

UM ESTUDO TEÓRICO DE PROPRIEDADES MOLECULARES EM COMPLEXOS DE HIDROGÊNIO TRIMOLECULARES $C_2H_4 \cdots 2HF$, $C_2H_2 \cdots 2HF$ E $C_3H_6 \cdots 2HF$

Boaz G. Oliveira*, Regiane C. M. U. Araújo, Flávia S. Pereira, Emmanuela F. Lima, Washington L. V. Silva e Antônio B. Carvalho

Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, 58036-300 João Pessoa – PB, Brasil

Mozart N. Ramos

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50739-901 Recife – PE, Brasil

Recebido em 21/9/07; aceito em 30/4/08; publicado na web em 22/9/08

A THEORETICAL STUDY OF MOLECULAR PROPERTIES OF $C_2H_4 \cdots 2HF$, $C_2H_2 \cdots 2HF$ AND $C_3H_6 \cdots 2HF$ TRIMOLECULAR HYDROGEN-BONDED COMPLEXES. We present a theoretical study of molecular properties in $C_2H_4 \cdots 2HF$, $C_2H_2 \cdots 2HF$ and $C_3H_6 \cdots 2HF$ trimolecular hydrogen-bonded complexes. From B3LYP/6-311++G(d,p) calculations, the most important structural deformations are related to the C=C (C_2H_4), C≡C (C_2H_2), C–C (C_3H_6) and HF bond lengths. According to the Bader's atoms in molecules and CHELPG calculations, it was identified a tertiary interaction between the fluorine atom of the second hydrofluoric acid molecule and hydrogen atoms of the ethylene and acetylene within the $C_2H_4 \cdots 2HF$ and $C_2H_2 \cdots 2HF$ complexes, respectively. Additionally, the evaluation of the infrared spectrum characterized the new vibrational modes and bathochromic effect of the HF molecules.

Keywords: ethylene; acetylene; cyclopropane.

INTRODUÇÃO

Tem sido extensivamente demonstrado que hidrocarbonetos halogenados podem ser produzidos através de importantes rotas sintéticas,¹ nas quais podemos citar a formação de íons carbonium mediante transferência de próton,² reação com nucleófilos ou radicais livres,³ e principalmente adição eletrofílica de ácidos monoproticos a olefinas livres.⁴ Desde a proposta de Woodward-Hoffmann⁵ e Be-trán *et al.*⁶ muitos estudos envolvendo mecanismo de isomerização têm sido relatados na literatura. Alguns destes trabalhos abordam a modelagem molecular para um estado de transição formado por duas moléculas de ácido fluorídrico e uma de etileno, que formam um complexo de hidrogênio ternário π ($C_2H_4 \cdots 2HF$). Neste sentido, Jursic⁷ investigou teoricamente este sistema e constatou que o efeito catalítico da segunda molécula de ácido fluorídrico estabiliza o intermediário trimolecular em 40 kJ mol⁻¹ se comparado com o correspondente sistema bimolecular ($C_2H_4 \cdots HF$).

Diante disso, desenvolvemos recentemente um estudo teórico sobre a formação de um complexo de hidrogênio trimolecular composto por duas moléculas de ácido fluorídrico e uma de acetileno ($C_2H_2 \cdots 2HF$).⁸ Os resultados revelaram um sistema trimolecular estável em um mínimo da superfície de energia potencial, sendo demonstrada a existência de uma ligação de hidrogênio não-usual (ν) $\pi \cdots H$. Em contraste ao sistema bimolecular, onde é conhecida uma ligação de hidrogênio $\pi \cdots H$ resultante da interação direta do ácido fluorídrico com a nuvem eletrônica π da ligação C≡C do acetileno,⁹⁻¹¹ a ligação de hidrogênio ν - $\pi \cdots H$ caracteriza-se por uma interação entre o ácido fluorídrico e um átomo de carbono do acetileno. De fato, não apenas em relação a hidrocarbonetos insaturados, van der Veken^{12,13} e colaboradores também demonstraram a ação catalítica de uma segunda molécula ácida na formação de complexos de hidrogênio trimoleculares pseudo (ν)- π constituídos por ciclopropano e ácido clorídrico. Apenas como notação, a designação pseudo- π é

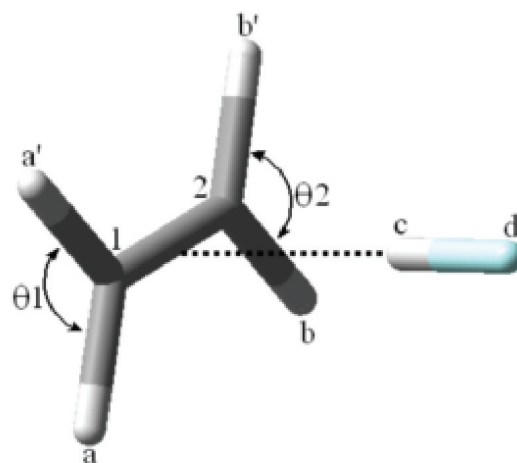


Figura 1. Geometria otimizada do complexo de hidrogênio bimolecular π $C_2H_4 \cdots HF$ utilizando resultados do cálculo B3LYP/6-311++G(d,p)

devida à ligação C–C do ciclopropano apresentar um caráter receptor de próton.¹⁴

Como tem se observado na literatura que alguns estudos teóricos sobre sistemas trimoleculares são realizados através da avaliação de seus estados de transição,⁷ vale a pena ressaltar que nestas circunstâncias algumas propriedades moleculares são impedidas de serem exploradas como, por exemplo, a densidade de carga eletrônica em sítios moleculares específicos. Neste sentido, é de conhecimento que a teoria de *Atoms in Molecules* (AIM)¹⁵ desenvolvida por Bader é considerada uma ferramenta eficaz para avaliar a topologia molecular de sistemas ligados intermolecularmente via ligação de hidrogênio. Contudo, no propósito de se extrair alguma informação química da densidade eletrônica molecular seguindo o protocolo AIM, todos os cálculos devem ser processados no estado fundamental em um mínimo da superfície de energia potencial.¹⁶

Este trabalho propõe um estudo teórico a respeito da formação dos

*e-mail: boazgaldino@gmail.com

complexos de hidrogênio trimoleculares $C_2H_4 \cdots 2HF$ π , $C_2H_2 \cdots 2HF$ nu- π e $C_3H_6 \cdots 2HF$ p- π através da avaliação de seus parâmetros estruturais, análise das frequências de estiramento na região do infravermelho e, principalmente, desenvolver integrações numéricas AIM objetivando identificar máximos e mínimos de densidade de carga eletrônica em toda a superfície molecular. Em se tratando da execução dos cálculos AIM, nosso estudo será focado na descrição do estado estacionário com caracterização das ligações de hidrogênio π , nu- π e p- π , em que os resultados obtidos para os sistemas trimoleculares serão comparados com o portfólio conhecido dos correspondentes complexos bimoleculares ($\pi C_2H_4 \cdots HF$, $\pi C_2H_2 \cdots HF$ e p- $\pi C_3H_6 \cdots HF$).^{9-11,14}

Para explorar a formação de ligações de hidrogênio em complexos trimoleculares e comparar os resultados obtidos com sistemas bimoleculares, enfatizamos que uma avaliação da população de cargas atômicas deve ser considerada aspecto crucial para o sucesso da compreensão do mecanismo de transferência de carga. Como há um leque bastante diversificado de métodos de partição de carga rotineiramente aplicados no estudo de complexos de hidrogênio, escolhemos o algoritmo CHELPG (*Charge Electrostatic Potential Grid*)¹⁷ devido sua implementação ter baixo custo computacional, além de proporcionar uma satisfatória descrição do potencial eletrostático molecular (MEP - *Molecular Electrostatic Potential*).¹⁸ Diante disso, reforçamos a aplicação das cargas atômicas CHELPG pois esta metodologia foi usada com sucesso em um recente estudo sobre a proposição de novas ligações de hidrogênio em um sistema bem conhecido pela comunidade científica,¹⁹ o complexo álcool-água.²⁰

PARTE EXPERIMENTAL

Métodos computacionais e procedimento

Para otimizar as geometrias dos complexos de hidrogênio $\pi C_2H_4 \cdots 2HF$, nu- $\pi C_2H_2 \cdots 2HF$ e p- $\pi C_3H_6 \cdots 2HF$, os cálculos foram executados utilizando o software Gaussian 98W.²¹ Como estabelecido que a Teoria do Funcional de Densidade (DFT - *Density Functional Theory*)²²⁻²⁴ tem sido usada em estudos de reações de ácidos com hidrocarbonetos saturados e insaturados,²⁵ como também que funcionais têm sido aplicados com êxito para avaliar problemas de complexos de hidrogênio até então computacionalmente intratáveis,²⁶⁻³⁶ escolhemos o B3LYP³⁷ como nosso híbrido padrão. Em termos de função de base, escolhemos a *split-valence* completa 6-311++G(d,p). O estudo da topologia molecular foi realizado através do programa AIM 2000 1.0³⁸ e o cálculo das cargas CHELPG foi feito seguindo a rotina do conjunto de códigos implementados no programa Gaussian 98W.³⁹

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Parâmetros estruturais

A partir dos cálculos B3LYP/6-311++G(d,p), as Figuras 1 e 2 ilustram o resultado das geometrias otimizadas dos complexos bimolecular $\pi C_2H_4 \cdots HF$ e trimolecular $\pi C_2H_4 \cdots 2HF$. De acordo com a literatura,⁴⁰ sabe-se que a formação destes complexos de hidrogênio pode ser interpretada pela transferência de carga proveniente do orbital ligante σ nas ligações C=C direcionado ao orbital anti-ligante σ^* da molécula doadora de próton.^{41,42} Uma consequência natural refere-se a significativas alterações estruturais que ocorrem nas espécies interagentes quando complexadas, tais como as variações observadas nas ligações C^1C^2 , H^eF^d e H^eF^f , cujos valores estão apresentados na Tabela 1.

Considerando o fenômeno de transferência de carga, realmente

todos os complexos de hidrogênio estudados aqui apresentam como parâmetros estruturais mais afetados as ligações CC e HF, uma vez que as ligações CH mostram deformação ínfima. Entretanto, o complexo $C_2H_2 \cdots 2HF$ não se enquadra nesta sistematização devido ao maior aumento de 0,004 Å na ligação C^2H^b em comparação a 0,002 e 0,001 Å para as ligações CC e C^1H^a , respectivamente. Este comportamento deve-se a uma interação terciária entre o átomo de flúor F^f da segunda molécula de ácido fluorídrico e o hidrogênio H^b do acetileno, o que proporciona a alongação da ligação C^2H^b . Simbolizada como ($F^f \cdots H^b$), esta interação terciária no complexo $C_2H_2 \cdots 2HF$ foi proposta recentemente por nosso grupo de pesquisa.⁸ A respeito dos sistemas estudados neste trabalho, outras interações similares também são evidenciadas, como no caso do complexo $C_2H_4 \cdots 2HF$. Neste caso, como a distância de 2,458 Å para ligação de hidrogênio $R(F^f \cdots H^b)$ é mais curta que 2,547 Å no complexo $C_2H_2 \cdots 2HF$, esperava-se que a interação entre F^f e H^b (etileno) pudesse induzir mudanças significativas na estrutura C_2H_4 isolada. Isso não se verifica pois as variações δrC^1H^a , δrC^1H^e , δrC^2H^b e δrC^2H^f possuem um mesmo incremento mínimo de 0,003 Å. Independentemente, torna-se válido considerar que estas interações $R(F^f \cdots H^b)$ podem ser enquadradas como típicas ligações de hidrogênio, uma vez que suas distâncias são menores que a soma dos raios de van der Waals para os átomo de hidrogênio e flúor.⁴³ Do ponto de vista deformacional, podemos analisar o desvio da linearidade na ligação de hidrogênio (θ).⁴⁴ Em comparação ao dímero $HF \cdots HF$ em que o valor de θ é 12,10°, o alargamento nos ângulos θ_3 e θ_4 em ambos os complexos $C_2H_4 \cdots 2HF$ e $C_2H_2 \cdots 2HF$ acusa a formação da interação terciária. Sobre o complexo p- $\pi C_3H_6 \cdots 2HF$, além das ligações de hidrogênio $R(p-\pi \cdots H)$ e $R(F^d \cdots H^e)$, nenhuma interação terciária adicional foi constatada neste sistema, o que pode ser verificado pelas pequenas variações nos ângulos θ_3 e θ_4 . Comparativamente ao dímero $HF \cdots HF$, o ângulo θ_4 varia apenas 0,6° na formação do complexo p- $\pi C_3H_6 \cdots 2HF$.

Em relação ao ácido fluorídrico, a mudança em sua estrutura é muito mais evidente que aquelas observadas para δrCH ou δrCC . Além disso, as variações de δrH^eF^d são maiores nos complexos trimoleculares que nos sistemas bimoleculares, por exemplo 0,024 e 0,011 Å para os complexos $C_2H_4 \cdots 2HF$ e $C_2H_2 \cdots 2HF$, respectivamente. Entretanto, o complexo trimolecular $C_3H_6 \cdots 2HF$ é o único que não possui interações secundárias em sua estrutura. Desta maneira, como não há transferência de carga direta do ciclopropano para a segunda molécula de ácido fluorídrico, as mudanças estruturais em H^eF^f não são pronunciadas. Conseqüentemente, isso comprova que a segunda molécula de ácido fluorídrico atua como uma espécie catalítica,

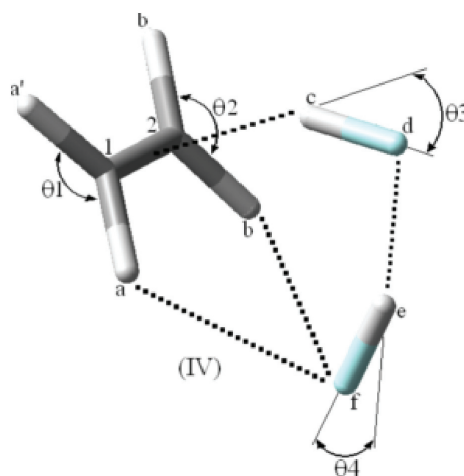


Figura 2. Geometria otimizada do complexo de hidrogênio trimolecular $\pi C_2H_4 \cdots 2HF$ (IV) utilizando resultados do cálculo B3LYP/6-311++G(d,p)

Tabela 1. Principais parâmetros estruturais dos complexos de hidrogênio π $C_2H_4 \cdots HF$, π $C_2H_4 \cdots 2HF$, π $C_2H_2 \cdots HF$, ν - π $C_2H_2 \cdots 2HF$, p - π $C_3H_6 \cdots HF$ e p - π $C_3H_6 \cdots 2HF$ utilizando resultados dos cálculos B3LYP/6-311++G(d,p)

Parâmetros	Complexos de hidrogênio					
	$C_2H_4 \cdots HF$	$C_2H_4 \cdots 2HF$	$C_2H_2 \cdots HF$	$C_2H_2 \cdots 2HF$	$C_3H_6 \cdots HF$	$C_3H_6 \cdots 2HF$
δrC^1H^a	-0,0005	0,003	0,001	0,001	-0,002	-0,002
$\delta rC^1H^a'$	-0,0005	0,003	—	—	-0,002	-0,002
δrC^2H^b	-0,0005	0,003	0,001	0,004	-0,002	-0,002
$\delta rC^2H^b'$	-0,0005	0,003	—	—	-0,002	-0,002
δrC^1C^2	0,004	0,008	0,002	0,002	0,033	0,027
δrH^cF^d	0,011	0,024	0,009	0,020	0,030	0,020
δrH^eF^f	—	0,018	—	0,012	—	0,011
$R_{(H \cdots C)}^c$	2,273	2,141	2,234	2,176	2,117	2,100
$R_{(H \cdots C)}^c$	2,273	2,141	2,234	2,105	2,117	2,100
$R_{(F \cdots H)}^d$	—	1,680	—	1,777	—	1,754
$R_{(F \cdots H)}^f$	—	2,458	—	2,547	—	—
$\theta 1$	116,7	117,8	0,65	1,93	114,5	114,7
$\theta 2$	116,7	117,8	0,65	1,45	114,5	114,7
$\theta 3$	—	27,8	—	32,1	—	2,8
$\theta 4$	—	22,3	—	24,1	—	11,5
$R_{(\pi \cdots H)}$	2,173	2,034	2,151	—	—	—
$R_{(p-\pi \cdots H)}$	—	—	—	—	1,972	1,952
$R_{(\nu-\pi \cdots H)}$	—	—	—	2,105	—	—

* Valores de δr e R em Å. Valores dos ângulos θ em graus.

visto que sua geometria permanece praticamente inalterada quando ocorre a formação dos complexos de hidrogênio trimoleculares π , ν - π e p - π .

Análise topológica AIM

Baseado em rigoroso critério formulado por Koch e Popelier,⁴⁵ sistemas π e p - π ^{10,14} formados por ligação de hidrogênio podem ser estudados com a garantia de parâmetros topológicos derivados da análise da densidade eletrônica molecular. A partir dos conceitos da teoria AIM, são localizados pontos críticos na ligação (BCP - *Bond Critical Points*) química, integrados numericamente à densidade eletrônica nesta região. Assim, parâmetros topológicos, tais como a densidade eletrônica (ρ) e o campo Laplaciano ($\nabla^2\rho$), são obtidos e, por meio destes, muitos sistemas químicos têm sido estudados com sucesso, incluindo aqueles formados por ligações covalentes ou insaturadas,^{46,47} além de interações intra ou intermoleculares.^{48,49} Para o complexo π $C_2H_4 \cdots 2HF$, os BCP em sua estrutura são demonstrados na Figura 3, e os valores dos parâmetros topológicos ρ e $\nabla^2\rho$ para os demais complexos bi e trimolecular estão listados na Tabela 2.

De acordo com os valores negativos do campo Laplaciano, verifica-se uma concentração de carga eletrônica nas ligações CC e HF. Entretanto, as densidades eletrônicas nas ligações CC são praticamente invariáveis se compararmos cada tipo de complexo de hidrogênio bi e trimolecular, como se pode observar nos valores de 0,342 e 0,343 e/a_0^3 para $C_2H_4 \cdots HF$ e $C_2H_4 \cdots 2HF$, de 0,411 e 0,410 e/a_0^3 para $C_2H_2 \cdots HF$ e $C_2H_2 \cdots 2HF$ e de 0,222 e 0,218 e/a_0^3 para $C_3H_6 \cdots HF$ e $C_3H_6 \cdots 2HF$, respectivamente. Por outro lado, constatamos uma sensível variação da densidade eletrônica nas moléculas de ácido fluorídrico, por exemplo, os valores de 0,336 e 0,355 e/a_0^3 para os respectivos complexos π $C_2H_4 \cdots 2HF$ e p - π $C_3H_6 \cdots HF$. Sobre as interações intermoleculares, foram obtidos baixos valores de densidade eletrônica, na faixa de 0,017-0,04 e/a_0^3 . Estes baixos valores de densidade eletrônica aliados aos resultados positivos do Laplaciano

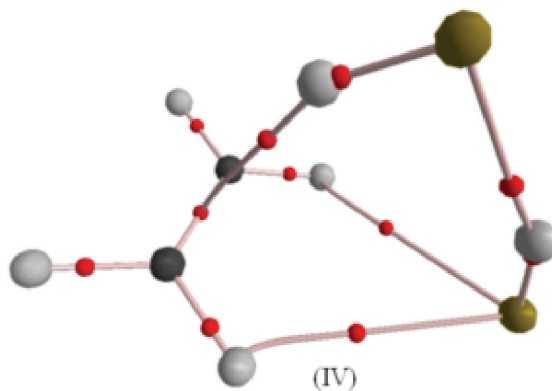


Figura 3. Pontos críticos de ligação (BCP) para todo o conjunto de interações no complexo de hidrogênio trimolecular π $C_2H_4 \cdots 2HF$

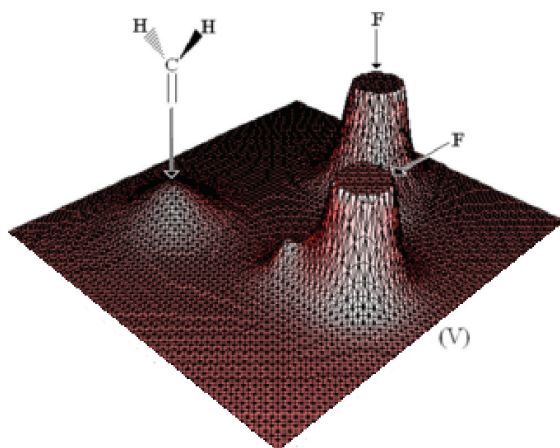
indicam a formação de ligação de hidrogênio em cada BCP intermolecular, como pode ser observado na Figura 3 para o complexo de hidrogênio trimolecular π $C_2H_4 \cdots 2HF$. Como discutido na análise estrutural que poderia ser possível a existência de uma interação terciária envolvendo a segunda molécula de ácido fluorídrico e os átomos de hidrogênio das moléculas C_2H_4 e C_2H_2 , os valores do Laplaciano de 0,141 e 0,026 e/a_0^5 demonstram que estas interações terciárias ($F^f \cdots H^b$) são caracterizadas como sendo de camada fechada ou, de acordo com os postulados AIM, estas interações são simplesmente designadas como sendo ligações de hidrogênio. Como notação, as ligações de hidrogênio possuem em seu formalismo concentração de carga localizada em núcleos separados (espécies doadoras e receptoras de próton), conforme pode ser visualizado no mapa de superfície do complexo π $C_2H_4 \cdots 2HF$ apresentado na Figura 4.

A análise da densidade de carga, obtida a partir dos cálculos AIM, corrobora inteiramente com os resultados estruturais devido a uma relação direta entre as quantidades de densidade eletrônica

Tabela 2. Valores das densidades eletrônicas (ρ) e Laplacianos ($\nabla^2\rho$) nos BCP dos complexos de hidrogênio π $C_2H_4 \cdots HF$, π $C_2H_4 \cdots 2HF$, π $C_2H_2 \cdots HF$, π $C_2H_2 \cdots 2HF$, ν - π $C_3H_6 \cdots HF$ e p - π $C_3H_6 \cdots 2HF$

Parâmetros	Complexos de hidrogênio					
	$C_2H_4 \cdots HF$	$C_2H_4 \cdots 2HF$	$C_2H_2 \cdots HF$	$C_2H_2 \cdots 2HF$	$C_3H_6 \cdots HF$	$C_3H_6 \cdots 2HF$
$\rho_{H^eF^d}$	0,353	0,336	0,354	0,339	0,355	0,339
$\rho_{H^eF^f}$	—	0,345	—	0,349	—	0,352
$\rho_{C^1C^2}$	0,342	0,343	0,411	0,410	0,222	0,218
$\rho_{(\pi \cdots H)}$	0,017	0,024	0,018	—	—	—
$\rho_{(\nu\pi \cdots H)}$	—	—	—	0,023	—	—
$\rho_{(p\pi \cdots H)}$	—	—	—	—	0,023	0,024
$\rho_{(F^d \cdots H^e)}$	—	0,040	—	0,029	—	0,030
$\rho_{(F^f \cdots H^b)}$	—	0,021	—	0,007	—	—
$\nabla^2\rho_{H^eF^d}$	-2,63	-2,30	-2,65	-2,51	-2,66	-2,51
$\nabla^2\rho_{H^eF^f}$	—	-2,43	—	-2,64	—	-2,66
$\nabla^2\rho_{C^1C^2}$	-1,02	-1,00	-1,24	-1,23	-0,343	-0,318
$\nabla^2\rho_{(\pi \cdots H)}$	0,050	0,019	0,053	—	—	—
$\nabla^2\rho_{(\nu\pi \cdots H)}$	—	—	—	0,061	—	—
$\nabla^2\rho_{(p\pi \cdots H)}$	—	—	—	—	0,061	0,057
$\nabla^2\rho_{(F^d \cdots H^e)}$	—	0,137	—	0,119	—	0,127
$\nabla^2\rho_{(F^f \cdots H^b)}$	—	0,141	—	0,026	—	—

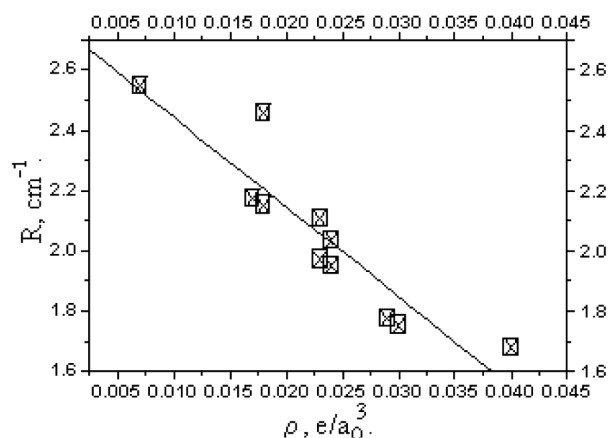
*Valores de ρ e $\rho\nabla^2$ são dados em e/a_0^3 e e/a_0^5 , respectivamente. *Valores de ρ e $\rho\nabla^2$ para o ácido fluorídrico monômero são $0,369 e/a_0^3$ e $-2,890 e/a_0^5$, respectivamente. * $\rho_{C^1C^2}$ nos monômeros: $C_2H_4 = 0,344 e/a_0^3$, $C_2H_2 = 0,411 e/a_0^3$ e $C_3H_6 = 0,234 e/a_0^3$; * $\rho\nabla^2_{C^1C^2}$ nos monômeros: $C_2H_4 = -1,03 e/a_0^5$, $C_2H_2 = -1,24 e/a_0^5$ e $C_3H_6 = -0,409 e/a_0^5$.

**Figura 4.** Mapa de contorno da superfície de densidade eletrônica AIM do complexo de hidrogênio trimolecular π $C_2H_4 \cdots 2HF$

nas ligações de hidrogênio ($\pi \cdots H$), ($\nu\pi \cdots H$), ($p\pi \cdots H$), ($F^d \cdots H^e$) e ($F^f \cdots H^b$) e seus valores de distância correspondentes, conforme o coeficiente de correlação R^2 de 0,91 obtido pela análise da Figura 5. Em outras palavras, quanto mais fortemente ligado o sistema intermolecular, maior será a concentração de carga no BCP da sua ligação de hidrogênio.

Transferência de carga CHELPG

Durante a discussão dos nossos resultados, observamos sempre uma intensa variação na distância e na densidade eletrônica das moléculas de ácido fluorídrico. Devido ao fenômeno de transferência de carga, o acúmulo de densidade eletrônica nas moléculas de ácido fluorídrico deve ser um fator importante que justifique as mudanças observadas nestas espécies quando complexadas. Uma explicação apropriada sobre a concentração de carga atômica nos doadores de

**Figura 5.** Relação entre as distâncias das ligações de hidrogênio (R) e suas correspondentes densidades eletrônicas (ρ) nos complexos de hidrogênio π $C_2H_4 \cdots HF$, π $C_2H_2 \cdots HF$, p - π $C_3H_6 \cdots HF$, π $C_2H_4 \cdots 2HF$, ν - π $C_2H_2 \cdots 2HF$, e p - π $C_3H_6 \cdots 2HF$. R e ρ simbolizam as distâncias e densidades eletrônicas para as seguintes ligações de hidrogênio: ($\pi \cdots H$), ($\nu\pi \cdots H$), ($p\pi \cdots H$), ($F^d \cdots H^e$) e ($F^f \cdots H^b$). $R = 2,74 - 29,7\rho$; $R^2 = 0,91$

próton HF pode ser demonstrada por meio da transferência de carga CHELPG, cujos valores são apresentados na Tabela 3.

As transferências de carga intermolecular δq foram determinadas somente sobre os átomos de hidrogênio das moléculas de ácido fluorídrico. Assim, pode ser demonstrado que, realmente, os sistemas trimoleculares são mais fortemente ligados. Os valores para δq_{H^e} de $-0,153$, $-0,100$ e $-0,178$ u.e. para os complexos π $C_2H_4 \cdots 2HF$, ν - π $C_2H_2 \cdots 2HF$ e p - π $C_3H_6 \cdots 2HF$ são maiores que $-0,079$, $-0,067$ e $-0,133$ u.e. para os correspondentes sistemas bimoleculares. A formação da interação ($F^d \cdots H^e$) também pode ser avaliada através da transferência de carga CHELPG. Em essência, os valores negativos de $-0,091$ e $-0,014$ u.e. para a transferência de carga δq_{H^e} indicam uma doação de elétrons

Tabela 3. Transferência de carga intermolecular (δq_H) nos complexos de hidrogênio π - $C_2H_4 \cdots HF$, π - $C_2H_4 \cdots 2HF$, π - $C_2H_2 \cdots HF$, ν - π - $C_2H_2 \cdots 2HF$, p - π - $C_3H_6 \cdots HF$ e p - π - $C_3H_6 \cdots 2HF$

Parâmetros	Complexos de hidrogênio					
	$C_2H_4 \cdots HF$	$C_2H_4 \cdots 2HF$	$C_2H_2 \cdots HF$	$C_2H_2 \cdots 2HF$	$C_3H_6 \cdots HF$	$C_3H_6 \cdots 2HF$
δq_H^c	-0,079	-0,153	-0,067	-0,100	-0,133	-0,178
δq_H^e	—	-0,091	—	-0,014	—	-0,200

*Todos os valores são dados em unidades eletrônicas (u.e.). A partir da geometria otimizada pelo cálculo B3LYP/6-311++G(d,p), o esquema CHELPG calculou as cargas atômicas pontuais e, assim, pôde-se quantificar a transferência de carga nos átomos H^c e H^e

da molécula H^cF^d para a H^eF^f , em ambos os sistemas $C_2H_4 \cdots 2HF$ e $C_2H_2 \cdots 2HF$. Para o complexo p - π - $C_3H_6 \cdots 2HF$, o alto valor de δq_H^e mostra uma maior concentração de carga na segunda molécula de ácido fluorídrico. Isso se deve à não existência de uma interação terciária nesse sistema, o que proporciona o acentuado acúmulo de carga na segunda molécula de ácido fluorídrico. Em suma, os resultados CHELPG são consistentes no que se refere à descrição de toda a dinâmica de transferência de carga, fato este já comprovado em outros estudos de complexos de hidrogênio realizados por nosso grupo.⁵⁰

Espectro harmônico de infravermelho

Complexos de hidrogênio são entidades responsáveis por uma série de fenômenos espectroscópicos, dentre os quais pode-se citar o efeito batocrômico.^{51,52} Este efeito vibracional caracteriza-se por variações na frequência de estiramento da molécula doadora de próton, em que ocorre um deslocamento desta banda para regiões de menor energia no espectro de infravermelho.^{53,54} Para o conjunto de complexos de hidrogênio estudados neste trabalho, os valores de seus efeitos batocrômicos estão listados na Tabela 4.

A formação dos complexos de hidrogênio trimoleculares consiste em efeitos batocrômicos bastante acentuados, cujos valores para

$\Delta \nu_{H^cF^d}^{Str}$ são -463,1, -438 e -432,7 cm^{-1} , referentes aos respectivos sistemas π - $C_2H_4 \cdots 2HF$, ν - π - $C_2H_2 \cdots 2HF$ e p - π - $C_3H_6 \cdots 2HF$. Em contrapartida, as variações para $\Delta \nu_{H^eF^f}^{Str}$ são menores, o que indica menor contribuição da segunda molécula de ácido fluorídrico para a formação dos complexos de hidrogênio trimoleculares. Como se sabe que a formação de complexos de hidrogênio provoca mudanças moleculares nas espécies que os compõem,^{55,56} principalmente se tratando de mudanças de natureza eletrônica nos doadores de próton, verificou-se que há uma drástica alteração nas densidades eletrônicas calculadas para as moléculas de ácido fluorídrico, devido à transferência de carga proveniente dos centros π e p - π das espécies C_2H_4 , C_2H_2 e C_3H_6 . Assim, os valores de $\Delta \nu_{HF}^{Str}$ podem ser justificados pela variação da densidade eletrônica nas moléculas de ácido fluorídrico quando são formados os complexos de hidrogênio π - $C_2H_4 \cdots HF$, π - $C_2H_4 \cdots 2HF$, π - $C_2H_2 \cdots HF$, ν - π - $C_2H_2 \cdots 2HF$, p - π - $C_3H_6 \cdots HF$ e p - π - $C_3H_6 \cdots 2HF$. Este raciocínio foi mostrado em estudos envolvendo complexos de hidrogênio π^8 e, analisando a Figura 6, o coeficiente de correlação R^2 de 0,96 indica uma relação direta entre os valores de $\Delta \nu_{HF}^{Str}$ e $\Delta \rho_{HF}$ obtidos dos sistemas estudados neste trabalho. Portanto, pode-se relacionar que longos deslocamentos de $\Delta \nu_{HF}^{Str}$ podem ser detectados quando há considerável diminuição de $\Delta \rho_{HF}$, enquanto que efeitos batocrômicos menos evidentes são causados por menores

Tabela 4. Parâmetros vibracionais harmônicos para os complexos de hidrogênio π - $C_2H_4 \cdots HF$, π - $C_2H_4 \cdots 2HF$, π - $C_2H_2 \cdots HF$, ν - π - $C_2H_2 \cdots 2HF$, p - π - $C_3H_6 \cdots HF$ e p - π - $C_3H_6 \cdots 2HF$ utilizando resultados dos cálculos B3LYP/6-311++G(d,p)

Parâmetros	Complexos de hidrogênio					
	$C_2H_4 \cdots HF$	$C_2H_4 \cdots 2HF$	$C_2H_2 \cdots HF$	$C_2H_2 \cdots 2HF$	$C_3H_6 \cdots HF$	$C_3H_6 \cdots 2HF$
$\Delta \nu_{H^cF^d}^{Str}$	-259,6	-463,1	-231,0 (-215,0) ^a	-438	-222	-432,7
$I_{H^cF^d,C}^{Str} / I_{H^cF^d}^{Str}$	6,1	4,7	5,6	7,3	5,6	10
$\Delta \nu_{H^eF^f}^{Str}$	—	-292,5	—	-246	—	-219,6
$I_{H^eF^f,C}^{Str} / I_{H^eF^f}^{Str}$	—	4,3	—	3,8	—	3,70
$\Delta \nu_{C^1C^2}^{Str}$	-8,5	3,7	-6,1	-12,9	-3,9	-3,5
$I_{C^1C^2,C}^{Str} / I_{C^1C^2}^{Str}$	1,3	1,4	1,2	1,8	1,1	2,5
$\nu_{(\pi \cdots H)}^{Str}$	133	183,8	137,8	—	—	—
$I_{(\pi \cdots H)}^{Str}$	0,95	4,0	1,0	—	—	—
$\nu_{(\nu \cdots H)}^{Str}$	—	—	—	181,5	—	—
$I_{(\nu \cdots H)}^{Str}$	—	—	—	3,6	—	—
$\nu_{(p \cdots H)}^{Str}$	—	—	—	—	127,2	147,1
$I_{(p \cdots H)}^{Str}$	—	—	—	—	1,62	12,5
$\nu_{(F \cdots H)}^{Str d e}$	—	253,3	—	209	—	218,6
$I_{(F \cdots H)}^{Str d e}$	—	0,6	—	8,1	—	3,9
$\nu_{(F \cdots H)}^{Str f b}$	—	143,8	—	70,2	—	—
$I_{(F \cdots H)}^{Str f b}$	—	8,6	—	7,9	—	—

*Valores de ν e I em cm^{-1} e $km\ mol^{-1}$, respectivamente. *i = monômero; C = complexo de hidrogênio; **a Ref. 45; * νC^1C^2 nos monômeros: $C_2H_4 = 1683,9\ cm^{-1}$, $C_2H_2 = 2062,5\ cm^{-1}$ e $C_3H_6 = 1210,8\ cm^{-1}$; * $I C^1C^2$ nos monômeros: $C_2H_4 = 0,0\ km\ mol^{-1}$, $C_2H_2 = 0,0\ km\ mol^{-1}$ e $C_3H_6 = 0,0\ km\ mol^{-1}$; * νHF no monômero: $HF = 4096\ cm^{-1}$; * $I HF$ no monômero: $HF = 130,1\ km\ mol^{-1}$.

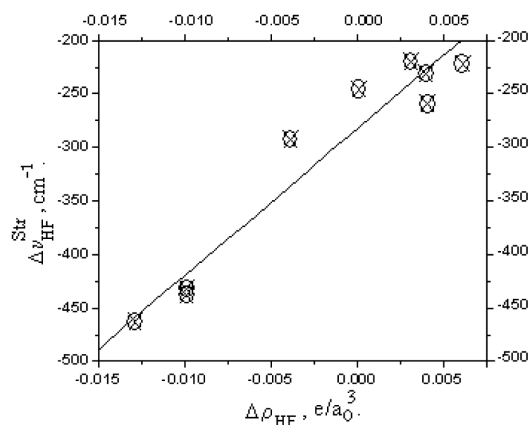


Figura 6. Relação entre o efeito batocrômico ($\Delta\nu_{HF}^{Str}$) observado nas moléculas de ácido fluorídrico e a variação em suas densidades eletrônicas ($\Delta\rho_{HF}$) nos complexos de hidrogênio $\pi C_2H_4\cdots HF$, $\pi C_2H_2\cdots HF$, $p-\pi C_3H_6\cdots HF$, $\pi C_2H_4\cdots 2HF$, $nu-\pi C_2H_2\cdots 2HF$, e $p-\pi C_3H_6\cdots 2HF$. $\Delta\nu_{HF}^{Str} = -282 + 13700 \Delta\rho_{HF}$; $R^2 = 0,96$

conglomerados de $\Delta\rho_{HF}$. Para os complexos de hidrogênio π , $nu-\pi$ ou $p-\pi$, o aspecto mais importante é que se observa uma similaridade entre estes sistemas mediante a abordagem topológica AIM e a descrição do efeito batocrômico vibracional. Esta formulação pode auxiliar experimentalistas em estudos de interpretação das bandas de absorção destes sistemas ou até mesmo na análise de seus espectros de difração de raios-x ou RMN.

Apesar de ser muito conhecido que a formação de complexos de hidrogênio é inteiramente relacionada como novos modos vibracionais, as frequências de estiramento para estes modos apresentam valores muito baixos, além de terem uma banda de absorção muito pequena. Para os complexos de hidrogênio π , $nu-\pi$ ou $p-\pi$, os valores de seus novos modos vibracionais são apresentados na Tabela 4. Uma informação interessante é que, em comparação aos sistemas bimoleculares, os complexos de hidrogênio trimoleculares apresentam novos modos vibracionais mais fortes. Outro aspecto interessante se traduz nas frequências de estiramento da ligação de hidrogênio no dímero $HF\cdots HF$, que são ainda mais intensas quando são formados os sistemas trimoleculares. Além disso, podemos verificar que a interação terciária

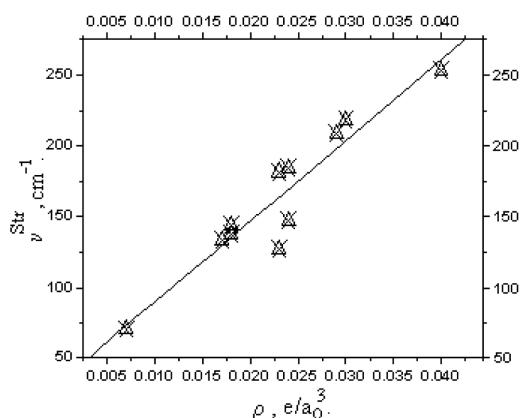


Figura 7. Relação entre as frequências de estiramento das ligações de hidrogênio (ν^{Str}) e suas respectivas densidades eletrônicas (ρ) nos complexos de hidrogênio $\pi C_2H_4\cdots HF$, $\pi C_2H_2\cdots HF$, $p-\pi C_3H_6\cdots HF$, $\pi C_2H_4\cdots 2HF$, $nu-\pi C_2H_2\cdots 2HF$, e $p-\pi C_3H_6\cdots 2HF$. ν e ρ simbolizam as frequências de estiramento e densidades eletrônicas para as seguintes ligações de hidrogênio: ($\pi\cdots H$), ($nu-\pi\cdots H$), ($p-\pi\cdots H$), ($F^d\cdots H^c$) e ($F^l\cdots H^b$). $\nu^{Str} = 33 + 5699\rho$; $R^2 = 0,94$

nos complexos $\pi C_2H_4\cdots 2HF$ e $nu-\pi C_2H_2\cdots 2HF$ foi detectada, embora apresentem as mais baixas frequências de estiramento.

Como complemento, é plausível considerar que a força de interação da ligação de hidrogênio pode ser reproduzida pela análise de seus modos de estiramento, os quais também devem ser relacionados com sua densidade de carga eletrônica AIM. Neste sentido, como já mostrado que as distâncias das ligações de hidrogênio se relacionam diretamente com os respectivos valores da densidade eletrônica AIM, também pode ser obtida uma relação satisfatória entre os valores de ρ com seus novos modos vibracionais, conforme demonstrado na Figura 7. Com base em trabalhos recentes,⁵⁷⁻⁵⁹ certamente os complexos de hidrogênio trimoleculares π , $nu-\pi$ ou $p-\pi$ se moldam como um conjunto de sistemas mais estáveis quando comparados aos formados bimolecularmente. Como a detecção experimental de frequências de estiramento de complexos de hidrogênio na região de infravermelho não é uma tarefa trivial, os cálculos AIM mostram ser eficazes no auxílio para interpretar e caracterizar estas frequências.⁶⁰

CONCLUSÕES

A partir da análise dos cálculos B3LYP/6-311++G(d,p), resultados estruturais, topológicos e vibracionais harmônicos revelam que distintas ligações de hidrogênio foram identificadas nos complexos de hidrogênio trimoleculares $\pi C_2H_4\cdots 2HF$, $nu-\pi C_2H_2\cdots 2HF$ e $p-\pi C_3H_6\cdots 2HF$. Além de caracterizar as ligações de hidrogênio $\pi\cdots H$, $nu-\pi\cdots H$ e $p-\pi\cdots H$, os cálculos AIM acusaram a formação de uma interação terciária entre a segunda molécula de ácido fluorídrico e os átomos de hidrogênio do etileno e acetileno nos complexos $\pi C_2H_4\cdots 2HF$ e $nu-\pi C_2H_2\cdots 2HF$, respectivamente. Adicionalmente, os valores de transferência de carga CHELPG mostraram que a concentração de carga nas ligações HF provoca uma intensa variação em suas distâncias e deslocamento batocrômico. Os novos modos vibracionais enquadraram-se sistematicamente segundo o critério da teoria AIM para a força da ligação de hidrogênio, indicando que complexos trimoleculares possuem novos modos vibracionais mais intensos devido às maiores densidades eletrônicas em seus BCP intermoleculares.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Em <http://quimicanova.s bq.org.br> encontram-se as geometrias otimizadas dos complexos de hidrogênio trimoleculares, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Às agências CNPq e CAPES pelo suporte financeiro para concretizar este trabalho e a L. M. N. M. Santos pela enorme contribuição na revisão e formatação deste manuscrito.

REFERÊNCIAS

- Mootz, D.; Deeg, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *114*, 5887.
- Olah, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 808.
- Minisci, F.; Porta, O.; Recupero, F.; Gambarotti, C.; Paganelli, R.; Pedulli, G. F.; Fontana, F.; *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1607.
- Araújo, R. C. M. U.; da Silva, J. B. P.; Ramos, M. N.; *Spectrochim. Acta, Part A* **1995**, *51*, 821.
- Woodward, R. B.; Hoffmann, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 395.
- Clavero, C.; Duran, M.; Lledós, A.; Ventura, O. N.; Betrán, J.; *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 481.
- Jursic, B. S.; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1998**, *434*, 37.

8. Oliveira, B.G.; Araújo, R.C.M.U.; Carvalho, A.B.; Lima, E.F.; Silva, W.L.V.; Ramos, M.N.; Tavares, A.M.; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2006**, *775*, 39.
9. Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; *J. Mol. Struct.* **1996**, *366*, 233.
10. Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 499.
11. Rozas, I.; Alkorta, I.; Elguero, J.; *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9457.
12. Everaert, G. P.; Herrebout, W. H.; van der Veken, B. J.; *J. Mol. Struct.* **2000**, *550*, 399.
13. Everaert, G. P.; Herrebout, W. H.; van der Veken, B. J.; *Phys. Chem. Phys. Chem.* **1999**, *1*, 231.
14. Zhang, Y.-H.; Hao, J.-K.; Wang, X.; Zhou, W.; Tang, T.-H.; *J. Mol. Struct.* **1998**, *455*, 85.
15. Bader, R. F. W.; *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
16. Bader, R. F. W.; *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon: Oxford, 1990.
17. Breneman, C. M.; Wiberg, K. B.; *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 361.
18. Guadagnini, P. H.; Bruns, R. E.; *Quim. Nova* **1996**, *19*, 148.
19. Oliveira, A. E.; Guadagnini, P. H.; Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E.; *J. Phys. Chem A* **1999**, *103*, 4918.
20. Oliveira, B. G.; Vasconcellos, M. L. A. A.; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2006**, *774*, 83.
21. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr. J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J.A.; *Gaussian 98W (Revision A.1)*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
22. Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1964**, *136*, B864.
23. Morgon, N. H.; Custodio, R.; *Quim. Nova* **1995**, *18*, 44.
24. Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W.; *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1793.
25. Minyaev, R. M.; Wales, D. J.; *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *218*, 413.
26. Quan, L.; *Sci. China, Ser. B: Chem.* **2005**, *49*, 209.
27. Cho, Y. S.; Hwang, S.; *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 1362.
28. Lamarche, O.; Platts, J. A.; *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 457.
29. Kryachko, E. S.; Nguyen, M. T.; *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 833.
30. Zheng, Y.-J.; Bruce, T. C.; *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1997**, *94*, 4285.
31. Zhao, Y.; Tishchenko, O.; Truhlar, D. G.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19046.
32. Alonso, J. A.; Mañanes, A.; *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *117*, 467.
33. Vila, A.; Graña, A. M.; Mosquera, R. A.; *Chem. Phys.* **2002**, *281*, 11.
34. van Erp, T. S.; Meijer, E. J.; *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8831.
35. Chandra, A. K.; Nguyen, M. T.; *Chem. Phys.* **1998**, *232*, 299.
36. Qu, Z.-W.; Zhu, H.; Zhang, X.-K.; Zhang, Q.-Y.; *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *367*, 245.
37. Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 8554.
38. *Programa AIM 2000 1.0* implementado por Biegler-König F.; University of Applied Sciences, Bielefeld, Germany.
39. Wiberg, K. B.; Rablen, P. R.; *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1504.
40. Nishio, M.; Umezawa, Y.; Hirota, M.; Takeuchi, Y.; *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8665.
41. Allen, F. H.; Howard, J. A. K.; Hoy, V. J.; Desiraju, G. R.; Reddy, D. S.; Wilson, C. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4081.
42. Fan, M.-F.; Lin, Z.; McGrady, J. E.; Mingos, A. M. P.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1996**, *2*, 563.
43. Pauling, L.; *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University: USA, 1960.
44. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1167.
45. Koch, U.; Popelier, P. L. A.; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9747.
46. Cremer, D.; Kraka, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3800.
47. Cremer, D.; Kraka, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3811.
48. Kollandaivel, P.; Nirmala, V.; *J. Mol. Struct.* **2004**, *694*, 33.
49. Grabowski, S.J.; *J. Mol. Struct.* **2001**, *562*, 137.
50. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 791.
51. McDonald, S. A.; Johnson, G. L.; Keelan, B. W.; Andrews, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2892.
52. Koolman, P. A.; Allen, L. C.; *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 283.
53. Bueno, W. A.; *Quim. Nova* **1992**, *15*, 328.
54. Hobza, P.; Havlas, Z.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4253.
55. Oliveira, B. G.; Santos, E. C. S.; Duarte, E. M.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; Carvalho, A. B.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2004**, *60*, 1883.
56. Oliveira, B. G.; Duarte, E. M.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; Carvalho, A. B.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2005**, *61*, 491.
57. Oliveira, B. G.; Pereira, F. S.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *427*, 181.
58. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *433*, 390.
59. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2007**, *68*, 626.
60. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; *Struct. Chem.* **2008**, *19*, 185.