



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

FRANCIELLE CAROLINNE MACHADO SANTOS

LIGAÇÕES QUÍMICAS, PROPRIEDADES DE RECOBRIMENTO E PADRÃO DE
DISSOCIAÇÃO DO SISTEMA CH_5^+ E DERIVADOS

AREIA

2022

FRANCIELLE CAROLINNE MACHADO SANTOS

LIGAÇÕES QUÍMICAS, PROPRIEDADES DE RECOBRIMENTO E PADRÃO DE
DISSOCIAÇÃO DO SISTEMA CH_5^+ E DERIVADOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Bacharelado em Química pela Universidade
Federal da Paraíba como requisito parcial para a
obtenção do título de Bacharela em Química.

Orientador: Dr. Renaldo Tenório de Moura Júnior

AREIA

2022

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S2371 Santos, Francielle Caroline Machado.

Ligações químicas, propriedades de recobrimento e padrão de dissociação do sistema CH₅⁺ e derivados / Francielle Caroline Machado Santos. - Areia:UFPB/CCA, 2022.

26 f. : il.

Orientação: Renaldo Tenório de Moura Júnior.
TCC (Graduação) - UFPB/CCA.

1. Química. 2. Ligações químicas. 3. Propriedades de recobrimento. 4. Orbitais moleculares localizados. I. Moura Júnior, Renaldo Tenório de. II. Título.

UFPB/CCA-AREIA

CDU 54(02)

FRANCIELLE CAROLINNE MACHADO SANTOS

LIGAÇÕES QUÍMICAS, PROPRIEDADES DE RECOBRIMENTO E PADRÃO DE
DISSOCIAÇÃO DO SISTEMA CH_5^+ E DERIVADOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Bacharelado em Química pela Universidade
Federal da Paraíba como requisito parcial para a
obtenção do título de Bacharela em Química.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Renaldo Tenório de Moura Júnior (Orientador)
Universidade Federal da Paraíba (UFPB – Campus II)



Prof. Dr. Eduardo de Castro Aguiar (Examinador)
Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE – Campus II)



Me. Carlos Vital dos Santos Júnior (Examinador)
Universidade Federal da Paraíba (UFPB – Campus I)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Zenaide Maria Dias Machado e Jean Carlos Santos. E aos meus tios, Silvanda de Melo Silva e Djail Santos, os quais sempre acreditaram em mim e tornaram esta conquista possível.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço à Deus, que vem permitindo que meus objetivos sejam alcançados, ao longo de todos os meus anos de estudos. Me dando força, paciência e determinação para ultrapassar todos os obstáculos encontrados ao longo da realização deste trabalho.

Agradeço à minha mãe e minha madrinha, *Zenaide Maria* e *Nelci Schrader* por todo o apoio, incentivo, conselhos, amor e carinho que me deram ao longo de toda a minha vida, mas em especial, ao longo dos cinco anos de estudos, mesmo de longe. Aos meus tios, *Djail Santos* e *Silvanda Silva* por tudo que fizeram e fazem por mim. Obrigada por serem meus pontos de referência pessoal e profissional, por me acolherem e me darem inúmeros conselhos, sem vocês eu não conseguiria chegar até aqui!

Ao meu professor e orientador ao longo de quase toda a minha jornada acadêmica da graduação, *Renaldo Tenório*, pela oportunidade de aprender e atuar em seus projetos de pesquisa. Por toda a paciência, ensinamentos detalhados e confiança no meu potencial.

Agradeço à minha irmãzinha, *Isabelle Karine* e aos meus primos, *Lucas* e *Caio Vitor* por me motivarem a ser melhor e evoluir como pessoa a cada dia! Obrigada às minhas amigas, *Lavínia Moraes*, *Kelly Caroline*, *Érika Wilma*, *Laila Mariana*, *Larissa Gondim* e *Amanda Sabrina*, por mesmo de longe sempre me apoiarem. A minha amiga e irmã que a graduação me deu, *Tatianna Duarte*, por todos os momentos e risadas que compartilhamos, por todos os conselhos, puxões de orelha, apoio, carinho e parcerias de laboratório. Não foi fácil chegar até aqui, mas tenho certeza que teria sido muito mais difícil sem a sua companhia. Agradeço também por me permitir participar da sua vida, do seu filho, *Santiago Duarte* e da sua família.

Agradeço aos meus professores, em especial aos do Departamento de Química e Física, que fizeram parte da minha formação pessoal e acadêmica. Aos meus colegas do Grupo de Pesquisa de Química Teórica e Computacional do CCA.

Agradeço ao meu amigo *Paulo Gomes*, por todo o apoio, força, incentivo e por todos os momentos que estive comigo. Agradeço a minha mentora do estágio, *Raquel Guedes*, pela grande oportunidade e por cada ensinamento que levarei para toda a minha vida.

Agradeço a minha família, aos meus amigos que se tornaram parte da minha família e todos aqueles que me apoiaram e contribuíram de alguma forma nesta conquista.

RESUMO

O CH_5^+ é um intermediário reativo chave na química de hidrocarbonetos, sendo o exemplo mais simples de carbono hipercoordenado. Os sistemas do tipo TH_5^+ com $\text{T}=\text{C}$, Si, Ge e análogos possuem estruturas altamente fluxionais, em que os resultados de estudos estruturais e eletrônicas nem sempre convergem para uma mesma geometria de interação e mesma atribuição de tipos de ligações químicas. Portanto, o objetivo deste trabalho é aplicar o modelo da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas e o Modelo de Propriedades de Recobrimento ao estudo de diferentes sistemas do tipo TH_5^+ bem como dos sistemas derivados do CH_5^+ (C_2H_7^+ e C_3H_9^+), comparando com os resultados obtidos através de outras análises relatadas pela literatura. Foi utilizada a metodologia $\omega\text{B97X-D/aug-cc-pVTZ}$, em que os orbitais foram localizados com o método Pipek-Mezey. As propriedades de recobrimento do modelo OP foram calculadas através do Chemical Bond Overlap Software, software desenvolvido em nosso grupo de pesquisa (ChemBOS). Os resultados apontam o modelo de recobrimento como complementar ao QTAIM, uma vez que a comparação dos resultados entre os modelos aponta divergências e convergências. Todos os sistemas estudados possuem o mesmo padrão de dissociação.

Palavras-chave: ligações químicas; propriedades de recobrimento; QTAIM; orbitais moleculares localizados.

ABSTRACT

CH_5^+ is a key reactive intermediate in hydrocarbon chemistry, being the simplest example of hypercoordinated carbon. TH_5^+ (T = C, Si, Ge) and similar systems have highly fluxional structures, where the results of structural and electronic studies do not always converge to the same interaction geometry and chemical bond type assignment. Therefore, the objective of this work is to apply the Quantum Theory of Atoms in Molecules and Overlap Properties Model to the study of different TH_5^+ systems, as well as the systems derived from CH_5^+ (C_2H_7^+ and C_3H_9^+), comparing with the results obtained through other analyzes reported in the literature. The $\omega\text{B97X-D} / \text{aug-cc-pVTZ}$ methodology was used, in which the orbitals were located using the Pipek-Mezey method. The coating properties of the OP model were calculated using the Chemical Bond Overlap Software, software developed in our research group (ChemBOS). The results show the covering model as complementary to QTAIM, since the comparison of the models points to divergences and convergences. All systems studied have the same dissociation pattern.

Keywords: chemical bonds; overlap properties; QTAIM; localized molecular orbitals.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1.** Fluxograma de cálculos realizados. 16
- Figura 2.** Pontos críticos de ligação e densidades de recobrimento (valor de contorno com $0,04 \frac{e}{a_0^3}$) dos sistemas estudados. 18
- Figura 3.** Perfil de propriedades de recobrimento para ligações químicas H–H e C···H–H no sistema TH_5^+ . Densidades de recobrimento com valor de contorno de $0,02 \frac{e}{a_0^3}$ em **3c** e **3e** e $0,04 \frac{e}{a_0^3}$ nas demais separações selecionadas. 18
- Figura 4.** Perfil das propriedades de recobrimento para ligações químicas T–H e H–H em TH_5^+ em função da separação $[\text{TH}_3 \cdots \text{H}_2]^+$ e moléculas isoladas de H_2 e H_2^+ : polarizabilidade de recobrimento α_{OP} (em \AA^3) e carga de recobrimento q_{OP} (e). 19
- Figura 5.** Perfil das propriedades de recobrimento para ligações químicas C–H e H–H em C_2H_7^+ e C_3H_9^+ em função da separação $[(\text{CH}_3)_n - \text{C} \cdots \text{H}_2]^+$ e moléculas isoladas de H_2 e H_2^+ : polarizabilidade de recobrimento α_{OP} (em \AA^3) e carga de recobrimento q_{OP} (e). 21
- Figura 6.** Propriedades da análise QTAIM das ligações químicas dos sistemas estudados: densidade eletrônica ($\frac{e}{a_0^3}$), Laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2 \rho_{\text{BCP}}$ ($\frac{e}{a_0^5}$), potencial de energia e energia cinética nos pontos críticos de ligação entre C–H e H–H em $[(\text{CH}_3)_n - \text{C} \cdots \text{H}_2]^+$. 23

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades (QTAIM e de recobrimento) das ligações químicas dos sistemas estudados: densidade eletrônica ρ_{BCP} ($\frac{e}{a_0^3}$), autovalores da Hessiana (λ_i) e Laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2\rho_{BCP}$ ($\frac{e}{a_0^5}$) nos pontos críticos de ligação. Polarizabilidade de recobrimento α_{OP} (Å^3), carga de recobrimento q_{OP} (e) e repulsão intrarrecobrimento J_{OP}^{intra} .

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3c2e – 3-centros 2-elétrons

BCP – *Bond Critical Point*

ChemBOS – *Chemical Bond Overlap Software*

CP – *Critical Point*

DFT – *Density Functional Theory*

ELF – *Electronic Localized Function*

GAMESS – *General Atomic and Molecular Electronic Structure System*

GVB – *Generalized Valence Bond*

KS – Kohn-Sham

LMO – *Localized Molecular Orbital*

LVM – *Local Vibrational Mode Theory*

NBO – *Natural Bond Orbital*

MO – *Molecular Orbital*

OP – *Overlap Properties*

QTAIM – Teoria Quântica de Átomos em Moléculas

SUMÁRIO

1. Introdução	11
2. Objetivos	13
3. Referencial teórico	13
4. Metodologia	16
5. Resultados e Discussão	17
5.1. Análises QTAIM e OP – Ligação 3c2e	17
5.2. Padrões de dissociação para TH_5^+ (T = C/Si/Ge)	19
5.3. Padrões de dissociação para CH_5^+ e derivados (C_2H_7^+ e C_3H_9^+)	21
6. Conclusões	24
7. Referências	24

1. Introdução

A estrutura química que define o estado fundamental de uma molécula é geralmente aquela que apresenta a menor energia. Cada estrutura química possível pode ser estabelecida por um conjunto único de orbitais, ou estados monoelétrônicos. A posição relativa do núcleo de cada átomo constituinte da molécula, na configuração eletrônica correspondente a sua estrutura química, define a sua estrutura molecular (NASCIMENTO, 2007). Na química, conhecer como os átomos interagem para formar as moléculas é de fundamental importância. Existem diferentes formas de avaliar e quantificar a forma dessas interações, tendo sido criados ao longo do tempo diferentes métodos do que se chama de análise de ligações químicas (MOURA-JR, 2013).

O conceito de ligação química é de suma importância para a área de química, e pode ser definido de diferentes formas, de acordo com as variadas teorias sobre a definição de uma ligação química. Ligação química não é um observável físico (não existe um operador quântico associado à ligação química), e como consequência, existem vários modelos que buscam obter informações associadas a como ocorrem essas interações. Isto faz com que o tema seja extremamente importante para a química em geral. Uma vez que uma ligação química possui diversas propriedades, devido as diferentes formas de interação entre os átomos, cada teoria faz sua proposição de acordo com uma propriedade específica. Diante disso, existem diferentes métodos de análise da ligação química que possuem o objetivo de determinar e caracterizar as interações entre os átomos constituintes de uma molécula, fornecendo informações sobre cada ligação em diversos sistemas. Dentre os métodos de análise de ligações químicas, destacam-se aqui: teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM – *Quantum Theory of Atoms in Molecules*) (MATTA, 2003), teoria da vibração de modos locais (LVM – *Local Vibrational Mode Theory*) (KRAKA; ZOU; TAO, 2020), análise dos orbitais naturais de ligação (NBO – *Natural Bonding Orbitals*) e modelo de recobrimento da ligação química (OP – *Overlap Properties*), desenvolvido em nosso grupo de pesquisa (MOURA-JR *et al.*, 2020).

O método computacional utilizado neste trabalho é baseado nos conceitos de Valência Iônica Específica (ISV) (MALTA; CARLOS; ALBUQUERQUE, 2005) e Propriedades de Recobrimento (OP) (MALTA; BATISTA; CALOS, 2002) que permitiram a formulação de equações analíticas que são capazes de quantificar a polarizabilidade e densidade de recobrimento (CARNEIRO NETO *et al.*, 2018; MOURA JR *et al.*, 2016).

Para a realização deste projeto utilizou-se o *Chemical Bond Overlap Software* (ChemBOS) (MOURA JR, 2013) que é um programa escrito nas linguagens C/C++ e Python3 que utiliza

LMO para fornecer diferentes propriedades de recobrimento (propriedades compartilhadas entre os átomos), tais como polarizabilidade, densidade e repulsão intra, extra e inter-recobrimento (MOURA JR, 2013; MOURA-JR *et al.*, 2020).

As ligações do tipo 3-centros 2-elétrons (3c2e) foram as primeiras interações multicêntricas a serem observadas e estudadas, e são definidas como ligações onde a densidade eletrônica de dois elétrons está localizada entre três centros atômicos. Esse tipo de ligação está presente em diversos complexos organometálicos e estruturas orgânicas. Elas estão classificadas em classes de maior relevância sendo uma delas, a classe dos íons carbônio, cuja estrutura consiste em um átomo de carbono pentacoordenado (CH_5^+) (SOUSA; NASCIMENTO, 2020, 2022).

O metano protonado foi identificado no ano de 1952 através de experimentos de espectrometria de massa. Desde então são realizados estudos para a caracterização de sua estrutura bem como as propriedades das ligações químicas que o compõem. Diversas abordagens teóricas são utilizadas para descrição e caracterização da sua estrutura, dada a sua estrutura altamente fluxional (GNANASEKAR; ARUNAN, 2019; MARX; SAVIN, 1997). É o menor carbocátion possível, a análise da função de localização de elétrons da sua estrutura suporta o conceito que a molécula pode ser vista como um tripé CH_3 ligado a uma porção de H_2 através de uma ligação 3c2e (MARX; SAVIN, 1997), onde seus constituintes trocam de posição continuamente, resultando em todos os átomos de hidrogênio sendo dinamicamente equivalentes, mesmo no estado fundamental quântico. Tal fenômeno bastante peculiar é chamado de "embaralhamento de hidrogênio" e é causado pelo movimento intramolecular de grande amplitude em uma superfície de energia potencial extremamente rasa (ESSER; FORBERT; MARX, 2018).

Contudo, estudos do CH_5^+ fornecem uma interpretação da estrutura como sendo um carbono pentacoordenado, formado por três ligações covalentes C–H mais curtas e duas mais longas, mas nenhuma ligação entre H–H (GNANASEKAR; ARUNAN, 2019), o que é inconsciente com a caracterização de um CH_3^+ fracamente ligado a porção de H_2 . Por outro lado, os cálculos, de acordo com a teoria da ligação de valência indicam um padrão de ligação $\text{CH}_3 \cdots \text{H}_2^+$ que muda para um padrão de $\text{CH}_3^+ \cdots \text{H}_2$ após a dissociação (FLEMING; BARBOSA; ESTEVES, 2006).

2. Objetivos

Esse trabalho tem como objetivo a aplicação de duas metodologias diferentes: QTAIM, que é uma metodologia mais antiga e muito bem estabelecida e relatada na literatura e o modelo OP que é desenvolvido em nosso grupo de pesquisa. Com o intuito de obter propriedades de recobrimento de ligações químicas no sistema molecular CH_5^+ e seus derivados: C_2H_7^+ e C_3H_9^+ , bem como nos sistemas TH_5^+ ($\text{T} = \text{C}/\text{Si}/\text{Ge}$). Buscando testar a aplicabilidade e sensibilidade de tais modelos mediante as diferentes configurações eletrônicas de ligações químicas dos sistemas.

3. Referencial teórico

Os diferentes métodos de análise da ligação química têm como objetivo determinar e caracterizar as interações entre os átomos constituintes de uma molécula, fornecendo informações sobre cada ligação em diversos sistemas. Dentre os variados métodos existentes, destacam-se os métodos de análise da topologia da densidade eletrônica baseada na teoria quântica de átomos em moléculas, análises de densidades geradas a partir de funções de localização de elétrons, análises de energias e estruturas de ressonância entre determinantes covalentes e iônicos derivados da teoria de ligação de valência, tal como *Generalized Valence Bond* (GVB) e as análises de decomposição de energia, que avaliam a energia de interação instantânea entre dois fragmentos de um sistema molecular (BADER, 1991; BECKE; EDGECOMBE, 1990; MOROKUMA, 1971).

Entretanto, cada método faz uso de diferentes propriedades podendo causar divergência de resultados. O estudo e compreensão das ligações químicas permitem a interpretação de eventos atômicos e o entendimento dos mecanismos de reações em diferentes tipos de sistemas. A polarizabilidade de recobrimento foi introduzida como uma forma alternativa de descrever a covalência de uma ligação química, tendo sido inicialmente formulada uma equação analítica para a obtenção dessa propriedade em sistemas diatômicos ou como uma aproximação para complexos contendo lantanídeos (MALTA; BATISTA; CARLOS, 2002). Dentre as diversas metodologias de análises de ligação química disponíveis, a desenvolvida em nosso grupo são as propriedades de recobrimento de ligação química, que utiliza dados de cálculos de orbitais moleculares localizados para obter propriedades de dois centros atômicos que possuem interação.

A partir da execução de um cálculo *ab initio* ou DFT (*Density Functional Theory*) são obtidos orbitais moleculares canônicos (CMO – *Canonical Molecular Orbital*) do sistema estudado, que são autofunções do operador de Fock ou operador Kohn-Sham (KS). Por definição, esses CMO são combinações de orbitais atômicos de todos os átomos constituintes do sistema, sendo deslocalizados e não estando diretamente relacionado a nenhuma ligação ou grupo químico específico. É possível realizar uma combinação linear dos CMO com o intuito de gerar orbitais que possam estar diretamente relacionados aos orbitais de ligação entre os átomos, pares isolados do sistema ou orbitais de caroço mantendo a energia total do sistema constante, estes são chamados orbitais moleculares localizados (LMO) (SANTOS-JR, 2019). A utilização dos orbitais moleculares localizados possibilita o estudo de propriedades moleculares entre dois átomos, de modo que a polarizabilidade e carga, por exemplo, sejam decompostas em contribuições de cada átomo individualmente e de recobrimento.

A densidade eletrônica de recobrimento pode ser obtida através da partição da densidade eletrônica de um LMO, usado a aproximação da combinação linear de orbitais atômicos. A polarizabilidade de uma ligação química A–B em uma molécula diatômica em uma primeira aproximação pode ser expressa como dependente da integral de recobrimento ρ , entre os orbitais e valência de A e B (consiste na raiz quadrada da soma dos quadrados dos recobrimentos entre os orbitais de valência dos átomos envolvidos na ligação química). Uma primeira aproximação para a polarizabilidade da região de recobrimento (α_{OP}) é dada pela equação 1:

$$\alpha_{OP} = \frac{e^2 \rho^2 R^2}{2\Delta\varepsilon} \quad (1)$$

em que e é a carga do elétron, R é o comprimento da ligação. O $\Delta\varepsilon$ nessa equação é a primeira energia de excitação associada à ligação química com força de oscilador não nula. Na aproximação de soma sobre estados, a polarizabilidade molecular é uma somatória sobre os estados excitados. A densidade eletrônica confinada na região de recobrimento, ou a carga de recobrimento q , aumenta com o volume do recobrimento, aumentando com α_{OP} (MOURA-JR, 2013).

É possível separar a densidade eletrônica de um LMO (associado à uma ligação química A–B) em contribuições de A e B simultaneamente, e do restante dos átomos. Ou seja, é possível realizar uma análise populacional (similar a análise de Mulliken) onde a população de caroço e recobrimento podem ser decompostas. Portanto, através disso é possível escrever as populações de caroço e recobrimento de cada LMO. A repulsão intra-recobrimento é a repulsão de Coulomb entre a densidade de recobrimento do LMO com ela mesma, proporcionando

informações sobre a compactação de recobrimento de uma ligação entre dois átomos (MOURA-JR, 2013). O programa ChemBOS, desenvolvido pelos professores Renaldo Tenório de Moura Jr. e Ricardo Luiz Longo, utiliza os LMO para efetuar as análises de recobrimento das ligações químicas, permitindo o estudo de cada ligação química em um dado sistema molecular, decompondo as propriedades moleculares nas contribuições de cada átomo (A e B) e nas contribuições de recobrimento AB e BA, que estão diretamente relacionadas à ligação química (SANTOS-JR, 2019).

A teoria quântica de átomos em moléculas é baseada na mecânica quântica e fundamentada na análise topológica da densidade eletrônica, $\rho(r)$. Esse modelo quântico é uma ferramenta importante e bem referenciada para o estudo de ligações químicas. A análise topológica do sistema molecular vem do gradiente da densidade eletrônica ($\nabla\rho$), de onde se obtém os pontos críticos e o caminho de ligação, que consiste nos pontos de acúmulo de carga elétrica e linha unindo dois quaisquer átomos num sistema molecular ligado chamados de atratores, respectivamente (BADER, 1991).

Quando se estuda a formação de uma ligação química, busca-se um ponto onde cada trajetória $\nabla\rho$ se origina e outro termina em um ponto crítico neste campo, onde o gradiente da densidade seja igual à zero ($\nabla\rho = 0$) (BADER, 1991). Dentro da mesma perspectiva, Oliveira (2010) destaca que a trajetória de cada ligação química se origina de um ponto que está localizado entre os centros atômicos, denominado ponto crítico de ligação (*Bond Critical Point* – BCP), que conecta os atratores através das trajetórias de ligação. A caracterização dos BCPs é feita através do Laplaciano da densidade eletrônica ($\nabla^2\rho$), conforme a equação 2:

$$\nabla^2\rho = \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (2)$$

Levando em consideração o laplaciano, observa-se que o primeiro ponto crítico (3,-3), que é um atrator nuclear com todos os valores negativos λ_1 , λ_2 , λ_3 onde a densidade eletrônica $\rho(r)$ é máxima localmente. O segundo tipo de ponto crítico (3,-1) é o ponto crítico da ligação, com dois autovalores negativos (λ_1 e λ_2) e um terceiro positivo (λ_3) com densidade eletrônica sendo um ponto de máximo; o terceiro e último ponto crítico (3,+1) é um ponto crítico de anel, com dois autovalores positivo (λ_2 e λ_3) e um negativo (λ_1) com densidade eletrônica sendo mínimo e por último o ponto crítico (3,+3) ou ponto crítico de gaiola, com todos os autovalores positivos (λ_1 , λ_2 e λ_3), com densidade eletrônica sendo um mínimo local (BADER, 1991).

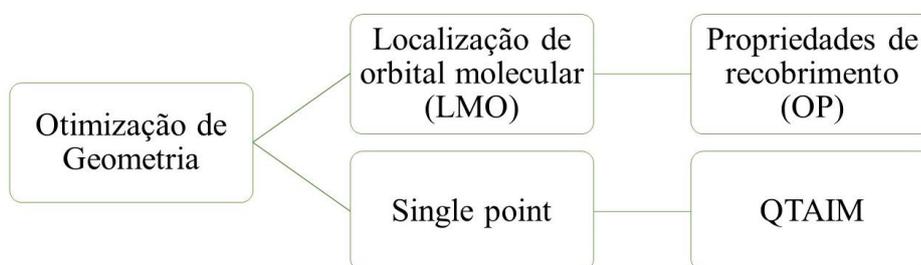
A polarizabilidade é definida como a sensibilidade que uma densidade eletrônica possui para se deformar em resposta a ação de um campo elétrico aplicado sobre ela. A

polarizabilidade de recobrimento pode ser utilizada para medir o grau de covalência de uma ligação (MOURA-JR, 2013), onde valores elevados indicam que a densidade eletrônica se deforma com mais facilidade quando um campo elétrico é aplicado sobre ela, caracterizando uma ligação com caráter mais covalente (SANTOS-JR, 2019).

4. Metodologia

Inicialmente, foi feita a otimização da geometria do sistema utilizando a metodologia ω B97X-D/aug-cc-pVTZ e o programa GAMESS. A partir dos resultados, através do método Pipek-Mezey (PIPEK; MEZEY, 1989) foi possível obter os orbitais moleculares localizados. Posteriormente, aplicando o modelo de recobrimento com o intuito de obter propriedades das ligações químicas em estudo. Tais propriedades de recobrimento que são objetivos de estudo são: polarizabilidade de recobrimento das ligações químicas, carga de recobrimento, mapas de densidade eletrônica e a repulsão intra-recobrimento, através do software ChemBOS que é desenvolvido em nosso grupo de pesquisa. Essa sequência de cálculos pode ser denominada como um ciclo de cálculo e está representado na Figura 1.

Figura 1. Fluxograma de cálculos realizados.



Adiante, os cálculos de scan foram feitos usando a geometria otimizada inicialmente, onde foi inserido um “átomo dummy” entre os átomos H–H, e o afastamento foi realizado entre o átomo central e o átomo dummy de cada sistema. Diante disso, o afastamento realizado seguiu o padrão da literatura $[\text{TH}_3 \cdots \text{H}_2]^+$, variando a distância entre as duas porções (átomo central e porção H_2) do sistema em 50 passos de 0,1 Å. Dando origem a 50 novas moléculas para cada sistema. Por fim, aplicou-se o ciclo de cálculos (Figura 1) para cada molécula gerada.

5. Resultados e Discussão

5.1. Análises QTAIM e OP – Ligação 3c2e

O metano protonado possui um padrão de dissociação muito relevante entre a porção H₂ e o restante da molécula. A sua estrutura possui três LMOs entre C–H do tipo σ , caracterizando ligações do tipo 2-centros 2-elétrons e um LMO entre os átomos C...H–H. Os três primeiros possuem propriedades similares nas análises de QTAIM e OP (entradas 1-3 da Tabela 1), sendo que a ligação C₁–H₆ possui uma diferença em relação às outras, pelo fato de ela estar no mesmo plano do átomo de carbono. O LMO entre os átomos C₁...H₃–H₄ (entradas 4 e 5 da Tabela 1) suporta o conceito de uma ligação de 3-centros 2-elétrons (FLEMING; BARBOSA; ESTEVES, 2006). Porém, a análise topológica fornece pontos críticos de ligação apenas em ligação C–H, mas nenhum ponto é encontrado na porção H–H (Figura 2a).

Tabela 1. Propriedades (QTAIM e de recobrimento) das ligações químicas dos sistemas estudados: densidade eletrônica ρ_{BCP} ($\frac{e}{a_0^3}$), autovalores da Hessiana (λ_i) e Laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2\rho_{BCP}$ ($\frac{e}{a_0^5}$) nos pontos críticos de ligação. Polarizabilidade de recobrimento α_{OP} (Å³), carga de recobrimento q_{OP} (e) e repulsão intrarrecobrimento J_{OP}^{intra} .

	Sistema	Ligação	ρ_{BCP}	$\nabla^2\rho_{BCP}$	λ_1	λ_2	λ_3	α_{OP}	q_{OP}	J_{OP}^{intra}
1	CH ₅ ⁺	C ₁ –H ₅	0,29	-1,18	-0,86	-0,84	0,51	0,27	0,70	10,42
2		C ₁ –H ₂	0,29	-1,18	-0,86	-0,84	0,51	0,27	0,70	10,33
3		C ₁ –H ₆	0,27	-0,99	-0,74	-0,72	0,47	0,30	0,63	8,23
4		C ₁ –H ₄	0,22	-0,54	-0,53	-0,24	0,23	0,14	0,31	2,01
5		C ₁ –H ₃	0,22	-0,48	-0,54	-0,18	0,24	0,07	0,39	3,30
6		H ₃ –H ₄						0,11	0,24	1,28
7	SiH ₅ ⁺	Si–H	0,13	0,14	-0,22	-0,22	0,58	0,46	0,92	13,55
8		H ₃ –H ₅	0,25	-1,02	-0,83	-0,77	0,58	0,34	0,68	8,56
9		Si...H ₃ –H ₅	0,05	0,09	-0,05	-0,03	0,17	-0,33	0,01	0,05
10	GeH ₅ ⁺	Ge–H	0,15	-0,06	-0,24	-0,24	0,42	0,42	0,85	11,50
11		H ₂ –H ₄	0,25	-1,05	-0,85	-0,80	0,60	0,28	0,71	9,28
12		Ge...H ₂ –H ₄	0,05	0,10	-0,05	-0,04	0,19	-0,20	0,03	0,05
13	C ₂ H ₇ ⁺	C ₅ –H ₈	0,29	-1,14	-0,80	-0,79	0,46	0,40	0,77	12,17
14		C ₅ –H ₇	0,29	-1,15	-0,81	-0,80	0,46	0,30	0,78	12,27
15		C ₅ –H ₆	0,29	-1,15	-0,81	-0,80	0,46	0,22	0,77	12,19
16		C ₁ –C ₅	0,25	-0,63	-0,46	-0,46	0,29	-0,13	0,60	9,04
17		C ₁ –H ₄	0,28	-1,09	-0,80	-0,77	0,49	0,37	0,73	10,88
18		C ₁ –H ₂	0,28	-1,08	-0,80	-0,77	0,49	0,28	0,72	10,70
19		H ₃ –H ₉	0,21	-0,50	-0,09	-0,55	0,14	0,08	0,33	2,23
20		C ₁ ...H ₃ –H ₉	0,21	-0,42	-0,49	-0,01	0,08	0,08	0,31	2,18

Os resultados que foram obtidos nas análises do QTAIM para o sistema TH₅⁺ (T = Si e Ge), na interação H–H, entradas 8 e 11 (Tabela 1), respectivamente, possuem valores próximos de densidade eletrônica e laplaciano da densidade eletrônica, já os resultados do modelo OP

apresentam um aumento no valor da polarizabilidade de recobrimento, sendo $\text{SiH}_5^+ > \text{GeH}_5^+$. Deste modo, os resultados do QTAIM e do ChemBOS podem estar associados aos obtidos em estudos recentes (GNANASEKAR; ARUNAN, 2019) quanto a estrutura dos sistemas SiH_5^+ e GeH_5^+ . Porém, ao analisar os resultados da interação entre H–H para o sistema CH_5^+ , entrada 6 (Tabela 1) observa-se que a análise do QTAIM não detecta nenhum ponto crítico entre os átomos. Já os resultados da análise do modelo OP diferem da análise feita através do QTAIM, pois através da polarizabilidade e carga de recobrimento é descrita uma interação entre os dois átomos de H, que é ilustrada na Figura 2e, caracterizando uma sensibilidade maior para esse tipo de efeito.

Figura 2. Pontos críticos de ligação e densidades de recobrimento (valor de contorno com $0,04 \frac{e}{a_0^3}$) dos sistemas estudados.

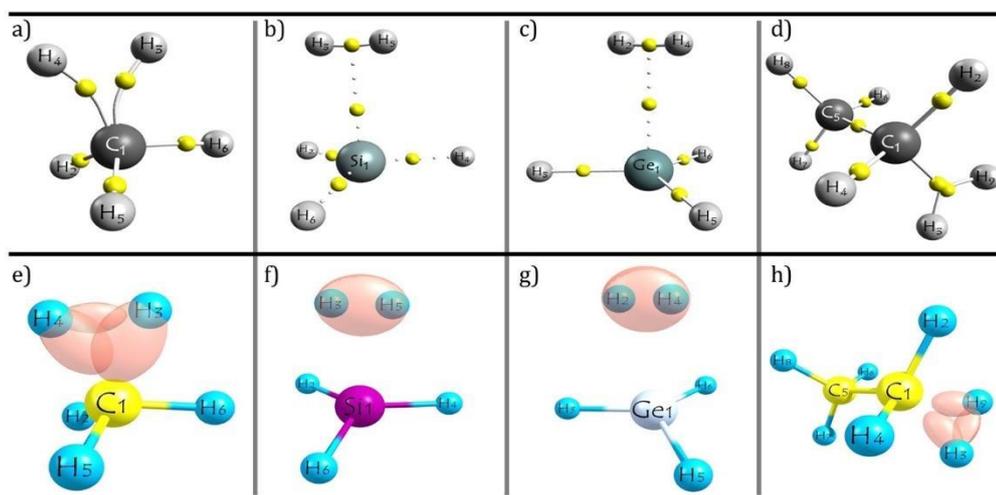
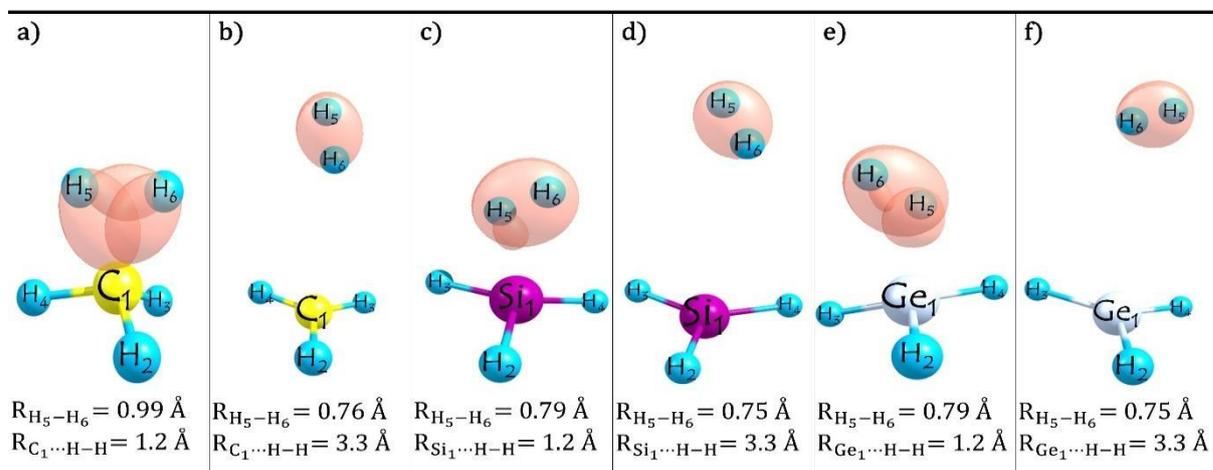


Figura 3. Perfil de propriedades de recobrimento para ligações químicas H–H e $\text{C}\cdots\text{H}-\text{H}$ no sistema TH_5^+ . Densidades de recobrimento com valor de contorno de $0,02 \frac{e}{a_0^3}$ em **3c** e **3e** e $0,04 \frac{e}{a_0^3}$ nas demais separações selecionadas.

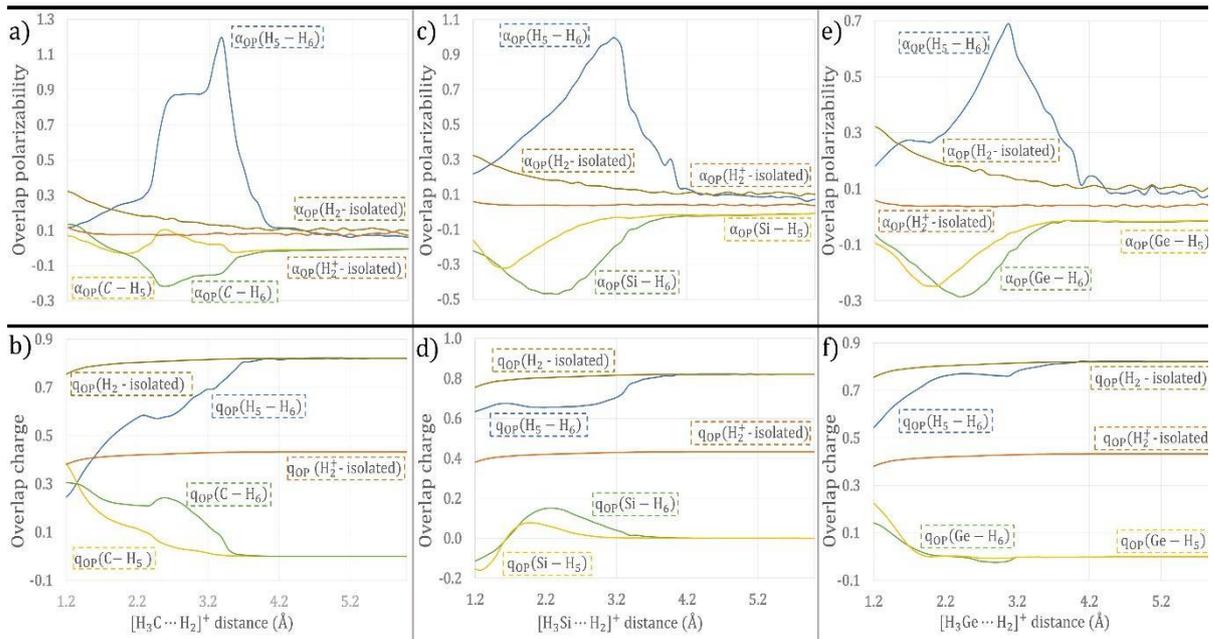


A análise QTAIM do sistema $C_2H_7^+$ indica que esse sistema segue o mesmo padrão de interação das moléculas SiH_5^+ e GeH_5^+ . Indica-se que o $C_2H_7^+$ seja majoritariamente uma interação entre $CH_3CH_2^+$ e H_2 , Figura 2h. Porém, os valores de polarizabilidade e carga de recobrimento, entrada 19 (Tabela 1), se assemelham mais ao sistema de CH_5^+ . Visto que os métodos de análises mais usuais, como por exemplo QTAIM e ELF, tem limitações ou fornecem conclusões divergentes, as propriedades de recobrimento (OP) podem fornecer novas ideias em relação a esta problemática. O perfil de propriedades de recobrimento de TH_5^+ até a dissociação para produzir $[TH_3 \cdots H_2]^+$ é relatado nas Figuras 3 e 4.

5.2. Padrões de dissociação para TH_5^+ (T = C/Si/Ge)

As propriedades de recobrimento da ligação 3c2e podem ser obtidas através da decomposição das contribuições de cada par de átomos: $T_1 - H_5$, $T_1 - H_6$ e $H_5 - H_6$. Essas propriedades do sistema de CH_5^+ estão representadas nas Figuras 4a e 4b. Todas as propriedades de recobrimento das ligações $C_1 - H_5$, $C_1 - H_6$ chegam a zero após a dissociação $[CH_3 \cdots H_2]^+$, mas não necessariamente de forma síncrona. Pois as ligações ente C–H podem ser quebradas a distâncias diferentes. Por outro lado, as propriedades da ligação $H_5 - H_6$ se assemelham à de uma molécula de H_2 .

Figura 4. Perfil das propriedades de recobrimento para ligações químicas T–H e H–H em TH_5^+ em função da separação $[TH_3 \cdots H_2]^+$ e moléculas isoladas de H_2 e H_2^+ : polarizabilidade de recobrimento α_{OP} (em \AA^3) e carga de recobrimento q_{OP} (e).



Nota-se que a polarizabilidade (α_{OP}) da ligação de $H_5 - H_6$ possui dois máximos (Figura 4a), em aproximadamente 2,7 Å e 3,3 Å, respectivamente, enquanto as ligações entre C–H se aproximam de um mínimo, porém apenas uma das ligações realmente atinge o mínimo (ligação entre $C_1 - H_6$) enquanto o valor de $\alpha_{OP}(C_1 - H_5)$ sofre um leve aumento antes de diminuir novamente até chegar a zero. Portanto, cada máximo de $\alpha_{OP}(H_5 - H_6)$ pode ser interpretado como o momento em que uma ligação entre C–H foi quebrada. Algo semelhante pode ser observado para os mínimos da molécula de SiH_5^+ (Figura 4c) indicado que a ligação $Si_1 - H_5$ se rompe primeiro, apesar de apresentar uma maior linearidade até atingir no máximo de $\alpha_{OP}(H_5 - H_6)$. Já para a molécula de GeH_5^+ (Figura 4e) os valores de α_{OP} para as ligações entre Ge–H possuem mínimos mais próximos, comparados aos sistemas discutidos anteriormente.

Vale ressaltar que apesar de todos os sistemas seguirem o mesmo padrão de dissociação, as ligações se rompem em distâncias diferentes, de acordo com a seguinte ordem: Ge–H, Si–H e C–H. Isso pode estar associado ao tamanho do raio atômico do átomo central e conseqüentemente a eletronegatividade, pois como o carbono é um átomo pequeno e não possui camadas de blindagem os átomos de hidrogênio estão mais fortemente ligados a ele. Por outro lado, o germânio é um átomo maior que possui camadas de blindagem, portanto os hidrogênios da molécula de GeH_5^+ menos efetivamente ao Ge.

Considerando que os cálculos foram feitos para a fase gás, os perfis de α_{OP} indicam que, do ponto de vista do modelo de recobrimento, os produtos CH_3^+ e H_2 estão sendo formados. Isso também pode ser observado para q_{OP} da porção H_2 quando comparada às moléculas de H_2 e H_2^+ isoladas (Figuras 4b, 4d e 4f). De fato, inicialmente (na geometria de equilíbrio) o valor de q_{OP} da porção H_2 em CH_5^+ se assemelha ao valor da molécula isolada de H_2^+ sugerindo que é um complexo entre $CH_3 \cdots H_2^+$, o que é consistente com os resultados da literatura.

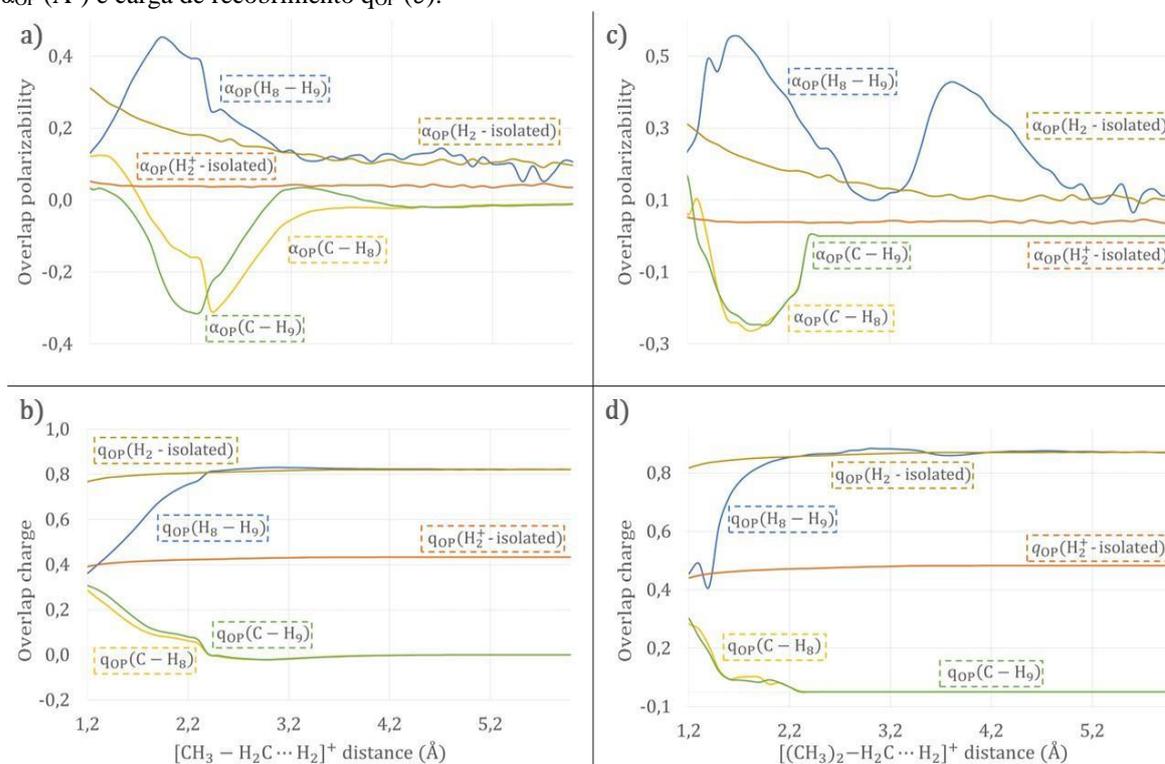
No entanto, após a dissociação, às propriedades da ligação $H_5 - H_6$ estão muito semelhantes as propriedades da molécula de H_2 isolada, sugerindo que há uma mudança do elétron compartilhado resultando em uma estrutura do tipo $CH_3^+ \cdots H_2$. Esses resultados corroboram com os resultados da literatura que indica uma mudança de padrão de dissociação através da aplicação da teoria acoplada ao spin (*Spin-coupled Theory*) (FLEMING; BARBOSA; ESTEVES, 2006).

5.3. Padrões de dissociação para $C_2H_7^+$ e $C_3H_9^+$

Assim como descrito anteriormente, as propriedades das ligações 3c2e podem ser obtidas através da decomposição das contribuições de cada par de átomos. Essas propriedades para $C_2H_7^+$ e $C_3H_9^+$ estão representadas Figura 5.

Na Figura 5a, que representa o padrão de dissociação da molécula $C_2H_7^+$, pode-se observar que os valores da polarizabilidade de recobrimento das ligações entre $C_7 - H_8$, $C_7 - H_9$ começam a decair de forma relativamente linear atingindo o poço mínimo em 2,2 Å de distância. Posteriormente, também de forma consideravelmente linear chegam a zero, caracterizando a quebra das duas ligações entre C–H. Mas não de forma síncrona, pois assim como na molécula de CH_5^+ (Figura 4a e 4b) as ligações entre C–H podem ser quebradas a distâncias diferentes e as propriedades da ligação $H_8 - H_9$ se assemelham à de uma molécula de H_2 isolada. Pode-se observar também que apesar da carga de recobrimento (Figura 5b) seguir a mesma tendência que a polarizabilidade, seus valores fornecem um gráfico mais linear.

Figura 5. Perfil das propriedades de recobrimento para ligações químicas C–H e H–H em $C_2H_7^+$ e $C_3H_9^+$ em função da separação $[(CH_3)_n - C \cdots H_2]^+$ e moléculas isoladas de H_2 e H_2^+ : polarizabilidade de recobrimento α_{OP} (Å³) e carga de recobrimento q_{OP} (e).



Nas Figuras 5c e 5d, pode-se observar uma tendência semelhante como a descrita anteriormente para a molécula $C_2H_7^+$, porém os valores da polarizabilidade de recobrimento

das ligações entre C–H decaem mais rapidamente, e isso pode ter relação com o fato de que a molécula de $C_3H_9^+$ possui o átomo de carbono central dissubstituído, fornecendo um caráter de ligações mais covalentes na molécula. Mas apesar disso, ainda é possível observar que o padrão de dissociação de $C_3H_9^+$ é o mesmo que em CH_5^+ e $C_2H_7^+$, ou seja, as propriedades da porção H–H que foi dissociada da molécula se assemelham com as propriedades de uma molécula de H_2 isolada. Sugerindo que a carga positiva fica no átomo de carbono central, o que é coerente uma vez que um carbocátion secundário $[(CH_3)_2CH]^+$ estabiliza mais a carga positiva do que a molécula de H_2 .

Observa-se que, em ambas as moléculas, a polarizabilidade (α_{OP}) e a carga de recobrimento (q_{OP}) da ligação de $H_8 - H_9$ aumenta enquanto a da ligação C–H ($C_7 - H_8$ e $C_7 - H_9$) diminui (Figura 5), isso ocorre porque o aumento da distância entre $C \cdots H - H$ é diretamente proporcional ao aumento da interação entre os átomos de hidrogênio e inversamente proporcional entre os átomos de carbono e hidrogênio.

Na Figura 6 estão representadas as propriedades da QTAIM das ligações químicas dos sistemas estudados: densidade eletrônica, Laplaciano da densidade eletrônica, potencial de energia e energia cinética nos pontos críticos de ligação entre C–H e H–H ao longo do afastamento entre $[(CH_3)_n - C \cdots H_2]^+$.

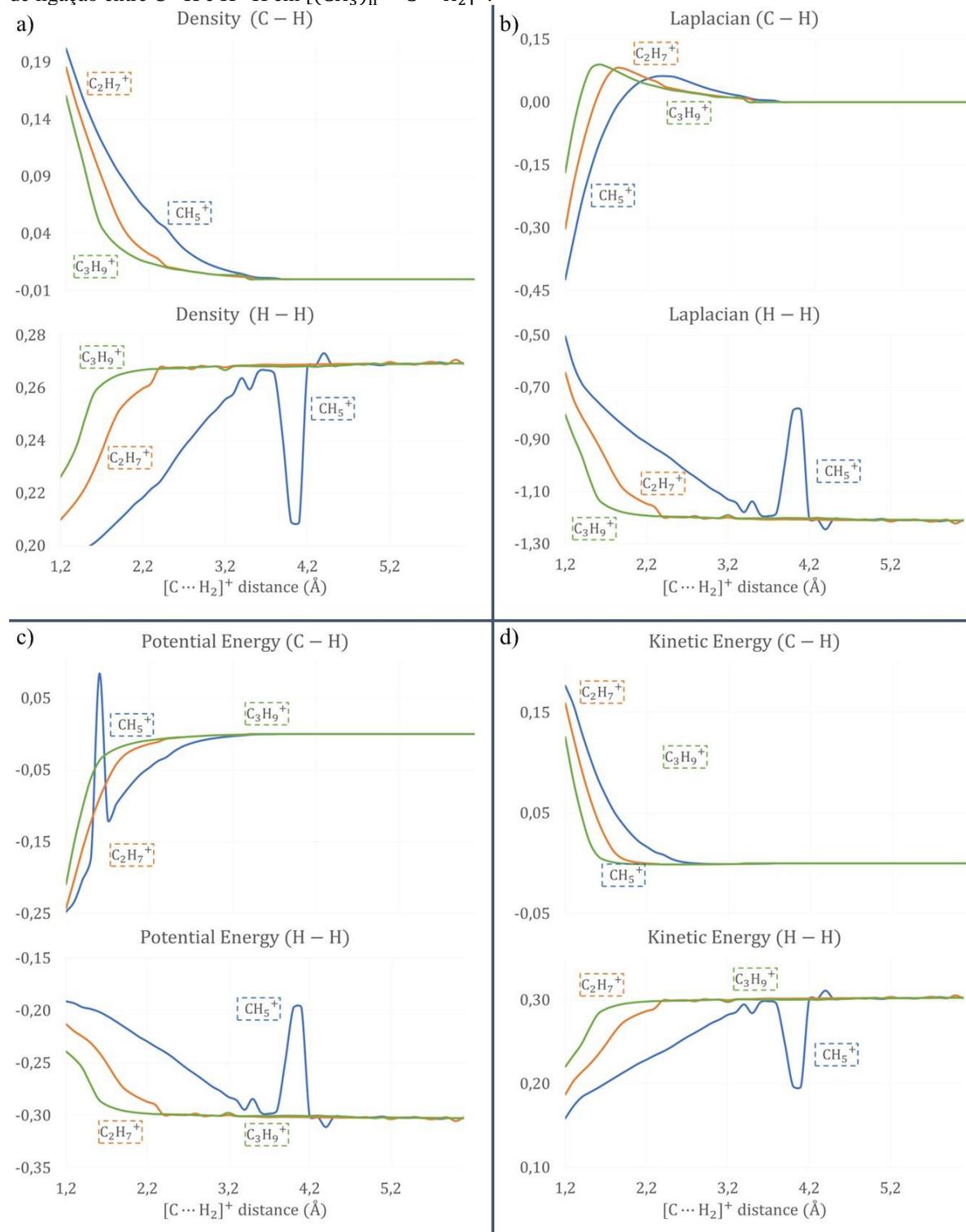
- **Ligação C–H**

Nota-se que conforme a porção H_2 se distancia do restante da molécula ($C \cdots H - H$) em ambos os casos estudados todas as propriedades da ligação C–H chegam a zero (Figura 6), caracterizando a quebra da ligação química, conforme esperado.

- **Ligação H–H**

É possível observar que conforme a porção H_2 se distancia do restante da molécula em $C_2H_7^+$ e $C_3H_9^+$ a energia potencial da ligação H–H reduz (Figura 6c), enquanto a energia cinética (Figura 6d) aumenta.

Figura 6. Propriedades da análise QTAIM das ligações químicas dos sistemas estudados: densidade eletrônica ($\frac{e}{a_0^3}$), Laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2 \rho_{BCP}$ ($\frac{e}{a_0^5}$), potencial de energia e energia cinética nos pontos críticos de ligação entre C–H e H–H em $[(CH_3)_n - C \cdots H_2]^+$.



De forma geral, observa-se que na ordem CH_5^+ , $C_2H_7^+$ e $C_3H_9^+$, a ligação H – H ao longo do afastamento se torna mais equivalente ao H_2 isolado. Ambos os métodos, QTAIM e

OP, concordam com o senso químico de que o carbocátion secundário estabiliza a carga mais eficientemente. Observa-se, portanto, que as quebra ligações C–H entre os fragmentos $C_nH_m^+$ e o H_2 dissossiante aconteçam a distâncias menores conforme o C central seja mais substituído.

Alguns pontos dos perfis de afastamento apresentam flutuações ou variações bruscas. As variações bruscas estão relacionadas com a mudança na direção do H_2 dissossiante com relação ao carbocátion. Isso faz com que a densidade eletrônica da ligação experimente alterações. As flutuações, no caso do modelo OP estão relacionadas com a instabilidade numérica da forma analítica do cálculo das propriedades de recobrimento, que utiliza diretamente os coeficientes dos orbitais moleculares. Atualmente, está sendo implementada no ChemBOS uma metodologia numérica para o cálculo de todas as propriedades de recobrimento que permitirá uma menor dependência dos coeficientes dos LMO e conseqüentemente fornecerá resultados com menos flutuações e menos dependente da metodologia e da base escolhidas.

6. Conclusões

As estruturas dos sistemas foram analisadas com base no QTAIM e no modelo de recobrimento OP, onde a análise QTAIM indica um sistema de CH_5^+ como sendo um carbono pentacoordenado, com três ligações C–H mais curtas e duas mais longas, diferindo de outra análise de ligação química, incluindo o modelo de recobrimento OP. Que através da análise dos padrões de dissociação indicam um padrão de ligação $CH_3^+ \cdots H_2$, tanto para o sistema CH_5^+ bem como para os outros sistemas análogos. Diante disso, podemos ressaltar que o modelo de recobrimento OP, é uma importante e promissora ferramenta de análise de ligação química.

7. Referências

- BADER, R. F. W.. A quantum theory of molecular structure and its applications. **Chemical Reviews**. v. 91, n. 5, p. 893-928, 1991. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr00005a013>.
- BECKE, A. D.; EDGECOMBE, K. E.. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. **The Journal of Chemical Physics**. v. 92, n. 9, p. 5397-5403, 1990. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.458517>.

ESSER, A.; FORBERT, H.; MARX, D.. Tagging effects on the mid-infrared spectrum of microsolvated protonated methane. **Chemical Science**, v. 9, n. 6, p. 1560-1573, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7sc04040g>.

FLEMING, F. P.; BARBOSA, A. G. H.; ESTEVES, P M.. Nature of the Chemical Bond in Protonated Methane. **The Journal of Physical Chemistry A**. v. 110, n. 43, p.11903-11905, 2006. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp0654260>.

GNANASEKAR, S. P.; ARUNAN, E.. Inter/Intramolecular Bonds in TH_5^+ (T=C/Si/Ge): H_2 as Tetrel Bond Acceptor and the Uniqueness of Carbon Bonds. **The Journal of Physical Chemistry A**. v. 123, n. 6, p.1168-1176, 2019. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpca.8b09778>.

KRAKA, E.; ZOU, W.; TAO, Y. Decoding chemical information from vibrational spectroscopy data: local vibrational mode theory. **Wires Computational Molecular Science**, v. 10, n. 5, p. 1-34, 2020. <http://dx.doi.org/10.1002/wcms.1480>.

MALTA, O. L.; BATISTA, H. J.; CARLOS, L. D.. Overlap polarizability of a chemical bond: a scale of covalency and application to lanthanide compounds. **Chemical Physics**. v. 282, n. 1, p. 21-30, 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0301-0104\(02\)00631-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0301-0104(02)00631-6).

MARX, D.; SAVIN, A.. Topological Bifurcation Analysis: Electronic Structure of CH_5^+ . **Angewandte Chemie International Edition in English**. v. 36, n. 19, p.2077-2080, 1997.

MATTA, C. F.. Application of the quantum theory of atoms in molecules to selected physico-chemical and biophysical problems: focus on correlation with experiment. **Journal Of Computational Chemistry**, v. 24, n. 4, p. 453-463, 2003. [Http://dx.doi.org/10.1002/jcc.10208](http://dx.doi.org/10.1002/jcc.10208).

MOROKUMA, K.. Molecular Orbital Studies of Hydrogen Bonds. III. $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ Hydrogen Bond in $\text{H}_2\text{CO}\cdots\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{CO}\cdots 2\text{H}_2\text{O}$. **The Journal of Chemical Physics**. v. 55, n. 3, p. 1236-1244, 1971. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1676210>.

MOURA JR, R. T., **Propriedade da região de recobrimento da ligação química – aplicação em moléculas e métodos de embedding do estado sólido**. Tese (Dourado em química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, p. 173, 2013.

MOURA JR, R. T.; CARNEIRO NETO, A. N.; MALTA, O. L.; LONGO, R. L.. Overlap properties of chemical bonds in generic systems including unusual bonding

situations. **Journal Of Molecular Modeling**, v. 26, n. 11, 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00894-020-04535-w>.

NASCIMENTO, M. A. C.. A Função de Onda Generalized Valence Bond (GVB) e a Natureza da Ligação Química. *In*: MORGON, N. H.; COUTINHO, K.; [eds] **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007. p. 209-284.

OLIVEIRA, B. G.; ARAÚJO, R. C. M. U.; RAMOS, M. Z.. A topologia molecular QTAIM e a descrição mecânica-quântica de ligações de hidrogênio e ligações de di-hidrogênio. **Quim. Nova**. v.33, n. 5, p. 1155-1162, 2010.

PIPEK, J., MEZEY, P. G. J. A fast intrinsic localization procedure applicable for ab initio and semiempirical linear combination of atomic orbital wave functions. **The Journal of Chemical Physics**. v. 90, p. 4916-4926, 1989.

SANTOS JR, C. V., **ChemBOS Software**: Implementações computacionais e aplicações no estudo de ligações químicas em metais hexacarbonil isoeletrônicos. TCC (graduação) – Curso de Bacharelado em Química, Departamento de Química e Física, Universidade Federal da Paraíba, Areia, 2019.

SOUSA, D. W. O.; NASCIMENTO, M. A. C.. NASCIMENTO, M. A. C.. Three-center two-electron bonds in the boranes B_2H_6 and B_3H_8 - from the quantum interference perspective. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 139, n. 8, p. 140, 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00214-020-02654-4>.

SOUSA, D. W. O.; NASCIMENTO, M. A. C.. Three-centre two-electron bonds from the quantum interference perspective. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 24, n. 26, p. 15958-15972, 2022. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d2cp00841f>.