

# Um estudo químico-quântico da covalência intermolecular em sistemas $\pi\cdots\text{H}$ e $\text{N}\cdots\text{H}$ através da análise topológica QTAIM

Yan U.A. Viana (IC)<sup>1</sup>, Boaz G. Oliveira (PQ)<sup>1\*</sup>

Universidade Federal do Oeste da Bahia, <sup>1</sup>Centro das Ciências Exatas e das Tecnologias, CEP 47810-059, Barreiras, Bahia, Brasil.

\* E-mail: [boaz.galdino@ufob.edu.br](mailto:boaz.galdino@ufob.edu.br)

Palavras chave: ligação de hidrogênio, infravermelho, *red-shift*.

## Abstract

Through the BHandHLYP/6-311++G(d,p) calculations, this theoretical work was conceived to unveil the structure and infrared spectrum of the ternary  $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HCN}\cdots\text{HCF}_3$  complex. The formation as well as the prediction of strength of the  $\pi\cdots\text{H}$  and  $\text{N}\cdots\text{H}$  hydrogen bonds were examined by the bond length variations followed by changes in the stretch frequencies of the proton donors, namely as *red-* and *blue-shifts*.

## Introdução

Dentre as interações intermoleculares conhecidas, a ligação de hidrogênio é considerada a mais importante, visto que suas propriedades servem de argumento para o estudo de diversos processos químicos e físicos, além de carregar conhecimento sobre os mecanismos biológicos presentes nos mais diversos tipos sistemas [1-3]. Nesse contexto, foi desenvolvido um estudo teórico das propriedades estruturais e vibracionais do complexo  $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HCN}\cdots\text{HCF}_3$  formado em função das ligações de hidrogênio  $\pi\cdots\text{H}$  e  $\text{N}\cdots\text{H}$ .

## Material e Métodos

Os cálculos foram executados pelo *software* GAUSSIAN 03W [4] e desenvolvidos ao nível de teoria BHandHLYP/6-311++G(d,p).

## Resultados e Discussão

A geometria do complexo  $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HCN}\cdots\text{HCF}_3$  é ilustrada na Figura 1 enquanto os valores das distâncias de ligação (resultados das variações listados entre parênteses) são apresentados na Tabela 1. Nesta mesma tabela são apresentados os valores das frequências de estiramento das ligações covalentes nos monômeros, e também, entre parênteses, os valores dos efeitos *red-* e *blue-shift*. De acordo com os resultados de distância, observamos uma diferença de 0,2449 Å entre os valores de 2,5933 ( $\pi\cdots\text{H}$ ) e 2,3484 Å ( $\text{N}\cdots\text{H}$ ), mostrando que a ligação de hidrogênio  $\text{N}\cdots\text{H}$  é mais forte em relação à  $\pi\cdots\text{H}$ .

Conforme os resultados de 0,0049 e 0,0009 Å, é evidenciado um enfraquecimento nas distâncias H–C e C≡C das moléculas HCN e  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Por outro lado, na molécula de  $\text{HCF}_3$  foi observado um encurtamento de -0,0016 Å, que estruturalmente, mostra-se como um fortalecimento da ligação H–C. Para a nuvem  $\pi$ , um deslocamento *red-shift* ínfimo de -5,0  $\text{cm}^{-1}$  corrobora com a pequena variação 0,0009 Å, e também o *red-shift* de 66,6  $\text{cm}^{-1}$  condiz perfeitamente com a variação de 0,0049 Å da ligação H–C do HCN.

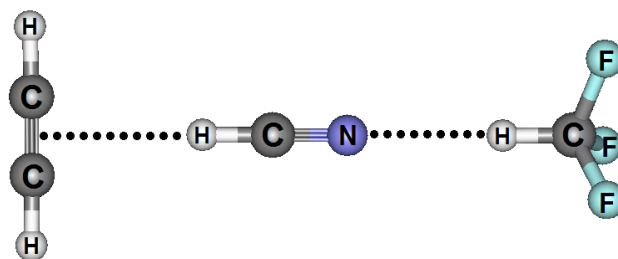


Figura 1. Geometria do complexo trimolecular  $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HCN}\cdots\text{HCF}_3$ .

Tabela 1. Valores das distâncias e frequências de estiramento no complexo  $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HCN}\cdots\text{HCF}_3$ .

Ligações	Distância ( $r_{\text{H-X}}$ )		Frequência ( $\nu_{\text{H-X}}$ )	
	Monômero	Complexo	Monômero	Complexo
H–CN	1,0597	1,0646 (0,0049)	3549,5	3482,9 (-66,6)
H–CF <sub>3</sub>	1,0807	1,0791 (-0,0016)	3252,8	3284,6 (31,8)
HC≡CH	1,1886	1,1895 (0,0009)	2140,3	2135,3 (-5,0)
$\pi\cdots\text{H-X}$	—	2,5933	—	—
$\text{N}\cdots\text{H-X}$	—	2,3484	—	—

Valores de  $r$  e  $\nu$  são dados em Å e  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

## Conclusões

A força das ligações de hidrogênio  $\pi\cdots\text{H}$  e  $\text{N}\cdots\text{H}$  são diretamente influenciadas pelo encurtamento e alongamento das ligações H–CN e H–CF<sub>3</sub>, respectivamente, sendo estas as maiores modificações moleculares no complexo  $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HCN}\cdots\text{HCF}_3$ . Com as regiões receptoras de prótons, as ligações  $\pi$  e os pares de elétrons do nitrogênio, estes apresentaram incipientes alterações. Ademais, a força não cooperativa da ligação de hidrogênio está concentrada em  $\text{N}\cdots\text{H}$ , naturalmente devido à maior polaridade da molécula  $\text{HCF}_3$ .

## Agradecimentos

UFOB, CNPq, CAPES e FAPESB

## Referências

- [1] G.R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 52.
- [2] S.J. Grabowski, *Chem. Rev.* 111 (2011) 2597.
- [3] B.G. Oliveira, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2013) 15 (2013) 37.
- [4] M.J. Frisch *et al.*, *Gaussian 03W*, Revision B.04, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.