo que apresenta a menor distância de ligação de hidrogênio.

4.4 Topologia molecular de Bader

Conforme descrito na seção 3.7 do capítulo 3, a materialização teórica das linhas de contorno da densidade eletrônica na superfície molecular do complexo **II** é apresentada na Figura 4.11.

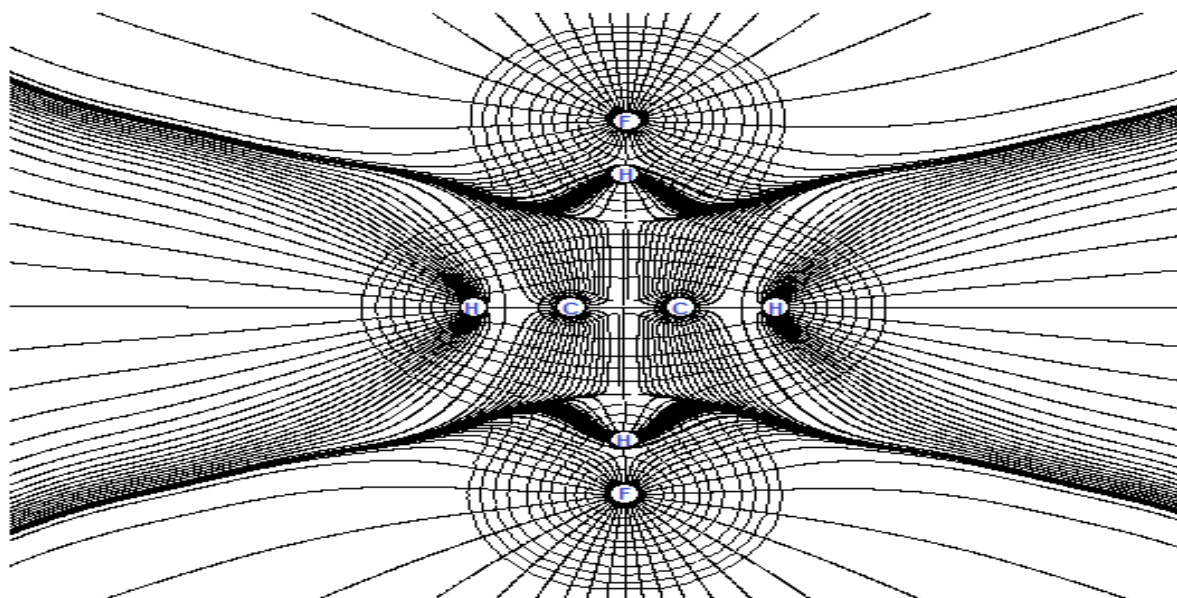


Figura 4.11. Linhas de contorno da densidade eletrônica do complexo $C_2H_2 \cdots 2(HF)-T$ (**II**).

Cada uma dessas linhas de contorno possui um autovalor do Laplaciano da densidade eletrônica, cuja determinação parte de um BCP específico que interliga dos atratores mediante formação de um BP. As visualizações dos BCPs e BPs para os complexos $C_2H_2 \cdots (HF)-T$ (I), $C_2H_2 \cdots 2(HF)-T$ (II) e $C_2H_2 \cdots 2(HF)$ (III), $C_2H_2 \cdots 3(HF)$ (IV) e $C_2H_2 \cdots 4(HF)$ (V) são apresentadas nas Figuras 4.12 e 4.13. Cada atrator é representado por uma cor particular (hidrogênio = branco; carbono = cinza e flúor = verde) ao passo que os BCP destacam-se por pequenas esferas amarelas. Perceba que não há equipartição do BP, principalmente nas ligações C–H e H–F porque as nuvens eletrônicas dos heteroátomos pesados superam as do hidrogênio. Com relação à Figura 4.13, a estrutura V (*graphical abstract* [112]) não planar tem (Figura 4.3), através dos BCPs e BPs, as ligações de hidrogênio $F \cdots H$ identificadas, mas ao contrário das estruturas de formato T, comprova-se que a interação $C \cdots H$ é preferencial em detrimento da $\pi \cdots H$.

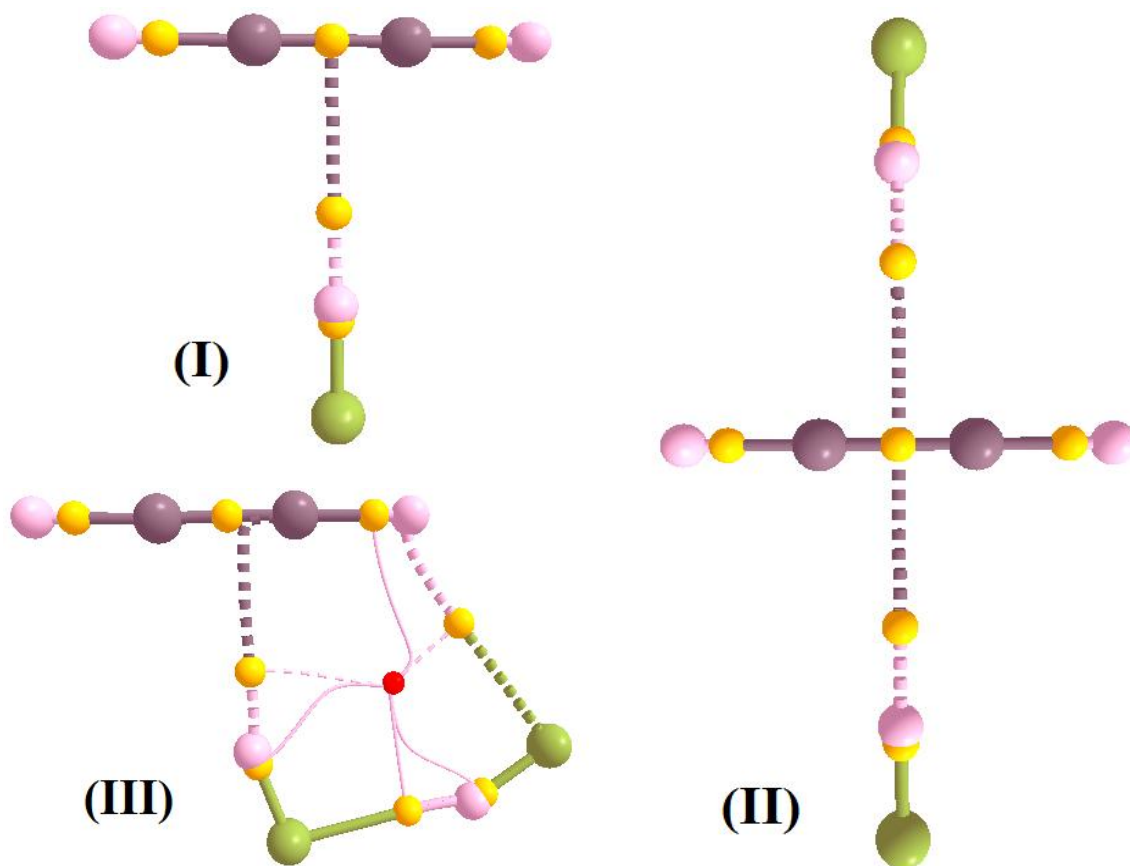


Figura 4.12. BCPs e BPs dos $C_2H_2 \cdots (HF)-T$ (I), $C_2H_2 \cdots 2(HF)-T$ (II) e $C_2H_2 \cdots 2(HF)$ (III)

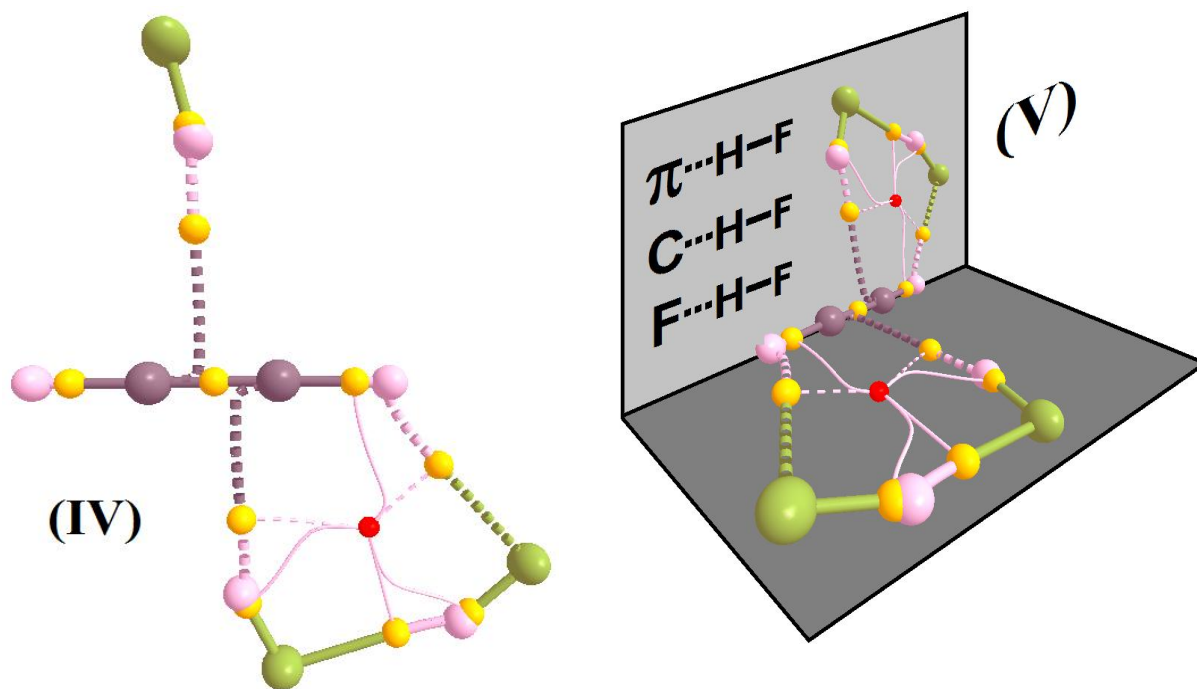


Figura 4.13. BCPs e BPs dos $C_2H_2 \cdots 3(HF)$ (IV) e $C_2H_2 \cdots 4(HF)$ (V) [112].

Os parâmetros topológicos QTAIM mais utilizados em estudos de estrutura eletrônica, a saber, densidade eletrônica (ρ), Laplaciano ($\nabla^2\rho$), energias de densidade cinéticas (G) e potenciais (U) são obtidos. Para as ligações σ e π , os valores destes parâmetros são listados nas Tabelas 4.8, 4.9 e 4.10. De acordo com os valores de transferência de carga ΔQC^b e ΔQC^c discutidos anteriormente, as reduções na densidade eletrônica com variações de $-0,0004$ até $-0,0018$ e.a. $_0^{-3}$ nas ligações $C\equiv C$ atestam a fenomenologia da perda de densidade eletrônica das nuvens π para as ligações H^e-F^f . Além disso, apesar dos valores do Laplaciano serem negativos, as variações positivas deste parâmetro também revelam um enfraquecimento e/ou diminuição da densidade eletrônica nestas ligações. É essencial destacar que as ligações $C\equiv C$ são enquadradas pela QTAIM como *shared* com caráter totalmente covalente devido aos valores da proporção $-G/U$ serem menores do que 0,5 [29-30]. Em outras palavras, as energias potenciais superam as cinéticas, que em termos de QTAIM, representa a condição fundamental de sistema de camada aberta.

Tabela 4.8. Valores de densidade eletrônica, Laplaciano e energias de densidade cinéticas e potenciais das ligações C≡C.

BCPs	Complexos de hidrogênio				
	I	II	III	IV	V
$\rho_{C^b \equiv C^c}$	0,4113 (-0,0004)	0,4104 (-0,0013)	0,4108 (-0,0009)	0,4099 (-0,0018)	0,4100 (-0,0017)
$\nabla^2 \rho_{C^b \equiv C^c}$	-1,2385 (0,0026)	-1,2327 (0,0084)	-1,2374 (0,0037)	-1,2320 (0,0091)	-1,2381 (0,0030)
$G_{C^b \equiv C^c}$	0,2833 (-0,0008)	0,2825 (-0,0016)	0,2818 (-0,0023)	0,2809 (-0,0032)	0,2789 (-0,0052)
$U_{C^b \equiv C^c}$	-0,8763 (0,0022)	-0,8733 (0,0052)	-0,8731 (0,0054)	-0,8699 (-0,0026)	-0,8673 (0,0112)
$-G/U_{C^b \equiv C^c}$	0,3233 (-0,0004)	0,3234 (0,0000)	0,3227 (-0,0007)	0,3229 (-0,0004)	0,3215 (-0,0018)

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 (e.u.).

As diminuições nas proporções $-G/U$ também reforçam a característica de enfraquecimento das ligações C≡C devido às complexações. Em paralelo, considerando que a nuvem eletrônica π represente o centro de caráter básico de Lewis apta a transferir carga para a espécie ácida e que este evento seja o probo para certificação da interação intermolecular, efeitos complementares devem ser manifestados nos doadores de prótons. Diante deste exposto, foi idealizado que a densidade eletrônica no ácido fluorídrico deveria aumentar. Todavia, os resultados listados na Tabela 4.9 mostram que há uma diminuição na concentração de carga. Esta observação é consistente pela concepção QTAIM para o átomo como camada aberta, em que mesmo havendo compartilhamento de densidade eletrônica, esta se localiza nas coordenadas atômicas.

Tabela 4.9. Valores de densidade eletrônica e Laplaciano das ligações H–F.

BCPs	Complexos de hidrogênio				
	I	II	III	IV	V
$\rho_{H^e-F^f}$	0,3549 (-0,0146)	0,3602 (-0,0093)	0,3394 (-0,0301)	0,3471 (-0,0224)	0,3469 (-0,0226)
$\nabla^2\rho_{H^e-F^f}$	-2,6504 (0,1496)	-2,7033 (0,0967)	-2,5106 (0,2894)	-2,6023 (0,1977)	-2,6031 (0,1969)
$\rho_{H^g-F^h}$	— (—)	0,3602 (-0,0093)	0,3498 (-0,0197)	0,3510 (-0,0185)	0,3504 (-0,0191)
$\nabla^2\rho_{H^g-F^h}$	— (—)	-2,7033 (0,0967)	-2,6437 (0,1563)	-2,6598 (0,1402)	-2,6535 (0,1465)
$\rho_{H^i-F^j}$	— (—)	— (—)	— (—)	0,3613 (-0,0082)	0,3469 (-0,0226)
$\nabla^2\rho_{H^i-F^j}$	— (—)	— (—)	— (—)	-2,7195 (0,0805)	-2,6031 (0,1969)
$\rho_{H^l-F^m}$	— (—)	— (—)	— (—)	— (—)	0,3504 (-0,0191)
$\nabla^2\rho_{H^l-F^m}$	— (—)	— (—)	— (—)	— (—)	-2,6535 (0,1465)

Valores de ρ e $\nabla^2\rho$ são dados em e.a.₀⁻³ e e.a.₀⁻⁵, respectivamente.

As reduções na densidade eletrônica se devem ao fato destas serem calculadas a partir do BCP internuclear, e pelo enfraquecimento da ligação já demonstrado pelas variações de distâncias e deslocamentos nas frequências de estiramento, é ideal que ocorram reduções na densidade eletrônica. Sobre os valores das energias cinéticas e potenciais, as variações positivas nas proporções $-G/U$ comprovam o enfraquecimento das ligações H–F.

Tabela 4.10. Valores das energias de densidade cinética e potencial das ligações H–F.

BCPs	Complexos de hidrogênio				
	I	II	III	IV	V
$\text{GH}^e\text{-F}^f$	0,0839 (0,0003)	0,0841 (0,0005)	0,0801 (-0,0035)	0,0791 (-0,0045)	0,0789 (-0,0047)
$\text{UH}^e\text{-F}^f$	-0,8305 (0,0368)	-0,8441 (0,0232)	-0,7878 (0,0795)	-0,8089 (0,0584)	-0,8086 (0,0587)
$-\text{G}/\text{UH}^e\text{-F}^f$	0,1010 (0,0046)	0,0996 (0,0032)	0,1016 (0,0057)	0,0977 (0,0013)	0,0975 (0,0017)
$\text{GH}^g\text{-F}^h$	— (—)	0,0841 (0,0005)	0,0798 (-0,0038)	0,0793 (-0,0043)	0,0792 (-0,0044)
$\text{UH}^g\text{-F}^h$	— (—)	-0,8441 (0,0232)	-0,8206 (0,0467)	-0,8236 (0,0437)	-0,8219 (0,0454)
$-\text{G}/\text{UH}^g\text{-F}^h$	— (—)	0,0996 (0,0032)	0,0972 (0,0008)	0,0962 (-0,0001)	0,0963 (-0,003)*
$\text{GH}^i\text{-F}^j$	— (—)	— (—)	— (—)	0,0839 (0,0003)	0,0789 (-0,0047)
$\text{UH}^i\text{-F}^j$	— (—)	— (—)	— (—)	-0,8477 (0,0196)	-0,8086 (0,0587)
$-\text{G}/\text{UH}^i\text{-F}^j$	— (—)	— (—)	— (—)	0,0989 (0,0025)	0,0975 (0,0017)
$\text{GH}^l\text{-F}^m$	— (—)	— (—)	— (—)	— (—)	0,0792 (-0,0044)
$\text{UH}^l\text{-F}^m$	— (—)	— (—)	— (—)	— (—)	-0,8219 (0,0454)
$-\text{G}/\text{UH}^l\text{-F}^m$	— (—)	— (—)	— (—)	— (—)	0,0963 (-0,003)*

Valores de G e U são dados em unidades eletrônicas (e.u.). *valor a ser multiplicado por 10^{-2} .

Os valores de densidade eletrônica e Laplaciano das ligações de hidrogênio são organizados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11. Valores de densidade eletrônica e Laplaciano para as ligações de hidrogênio.

BCPs	Complexos de hidrogênio				
	I	II	III	IV	V
$\rho\pi\cdots H^e$	0,0180	0,0148	—	—	—
$\nabla^2\rho\pi\cdots H^e$	0,0539	0,0470	—	—	—
$\rho\pi\cdots H^g$	—	0,0148	—	—	—
$\nabla^2\rho\pi\cdots H^g$	—	0,0470	—	—	—
$\rho C^c\cdots H^e$	—	—	0,0233	0,0181	0,0178
$\nabla^2\rho C^c\cdots H^e$	—	—	0,0619	0,0533	0,0523
$\rho C^b\cdots H^i$	—	—	—	0,0138	0,0177
$\nabla^2\rho C^b\cdots H^i$	—	—	—	0,0442	0,0520
$\rho F^f\cdots H^g$	—	—	0,0298	0,0277	0,0282
$\nabla^2\rho F^f\cdots H^g$	—	—	0,1196	0,1115	0,1135
$\rho F^h\cdots F^d$	—	—	0,0071	0,0096	0,0101
$\nabla^2\rho F^h\cdots F^d$	—	—	0,0270	0,0356	0,0374
$\rho F^j\cdots H^l$	—	—	—	—	0,0282
$\nabla^2\rho F^j\cdots H^l$	—	—	—	—	0,1135
$\rho F^m\cdots H^a$	—	—	—	—	0,0101
$\nabla^2\rho F^m\cdots H^a$	—	—	—	—	0,0374
RCPs					
ρ	—	—	0,0043	0,0046	0,0046
$\nabla^2\rho$	—	—	0,0214	0,0226	0,0231

Valores de ρ e $\nabla^2\rho$ são dados em $e.a_0^{-3}$ e $e.a_0^{-5}$, respectivamente.

Ao contrário dos perfis das ligações $C\equiv C$ e $H-F$, o montante de densidade eletrônica para a ligação de hidrogênio é menor. No que diz respeito à força de interação, além da caracterização das ligações de hidrogênio $\pi\cdots H$ e $C\cdots H$ como *closed-shell* devido também aos valores positivos do Laplaciano, não há uma relação direta entre os valores de ρ e as distâncias das ligações de hidrogênio. Por exemplo, as distâncias de 2.1396 e 2,2920 Å dos complexos **I** e **IV** apresentam praticamente o mesmo valor de densidade eletrônica de 0,0180 e.a.₀⁻³. De acordo com os valores da Tabela 4.11, a ligação de hidrogênio do complexo **V** apresenta um valor de densidade eletrônica de 0,0178 e.a.₀⁻³ muito próximo ao do complexo **I**. Porém, a distância de 2,2136 Å é significativamente maior. Entrementes, as distâncias de 2,2134 e 2,3034 Å referentes às ligações de hidrogênio $\pi\cdots H^e$ e $\pi\cdots H^g$ no complexo **II** indicam a não existência de cooperatividade, embora os valores de densidade eletrônica de 0.0148 e.a.₀⁻³ contestam e mostram que este complexo é cooperativo em termos de distribuição de carga.

Em menção ao que foi debatido na análise estrutural, em que mesmo apresentando valores de distâncias menos propícios, a ligação de hidrogênio $C\cdots H$ seria a interação preferencial [29, 104, 112] ao invés da já tradicional $\pi\cdots H$ [34]. É claramente demonstrado que, diferentemente das estruturas em formato de T dos complexos **I** e **II**, as Figuras 4.12 e 4.13 revelam que os complexos **III**, **IV** e **V** são estabilizados pelas ligações $C\cdots H$. Embora os valores positivos do Laplaciano acenem para uma fraca interação denotada de perfil *closed-shell*, as ligações de hidrogênio $F\cdots H$ são fortes, cujos valores de densidade eletrônica são superiores aos que foram obtidos para $\pi\cdots H$ e $C\cdots H$. Para predição do caráter covalente, os valores de $-G/U$ estão listados na Tabela 4.12. As proporções $-G/U$ sugerem que todas as ligações de hidrogênio apresentam caráter não covalente porque os valores das energias cinéticas excedem os potenciais. Porém, os valores de 1,0358 (**III**), 1,0429 (**IV**) e 1,0421 (**V**) alinham-se muito próximo do limiar do caráter covalente parcial.

Tabela 4.12. Valores das energias de densidade cinética e potencial das ligações de hidrogênio.

BCPs	Complexos de hidrogênio				
	I	II	III	IV	V
$G\pi\cdots H^e$	0,0107 (1,3544)	0,0088 (1,4666)	—	—	—
$U\pi\cdots H^e$	-0,0079	-0,0060	—	—	—
$G\pi\cdots H^g$	—	0,0088 (1,4666)	—	—	—
$U\pi\cdots H^g$	—	-0,0060	—	—	—
$GC^c\cdots H^e$	—	—	0,0138 (1,1311)	0,0110 (1,2790)	0,0107 (1,2738)
$UC^c\cdots H^e$	—	—	-0,0122	-0,0086	-0,0084
$GC^b\cdots H^i$	—	—	—	0,0083 (1,4821)	0,0107 (1,2738)
$UC^b\cdots H^i$	—	—	—	-0,0056	-0,0084
$GF^f\cdots H^g$	—	—	0,0289 (1,0358)	0,0267 (1,0429)	0,0272 (1,0421)
$UF^f\cdots H^g$	—	—	-0,0279	-0,0256	-0,0261
$GF^h\cdots F^d$	—	—	0,0056 (1,2173)	0,0076 (1,1875)	0,0080 (1,1940)
$UF^h\cdots F^d$	—	—	-0,0046	-0,0064	-0,0067
$GF^j\cdots H^l$	—	—	—	—	0,0272 (1,0421)
$UF^j\cdots H^l$	—	—	—	—	-0,0261
$GF^m\cdots H^a$	—	—	—	—	0,0080 (1,1940)
$UF^m\cdots H^a$	—	—	—	—	-0,0067
RCPs					
G	—	—	0,0040 (1,5394)	0,0042 (1,4482)	0,0043 (1,4333)
U	—	—	-0,0026	-0,0029	-0,0030

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

Considerando a força da ligação de hidrogênio $F^f\cdots H^g$, um dos focos principais nesta análise

QTAIM era revelar o seu caráter covalente, mas infelizmente este fenômeno não se faz

presente nesta interação. No entanto é importante notar que uma relação direta entre as relações $-G/U$ e distâncias das ligações de hidrogênio $C\cdots H$ e $F\cdots H$ dos complexos **III**, **IV** e **V** foi reformulada, cujo perfil linear é apresentado na Figura 4.14 com um coeficiente de correlação r^2 de 0.99.

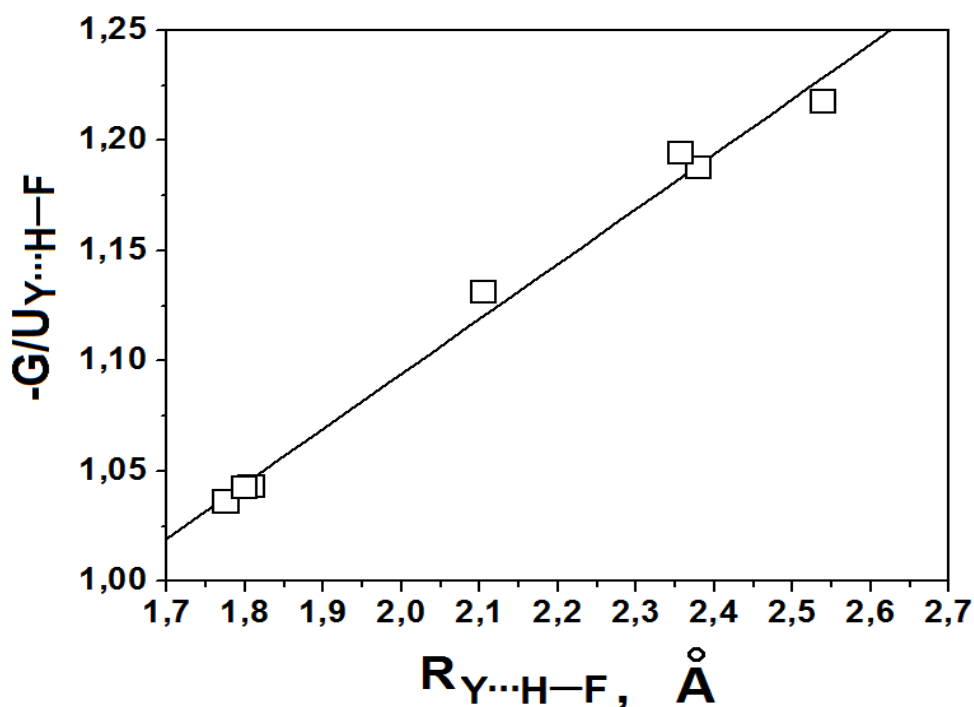


Figura 4.14. Relação entre as proporções $-G/U$ e distâncias das ligações de hidrogênio.

$$-G/U_{Y\cdots H-F} = 0,249 R_{Y\cdots H-F} + 0,595, \quad r^2 = 0,99 \quad (4.3)$$

Ao longo da estrutura eletrônica dos complexos **III**, **IV** e **V**, uma peculiaridade no fluxo interno de densidade eletrônica chama atenção, sendo reconhecido como Ponto Crítico de Anel ou RCP (do inglês, *Ring Critical Point*) [76], cujos valores de ρ , $\nabla^2\rho$, G , U e $-G/U$ são apresentados nas Tabelas 4.11 e 4.12. Observa-se que os fluxos de elétrons são menores em comparação aos calculados pelas coordenadas BCPs, mesmo assim, a localização dos pontos RCPs aponta a existência de seis anéis membros, ou seja, C^c , H^d , F^h , H^g , F^f e H^e bem como C^a , H^b , F^m , H^l , F^j e H^i . Este cenário corrobora com os resultados de Grabowski [30] sobre as

Ligações de Hidrogênio Assistidas por Ressonância ou RAHB (do inglês, *Resonance Assisted Hydrogen Bond*) [113], em que a deslocalização de elétrons π reforça a ligação de hidrogênio ainda que esta tenha a nuvem π do acetileno como de carga para atuar como receptor de prótons [112].

4.5 Análise NBO e raio QTAIM

Para a análise NBO, inicialmente argumentaremos nas percentagens dos valores dos orbitais s e p e suas respectivas variações quando ocorre a formação das supermoléculas, cujos valores são organizados na Tabela 4.13. Para as ligações $C\equiv C$, as percentagens dos orbitais praticamente não variam, tendo, neste caso, constar os aumentos no caráter s seguido por diminuição no percentual de p para o átomo de carbono. Todavia, para as ligações H–F, o comportamento é bem diferenciado. As maiores variações ocorrem no átomo pesado, neste caso, o flúor. É fato que os orbitais s do flúor sofrem aumento na contribuição percentual para a formação das ligações H–F, a passo que as percentagens dos orbitais p decrescem. Ao longo de todos os resultados estruturais, vibracionais e topológicos, tem sido constatado um enfraquecimento na ligação H–F devido à complexação. Com relação aos resultados NBO, este perfil de diminuição na percentagem do orbital preponderante p também corrobora com os resultados acima mencionados. Este portfólio confronta a Regra de Bent [114] da ligação química, em que as maiores contribuições dos orbitais s e p estão sempre direcionadas ao hidrogênio e átomos pesados [115-116], respectivamente.

Tabela 4.13. Valores das percentagens dos orbitais *s* e *p* e energias (kJ mol⁻¹) de ligação E⁽²⁾.

Orbitais	Complexos de hidrogênio				
	I	II	III	IV	V
<i>s</i> C ^b (C ^b ≡C ^c)	0,1 (0,10)	0,00 (0,00)	0,13 (0,13)	0,03 (0,03)	0,02 (0,02)
<i>p</i> C ^b (C ^b ≡C ^c)	99,81(-0,12)	99,90 (-0,03)	99,77 (-0,16)	99,87 (-0,06)	99,87 (-0,06)
<i>s</i> C ^c (C ^b ≡C ^c)	0,10 (0,10)	0,00 (0,00)	0,05 (0,05)	0,00 (0,00)	0,02 (0,02)
<i>p</i> C ^c (C ^b ≡C ^c)	99,81(-0,12)	99,90 (-0,03)	99,84 (-0,16)	99,89 (-0,06)	99,87 (-0,06)
<i>s</i> H ^e (H ^e -F ^f)	99,78(-0,07)	99,80 (-0,05)	99,76 (-0,09)	99,78 (-0,07)	99,78 (-0,07)
<i>p</i> H ^e (H ^e -F ^f)	0,22 (0,07)	0,20 (0,05)	0,24 (0,09)	0,22 (0,07)	0,22 (0,07)
<i>s</i> F ^f (H ^e -F ^f)	23,04 (2,74)	22,25 (1,95)	24,31 (4,01)	23,11 (2,81)	23,07 (2,77)
<i>p</i> F ^f (H ^e -F ^f)	76,86(-2,73)	77,65 (-1,94)	75,59 (-4,00)	76,79 (-2,80)	76,83 (-2,76)
<i>s</i> H ^g (H ^g -F ^h)	—	99,80 (-0,05)	99,79 (-0,06)	99,80 (-0,05)	99,79 (-0,06)
<i>p</i> H ^g (H ^g -F ^h)	—	0,20 (0,05)	0,21 (0,06)	0,20 (0,05)	0,21 (0,06)
<i>s</i> F ^h (H ^g -F ^h)	—	22,25 (1,95)	23,03 (2,73)	22,77 (2,47)	23,07 (2,77)
<i>p</i> F ^h (H ^g -F ^h)	—	77,65 (-1,94)	76,87 (-2,72)	77,13 (-2,46)	76,83 (-2,76)
<i>s</i> H ⁱ (H ⁱ -F ^j)	—	—	—	99,80 (-0,05)	99,78 (-0,07)
<i>p</i> H ⁱ (H ⁱ -F ^j)	—	—	—	0,20 (0,05)	0,22 (0,07)
<i>s</i> F ^j (H ⁱ -F ^j)	—	—	—	22,06 (1,76)	23,03 (2,73)
<i>p</i> F ^j (H ⁱ -F ^j)	—	—	—	77,84 (-1,75)	76,88 (-2,71)
<i>s</i> H ^l (H ^l -F ^m)	—	—	—	—	99,79 (-0,06)
<i>p</i> H ^l (H ^l -F ^m)	—	—	—	—	0,21 (0,06)
<i>s</i> F ^m (H ^l -F ^m)	—	—	—	—	22,83 (2,53)
<i>p</i> F ^m (H ^l -F ^m)	—	—	—	—	77,07 (-2,52)
E ⁽²⁾ π...H ^e	23,05	3,61 (3,55)	—	—	—
E ⁽²⁾ π...H ⁱ	—	—	—	12,67	—
E ⁽²⁾ C ^c ...H ^e	—	—	38,07	22,51	14,22 (13,51)
E ⁽²⁾ F ^f ...H ^g	—	—	42,34	36,06	37,44 (37,19)
E ⁽²⁾ F ^h ...H ^d	—	—	1,76	3,72	0,37 (0,25)

Valores das percentagens dos orbitais *s* e *p* e energias em (kJ mol⁻¹) de ligação E⁽²⁾

Em conformidade com os resultados informados por Grabowski [115], as variações nas percentagens dos orbitais s e p são de extrema utilidade para desvelar os efeitos vibracionais nas espécies doadoras de prótons, tais como os deslocamentos nas frequências de estiramento para o vermelho e azul. Para os complexos **I**, **II**, **III**, **IV** e **V**, a Figura 4.15 ilustra uma relação linear entre os valores dos deslocamentos nas frequências para o vermelho e as percentagens dos orbitais p dos átomos de flúor, tendo sido obtido um coeficiente de correlação linear r^2 de 0,99. Os maiores valores de deslocamentos nas frequências estão condicionados as maiores reduções nas percentagens do orbital p nas ligações H–F. Esta é uma interpretação do orbital molecular para o enfraquecimento destas ligações bem como aporte para os efeitos vibracionais nelas manifestados.

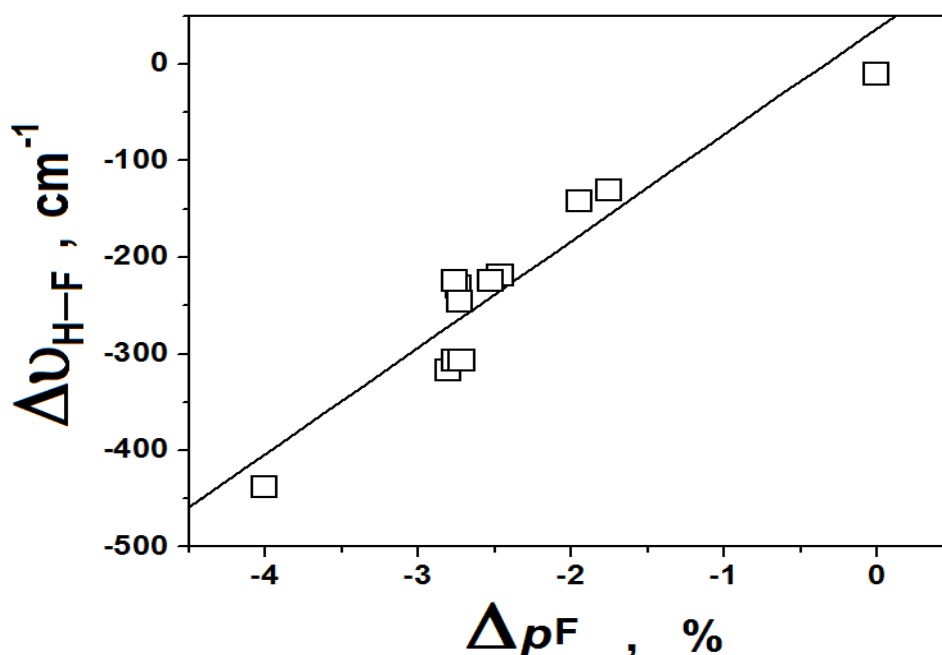


Figura 4.15. Relação entre os efeitos *redshifts* e as percentagens dos orbitais p do flúor.

$$\Delta \nu_{H-F} = 110,30 \Delta pF + 37,29 \quad , \quad r^2 = 0,99 \quad (4.4)$$

Os valores das energias NBO fundamentados pela equação (3.65) do capítulo 3 também estão listados na Tabela 4.13. Tal como já foi salientado, existem restrições para a aplicação da aproximação da supermolécula para estimar as energias da ligação do hidrogênio

devido a efeitos cooperativos de energia [112]. Desta forma, os resultados NBO se mostram bastante úteis. Ainda sobre a equação (3.65), o termo n^2 indica a ocupação do orbital doador, sempre assumindo o valor de 2. O termos n^2 representam os orbitais do receptor (ligações F–H e C–H) e doador (pares de elétrons livres do flúor ou nuvem π do acetileno) de carga, respectivamente. Ao contrário dos valores de densidade eletrônica, a Figura 3.16 exhibe uma relação linear satisfatória entre os valores das energias $E^{(2)}_{Y\cdots H-F}$ e as distâncias das ligações de hidrogênio:

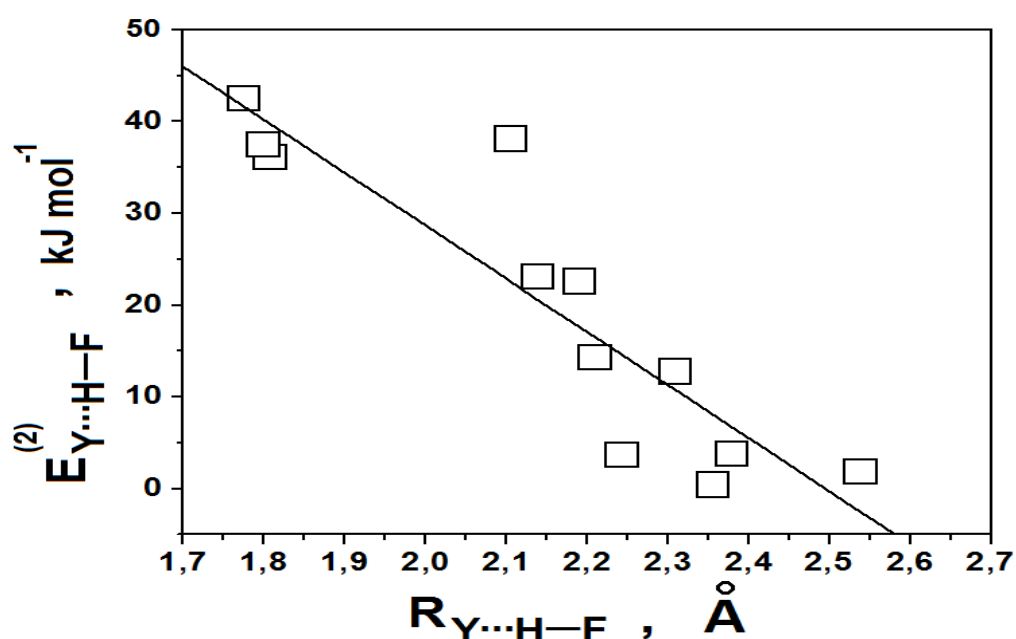


Figura 4.16. Relação entre as energias de ligação NBO e as distâncias das ligações de hidrogênio.

$$E^{(2)}_{Y\cdots H-F} = -57,86 R_{Y\cdots H-F} + 144,37 \quad , \quad r^2 = 0,90 \quad (4.5)$$

Pelos valores de $E^{(2)}_{\pi\cdots H}$, a força das ligações de hidrogênio variam sensivelmente, como, por exemplo, 23,05 (I) e 3,61 kJ mol⁻¹ (II). Além disso, as ligações de hidrogênio F \cdots H são quase duas vezes mais fortes em comparação com $\pi\cdots$ H. No dímero 2(HF), a energia de interação é 28,49 kJ mol⁻¹. No entanto, a força das ligações de hidrogênio F \cdots H aumenta nos complexos III, IV e V, cujos valores são 42,34 (III), 36,06 (IV) e 37,44 kJ mol⁻¹ (V). Consta mencionar que, no complexo II foram observadas diferenças tênues de 0,06 kJ mol⁻¹ entre as energias $E^{(2)}_{\pi\cdots H}$ e

(3,61 e 3,55 kJ mol⁻¹), indicando, até certo nível, cooperatividade eletrônica. Para as energias $E^{(2)}C^c \cdots H^e$, $E^{(2)}F^f \cdots H^g$ e $E^{(2)}F^f \cdots H^g$ no complexo **V**, foram determinadas diferenças um pouco mais contundentes de 0,71 (14,22 e 13,51 kJ mol⁻¹), 0,25 (37,44 e 37,19 kJ mol⁻¹) e 0,12 (0,37 e 0,25 kJ mol⁻¹), em que, comparativamente, podem ser manifestações de aditividade eletrônica.

Também de acordo com os trabalhos de Grabowski [115] e de outros [105, 107, 112, 116], os deslocamentos nas frequências nos doadores de prótons também podem ser interpretados através das variações nos raios atômico determinados pela QTAIM, cujos valores estão listados na Tabela 4.14. É essencial informar que a interpretação dos raios QTAIM não é um evento isolado, mas que deve estar em consonância com os valores das percentagens nos orbitais *s* e *p*. Se a variação do raio atômico do heteroátomo é maior que o hidrogênio, o efeito observado é de deslocamento na frequência para o vermelho. No acetileno, os raios de ambos os átomos C^b e C^c sofrem aumento acompanhado de uma redução na percentagem do orbital *p*. Nas ligações H–F, todavia, certamente os raios dos átomos de flúor sofrem um aumento muito mais pronunciado em comparação com os raios do hidrogênio. No átomo de flúor, uma vez que o caráter do orbital *p* é dominante, o efeito de deslocamento na frequência para o vermelho pode ser entendido por um aumento do raio atômico seguido também por um aumento ainda mais drástico na percentagem deste orbital. Em verdade, isto não foi observado porque as percentagens do orbital *p* do flúor são reduzidas. Tal observação confronta a Regra de Bent [114], embora, reiterando, deva ser compreendida como enfraquecimento das ligações H–F, como tem sido apontado [112].

Tabela 4.14. Valores dos raios QTAIM para os átomos de carbono, hidrogênio e flúor das ligações C≡C e H-F.

BCPs	Complexos de hidrogênio				
	I	II	III	IV	V
$rC^b(C^b \equiv C^c)$	0,6003 (0,0006)	0,6003 (0,0006)	0,6013 (0,0016)	0,6045 (0,0048)	0,6020 (0,0023)
$rC^c(C^b \equiv C^c)$	0,6003 (0,0006)	0,6003 (0,0006)	0,6006 (0,0009)	0,5986 (-0,0011)	0,6020 (0,0023)
$rH^e(H^e - F^f)$	0,1542 (0,0001)	0,1540 (-0,0001)	0,1543 (0,0002)	0,1535 (-0,0006)	0,1532 (-0,0009)
$rF^f(H^e - F^f)$	0,7779 (0,0098)	0,7744 (0,0063)	0,7884 (0,0203)	0,7836 (0,0155)	0,7837 (0,0156)
$rH^g(H^g - F^h)$	— (—)	— (—)	0,1521 (-0,0020)	0,1520 (-0,0021)	0,1520 (-0,0021)
$rF^h(H^g - F^h)$	— (—)	— (—)	0,7826 (0,0145)	0,7818 (0,0137)	0,7822 (0,0141)
$rH^i(H^i - F^j)$	— (—)	— (—)	— (—)	0,1537 (-0,0004)	0,1532 (-0,0009)
$rF^j(H^i - F^j)$	— (—)	— (—)	— (—)	0,7737 (0,0056)	0,7837 (0,0156)
$rH^l(H^l - F^m)$	— (—)	— (—)	— (—)	— (—)	0,1520 (-0,0021)
$rF^m(H^l - F^m)$	— (—)	— (—)	— (—)	— (—)	0,7822 (0,0141)

Todos os valores são dados em Å; C₂H₂ monômero: $rC(C_2H_2) = 0.5997$ Å; HF monômero: $rH(HF) = 0.1541$ Å e $rF(HF) = 0.7681$ Å.

5 CONCLUSÕES

O estudo teórico dos parâmetros estruturais, propriedades eletrônicas, topológicas e do orbital molecular, bem como dos modos vibracionais na região do infravermelho dos complexos $C_2H_2 \cdots (HF)-T$, $C_2H_2 \cdots 2(HF)-T$, $C_2H_2 \cdots 2(HF)$, $C_2H_2 \cdots 3(HF)$ e $C_2H_2 \cdots 4(HF)$ revelou resultados interessantes.

A competição entre as ligações de hidrogênio $\pi \cdots H$ e $C \cdots H$ foi desvelada. As ligações de hidrogênio $\pi \cdots H$ foram manifestadas nas estruturas em formato de T $C_2H_2 \cdots (HF)-T$ e $C_2H_2 \cdots 2(HF)-T$. Para os demais complexos $C_2H_2 \cdots 2(HF)$, $C_2H_2 \cdots 3(HF)$ e $C_2H_2 \cdots 4(HF)$, a interação $C \cdots H$ predomina. Nos centros receptores de prótons, as distâncias das ligações $C \equiv C$ aumentam seguidas por deslocamentos nas frequências de estiramento para o vermelho bem como diminuição de carga parcial nos átomos de carbono. Porém, as variações mais drásticas nas distância de ligação, deslocamentos nas frequências de estiramento mais pronunciados seguidos por maiores montantes de transferências de carga são manifestados nas ligações $H-F$. Os descritores QTAIM caracterizaram as ligações de hidrogênio $\pi \cdots H-F$, $C \cdots H-F$ e $F \cdots H-F$, especialmente, ligações de hidrogênio $C \cdots H-F$. Através da comparação das energias cinéticas e potenciais, nenhum caráter covalente parcial foi evidenciado, até mesmo na ligação de hidrogênio $F \cdots H$. Esta afirmação também foi certificada através dos valores positivos do Laplaciano.

A determinação das energias de ligação mediante os argumentos da aproximação da supermolécula foi restringida devido a formação de múltiplas ligações de hidrogênio (trímero, tetrâmero e pentâmero) e, portanto, o protocolo NBO foi utilizado. Mesmo sem caráter covalente, os cálculos NBO confirmaram que as ligações de hidrogênio $F \cdots H-F$ apresentam as energias mais elevadas. Ainda pelos cálculos NBO, as determinações das contribuições dos orbitais mostraram uma redução dos orbitais híbridos p do flúor. Ao contrário, era esperado um

aumento de p devido a polaridade da ligação H-F aumentar após a complexação. Esta constatação está de acordo com os valores dos raios atômicos QTAIM, em que todos os valores indicam aumento do raio do átomo de flúor. Idealmente, a redução do caráter p é causado por uma fraqueza da ligação H-F, cujo perfil está de acordo com os deslocamentos nas frequências de estiramento para o vermelho

6 PERSPECTIVAS E PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Tendo como base os últimos relatos da literatura especializada [117], as perspectivas deste trabalho se concentram tanto na espécie doadora de próton, o ácido fluorídrico, como na receptora de próton, o acetileno. Na primeira introspecção, estimamos o estudo de um complexo heptamolecular $C_2H_2 \cdots 6(HF)$, o qual, após o processo de otimização, a geometria obtida é ilustrada na Figura 6.1. Pode se perceber que a estrutura deste complexo apresenta a mesma característica angular do pentâmero $C_2H_2 \cdots 4(HF)$.

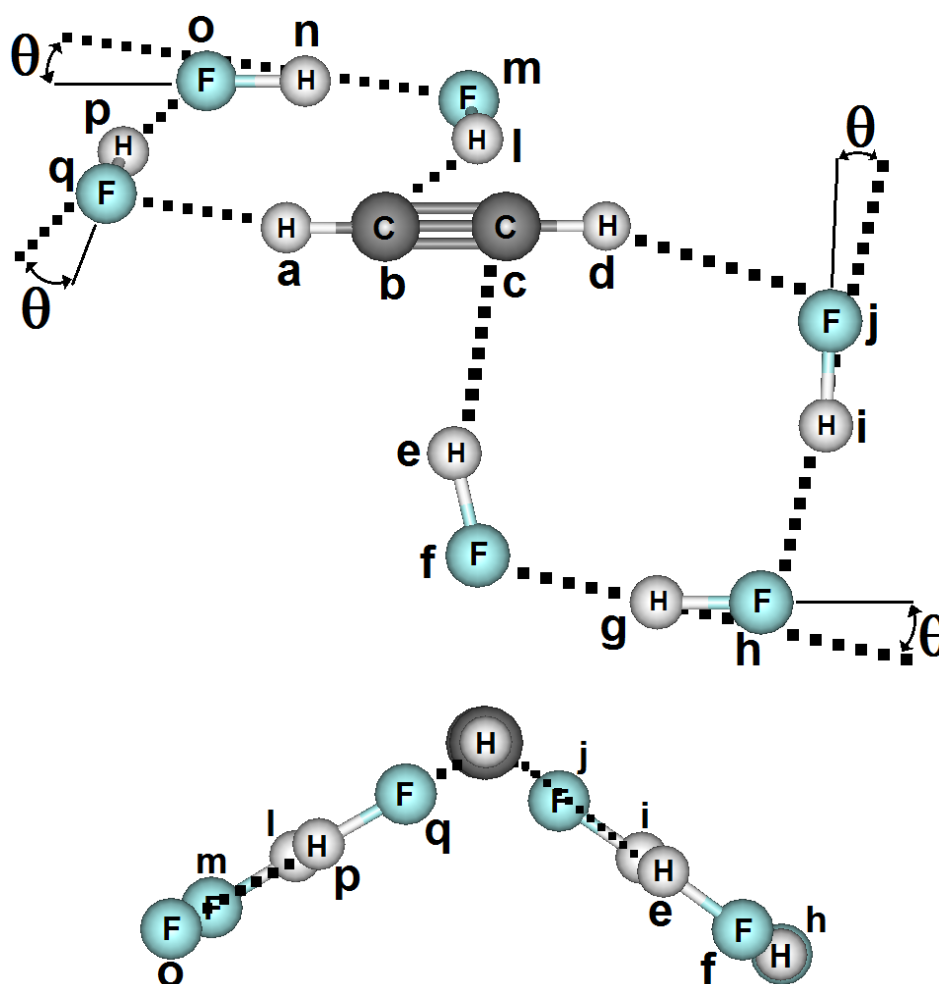


Figura 6.1. Geometria do complexo $C_2H_2 \cdots 6(HF)$ otimizada ao nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p).

Após a obtenção dos derradeiros resultados, elaboramos e submetemos um manuscrito, que após ser avaliado, foi aceito para publicação no periódico Química Nova [118]. Para ilustrar o conteúdo deste manuscrito, além de todos os dados reportados no Anexo 1, segue abaixo o pictograma do *graphical abstract*:

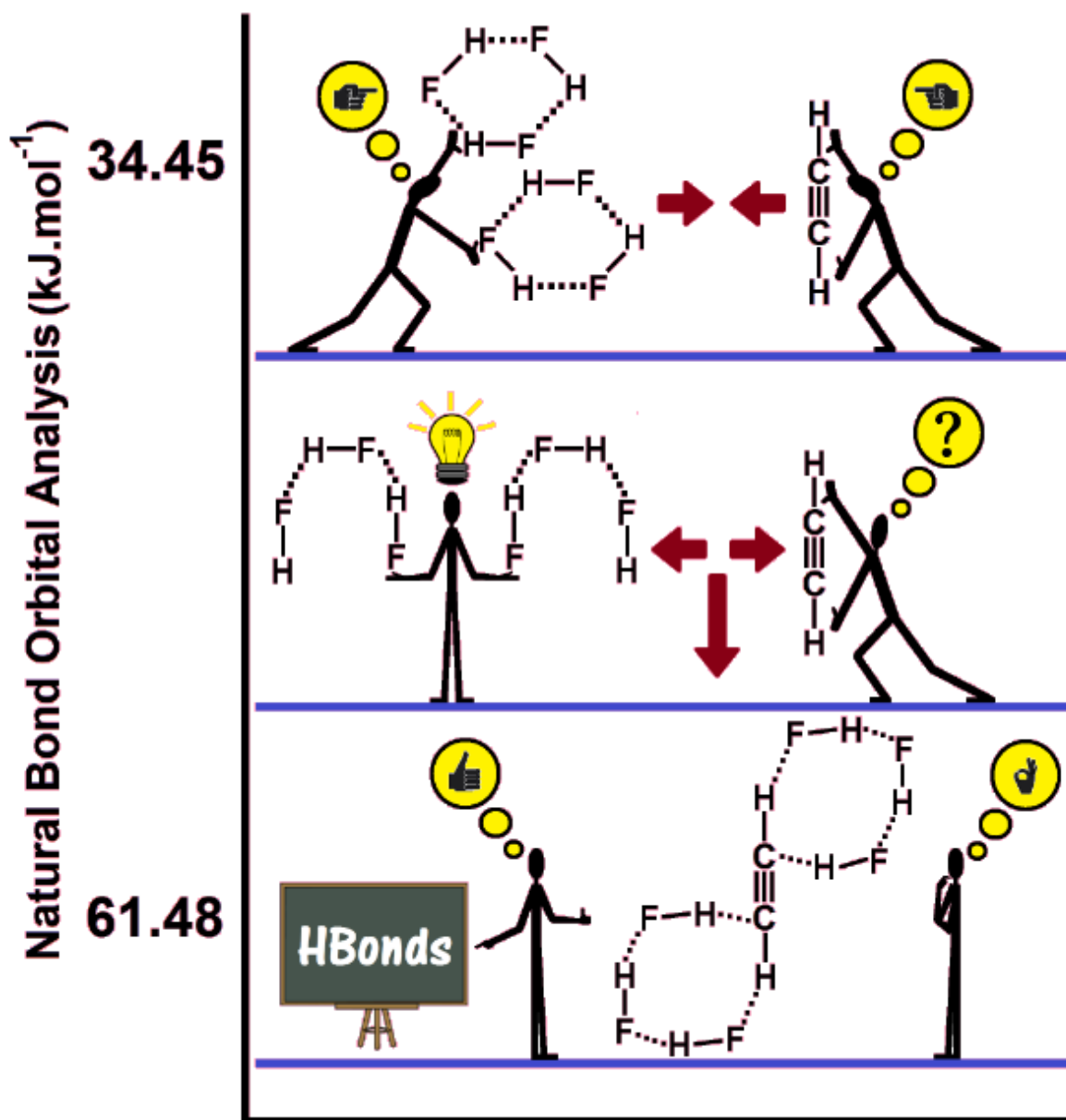


Figura 6.2. Pictograma do graphical abstract do manuscrito [118] submetido à Química Nova.

Concernente ao receptor de próton, atentamos para a formação de complexos onde o etileno (C_2H_4) pode atuar como base de Lewis para a formação dos complexos

$C_2H_4 \cdots 4(HF)$ e $C_2H_4 \cdots 6(HF)$, cujas geometrias otimizadas ao nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p) são apresentadas abaixo:

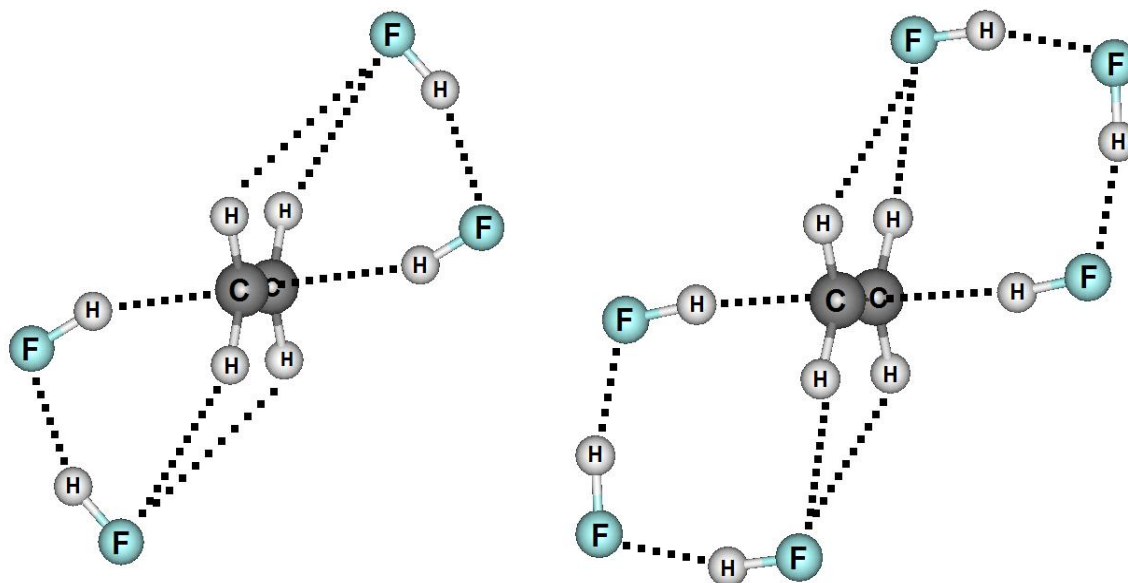


Figura 6.3. Geometrias dos complexos $C_2H_4 \cdots 4(HF)$ e $C_2H_4 \cdots 6(HF)$ otimizadas no nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p).

Estas são geometrias reais já otimizadas, embora seus parâmetros estruturais conforme o complexo $C_2H_2 \cdots 6(HF)$ ilustrado na Figura 6.1, ainda não tenha sido coletados, a menor concentração de carga da única nuvem π do etileno pode ser um desafio para a formação de múltiplas interações, especialmente na determinação das energias de interação, e seguinte este raciocínio, sem quaisquer estimativa de caráter covalente. De fato, esta análise será conduzida conforme o manuscrito citado da referência [112], no qual constam todos os resultados apresentados no capítulo 4.

REFERÊNCIAS

- [1] E. Arunan, G.R. Desiraju, R.W. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D.C. Clary, R.H. Crabtree, J.J. Dannenberg, P. Hobza, H.G. Kjaergaard, A.C. Legon, B. Mennucci, D.J. Nesbitt, *Defining the hydrogen bond: An Account*, Pure Appl. Chem. 83 (2011) 1619-1636.
- [2] F. Weinhold, R.A. Klein, *Anti-electrostatic hydrogen bonds*, Angew. Chem. Int. Ed. 126 (2014) 11396-11399.
- [3] X. Liu, G. Li, F. Song, J. You, *Unexpected regioselective carbon–hydrogen bond activation/cyclization of indolyl aldehydes or ketones with alkynes to benzo-fused oxindoles*, Nat. Comm. 5 (2014) 1-8.
- [4] Y. Huang, X. Zhang, Z. Ma, Y. Zhou, W. Zheng, J. Zhou, C.Q. Sun, *Hydrogen-bond relaxation dynamics: Resolving mysteries of water ice*, Coord. Chem. Rev. 285 (2015) 109-165.
- [5] E.D. Głowacki, M. Irimia-Vladu, S. Bauer, N.S. Sariciftci, *Hydrogen-bonds in molecular solids – from biological systems to organic electronics*, J. Mater. Chem. B 1 (2013) 3742-3753.
- [6] E.M. Pearce, T.K. Kwei, S. Lu, *Hydrogen bond interactions and self-condensation of silanol-containing polymers in polymer blends and organic-inorganic polymeric hybrids*, Silicones and Silicone-Modified Materials - ACS Symposium Series 729 (2000) 419-432.
- [7] P.T.A. Galek, J.A. Chisholm, E. Pidcock, P.A. Wood, *Hydrogen-bond coordination in organic crystal structures: statistics, predictions and applications*, Acta Cryst. B70 (2014) 91-105.
- [8] M. Abraham, A. Ibrahim, A.M. Zissimos, Y.H. Zhao, J. Coer, D.P. Reynolds, *Application of hydrogen bonding calculations in property based drug design*, Drug Today 7 (2002) 1056-1063.
- [9] M. A. Bueno, B.G. Oliveira, *A influência da ligação de hidrogênio em reações químicas: reação de Prileschajew*, Quim. Nova 38 (2014) 1-7.
- [10] C. Sandorfy, *Weak intermolecular associations and anesthesia*, Anesthesiology 101 (2004) 1225-1227.
- [11] P.-P. Yang, X.-X. Zhao, A.-P. Xu, L. Wang, H. Wang, *Reorganization of self-assembled supramolecular materials controlled by hydrogen bonding and hydrophilic–lipophilic balance*, J. Mater. Chem. B 4 (2016) 2662-2668.
- [12] Z. Ning, L. Wei-Zhong, C. Cong, Z. Jian-Guo, *Evaluation of the application of hydrogen bonding criteria to DMSO aqueous solution*, Acta Phys. -Chim. Sin. 29 (2013) 1891-1899.
- [13] M.H. Abraham, R.J. Abraham, W.E. Acree Jr., A.E. Aliev, A.J. Leo, W.L. Whaley, *An NMR method for the quantitative assessment of intramolecular hydrogen bonding; application to physicochemical, environmental, and biochemical properties*, J. Org. Chem. 79 (2014) 11075-11083.
- [14] G.A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen bonding in biological structures*, Springer, Berlin, 1991.
- [15] P. Goymer, *100 years of the hydrogen bond*, Nat. Chem. 4 (2012) 863-864.

- [16] S. Moore, S. Sidney, T.F. Winmill, *The state of amines in aqueous solution*, J. Chem. Soc. Trans. 101 (1912) 1635-1676.
- [17] W.M. Latimer, W.H. Rodebush, *Polarity and ionization from the standpoint of the Lewis theory of valence*, J. Am. Chem. Soc. 42 (1920) 1419-1433.
- [18] L. Pauling, C. Niemann, *The structure of proteins*, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939) 1860-1867.
- [19] M.L. Huggins, *Hydrogen bridges in organic compounds*, J. Org. Chem. 1 (1936) 407-456.
- [20] C.A. Coulson, U. Danielson, *Ionic and covalent contributions to the hydrogen bond I and II*, Ark. Fys. 8 (1954) 239-245.
- [21] IUPAC Recommendations, *Glossary of terms used in physical organic chemistry*, PAC 66 (1994) 1077-1023.
- [22] G.R. Desijaru, *A bond by any other name*, Angew. Chem. Int. Ed. 50 (2011) 52-59.
- [23] T. Steiner, *The hydrogen bond in the solid state*, Angew. Chem. Int. Ed. 41 (2002) 48-76.
- [24] H. Szatyłowicz, *Structural aspects of the intermolecular hydrogen bond strength: H-bonded complexes of aniline, phenol and pyridine derivatives*, J. Phys. Org. Chem. 21 (2008) 897-914.
- [25] G.C. Pimentel, A.L. McClellan, *The hydrogen bond*, W. H. Freeman, San Francisco, 1960.
- [26] L. Pauling, *The nature of the chemical bond*, Cornell University Press, Ithaca, 1939.
- [27] T.A.O. Fonseca, M.P. Freitas, R.A. Cormanich, T.C. Ramalho, C.F. Tormena, R. Rittner, *Computational evidence for intramolecular hydrogen bonding and nonbonding X...O interactions in 2'-haloflavonols*, Beilstein J. Org. Chem. 8 (2012) 112-117.
- [28] T. Steiner, W. Saenger, *Role of C-H...O hydrogen bonds in the coordination of water molecules. Analysis of neutron diffraction data*, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 4540-4547.
- [29] B.G. Oliveira, *Structure, energy, vibrational spectrum, and Bader's analysis of $\pi\cdots H$ hydrogen bonds and $H^{\delta}\cdots H^{+\delta}$ dihydrogen bonds*, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 37-79.
- [30] S.J. Grabowski, *What is the covalency of hydrogen bonding?*, Chem. Rev. 111 (2011) 2597-2625.
- [31] E. Arunan, G.R. Desiraju, R.A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D.C. Clary, R.H. Crabtree, J.J. Dannenberg, P. Hobza, H.G. Kjaergaard, A.C. Legon, B. Mennucci, D.J. Nesbitt, *Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011)*, IUPAC 83 (2001) 1637-1641.
- [32] B.G. Oliveira, *The structures of heterocyclic complexes ruled by hydrogen bonds and halogen interactions: Interaction strength and IR modes*, Spectrochim. Acta A 124 (2014) 208-215.
- [33] B.G. Oliveira, *Theoretical estimation of pnictogen bonds and hydrogen bonds in small heterocyclic complexes: Red-shifts and blue-shifts ruled by polarization effects*, Chem. Phys. 443 (2014) 67-75.
- [34] I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, *Unusual hydrogen bonds: $\pi\cdots H$ interactions*, J. Phys. Chem. A 101 (1997) 9457-9463.

- [35] H. Suezawa, S. Ishihara, Y. Umezawa, S. Tsuboyama, M. Nishio, *The aromatic CH/ π hydrogen bond as an important factor in determining the relative stability of diastereomeric salts relevant to enantiomeric resolution – a crystallographic database study*, Eur. J. Org. Chem. 2004 (2004) 4816-4822.
- [36] B.G. Oliveira, R.C.M.U. de Araújo, M.N. Ramos, *A theoretical study of blue-shifting hydrogen bonds in π weakly bound complexes*, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 908 (2009) 79-83.
- [37] B.G. Oliveira, R.C.M.U. de Araújo, M.N. Ramos, *A PBE hybrid functional study of blue-shifting and red-shifting hydrogen bonds in π hydrocarbons*, Orbital: Electron. J. Chem. 1 (2009) 156-166.
- [38] B.G. Oliveira, R.C.M.U. de Araújo, M.N. Ramos, *Evidence for blue-shifting and red-shifting effects in the $C_2H_4 \cdots HCF_3$, $C_2H_3(CH_3) \cdots HCF_3$ and $C_2H_2(CH_3)_2 \cdots HCF_3$ complexes: π and improper- π hydrogen bonds*, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 944 (2010) 168-172.
- [39] B.G. Oliveira, R.C.M.U. de Araújo, *The topology of $\pi \cdots H$ hydrogen bonds*, Monatsh. Chem. 142 (2011) 861-873.
- [40] M. Saggiu, N.M. Levinson, S.G. Boxer, *Experimental quantification of electrostatics in $X-H \cdots \pi$ hydrogen bonds*, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 18986-18997.
- [41] Y. Sugibayashi, S. Hayashia, W. Nakanishi, *Dynamic and static behavior of hydrogen bonds of the $X-H \cdots \pi$ type ($X = F, Cl, Br, I, RO$ and $RR'N$; $R, R' = H$ or Me) in the benzene π -system, elucidated by QTAIM dual functional analysis*, Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (2015) 28879-28891.
- [42] X. Zhang, H. Dai, H. Yan, W. Zou, D. Cremer, *B-H $\cdots \pi$ interaction: a new type of nonclassical hydrogen bonding*, J. Am. Chem. Soc. 138 (2016) 4334-4337.
- [43] B.G. Oliveira, R.C.M.U. Araújo, S.F. Pereira, E.F. Lima, W.L.V. Silva, A.B. Carvalho, M.N. Ramos, *Um estudo teórico de propriedades moleculares em complexos de hidrogênio trimoleculares $C_2H_4 \cdots 2HF$, $C_2H_2 \cdots 2HF$ e $C_3H_6 \cdots 2HF$* , Quim. Nova 31 (2008) 1673-1679.
- [44] S.J. Grabowski, *Triel bonds, π -hole- π -electrons interactions in complexes of boron and aluminium trihalides and trihydrides with acetylene and ethylene*, Molecules 20 (2015) 11297-11316.
- [45] M.S. Gordon, *Ring strain in cyclopropane, cyclopropene, silacyclopropane, and silacyclopropene*, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 7419-7422.
- [46] Z. Su, W.S. Tam, Y. Xu, *High-resolution infrared spectroscopy and ab initio studies of the cyclopropane-carbon dioxide interaction*, J. Chem. Phys. 124 (2006) 024311-024319.
- [47] M. Rossberg, W. Lendle, G. Pfeleiderer, A. Tögel, E.-L. Dreher, E. Langer, H. Rassaerts, P. Kleinschmidt, H. Strack, R. Cook, U. Beck, K.-A. Lipper, T.R. Torkelson, E. Löser, K.K. Beutel, T. Mann, *Chlorinated hydrocarbons*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [48] R.C.M.U. Araújo, M.N. Ramos, *An ab initio study of molecular properties of the acetylene-HX hydrogen complexes*, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 366 (1996) 233-240.
- [49] P. Hobza, Z. Havlas, *Blue-shifting hydrogen bonds*, Chem. Rev. 1000 (2000) 4253-4264.

- [50] I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall, New Jersey, 2000.
- [51] R. Resnick, R. Eisberg, *Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei and particles*, John Wiley & Sons, New York, 1985.
- [52] G.A. Worth, L.S. Cederbaum, *Beyond Born-Oppenheimer: molecular dynamics through a conical intersection*, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 55 (2004) 127-158.
- [53] J.P. Lowe, *Quantum chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1993.
- [54] J.S. Tse, *Ab initio molecular dynamics with density functional theory*, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 53 (2002) 249-290.
- [55] A. Antunes, A.S. Santos, M.F. Silva, R. Ragi, V.S. Bagnato, *Método de Hartree-Fock: dois exemplos analiticamente solúveis*, *Rev. Bra. Fís.* 21 (1999) 221-232.
- [56] E.S. Kryachko, E.V. Ludeña, *Density functional theory: Foundations reviewed*, *Phys. Rep.* 544 (2014) 123-239.
- [57] R.O. Jones, *Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future*, *Rev. Mod. Phys.* 87 (2015) 897-923.
- [58] A. Laestadius, M. Benedicks, *Nonexistence of a Hohenberg-Kohn variational principle in total current-density-functional theory*, *Phys. Rev. A* 91 (2015) 032508.
- [59] A. Pribram-Jones, D.A. Gross, K. Burke, *DFT: A theory full of holes?*, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 66 (2015) 283-304.
- [60] A.N. Andriotis, R.M. Sheetz, M. Menon, *LSDA+U method: A calculation of the U values at the Hartree-Fock level of approximation*, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 245103-245113.
- [61] K.E. Riley, B.T. Op't Holt, K.M. Merz, Jr., *Critical assessment of the performance of density functional methods for several atomic and molecular properties*, *J. Chem. Theory. Comput.* 3 (2007) 407-433.
- [62] A.F. Oliveira, G. Seifert, T. Heine, H.A. Duarte, *Density-functional based tight-binding: an approximate DFT method*, *J. Braz. Chem. Soc.* 20 (2009) 1193-1205.
- [63] R. Peverati, D. G. Truhlar, *Quest for a universal density functional: the accuracy of density functionals across a broad spectrum of databases in chemistry and physics*, *Phil. Trans. R. Soc. A* 372 (2014) 20120476-20120566.
- [64] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*, *Can. J. Chem.* 58 (1980) 1200-1211.
- [65] B.M. Gimarc, R.G. Parr, *The quantum theory of valence*, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 16 (1965) 451-480.
- [66] C.C.J. Roothaan, *New developments in molecular orbital theory*, *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951) 69-89.
- [67] V. Dorobantu, *The postulates of quantum mechanics*, Quantum Computability - Quantum Mechanics, Politehnica University Press, Timisoara, 2005.

- [68] A.L. Magalhães, *Gaussian-Type Orbitals versus Slater-Type Orbitals: A comparison*, J. Chem. Edu. 91 (2014) 2124-2127.
- [69] M. Dulak, T.A. Wesolowski, *The basis set effect on the results of the minimization of the total energy bifunctional $E[\rho_A, \rho_B]$* , Int. J. Quantum Chem. 101 (2005) 543-549.
- [70] W.J. Pietro, M.M. Francl, W.J. Hehre, D.J. DeFrees, J.A. Pople, J.S. Binkley, *Self-consistent molecular orbital methods. XXIV. Supplemented small split-valence basis sets for second-row elements*, J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 5039-5048.
- [71] N. Kobko, J.J. Dannenberg, *Effect of basis set superposition error (BSSE) upon ab Initio calculations of organic transition states*, J. Phys. Chem. A 105 (2001) 1944-1950.
- [71] F.B. van Duijneveldt, J.G.C.M. van Duijneveldt-van de Rijdt, J.H. van Lenthe, *State of the art in counterpoise theory*, Chem. Rev. 94 (1994) 1873-1885.
- [72] S.F. Boys, F. Bernardi, *The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors*, Mol. Phys. 19 (1970) 553-566.
- [73] R.S. Mulliken, *Chemical bonding*, Ann. Rev. Phys. Chem. 29 (1978) 1-30.
- [74] S. Saha, R.K. Roy, P.W. Ayers, *Are the Hirshfeld and Mulliken population analysis schemes consistent with chemical intuition?*, Int. J. Quantum Chem. 109 (2009) 1790-1806.
- [75] C.F. Matta, L. Massa, T.A. Keith, *Richard F. W. Bader: a true pioneer*, J. Phys. Chem. A 115 (2011) 12427-12431.
- [76] R.F.W. Bader, *Atoms in molecules - a quantum theory*, Oxford University Press, Oxford, U.K., 1990.
- [77] R.F.W. Bader, T.T. Nguyen-Dang, *Quantum theory of atoms in molecules—Dalton revisited*, Adv. Quantum Chem. 14 (1981) 63-124.
- [78] K.A. Milton, *Schwinger's Quantum Action Principle - From Dirac's formulation through Feynman's path integrals, the Schwinger-Keldysh method, quantum field theory, to source theory*, Springerbriefs in Physics, Heidelberg, 2015.
- [79] R. Bryant, P. Griffiths, D. Grossman, *Exterior differential systems and Euler–Lagrange partial differential equations*, Bull. Am. Math. Soc. 42 (2005) 407-412.
- [80] E. Schrödinger, *Quantisierung als eigenwertproblem*, Ann. Phys. 79 (1926) 734-756.
- [81] S.J. Grbowski, *Red- and blue-shifted hydrogen bonds: the Bent Rule from quantum theory of atoms in molecules perspective*, J. Phys. Chem. A 115 (2011) 12789-12799.
- [82] R.F.W. Bader, *A quantum theory of molecular structure and its applications*, Chem. Rev. 91 (1991) 893-928.
- [83] B.G. Oliveira, *SAPT: Ligação de hidrogênio ou interação de van der Waals?*, Quim. Nova 35 (2012) 2002-2012.
- [84] F. Teixeira, R. Mosquera, A. Melo, C. Freire, M.N.D.S. Cordeiro, *Charge distribution in Mn(salen) complexes*, Int. J. Quantum Chem. 114 (2014) 525-533.

- [85] L.E. Chirlian, M.M. Francl, *Atomic charges derived from electrostatic potentials: A detailed study*, J. Comput. Chem. 8 (1987) 894-905.
- [86] C.M. Breneman, K.B. Wiberg, *Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis*, J. Comput. Chem. 11 (1990) 361-373.
- [87] <https://www.boundless.com/physics/textbooks/boundless-physics-textbook/electric-charge-and-field-17/the-electric-field-revisited-136/the-electric-field-revisited-136-powerpoint-templates/>, acessado em maio de 2016.
- [88] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Intermolecular interactions from a bond orbital, donor-acceptor viewpoint*, Chem. Rev. 88 (1988) 899-926.
- [89] J.P. Foster, F. Weinhold, *Natural hybrid orbitals*, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 7211-7218.
- [90] E.D. Glendening, C.R. Landis, F. Weinhold, *Natural bond orbital methods*, WIREs Comput. Mol. Sci. 2 (2012) 1-42.
- [91] F. Weinhold, *Natural bond orbital analysis: a critical overview of relationships to alternative bonding perspectives*, J. Comput. Chem. 33 (2012) 2363-2379.
- [92] S.G. Bratsch, *Revised Mulliken electronegativities II. Applications and limitations*, J. Chem. Edu. 65 (1988) 223-227.
- [93] J.F. Gonthier, S.N. Steinmann, M.D. Wodrich, C. Corminboeuf, *Quantification of 'fuzzy' chemical concepts: a computational perspective*, Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 4671-4687.
- [94] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03, Revision B.04, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [95] K. Wendler, J. Thar, S. Zahn, B. Kirchner, *Estimating the hydrogen bond energy*, J. Phys. Chem. A 114 (2010) 9529-9536.
- [96] M. Rahal, M. Hilali, A. El Hammadi, M. El Mouhtadi, A. El Hajbi, *Calculation of vibrational zero-point energy*, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 572 (2001) 73-80.
- [97] AIMAll (Version 16.01.09), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2016.


- [98] F. Biegler-König, J. Schönbohm, D. Bayles, *AIM2000 — A program to analyze and visualize atoms in molecules*, J. Comput. Chem. 22 (2001) 545-559.
- [99] F. Biegler-König, J. Schönbohm, D. Bayles, *Update of the AIM2000 — A program for atoms in molecules*, J. Comput. Chem. 23 (2002) 1489-1494.
- [100] Q.-S. Du, Q.-Y. Wang, L.-Q. Du, D. Chen, R.-B. Huang, *Theoretical study on the polar hydrogen- π (H_p - π) interactions between protein side chains*, Chem. Central J. 7 (2013) 92-99.
- [101] D.-L. Cao, F.-D. Ren, X. -Q. Feng, J.-L. Wang, Y. -X. Li, Z. -Y. Hu, S. -S. Chen, *Unusual intermolecular T-shaped X-H... π interactions between $CH_3C\equiv N/CH_3N\equiv C$ and H_2O , NH_3 or C_2H_2 : A B3LYP and MP2 theoretical study*, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 849 (2008) 76-83.
- [102] R.S. Rowland, R. Taylor, *Intermolecular nonbonded contact distances in organic crystal structures: comparison with distances expected from van der Waals radii*, J. Phys. Chem. 100 (1996) 7384-7391.
- [103] J. Bian, *Proton donor is more important than proton acceptor in hydrogen bond formation: a universal equation for calculation of hydrogen bond strength*, J. Phys. Chem. 107 (2003) 11517-11524
- [104] B.G. Oliveira, R. C. M. U. Araújo, A. B. Carvalho, E. F. Lima, W. L. V. Silva, M. N. Ramos, A. M. Tavares, *The hydrogen bond in the acetylene-2(HF) complex: A theoretical study about intramolecular and unusual π ...H interactions using DFT and AIM calculations*, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 775 (2006) 39-45.
- [105] B.G. Oliveira, *A comparative interplay between small heterorings and hypofluorous acids*, J. Mol. Model. 21 (2015) 286-296.
- [106] B.G. Oliveira, *O estado da arte da ligação de hidrogênio*, Quim. Nova 38 (2015) 1313-1322.
- [107] B.G. Oliveira, *Frequency shifts and interaction strength of model hydrogen-bonded systems: new NBO and QTAIM characteristics*, Struct. Chem. 25 (2014) 745-753.
- [108] I.V. Stasyuk, R.Y. Stetsiv, Y.V. Sizonenko, *Dynamics of charge transfer along hydrogen bond*, Cond. Mat. Phys. 5 (2002) 685-706.
- [109] T.T. Nguyen, P.H. Nguyen, T.H. Tran, T.N. Minh, *Existence of both blue-shifting hydrogen bond and Lewis acid-base interaction in the complexes of carbonyls and thiocarbonyls with carbon dioxide*, Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011) 14033-14042.
- [110] E. Ramos-Cordoba, D.S. Lambrecht, M. Head-Gordon, *Charge-transfer and the hydrogen bond: Spectroscopic and structural implications from electronic structure calculations*, Faraday Discuss. 150 (2014) 345-362.
- [111] A.M. Wright, A.A. Howard, J.C. Howard, G.S. Tschumper, N.I. Hammer, *Effects of hydrogen bonding on vibrational normal modes of pyrimidine*, J. Phys. Chem. A 117 (2013) 5435-5446.
- [112] D.S. Silva, B.G. Oliveira, *New insights about the hydrogen bonds formed between acetylene and hydrogen fluoride: π ...H, C...H and F...H*, Spectrochim. Acta A Manuscripto submetido: número de referência SAA-D-16-00748, vide Anexo 2 do Apêndice.

- [113] R.W. Góra, M. Maja, S.J. Grabowski, *Resonance-assisted hydrogen bonds revisited. Resonance stabilization vs. charge delocalization*, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 2514-2522.
- [114] H.A. Bent, *Distribution of atomic s character in molecules and its chemical implications*, J. Chem. Educ. 37 (1960) 616-624.
- [115] S.J. Grabowski, *Red- and blue-shifted hydrogen bonds: the Bent rule from quantum theory of atoms in molecules perspective*, J. Phys. Chem. A 115 (2011) 12789-12799.
- [116] B.G. Oliveira, *Theoretical estimation of pnictogen bonds and hydrogen bonds in small heterocyclic complexes: Red-shifts and blue-shifts ruled by polarization effects*, Chem. Phys. 443 (2014) 67-75.
- [117] B.G. Oliveira, *A formação de ligações de hidrogênio $\pi \cdots H$, $F \cdots H$ e $C \cdots H$ nos complexos $C_2H_2 \cdots (HF)$, $C_2H_2 \cdots 2(HF)$ e $C_2H_2 \cdots 3(HF)$* , Quim. Nova 39 (2016) 320-327.
- [118] D.S. Santos, B.G. Oliveira, *O paradigma da estrutura do doador de próton na formação de ligações de hidrogênio: complexo $C_2H_2 \cdots 6(HF)$* , Quim. Nova Manuscrito submetido e aceito: número de referência QN-2016-0210, vide Anexo 1 do Apêndice


APÊNDICES

Apêndice 1: Confirmação de aceite do manuscrito QN-2016-0210 intitulado “*O paradigma da estrutura do doador de próton na formação de ligações de hidrogênio: complexo $C_2H_2 \cdots 6(HF)$* ” pelo periódico Química Nova. Este manuscrito contempla parte do capítulo “7. Perspectivas e produção científica”.

Química Nova - Decision on Manuscript ID QN-2016-0122.R1 Entrada x

 **morgon@iqm.unicamp.br** por manuscriptcentral.com 11 de mai (Há 5 dias) ☆ ↶ ▾

para mim ▾

 inglês ▾ > português ▾ Traduzir mensagem Desativar para: inglês x

11-May-2016

Dear Dr. Oliveira:

It is a pleasure to accept your manuscript entitled “O PARADIGMA DA ESTRUTURA DO DOADOR DE PRÓTON NA FORMAÇÃO DE LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO: COMPLEXO $C_2H_2 \cdots 6(HF)$ ” in its current form for publication in the *Química Nova*. The comments of the reviewer(s) who reviewed your manuscript are included at the foot of this letter.

Due to funding issues, *Química Nova* will be printed in black and white from March 2015 onwards. If the authors want to make any changes to the manuscript figures and its captions to avoid loss of information when printed, please contact us. The online version of *Química Nova* will remain available in color.

You will receive soon an e-mail from QN Office (quimicanova@sbg.org.br) to proceed the fee payment (through PayPal system). The proofing production will be proceeded only after payment verification by QN Office, taking no more than 3 days (corresponding author will receive a message).
If you have made the initial submission (original version) of this article before March 4, 2016, please safely disregard this notice.

Thank you for your fine contribution. On behalf of the Editors of the *Química Nova*, we look forward to your continued contributions to the Journal.

Sincerely,
Dr. Nelson H. Morgon
Associate Editor, *Química Nova*
morgon@iqm.unicamp.br

Apêndice 2: Confirmação de submissão do manuscrito SAA-D-16-00748 intitulado “*New insights about the hydrogen bonds formed between acetylene and hydrogen fluoride: $\pi\cdots H$, $C\cdots H$ and $F\cdots H$* ” para o periódico Spectrochimica Acta A. Este manuscrito contempla todo o capítulo “5. Resultados e discussões”.

☐ **A manuscript number has been assigned: SAA-D-16-00748** 1 mensagem

De: ees saa 0 3870a0 0e3d232d em nome de Spectrochimica Acta Part A 06 de Abr
Para: boaz galdino

Ms. Ref. No.: SAA-D-16-00748
Title: New insights about the hydrogen bonds formed between acetylene and hydrogen fluoride:
$\pi\cdots H$, $C\cdots H$ and $F\cdots H$
Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy

Dear Dr. Oliveira,

Your submission, referenced above, has been assigned the manuscript number SAA-D-16-00748 and has been assigned to an Editor who will handle peer review.

Please note that in most cases at least two reviews may be required before a decision on a manuscript is made. You will be notified by e-mail each time a reviewer agrees to review your manuscript.

To track the progress of your manuscript, please log in to <http://ees.elsevier.com/saa/> and click on the "Submissions Being Processed" folder.

Your username is: boaz.galdino@ufob.edu.br

Thank you for submitting your manuscript to
Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.

Kind regards,

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy

For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EES via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.