



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO INTERMOLECULARES: UM
ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO ENTRE OS
HETEROCÍCLICOS (RC_2H_4N), $R = -H$, $-OH$ e $-CH_3$ E
ÁCIDOS MONOPRÓTICOS HX , COM $X = F, Cl$ E CN

ANTONIO JOÃO DA SILVA FILHO



João Pessoa – PB – Brasil

AGOSTO/2014



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO INTERMOLECULARES: UM ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO ENTRE OS HETEROCÍCLICOS (RC_2H_4N), $R = -H$, $-OH$ e $-CH_3$ E ÁCIDOS MONOPRÓTICOS HX , COM $X = F$, Cl E CN

ANTONIO JOÃO DA SILVA FILHO*

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal da Paraíba.

Orientador(a): Prof^a. Dr^a. Regiane de Cássia M. U. de Araújo

*Bolsista CAPES

João Pessoa – PB – Brasil

AGOSTO/2014

S586l Silva Filho, Antonio João da.

Ligações de hidrogênio intermoleculares: um estudo teórico da interação entre os heterocíclicos (RC_2H_4N), $R = -H$, $-OH$ e $-CH_3$ e ácidos monopróticos HX , COM $X = F$, Cl e CN / Antonio João da Silva Filho.-- João Pessoa, 2014.

153f. : il.

Orientadora: Regiane de Cássia M. U. de Araújo

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN

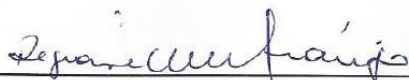
1. Química. 2. Cálculos quântico-computacionais. 3. Ácidos monopróticos. 4. Heterocíclicos. 5. Ligação de hidrogênio intermolecular.

UFPB/BC

CDU: 54(043)

Ligações de Hidrogênio Intermoleculares: um estudo teórico da interação entre os heterocíclicos (RC_2H_4N), $R = -H$, $-OH$ e $-CH_3$ e Ácidos monopróticos HX , com $X = F$, Cl e CN .

Dissertação de Mestrado de Antonio João da Silva Filho aprovada pela banca examinadora em 01 de agosto de 2014:



Profa. Dra. Regiane de Cássia Maritan Ugulino de Araújo
Orientadora de Trabalho Final



Prof. Dr. Kelson Carvalho Lopes
Examinador



Prof. Dr. José Rodrigues Carvalho Filho
Examinador

Agradecimentos

- ✓ Agradecer primeiramente a Deus por ter me dado “Saúde e Forças” durante minha caminhada nesse mestrado.
- ✓ Aos meus pais e irmãos que sempre me apoiaram e acreditaram no meu potencial.
- ✓ A professora Dr^a. Regiane de C.M.U. Araújo pela paciência e orientação neste trabalho.
- ✓ Aos amigos de laboratório: Kelson, Betinho, Arquimedes, Henrique, Jefferson, Aline, Charles e Marco Viana pelos momentos de descontração e apoio na concretização deste trabalho.
- ✓ A minha namorada Juciara pelo companheirismo, apoio, incentivo e compreensão.
- ✓ Aos professores que compõe o LQQC: Gerd, Karen, Rodrigo e Claudia.
- ✓ Ao professor Edvan Cirino pelo profissionalismo e simplicidade quando cursei sua disciplina.

Aos amigos da UFPB: Luzia, Thiago Marinho, Thiago Brito, Nagib, Guilherme, Artur Evandro, Ítalo, Higo, e Gabriel. Enfim a todos que contribuíram direto o indiretamente na realização desse trabalho.

RESUMO

Este trabalho trata de um estudo teórico de propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e topológicas de complexos de hidrogênio do tipo $R-C_2H_4N \cdots HX$ onde, HX (com, $X = F, Cl$ e CN) corresponde aos ácidos monopróticos doadores de próton e $R-C_2H_4N$ são as espécies receptoras de próton representadas pelos seguintes heterocíclicos: *aziridina* (C_2H_5N), *metil-aziridina* ($H_3C-C_2H_4N$) e *hidroxi-aziridina* ($(HO-C_2H_4N)$). Foram empregados os métodos computacionais Hartree-Fock, DFT com os funcionais híbridos (B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE), MP2 e MP4, todos com o conjunto de base de Pople 6-311++G(d,p). Os cálculos empregando a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) e os Orbitais Naturais de Ligação (NBO) auxiliaram na caracterização da formação da ligação de hidrogênio entre as espécies supracitadas. Devido a formação dos complexos de hidrogênio, as principais mudanças nas propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais podem ser destacadas como, por exemplo, o incremento no comprimento da ligação nos ácidos monopróticos HX ; a transferência de carga intermolecular a partir das aziridinas para HX , que resulta, dentre outros efeitos, no deslocamento da banda de estiramento da ligação HX , para regiões de menores valores de frequência (*red shift*). Os resultados mostraram que os valores dos incrementos no comprimento da ligação HX , devido à formação da ligação intermolecular seguem a seguinte tendência, independente do método empregado nos cálculos: $\delta r_{HX (H_3C-Az \cdots HX)} > \delta r_{HX (Az \cdots HX)} > \delta r_{HX (HO-Az \cdots HX)}$. Com respeito aos valores de energia intermolecular, os complexos de hidrogênio seguiram a seguinte tendência: $\Delta E_{H_3C-Az \cdots HF} > \Delta E_{Az \cdots HF} > \Delta E_{HO-Az \cdots HF} > \Delta E_{H_3C-Az \cdots HCl} > \Delta E_{Az \cdots HCl} > \Delta E_{HO-Az \cdots HCl} > \Delta E_{H_3C-Az \cdots HCN} > \Delta E_{Az \cdots HCN} > \Delta E_{HO-Az \cdots HCN}$. Os complexos de hidrogênio com HF , independente da espécie receptora de próton, apresentam os maiores valores de energia de estabilização, sendo seguidos pelos complexos de hidrogênio com HCl e HCN . De maneira semelhante, os valores do efeito *red shift* para o modo de estiramento de HX seguem a mesma tendência obtida para a energia de estabilização dos complexos de hidrogênio ao longo da série estudada. Segundo os critérios da QTAIM, a ligação de hidrogênio foi caracterizada, apresentando baixos valores de densidade eletrônica em seus respectivos pontos críticos de ligação, assim como, laplacianos da densidade eletrônica positivos. Os estudos dos NBOs entre outras informações, possibilitaram a visualização da interação entre o par de elétrons livre do nitrogênio presente nos heterocíclicos com o orbital antiligante das espécies doadoras de próton.

Palavras-chave: Cálculos Quântico-Computacionais, Ácidos Monopróticos, Heterocíclicos, Ligação de Hidrogênio Intermolecular.

ABSTRACT

This work concerns a theoretical study of structural, electronic, vibrational and topological properties of the R-C₂H₄N...HX hydrogen bonded complexes, where HX (with X = F, Cl and CN) corresponds to proton donors and R-C₂H₄N proton acceptors are represented by: *aziridine* (C₂H₅N), *methyl-aziridine* (H₃C-C₂H₄N) and *hydroxy-aziridine* ((HO-C₂H₄N). Hartree-Fock, DFT (with B3LYP, O3LYP, X3LYP and PBE1PBE hybrid functionals), MP2 and MP4 computational methods were employed with 6-311++G(d,p) Pople's basis set. Quantum Theory of Atoms in Molecules and Natural Bond Orbitals calculations helped in the characterization of the hydrogen bonding between R-C₂H₄N and HX species. Because to the hydrogen bonded complexes formation the most important changes in structural, electronic and vibrational properties can be highlighted, for example, the HX bond length increase; the intermolecular charge transfer from the aziridines to HX species which results, among other effects, in the displacement of the HX stretching band to regions of lower frequency values (*red shift effect*). The results showed that the HX length bond increment values due to intermolecular interaction followed this trend, regardless of the method used: $\delta r_{HX (H_3C-Az \cdots HX)} > \delta r_{HX (Az \cdots HX)} > \delta r_{HX (HO-Az \cdots HX)}$. With respect to the intermolecular energy values, the hydrogen bonded complexes followed the trend: $\Delta E_{H_3C-Az \cdots HF} > \Delta E_{Az \cdots HF} > \Delta E_{HO-Az \cdots HF} > \Delta E_{H_3C-Az \cdots HCl} > \Delta E_{Az \cdots HCl} > \Delta E_{HO-Az \cdots HCl} > \Delta E_{H_3C-Az \cdots HCN} > \Delta E_{Az \cdots HCN} > \Delta E_{HO-Az \cdots HCN}$. The hydrogen bonded complexes with HF specie, independent of the proton receptor species, have the intermolecular energy values being followed by hydrogen bonded complexes with HCl and HCN. Similarly, the red shift effect values of the HX stretching mode followed the same trend as obtained for the stabilization energy over the range studied. According to the QTAIM criteria the hydrogen bonding was characterized presenting low electron density values in their respective bond critical points, as well as electron density Laplacian positive values. The NBO studies reported the interaction between the free electrons pair present in the nitrogen of the heterocyclics with the antibonding orbital of the proton donor species.

Keywords: Quantum computer calculation, monoprotic acids, heterocyclics and intermolecular hydrogen bond.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
1.1 Heterocíclicos de Três Membros	22
1.2 Ligação de Hidrogênio	24
2 OBJETIVOS	32
2.1 Objetivo Geral	32
2.2 Objetivos Específicos	32
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	34
3.1 Equação de Schrödinger	34
3.2 Aproximação de Born-Oppenheimer	35
3.3 Aproximações de Hartree e Hartree-Fock	37
3.4 Correlação Eletrônica	38
3.5 Teoria do Funcional de Densidade.....	39
3.6 Os Funcionais Híbridos	41
3.7 Teoria de perturbação de Møller-Plesset	42
3.8 Funções de Base	44
3.9 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas.....	46
3.10 Orbitais Naturais de Ligação	49
4 METODOLOGIA.....	51
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
5.1 Propriedades Estruturais	57
5.2 Propriedades Eletrônicas	75
5.3 Propriedades Vibracionais.....	92
5.4 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM)	102
5.5 Orbitais Naturais de Ligação (NBO)	113
6 CONCLUSÕES	119
6.1 Propriedades Estruturais	119
6.2 Propriedades Eletrônicas	120
6.3. Propriedades Vibracionais.....	120
6.4 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM)	121
6.4 Orbitais Naturais de Ligação (NBO)	122
7 PERSPECTIVAS FUTURAS	123

REFERÊNCIAS.....	124
APÊNDICE	131

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação de polimerização da aziridina.....	23
Figura 2: Reação de ciclização do anel aziridínico.....	23
Figura 3: Ponto de ebulição dos hidretos.	24
Figura 4: Ligação de hidrogênio simétrica entre as moléculas de HF.	25
Figura 5: Conformação (a) fechada e (b) aberta do 4-hidroxi-3-penten-2-ona.	27
Figura 6: Ligações de hidrogênio nas moléculas da água.	28
Figura 7: Ligação de hidrogênio entre moléculas do ácido metanóico.	28
Figura 8: Ligação de hidrogênio entre a molécula de oxirana e o ácido fluorídrico.	29
Figura 9: Ligação de hidrogênio entre a molécula de tirana e o ácido fluorídrico.	29
Figura 10: Ligação de hidrogênio presente entre as bases nitrogenadas no DNA ^[19]	29
Figura 11: Ligação de hidrogênio entre o HF e a ligação pseudo- π do ciclopropano.	30
Figura 12: Ligação de hidrogênio entre o HF e elétrons π do etino.	30
Figura 13: Ligação de hidrogênio entre o HF e os elétrons π deslocalizados do benzeno.	30
Figura 14: Ligação de di-hidrogênio entre o hidrogênio do hidreto de berílio e o hidrogênio do trifluorometano.	31
Figura 15: Ligação de hidrogênio usual entre a aziridina substituída e os ácidos monopróticos HX.	31
Figura 16: Esquema do ponto crítico de ligação (BCP) entre dois átomos genéricos A e B e orientação tridimensional (x, y e z) das elipçidades λ_1 , λ_2 e λ_3	48
Figura 17: Energia de estabilização de interação hiperconjugativa entre o doador- receptor.	50
Figura 18: Representações das possíveis interações do doador de próton HF com o par de elétrons não compartilhado do nitrogênio presente nos heterocíclicos (HO- C ₂ H ₄ N e H ₃ C-C ₂ H ₄ N) durante a formação da ligação de hidrogênio.	55
Figura 19: Gráfico dos valores DFT/B3LYP da energia corrigida da ligação de hidrogênio nas conformações M.L e L.O. Valores em kJ mol ⁻¹	56
Figura 20: Gráfico dos valores MP2 da energia corrigida da ligação de hidrogênio nas conformações M.L e M.O. Valores em kJ mol ⁻¹	56
Figura 21: Barreiras rotacionais em a) hidroxi-aziridina e b) metil-aziridina empregando o método MP2.	57
Figura 22: Esquema ilustrando os comprimentos das ligações (D ₁ , D ₂ , D ₃ , D ₄ e D ₅) e os ângulos de ligação (A ₁ , A ₂ e A ₃) em (a) C ₂ H ₅ N, (b) HO-C ₂ H ₄ N e (c) H ₃ C-C ₂ H ₄ N.	58
Figura 23: Esquema ilustrando os comprimentos das ligações (D ₁ , D ₂ , D ₃ , D ₄ , D ₅ , D ₆ e D ₇) e os ângulos (A ₁ , A ₂ , A ₃ e A ₄) nos complexos de hidrogênio em (a) R- C ₂ H ₄ N...HF, (b) R-C ₂ H ₄ N...HCl e (c) R-C ₂ H ₄ N...HCN. A ligação D ₆ é o parâmetro que corresponde o comprimento da ligação de hidrogênio.	58
Figura 24: Valores RHF para os incrementos nos comprimentos das ligações D ₂ e D ₃ nos complexos de hidrogênio. Valores dos incrementos em Angströms (Å).	68

Figura 25: Valores DFT/B3LYP para os incrementos nos comprimentos das ligações D ₂ e D ₃ nos complexos de hidrogênio. Valores dos incrementos em Angströms (Å).	69
Figura 26: Valores DFT/O3LYP para os incrementos nos comprimentos das ligações D ₂ e D ₃ nos complexos de hidrogênio. Valores dos incrementos em Angströms (Å).	69
Figura 27: Valores DFT/X3LYP para os incrementos nos comprimentos das ligações D ₂ e D ₃ nos complexos de hidrogênio. Valores dos incrementos em Angströms (Å).	69
Figura 28: Valores DFT/PBE1PBE para os incrementos nos comprimentos das ligações D ₂ e D ₃ nos complexos de hidrogênio. Valores dos incrementos em Angströms (Å).	70
Figura 29: Valores MP2 para os incrementos nos comprimentos das ligações D ₂ e D ₃ nos complexos de hidrogênio. Valores dos incrementos em Angströms (Å).	70
Figura 30: Valores MP4 para os incrementos nos comprimentos das ligações D ₂ e D ₃ nos complexos de hidrogênio. Valores dos incrementos em Angströms (Å).	70
Figura 31: Valores DFT/ (PBE1PBE, B3LYP, X3LYP e O3LYP), MP2, MP4 e RHF para os incrementos no comprimento de ligação HF devido à formação dos complexos de hidrogênio R-C ₂ H ₄ N...HF. Valores dos incrementos em Angströms (Å).	72
Figura 32: Valores DFT/ (PBE1PBE, B3LYP, X3LYP e O3LYP), MP2, MP4 e RHF para os incrementos no comprimento de ligação HCl devido à formação dos complexos de hidrogênio R-C ₂ H ₄ N...HCl. Valores dos incrementos em Angströms (Å).	72
Figura 33: Valores DFT/ (PBE1PBE, B3LYP, X3LYP e O3LYP), MP2, MP4 e RHF para os incrementos no comprimento de ligação HCN devido à formação dos complexos de hidrogênio R-C ₂ H ₄ N...HCN. Valores dos incrementos em Angströms (Å).	73
Figura 34: Comprimento da ligação de hidrogênio (D ₆), R _N ...H, nos complexos R-C ₂ H ₄ N...HF empregando os métodos RHF, MP4, MP2 e DFT/ (B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE) com o conjunto de base 6-311++G(d,p). Valores em Angströms (Å).	74
Figura 35: Comprimento da ligação de hidrogênio (D ₆), R _N ...H, nos complexos R-C ₂ H ₄ N...HCl empregando os métodos RHF, MP4, MP2 e DFT/ (B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE) com o conjunto de base 6-311++G(d,p). Valores em Angströms (Å).	74
Figura 36: Comprimento da ligação de hidrogênio (D ₆), R _N ...H, nos complexos R-C ₂ H ₄ N...HCN empregando os métodos RHF, MP4, MP2 e DFT/ (B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE) com o conjunto de base 6-311++G(d,p). Valores em Angströms (Å).	75
Figura 37: Gráfico dos valores da energia corrigida, ΔE ^C , versus o incremento da ligação HF, δHF, aplicando o método RHF/6-11++G(d,p).	80
Figura 38: Gráfico dos valores da energia corrigida, ΔE ^C , versus o incremento da ligação HCl, δHCl, aplicando o método DFT/O3LYP/6-11++G(d,p).	81
Figura 39: Gráfico dos valores da energia corrigida, ΔE ^C , versus o incremento da ligação HC, δHC, aplicando o método MP2/6-11++G(d,p). (Outros gráficos vide as Figuras 77 a 80 do apêndice).	81

Figura 40: Valores de energia da ligação de hidrogênio corrigida, ΔE^C , para R-C ₂ H ₄ N...HX, empregando o método RHF/6-311++G(d,p). Valores em kJ mol ⁻¹	82
Figura 41: Valores de energia da ligação de hidrogênio corrigida, ΔE^C , para R-C ₂ H ₄ N...HX, empregando o método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). Valores em kJ mol ⁻¹	82
Figura 42: Valores de energia da ligação de hidrogênio corrigida, ΔE^C , para R-C ₂ H ₄ N...HX, empregando o método DFT/O3LYP/ 6-311++G(d,p). Valores em kJ mol ⁻¹	82
Figura 43: Valores de energia da ligação de hidrogênio corrigida, ΔE^C , para R-C ₂ H ₄ N...HX, empregando o método DFT/X3LYP /6-311++G(d,p). Valores em kJ mol ⁻¹	83
Figura 44: Valores de energia da ligação de hidrogênio intermolecular, ΔE^C , para R-C ₂ H ₄ N...HX, empregando o método DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p). Valores em kJ mol ⁻¹	83
Figura 45: Valores de energia da ligação de hidrogênio corrigida, ΔE^C , para R-C ₂ H ₄ N...HX, empregando o método MP2 com o conjunto de base 6-311++G(d,p). Valores em kJ mol ⁻¹	83
Figura 46: Valores de energia da ligação de hidrogênio corrigida, ΔE^C , para R-C ₂ H ₄ N...HX, empregando o método MP4/ 6-311++G(d,p). Valores em kJ mol ⁻¹	84
Figura 47: Representação dos átomos envolvidos diretamente na formação da ligação de Hidrogênio.....	85
Figura 48: Valores RHF/6-311++G(d,p) da variação na carga negativa do nitrogênio dos heterocíclicos (R-C ₂ H ₄ N) para o ácido doador de próton HF após a complexação.	89
Figura 49: Valores X3LYP/6-311++G(d,p) da variação na carga negativa do nitrogênio dos heterocíclicos (R-C ₂ H ₄ N) para o ácido doador de próton HCl após a complexação.	89
Figura 50: Valores MP2/6-311++G(d,p) da variação na carga negativa do nitrogênio dos heterocíclicos (R-C ₂ H ₄ N) para o ácido doador de próton HCN após a complexação. (Os demais métodos encontram-se nos gráficos 81 a 84 vide do apêndice).....	90
Figura 51: Energia de estabilização corrigida (ΔE^C) versus comprimentos de ligação intermolecular (R _N ...H) para os complexos de hidrogênio RC ₂ H ₄ N...HF, obtidos com o método RHF/6-311++G (d, p).....	91
Figura 52: Energia de estabilização corrigida (ΔE^C) versus comprimentos de ligação intermolecular (R _N ...H) para os complexos de hidrogênio RC ₂ H ₄ N...HCl, obtidos com o método B3LYP/6-311++G (d, p).....	91
Figura 53: Energia de estabilização corrigida (ΔE^C) versus comprimentos de ligação intermolecular (R _N ...H) para os complexos de hidrogênio RC ₂ H ₄ N...HCN, obtidos com o método MP2/6-311++G (d, p). (Os demais gráficos vide Figuras 85 a 88 dos apêndices).....	91
Figura 54: Representação das possibilidades de mudança do modo de estiramento da ligação HX devido a formação da ligação de hidrogênio, com desvios denominados de blue shift ou red shift.	96

Figura 55: Espectro infravermelho sobreposto para o monômero HF e no complexo de hidrogênio, $C_2H_5N \cdots HF$, obtido pelo método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) (Os espectros obtidos com os demais métodos empregados neste estudo vide Figuras 89 e 90 nos apêndices).	97
Figura 56: Espectro infravermelho sobreposto para o monômero HCl e no complexo de hidrogênio, $H_3C-C_2H_5N \cdots HCl$, obtido pelo método MP2/6-311++G(d,p) (Os espectros obtidos com os demais métodos empregados neste estudo vide Figuras 91 e 92 nos apêndices).	97
Figura 57: Espectro infravermelho sobreposto para o monômero HCN e no complexo de hidrogênio, $H_3C-C_2H_5N \cdots HCN$, obtido pelo método MP4/6-311++G(d,p) (Os espectros obtidos com os demais métodos empregados neste estudo vide Figuras 93 e 94 nos apêndices).	98
Figura 58: Ilustração do modo de estiramento da ligação intermolecular, $\nu_{Lig.HEstiramento}$, para os complexos de hidrogênio $R-C_2H_4N \cdots HX$	99
Figura 59: Esquema ilustrando a faixa de frequência Terahertz. Ref ^[90]	100
Figura 60: Gráfico dos valores da energia intermolecular corrigida, ΔE^C , versus a mudança do modo de estiramento HF, $\Delta \nu_{HF}$, aplicando o método PBE1PBE/6-11++G(d,p). Coeficiente de correlação, R^2 , igual a 1.	101
Figura 61: Gráfico dos valores da energia intermolecular corrigida, ΔE^C , versus a mudança do modo de estiramento HCl, $\Delta \nu_{HCl}$, aplicando o método MP2/6-11++G(d,p). Coeficiente de correlação, R^2 , igual a 0,9864.	101
Figura 62: Gráfico dos valores da energia intermolecular corrigida, ΔE^C , versus a mudança do modo de estiramento HC (em HCN), $\Delta \nu_{HC}$, aplicando o método MP4/6-11++G(d,p). Coeficiente de correlação, R^2 , igual a 0,9897. (Os demais gráficos obtidos com os outros métodos, vide Figuras 95 a 97 nos apêndices).	102
Figura 63: Caminho de ligação para a ligação de hidrogênio intermolecular entre o átomo de hidrogênio do HX e o nitrogênio do $R-C_2H_4N$	103
Figura 64: Ilustração dos BCP's em (a) $Az \cdots HF$; (b) $HO-Az \cdots HCl$ e (c) $H_3C-Az \cdots HCN$ evidenciando a formação da ligação de hidrogênio intermolecular, aplicando os métodos DFT/B3LYP, MP2 e MP4, respectivamente, com o conjunto de base 6-311++G(d,p). (Aplicando os demais métodos, vide Figura 99 nos apêndices).	106
Figura 65: Ilustração dos mapas de contorno em (a) $Az \cdots HF$; (b) $HO-Az \cdots HCl$ e (c) $H_3C-Az \cdots HCN$ para visualizar os baixos valores de densidade eletrônica em forma de linhas de contorno, aplicando os métodos DFT/B3LYP, MP2 e MP4, respectivamente, com o conjunto de base 6-311++G(d,p). (Os demais métodos, vide Figuras 100 nos apêndices).	107
Figura 66: Mapas de relevo ilustrando o laplaciano da densidade eletrônica para os complexos de hidrogênio (a) $Az \cdots HF$; (b) $HO-Az \cdots HCl$ e (c) $H_3C-Az \cdots HCN$ (c) aplicando os métodos DFT/B3LYP, MP2 e MP4, respectivamente, com a base 6-311++G(d,p). (Os demais métodos, vide Figuras 101 nos apêndices).	108

Figura 67: BCP's, mapas de relevo e de contorno em (a) Az...HF; (b) HO-Az...HCl e (c) H ₃ C-Az...HCN aplicando os métodos DFT/B3LYP, MP2 e MP4, respectivamente, com o conjunto de base 6-311++G(d,p).....	109
Figura 68: Valores DFT/B3LYP da energia intermolecular corrigida, ΔE^C , versus os valores da densidade eletrônica no BCP da ligação de hidrogênio para R-C ₂ H ₄ N...HF.	110
Figura 69: Valores DFT/X3LYP da energia intermolecular corrigida, ΔE^C , versus os valores da densidade eletrônica no BCP da ligação de hidrogênio para R-C ₂ H ₄ N...HCl.	111
Figura 70: Valores DFT/PBE1PBE da energia intermolecular corrigida, ΔE^C , versus os valores da densidade eletrônica no BCP da ligação de hidrogênio para R-C ₂ H ₄ N...HCN. (Os resultados empregando os demais métodos, vide Figuras 102 a 105 nos apêndices).	111
Figura 71: Valores RHF da energia intermolecular corrigida versus os valores de incremento da densidade eletrônica no BCP da ligação HF.	112
Figura 72: Valores MP2 da energia intermolecular corrigida versus os valores de incremento da densidade eletrônica no BCP da ligação HCl.	112
Figura 73: Valores MP4 da energia intermolecular corrigida versus valores de incremento da densidade eletrônica no BCP da ligação HC em HCN. (Os resultados obtidos pelos demais métodos, vide Figuras 106 a 109 dos apêndices).	112
Figura 74: Ilustração dos NBO's enfatizando a interação entre o par de elétrons livres do N na molécula receptora de próton, C ₂ H ₅ N, e o orbital sigma antiligante da espécie doadora de prótons, HF, obtidos pelo método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). (Outro resultado vide Figura 110 dos apêndices).....	117
Figura 75: Ilustração dos NBO's enfatizando a interação entre o par de elétrons livres do N na molécula receptora de próton, HO-C ₂ H ₅ N, e o orbital sigma antiligante da espécie doadora de prótons, HCl, obtidos pelo método MP2/6-311++G(d,p). (Outro resultado vide Figura 111 dos apêndices).	117
Figura 76: Ilustração dos NBO's enfatizando a interação entre o par de elétrons livres do N na molécula receptora de próton, H ₃ C-C ₂ H ₅ N, e o orbital sigma antiligante da espécie doadora de próton, HCN, obtidos pelo método MP4/6-311++G(d,p). (Outro resultado vide Figura 112 dos apêndices).	118
Figura 77: Gráfico dos valores da energia corrigida, ΔE^C , versus o incremento da ligação HF, δHF , aplicando o método PBE1PBE/6-11++G(d,p).....	137
Figura 78: Gráfico dos valores da energia corrigida, ΔE^C , versus o incremento da ligação HF, δHF , aplicando o método B3LYP/6-11++G(d,p).....	137
Figura 79: Gráfico dos valores da energia corrigida, ΔE^C , versus o incremento da ligação HF, δHF , aplicando o método MP4/6-11++G(d,p).	137
Figura 80: Gráfico dos valores da energia corrigida, ΔE^C , versus o incremento da ligação HF, δHF , aplicando o método X3LYP/6-11++G(d,p).....	138
Figura 81: Valores B3LYP/6-311++G(d,p) da variação na carga negativa do nitrogênio dos heterocíclicos (R-C ₂ H ₄ N) para o ácido doador de próton HF após a complexação.	138

Figura 82: Valores O3LYP/6-311++G(d,p) da variação na carga negativa do nitrogênio dos heterocíclicos (R-C ₂ H ₄ N) para o ácido doador de próton HCl após a complexação.	138
Figura 83: Valores PBE1PBE/6-311++G(d,p) da variação na carga negativa do nitrogênio dos heterocíclicos (R-C ₂ H ₄ N) para o ácido doador de próton HCN após a complexação.	139
Figura 84: Valores MP4/6-311++G(d,p) da variação na carga negativa do nitrogênio dos heterocíclicos (R-C ₂ H ₄ N) para o ácido doador de próton HCN após a complexação.	139
Figura 85: Energia de estabilização corrigida (ΔE^C) versus comprimentos de ligação intermolecular ($R_{N\cdots H}$) para os complexos de hidrogênio C ₂ H ₅ N $\cdots$ HF, HO-C ₂ H ₄ N $\cdots$ HF e H ₃ C-C ₂ H ₄ N $\cdots$ HF, obtidos com o método X3LYP/6-311++G (d, p). ...	139
Figura 86: Energia de estabilização corrigida (ΔE^C) versus comprimentos de ligação intermolecular ($R_{N\cdots H}$) para os complexos de hidrogênio C ₂ H ₅ N $\cdots$ HF, HO-C ₂ H ₄ N $\cdots$ HF e H ₃ C-C ₂ H ₄ N $\cdots$ HF, obtidos com o método MP4/6-311++G (d, p).	140
Figura 87: Energia de estabilização corrigida (ΔE^C) versus comprimentos de ligação intermolecular ($R_{N\cdots H}$) para os complexos de hidrogênio C ₂ H ₅ N $\cdots$ HCl, HO-C ₂ H ₄ N $\cdots$ HCl e H ₃ C-C ₂ H ₄ N $\cdots$ HCl, obtidos com o método PBE1PBE/6-311++G (d, p).	140
Figura 88: Energia de estabilização corrigida (ΔE^C) versus comprimentos de ligação intermolecular ($R_{N\cdots H}$) para os complexos de hidrogênio C ₂ H ₅ N $\cdots$ HCN, HO-C ₂ H ₄ N $\cdots$ HCN e H ₃ C-C ₂ H ₄ N $\cdots$ HCN, obtidos com o método O3LYP/6-311++G (d, p).	140
Figura 89: Espectro infravermelho do ácido monoprótico HF pelo método PBE1PBE/6-311++G(d,p).....	141
Figura 90: Espectro infravermelho do complexo de hidrogênio C ₂ H ₅ N $\cdots$ HF pelo método PBE1PBE/6-311++G(d,p).....	141
Figura 91: Espectro infravermelho do ácido monoprótico HCl pelo método RHF/6-311++G(d,p).	141
Figura 92: Espectro infravermelho do complexo de hidrogênio pelo método RHF/6-311++G(d,p).	142
Figura 93: Espectro infravermelho do ácido monoprótico HCN pelo método O3LYP/6-311++G(d,p).	142
Figura 94: Espectro infravermelho do complexo de hidrogênio HO-C ₂ H ₄ N $\cdots$ HCN pelo método O3LYP/6-311++G(d,p).....	142
Figura 95: Gráfico dos valores da energia intermolecular corrigida, ΔE^C , versus a mudança do modo de estiramento HF, $\Delta \nu_{HF}$, aplicando o método X3LYP/6-11++G(d,p). Coeficiente de correlação, R^2 , igual a 0,992.	143
Figura 96: Gráfico dos valores da energia intermolecular corrigida, ΔE^C , versus a mudança no modo de estiramento HCl, $\Delta \nu_{HCl}$, aplicando o método O3LYP/6-11++G(d,p). Coeficiente de correlação, R^2 , igual a 0,998.	143
Figura 97: Gráfico dos valores da energia intermolecular corrigida, ΔE^C , versus a mudança do modo de estiramento HC (em HCN), $\Delta \nu_{HC}$, aplicando o método B3LYP/6-11++G(d,p). Coeficiente de correlação, R^2 , igual a 0,991.....	143

Figura 98: Ilustração dos BCP's em (a) Az...HF; (b) HO-Az...HCl e (c) H ₃ C-Az...HCN evidenciando a formação da ligação de hidrogênio intermolecular, aplicando os métodos RHF, O3LYP e PBE1PBE, respectivamente, com o conjunto de base 6-311++G(d,p).	144
Figura 99: Ilustração dos mapas de contorno em (a) Az...HF; (b) HO-Az...HCl e (c) H ₃ C-Az...HCN para visualizar os baixos valores de densidade eletrônica em forma de linhas de contorno, aplicando os métodos RHF, O3LYP e PBE1PBE, respectivamente, com o conjunto de base 6-311++G(d,p).	145
Figura 100: Mapas de relevo ilustrando o laplaciano da densidade eletrônica para os complexos de hidrogênio (a) Az...HF; (b) HO-Az...HCl e (c) H ₃ C-Az...HCN (c) aplicando os métodos RHF, O3LYP e PBE1PBE, respectivamente, com a base 6-311++G(d,p).	146
Figura 101: Valores RHF da energia intermolecular corrigida, ΔE^C , versus os valores da densidade eletrônica no BCP da ligação de hidrogênio para R-C ₂ H ₄ N...HF.	147
Figura 102: Valores MP2 da energia intermolecular corrigida, ΔE^C , versus os valores da densidade eletrônica no BCP da ligação de hidrogênio para R-C ₂ H ₄ N...HF.	147
Figura 103: Valores O3LYP da energia intermolecular corrigida, ΔE^C , versus os valores da densidade eletrônica no BCP da ligação de hidrogênio para R-C ₂ H ₄ N...HCl.	147
Figura 104: Valores MP4 da energia intermolecular corrigida, ΔE^C , versus os valores da densidade eletrônica no BCP da ligação de hidrogênio para R-C ₂ H ₄ N...HCN.	148
Figura 105: Valores B3LYP da energia intermolecular corrigida versus os valores de incremento da densidade eletrônica no BCP da ligação HF.	148
Figura 106: Valores PBE1PBE da energia intermolecular corrigida versus os valores de incremento da densidade eletrônica no BCP da ligação HF.	148
Figura 107: Valores O3LYP da energia intermolecular corrigida versus os valores de incremento da densidade eletrônica no BCP da ligação HCl.	149
Figura 108: Valores X3LYP da energia intermolecular corrigida versus os valores de incremento da densidade eletrônica no BCP da ligação HCN.	149
Figura 109: Ilustração dos NBO's enfatizando a interação entre o par de elétrons livres do N na molécula receptora de próton, C ₂ H ₅ N, e o orbital sigma antiligante da espécie doadora de prótons, HF, obtidos pelo método RHF/6-311++G(d,p).	153
Figura 110: Ilustração dos NBO's enfatizando a interação entre o par de elétrons livres do N na molécula receptora de próton, HO-C ₂ H ₅ N, e o orbital sigma antiligante da espécie doadora de prótons, HCl, obtidos pelo método O3LYP2/6-311++G(d,p).	153
Figura 111: Ilustração dos NBO's enfatizando a interação entre o par de elétrons livres do N na molécula receptora de próton, H ₃ C-C ₂ H ₅ N, e o orbital sigma antiligante da espécie doadora de próton, HCN, obtidos pelo método PBE1PBE/6-311++G(d,p).	153

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Parâmetros estruturais (comprimento de ligação) dos monômeros obtido a partir dos métodos computacionais RHF, DFT (B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE), MP2 e MP4 usando o conjunto de base 6-311++G(d,p).	59
Tabela 2: Parâmetros estruturais (comprimento de ligação) dos monômeros obtidos a partir dos métodos computacionais RHF, DFT (B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE), MP2 e MP4 usando o conjunto de base 6-311++G(d,p).....	60
Tabela 3: Parâmetros estruturais (comprimento de ligação) dos complexos de hidrogênio obtidos a partir dos métodos computacionais RHF, DFT (B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE), MP2 e MP4 usando o conjunto de base 6-311++G(d,p).....	61
Tabela 4: Parâmetros estruturais (comprimento de ligação) dos complexos obtido a partir dos métodos computacionais RHF, DFT (B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE), MP2 e MP4 usando o conjunto de base 6-311++G(d,p).	62
Tabela 5: Parâmetros estruturais (comprimento de ligação) dos complexos obtido a partir dos métodos computacionais RHF, DFT (B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE), MP2 e MP4 usando o conjunto de base 6-311++G(d,p).	63
Tabela 6: Parâmetros estruturais (ângulo de ligação) dos monômeros obtido a partir dos métodos computacionais RHF, DFT (B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE), MP2 e MP4 usando o conjunto de base 6-311++G(d,p).....	64
Tabela 7: Parâmetros estruturais (ângulo de ligação) dos complexos obtido a partir dos métodos computacionais RHF, DFT (B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE), MP2 e MP4 usando o conjunto de base 6-311++G(d,p).....	65
Tabela 8: Parâmetros estruturais (ângulo de ligação) dos complexos obtido a partir dos métodos computacionais RHF, DFT (B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE), MP2 e MP4 usando o conjunto de base 6-311++G(d,p).....	66
Tabela 9: Parâmetros estruturais (ângulo de ligação) dos complexos obtido a partir dos métodos computacionais RHF, DFT (B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE), MP2 e MP4 usando o conjunto de base 6-311++G(d,p).....	67
Tabela 10: Valores de ΔE , ΔE^C , BSSE e ZPVE, para os complexos de hidrogênio R- $C_2H_4N\cdots HF$, obtidos com os métodos RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d, p).	77
Tabela 11: Valores de ΔE , ΔE^C , BSSE e ZPVE, para os complexos de hidrogênio R- $C_2H_4N\cdots HCl$, obtidos com os métodos RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d, p).	78
Tabela 12: Valores de ΔE , ΔE^C , BSSE e ZPVE, para os complexos de hidrogênio R- $C_2H_4N\cdots HCN$, obtidos com os métodos RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d, p).	79
Tabela 13: Valores de ΔQ obtidos após formação dos complexos de hidrogênio R- $C_2H_4N\cdots HF$ aplicando os métodos computacionais RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d, p).	86
Tabela 14: Valores dos incrementos da partição de carga, ΔQ , obtidos após formação dos complexos de hidrogênio R- $C_2H_4N\cdots HF$ aplicando os métodos	

computacionais RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d, p).....	87
Tabela 15: Valores dos incrementos da partição de carga, ΔQ , obtidos após formação dos complexos de hidrogênio $R-C_2H_4N^{\bullet\bullet}HF$ aplicando os métodos computacionais RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d, p).....	88
Tabela 16: Valores da frequência de estiramento harmônica, $\nu_{HX}^{Est.}$, para as moléculas HX obtidas pelos métodos RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 e valores experimentais.	93
Tabela 17: Valores da frequência de estiramento harmônica, ν_{HX} , complexo-HEst., para as moléculas HX nos complexos de hidrogênio $R-C_2H_4N^{\bullet\bullet}HX$ obtidos pelos métodos RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4.....	94
Tabela 18: Valores do incremento na frequência de estiramento HX devido a formação dos complexos de hidrogênio, $\Delta \nu_{HX}^{Est.}$, obtidos pelos métodos RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4.....	95
Tabela 19: Valores da frequência do modo de estiramento da ligação de hidrogênio intermolecular, dos complexos de hidrogênio $R-C_2H_4N^{\bullet\bullet}HX$, aplicando os métodos computacionais RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4.	99
Tabela 20: Valores RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 da densidade eletrônica, $\rho(r)$, no BCP da ligação intermolecular nos complexos de hidrogênio, $R-C_2H_4N^{\bullet\bullet}HX$ (simbolizados aqui como $R-Az^{\bullet\bullet}HX$, sendo $R = -H, -OH$ e $-CH_3$).	104
Tabela 21: Valores RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 do laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2 \rho(r)$, no BCP da ligação intermolecular para os complexos de hidrogênio $R-C_2H_4N^{\bullet\bullet}HX$ (simbolizados aqui como $R-Az^{\bullet\bullet}HX$, sendo $R = -H, -OH$ e $-CH_3$)......	105
Tabela 22: Valores B3LYP, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d,p) para os complexos de hidrogênio $RC_2H_4N^{\bullet\bullet}HF$, aplicando o método dos NBO's a fim de obter o caráter p dos orbitais sigma ligante e antiligante do HF, antes e após a formação da ligação de hidrogênio (σ_{HF} e σ^*_{HF}), assim como, a energia de interação entre orbital antiligante de HF com o orbital que contém o par de elétrons livre (PL) do nitrogênio na aziridina.	114
Tabela 23: Valores B3LYP, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d,p) para os complexos de hidrogênio $RC_2H_4N^{\bullet\bullet}HCl$, aplicando o método dos NBO's a fim de obter o caráter p dos orbitais sigma ligante e antiligante do HCl, antes e após a formação da ligação de hidrogênio (σ_{HCl} e σ^*_{HCl}), assim como, a energia de interação entre orbital antiligante de HCl com o orbital que contém o par de elétrons livre (PL) do nitrogênio na aziridina.	115
Tabela 24: Valores B3LYP, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d,p) para os complexos de hidrogênio $RC_2H_4N^{\bullet\bullet}HCN$, aplicando o método dos NBO's a fim de obter o caráter p dos orbitais sigma ligante e antiligante de HC em HCN, antes e após a formação da ligação de hidrogênio (σ_{HC} em HCN e σ^*_{HC} em HCN), assim como, a	

energia de interação entre orbital antiligante de HC em HCN, com o orbital que contém o par de elétrons livre (PL) do nitrogênio na aziridina.....	116
Tabela 25: Valores de ΔE , ΔE^C , BSSE e ZPVE, para os complexos de hidrogênio R-C ₂ H ₄ N...HF, obtidos com os métodos RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d, p).	131
Tabela 26: Valores de ΔE , ΔE^C , BSSE e ZPVE, para os complexos de hidrogênio R-C ₂ H ₄ N...HCl, obtidos com os métodos RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d, p).	132
Tabela 27: Valores de ΔE , ΔE^C , BSSE e ZPVE, para os complexos de hidrogênio R-C ₂ H ₄ N...HCN, obtidos com os métodos RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d, p).	133
Tabela 28: Valores dos incrementos da partição de carga, ΔQ , obtidos após formação dos complexos de hidrogênio R-C ₂ H ₄ N...HF aplicando os métodos computacionais RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d, p).....	134
Tabela 29: Valores dos incrementos da partição de carga, ΔQ , obtidos após formação dos complexos de hidrogênio R-C ₂ H ₄ N...HCl aplicando os métodos computacionais RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d, p).....	135
Tabela 30: Valores dos incrementos da partição de carga, ΔQ , obtidos após formação dos complexos de hidrogênio R-C ₂ H ₄ N...HCN aplicando os métodos computacionais RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d, p).....	136
Tabela 31: Valores B3LYP, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d,p) para os complexos de hidrogênio RC ₂ H ₄ N...HF, aplicando o método dos NBO's a fim de obter o caráter p dos orbitais sigma ligante e antiligante do HF, antes e após a formação da ligação de hidrogênio (σ_{HF} e σ^*_{HF}) , assim como, a energia de interação entre orbital antiligante de HF com o orbital que contém o par de elétrons livre (PL) do nitrogênio na aziridina.	150
Tabela 32: Valores B3LYP, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d,p) para os complexos de hidrogênio RC ₂ H ₄ N...HCl, aplicando o método dos NBO's a fim de obter o caráter p dos orbitais sigma ligante e antiligante do HCl, antes e após a formação da ligação de hidrogênio (σ_{HCl} e σ^*_{HCl}) , assim como, a energia de interação entre orbital antiligante de HCl com o orbital que contém o par de elétrons livre (PL) do nitrogênio na aziridina.	151
Tabela 33: Valores B3LYP, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d,p) para os complexos de hidrogênio RC ₂ H ₄ N...HCN, aplicando o método dos NBO's a fim de obter o caráter p dos orbitais sigma ligante e antiligante de HC em HCN, antes e após a formação da ligação de hidrogênio ($\sigma_{HC \text{ em HCN}}$ e $\sigma^*_{HC \text{ em HCN}}$) , assim como, a energia de interação entre orbital antiligante de HC em HCN, com o orbital que contém o par de elétrons livre (PL) do nitrogênio na aziridina.....	152

LISTA DE ABREVIATURA

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry;

PEI - Polietilenoiminas;

ADN - Ácido desoxirribonucleico;

ABO - Aproximação Born-Oppenheimer

RHF - Hartree-Fock;

CI - Configurations Interations

MP2 - Second-order Möller-Plesset Perturbation Theory;

MP4 - Fourth-order Möller-Plesset Perturbation Theory;

DFT - Density-Functional Theory;

KS - Kohn-Sham;

STO - Slate Type Orbitals;

GTO – Gaussian Type Orbitals;

QTAIM - Quantum Theory of Atoms in Molecules;

BCP - Bond Critical Point;

IL - Interatomic Lines;

BP - Bond Path;

NBO - Natural Bond Orbital;

NAOs - Natural Atomic Orbitals;

NHOs - Natural Hybrid Orbitals

NILMOs - Natural Localized Molecular Orbitals

TB -Through Bond;

TS -Through Space;

LP - Lone Pair;

CR - Core;

RY – Rydberg;

Az- Aziridina

BSSE – Basis Set Superposition Error;

ZPVE – Zero Point Vibrational Energy;

Mull – Mülliken;

IR – Infra-red

THz – Terahertz;

LUMO - Lowest Unoccupied Molecular Orbital;

HOMO - Highest Occupied Molecular Orbital

cc-pVTZ - Correlation Consistente Polarized Valence Triple-Zeta.

1 INTRODUÇÃO

Este trabalho enfoca um estudo teórico de propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e topológicas dos complexos de hidrogênio ($R-C_2H_4N \cdots HX$) formados entre os ácidos monopróticos HX ($X = F, Cl$ e CN) e os seguintes heterocíclicos: *aziridina* (C_2H_5N), *metil-aziridina* ($H_3C-C_2H_4N$) e *hidroxi-aziridina* ($HO-C_2H_4N$).

A variação dos substituintes nos heterocíclicos consiste na investigação do efeito indutivo nas propriedades dos complexos de hidrogênio. Embora os efeitos dos substituintes sejam usados para explicar diversos fenômenos na Química, apenas o efeito indutivo é onipresente. A IUPAC (do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*, homepage: <http://www.iupac.org>) define o efeito indutivo como “o efeito da transmissão de carga entre átomos de uma cadeia por indução eletrostática”^[1].

A ideia principal do presente trabalho consiste em analisar a presença dos substituintes de características opostas, $R = -OH$ e $-CH_3$, grupos elétron-receptor e elétron-doador, respectivamente, na ligação de hidrogênio intermolecular. Aparentemente simples, o efeito indutivo é sempre complicado por um mecanismo de competição: o efeito do campo que é definido pela transmissão de cargas através do espaço e não pelas ligações^[1].

1.1 Heterocíclicos de Três Membros

Os compostos heterocíclicos de três membros correspondem a estruturas orgânicas que possuem um átomo diferente do carbono no anel, sendo os heteroátomos mais comuns: o oxigênio, o enxofre e o nitrogênio^[2]. Esses heteroátomos correspondem a uma região de elevada reatividade no anel de três membros. Aliado a esse efeito, os anéis de três membros apresentam grande tensão anelar, possuindo ângulos de ligação menores do que os ângulos das ligações do carbono sp^3 . Entre os heterocíclicos de três membros se destacam as aziridinas (etilenoiminas) por serem consideradas aza-análogos dos epóxidos, mas, sobretudo, por apresentarem propriedades químicas e biológicas bastante peculiares^[3-5].

A primeira aziridina (etilenoiminas) foi obtida por Gabriel em 1888, embora a sua estrutura como um composto cíclico só foi reconhecida por Marwald em 1900^[6].

A aziridina é um líquido incolor com odor amoniacal forte, solúvel em água e com temperatura de ebulição de 56 °C.

O núcleo aziridínico está presente em algumas estruturas importantes de substâncias de ocorrência natural e, as aziridinas mais simples, como etilenoimina e propilenoimina estão sendo utilizadas como monômeros na preparação de polietilenoiminas (PEI) e co-polímeros com vasta aplicação industrial^[7,8]. A aziridina por ser extremamente versáteis em sínteses é empregada como blocos de construção na preparação de fármacos, substâncias bioativas e produtos naturais, como: benzodiazepinas, penicilinas e alcaloides ^[9,10].

A etilenoimina pura e anidra é relativamente estável, mas, pode ser polimerizada em presença mínima de água e de forma rápida e explosiva na presença de ácidos. Sua polimerização é dita linear e está ilustrada na Figura 1.

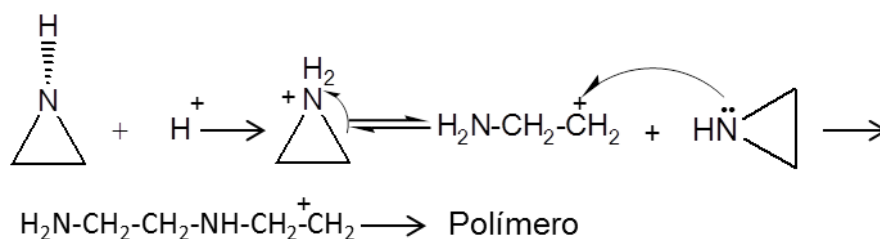


Figura 1: Reação de polimerização da aziridina.

Evidências cinéticas, entre outras, mostram que o ataque nucleofílico ocorre geralmente no cátion com a abertura do anel, em vez do correspondente íon carbânion. Em condições adequadas, a solução aquosa de ácido clorídrico abre o anel da aziridina para formar cloreto de 2-cloro-etilenoimina, semelhante às reações da oxirana e tirana ^[6].

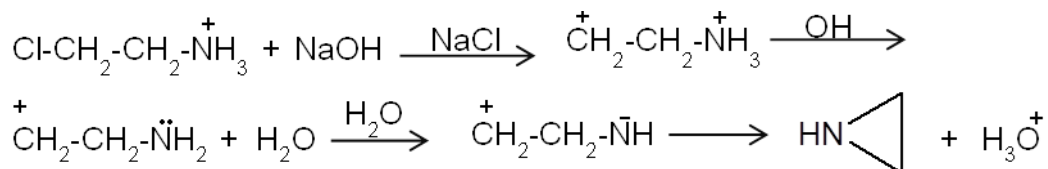


Figura 2: Reação de ciclização do anel aziridínico.

O cloroetilenoimina na presença de hidróxido de sódio desloca o equilíbrio da reação para formar a aziridina. Estudos que enfocam a cinética dessa reação química mostram que, a abertura do anel aziridínico na presença do ácido clorídrico acontece

de acordo com uma reação de segunda ordem e, a ciclização do anel na presença do hidróxido de sódio segue uma cinética de primeira ordem com deslocamento do halogênio no processo S_N2 . As constantes de velocidade para ambas as reações são extremamente influenciadas pela presença dos substituintes [6].

1.2 Ligação de Hidrogênio

Algumas propriedades de compostos de elementos que pertencem ao mesmo grupo da tabela periódica podem ser comparadas nas semelhanças e diferenças. A presença da ligação de hidrogênio exerce efeitos acentuados nessas propriedades físicas tais como pontos de fusão, pontos de ebulição e nas entalpias de vaporização e sublimação [11]. Abaixo na Figura 3 estão apresentados os pontos de ebulição dos hidretos.

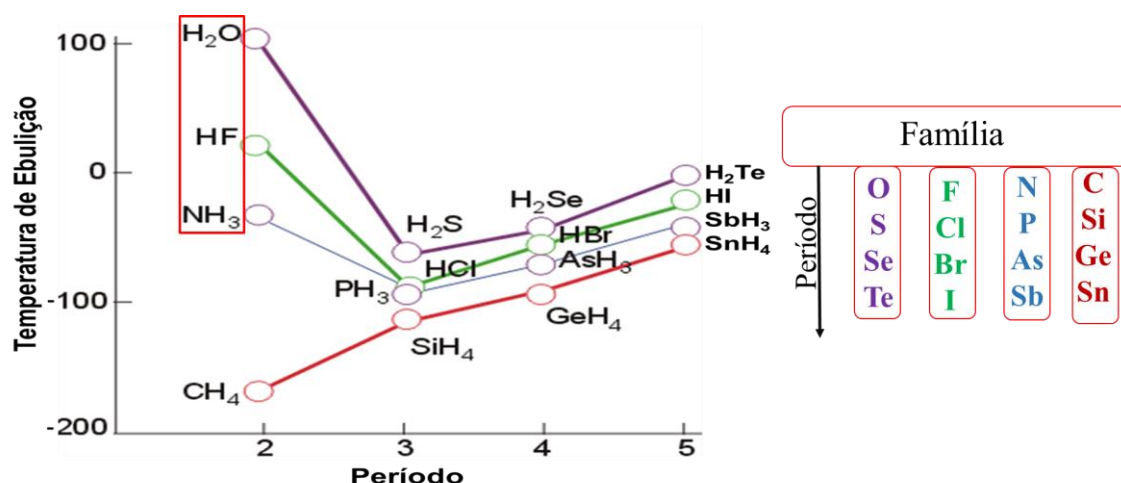


Figura 3: Ponto de ebulição dos hidretos.

De certo modo, os pontos de ebulição presentes em uma série de compostos correlacionados tendem a aumentar à medida que os átomos ficam mais volumosos pela presença das forças dispersas. Por extrapolação, os valores dos pontos de ebulição em H_2Te , H_2Se e H_2S serviriam para prever o ponto de ebulição da água em torno de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, quando, na realidade é de $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na ausência da ligação de hidrogênio a água entraria em ebulição em uma temperatura $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ menor do que o valor real. De maneira semelhante, os pontos de ebulição da amônia e do ácido fluorídrico, que apresentam ligação de hidrogênio, fenômeno que não ocorre nos

demais elementos do grupo IV os pontos de ebulição dos hidretos aumentam gradativamente.

Em 2011 a IUPAC^[12] reuniu alguns pesquisadores para estabelecer critérios para caracterizar a formação da ligação de hidrogênio, definindo esse fenômeno como se segue: “A *ligação de hidrogênio* é uma *interação atrativa entre o átomo de hidrogênio presente na molécula HX ou em um fragmento molecular onde X é mais eletronegativo que H, com um átomo ou grupo de átomos na mesma molécula ou em moléculas diferente, em que exista evidência na formação da ligação*”.

Uma ligação de hidrogênio é escrita como $X-H\cdots Y-Z$, onde os três pontos denotam a ligação de hidrogênio, X-H representa a espécie doadora de próton e Y-Z a espécie receptora de próton. A espécie receptora de próton pode ser um átomo ou um ânion Y^- , um fragmento ou uma molécula Y-Z ^[13]. A ligação de hidrogênio intermolecular ocorre quando o grupo doador de próton em HX se associa a um grupo receptor de próton em Y-Z, sendo a estrutura resultante denominada de “complexo de hidrogênio”, $X-H\cdots Y-Z$.

Quando os dois átomos X e Y apresentam a mesma força receptora de prótons, de modo que a posição do próton é intermediária entre X e Y, as ligações de hidrogênio são consideradas simétricas ou centradas. A ligação de hidrogênio simétrica ocorre quando as cargas formais são ímpares, do tipo $(XHY)^-$, lembrando que X e Y são os mesmos átomos. Abaixo na Figura 4 é ilustrado um exemplo de ligação de hidrogênio simétrica entre as moléculas de HF.

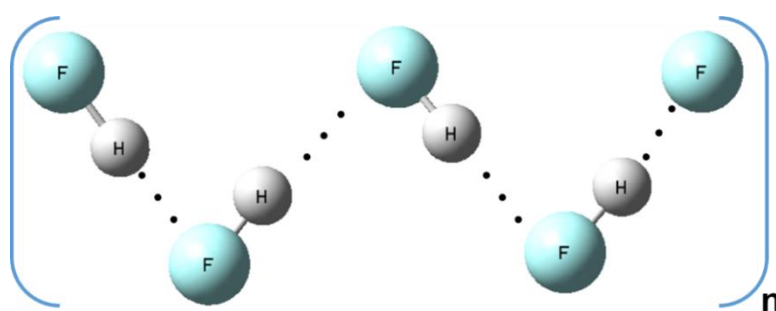


Figura 4: Ligação de hidrogênio simétrica entre as moléculas de HF.

As evidências da formação da ligação de hidrogênio podem ser experimentais e teóricas, sendo preferencial que ambas se complementem. No artigo publicado pela IUPAC^[13], foram elaboradas uma série de critérios que satisfaçam uma maior

confiabilidade na elucidação da formação de uma ligação de hidrogênio. Dentre esses critérios podem ser destacados:

- ✓ As forças envolvidas na formação da ligação de hidrogênio são de origem eletrônica, sem esquecer o fenômeno da transferência de carga entre as espécies receptora e doadora de próton;
- ✓ Os átomos X e H estão ligados por uma ligação covalente polarizada e a força da ligação de hidrogênio é maior quanto mais eletronegativo for X;
- ✓ Os ângulos entre $X-H\cdots Y$ são normalmente lineares (180°) e, quanto mais próximo de 180° e quanto menor a distância $H\cdots Y$, mais forte é a ligação de hidrogênio;
- ✓ Quando ocorre a formação da ligação de hidrogênio é observado uma variação do comprimento da ligação HX. Se o comprimento da ligação HX aumenta, ocorre um deslocamento do modo de estiramento HX para regiões de menores valores de frequência no espectro infravermelho (efeito *Red Shift*), por outro lado, se o comprimento da ligação HX diminui, ocorre um deslocamento do modo de estiramento HX para regiões de maiores valores de frequência no espectro infravermelho (*Blue Shift*);
- ✓ A estimativa de transferência de carga da ligação de hidrogênio mostra uma energia de interação que se relaciona bem com o grau de transferência de carga entre o doador e o receptor de prótons.
- ✓ A energia de formação de Gibbs para a ligação de hidrogênio deve ser maior que a energia térmica do sistema formado por ligação de hidrogênio, para ser detectado experimentalmente;
- ✓ A análise topológica da densidade eletrônica em sistemas formados por ligação de hidrogênio normalmente apresenta um ponto crítico de ligação (3, -1) situado entre os átomos H e Y.

A energia da ligação de hidrogênio também é um critério para caracterizar a sua força de interação, no entanto, alguns autores como Pimentel e McClellan^[14] são cautelosos e não especificam um limite de energia. Os livros publicados por Desiraju e Steiner^[15] e Jeffrey^[16] recomendaram um limite para a energia de ligação de hidrogênio forte entre $63 - 167 \text{ kJ mol}^{-1}$, média entre $17 - 63 \text{ kJ mol}^{-1}$ e fraca para valores menores que 17 kJ mol^{-1} .

As ligações de hidrogênio podem ser do tipo intramolecular ou intermolecular.

a) *Ligação de hidrogênio intramolecular*: ocorre quando a configuração espacial é favorável entre um grupo doador e um grupo receptor presente em uma mesma molécula. A energia da ligação de hidrogênio intermolecular é normalmente obtida pela diferença de estabilidade entre as conformações aberta e fechada da molécula. Na conformação aberta considera-se ausente a ligação de hidrogênio ou qualquer tipo de atração, seja repulsiva ou atrativa com outros grupos. No caso inverso se trata da conformação fechada, possibilitando a formação da ligação de hidrogênio ^[17]. Na Figura 5 são ilustradas as estruturas fechada e aberta do 4-hidroxi-3-penten-2-ona, evidenciando a ligação de hidrogênio intramolecular na estrutura (a).

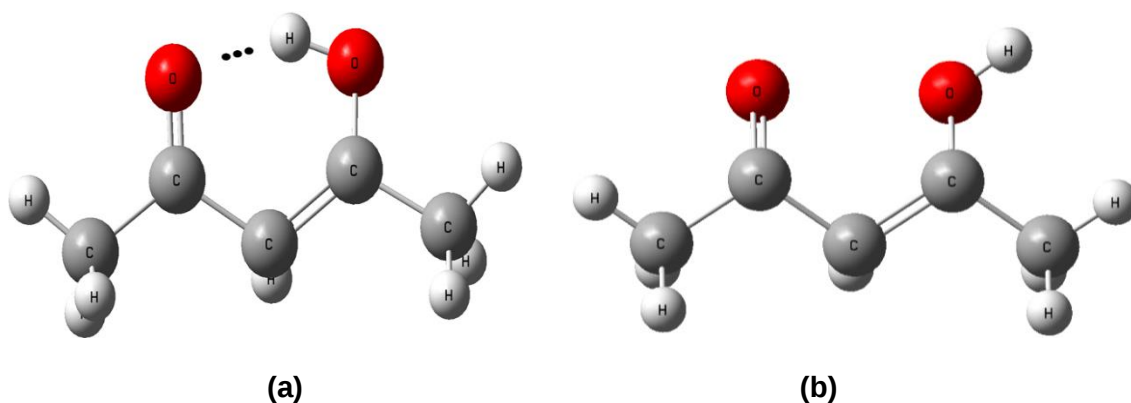


Figura 5: Conformação (a) fechada e (b) aberta do 4-hidroxi-3-penten-2-ona.

A energia da ligação de hidrogênio intramolecular podem ser calculada pela diferença de energia entre as conformações fechada e aberta, como mostra a equação 1:

$$\Delta E = E_{fechada} - E_{aberta} \quad (1)$$

b) *Ligação de hidrogênio intermolecular*: Envolve um grupo doador e um grupo receptor de próton entre moléculas iguais ou diferentes. A energia da ligação de hidrogênio intermolecular pode ser calculada pela diferença de energia entre o complexo de hidrogênio (X-H...Y-Z) e a soma das energias das moléculas livres (monômeros), como mostra a equação 2:

$$\Delta E = E_{\text{complexo de hidrogênio}} - \sum E_{\text{monômeros}} \quad (2)$$

ou

$$\Delta E = E_{X-H \cdots Y-Z} - (E_{X-H} + E_{Y-Z}) \quad (2)$$

As ligações de hidrogênio intermoleculares podem ser divididas em duas classes:

i) **USUAIS:** ocorre entre moléculas que contêm átomos eletronegativos com pares de elétrons não compartilhados, por exemplo, F, O, N, S, P, ..., proporcionando uma interação com o orbital molecular sigma antiligante do átomo de hidrogênio deficiente de elétrons. Esse fenômeno não pode ser limitado apenas aos átomos eletronegativos citados ^[18]. Nas Figuras 6, 7, 8, 9 e 10 são ilustrados alguns exemplos de complexos de hidrogênio usuais.

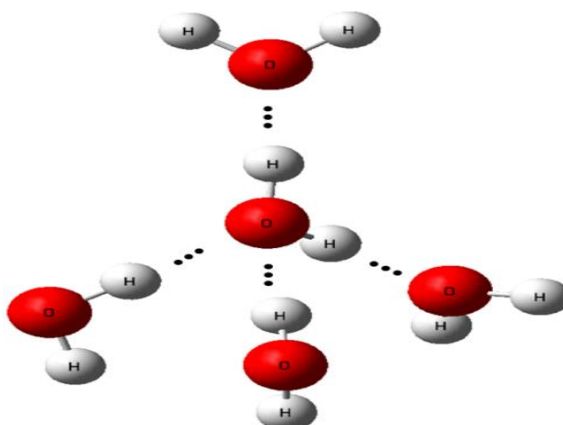


Figura 6: Ligações de hidrogênio nas moléculas da água.

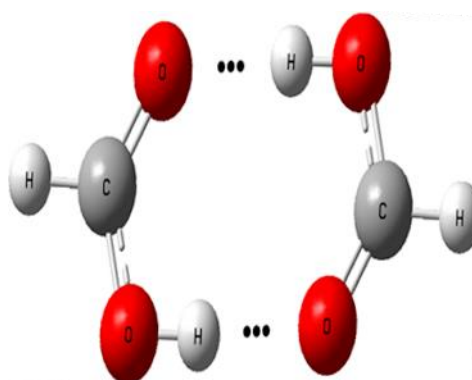


Figura 7 Ligação de hidrogênio entre moléculas do ácido metanóico

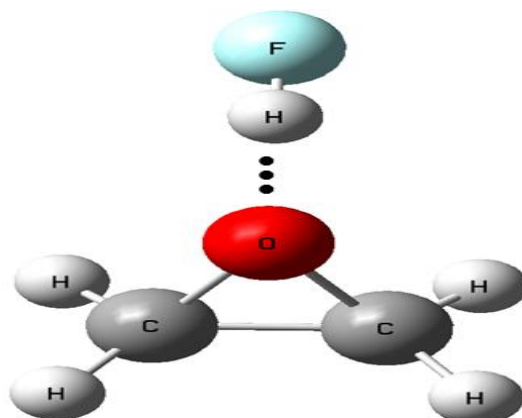


Figura 8: Ligação de hidrogênio entre a molécula de oxirana e o ácido fluorídrico.

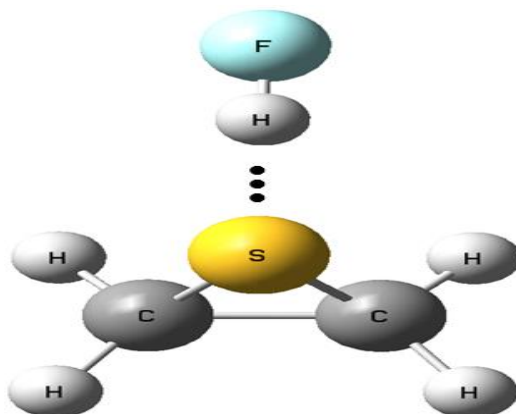


Figura 9: Ligação de hidrogênio entre a molécula de tirana e o ácido fluorídrico.

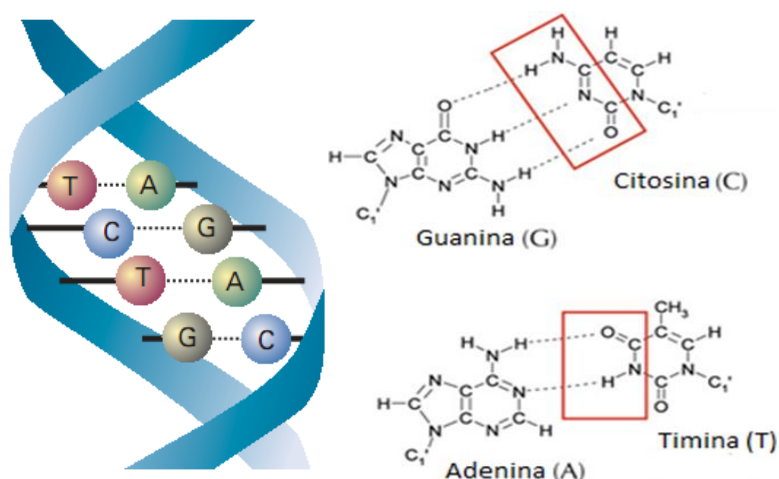


Figura 10: Ligação de hidrogênio presente entre as bases nitrogenadas no DNA ^[19].

ii) NÃO USUAIS: Acontece entre moléculas que contêm átomos de hidrogênio deficiente de elétrons (ligados a elementos eletronegativos) e regiões de densidade eletrônica do tipo π (localizadas ou não) e pseudo- π (por exemplo, as ligações C-C no

ciclopropano). Nas Figuras 11, 12, 13 e 14 são ilustrados alguns exemplos de complexos de hidrogênio não usuais. Lembrando que o ácido doador de próton poderia ser outro elemento com eletronegativo inferior ao do átomo de flúor (F).

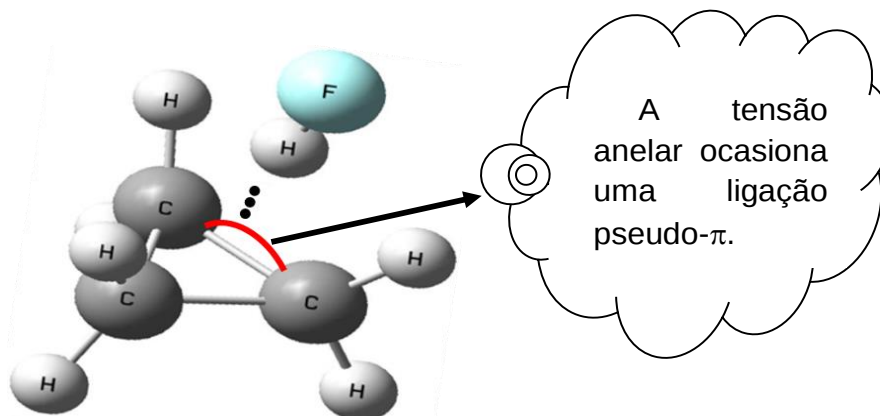


Figura 11: Ligação de hidrogênio entre o HF e a ligação pseudo- π do ciclopropano.

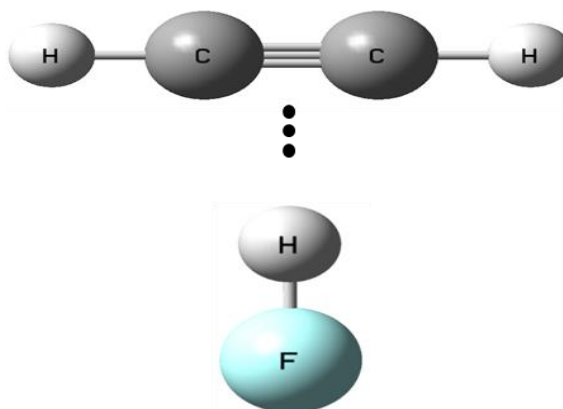


Figura 12: Ligação de hidrogênio entre o HF e elétrons π do etino.

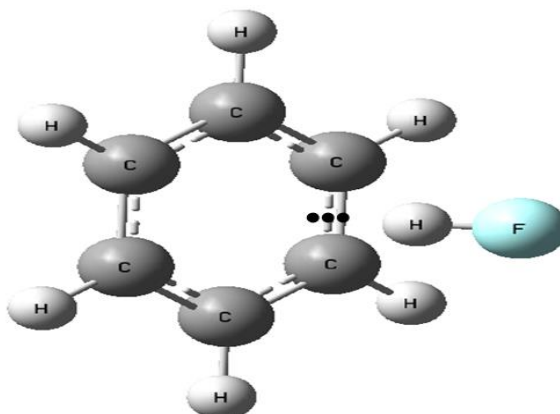


Figura 13: Ligação de hidrogênio entre o HF e os elétrons π deslocalizados do benzeno.

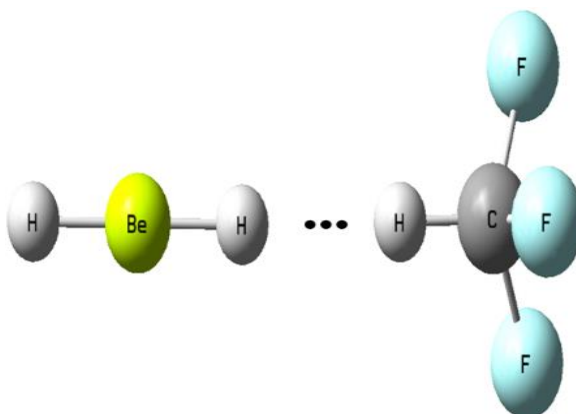


Figura 14: Ligação de di-hidrogênio entre o hidrogênio do hidreto de berílio e o hidrogênio do trifluorometano.

Este trabalho trata do estudo teórico da ligação de hidrogênio intermolecular usual entre os heretocíclicos substituídos da aziridina e os ácidos monopróticos HX, como é mostrado na Figura 15. É importante destacar que as reações de complexação foram efetuadas em fase gasosa com o objetivo de observar a influência do efeito dos substituintes nos complexos de hidrogênio. Realizando os cálculos em fase gasosa consideram-se as moléculas isoladas com íons não solvatados e a energia do sistema não sendo afetada por interação com o solvente como acontecem em solução ^[20].

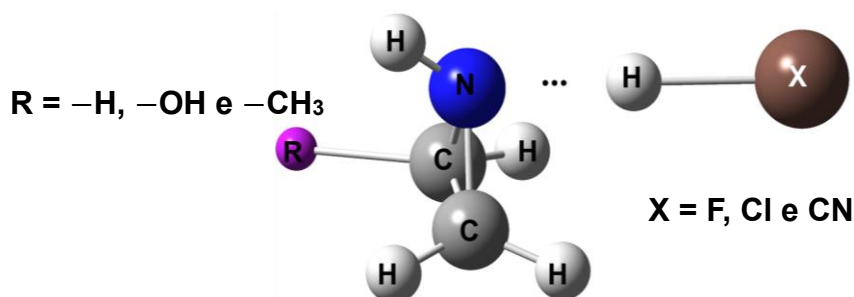


Figura 15: Ligação de hidrogênio usual entre a aziridina substituída e os ácidos monopróticos HX.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Realizar um estudo teórico computacional, utilizando níveis de cálculo RHF, DFT (B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE), MP2 e MP4 a fim de elucidar e observar tendências sistemáticas de propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e topológicas de sistemas formados por ligação de hidrogênio entre aziridinas substituídas $R-C_2H_4N$ ($R = H, -OH$ e $-CH_3$) e ácidos monopróticos HX ($X = F, Cl$ e CN) dando origem aos complexos de hidrogênio $R-C_2H_4N \cdots HX$.

2.2 Objetivos Específicos

- ❖ Determinar a estrutura de mínimo global na barreira rotacional das aziridinas substituídas ($R = -OH$ e $-CH_3$) e em seguida otimizar a geometria de todas as moléculas sob estudo, HF, HCl, HCN, C_2H_5N , $HO-C_2H_4N$, $H_3C-C_2H_4N$, $C_2H_5N \cdots HX$, $HO-C_2H_4N \cdots HX$ e $H_3C-C_2H_4N \cdots HX$;
- ❖ Obter os espectros vibracionais harmônicos dos monômeros e dos complexos de hidrogênio;
- ❖ Analisar as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais de todas as estruturas antes e após a formação da ligação de hidrogênio empregando sete níveis de cálculo (RHF, DFT (B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE), MP2 e MP4) a fim de destacar as principais mudanças nessas propriedades;
- ❖ Avaliar a mudança nos valores de comprimento de ligação H-X (HF, HCl e HC em HCN) e $R-C_2H_4N$ (a saber: C_1-C_2 , C_1-N , C_2-N , $N-H$ e C_2-R , além dos ângulos A_1 , A_2 , A_3 e A_4), devido à formação do complexo de hidrogênio, dando destaque para o comprimento de ligação dos ácidos monopróticos, diretamente envolvidos na interação intermolecular (os comprimentos de ligação podem ser visualizados nas Figuras 24 a 33 do tópico de propriedades estruturais);
- ❖ Avaliar a influência da força do ácido monoprótico e do substituinte R na aziridina sobre as propriedades de interesse dos complexos da ligação de hidrogênio;
- ❖ Determinar a energia da ligação de hidrogênio corrigida, ΔE^C , considerando o erro de superposição do conjunto de base, BSSE, e a energia vibracional do ponto zero, ZPVE;

- ❖ Investigar os efeitos *red shift* ou *blue shift* para os principais modos normais de vibração, dando ênfase ao modo de estiramento da ligação HX, ν_{H-X} ;
- ❖ Destacar os novos modos normais de vibração, enfocando o estiramento da ligação de hidrogênio, $\nu_{N\cdots HX}$;
- ❖ Observar as mudanças das cargas de Mulliken, NBO e AIM (Δq_N) após a formação da ligação de hidrogênio usual.
- ❖ Aplicar o formalismo da QTAIM para avaliar os valores de densidade eletrônica e do Laplaciano da densidade eletrônica em dois pontos crítico de ligação: ponto crítico da ligação de hidrogênio e ponto crítico da ligação HX;
- ❖ Averiguar se há correlação entre o ponto crítico de ligação intermolecular e o ponto crítico da ligação HX com os valores da energia intermolecular corrigida (ΔE^C);
- ❖ Aplicar o método de NBO para avaliar os orbitais envolvidos na formação da ligação intermolecular e a energia envolvida nesse fenômeno.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Equação de Schrödinger

A mecânica quântica permite determinar os estados quânticos permitidos e suas correspondentes energias. Quando estamos interessados em descrever sistemas multieletrônicos recorremos aos princípios da mecânica quântica. Seu desenvolvimento teve início no primeiro terço do século XX a partir de contribuições de diversos pesquisadores, destacando-se: Planck, Einstein, Dirac, Heisenberg, Schrödinger, Bohr e Born-Oppenheimer, Slater. O ponto de partida para descrever a função de onda de um sistema multieletrônico está na aplicação da equação de Schrödinger, sendo sua forma geral conforme a equação 3:

$$\hat{H} \psi(\vec{r}, t) = E \psi(\vec{r}, t) \quad (3)$$

Onde, Ψ é a função de onda do sistema multieletrônico, $\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano e E corresponde a energia total do sistema. A função de onda pode ser escrita como o produto entre uma função espacial e uma função de onda dependente do tempo. A equação de Schrödinger independente do tempo pode ser escrita como mostra à equação (4):

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (4)$$

O operador Hamiltoniano ($\hat{H}$) corresponde à soma dos operadores energia cinética e energia potencial e pode ser expresso pela equação 5:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (5)$$

Resolver a equação de Schrödinger (eq. 4) implica encontrar a função de onda Ψ que contém todas as informações necessárias para o estudo das propriedades do sistema. No entanto, quando se trata de sistemas multi-eletrônicos, a equação de Schrödinger necessita de métodos aproximados que possibilitem uma maior flexibilidade matemática para a descrição dos sistemas.

3.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) é uma divisão do hamiltoniano do sistema, usado para desacoplar o movimento eletrônico do nuclear. Seu princípio vem do fato de que os prótons são muito mais pesados que os elétrons ($m_N \gg m_e$), como consequência, a velocidade com que os elétrons se movimentam quando comparados ao núcleo é altamente superior [21]. Quando os núcleos se movimentam, os elétrons se rearranjam "instantaneamente", fato que permite certas aproximações, porém, ao considerar os núcleos fixos durante o movimento eletrônico tem-se a equação do autovalor eletrônica, onde a energia cinética dos núcleos é negligenciável e a energia potencial de repulsão nuclear é constante [22,23].

Dessa forma podemos escrever o Hamiltoniano do sistema total (em unidades atômicas) e em seguida separá-los como:

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{h^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{h^2}{2m_N} \nabla_A^2 - \sum_i \sum_A \frac{e^2 Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A<B} \frac{e^2 Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (6)$$

ou

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}$$

Onde $\hat{T}_e$ corresponde o operador da energia cinética dos elétrons, $\hat{T}_N$ operador energia cinética dos núcleos, $\hat{V}_{Ne}$ é o operador energia potencial de atração elétron-núcleo, $\hat{V}_{ee}$ operador energia potencial de repulsão elétron-elétron e $\hat{V}_{NN}$ o operador energia potencial de repulsão núcleo-núcleo. Z_A Corresponde a carga nuclear, r_{iA} é a distância elétron-núcleo e r_{ij} é distancia elétron-elétron.

A aproximação de Born-Oppenheimer permite escrever a função de onda total de duas maneiras:

$$\psi(r_i, r_A) = \psi_e(r_i; \{r_A\}) X_N(r_A) \quad (7)$$

Em que $\psi(r_i, r_A)$ corresponde à parte eletrônica da função de onda que descreve o movimento eletrônico dependente explicitamente das coordenadas eletrônicas, r_i , e, parametricamente, das coordenadas nucleares, r_A . Diante dessa aproximação, podemos considerar dois aspectos importantes a respeito do operador Hamiltoniano:

- (i) a energia cinética do núcleo ($\hat{T}_N$) pode ser desprezada;
- (ii) A energia potencial de repulsão núcleo-núcleo ($\hat{V}_{NN}$) pode ser considerada constante.

Dessa forma os termos ($\hat{T}_N$) e ($\hat{V}_{NN}$) podem ser removidos do operador Hamiltoniano total (Eq. 6), restando apenas o operador Hamiltoniano eletrônico como mostra a expressão 8:

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (8)$$

Com essa aproximação a equação de Schrödinger eletrônico independente do tempo pode ser escrita como:

$$\hat{H}_e \psi_e(r_i; \{r_A\}) = E_e \psi_e(r_i; \{r_A\}) \quad (9)$$

E_e Corresponde à energia eletrônica do sistema e depende parametricamente das coordenadas nucleares, $E_e \equiv E_e(\{r_A\})$. Considerando a energia potencial de interação núcleo-núcleo (V_{NN}) constante e adicionando esse valor ao operador Hamiltoniano eletrônico, teremos a energia total do sistema (E_T) sem alterar a autofunção, assim podemos escrever:

$$E_T(\{r_A\}) = E_e(\{r_A\}) + \hat{V}_{NN} = E_e(\{r_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{1}{r_{AB}} \quad (10)$$

A aproximação de Born-Oppenheimer possibilita resolver a equação de Schrödinger para o movimento eletrônico ao considerar os núcleos fixos de uma molécula. Analogamente, a equação de Schrödinger também pode ser resolvida para o movimento nuclear ao considerar a influência eletrônica como um potencial dependente da posição dos núcleos. Dessa forma, o Hamiltoniano nuclear pode ser escrito como:

$$H_N = \hat{T}_N + (E_e + \hat{V}_{NN}) = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_T(\{r_A\}) \quad (11)$$

A equação de Schrödinger nuclear pode ser encontrada por:

$$H_N \phi_N(r_A) = E_N \phi_N(r_A) \quad (12)$$

A solução da equação (12) descreve a vibração, a rotação e a translação da molécula e, $E_N \equiv E$ representa a aproximação de Born-Oppenheimer para a energia total (eq. 10), que inclui as energias eletrônica, vibracional, rotacional e translacional. Por sua vez, a função $E_e(\{r_A\})$ corresponde à superfície da energia potencial a partir do movimento nuclear.

3.3 Aproximações de Hartree e Hartree-Fock

Uma condição viável na resolução da equação de Schrödinger consiste em aplicar o conceito de orbitais moleculares, uma aproximação baseada no modelo de partículas independentes ou, ainda, uma aproximação de Hartree na qual uma função de onda total é aproximada pelo produto de orbitais moleculares ortogonais.

Essa aproximação assume que os elétrons do sistema molecular se movem de forma independente, estando sujeitos a um campo médio formado por outros $n - 1$ elétrons^[22]. A função de onda de Hartree para um sistema de n elétrons é dado pela equação 13:

$$\Psi(1, 2, 3, \dots, n) = \phi_1(1) \phi_2(2) \phi_3(3) \dots \phi_n(n) \quad (13)$$

A resolução da função de Hartree descreve soluções numéricas satisfatórias, entretanto, o problema dessa aproximação é não considerar dois aspectos importantes, tais como: a antisimetria das funções de onda e a indistinguibilidade dos elétrons. Assim, o produto da equação (13) não condiz com o princípio da exclusão de Pauli (antisimetria). Essa observação está ausente na equação (13) e a função assimétrica proposta por Fock tem a seguinte forma:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (14)$$

Sendo $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ a constante de normalização da função de onda e N é o número total de elétrons preenchendo N *spin*-orbitais. Essa função foi proposta por Slater através dos “determinantes de Slater”. Genericamente, ao trocar a coordenada entre dois elétrons

implica na troca de duas linhas do determinante, isto resultada na troca do sinal da função de onda, o que satisfaz o princípio de Pauli (anti-simetria).

3.4 Correlação Eletrônica

O ajuste do movimento eletrônico para as posições instantâneas de todos os elétrons em um sistema molecular faz com que os elétrons tenham a tendência de correlacionar seu movimento, se mantendo o mais distante possível em função das restrições impostas tanto pelo princípio da exclusão de Pauli como as repulsões eletrostáticas (correlação coulômbica). (*Glossary of Terms Used in Theoretical Organic Chemistry, IUPAC Recommendations 1999*) [24].

O método de Hartree-Fock, embora apresente algumas limitações, é fundamental no desenvolvimento da Química Quântica. Suas aproximações se baseiam nas seguintes premissas:

- i) Aplicação do determinante de Slater como uma função de onda aproximada;
- ii) O uso do método variacional na obtenção de uma função de onda total que minimize a energia total;
- iii) A substituição da repulsão elétron-elétron por um campo médio ($N - 1$).

No método Hartree-Fock cada elétron é representado por uma função de onda dependente somente das coordenadas referentes a cada elétron (aproximação dos orbitais). Nessa aproximação cada elétron está sujeito a um potencial auto-consistente e suas interações com outros elétrons está baseada em uma média. Dessa forma, mesmo com o melhor determinante de Slater, o método Hartree-Fock não consegue obter uma pequena parte da energia total do sistema.

A aproximação introduzida por Hartree trata os elétrons como funções de onda independentes e possui consequências energéticas que são negligenciadas. Essa energia negligenciada no cálculo Hartree-fock é denominada “energia de correlação eletrônica” e, formalmente, sua correlação é definida pela equação (15):

$$E_{\text{(corr)}} = E_{\text{(exata)}} - E_{\text{(RHF)}} \quad (15)$$

A energia de correlação é normalmente pequena quando comparada a energia total do sistema, sendo essencial para a descrição dos processos eletrônicos e a sua exclusão leva a resultados que podem não ser condizentes com a realidade [25].

Empregar cálculos “*ab initio*” capazes de correlacionar à energia de um sistema é um desafio, sua obtenção sistemática é uma forma mais viável nos processos físico-químicos.

Há vários métodos que determinam a energia de correlação e são geralmente conhecidos como métodos pós-Hartree-Fock. Entre esses métodos podemos citar: Interações de Configurações (*Configurations interactions*-CI) e Teoria de Perturbação de Møller-Plesset (*Perturbation Theory of Moller-Plesset* - MPPT).

3.5 Teoria do Funcional de Densidade

A teoria do funcional da densidade foi desenvolvida por Hohenberg e Kohn (1964), sua proposta é obter as propriedades do estado fundamental das moléculas sem aplicar a função de onda multieletrônica^[26]. Esse método utiliza a densidade eletrônica como variável fundamental e se enquadra em uma classe de métodos de cálculos de estrutura eletrônica com elevada potencialidade, contemplando a descrição de estrutura eletrônica de sólidos, moléculas e importantes conceitos, tais como: potencial químico, eletronegatividade, a teoria dos orbitais moleculares de fronteira, maciez e dureza de ácidos e bases, etc ^[24,27].

Para estabelecer a dependência da densidade com a energia foi desenvolvidos por Hohenberg-Kohn dois teoremas fundamentais.

i) 1º Teorema: Estabelece uma relação unívoca entre todas as energias, incluindo a energia total e a densidade, a energia corresponde um funcional da densidade eletrônica: $E = E[\rho(\vec{r}, x)]$

i) 2º Teorema : Estabelece uma semelhança com a teoria dos orbitais moleculares para a função de onda, o funcional da densidade eletrônica obedece o formalismo do princípio variacional, assim para uma densidade eletrônica aproximada $\rho'(\vec{r}, x)$ obtida pela integração sobre o número total de elétrons, $(\int \rho'(\vec{r}, x) d\vec{r} = N)$, sendo que, a energia dada pela densidade é sempre maior ou igual à energia obtida pelo funcional de densidade exato: $E_0[\rho'(\vec{r}, x)] \geq E_0[\rho(\vec{r}, x)]$, onde x significa um conjunto de configurações nucleares, uma vez que, a densidade eletrônica na região de núcleo tende a zero.

A equação geral de Kohn-Sham (KS) para a energia eletrônica do estado fundamental obtida pela DFT pode ser escrita conforme a equação (16):

$$E[\rho(\vec{r}, x)] = \int \hat{V}^{ext} d\vec{r} + F[\rho(\vec{r}, x)] \quad (16)$$

$\hat{V}^{ext}$ Corresponde ao potencial externo e $F[\rho(\vec{r}, x)]$ é o funcional da densidade que independem do potencial externo. Os termos ($\hat{V}^{ext}$ e $F[\rho(\vec{r}, x)]$) compreende a parte desafiadora do formalismo da DFT, o potencial externo precisa ser calculado e a representação analítica para o funcional $F[\rho(\vec{r}, x)]$ ainda é um termo desconhecido.

A partir da densidade determina-se o potencial externo, posteriormente, definir o Hamiltoniano e, subsequentemente, sua função de onda. O formalismo da DFT não é simples e chega a ser comparado ao formalismo dos orbitais moleculares para sistemas multi-eletrônicos. A vantagem associada ao seu sucesso vem da proposta de Kohn-Sham que calculou o funcional da energia cinética baseada no mesmo formalismo do método Hartree-Fock (o conceito de partículas independentes). Em semelhança por volta 95% da energia exata é incluída na energia total do sistema, sendo a energia de correlação eletrônica considerada nos termos da DFT como sendo a energia de troca e correlação. A equação (17) representa a expressão geral da energia:

$$E_{DFT}[\rho(\vec{r}, x)] = T[\rho(\vec{r}, x)] + V_{Ne}[\rho(\vec{r}, x)] + V_{ee}[\rho(\vec{r}, x)] + V_{xc}[\rho(\vec{r}, x)] \quad (17)$$

$T[\rho(\vec{r}, x)] \rightarrow$ Funcional da energia cinética dos elétrons;

$V_{Ne}[\rho(\vec{r}, x)] \rightarrow$ Funcional da energia potencial de atração elétron-núcleo;

$V_{ee}[\rho(\vec{r}, x)] \rightarrow$ funcional da energia potencial de repulsão elétron-elétron;

$V_{xc}[\rho(\vec{r}, x)] \rightarrow$ Corresponde ao potencial de troca e correlação.

Os três primeiros termos da equação (17) são obtidos classicamente e o potencial de troca e correlação é definido no formalismo de Kohn-Sham com a derivada do funcional da energia de troca e correlação, como mostra a equação 18:

$$V_{xc}[\rho(\vec{r}, x)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r}, x)]}{\partial \rho(\vec{r}, x)} \quad (18)$$

Um problema encontrado no DFT é obter uma representação adequada para o potencial de troca e correlação. Há uma enorme variedade de métodos e técnicas para a apresentação aproximada deste termo, no entanto o mais empregado é o método de Slater [28]. Quando se conhece o termo de troca e correlação a energia obtida é semelhante ao método Hartree-Fock, os coeficientes de um conjunto de orbitais ortogonais (orbitais de Kohn-Sham) são otimizados para minimizar a energia total.

Os orbitais a princípio não são conhecidos e podem ser determinados numericamente ou expandidos em um conjunto de funções de base, de maneira semelhante ao formalismo do método Hartree-Fock. É importante mencionar que os orbitais de KS não possuem o mesmo significado que os orbitais provenientes do método Hartree-Fock.

3.6 Os Funcionais Híbridos

Quando foi incorporada a correlação eletrônica nas equações de Kohn-Sham, surgiu um potencial desconhecido de troca e correlação. Com aplicação dos orbitais de KS no determinante de Slater foi fornecido uma função de onda exata ao Hamiltoniano que desconsidera a repulsão eletrônica. Portanto, o método Hartree-Fock determina o termo E^X e o termo de troca e correlação E^{XC} pode ser dividido em duas partes, uma que contém somente os termos DFT e a outra descrita pelo método Hartree-Fock, como mostra a equação (19) seguir:

$$E_{Hibrido}^{XC} = (1 - a) E_{DFT}^{XC} + a E_{Hartree-Fock}^X \quad (19)$$

O funcional híbrido é um funcional de troca e correlação que implementa uma parte exata de troca da teoria Hartree-Fock com o de troca e correlação, que pode ser obtido empiricamente. Becker percebeu as vantagens em mesclar os métodos Hartree-Fock e DFT, dando origem aos métodos híbridos [28]. Um dos funcionais híbridos que se popularizou é conhecido como B3LYP, funcional que contém um termo de troca desenvolvido por Becke (indicado pela letra B), um termo de correlação desenvolvido por Lee, Yang e Parr (indicado pela sigla LYP) e, ainda, três parâmetros empíricos escolhidos para otimizar sua performance (indicado pelo número 3) [29]. O funcional B3LYP pode ser definido pela equação 20:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSDA} + aE_X^{RHF} + b\Delta E_X^B + (1 - c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \quad (20)$$

O termo LSDA corresponde à descrição da densidade de spin dos orbitais de Kohn-Sham (θ_α^{KS} e θ_β^{KS}) na expressão de troca e E_X^{RHF} é a energia de troca Hartree-Fock. Os termos a, b e c são parâmetros de ajustes das energias de otimização molecular, as quais são obtidas de forma empírica, correspondendo a = 0,20, b = 0,72 e c = 0,81.

O funcional O3LYP é de natureza semelhante ao B3LYP, com parâmetros a = 0,1161, b = 0,9262 (multiplicando troca O no lugar de troca B) e c = 0,8133. Os dois funcionais diferem na medida, B3LYP usa correlação VWN3 LSDA enquanto O3LYP usa a versão VWN5. O funcional X3LYP também usa a forma da equação 20, com parâmetros a = 0,218, b = 0,709 (multiplicando uma combinação de troca B 76,5% e troca PW 23,5% em vez de troca B puro) e c = 0,129. Esses funcionais incorporam a troca RHF e DFT e são considerados métodos "híbridos"^[30].

O funcional PBE fornece resultados para uma ampla variedade de sistemas químicos e propriedades que são em média melhor do que os obtidos por funcionais mais empíricos. Vários parâmetros já foram publicados em relação a esse funcional e algumas modificações de parâmetros tem sido sugerido para melhorar ainda mais a sua precisão^[31].

O funcional híbrido PBE1PBE (Perdew, Burke e Ernzerhof) apresenta um parâmetro incorporando de 25% de troca RHF (às vezes chamado alternativamente de PBE0, PBE0PBE ou PBE1). Alguns trabalhos consolidados na literatura demonstraram que o funcional híbrido PBE1PBE, por razões que ainda não são totalmente claras, parece ser significativamente menos afetado por erros de alta energia, ao ser comparado a outros funcionais híbridos^[30].

3.7 Teoria de perturbação de Møller-Plesset

Em 1934, Møller e Plesset propuseram um tratamento perturbativo de átomos e moléculas em que uma função de onda não perturbada correspondendo à função de onda de Hartree-Fock. Essa abordagem se tornou aplicável a sistemas multi-eletrônicos e ficou conhecida como teoria de perturbação de Møller-Plesset (*Møller-Plesset Perturbation Theory - MPn*)^[32].

A teoria de perturbação é seguramente o método de abordagem da correlação eletrônica mais tradicional e de uso mais difundido entre os usuários dos métodos químico-quânticos. Seu tratamento considera a equação de Schrödinger para um sistema multi-eletrônico como mostra a equação (21):

$$\hat{H}|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle \quad (21)$$

A teoria MPn procura fundamentalmente obter uma autofunção, aperfeiçoando os autovetores e autovalores conhecidos de uma autofunção de um sistema semelhante ao sistema sob investigação^[33]. A autofunção para um operador Hamiltoniano ($\hat{H}$) qualquer com auto-vetores (ϕ_i) é dada pela equação (22):

$$\hat{H}|\phi_i\rangle = (\hat{H}_0 + \lambda V)|\phi_i\rangle = \varepsilon_i|\phi_i\rangle \quad (22)$$

O símbolo λ corresponde ao parâmetro de perturbação e $\hat{H}_0$ é o operador Hamiltoniano do sistema. A função de onda (Ψ_j) de uma equação de autovalor e autovetor é dado por:

$$\hat{H}_0|\Psi_j\rangle = E_j|\Psi_j\rangle \quad (23)$$

A ideia central da teoria de perturbação MPn consiste em expandir em uma série de Taylor, segundo a potência de perturbação λ :

$$\varepsilon_i = E_j + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \lambda^3 E_3 + \dots, \quad (24)$$

$$|\phi_i\rangle = |\Psi_j\rangle + \lambda|\Psi_1\rangle + \lambda^2|\Psi_2\rangle + \lambda^3|\Psi_3\rangle + \dots, \quad (25)$$

Onde E_1 corresponde à correção de primeira ordem de energia ($E = E_j + E_1$), E_2 é a correção de segunda ($E = E_j + E_1 + E_2$) e E_3 é a de terceira ordem ($E = E_j + E_1 + E_2 + E_3$), as próximas potências são tratadas de forma semelhante. É importante destacar que E_1 corresponde à energia Hartre-Fock e para fornecer uma melhora na sua energia é necessário encontrar correções igual ou superior à de segunda ordem.

Ao normalizar ϕ_i , ($\langle\phi_i|\Psi_j\rangle = 1$) e substituir as expressões na equação (23) e, ainda, separar os termos com os mesmos coeficientes, λ^n , chegamos às expressões para as n -ésimas energias:

$$\begin{aligned}
E_j &= \langle \Psi_j | \hat{H}_0 | \Psi_j \rangle \\
E_1 &= \langle \Psi_j | \hat{V} | \Psi_j \rangle \\
E_2 &= \langle \Psi_j | \hat{V} | \Psi_1 \rangle
\end{aligned} \tag{26}$$

A expansão da função Ψ_1 em termos dos auto-vetores de $\hat{H}_0(\Psi_0)$ e a energia de perturbação de segunda ordem dependem apenas dos auto-vetores conhecidos de $\hat{H}_0$, logo:

$$E_2 = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \Psi_j | \hat{V} | \Psi_n \rangle|^2}{E_j - E_n} \tag{27}$$

Tomando a energia molecular como $E_0 + E_1 + E_2 = E_{RHF} + E_2$ obtém o cálculo denominado de MP2, o número 2 representa a inclusão de correção da energia de segunda ordem pela excitação dupla de elétrons. O desenvolvimento de fórmulas para correção de energia $MPn > MP2$ (terceira, quarta e ordens superiores) também foram desenvolvidas [34].

De fato, à medida que aumenta a ordem de perturbação, maiores serão as excitações e, conseqüentemente, maior será o custo computacional. Por isso, para cálculos que envolvem perturbação de quarta ordem (MP4) os termos que envolvem as correções de terceira ordem muitas vezes são negligenciados. Essa aproximação nos cálculos MP4 é designada MP4_(SDQ) e o termo SDQ indica a inclusão apenas de excitações simples, duplas e quádruplas.

Os cálculos MP2 apresentam boa estimativa em relação à teoria RHF. Diferentemente, as perturbações de terceira ordem (MP3) apresentam resultados que se aproximam do RHF, enquanto que o MP4 volta a prever resultados próximos ao MP2, porém, com custo computacional mais elevado e, muitas vezes não é compensado [35].

3.8 Funções de Base

Escolher um conjunto de função de base adequada para um sistema é requisito essencial para o sucesso de um cálculo. Os métodos computacionais que

usam a expansão dos orbitais por meio de um conjunto de base, tem como etapa inicial a escolha das funções de base que serão empregadas nos níveis de cálculos para expressar os orbitais moleculares.

Ao tratarmos moléculas diatômicas, as funções de base geralmente são tomadas como orbitais atômicos. Um dos conjuntos de função de base centrada no núcleo atômico é conhecido como orbital tipo Slater (STO – *Slate Type Orbitals*)^[34] e representa um decaimento exponencial ($e^{-\xi r}$), em que r significa a distância ao núcleo, conforme a equação (28):

$$\phi_{abc}^{STO}(x, y, z) = N x^a y^b z^c e^{-\xi r} \quad (28)$$

O parâmetro ξ define a largura dos orbitais e deverá ser ajustado em função de critérios pré-estabelecidos. Os expoentes a , b e c correspondem ao momento angular: $\vec{L} = a + b + c$.

As funções Gaussianas apresentam propriedades que facilitam sua manipulação e se mostram atrativas para a substituição dos STO. No entanto, uma única Gaussianas não é capaz de reproduzir um STO, sendo necessário combinar várias Gaussianas para aproximar o comportamento de um STO. A função gaussiana é muito usada em cálculos moleculares e decai com o quadrado da distância do núcleo atômico, ($e^{-\xi r^2}$), como mostra a equação a seguir:

$$\phi_{abc}^{GTO}(x, y, z) = N x^a y^b z^c (e^{-\xi r^2}) \quad (29)$$

A principal diferença entre as funções STO e GTO é a dependência da exponencial com r . A dependência linear com distância elétron-núcleo faz com que as funções STO forneçam uma correta descrição da densidade eletrônica no núcleo, mas quando $r = 0$ a derivada segunda da função STO não é definida. Diferentemente nas funções GTO, a derivada segunda é bem definida quando $r = 0$ e as soluções para função de onda tipo GTO não apresenta significado físico. Em contra partida os cálculos de funções STO não tem fórmulas analíticas para cálculos de integrais de três e quatro centros, o que não acontece nas funções GTO.

Uma solução encontrada para combinar a eficiência computacional das funções GTO com a correta representação da densidade eletrônica das STO foi

aplicar combinações lineares de GTO de modo a reproduzir uma STO, gerando diversos tipos de funções gaussianas.

Em sistemas químicos com descrição em regiões distantes do núcleo há a necessidade de uma descrição mais cautelosa (íons ou átomos com pares isolados). Nesses sistemas, ao adicionar mais uma Gaussiana ao conjunto de bases que possui um coeficiente (ξ) pequeno, faz a função adicionada decair lentamente com o raio atômico e com valores significativos nas regiões afastadas do núcleo. Assim, as funções difusas são fundamentais para uma descrição correta dos ângulos de ligação^[36] e sua inclusão nas bases é indicada pelo símbolo (+) significando que funções difusas do tipo *s* e *p* estão sendo adicionadas aos átomos pesados, e (++) significa que funções difusas do tipo *s* também estão sendo adicionadas ao átomo de H.

O estudo de interações intermoleculares entre dois sistemas utilizando metodologias computacionais que empregam conjuntos de funções de base levam as espécies envolvidas a formar complexos intermoleculares, desenvolvendo erros na energia de interação oriundo da superposição das funções de base, chamado BSSE^[37]. O valor do BSSE é obtido pela diferença entre a energia corrigida e a calculada inicialmente ΔE :

$$\text{BSSE} = \Delta E' - \Delta E \quad (30)$$

3.9 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas

Contemporâneo de Pople, o químico-quântico canadense Richard F. W. Bader desenvolveu a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM, *Quantum Theory of Atoms in Molecules*), um método empregado para estudar estrutura eletrônica e, principalmente, as ligações e interações químicas^[38] sendo um método eficaz na caracterização de ligações inter e/ou intramoleculares. Como se sabe, qualquer informação relevante de um sistema está contida na função de onda, Ψ , e as propriedades físicas são obtidas por intermédio da ação de um operador. Na QTAIM, os conceitos mecânico-quântico sugerem que as propriedades observáveis de um sistema químico estão contidas em sua densidade eletrônica molecular, $\rho(\vec{r})$.

Na abordagem da teoria desenvolvida por Bader, a densidade eletrônica é usada como observável mecânico-quântico para a execução de integrais numéricas, onde o vetor gradiente $\nabla\rho(\vec{r})$ é a condição básica para a determinação da topologia

molecular. O vetor gradiente deve sempre apontar na direção de maior densidade eletrônica e será, consequentemente, perpendicular às linhas de densidade constante. Como consequência, o vetor gradiente $\nabla\rho(\vec{r})$ é perpendicular a um vetor unitário n_r , conforme mostrado na equação (31):

$$\nabla\rho(\vec{r}) \cdot n_r = 0 \quad (31)$$

As trajetórias do vetor gradiente da densidade eletrônica se moldam na descrição de um sistema químico, na qual essas trajetórias não se originam no infinito, mas de um ponto localizado entre dois atratores, denominados Pontos Críticos de Ligação (*Bond Critical Point*, BCP). A formação de trajetórias $\nabla\rho(\vec{r})$ direcionadas ao núcleo a partir de um único BCP são chamadas de Linhas Interatômicas (*Interatomic Lines-IL*) ou trajetórias de ligação (*Bond Path – BP*). Quimicamente, quando algum BP interliga dois atratores, entende-se que esses dois núcleos estão formando uma ligação química^[39].

A análise do BCP fornece informações sobre a natureza da interação atômica que é feito através do Laplaciano da densidade eletrônica ($\nabla^2\rho(\vec{r})$), de acordo com a equação 32:

$$\nabla^2\rho(\vec{r}) = \frac{\partial^2\rho}{\partial^2x} + \frac{\partial^2\rho}{\partial^2y} + \frac{\partial^2\rho}{\partial^2z} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (32)$$

Os dois autovalores do Laplaciano (λ_1 e λ_2) têm valores negativos e λ_3 (na direção da ligação) tem valor positivo. Assim, a elipicidade (ε) que contém valores sempre positivos está relacionada ao campo do Laplaciano.

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (33)$$

Analisando a Figura 16, observa-se que λ_1 e λ_2 estão orientados em um plano perpendicular ao eixo internuclear dos átomos A e B. Considerando o valor de λ_1 muito alto, tem uma ligação de caráter π , enquanto que, $\lambda_1 = \lambda_2$ indica o formato cilíndrico, implicando em uma ligação sigma ou covalente^[40].

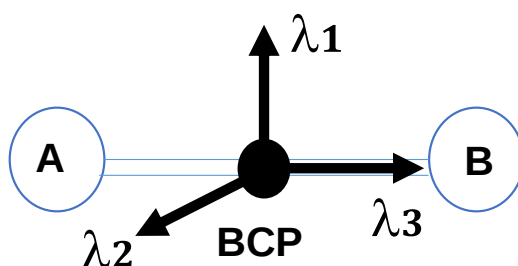


Figura 16: Esquema do ponto crítico de ligação (BCP) entre dois átomos genéricos A e B e orientação tridimensional (x, y e z) das elipçoides λ_1 , λ_2 e λ_3 .

Os campos Laplacianos trazem informações fundamentais para a compreensão do sistema químico, descrevendo a concentração de densidade eletrônica em uma determinada região de ligação. Quando a densidade eletrônica se acumula nos BCP da ligação química, temos: $\nabla^2\rho(\vec{r}) < 0$ (U) uma característica de uma interação compartilhada (ligações covalentes ou insaturações) e, quando $\nabla^2\rho(\vec{r}) > 0$ (K), teremos interações intra ou intermoleculares de camada fechada, típica de uma ligação de hidrogênio.

As relações energéticas entre os parâmetros topológicos energéticos e do Laplaciano da densidade eletrônica em algum ponto crítico são expressas, em unidades atômicas (ua), por:

$$\nabla^2\rho(\vec{r}) = 2K + U \quad (34)$$

Em que, k representa a energia cinética e U a energia potencial.

Nos casos que ocorrem à formação da ligação de hidrogênio ($X-H\cdots Y-Z$) são introduzidos alguns critérios ^[41] apresentados, resumidamente, a seguir:

- ✓ A existência da trajetória de ligação $H\cdots Y$ (Bond Path – BP) com um ponto crítico de ligação (BCP);
- ✓ O valor de densidade eletrônica no ponto crítico de ligação, na ligação $H\cdots Y$, o $BCP(\rho_{H\cdots Y})$ encontra-se no intervalo de 0,002-0,040 ua;
- ✓ O Laplaciano correspondente à densidade eletrônica no ponto crítico de ligação $H\cdots Y$, o $BCP(\nabla^2\rho_{H\cdots Y})$, está no intervalo de 0,024-0,139 ua;
- ✓ Perda de densidade eletrônica no átomo de hidrogênio;
- ✓ Existência de uma desestabilização energética do átomo de hidrogênio;
- ✓ Diminuição no volume do átomo de hidrogênio.

3.10 Orbitais Naturais de Ligação

A análise de orbitais naturais de ligação (*Natural Bond Orbitals*, NBO) é utilizada para avaliar efeitos de deslocalização eletrônica, com base em átomos ou grupos átomos doadores e receptores de elétrons. Essa análise teve origem em uma técnica empregada no estudo de hibridização e de efeitos de covalência em funções de onda poliatômicas, baseada nos autovetores bloqueados da matriz de densidade eletrônica reduzida de primeira ordem ^[42].

Os NBOs são orbitais localizados ao longo das ligações químicas, em que os elétrons são distribuídos nas regiões que compõem orbitais atômicos e moleculares. Dessa forma as cargas atômicas, bem como ligações de hidrogênio intra ou intermoleculares, são exemplos importantes de estudos conformacionais que podem ser descritas por meio da densidade eletrônica que envolve átomos participantes da interação.

Os orbitais naturais de ligação correspondem a uma análise sequencial de transformações do conjunto de orbitais moleculares canônicos $\{\chi_i\}$ por vários conjuntos de orbitais localizados, como: orbitais naturais atômicos (*Natural Atomic Orbitals*, NAOs), orbitais híbridos (*Natural Hybrid Orbitals*, NHOs), orbitais de ligação (*Natural Bond Orbitals*, NBOs) e orbitais localizados moleculares (*Natural Localized Molecular Orbitals*, NILMOs). Nos NBOs, os orbitais são formados a partir de orbitais naturais híbridos.

Orbitais canônicos $\rightarrow$ (NAOs) $\rightarrow$ (NHOs) $\rightarrow$ (NBOs) $\rightarrow$ (NILMOs).

Em uma ligação *sigma* (σ) localizada entre dois átomos genéricos A e B os orbitais naturais de ligação (NBO) é dado por:

$$\sigma_{(AB)} = C_A h_A + C_B h_B \quad (35)$$

Onde os termos h_A e h_B corresponde aos híbridos naturais centrados nos átomos A e B. Outro fato importante dos NBOs é a formação dos orbitais antiligantes formalmente desocupados que, por meio do formalismo matemático, torna possível encontrar a energia de interação (ΔE^2) entre o orbital natural ocupado e o antiligante desocupado (ou virtual), como mostra a equação (36):

$$\Delta E^2_{i \rightarrow j} = -2 \frac{\langle \sigma_i | F | \sigma_j \rangle}{\sigma_j - \sigma_i} \quad (36)$$

F corresponde Hamiltoniano efetivo do orbital (operador de Fock ou Kohn-Sham, KS) e os termos σ_i e σ_j compreende as energias de interação dos orbitais doador (i) e receptor (j)^[43].

No processo de formação da ligação de hidrogênio presente nesse trabalho, há um fluxo de carga do par de elétrons livre (LP) do nitrogênio da aziridina para o orbital *sigma* antiligante (σ^*) do hidrogênio presente no ácido monoprótico. Essa interação entre os NBOs ocupados e desocupados leva a formação de novos estados ocupado e virtual, acompanhada de uma estabilização energética, como mostra Figura 17:

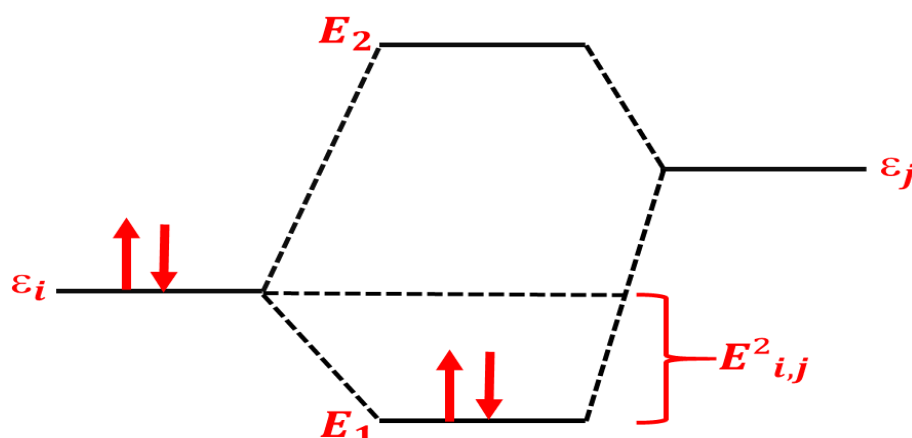


Figura 17: Energia de estabilização de interação hiperconjugativa entre o doador-receptor.

O esquema energético da Figura 17 ilustra uma importante informação resultante dos cálculos NBO, que é a energia estabilizante da hiperconjugação.

As interações doador-receptor podem ocorrer através dos orbitais dos átomos ligados (Through Bond - TB) ou não ligados (Through Space - TS)^[44], entre os diversos tipos de orbitais: sigma ligante (σ), sigma antiligante (σ^*), pi ligante (π), pi antiligante (π^*) e pares de elétrons livres (*Lone Pair* - PL). Existem outros orbitais menos importantes, como: os orbitais de Rydberg (Rydberg, RY e RY*)^[45] e os orbitais que envolvem elétrons mais internos (*Core* - CR).

4 METODOLOGIA

Durante a realização desse trabalho foram avaliadas as principais mudanças estruturais, eletrônicas e vibracionais dos ácidos monopróticos HX (X=F, Cl e HC em HCN) e dos heterocíclicos R-C₂H₄N (R=H, -OH e -CH₃) devido à formação da ligação de hidrogênio intermolecular (R-C₂H₄N...HX). Utilizou-se os métodos Hartree-Fock^[46], DFT^[47-48] com os funcionais híbridos B3LYP^[49], X3LYP^[50-51], O3LYP^[52], PBE1PBE^[53-54] e os métodos de Møller-Plesset (MP2^[55-56] e MP4_(SDQ)^[57-59]), todos empregados com o conjunto de base de Pople 6-311++ G (d,p)^[60].

O programa Gaussview05^[61] foi empregado para construir as estruturas dos ácidos monopróticos, dos heterocíclicos e dos complexos de hidrogênio. Os cálculos foram realizados usando o pacote computacional *Gaussian09*^[62] para realizar a otimização de geometria e dos espectros vibracionais harmônicos. Nos heterocíclicos com R = -OH e -CH₃ foram construídas as barreiras rotacionais a fim encontrar as estruturas de mínimo global.

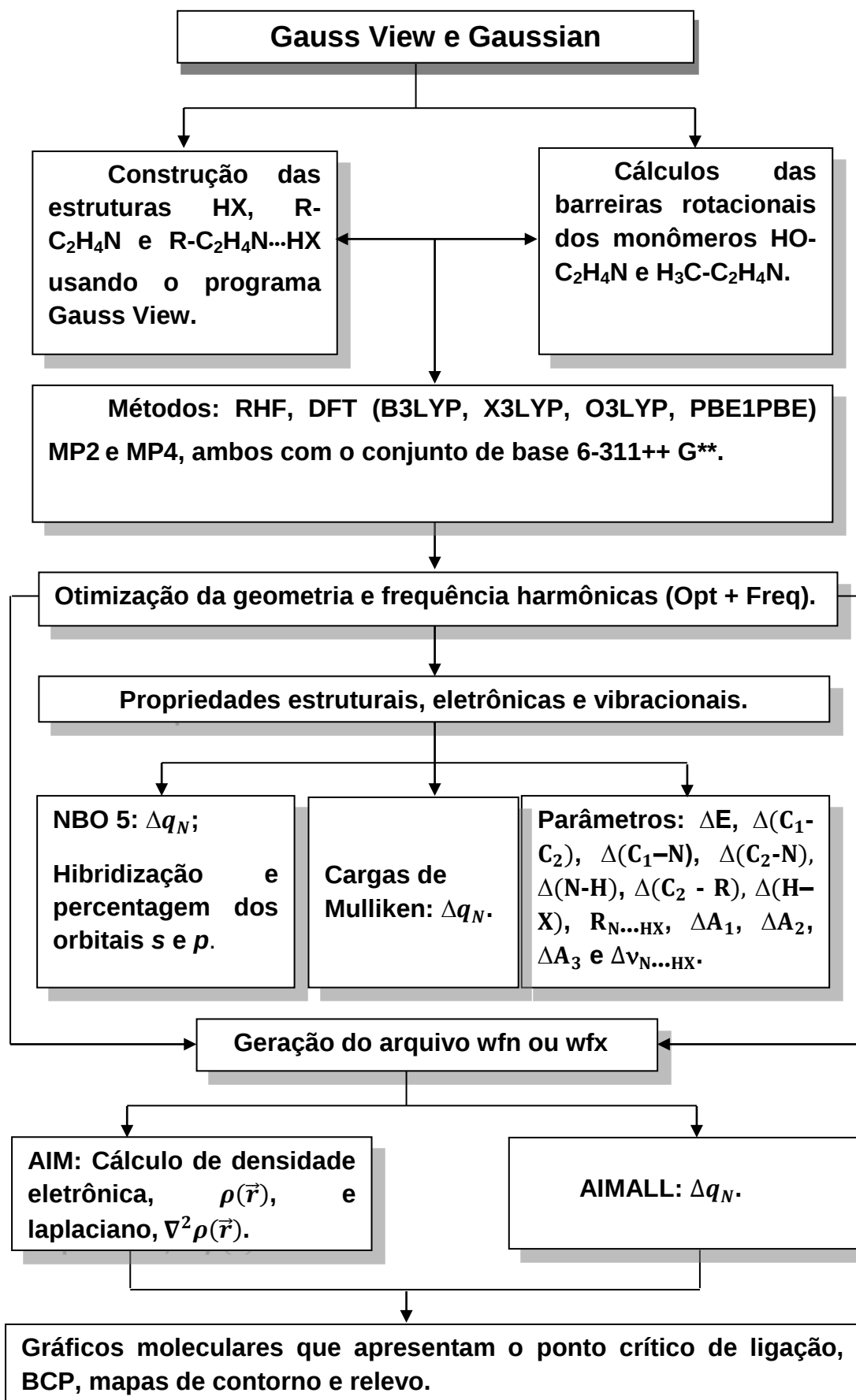
Através dos cálculos foram encontrados os valores da energia da ligação de hidrogênio intermolecular, ΔE , a distância da ligação de hidrogênio R_N...H, a variação das distâncias (C₁-C₂, C₁-N, C₂-N, C₂-R e N-H) e dos ângulos internos (A₁, A₂ e A₃) após a formação do complexo. Verificou-se a influência dos substituintes, R = -H, -OH e -CH₃ na estabilidade da ligação de hidrogênio. É importante destacar as correções do BSSE e da ZPVE para os valores da energia de ligação de hidrogênio, a primeira correção está relacionada ao erro de superposição do conjunto de base^[63-65], BSSE, implementada no *Gauss View* empregando o método da “counterpoise”, desenvolvido por Boys e Bernardi^[66] e, a segunda correção está relacionada à energia vibracional do ponto zero, ZPVE, onde os valores de ZPVE são obtidos diretamente dos espectros vibracionais harmônicos.

A QTAIM^[67] é mais uma ferramenta da Química Quântica Computacional empregada para caracterizar a formação da ligação de hidrogênio intermolecular por meio da análise densidade eletrônica e do laplaciano da densidade eletrônica dos átomos envolvidos na formação da interação intermolecular ou da ligação química. Com o programa AIM2000 1.0^[68] foram obtidos os valores da densidade eletrônica e do laplaciano densidade eletrônica e, com AIMAll^[69] foram obtidos os valores das cargas QTAIM, por apresentar uma menor demanda computacional. Ambos os programas foram usados para avaliar a topologia dos monômeros e dos complexos

de hidrogênio, gerando os gráficos moleculares que inclui os mapas de relevo e os mapas de contorno.

Os orbitais naturais de ligação, NBO's, foram obtidos empregando os níveis de cálculo citado acima e, a análise dos resultados concentrou-se no caráter doador-receptor dos diferentes tipos de orbitais: *sigma* ligante (σ), *sigma* antiligante (σ^*), *pi* ligante (π), *pi* antiligante (π^*) e pares de elétrons livres (PL). Os orbitais do tipo de Rydberg (RY, *Rydberg-Type*)^[70] e os orbitais que envolvem elétrons mais internos (CR, *Core-Type*) por apresentar uma menor relevância não foram utilizados nesse trabalho.

Abaixo é mostrado um fluxograma para melhor compreensão das etapas deste trabalho.



5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

No decorrer deste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para as propriedades estruturais, eletrônica e vibracional dos complexos: $C_2H_5N\cdots HX$, $HO-C_2H_4N\cdots HX$ e $H_3C-C_2H_4N\cdots HX$ ($X = F, Cl$ e HCN) que formam ligação de hidrogênio intermolecular, além da análise topológica da densidade eletrônica dos monômeros e complexos de hidrogênio, assim como, uma avaliação dos orbitais naturais de ligação envolvidos na formação da ligação intermolecular. Cálculos de barreiras rotacionais foram realizados para os heterocíclicos com substituintes $R = -OH$ e $-CH_3$, com a finalidade de encontrar a estrutura no mínimo global e, posteriormente, realizar a otimização de sua geometria. Os cálculos foram realizados empregando métodos *ab initio* Hartree-Fock (RHF), Teoria de Perturbação de Møller–Plesset de segunda e quarta ordem (MP2 e MP4) e, ainda, cálculos empregando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com os funcionais híbridos B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE com o conjunto de base de Pople 6-311++G(d,p).

As principais propriedades estruturais analisadas foram às mudanças no comprimento de ligação no anel da aziridina e aziridinas substituídas (2-hidroxi-aziridina e 2-metil-aziridina), a saber: C_1-C_2 , C_1-N , C_2-N , $N-H$ e C_2-R , $R = -H$, $-OH$ e $-CH_3$, além do comprimento de ligação $H-X$ ($X = F, Cl$ e CN). Outro aspecto importante nos compostos que formam ligação de hidrogênio é avaliar propriedades eletrônicas como, por exemplo, transferência de carga, energia intermolecular, a partição de cargas atômicas empregando a análise populacional de Müllken, NBO e QTAIM. Com a formação da ligação de hidrogênio o modo de estiramento da ligação HX é deslocado para regiões de frequências menores no espectro infravermelho, ν_{H-X} . Este efeito constitui uma evidência teórica e experimental de formação da ligação de hidrogênio [71]. A formação da ligação de hidrogênio dá origem a novos modos vibracionais onde, dentre os mais importantes, podem ser citados o modo de estiramento da ligação intermolecular e o modo de deformação da ligação de hidrogênio intermolecular.

O aumento do tamanho do anel do heterocíclico pode influenciar na estabilidade da ligação de hidrogênio, as conformações axiais e equatoriais do doador de próton possibilitam interações secundárias. Assim, uma etapa preliminar deste trabalho consistiu em avaliar a posição mais favorável entre o ácido doador de próton

HX e os heterocíclicos substituídos ($R-C_2H_4N \cdots HX$, $R = -OH$ e $-CH_3$), resultando nas seguintes conformações possíveis:

- i) O ácido linear HX ataca a aziridina substituída no mesmo lado do substituinte;
- ii) O ácido linear HX ataca a aziridina substituída no lado oposto ao substituinte.

Tomando o ácido fluorídrico (HF) como exemplo, na Figura 18 são mostradas as duas conformações possíveis para o ataque de HF às aziridinas substituídas, $H_3C-C_2H_4N$ e $HO-C_2H_4N$, durante a formação da ligação de hidrogênio.

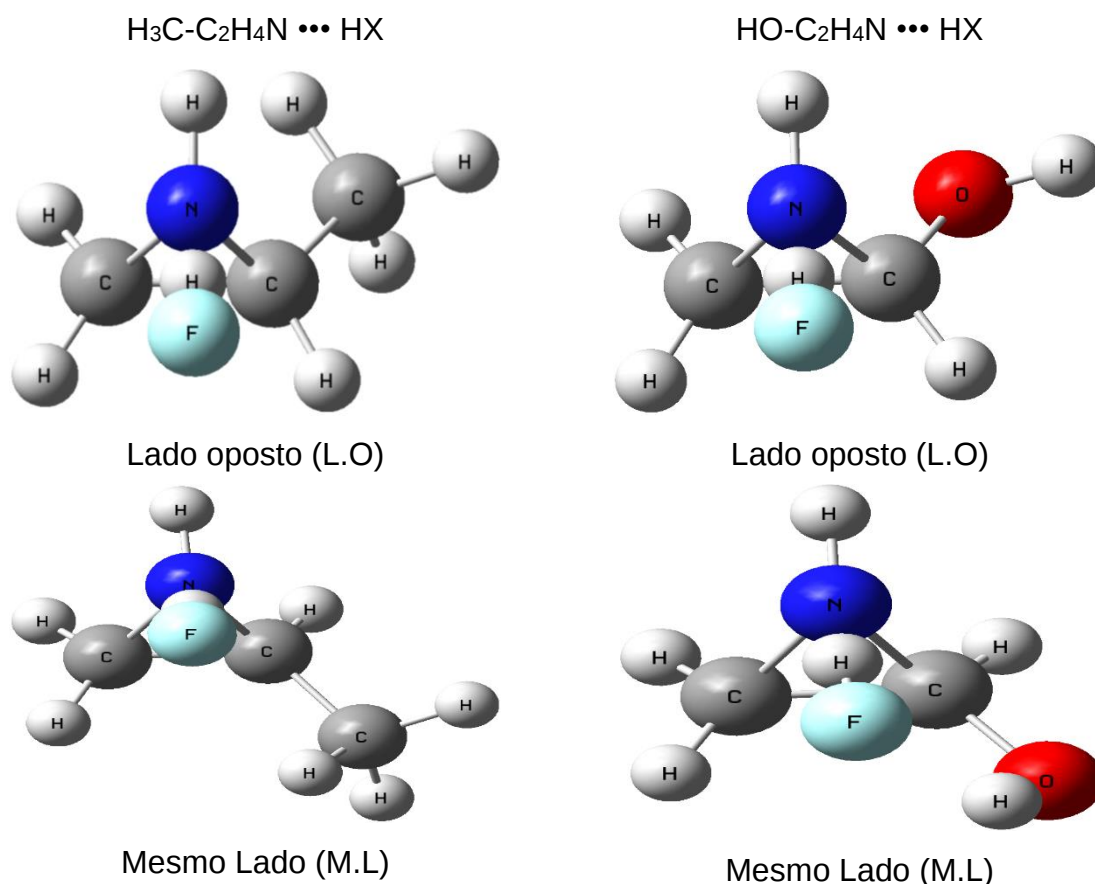


Figura 18: Representações das possíveis interações do doador de próton HF com o par de elétrons não compartilhado do nitrogênio presente nos heterocíclicos ($HO-C_2H_4N$ e $H_3C-C_2H_4N$) durante a formação da ligação de hidrogênio.

Usando o conjunto de base de Pople 6-311++G(d,p) nos níveis DFT/B3LYP e MP2, os resultados indicam que a ligação de hidrogênio que ocorre entre o ácido linear HX doador de próton e o par de elétrons não compartilhado do nitrogênio são mais estáveis nas estruturas que os substituintes $R = -OH$ e $-CH_3$ estão ao lado oposto ao HX, outros trabalhos com estruturas semelhantes ($H_3C-C_2H_3O \cdots HX$, $X = H_2O$,

HCCH, HCN e HF) já foram estudados^[72]. As Figuras 19 e 20 mostram a energia intermolecular (em módulo) com as correções BSSE e ZPVE, respectivamente, para os métodos DFT/B3LYP e MP2 das estruturas que apresentam substituintes do mesmo lado (M.L) e em lado oposto (L.O) em relação ao doador de próton.

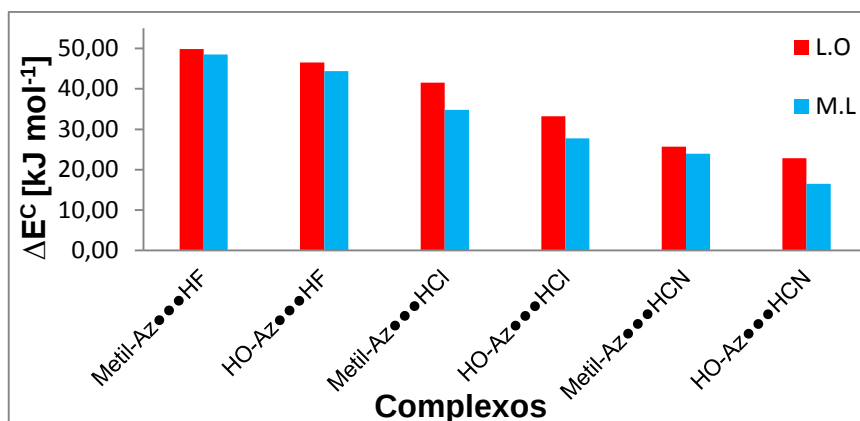


Figura 19: Gráfico dos valores DFT/B3LYP da energia corrigida da ligação de hidrogênio nas conformações M.L e L.O. Valores em kJ mol⁻¹.

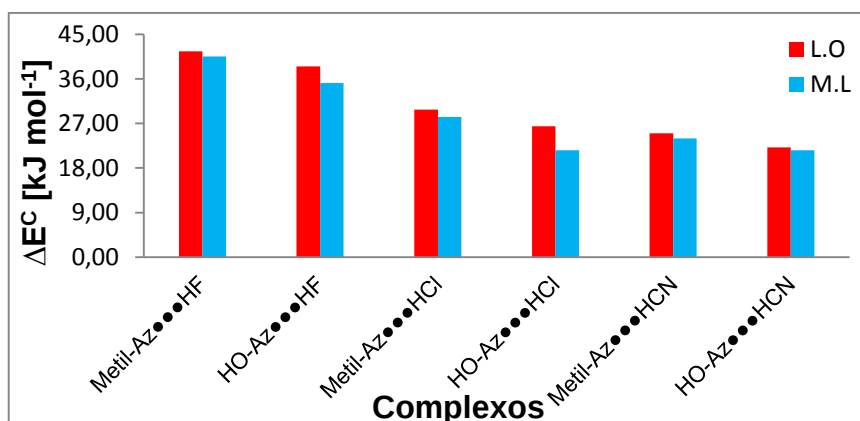


Figura 20: Gráfico dos valores MP2 da energia corrigida da ligação de hidrogênio nas conformações M.L e M.O. Valores em kJ mol⁻¹.

De acordo com os resultados obtidos com os métodos DFT/B3LYP e MP2, a posição do substituinte R = -OH e -CH₃, no lado oposto ao doador de próton torna a ligação de hidrogênio mais estável. Pode ser sugerido que esse fato ocorre pela diminuição do impedimento estérico^[73], onde os substituintes -OH e -CH₃ dificultam a aproximação entre o doador de próton e o par de elétrons não compartilhado do nitrogênio. Todos os demais cálculos foram feitos direcionando os ácidos monopróticos HX ao nitrogênio da aziridina substituída pelo lado oposto ao substituinte. É importante destacar que antes de obter a geometria foram realizados

cálculos de barreiras rotacionais nas aziridinas substituídas (-OH e -CH₃) a fim de encontrar a energia mínima nas coordenadas entre os átomos N, C, O e H na hidroxi-aziridina e N, C, C e H na metil-aziridina, como mostra a Figura 21:

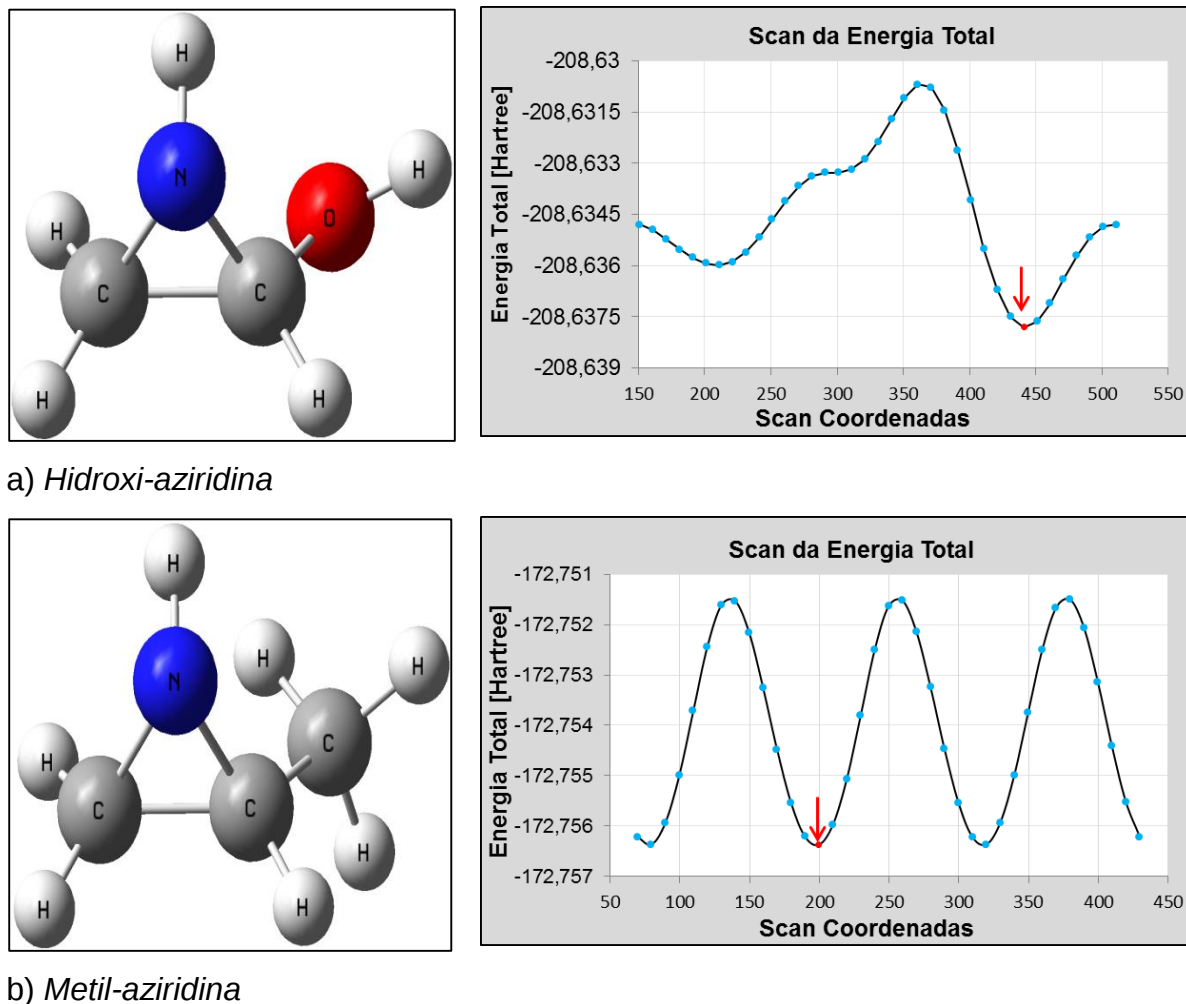


Figura 21: Barreiras rotacionais em a) hidroxi-aziridina e b) metil-aziridina empregando o método MP2.

5.1 Propriedades Estruturais

A otimização completa de geometria nos níveis RHF, DFT (B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE), MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d,p) permitiram a obtenção dos parâmetros estruturais dos monômeros (HF, HCl, HCN, C₂H₅N, HO-C₂H₄N e H₃C-C₂H₄N) e dos complexos de hidrogênio (C₂H₅N...HX, HO-C₂H₄N...HX e H₃C-C₂H₄N...HX).

Dentre as propriedades estruturais avaliadas pode ser destacado o incremento do comprimento de ligação das espécies HX devido à formação da ligação

de hidrogênio intermolecular. É importante ressaltar que as demais ligações podem ou não apresentar mudanças no comprimento de ligação, entretanto, essas mudanças são, geralmente, negligenciáveis. A seguir estão ilustradas nas Figuras 22 e 23 a notação empregada neste trabalho para os parâmetros estruturais dos monômeros e complexos de hidrogênio, com a finalidade de auxiliar na interpretação dos dados presentes nas tabelas e gráficos a seguir.

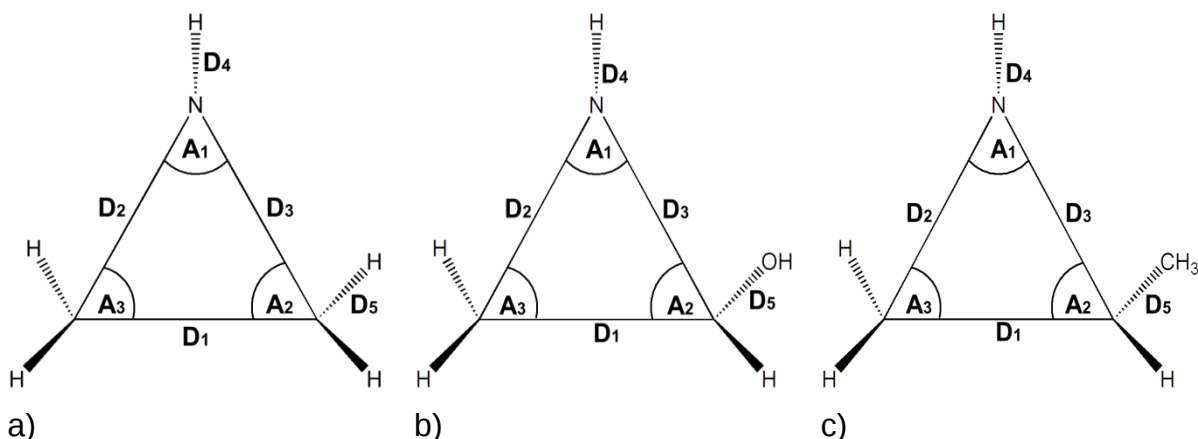


Figura 22: Esquema ilustrando os comprimentos das ligações (D_1 , D_2 , D_3 , D_4 e D_5) e os ângulos de ligação (A_1 , A_2 e A_3) em (a) C_2H_5N , (b) $HO-C_2H_4N$ e (c) $H_3C-C_2H_4N$.

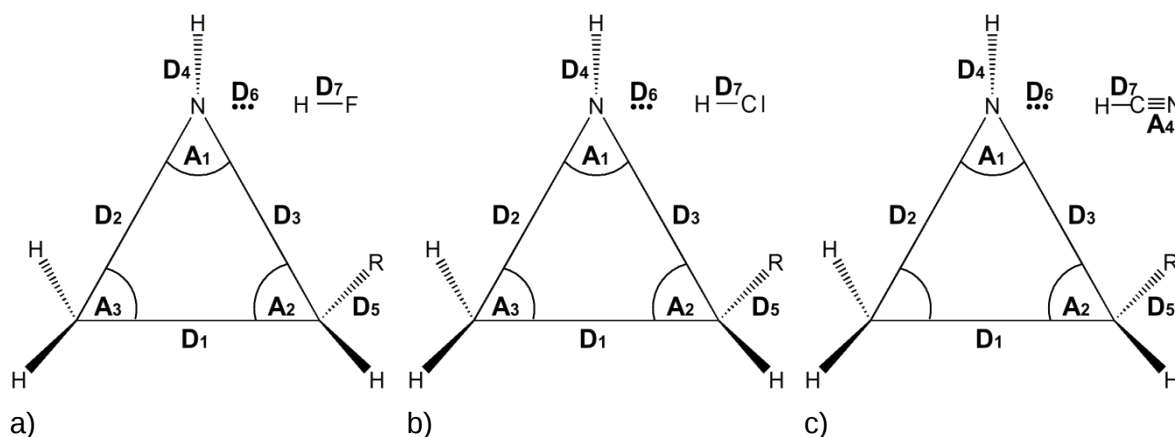


Figura 23: Esquema ilustrando os comprimentos das ligações (D_1 , D_2 , D_3 , D_4 , D_5 , D_6 e D_7) e os ângulos (A_1 , A_2 , A_3 e A_4) nos complexos de hidrogênio em (a) $R-C_2H_4N \cdots HF$, (b) $R-C_2H_4N \cdots HCl$ e (c) $R-C_2H_4N \cdots HCN$. A ligação D_6 é o parâmetro que corresponde o comprimento da ligação de hidrogênio.

Nas Tabelas de 1 a 6 e de 7 e 9 são mostrados os valores dos comprimentos das ligações (D_1 , D_2 , D_3 , D_4 , D_5 , D_6 e D_7) e dos ângulos (A_1 , A_2 , A_3 e A_4), respectivamente, obtidos a partir da otimização da geometria dos monômeros e dos

complexos de hidrogênio, aplicando os métodos computacionais RHF, DFT (B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE), MP2 e MP4 todos com o conjunto de base de Pople 6-311++G(d,p). Os compostos que apresentam valores experimentais foram incluídos nas Tabelas.

Tabela 1: Parâmetros estruturais (comprimento de ligação) dos monômeros obtido a partir dos métodos computacionais RHF, DFT (B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE), MP2 e MP4 usando o conjunto de base 6-311++G(d,p).

Composto	Métodos	D ₇ (HX)
HF	RHF	0,898
	B3LYP	0,922
	O3LYP	0,919
	X3LYP	0,922
	PBE1PBE	0,918
	MP2	0,917
	MP4	0,915
	Exp.	0,917 ^a
HCl	RHF	1,270
	B3LYP	1,287
	O3LYP	1,282
	X3LYP	1,286
	PBE1PBE	1,282
	MP2	1,273
	MP4	1,275
	Exp.	1,275 ^b
HCN	RHF	1,058
	B3LYP	1,067
	O3LYP	1,069
	X3LYP	1,066
	PBE1PBE	1,068
	MP2	1,068
	MP4	1,069
	Exp.	1,066 ^c

*Valores dos comprimentos de ligação em Angströms (Å);

^aRef.^[74], ^bRef.^[75] e ^cRef.^[76].

Tabela 2: Parâmetros estruturais (comprimento de ligação) dos monômeros obtidos a partir dos métodos computacionais RHF, DFT (B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE), MP2 e MP4 usando o conjunto de base 6-311++G(d,p).

Composto	Métodos	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	D ₅
C ₂ H ₅ N	RHF	1,474	1,450	1,450	0,999	1,077
	B3LYP	1,485	1,472	1,473	1,016	1,086
	O3LYP	1,482	1,467	1,468	1,015	1,087
	X3LYP	1,484	1,471	1,471	1,015	1,086
	PBE1PBE	1,479	1,461	1,461	1,014	1,087
	MP2	1,485	1,477	1,478	1,018	1,086
	MP4	1,487	1,476	1,476	1,017	1,087
	Exp.	1,481 ^a	1,475 ^a	1,488 ^b	1,016 ^a	1,083 ^b
HO-C ₂ H ₄ N	RHF	1,459	1,465	1,438	1,000	1,378
	B3LYP	1,470	1,489	1,462	1,018	1,401
	O3LYP	1,469	1,483	1,459	1,017	1,396
	X3LYP	1,469	1,488	1,460	1,017	1,399
	PBE1PBE	1,465	1,476	1,452	1,016	1,390
	MP2	1,469	1,495	1,465	1,020	1,397
	MP4	1,472	1,492	1,463	1,018	1,397
H ₃ C-C ₂ H ₄ N	RHF	1,472	1,456	1,450	1,000	1,509
	B3LYP	1,484	1,478	1,473	1,017	1,510
	O3LYP	1,482	1,473	1,469	1,017	1,508
	X3LYP	1,483	1,477	1,472	1,017	1,509
	PBE1PBE	1,478	1,467	1,462	1,016	1,503
	MP2	1,483	1,485	1,477	1,020	1,508
	MP4	1,485	1,482	1,475	1,018	1,512

*Valores dos comprimentos de ligação em Angströms (Å);

^aRef.^[77] e ^aRef.^[78].

Tabela 3: Parâmetros estruturais (comprimento de ligação) dos complexos de hidrogênio obtidos a partir dos métodos computacionais RHF, DFT (B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE), MP2 e MP4 usando o conjunto de base 6-311++G(d,p).

Composto	Métodos	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	D ₅	D ₆	D ₇
Az...HF	RHF	1,471	1,455	1,455	0,999	1,076	1,788	0,920
	B3LYP	1,484	1,475	1,475	1,015	1,084	1,641	0,965
	O3LYP	1,481	1,469	1,469	1,014	1,086	1,665	0,959
	X3LYP	1,483	1,474	1,474	1,014	1,084	1,636	0,965
	PBE1PBE	1,478	1,463	1,463	1,013	1,085	1,620	0,962
	MP2	1,484	1,479	1,479	1,016	1,084	1,716	0,947
	MP4	1,486	1,477	1,477	1,015	1,086	1,739	0,942
HO-Az...HF	RHF	1,457	1,469	1,447	1,001	1,372	1,794	0,920
	B3LYP	1,470	1,490	1,473	1,017	1,391	1,650	0,964
	O3LYP	1,469	1,483	1,470	1,016	1,386	1,673	0,958
	X3LYP	1,469	1,488	1,471	1,016	1,389	1,645	0,963
	PBE1PBE	1,465	1,477	1,462	1,015	1,380	1,626	0,961
	MP2	1,469	1,495	1,473	1,018	1,390	1,727	0,946
	MP4	1,472	1,492	1,471	1,017	1,390	1,750	0,940
H ₃ C-Az...HF	RHF	1,470	1,460	1,456	1,000	1,508	1,780	0,921
	B3LYP	1,484	1,480	1,478	1,016	1,508	1,634	0,967
	O3LYP	1,482	1,474	1,473	1,015	1,506	1,655	0,961
	X3LYP	1,483	1,479	1,476	1,016	1,507	1,629	0,966
	PBE1PBE	1,478	1,468	1,466	1,015	1,501	1,612	0,964
	MP2	1,483	1,485	1,480	1,018	1,506	1,712	0,948
	MP4	1,485	1,483	1,478	1,017	1,511	1,732	0,943

* Valores dos comprimentos de ligação em Angströms (Å).

Tabela 4: Parâmetros estruturais (comprimento de ligação) dos complexos obtido a partir dos métodos computacionais RHF, DFT (B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE), MP2 e MP4 usando o conjunto de base 6-311++G(d,p).

Composto	Métodos	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	D ₅	D ₆	D ₇
Az...HCl	RHF	1,471	1,454	1,454	0,999	1,076	1,975	1,294
	B3LYP	1,484	1,473	1,474	1,015	1,084	1,612	1,375
	O3LYP	1,482	1,468	1,468	1,014	1,085	1,618	1,369
	X3LYP	1,483	1,472	1,472	1,015	1,084	1,599	1,377
	PBE1PBE	1,478	1,462	1,462	1,013	1,085	1,491	1,406
	MP2	1,484	1,478	1,478	1,017	1,085	1,803	1,314
	MP4	1,487	1,477	1,477	1,016	1,086	1,904	1,303
HO-Az...HCl	RHF	1,458	1,468	1,445	1,001	1,373	1,993	1,292
	B3LYP	1,470	1,488	1,473	1,017	1,390	1,653	1,364
	O3LYP	1,470	1,481	1,470	1,016	1,385	1,652	1,361
	X3LYP	1,469	1,487	1,471	1,016	1,388	1,634	1,367
	PBE1PBE	1,465	1,474	1,463	1,015	1,378	1,540	1,388
	MP2	1,310	1,469	1,495	1,472	1,019	1,391	1,834
	MP4	1,472	1,492	1,469	1,018	1,392	1,931	1,300
H ₃ C-Az...HCl	RHF	1,471	1,459	1,455	1,000	1,508	1,955	1,296
	B3LYP	1,484	1,478	1,477	1,016	1,508	1,501	1,414
	O3LYP	1,483	1,472	1,472	1,015	1,506	1,572	1,383
	X3LYP	1,483	1,477	1,475	1,016	1,507	1,559	1,391
	PBE1PBE	1,478	1,466	1,465	1,014	1,500	1,418	1,441
	MP2	1,483	1,485	1,479	1,019	1,506	1,786	1,317
	MP4	1,485	1,483	1,477	1,017	1,511	1,887	1,305

* Valores dos comprimentos de ligação em Angströms (Å).

Tabela 5: Parâmetros estruturais (comprimento de ligação) dos complexos obtido a partir dos métodos computacionais RHF, DFT (B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE), MP2 e MP4 usando o conjunto de base 6-311++G(d,p).

Composto	Métodos	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	D ₅	D ₆	D ₇
Az•••HCN	RHF	1,471	1,454	1,454	0,999	1,076	2,191	1,070
	B3LYP	1,483	1,476	1,476	1,016	1,085	2,046	1,088
	O3LYP	1,481	1,470	1,470	1,015	1,086	2,152	1,084
	X3LYP	1,482	1,474	1,474	1,015	1,085	2,033	1,088
	PBE1PBE	1,477	1,464	1,464	1,014	1,086	1,993	1,092
	MP2	1,484	1,480	1,480	1,017	1,085	2,091	1,084
	MP4	1,486	1,478	1,478	1,016	1,086	2,136	1,083
HO-Az•••HCN	RHF	1,457	1,469	1,445	1,001	1,373	2,207	1,069
	B3LYP	1,469	1,492	1,470	1,018	1,394	2,065	1,086
	O3LYP	1,469	1,485	1,467	1,017	1,390	2,173	1,083
	X3LYP	1,468	1,490	1,468	1,017	1,392	2,053	1,087
	PBE1PBE	1,464	1,478	1,460	1,016	1,383	2,014	1,091
	MP2	1,468	1,497	1,472	1,019	1,392	2,121	1,083
	MP4	1,471	1,494	1,469	1,018	1,392	2,161	1,082
H ₃ C-Az•••HCN	RHF	1,470	1,460	1,455	1,000	1,508	2,180	1,071
	B3LYP	1,483	1,481	1,478	1,017	1,509	2,035	1,089
	O3LYP	1,481	1,475	1,473	1,016	1,507	2,136	1,085
	X3LYP	1,482	1,480	1,476	1,017	1,508	2,022	1,089
	PBE1PBE	1,477	1,469	1,466	1,016	1,501	1,983	1,093
	MP2	1,482	1,486	1,480	1,019	1,507	2,078	1,085
	MP4	1,484	1,484	1,478	1,018	1,512	2,124	1,083

* Valores dos comprimentos de ligação em Angströms (Å).

Tabela 6: Parâmetros estruturais (ângulo de ligação) dos monômeros obtido a partir dos métodos computacionais RHF, DFT (B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE), MP2 e MP4 usando o conjunto de base 6-311++G(d,p).

Composto	Métodos	A ₁	A ₂	A ₃
C ₂ H ₅ N	RHF	61,066	59,458	59,475
	B3LYP	60,571	59,700	59,729
	O3LYP	60,665	59,654	59,681
	X3LYP	60,607	59,682	59,711
	PBE1PBE	60,815	59,582	59,603
	MP2	60,339	59,814	59,470
	MP4	60,512	59,732	59,756
	Exp.	60,250 ^a	—	—
HO-C ₂ H ₄ N	RHF	60,347	60,752	58,901
	B3LYP	59,752	61,049	59,198
	O3LYP	59,917	60,833	59,250
	X3LYP	59,798	61,050	59,152
	PBE1PBE	60,035	60,789	59,176
	MP2	59,503	61,272	59,225
	MP4	59,768	61,082	59,150
H ₃ C-C ₂ H ₄ N	RHF	60,896	59,752	59,352
	B3LYP	60,393	59,958	59,650
	O3LYP	60,492	60,492	59,628
	X3LYP	60,400	59,988	59,612
	PBE1PBE	60,623	59,842	59,536
	MP2	60,091	60,210	59,700
	MP4	60,299	60,098	59,603

* Valores dos ângulos de ligação em graus (°);

^aRef.^[77].

Tabela 7: Parâmetros estruturais (ângulo de ligação) dos complexos obtido a partir dos métodos computacionais RHF, DFT (B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE), MP2 e MP4 usando o conjunto de base 6-311++G(d,p).

Composto	Métodos	A ₁	A ₂	A ₃
C ₂ H ₅ N...HF	RHF	60,730	59,633	59,637
	B3LYP	60,387	59,805	59,808
	O3LYP	60,540	59,730	59,730
	X3LYP	60,416	59,787	59,797
	PBE1PBE	60,658	59,670	59,672
	MP2	60,253	59,871	59,876
	MP4	60,400	59,799	59,801
HO-C ₂ H ₄ N...HF	RHF	59,955	60,781	59,643
	B3LYP	59,467	60,831	59,702
	O3LYP	59,674	60,599	59,727
	X3LYP	59,500	60,827	59,673
	PBE1PBE	59,788	60,585	59,627
	MP2	59,312	61,075	59,613
	MP4	59,552	60,947	59,501
H ₃ C- C ₂ H ₄ N...HF	RHF	60,560	59,855	59,585
	B3LYP	60,200	59,980	59,821
	O3LYP	60,382	59,851	59,768
	X3LYP	60,226	59,973	59,800
	PBE1PBE	60,477	59,825	59,699
	MP2	60,024	60,161	59,816
	MP4	60,204	60,073	59,723

* Valores dos ângulos de ligação em graus (°).

Tabela 8: Parâmetros estruturais (ângulo de ligação) dos complexos obtido a partir dos métodos computacionais RHF, DFT (B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE), MP2 e MP4 usando o conjunto de base 6-311++G(d,p).

Composto	Métodos	A ₁	A ₂	A ₃
C ₂ H ₅ N...HCl	RHF	60,800	59,599	59,600
	B3LYP	60,473	59,760	59,767
	O3LYP	60,621	59,688	59,692
	X3LYP	60,494	59,747	59,759
	PBE1PBE	60,738	59,633	59,628
	MP2	60,278	59,861	59,861
	MP4	60,431	59,784	59,785
HO-C ₂ H ₄ N...HCl	RHF	60,041	60,782	59,176
	B3LYP	59,538	60,760	59,702
	O3LYP	59,736	60,516	59,748
	X3LYP	59,565	60,732	59,703
	PBE1PBE	59,841	60,457	59,701
	MP2	59,341	61,097	59,562
	MP4	59,605	60,980	59,415
H ₃ C- C ₂ H ₄ N...HCl	RHF	60,629	59,834	59,537
	B3LYP	60,317	59,881	59,802
	O3LYP	60,490	59,771	59,739
	X3LYP	60,328	59,898	59,774
	PBE1PBE	60,593	59,712	59,695
	MP2	60,048	60,161	59,792
	MP4	60,227	60,074	59,699

* Valores dos ângulos de ligação em graus (°).

Tabela 9: Parâmetros estruturais (ângulo de ligação) dos complexos obtido a partir dos métodos computacionais RHF, DFT (B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE), MP2 e MP4 usando o conjunto de base 6-311++G(d,p).

Composto	Métodos	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
C ₂ H ₅ N...HCN	RHF	60,760	59,620	59,620	179,812
	B3LYP	60,331	59,834	59,835	179,731
	O3LYP	60,471	59,766	59,763	179,802
	X3LYP	60,362	59,818	59,820	179,653
	PBE1PBE	60,601	59,699	59,700	179,593
	MP2	60,184	59,908	59,908	179,339
	MP4	60,351	59,821	59,828	179,555
HO-C ₂ H ₄ N...HCN	RHF	60,001	60,840	59,159	179,714
	B3LYP	59,467	60,997	59,536	179,648
	O3LYP	59,668	60,776	59,556	179,715
	X3LYP	59,502	60,990	59,509	179,604
	PBE1PBE	59,792	60,729	59,479	179,604
	MP2	59,279	61,234	59,488	179,498
	MP4	59,535	61,076	59,389	179,595
H ₃ C- C ₂ H ₄ N...HCN	RHF	60,587	59,866	59,546	179,800
	B3LYP	60,150	60,043	59,807	179,711
	O3LYP	60,320	59,920	59,760	179,789
	X3LYP	60,179	60,038	59,783	179,665
	PBE1PBE	60,439	59,874	59,687	179,561
	MP2	59,967	60,223	59,810	179,343
	MP4	59,959	60,225	59,816	179,342

* Valores dos ângulos de ligação em graus (°).

Obtidos os resultados estruturais (comprimentos de ligação e ângulos de ligação) dos monômeros e complexos de hidrogênio, observou-se que os valores do comprimento de ligação obtido pelo método Hartree-Fock, em geral, são menores que os valores dos métodos DFT (B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE), MP2 e MP4. Comparando os valores de comprimentos de ligação experimentais disponíveis com os nossos valores teóricos, comprovamos que os cálculos que incluem correlação eletrônica apresentam resultados mais concordantes com os experimentais.

Os gráficos das Figuras 24 a 30 servem para ilustrar os incrementos nos comprimentos das ligações, devido à formação da ligação de hidrogênio. Dentre as ligações que sofrem mudanças nas espécies receptoras de próton, as mais pronunciadas são $D_2(C_1-N)$ e $D_3(C_2-N)$, as quais estão diretamente envolvidas no fenômeno da interação intermolecular. As demais mudanças podem ser consideradas negligenciáveis $D_1(C_1-C_2)$, $D_4(N-H)$ e $D_5(C_2-R, R = H, -OH \text{ e } -CH_3)$. Essas mudanças estruturais em D_2 e D_3 ocorrem devido à aproximação do ácido monoprótico ao heterocíclico, ocasionando o fenômeno da transferência de carga entre os monômeros, ou seja, do par de elétrons não compartilhado no nitrogênio da aziridina para o orbital *sigma* antiligante do doador de próton, HX. Essa redistribuição de cargas na formação do complexo de hidrogênio leva ao aumento do comprimento da ligação *sigma* em HX. Este aumento é pronunciado no comprimento de ligação dos ácidos monopróticos, conforme será visto mais adiante, e, mais suaves para as ligações presentes na espécie receptora de próton.

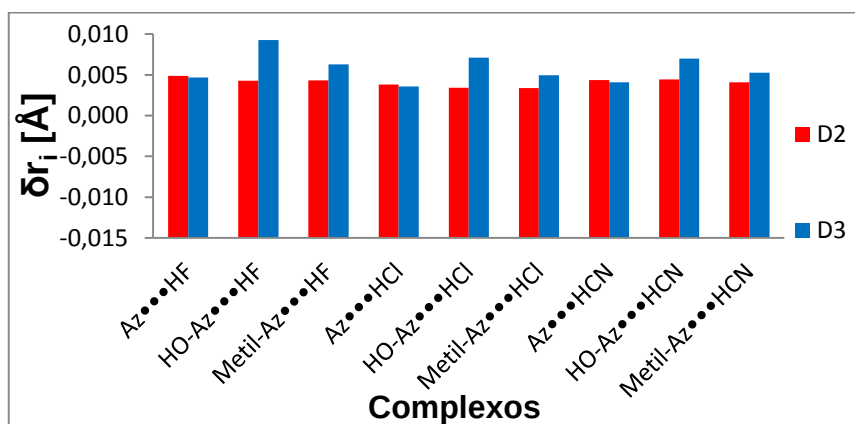


Figura 24: Valores RHF para os incrementos nos comprimentos das ligações D_2 e D_3 nos complexos de hidrogênio. Valores dos incrementos em Angströms (Å).

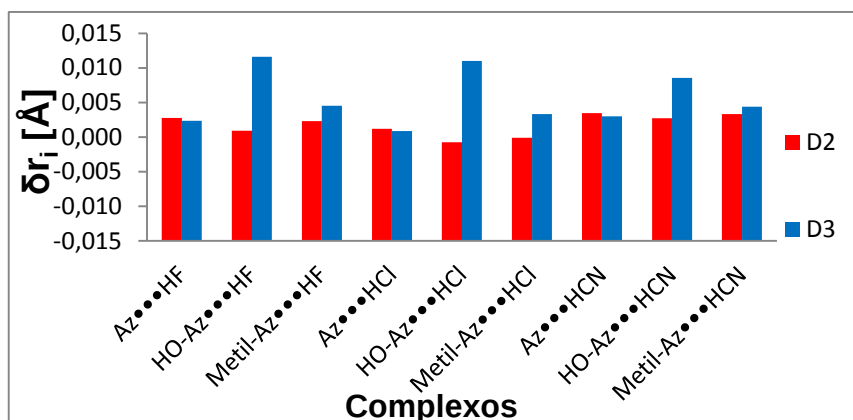


Figura 25: Valores DFT/B3LYP para os incrementos nos comprimentos das ligações D₂ e D₃ nos complexos de hidrogênio. Valores dos incrementos em Angströms (Å).

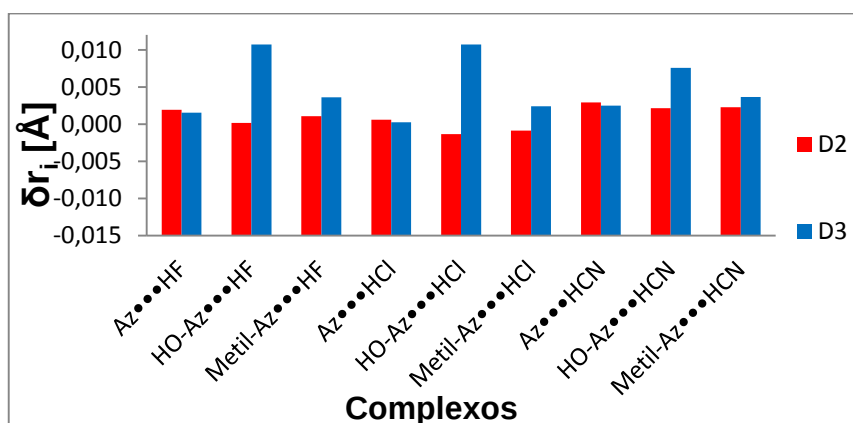


Figura 26: Valores DFT/O3LYP para os incrementos nos comprimentos das ligações D₂ e D₃ nos complexos de hidrogênio. Valores dos incrementos em Angströms (Å).

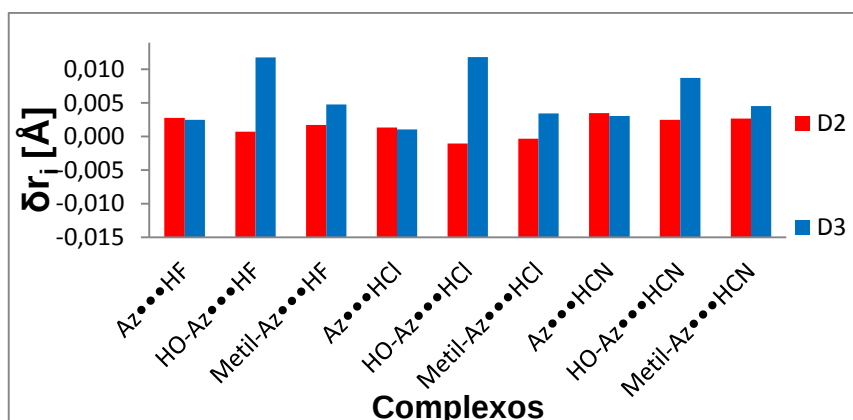


Figura 27: Valores DFT/X3LYP para os incrementos nos comprimentos das ligações D₂ e D₃ nos complexos de hidrogênio. Valores dos incrementos em Angströms (Å).

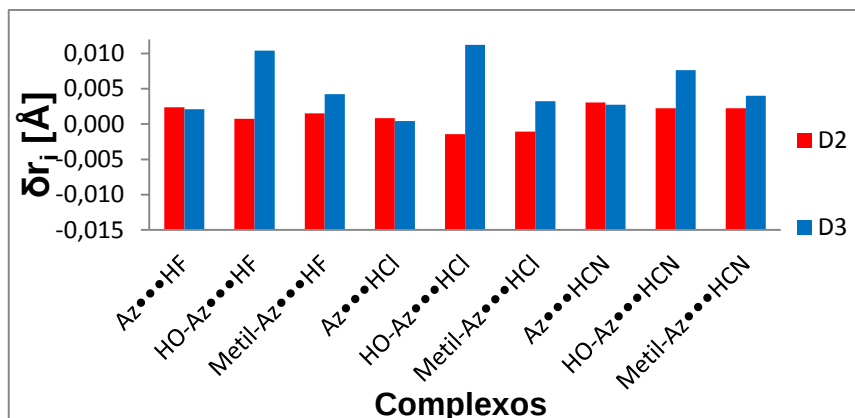


Figura 28: Valores DFT/PBE1PBE para os incrementos nos comprimentos das ligações D₂ e D₃ nos complexos de hidrogênio. Valores dos incrementos em Angströms (Å).

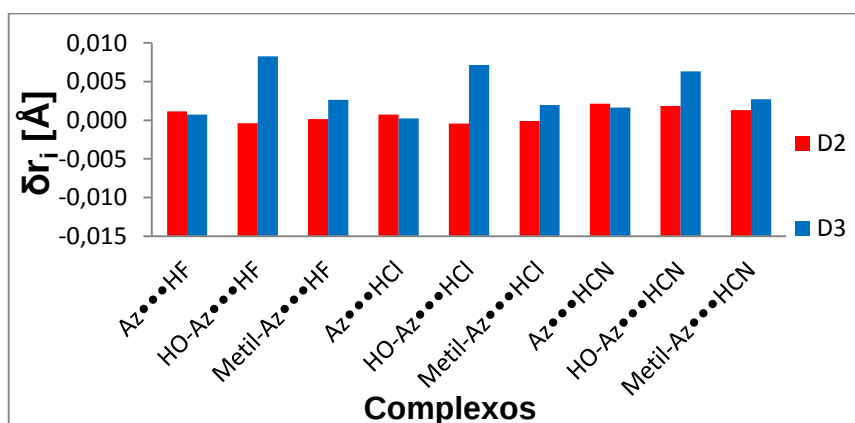


Figura 29: Valores MP2 para os incrementos nos comprimentos das ligações D₂ e D₃ nos complexos de hidrogênio. Valores dos incrementos em Angströms (Å).

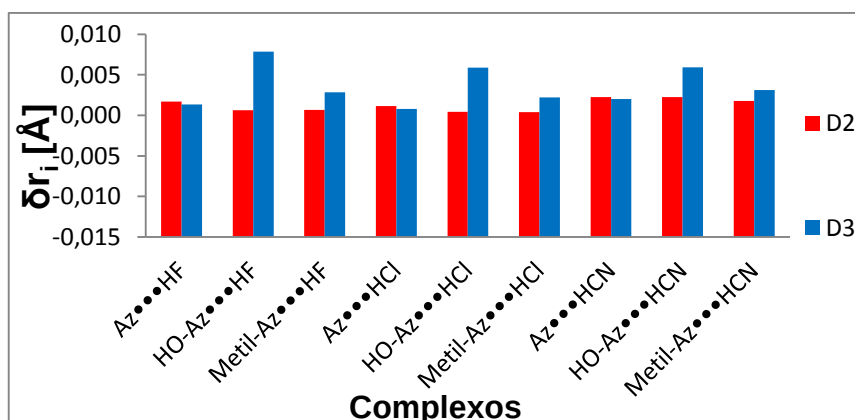


Figura 30: Valores MP4 para os incrementos nos comprimentos das ligações D₂ e D₃ nos complexos de hidrogênio. Valores dos incrementos em Angströms (Å).

Os gráficos de barras das Figuras 24 a 30 foram criados a partir dos valores dos incrementos no comprimento de ligações devido à formação da ligação de hidrogênio intermolecular. Os valores desses incrementos podem ser calculados aplicando a equação 37:

$$\delta D_i = D_i(R - C_2H_4N \cdots HX) - D_i(R - C_2H_4N) \quad (37)$$

Dentre as mudanças estruturais envolvendo as espécies receptoras de próton, pode ainda ser comentado que, a ligação que envolve o grupo retirador de elétrons ($-OH$) na hidroxí-aziridina tem seu comprimento diminuído, D_5 , independente do ácido monoprótico e do método utilizado nesse trabalho.

Ainda é importante ressaltar que, nos complexos de hidrogênio, $HO-C_2H_4N \cdots HX$ e $H_3C-C_2H_4N \cdots HX$, apenas a ligação D_3 (C_2-N) apresentou aumento pronunciado. Por sua vez, a aziridina, C_2H_5N apresentou mudanças estruturais menos pronunciadas, para ambas as ligações D_2 (C_1-N) e D_3 (C_2-N).

Para complementar a análise dos parâmetros estruturais, avaliou-se as mudanças ocorridas nos ângulos internos (A_1 , A_2 e A_3) e no ângulo do HCN (A_4), devido à formação da ligação hidrogênio intermolecular. Com respeito a essas mudanças a aziridina, por ser um composto heterocíclico de três membros, apresenta alta reatividade. Tanto na aziridina, quanto nas aziridinas substituídas, às ligações são tensionadas no anel de três membros (Tensão de *Bayer*), assim, esses ângulos internos se encontram altamente tensionados no eixo internuclear. Conforme análise dos resultados mostrados nas Tabelas 7 a 9, a alta reatividade química tende a formar complexos de hidrogênio, e o efeito da tensão tende a se pronunciar ocasionando uma possível cisão de umas das ligações do heterocíclico [79].

Quando é formada a ligação de hidrogênio, os ângulos internos das espécies receptoras de próton tende a variar. A interação do par de elétrons não compartilhado do nitrogênio com o ácido monoprótico resulta em mudanças nas propriedades estruturais e, conseqüentemente, os ângulos internos tende a ficar mais tensionado, com uma possível cisão em uma das duas ligações com o nitrogênio do anel, sendo mais provável a quebra da ligação D_3 .

Alguns complexos como $HO-C_2H_4N \cdots HCl$ e $H_3C-C_2H_4N \cdots HCl$ obtidos com os métodos DFT e MP2 tiveram um aumento no ângulo interno A_2 , dessa forma o ácido monoprótico HCl evidencia uma possível quebra de ligação entre os dois carbonos.

Também foi observado uma quebra da linearidade do doador de próton, HCN, sendo esse desvio na geometria da ligação de hidrogênio atribuído à interação entre os elétrons π do ácido cianídrico e os hidrogênios axiais dos heterocíclicos, levando uma quebra da simetria da molécula de HCN devido à formação da ligação de hidrogênio [80-81].

Os gráficos das Figuras 31 a 33 permitem avaliar o incremento da ligação *sigma* (D_7) dos ácidos monopróticos HX ($X = F, Cl$ e CN) devido a formação da ligação de hidrogênio, utilizando os níveis de cálculos RHF, DFT (B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE), MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d,p).

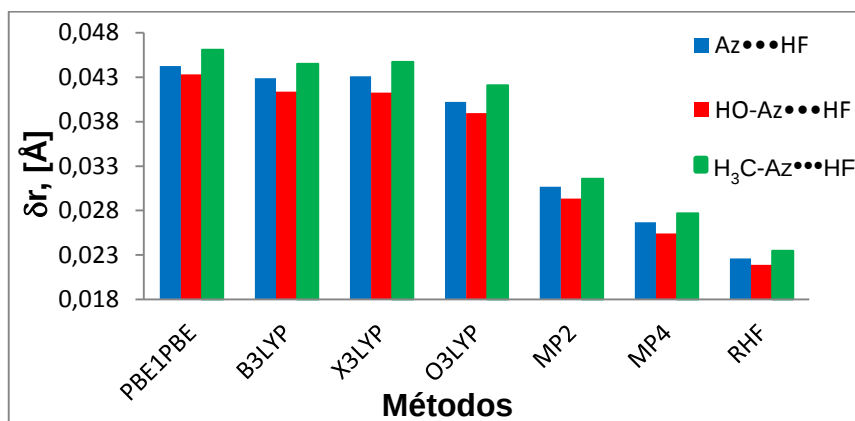


Figura 31: Valores DFT/ (PBE1PBE, B3LYP, X3LYP e O3LYP), MP2, MP4 e RHF para os incrementos no comprimento de ligação HF devido à formação dos complexos de hidrogênio $R-C_2H_4N...HF$. Valores dos incrementos em Angströms (Å).

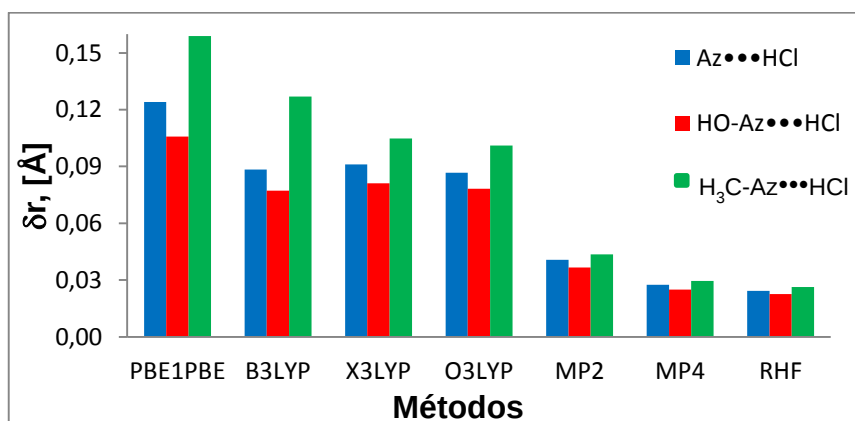


Figura 32: Valores DFT/ (PBE1PBE, B3LYP, X3LYP e O3LYP), MP2, MP4 e RHF para os incrementos no comprimento de ligação HCl devido à formação dos complexos de hidrogênio $R-C_2H_4N...HCl$. Valores dos incrementos em Angströms (Å).

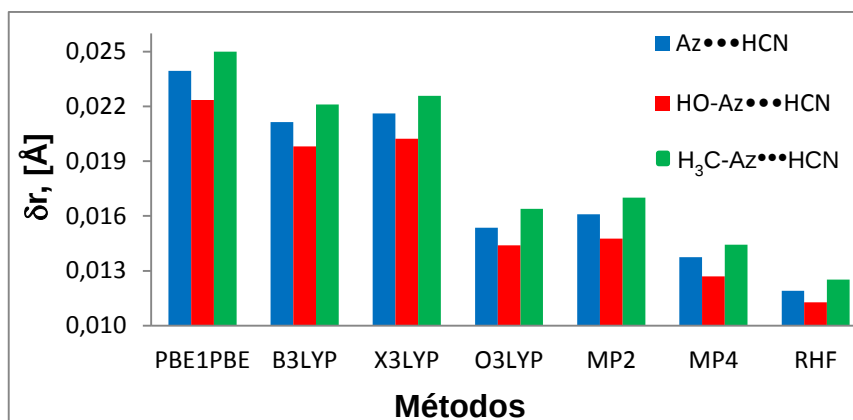


Figura 33: Valores DFT/ (PBE1PBE, B3LYP, X3LYP e O3LYP), MP2, MP4 e RHF para os incrementos no comprimento de ligação HCN devido à formação dos complexos de hidrogênio R-C₂H₄N...HCN. Valores dos incrementos em Angströms (Å).

Entre os valores de incremento no comprimento de ligação das espécies doadoras de próton, foi encontrada a seguinte tendência para este estudo:

$$\delta r_{HX(H_3C-Az \cdots HX)} > \delta r_{HX(Az \cdots HX)} > \delta r_{HX(HO-Az \cdots HX)}$$

Este resultado mostra que, além da natureza da espécie doadora de próton, a natureza da espécie receptora também é muito importante. Neste caso, independente da natureza de HX, o incremento em seu comprimento de ligação mostra uma dependência com o grupo substituinte da aziridina. Dentre as mudanças estruturais, o aumento do comprimento de ligação HX é o efeito mais pronunciado e está diretamente relacionado com a transferência de carga do par de elétrons não compartilhado do nitrogênio em R-C₂H₄N para a espécie doadora de próton. É importante salientar que os valores dos incrementos seguiram a mesma tendência, independente do método utilizado. Ao analisar a Figura 31 observamos que os funcionais híbridos B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE apresentam valores próximos entre si, e na Figura 32 o resultado obtido pelo método RHF que não há correlação eletrônica se aproximou aos métodos de Møller-Plesset de segunda e quarta ordem (MP2 e MP4). Na Figura 33 os funcionais híbridos PBE1PBE, B3LYP e X3LYP apresentaram valores próximos, o funcional O3LYP obteve valores semelhantes aos métodos RHF, MP2 e MP4.

Nas Figuras 34 a 36 os gráficos de barra permite avaliar os valores de comprimento da ligação de hidrogênio, $R_{N\cdots H}$, com os métodos RHF, MP2, MP4, e DFT com os funcionais híbridos B3LYP, X3LYP, O3LYP e PBE1PBE.

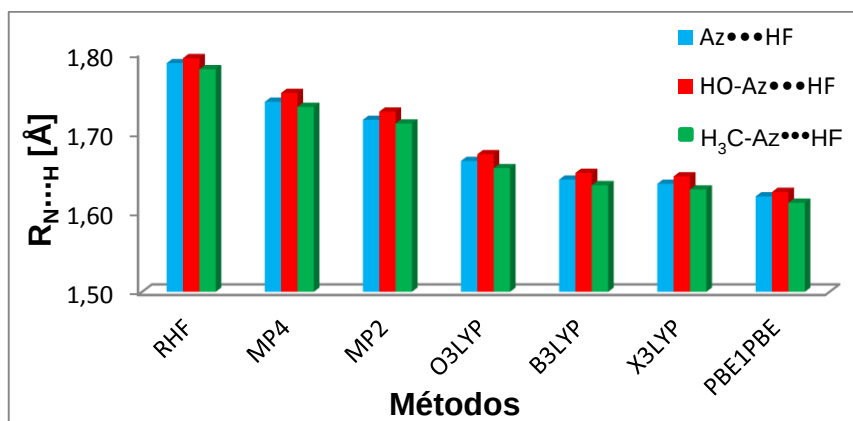


Figura 34: Comprimento da ligação de hidrogênio (D_6), $R_{N\cdots H}$, nos complexos $R-C_2H_4N\cdots HF$ empregando os métodos RHF, MP4, MP2 e DFT/ (B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE) com o conjunto de base 6-311++G(d,p). Valores em Angströms (Å).

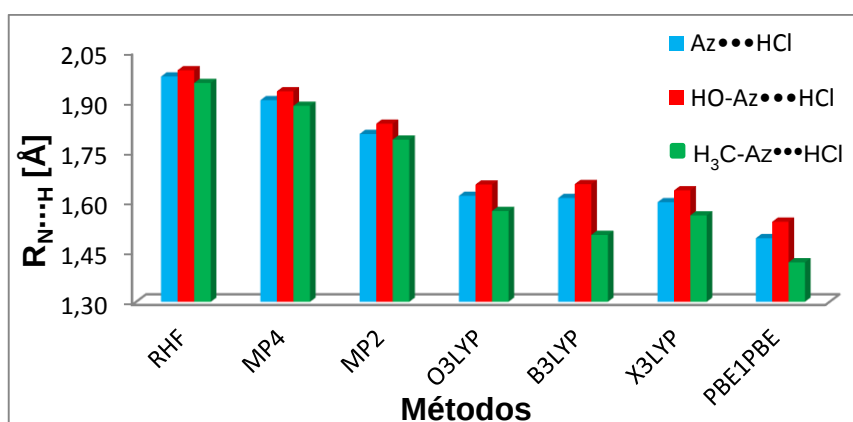


Figura 35: Comprimento da ligação de hidrogênio (D_6), $R_{N\cdots H}$, nos complexos $R-C_2H_4N\cdots HCl$ empregando os métodos RHF, MP4, MP2 e DFT/ (B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE) com o conjunto de base 6-311++G(d,p). Valores em Angströms (Å).

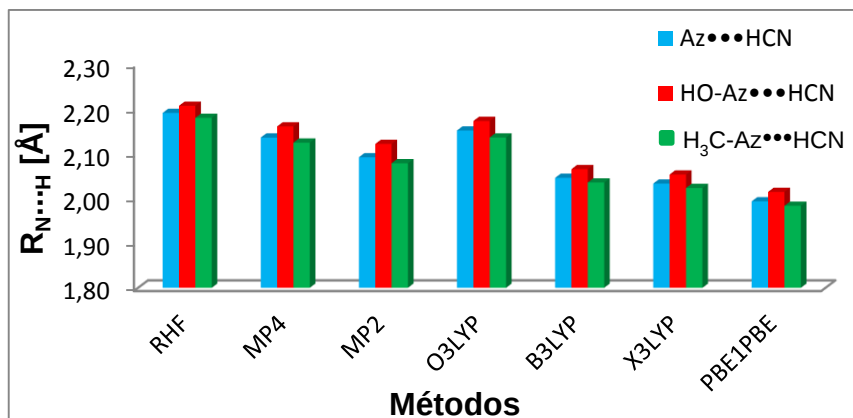


Figura 36: Comprimento da ligação de hidrogênio (D_6), $R_{N...H}$, nos complexos $R-C_2H_4N...HCN$ empregando os métodos RHF, MP4, MP2 e DFT/ (B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE) com o conjunto de base 6-311++G(d,p). Valores em Angströms (Å).

Analisando as Figuras 34 e 35 que apresentam os valores de comprimento de ligação intermolecular dos complexos de hidrogênio $R-C_2H_4N...HF$ e $R-C_2H_4N...HCl$, observou-se que o método DFT com os quatro funcionais híbridos forneceram os menores valores de comprimento de ligação intermolecular, $R_{N...H}$, quando comparados aos métodos RHF, MP2 e MP4. Ainda pode ser observado que o método RHF superestimou os comprimentos de ligação intermolecular, assim como, os métodos MP2 e MP4 forneceram valores maiores que os DFT.

Os resultados da Figura 36 apresentaram valores similares àqueles mostrados nas Figuras 34 e 35, com exceção do funcional híbrido O3LYP. Os funcionais B3LYP e O3LYP mostraram resultados similares [30].

5.2 Propriedades Eletrônicas

Os valores de energia de ligação de hidrogênio, ΔE , são determinados de acordo com a equação 38:

$$\Delta E = E_{R-C_2H_4N...HX} - (E_{R-C_2H_4N} + E_{HX}) \quad (38)$$

ou,

$$\Delta E = E_{Complexo\ de\ Hidrogênio} - \sum E_{Monômeros} \quad (38)$$

Conforme foi mencionado anteriormente na fundamentação e na metodologia é necessário realizar a correção do erro de superposição do conjunto de base, BSSE,

considerando-se o método da *counterpoise* desenvolvido por Boys e Bernardi^[82], onde o BSSE é calculado pela diferença entre a energia de ligação de hidrogênio, ΔE , e a energia de ligação de hidrogênio corrigida, ΔE^C , como mostra a equação 39:

$$BSSE = \Delta E - \Delta E^C \quad (39)$$

Para obter a energia corrigida, ΔE^C , ainda é necessário acrescentar mais uma correção no valor da energia da ligação de hidrogênio, a correção da energia vibracional do ponto zero, ZPVE^[83], que é calculada como a diferença algébrica entre a ZPVE do complexo de hidrogênio e o somatório das ZPVE's dos monômeros, como mostrado na equação 40. Os valores de energia vibracional do ponto zero são obtidos a partir do cálculo dos espectros vibracionais harmônicos das espécies envolvidas na ligação de hidrogênio.

$$\Delta ZPVE = ZPVE_{R-C_2H_4N \cdots HX} - (ZPVE_{R-C_2H_4N} + ZPVE_{HX}) \quad (40)$$

Portanto, a obtenção da energia de ligação de hidrogênio corrigida é dada pela equação 41:

$$\Delta E^C = |\Delta E| - (\Delta ZPVE + BSSE) \quad (41)$$

A seguir nas Tabelas 10, 11 e 12 estão apresentados os valores da energia da ligação de hidrogênio intermolecular, ΔE , e da energia intermolecular corrigida, ΔE^C , considerando as contribuições ZPVE (*“Zero Point Vibrational Energy”*) e BSSE (*“Basis Set Superposition Error”*) para a série dos complexos de hidrogênio, R-C₂H₄N...HF, R-C₂H₄N...HCl e R-C₂H₄N...HCN, empregando os métodos RHF, DFT/ (B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE), MP2 e MP4.

Tabela 10: Valores de ΔE , ΔE^C , BSSE e ZPVE, para os complexos de hidrogênio R- $C_2H_4N\cdots HF$, obtidos com os métodos RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d, p).

Composto	Métodos	ΔE	BSSE	$\Delta ZPVE$	ΔE^C
Az $\cdots HF$	RHF	49,63	4,14	10,44	35,05
	B3LYP	63,20	5,32	10,05	47,82
	O3LYP	53,06	5,70	9,83	37,53
	X3LYP	65,36	5,40	10,07	49,88
	PBE1PBE	65,64	5,74	9,97	49,93
	MP2	61,48	11,41	10,16	39,91
	MP4	58,30	10,49	10,38	37,43
HO-Az $\cdots HF$	RHF	47,68	3,73	10,03	33,92
	B3LYP	60,68	4,60	9,59	46,49
	O3LYP	50,92	5,02	9,34	36,57
	X3LYP	62,81	4,68	9,60	58,13
	PBE1PBE	63,48	5,03	9,52	48,92
	MP2	58,22	10,00	9,67	38,54
	MP4	55,25	9,28	9,90	36,08
H ₃ C-Az $\cdots HF$	RHF	50,99	4,05	10,24	36,69
	B3LYP	64,51	4,94	9,68	49,89
	O3LYP	54,32	5,32	9,39	39,61
	X3LYP	66,59	5,02	9,70	51,87
	PBE1PBE	67,06	5,37	9,62	52,07
	MP2	62,27	10,80	9,92	41,55
	MP4	59,26	10,04	10,16	39,05

* Valores de ΔE , BSSE, $\Delta ZPVE$ e ΔE^C em kJ mol⁻¹

** Valores de ΔE em módulo.

Tabela 11: Valores de ΔE , ΔE^C , BSSE e ZPVE, para os complexos de hidrogênio R- $C_2H_4N\cdots HCl$, obtidos com os métodos RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d, p).

Composto	Métodos	ΔE	BSSE	$\Delta ZPVE$	ΔE^C
Az $\cdots HCl$	RHF	31,20	3,61	7,18	20,41
	B3LYP	47,54	5,25	7,05	35,25
	O3LYP	39,36	5,53	7,25	26,58
	X3LYP	49,76	5,34	6,99	37,43
	PBE1PBE	55,41	6,20	6,45	42,76
	MP2	48,39	13,01	7,32	28,07
	MP4	41,46	11,12	7,31	23,03
HO-Az $\cdots HCl$	RHF	29,25	3,26	6,78	19,20
	B3LYP	44,25	4,49	6,57	33,19
	O3LYP	36,57	4,84	6,69	25,04
	X3LYP	46,39	5,65	6,47	34,27
	PBE1PBE	51,78	5,43	6,02	40,33
	MP2	44,77	11,57	6,77	26,42
	MP4	38,46	9,96	6,81	21,69
H ₃ C-Az $\cdots HCl$	RHF	32,32	3,60	7,04	21,67
	B3LYP	49,36	1,90	5,93	41,53
	O3LYP	41,16	5,34	6,60	29,23
	X3LYP	51,39	5,11	6,13	40,15
	PBE1PBE	57,58	6,19	5,02	46,36
	MP2	49,95	13,05	7,09	29,80
	MP4	42,85	11,22	7,15	24,48

* Valores de ΔE , BSSE, $\Delta ZPVE$ e ΔE^C em kJ mol^{-1} ;

** Valores de ΔE em módulo.

Tabela 12: Valores de ΔE , ΔE^C , BSSE e ZPVE, para os complexos de hidrogênio R- $C_2H_4N\cdots HCN$, obtidos com os métodos RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d, p).

Composto	Métodos	ΔE	BSSE	$\Delta ZPVE$	ΔE^C
Az $\cdots$ HCN	RHF	28,03	2,29	4,05	21,69
	B3LYP	31,45	2,91	4,23	24,31
	O3LYP	24,80	2,73	3,95	18,11
	X3LYP	33,15	2,95	4,26	25,94
	PBE1PBE	34,78	3,22	4,18	27,37
	MP2	34,67	6,92	4,03	23,72
	MP4	32,75	6,20	5,48	21,07
HO-Az $\cdots$ HCN	RHF	25,78	1,85	3,74	20,20
	B3LYP	28,87	2,17	3,86	22,84
	O3LYP	22,63	2,07	3,52	17,03
	X3LYP	30,52	2,22	3,89	24,40
	PBE1PBE	32,20	2,53	3,79	25,88
	MP2	31,57	5,74	3,68	22,15
	MP4	29,85	5,37	3,77	20,71
H ₃ C-Az $\cdots$ HCN	RHF	28,88	2,13	3,92	22,83
	B3LYP	32,11	2,41	3,98	25,72
	O3LYP	25,33	2,26	3,72	19,35
	X3LYP	33,73	2,46	3,93	27,35
	PBE1PBE	35,38	2,74	3,83	28,80
	MP2	35,26	6,33	3,93	25,01
	MP4	33,35	5,94	3,98	23,43

* Valores de energia ΔE , BSSE, $\Delta ZPVE$ e ΔE^C em kJ mol^{-1} ;

** Valores de ΔE em módulo;

*** Valores de energia em Hartree (VIDE Tabelas 26 a 31 nos apêndices).

Nas Tabelas 10 a 12 foram apresentados os valores de energia de ligação de hidrogênio corrigida e sem correção, assim como, os valores das correções BSSE e ZPVE. Observou-se que as correções BSSE e ZPVE apresentam valores relativamente altos, influenciando significativamente nos resultados de energia. Os valores ZPVE obtidos pelos métodos RHF e DFT são maiores do que a correção do BSSE, entretanto, os dois métodos MPn apresentam correções BSSE mais elevadas do que as correções ZPVE. Nesse último caso, resultados BSSE mais elevados se devem aos cálculos MPn superestimarem a energia de estabilização dos complexos de hidrogênio, ocasionando em maiores correções.

Analizando os resultados apresentados nas Tabelas 10, 11 e 12 para os complexos de hidrogênio $R-C_2H_4N \cdots HF$, $R-C_2H_4N \cdots HCl$ e $R-C_2H_4N \cdots HCN$, foi possível verificar que, em todos os níveis de cálculo considerados neste estudo, ao substituir um hidrogênio da aziridina pelo grupo elétron-retirador $-OH$, ocorre uma diminuição considerável no valor da energia de estabilização do complexo de hidrogênio^[84]. Um efeito contrário pode ser observado para o caso do substituinte ser o $-CH_3$. Os resultados obtidos para a energia de ligação de hidrogênio estão consistentes com os valores obtidos para o incremento da ligação HX (D_7), ou seja, maiores valores de incremento no comprimento da ligação HX , $\delta_{r_{HX}}$, devido a formação da ligação intermolecular, maiores são os valores da energia da ligação de hidrogênio. Este comportamento pode ser observado nos gráficos das Figuras 37 a 39 dos valores de energia da ligação de hidrogênio corrigida *versus* os valores de incremento em HX .

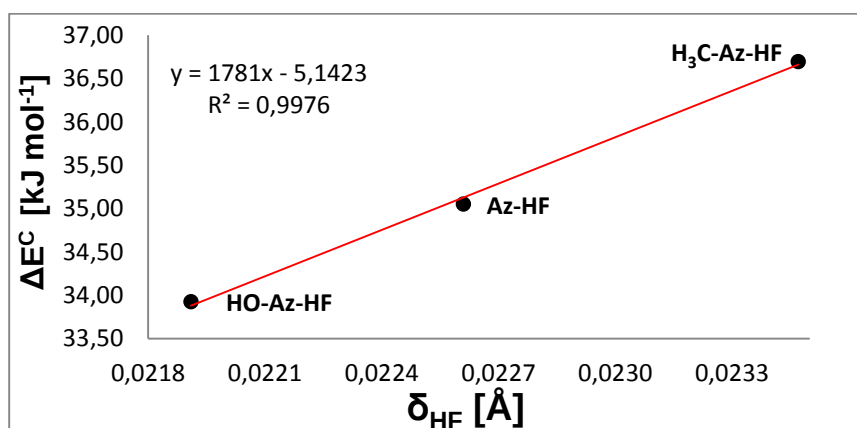


Figura 37: Gráfico dos valores da energia corrigida, ΔE^C , *versus* o incremento da ligação HF, δ_{HF} , aplicando o método RHF/6-11++G(d,p).

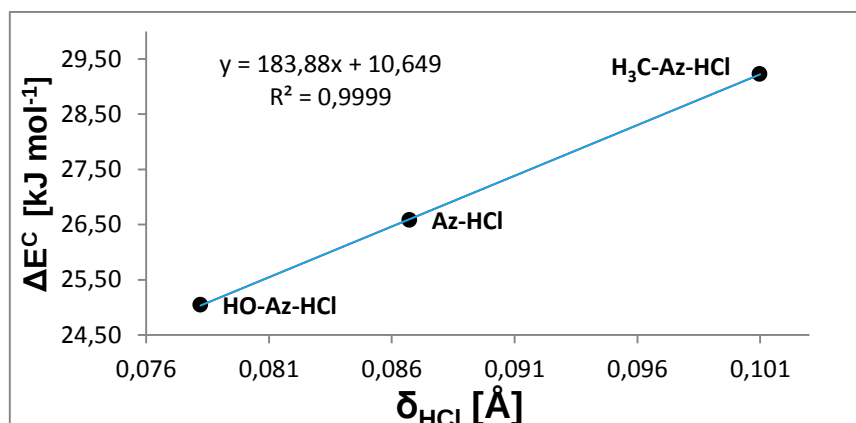


Figura 38: Gráfico dos valores da energia corrigida, ΔE^C , versus o incremento da ligação HCl, δ_{HCl} , aplicando o método DFT/O3LYP/6-11++G(d,p).

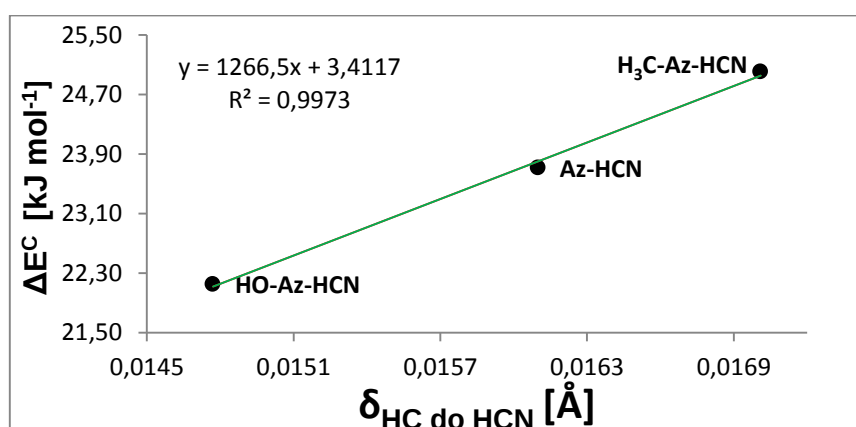


Figura 39: Gráfico dos valores da energia corrigida, ΔE^C , versus o incremento da ligação HC, δ_{HC} , aplicando o método MP2/6-11++G(d,p). (Outros gráficos vide as Figuras 77 a 80 do apêndice)

Variando o heterocíclico receptor de próton (C₂H₅N, HO-C₂H₄N e H₃C-C₂H₄N) e mantendo fixo o ácido monoprótico na formação da ligação intermolecular, observou-se uma maior estabilidade dos complexos de hidrogênio H₃C-C₂H₄N...HX. Esse fato está relacionado ao efeito indutivo do substituinte elétron-doador –CH₃ presente na metil-aziridina (H₃C-C₂H₄N). Essa propriedade do substituinte metila, favorece a interação do par de elétrons não compartilhados do nitrogênio do anel heterocíclico com o hidrogênio deficiente de elétrons do ácido monoprótico.

A partir dos valores da energia da ligação de hidrogênio corrigida, ΔE^C , mostrados nas Tabelas 10, 11 e 12, foram construídos os gráficos apresentados nas Figuras 40 a 46, considerando os métodos empregados nos cálculos.

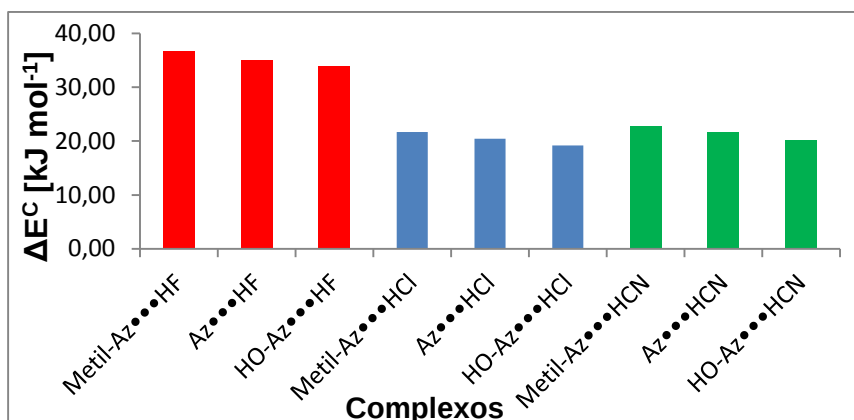


Figura 40: Valores de energia da ligação de hidrogênio corrigida, ΔE^C , para $R-C_2H_4N \cdots HX$, empregando o método RHF/6-311++G(d,p). Valores em kJ mol⁻¹.

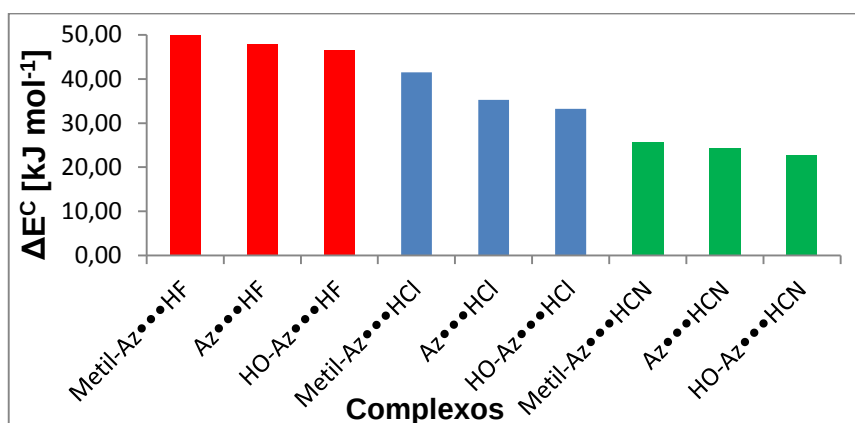


Figura 41: Valores de energia da ligação de hidrogênio corrigida, ΔE^C , para $R-C_2H_4N \cdots HX$, empregando o método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). Valores em kJ mol⁻¹.

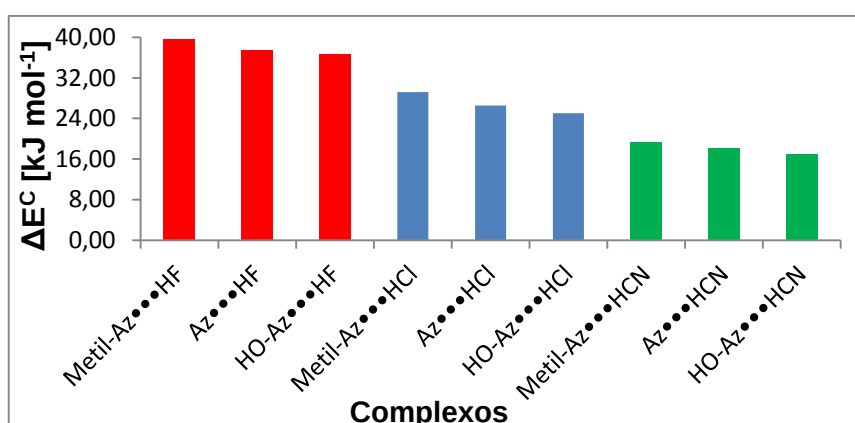


Figura 42: Valores de energia da ligação de hidrogênio corrigida, ΔE^C , para $R-C_2H_4N \cdots HX$, empregando o método DFT/O3LYP/6-311++G(d,p). Valores em kJ mol⁻¹.

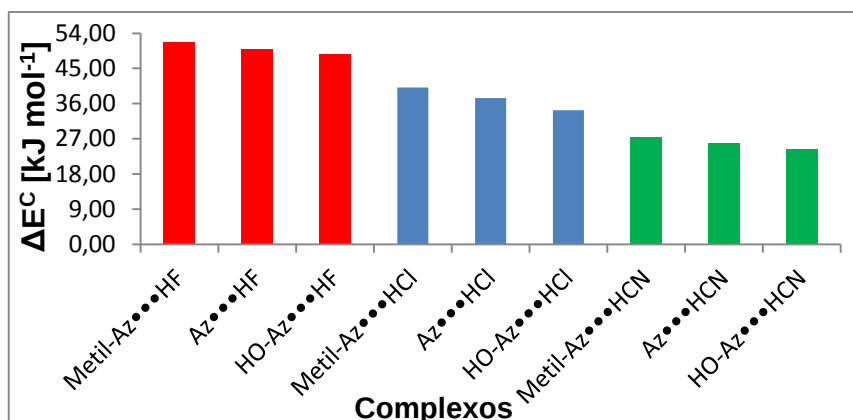


Figura 43: Valores de energia da ligação de hidrogênio corrigida, ΔE^C , para $R-C_2H_4N \cdots HX$, empregando o método DFT/X3LYP/6-311++G(d,p). Valores em kJ mol⁻¹.

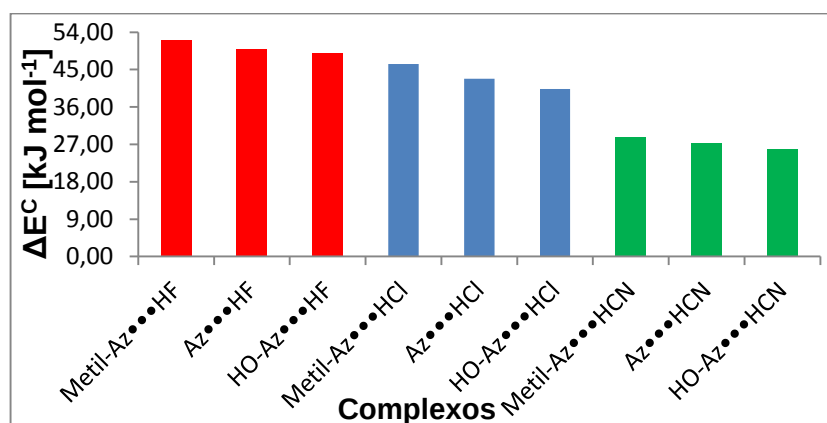


Figura 44: Valores de energia da ligação de hidrogênio intermolecular, ΔE^C , para $R-C_2H_4N \cdots HX$, empregando o método DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p). Valores em kJ mol⁻¹.

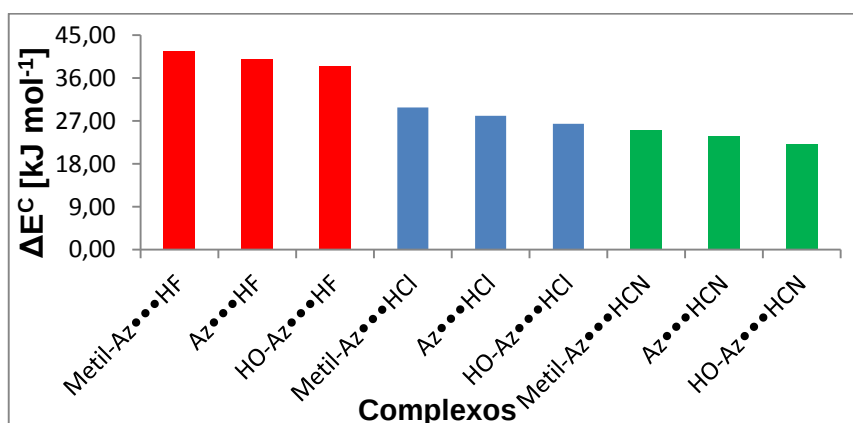


Figura 45: Valores de energia da ligação de hidrogênio corrigida, ΔE^C , para $R-C_2H_4N \cdots HX$, empregando o método MP2 com o conjunto de base 6-311++G(d,p). Valores em kJ mol⁻¹.

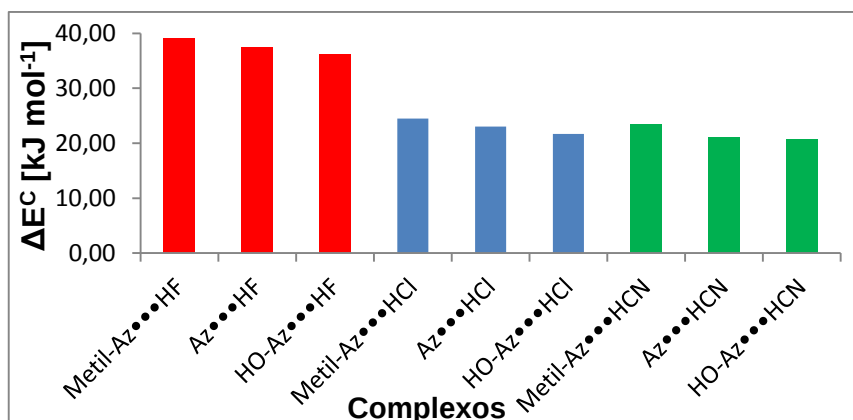
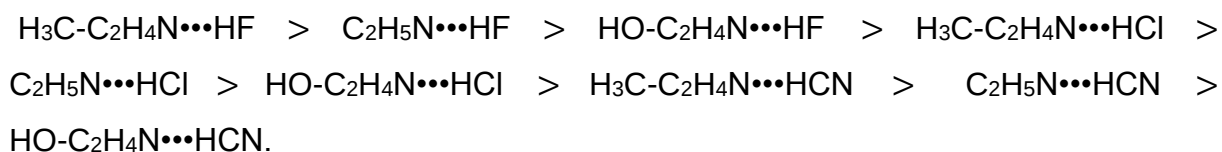


Figura 46: Valores de energia da ligação de hidrogênio corrigida, ΔE^C , para $R-C_2H_4N \cdots HX$, empregando o método MP4/ 6-311++G(d,p). Valores em kJ mol⁻¹.

De acordo com os resultados obtidos nas Figuras 41 a 45 empregando os métodos DFT e MP2 com o conjunto de base 6-311++G(d,p), os complexos de hidrogênio segue a seguinte ordem de energia:



A exceção do método RHF em relação aos demais métodos para a obtenção das energias está relacionado à falta da correlação eletrônica. A não inclusão da correlação eletrônica ocasiona falhas significativas na obtenção de algumas propriedades moleculares, como quebra ou formação de ligação [85]. Ainda em relação às exceções, o método MP4 pode incluir níveis específicos da excitação (MP4_(SDQ)) e, nesse trabalho foram utilizadas contribuições apenas de excitações simples, duplas e quádruplas.

Os resultados mostram que a presença do grupo retirador e doador de elétrons respectivamente, $-OH$ e $-CH_3$, apresenta uma considerável influência nos valores de energia de hidrogênio. Com a formação da ligação de hidrogênio há uma mudança no momento de dipolo e, essa variação está relacionada com a transferência de carga, cujos valores são apresentados nas Tabelas 13 a 15 empregando os seguintes modelos de partição de cargas: Mülliken, AIM e NBO. Os resultados obtidos para a quantidade de carga transferida das $R-C_2H_4N$ para HX foram calculados pela expressão 42:

$$\Delta Q = Q_{\text{átomo } i, \text{ Complexo}} - Q_{\text{átomo } i, \text{ monômero}} \quad (42)$$

Através desta expressão verificou-se a variação de carga do átomo de nitrogênio que apresenta um par de elétrons não compartilhado e está diretamente envolvido na formação da ligação de hidrogênio, como mostra a Figura 47 abaixo:

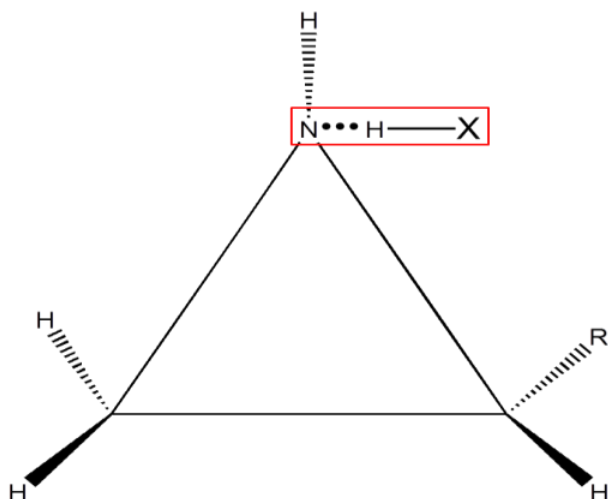


Figura 47: Representação dos átomos envolvidos diretamente na formação da ligação de Hidrogênio.

Tabela 13: Valores de ΔQ obtidos após formação dos complexos de hidrogênio R-C₂H₄N...HF aplicando os métodos computacionais RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d, p).

Composto	Métodos	ΔQ_N^{Mull}	ΔQ_N^{AIM}	ΔQ_N^{NBO}
Az...HF	RHF	-0,177	-0,063	-0,058
	B3LYP	-0,233	-0,047	-0,046
	O3LYP	-0,221	-0,047	-0,048
	X3LYP	-0,236	-0,048	-0,046
	PBE1PBE	-0,237	-0,053	-0,046
	MP2	-0,196	-0,087	-0,063
	MP4	-0,206	-0,010	-0,063
HO-Az...HF	RHF	-0,214	-0,056	-0,059
	B3LYP	-0,267	-0,040	-0,050
	O3LYP	-0,248	-0,039	-0,052
	X3LYP	-0,266	-0,040	-0,048
	PBE1PBE	-0,267	-0,046	-0,050
	MP2	-0,233	-0,075	-0,065
	MP4	-0,239	-0,072	-0,064
H ₃ C-Az...HF	RHF	-0,194	-0,062	-0,059
	B3LYP	-0,263	-0,046	-0,047
	O3LYP	-0,234	-0,047	-0,049
	X3LYP	-0,265	-0,047	-0,048
	PBE1PBE	-0,261	-0,053	-0,047
	MP2	-0,213	-0,086	-0,064
	MP4	-0,232	-0,081	-0,063

* Valores de ΔQ^{Mull} , ΔQ^{NBO} e ΔQ^{AIM} em unidades eletrônicas.

Tabela 14: Valores dos incrementos da partição de carga, ΔQ , obtidos após formação dos complexos de hidrogênio R-C₂H₄N...HF aplicando os métodos computacionais RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d, p).

Composto	Métodos	ΔQ_N^{Mull}	ΔQ_N^{AIM}	ΔQ_N^{NBO}
Az...HCl	RHF	-0,097	-0,055	-0,042
	B3LYP	-0,160	-0,046	-0,022
	O3LYP	-0,146	-0,045	-0,022
	X3LYP	-0,166	-0,047	-0,022
	PBE1PBE	-0,164	-0,064	-0,016
	MP2	-0,136	-0,081	-0,049
	MP4	-0,137	-0,072	-0,047
HO-Az...HCl	RHF	-0,129	-0,047	-0,042
	B3LYP	-0,190	-0,036	-0,028
	O3LYP	-0,169	-0,033	-0,028
	X3LYP	-0,195	-0,037	-0,028
	PBE1PBE	-0,205	-0,049	-0,024
	MP2	-0,169	-0,067	-0,050
	MP4	-0,167	-0,062	-0,048
H ₃ C-Az...HCl	RHF	-0,094	-0,054	-0,042
	B3LYP	-0,175	-0,052	-0,016
	O3LYP	-0,140	-0,046	-0,020
	X3LYP	-0,178	-0,049	-0,021
	PBE1PBE	-0,166	-0,072	-0,011
	MP2	-0,131	-0,081	-0,050
	MP4	-0,141	-0,072	-0,048

* Valores de ΔQ^{Mull} , ΔQ^{NBO} e ΔQ^{AIM} em unidades eletrônicas.

Tabela 15: Valores dos incrementos da partição de carga, ΔQ , obtidos após formação dos complexos de hidrogênio R-C₂H₄N...HF aplicando os métodos computacionais RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d, p).

Composto	Métodos	ΔQ_N^{Mull}	ΔQ_N^{AIM}	ΔQ_N^{NBO}
Az...HCN	RHF	-0,122	-0,045	-0,039
	B3LYP	-0,172	-0,041	-0,036
	O3LYP	-0,139	-0,034	-0,034
	X3LYP	-0,175	-0,036	-0,036
	PBE1PBE	-0,168	-0,041	-0,038
	MP2	-0,145	-0,062	-0,046
	MP4	-0,149	-0,059	-0,044
HO-Az...HCN	RHF	-0,159	-0,039	-0,040
	B3LYP	-0,203	-0,032	-0,038
	O3LYP	-0,154	-0,030	-0,036
	X3LYP	-0,203	-0,032	-0,038
	PBE1PBE	-0,201	-0,036	-0,040
	MP2	-0,187	-0,053	-0,047
	MP4	-0,186	-0,051	-0,045
H ₃ C-Az...HCN	RHF	-0,117	-0,044	-0,040
	B3LYP	-0,182	-0,036	-0,037
	O3LYP	-0,116	-0,034	-0,035
	X3LYP	-0,184	-0,037	-0,037
	PBE1PBE	-0,169	-0,042	-0,039
	MP2	-0,129	-0,062	-0,047
	MP4	-0,147	-0,053	-0,046

* Valores de ΔQ^{Mull} , ΔQ^{NBO} e ΔQ^{AIM} em unidades eletrônicas;

** As cargas do doador de próton vide as Tabelas 28 a 30 do apêndice.

Para melhor visualizar os resultados de transferência de carga do heterocíclico para o doador de próton foram construídos os gráficos das Figuras 48 a 50 para analisar a transferência de carga do nitrogênio. Foram aplicados os métodos computacionais RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 com o conjunto de base de Pople 6-311++G(d,p).

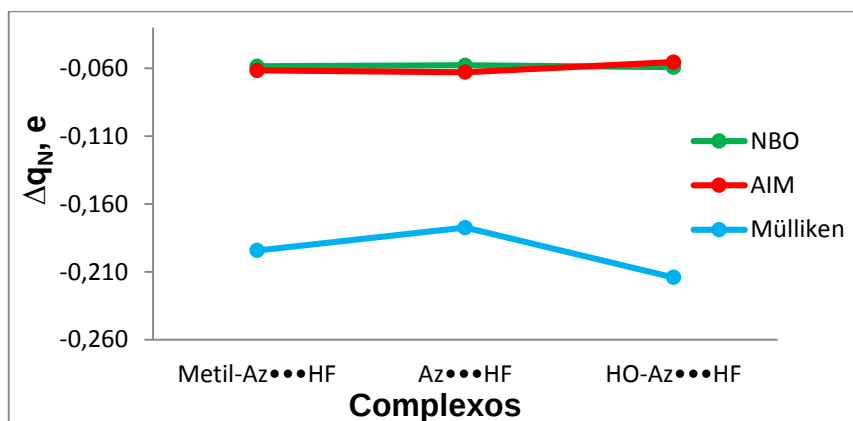


Figura 48: Valores RHF/6-311++G(d,p) da variação na carga negativa do nitrogênio dos heterocíclicos ($R-C_2H_4N$) para o ácido doador de próton HF após a complexação.

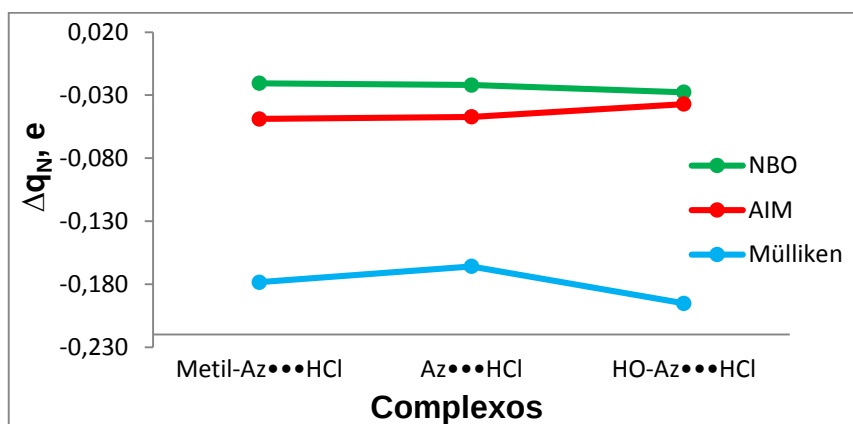


Figura 49: Valores X3LYP/6-311++G(d,p) da variação na carga negativa do nitrogênio dos heterocíclicos ($R-C_2H_4N$) para o ácido doador de próton HCl após a complexação.

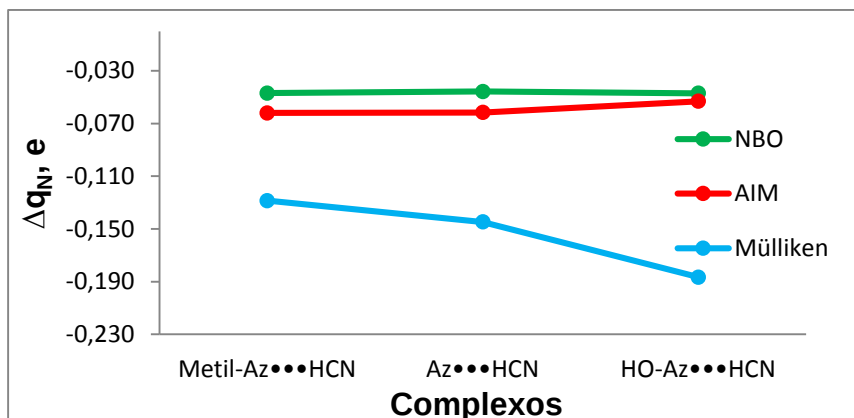


Figura 50: Valores MP2/6-311++G(d,p) da variação na carga negativa do nitrogênio dos heterocíclicos ($R-C_2H_4N$) para o ácido doador de próton HCN após a complexação. (Os demais métodos encontram-se nos gráficos 81 a 84 vide do apêndice).

Nas Figuras 48 a 50 pode ser observado que a formação dos complexos de hidrogênio veio acompanhada de uma variação nas cargas dos átomos envolvidos diretamente nesse fenômeno, ou seja, devido à transferência de carga intermolecular da molécula receptora, $R-C_2H_4N$, para o doador de próton, HX. A transferência de carga se dá, especificamente, do par de elétrons livre do nitrogênio para o orbital sigma antiligante do ácido monoprotico.

Os modelos de partição de cargas AIM e NBO apresentaram valores próximos, de acordo com os gráficos mostrados e, mesmo sendo uma propriedade qualitativa, as variações de carga (ΔQ^{Mull} , ΔQ^{NBO} , ΔQ^{AIM}) correspondem a mais uma evidência da formação da ligação de hidrogênio.

Os gráficos das Figuras 51 a 53 correspondem à regressão linear dos resultados obtidos de energia intermolecular corrigida, ΔE^C , *versus* o comprimento da ligação de hidrogênio (D_6), $R_N \cdots H$. A substituição de um dos hidrogênios axiais da aziridina (C_2H_5N) por grupos com características distintas, elétron-doador e elétron-receptor, respectivamente, influencia consideravelmente a estabilidade dos complexos de hidrogênio. O substituinte com capacidade de doar elétrons ($-CH_3$) aumenta a estabilidade dos complexos de hidrogênio e, o grupo com característica de retirar elétrons ($-OH$) diminui essa estabilidade, como é mostrado nas Figuras 51 a 53 abaixo:

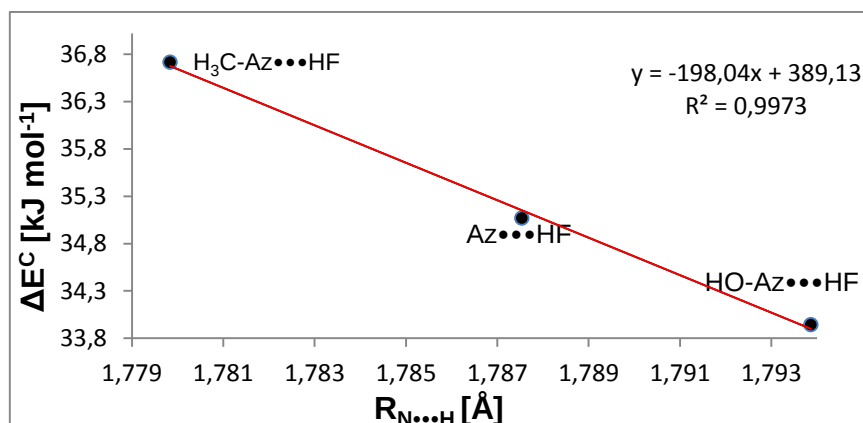


Figura 51: Energia de estabilização corrigida (ΔE^C) versus comprimentos de ligação intermolecular ($R_{N...H}$) para os complexos de hidrogênio $RC_2H_4N...HF$, obtidos com o método RHF/6-311++G (d, p).

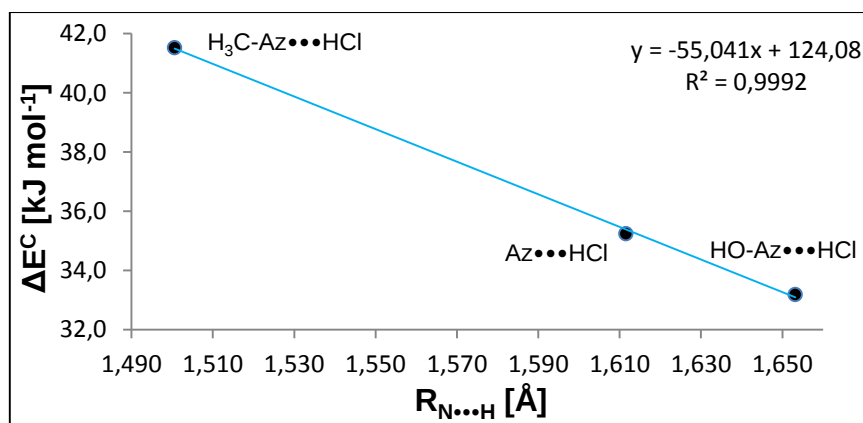


Figura 52: Energia de estabilização corrigida (ΔE^C) versus comprimentos de ligação intermolecular ($R_{N...H}$) para os complexos de hidrogênio $RC_2H_4N...HCl$, obtidos com o método B3LYP/6-311++G (d, p).

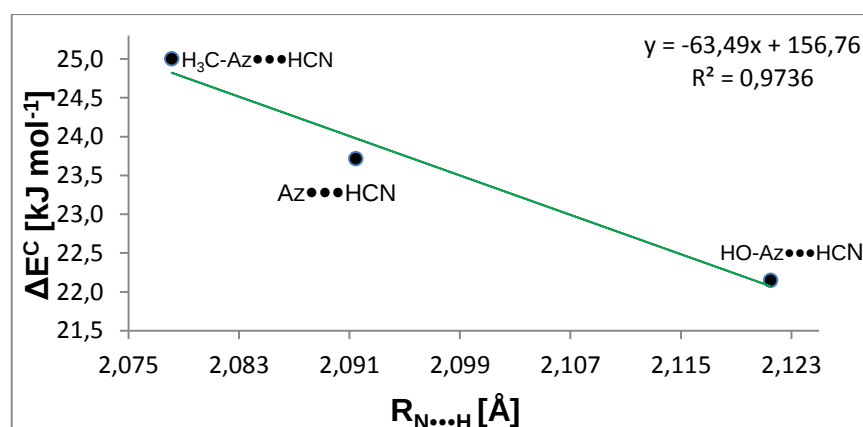


Figura 53: Energia de estabilização corrigida (ΔE^C) versus comprimentos de ligação intermolecular ($R_{N...H}$) para os complexos de hidrogênio $RC_2H_4N...HCN$, obtidos com o método MP2/6-311++G (d, p). (Os demais gráficos vide Figuras 85 a 88 dos apêndices).

Os resultados apresentados nas Figuras 51 a 53 mostram que os métodos computacionais empregados neste estudo permitiram a obtenção de bons coeficientes de correlação entre a energia intermolecular corrigida, ΔE^C , e o comprimento da ligação de hidrogênio, $R_{N\cdots H}$. Uma relação linear inversamente proporcional entre esses dois parâmetros evidenciam um comportamento esperado, ou seja, à medida que o comprimento da ligação de hidrogênio aumenta, a energia da ligação intermolecular diminui.

Os parâmetros comprimento de ligação e energia da ligação intermolecular foram influenciados pelos substituintes metila ($-\text{CH}_3$) e hidroxila ($-\text{OH}$). O substituinte metila, por apresentar capacidade de doar elétrons (grupo elétron-doador), torna os complexos de hidrogênios mais estáveis e com menores comprimentos de ligação intermolecular, $R_{N\cdots H}$. Por sua vez, a hidroxila, por apresentar característica de retirar elétrons (elétron-retirador) torna a ligação de hidrogênio menos estável e com maior comprimento de ligação intermolecular, $R_{N\cdots H}$.

5.3 Propriedades Vibracionais

Uma das propriedades mais importantes na caracterização da formação de uma ligação de hidrogênio diz respeito à mudança da frequência do modo vibracional de estiramento da espécie doadora de próton, HX. Os monômeros $\text{R}-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}$ e HX sofrem mudanças espectrais importante, sendo as espécies doadoras de próton as mais afetadas pela formação da ligação intermolecular. Além dessas mudanças, são observados novos modos normais de vibração, podendo ser destacados os modos de estiramento e deformação da ligação intermolecular. Nas Tabelas 16 e 17 são apresentados os valores da frequência vibracional de estiramento HX nos monômeros e nos complexos de hidrogênio e, posteriormente, na Tabela 18 estão apresentados os valores da mudança da frequência de estiramento da ligação HX devido à formação dos complexos de hidrogênio.

Tabela 16: Valores da frequência de estiramento harmônica, $\nu_{HX}^{Est.}$, para as moléculas HX obtidas pelos métodos RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 e valores experimentais.

Modo Vibracional de Estiramento de HX, $\nu_{HX}^{Est.}$								
HX	Exp.	RHF	B3LYP	O3LYP	X3LYP	PBE1PBE	MP2	MP4
HF	3962 ^a	4489	4096	4126	4105	4167	4199	4216
HCl	2888 ^b	3146	2928	2969	2933	2994	3087	3055
HCN	3311 ^c	3621	3456	3446	3460	3472	3483	3478

* Valores de Frequências em cm^{-1} .

^aRef.^[86]; ^bRef.^[87] e ^cRef.^[88].

Tabela 17: Valores da frequência de estiramento harmônica, $\nu_{HX,complexo-H}^{Est.}$, para as moléculas HX nos complexos de hidrogênio $R-C_2H_4N\cdots HX$ obtidos pelos métodos RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4.

Frequência de Estiramento HF em $R-C_2H_5N\cdots HF$, $\nu_{HF}^{Est.}$ em $R-C_2H_4N\cdots HF$			
Métodos	$H_3C-C_2H_4N\cdots HF$	$C_2H_5N\cdots HF$	$HO-C_2H_4N\cdots HF$
RHF	3894	3916	3933
B3LYP	3146	3170	3199
O3LYP	3188	3228	3250
X3LYP	3135	3172	3206
PBE1PBE	3156	3197	3216
MP2	3481	3499	3528
MP4	3581	3602	3630
Frequência de Estiramento HCl em $R-C_2H_5N\cdots HCl$, $\nu_{HCl}^{Est.}$ em $R-C_2H_4N\cdots HCl$			
Métodos	$H_3C-C_2H_4N\cdots HCl$	$C_2H_5N\cdots HCl$	$HO-C_2H_4N\cdots HCl$
RHF	2746	2778	2803
B3LYP	1429	1834	1956
O3LYP	1732	1882	1982
X3LYP	1652	1805	1913
PBE1PBE	1320	1564	1704
MP2	2457	2496	2553
MP4	2630	2660	2697
Frequência de Estiramento HC (de HCN) em $R-C_2H_5N\cdots HCN$, $\nu_{HC}^{Est.}$ em $R-C_2H_4N\cdots HCN$			
Métodos	$H_3C-C_2H_4N\cdots HCN$	$C_2H_5N\cdots HCN$	$HO-C_2H_4N\cdots HCN$
RHF	3440	3449	3458
B3LYP	3139	3152	3171
O3LYP	3199	3214	3227
X3LYP	3138	3150	3169
PBE1PBE	3113	3127	3147
MP2	3228	3242	3261
MP4	3230	3280	3296

*Valores de Frequências em cm^{-1} .

Tabela 18: Valores do incremento na frequência de estiramento HX devido a formação dos complexos de hidrogênio, $\Delta v_{HX}^{Est.}$, obtidos pelos métodos RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4.

Mudança da frequência de estiramento HF, $\Delta v_{HF}^{Est.}$			
Métodos	H ₃ C-C ₂ H ₄ N...HF	C ₂ H ₅ N...HF	HO-C ₂ H ₄ N...HF
RHF	595	572	556
B3LYP	949	926	896
O3LYP	938	898	876
X3LYP	969	933	899
PBE1PBE	1011	970	951
MP2	718	700	670
MP4	636	614	586

Mudança da frequência de estiramento HCl, $\Delta v_{HCl}^{Est.}$			
Métodos	H ₃ C-C ₂ H ₄ N...HCl	C ₂ H ₅ N...HCl	HO-C ₂ H ₄ N...HCl
RHF	399	368	342
B3LYP	1499	1094	972
O3LYP	1237	1087	987
X3LYP	1281	1129	1021
PBE1PBE	1675	1430	1290
MP2	631	591	535
MP4	425	395	358

Mudança da frequência de estiramento HC (em HCN), $\Delta v_{HC}^{Est.}$			
Métodos	H ₃ C-C ₂ H ₄ N...HCN	C ₂ H ₅ N...HCN	HO-C ₂ H ₄ N...HCN
RHF	181	172	163
B3LYP	317	304	285
O3LYP	247	232	219
X3LYP	322	310	291
PBE1PBE	358	344	324
MP2	254	241	221
MP4	248	197	182

* Valores dos incrementos da frequência em módulo $|\Delta v_i^{HX}|$.

Dentre as mudanças associadas à espécie HX a frequência de estiramento HX pode ser deslocada para regiões de valores menores (*red shift*), ou maiores (*blue shift*)^[13] devido à formação da ligação intermolecular, como pode ser visualizado na Figura 54:

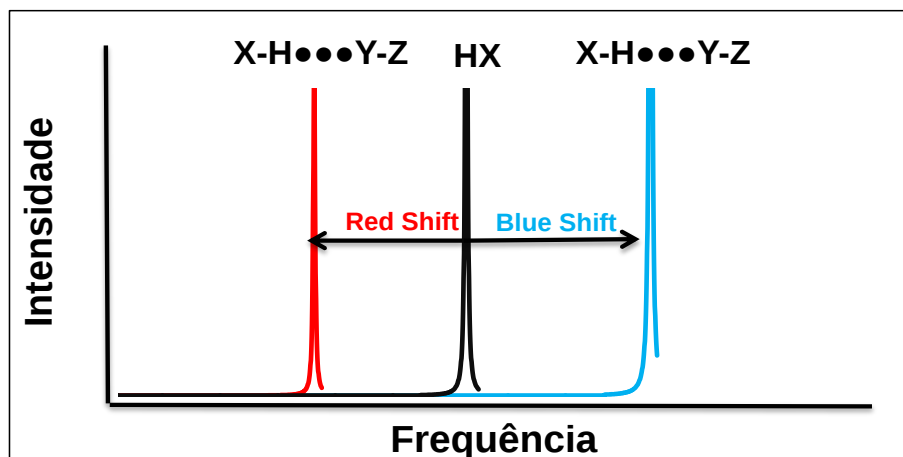


Figura 54: Representação das possibilidades de mudança do modo de estiramento da ligação HX devido a formação da ligação de hidrogênio, com desvios denominados de blue shift ou red shift.

Nas Figuras 55 a 57 são apresentados os espectros IR sobrepostos para os monômeros HX e os respectivos complexos de hidrogênio, $R-C_2H_4N \cdots HX$, ilustrando o deslocamento do modo vibracional de estiramento HX para regiões de menores valores de frequência (*red shift*). A cor preta representa a banda de estiramento de HX e a cor vermelha ilustra (1) o deslocamento da banda de estiramento HX, ν_{HX} , para regiões de menores valores de frequência, assim como, (2) os modos normais de vibração de $R-C_2H_4N \cdots HX$ e HX e (3) o surgimento de novos modos normais de vibração como, por exemplo, o estiramento da ligação de hidrogênio em regiões de baixa frequência indicado pela seta vermelha.

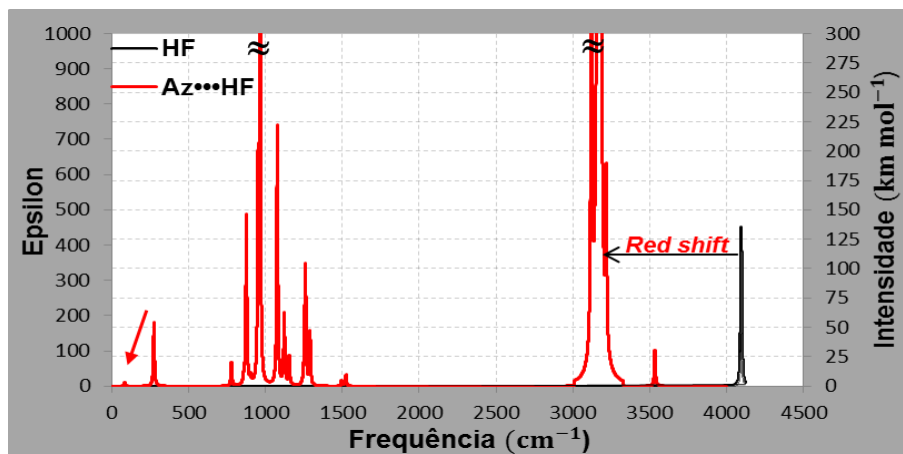


Figura 55: Espectro infravermelho sobreposto para o monômero HF e no complexo de hidrogênio, $C_2H_5N \cdots HF$, obtido pelo método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) (Os espectros obtidos com os demais métodos empregados neste estudo vide Figuras 89 e 90 nos apêndices).

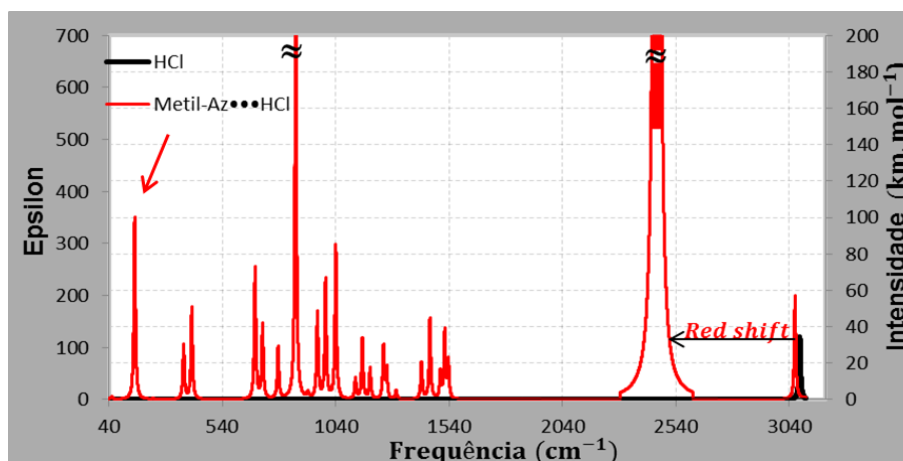


Figura 56: Espectro infravermelho sobreposto para o monômero HCl e no complexo de hidrogênio, $H_3C-C_2H_5N \cdots HCl$, obtido pelo método MP2/6-311++G(d,p) (Os espectros obtidos com os demais métodos empregados neste estudo vide Figuras 91 e 92 nos apêndices).

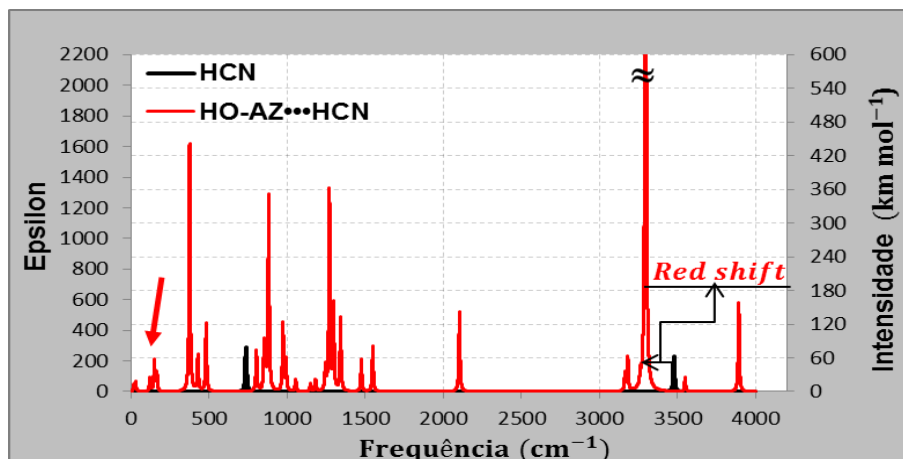
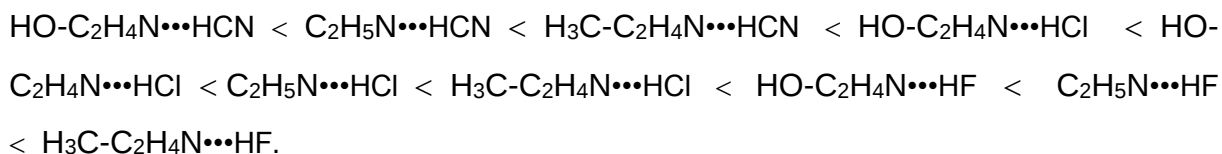


Figura 57: Espectro infravermelho sobreposto para o monômero HCN e no complexo de hidrogênio, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5\text{N}\cdots\text{HCN}$, obtido pelo método MP4/6-311++G(d,p) (Os espectros obtidos com os demais métodos empregados neste estudo vide Figuras 93 e 94 nos apêndices).

Os resultados obtidos nas Figuras citadas acima mostram o efeito *red shift* da banda de estiramento HX e o surgimento de novos modos normais de vibração. Os maiores valores encontrados para a mudança da frequência de estiramento HX foram para o doador de próton HF, e a tendência crescente ao longo das séries de aziridinas substituídas e de ácidos monopróticos:



É importante destacar que parâmetros estruturais como, comprimento da ligação de hidrogênio, $R_{\text{N}\cdots\text{H}}$, e parâmetros eletrônicos como, energia da ligação intermolecular corrigida, ΔE^{C} , seguiram a mesma tendência obtida para o fenômeno *red shift* de HX. Essa inter-relação entre a mudança do valor da frequência de estiramento da espécie doadora de próton e a estabilidade da energia corrigida do complexo de hidrogênio são parâmetros que foram observados em outros trabalhos [89].

É importante ressaltar que, na formação do complexo de hidrogênio surgem novos modos normais de vibração. Dentre eles pode ser destacar o modo de estiramento da ligação de hidrogênio, $\nu_{\text{Lig.H}}^{\text{Estiramento}}$, como mostrado na Figura 58:

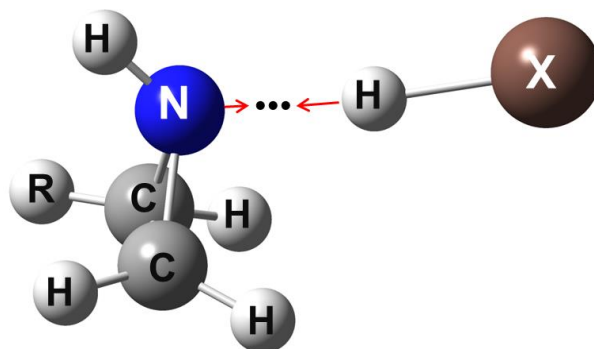


Figura 58: Ilustração do modo de estiramento da ligação intermolecular, $\nu_{Lig.H}^{Estiramento}$, para os complexos de hidrogênio $R-C_2H_4N \cdots HX$.

Na sequência, a Tabela 19 traz os valores da frequência do modo de estiramento da ligação intermolecular, $R_N \cdots H$, dos complexos de hidrogênio $R-C_2H_4N \cdots HX$, aplicando os métodos computacionais RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4.

Tabela 19: Valores da frequência do modo de estiramento da ligação de hidrogênio intermolecular, dos complexos de hidrogênio $R-C_2H_4N \cdots HX$, aplicando os métodos computacionais RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4.

Estiramento da ligação de hidrogênio							
Composto	RHF	B3LYP	O3LYP	X3LYP	PBE1PBE	MP2	MP4
Az $\cdots$ HF	226,2	273,9	241,1	278,2	277,2	249,3	239,6
HO-Az $\cdots$ HF	201,5	238,8	212,4	241,8	247,8	218,0	210,4
H ₃ C-Az $\cdots$ HF	199,5	238,0	209,8	240,5	244,2	214,9	208,0
Az $\cdots$ HCl	147,4	191,0	172,9	192,6	211,9	178,0	161,4
HO-Az $\cdots$ HCl	126,6	161,9	144,3	164,3	177,1	149,8	136,6
H ₃ C-Az $\cdots$ HCl	127,9	155,9	147,8	156,7	170,8	153,2	139,7
Az $\cdots$ HCN	133,8	151,0	119,3	155,9	160,9	153,3	196,0
HO-Az $\cdots$ HCN	119,2	133,4	105,1	137,5	141,6	129,5	123,7
H ₃ C-Az $\cdots$ HCN	124,0	139,9	110,7	143,7	149,6	141,9	142,0

* Valores em cm^{-1}

De acordo com os dados apresentados na Tabela 19, à ligação de hidrogênio convencional estudada neste trabalho, que ocorre entre um par de elétrons não compartilhado no nitrogênio e o hidrogênio em HX apresenta valores característicos

de interações via ligação de hidrogênio, localizando-se em regiões de baixos valores de frequência. Os valores apresentados na Tabela 19 situam-se na região empregada na espectroscopia Terahertz ($1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$), que emprega radiação na região do espectro eletromagnético que atravessa tanto a região de altas frequências de micro-ondas até o final da região do infravermelho médio, como mostra a Figura 59 abaixo:

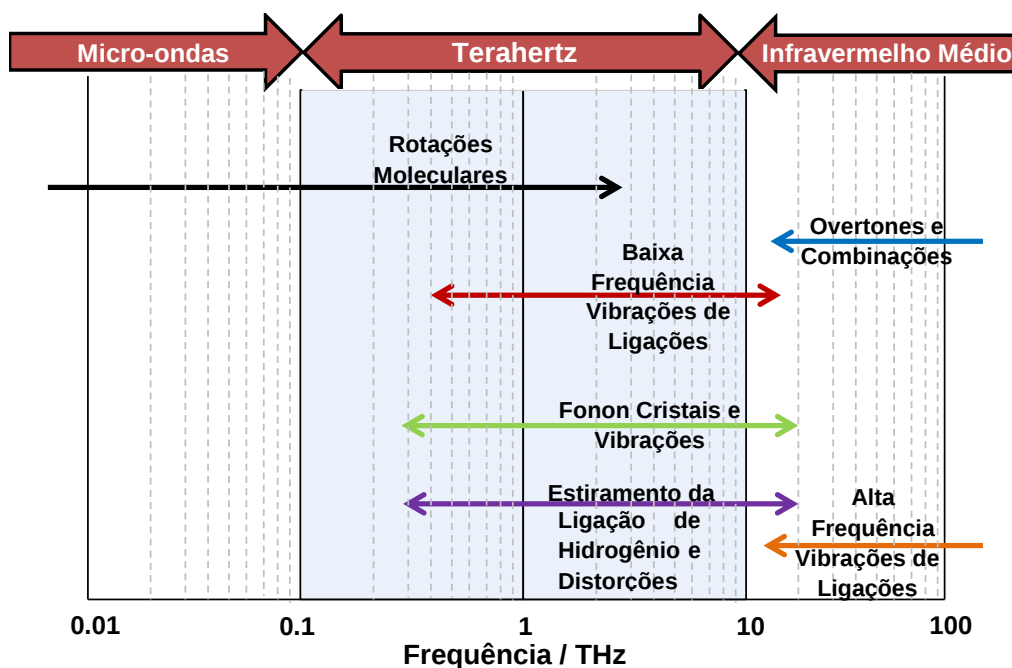


Figura 59: Esquema ilustrando a faixa de frequência Terahertz. Ref^[90].

Nas Figuras 60 a 62 pode ser verificado a relação linear entre a energia intermolecular corrigida, ΔE^C , e a mudança do modo de estiramento HX, Δv_{HX} , assim como, A mudança espectral do modo de estiramento HX foi calculado como a diferença entre seu valor no complexo de hidrogênio e seu valor no monômero, conforme expressão 43:

$$\Delta v_{HX} = v_{\text{complexo}} - v_{\text{monômeros}} \quad (43)$$

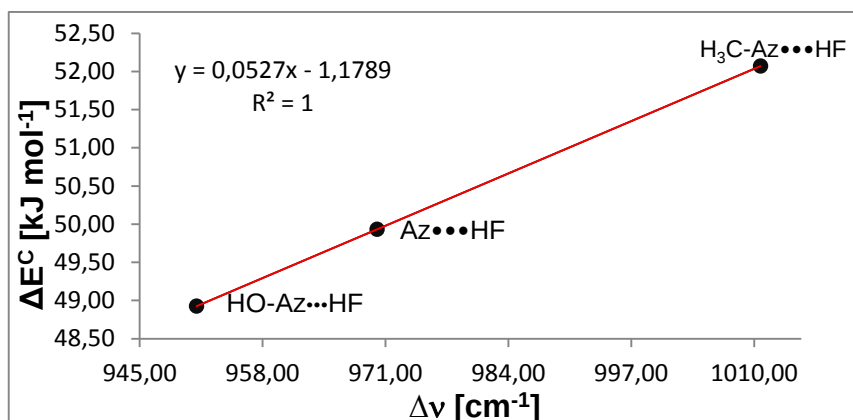


Figura 60: Gráfico dos valores da energia intermolecular corrigida, ΔE^c , versus a mudança do modo de estiramento HF, Δv_{HF} , aplicando o método PBE1PBE/6-11++G(d,p). Coeficiente de correlação, R^2 , igual a 1.

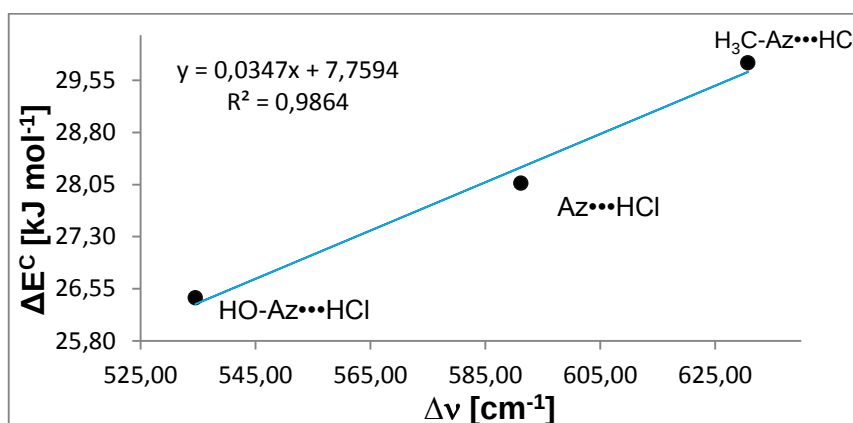


Figura 61: Gráfico dos valores da energia intermolecular corrigida, ΔE^c , versus a mudança do modo de estiramento HCl, Δv_{HCl} , aplicando o método MP2/6-11++G(d,p). Coeficiente de correlação, R^2 , igual a 0,9864.

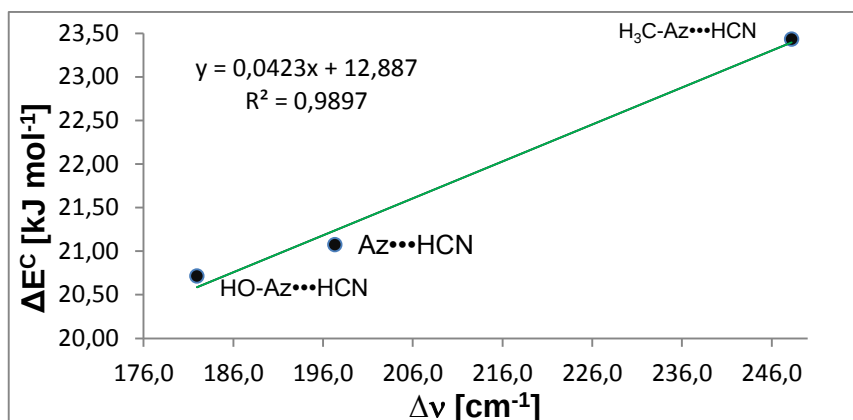


Figura 62: Gráfico dos valores da energia intermolecular corrigida, ΔE^C , versus a mudança do modo de estiramento HC (em HCN), $\Delta\nu_{HC}$, aplicando o método MP4/6-11++G(d,p). Coeficiente de correlação, R^2 , igual a 0,9897. (Os demais gráficos obtidos com os outros métodos, vide Figuras 95 a 97 nos apêndices).

A relação linear entre a energia intermolecular corrigida, ΔE^C , e a mudança do modo de estiramento da ligação HX, $\Delta\nu_{HX}$, apresentam bons valores de correlação linear, independente do método utilizado. Pode-se observar que ainda que, os grupos elétron-receptor ($-\text{OH}$) e elétron-doador ($-\text{CH}_3$) influenciam significativamente a estabilidade dos complexos de hidrogênio.

5.4 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM)

A QTAIM (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*) é mais uma ferramenta mecânico-quântica desenvolvida por Richard F. W. Bader^[91] que estuda as propriedades químicas baseada na densidade eletrônica molecular, $\rho(\vec{r})$. De acordo com essa teoria, os conceitos de ligação química e de estiramento da ligação química são investigados em termos da função de distribuição da densidade eletrônica. A densidade eletrônica que descreve como a carga eletrônica está distribuída ao redor do núcleo, ou seja, a probabilidade de se encontrar qualquer um dos N elétrons no espaço.

A QTAIM explora a topologia da densidade eletrônica por meio da ligação química, através do caminho de ligação e dos pontos críticos de ligação (BCP, do inglês *Bond Critical Point*). O BCP é um ponto onde o vetor campo gradiente desaparece, ou seja, onde o gradiente da densidade é nulo, $\Delta\rho(\vec{r})=0$. Essa teoria é aplicada na topologia correta do vetor gradiente que evidencia a formação da ligação

de hidrogênio intermolecular ^[92], com surgimento do ponto crítico de ligação, BCP, localizada no caminho entre o átomo de hidrogênio do ácido monoprótico, HX, e o nitrogênio do heterocíclico, R-C₂H₄N. Os BCP's apresentam propriedades típicas de camada fechada e caracterizam a formação do complexo de hidrogênio quando apresentam valores de densidade eletrônica baixos, $\rho(\vec{r})$, e valores positivos do Laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho(\vec{r}) > 0$. A densidade eletrônica no BCP é um parâmetro que está diretamente vinculado à ordem de ligação e, conseqüentemente, à força da ligação química.

Nas Tabelas 20 e 21 são apresentados os valores da densidade eletrônica e do laplaciano da densidade eletrônica no BCP da ligação de hidrogênio, obtidos a partir dos métodos RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 com conjunto de base 6-311++G(d,p) empregando o programa AIM 2000. A Figura 63 apresenta o caminho da ligação de hidrogênio intermolecular localizado entre o átomo de hidrogênio de HX e o nitrogênio em R-C₂H₄N.

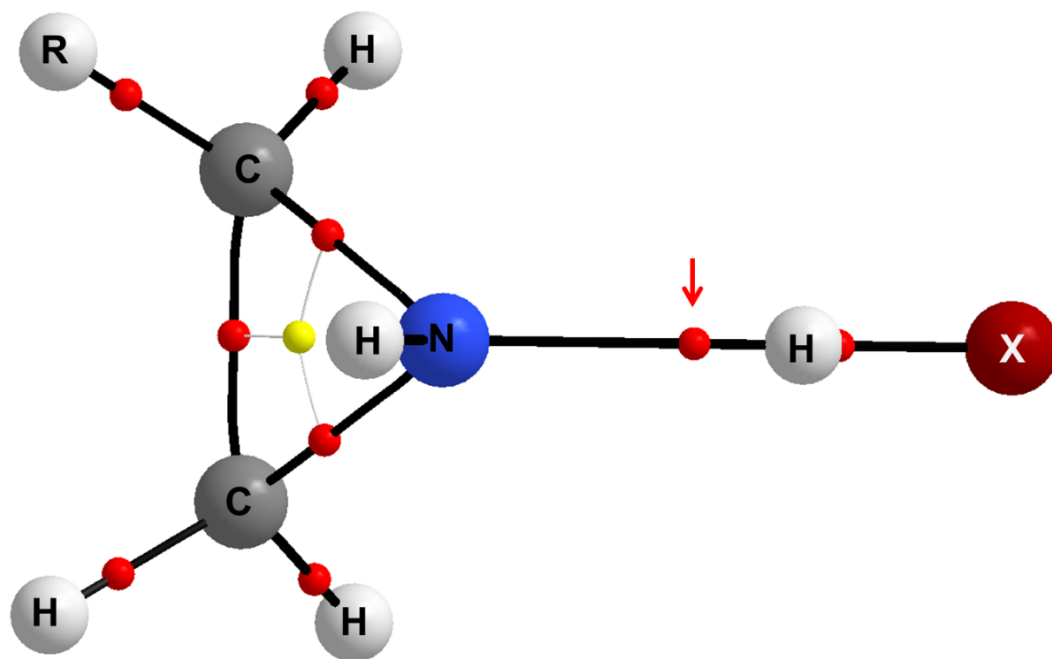


Figura 63: Caminho de ligação para a ligação de hidrogênio intermolecular entre o átomo de hidrogênio do HX e o nitrogênio do R-C₂H₄N.

Tabela 20: Valores RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 da densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, no BCP da ligação intermolecular nos complexos de hidrogênio, R-C₂H₄N^{•••}HX (simbolizados aqui como R-Az^{•••}HX, sendo R = -H, -OH e -CH₃).

Densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$.							
Composto	RHF	B3LYP	O3LYP	X3LYP	PBE1PBE	MP2	MP4
Az ^{•••} HF	0,039	0,060	0,057	0,060	0,063	0,046	0,060
HO-Az ^{•••} HF	0,038	0,058	0,055	0,059	0,062	0,044	0,042
H ₃ C-Az ^{•••} HF	0,039	0,061	0,058	0,061	0,064	0,046	0,044
Az ^{•••} HCl	0,028	0,069	0,069	0,071	0,093	0,041	0,033
HO-Az ^{•••} HCl	0,027	0,063	0,063	0,065	0,082	0,038	0,031
H ₃ C-Az ^{•••} HCl	0,029	0,091	0,077	0,079	0,094	0,043	0,034
Az ^{•••} HCN	0,017	0,025	0,019	0,026	0,028	0,021	0,019
HO-Az ^{•••} HCN	0,017	0,024	0,018	0,024	0,027	0,020	0,018
H ₃ C-Az ^{•••} HCN	0,018	0,026	0,020	0,026	0,029	0,022	0,020

* Os valores da densidade eletrônica em e/a₀³.

Tabela 21: Valores RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 do laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho(\vec{r})$, no BCP da ligação intermolecular para os complexos de hidrogênio R-C₂H₄N...HX (simbolizados aqui como R-Az...HX, sendo R = -H, -OH e -CH₃).

Laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho(\vec{r})$.							
Composto	RHF	B3LYP	O3LYP	X3LYP	PBE1PBE	MP2	MP4
Az...HF	0,031	0,029	0,028	0,029	0,030	0,033	0,038
HO-Az...HF	0,031	0,029	0,028	0,029	0,030	0,032	0,032
H ₃ C-Az...HF	0,031	0,029	0,028	0,029	0,029	0,033	0,032
Az...HCl	0,021	0,021	0,020	0,020	0,011	0,026	0,023
HO-Az...HCl	0,020	0,022	0,021	0,022	0,016	0,025	0,022
H ₃ C-Az...HCl	0,021	0,013	0,017	0,018	0,010	0,026	0,024
Az...HCN	0,015	0,018	0,015	0,019	0,020	0,018	0,017
HO-Az...HCN	0,014	0,018	0,014	0,018	0,019	0,017	0,016
H ₃ C-Az...HCN	0,015	0,018	0,015	0,019	0,020	0,019	0,017

* Os valores do laplaciano da densidade eletrônica em e/a₀⁵.

Os valores encontrados no BCP da ligação intermolecular mostrados nas Tabelas 20 e 21 apresentam baixos valores de densidade eletrônica e valores positivos do Laplaciano da densidade eletrônica. Essas características se enquadram, topologicamente, nos critérios que evidenciam a formação da ligação de hidrogênio intermolecular, independentemente do substituinte R em R-C₂H₄N e/ou do ácido monoprótico HX, aqui estudados. Essas evidências podem ser comprovadas por meio das estruturas geradas no programa AIM2000 apresentadas na Figura 64, confirmando a presença do BCP entre HX e R-C₂H₄N. Na sequência, na Figura 65 estão ilustrados os mapas de contorno que comprovam a baixa densidade eletrônica nessa região.

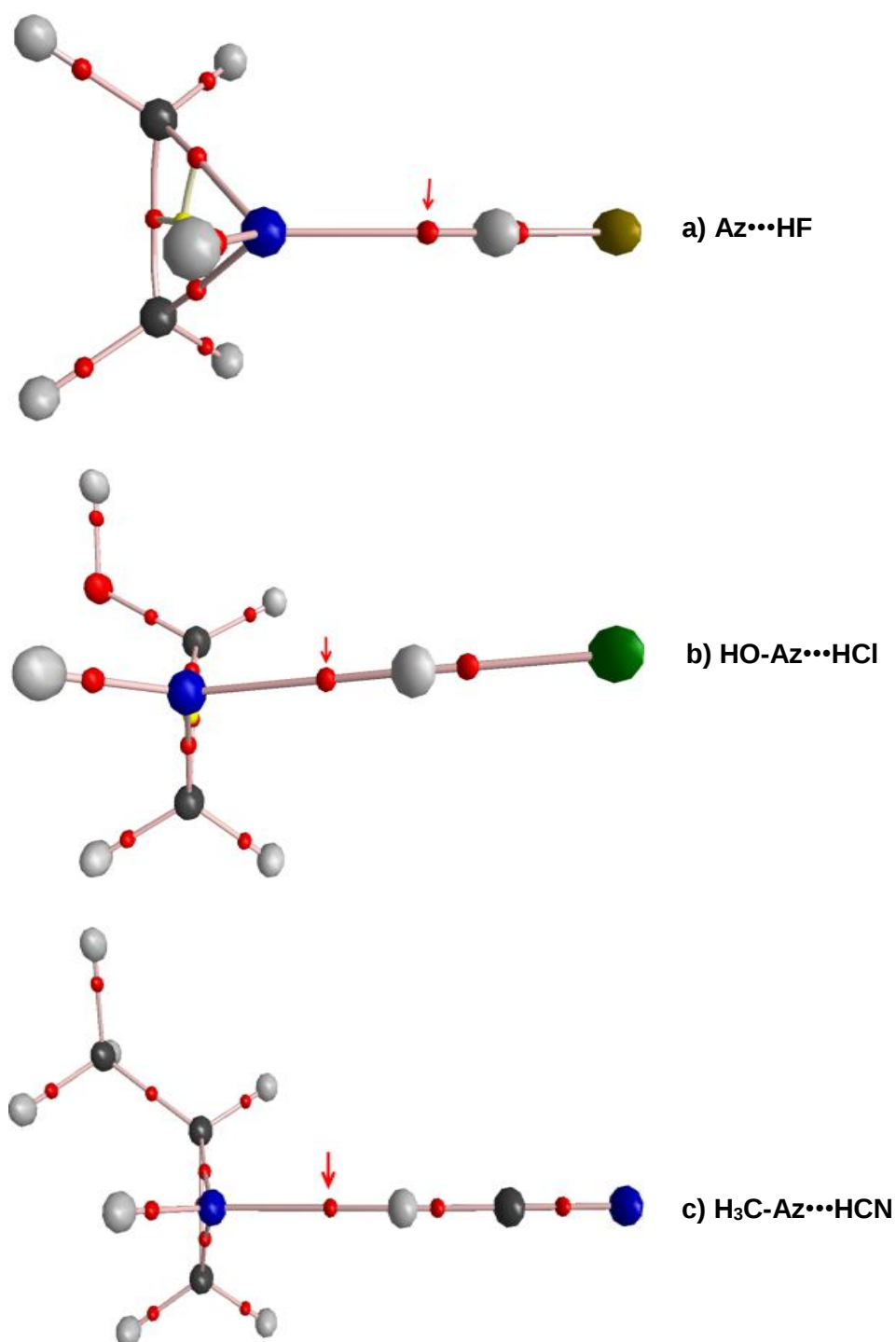


Figura 64: Ilustração dos BCP's em (a) Az...HF; (b) HO-Az...HCl e (c) H₃C-Az...HCN evidenciando a formação da ligação de hidrogênio intermolecular, aplicando os métodos DFT/B3LYP, MP2 e MP4, respectivamente, com o conjunto de base 6-311++G(d,p). (Aplicando os demais métodos, vide Figura 99 nos apêndices).

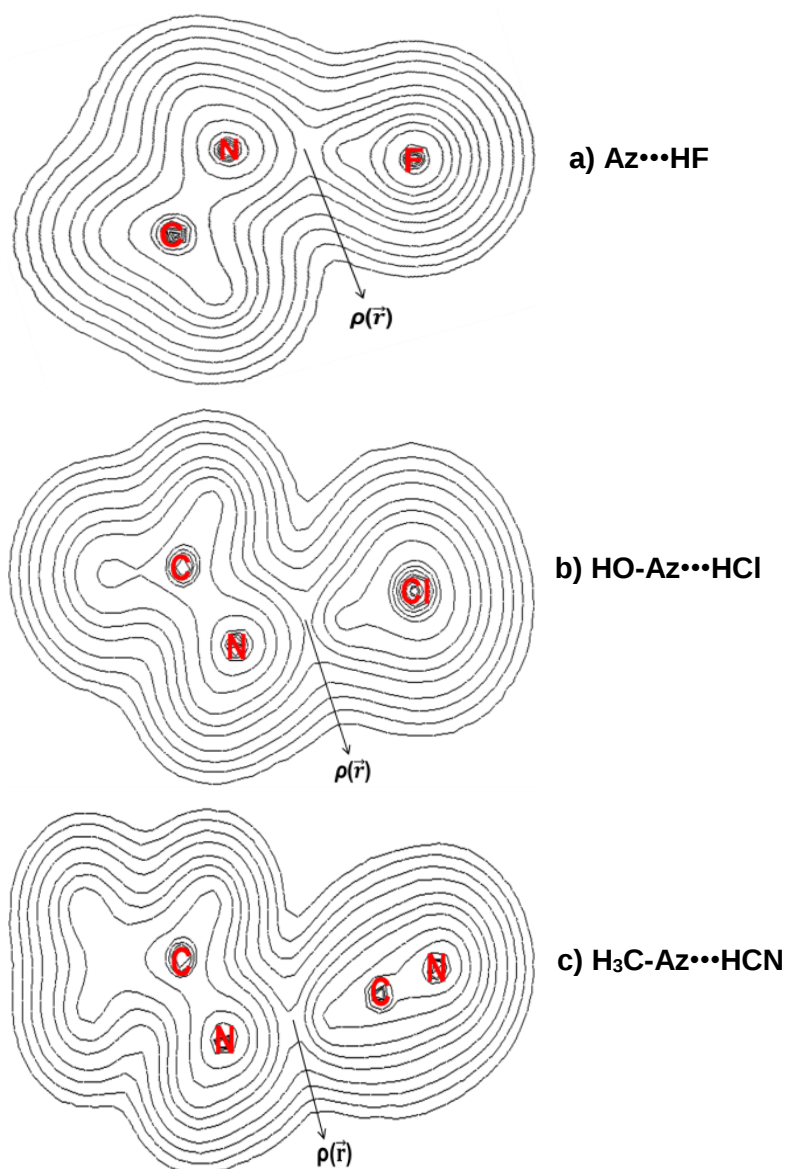


Figura 65: Ilustração dos mapas de contorno em (a) Az...HF; (b) HO-Az...HCl e (c) H₃C-Az...HCN para visualizar os baixos valores de densidade eletrônica em forma de linhas de contorno, aplicando os métodos DFT/B3LYP, MP2 e MP4, respectivamente, com o conjunto de base 6-311++G(d,p). (Os demais métodos, vide Figuras 100 nos apêndices).

Dando continuidade com aplicação da QTAIM usando o AIM 2000 foram geradas as Figuras 66 (a), (b) e (c) para visualizar os valores do laplaciano da densidade eletrônica. A cor preta ilustra valores negativos do laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho(\vec{r}) < 0$, caracterizando uma interação compartilhada, típica de uma ligação covalente e a cor vermelha representa o laplaciano da densidade eletrônica com valores positivos, $\nabla^2\rho(\vec{r}) > 0$, mostrando uma região de baixa densidade

eletrônica com uma interação típica de camada fechada, evidenciando a formação da ligação de hidrogênio intermolecular [92].

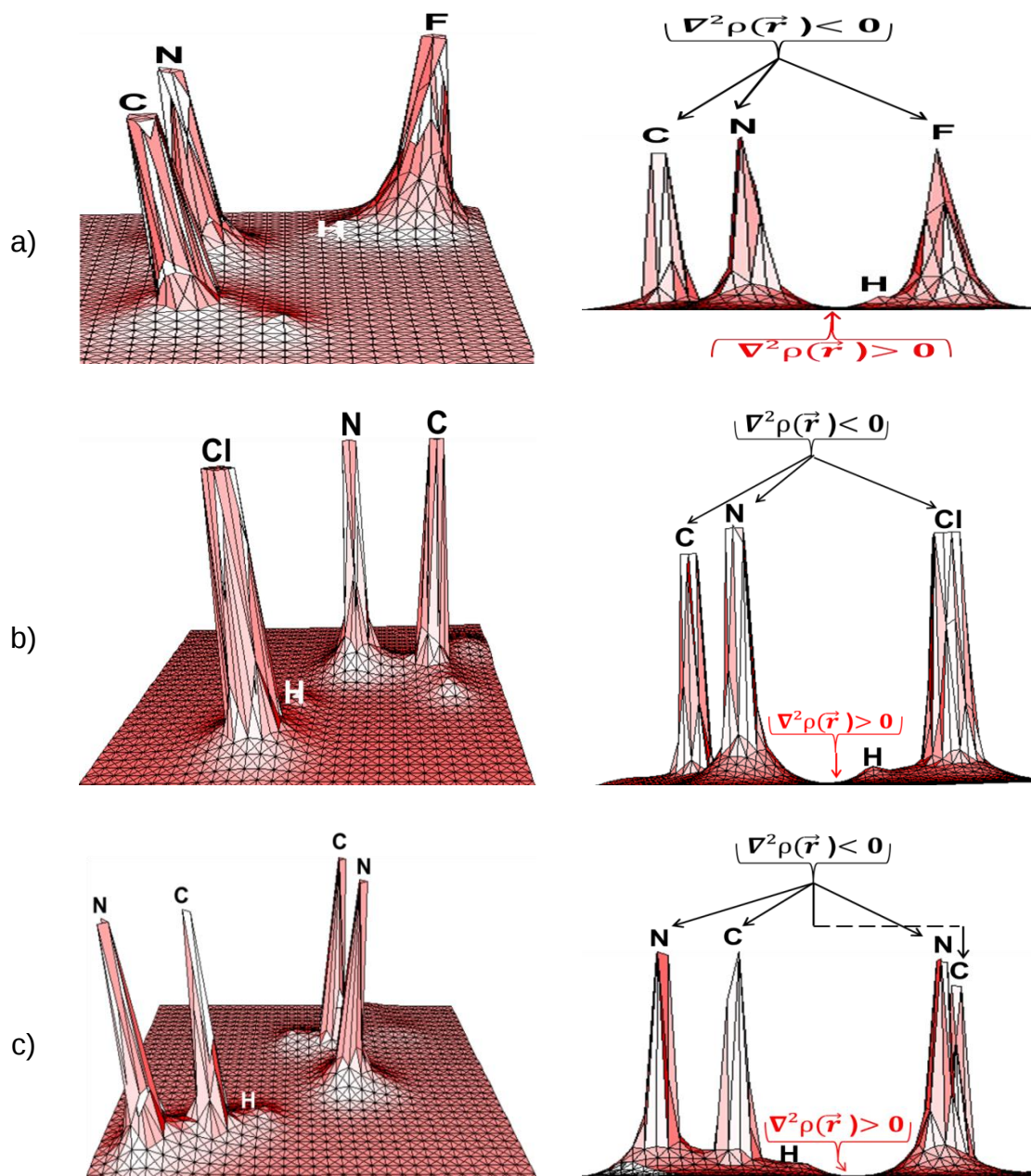


Figura 66: Mapas de relevo ilustrando o laplaciano da densidade eletrônica para os complexos de hidrogênio (a) Az...HF; (b) HO-Az...HCl e (c) H₃C-Az...HCN (c) aplicando os métodos DFT/B3LYP, MP2 e MP4, respectivamente, com a base 6-311++G(d,p). (Os demais métodos, vide Figuras 101 nos apêndices).

O (AIMAll) foi outro programa aplicado na Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) para realizar os cálculos à procura de possíveis ligações de

hidrogênio intermolecular. As Figuras que apresentam os BCP's, mapas de contorno e de relevo apresentados separadamente pelo programa AIM2000, podem aparecer em um único gráfico gerado pelo AIMAll, incluindo todas as informações disponíveis, como mostram a Figuras 67:

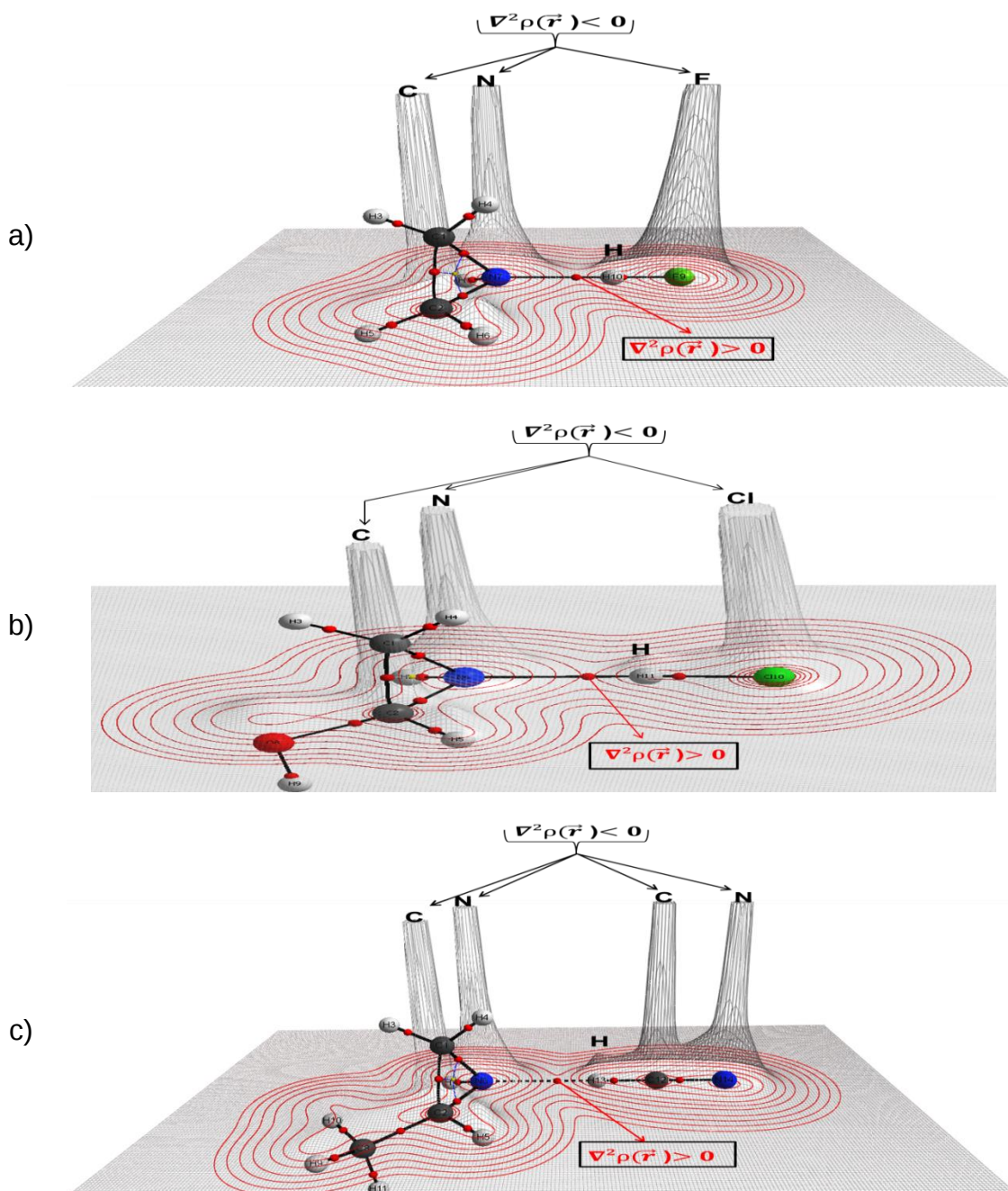


Figura 67: BCP's, mapas de relevo e de contorno em (a) Az...HF; (b) HO-Az...HCl e (c) H₃C-Az...HCN aplicando os métodos DFT/B3LYP, MP2 e MP4, respectivamente, com o conjunto de base 6-311++G(d,p).

A QTAIM foi empregada para encontrar os caminhos de ligação e os correspondentes pontos críticos. Os cálculos QTAIM foram também realizados com o auxílio do programa AIMAll^[93] para abordar as seguintes características: BCP's e laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho(\vec{r})$, por meio dos mapas de contorno e de relevo. Essa possibilidade de reunir BCP's, mapas de contorno e de relevo unificados em um único gráfico possibilita uma melhor compreensão da distribuição da densidade eletrônica nos sistemas químicos.

É concretizado que o ponto crítico da ligação de hidrogênio apresenta característica topologicamente diferente dos BCP's de uma ligação covalente. Na ligação de hidrogênio há uma baixa densidade eletrônica acompanhada com o laplaciano positivo, diferentemente, na ligação covalente há uma elevada densidade eletrônica pelo deslocamento de carga entre os átomos envolvidos na ligação e o laplaciano apresenta valor negativo.

Os valores da densidade eletrônica, tanto na ligação de hidrogênio, como no BCP da ligação HX apresentam uma relação linear com os valores da energia intermolecular corrigida dos complexos de hidrogênio. Nas Figuras 68 a 70 estão apresentados os valores da densidade eletrônica da ligação de hidrogênio *versus* a os valores da energia intermolecular corrigida, ΔE^C .

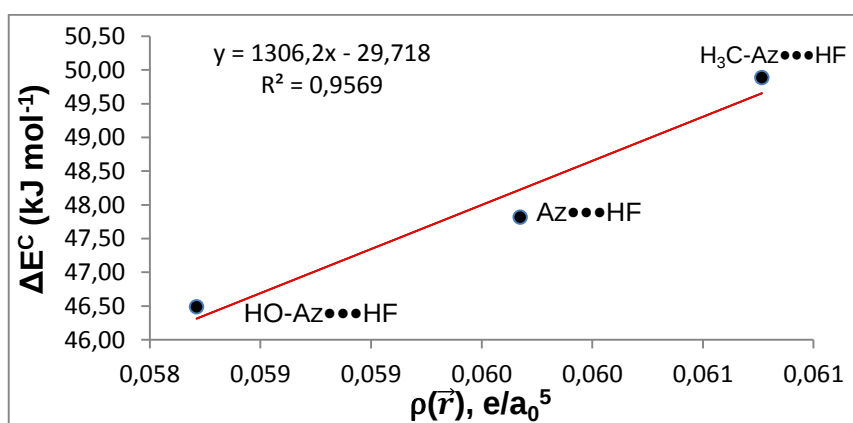


Figura 68: Valores DFT/B3LYP da energia intermolecular corrigida, ΔE^C , *versus* os valores da densidade eletrônica no BCP da ligação de hidrogênio para R-C₂H₄N...HF.

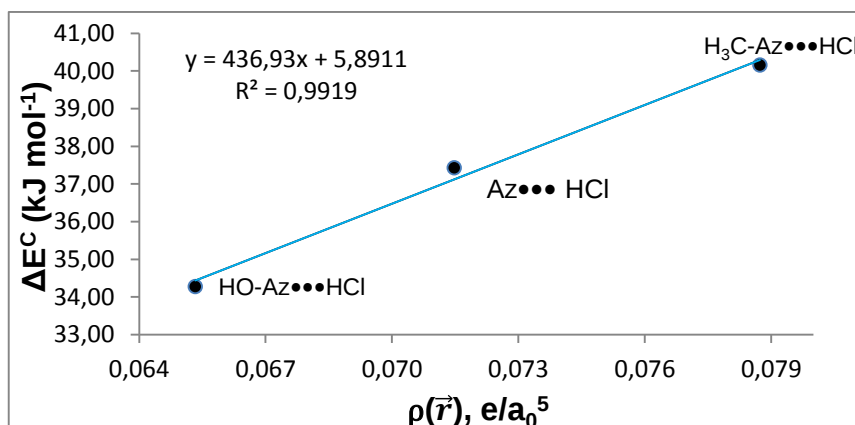


Figura 69: Valores DFT/X3LYP da energia intermolecular corrigida, ΔE^C , versus os valores da densidade eletrônica no BCP da ligação de hidrogênio para R-C₂H₄N...HCl.

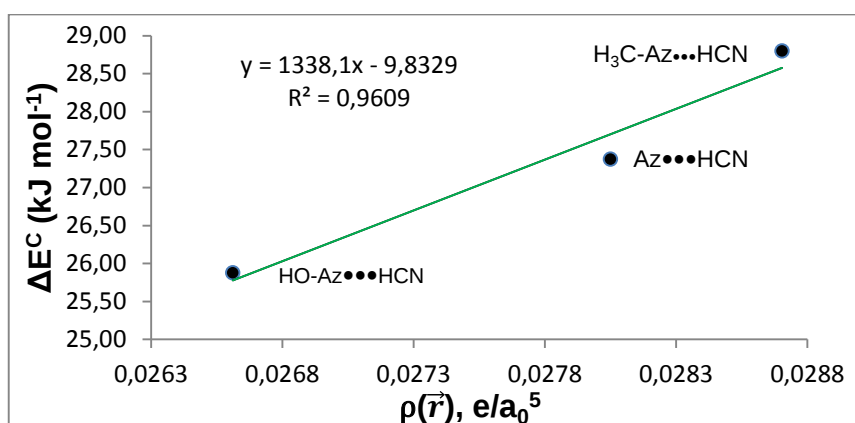


Figura 70: Valores DFT/PBE1PBE da energia intermolecular corrigida, ΔE^C , versus os valores da densidade eletrônica no BCP da ligação de hidrogênio para R-C₂H₄N...HCN. (Os resultados empregando os demais métodos, vide Figuras 102 a 105 nos apêndices).

Uma análise dos gráficos acima mostram que os valores da densidade eletrônica no BCP da ligação de hidrogênio apresenta excelente relação linear com os valores de energia da ligação de hidrogênio, conforme valores dos coeficientes de correlação, R^2 . Na sequência será apresentada nas Figuras 71 a 73 a relação linear entre a energia intermolecular corrigida versus os valores dos incrementos da densidade eletrônica no BCP da ligação HX. Os valores de energia e de incremento da densidade eletrônica em HX são apresentados em módulos, sendo os valores de incremento obtidos pela expressão 44:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r})_{HX \text{ no Complexo de hidrogênio}} - \rho(\vec{r})_{HX} \quad (44)$$

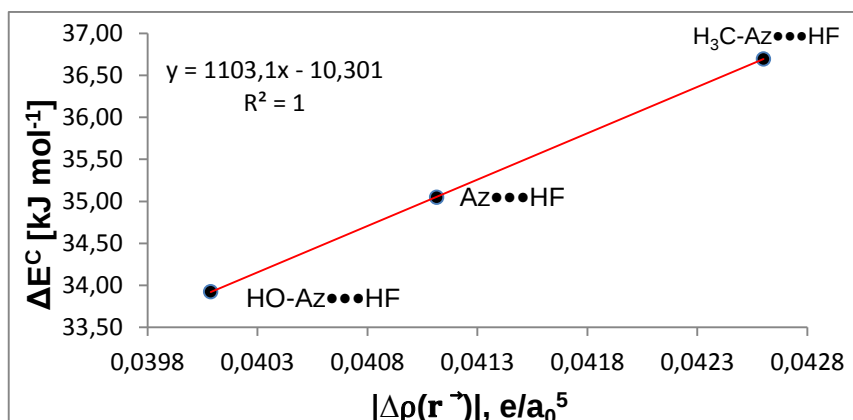


Figura 71: Valores RHF da energia intermolecular corrigida *versus* os valores de incremento da densidade eletrônica no BCP da ligação HF.

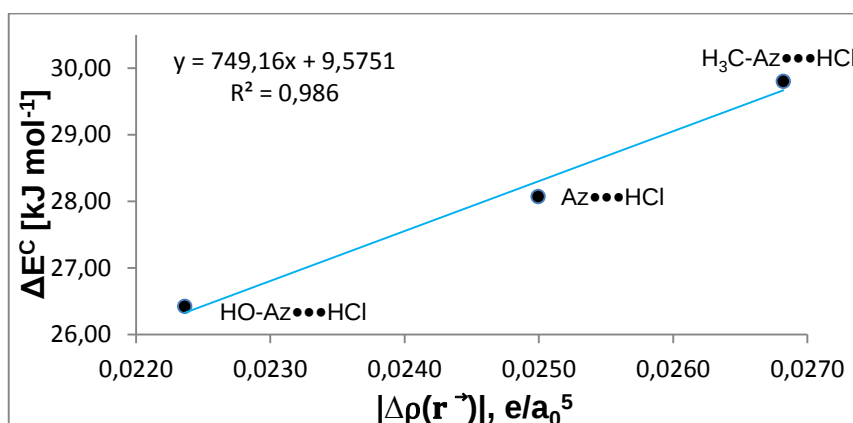


Figura 72: Valores MP2 da energia intermolecular corrigida *versus* os valores de incremento da densidade eletrônica no BCP da ligação HCl.

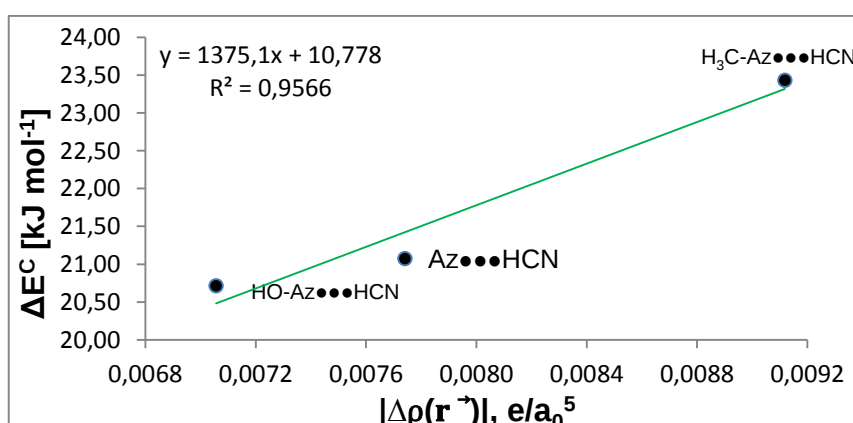
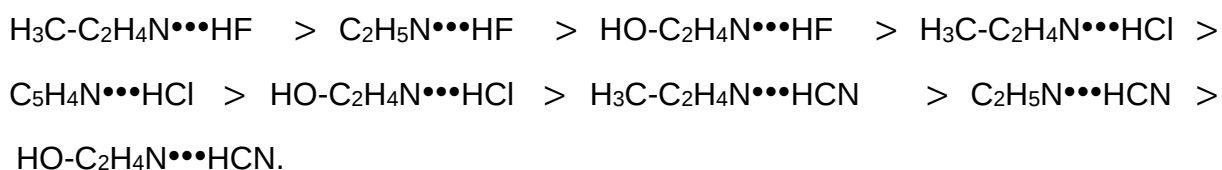


Figura 73: Valores MP4 da energia intermolecular corrigida *versus* valores de incremento da densidade eletrônica no BCP da ligação HC em HCN. (Os resultados obtidos pelos demais métodos, vide Figuras 106 a 109 dos apêndices).

Como pode ser observado nas Figuras 71 a 73 quando o complexo de hidrogênio é formado ocorre uma variação na densidade eletrônica da ligação covalente em HX, sendo essa variação proporcional à energia intermolecular corrigida. Os valores mostram que, tanto os ácidos monoprotônicos, HX, quanto os substituintes na aziridina ($R = -H, -OH, -CH_3$), influenciam o fluxo de carga entre as espécies receptora e doadora de próton. Os incrementos observados seguiram a seguinte ordem:



5.5 Orbitais Naturais de Ligação (NBO)

O estudo empregando o método dos orbitais naturais de ligação, (NBO's, do inglês, *Natural Bond Orbitals*^[30] é importante para analisar a interação entre os orbitais das espécies doadora e receptora de próton a fim de formar a ligação de hidrogênio. No caso dos sistemas estudados no presente trabalho, a interação se dá entre o par de elétrons livre do átomo de nitrogênio, presente em $R-C_2H_4N$, com o orbital *sigma* antiligante em HX^[84].

A análise NBO fornece a percentagem de caráter *s* e *p* e suas variações após a formação da ligação de hidrogênio ($R-C_2H_4N\cdots HX$), assim como, a energia de interação entre os orbitais envolvidos na ligação intermolecular, E^2 . Em geral, embora fraca, média ou forte, a intensidade da interação na formação de ligações de hidrogênio, é suportada quimicamente pela sobreposição dos orbitais moleculares de fronteira, LUMO (do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) e HOMO (do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*) dos respectivos doador e receptor de próton, com uma transferência de carga que ocorre do HOMO do receptor de próton para o LUMO do doador de próton^[94].

Nas Tabelas 22 a 24 encontram-se os valores referentes às ocupações dos orbitais ligantes e antiligantes dos ácidos monoprotônicos HX nas formas livre e complexadas, assim como, os valores de hibridização, as percentagens (*s* e *p*) e a energia de interação dos orbitais envolvidos na formação da ligação de hidrogênio,

$R_N \cdots H_X$. Foram aplicados os métodos computacionais RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 com a base de Pople 6-311++G(d,p).

Tabela 22: Valores B3LYP, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d,p) para os complexos de hidrogênio $RC_2H_4N^{\bullet\bullet}HF$, aplicando o método dos NBO's a fim de obter o caráter p dos orbitais sigma ligante e antiligante do HF, antes e após a formação da ligação de hidrogênio (σ_{HF} e σ_{HF}^*), assim como, a energia de interação entre orbital antiligante de HF com o orbital que contém o par de elétrons livre (PL) do nitrogênio na aziridina.

Compostos	Métodos	$n\sigma_{HF}$	$n\sigma_{HF}^*$	Hibridização	ns [%]	np [%]	E ²
HF	B3LYP	2,00	---	3,92	20,30	79,59	---
	MP2	2,00	---	3,68	21,34	78,54	---
	MP4	2,00	---	3,66	21,45	78,43	---
Az $\cdots$ HF	B3LYP	2,00	0,07	2,68	27,17	72,74	33,67
	MP2	2,00	0,04	2,56	28,05	71,85	30,05
	MP4	2,00	0,04	2,57	28,00	71,89	27,43
HO-Az $\cdots$ HF	B3LYP	2,00	0,07	2,67	27,22	72,70	32,81
	MP2	2,00	0,04	2,57	28,01	71,89	29,07
	MP4	2,00	0,04	2,58	27,94	71,95	26,48
H ₃ C-Az $\cdots$ HF	B3LYP	2,00	0,08	2,66	27,32	72,60	34,61
	MP2	2,00	0,04	2,54	28,20	71,70	30,71
	MP4	2,00	0,04	2,55	28,17	71,73	28,30

* Valores de ocupação dos orbitais moleculares em unidade de elétrons, e ;

** Valores em percentagem dos orbitais p ;

*** Energia de interação dos orbitais (E²) em kcal mol⁻¹;

**** (Os resultados empregando os demais métodos encontram-se na Tabela 32, vide apêndices).

Tabela 23: Valores B3LYP, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d,p) para os complexos de hidrogênio $\text{RC}_2\text{H}_4\text{N}^{\bullet\bullet\bullet}\text{HCl}$, aplicando o método dos NBO's a fim de obter o caráter p dos orbitais sigma ligante e antiligante do HCl, antes e após a formação da ligação de hidrogênio (σ_{HCl} e σ_{HCl}^*), assim como, a energia de interação entre orbital antiligante de HCl com o orbital que contém o par de elétrons livre (PL) do nitrogênio na aziridina.

Compostos	Métodos	$n\sigma_{\text{HCl}}$	$n\sigma_{\text{HCl}}^*$	Hibridização	$ns\%$	$np\%$	E^2
HCl	B3LYP	2,00	0,00	6,25	13,72	85,77	---
	MP2	2,00	0,00	5,85	14,49	84,86	---
	MP4	2,00	0,00	5,88	14,44	84,92	---
Az $\bullet\bullet\bullet$ HCl	B3LYP	2,00	0,12	4,57	17,90	81,77	44,80
	MP2	2,00	0,05	4,30	18,77	80,72	28,21
	MP4	2,00	0,04	4,44	18,28	81,18	20,07
HO-Az $\bullet\bullet\bullet$ HCl	B3LYP	2,00	0,11	4,57	17,90	81,75	39,46
	MP2	2,00	0,05	4,34	18,64	80,84	25,69
	MP4	2,00	0,03	4,48	18,16	81,30	18,56
H ₃ C-Az $\bullet\bullet\bullet$ HCl	B3LYP	1,99	0,16	4,56	17,93	81,79	65,72
	MP2	2,00	0,05	4,26	18,93	80,58	30,13
	MP4	2,00	0,04	4,39	18,44	81,03	21,47

* Valores de ocupação dos orbitais moleculares em unidade de elétrons, e ;

** Valores em percentagem dos orbitais p ;

*** Energia de interação dos orbitais (E^2) em kcal mol^{-1} ;

**** (Os resultados empregando os demais métodos encontram-se na Tabela 33, vide apêndices).

Tabela 24: Valores B3LYP, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d,p) para os complexos de hidrogênio $RC_2H_4N^{\bullet\bullet\bullet}HCN$, aplicando o método dos NBO's a fim de obter o caráter p dos orbitais sigma ligante e antiligante de HC em HCN, antes e após a formação da ligação de hidrogênio ($\sigma_{HC \text{ em HCN}}$ e $\sigma^*_{HC \text{ em HCN}}$), assim como, a energia de interação entre orbital antiligante de HC em HCN, com o orbital que contém o par de elétrons livre (PL) do nitrogênio na aziridina.

Composto	Métodos	$n\sigma_{HC}$	$n\sigma^*_{HC}$	Hibridização	ns%	np%	E ²
HCN	B3LYP	2,00	0,01	0,92	52,13	47,84	---
	MP2	1,99	0,01	0,92	52,02	47,93	---
	MP4	1,99	0,01	0,92	51,98	47,96	---
Az ^{•••} HCN	B3LYP	1,99	0,04	0,87	53,49	46,47	11,94
	MP2	1,99	0,03	0,87	53,34	46,60	11,28
	MP4	1,99	0,02	0,88	53,22	46,72	10,18
HO-Az ^{•••} HCN	B3LYP	1,99	0,04	0,87	53,45	46,51	11,36
	MP2	1,99	0,02	0,88	53,27	46,68	10,78
	MP4	1,99	0,02	0,88	53,16	46,79	9,79
H ₃ C-Az ^{•••} HCN	B3LYP	1,99	0,04	0,87	53,54	46,43	12,30
	MP2	1,99	0,03	0,87	53,39	46,56	11,75
	MP4	1,99	0,03	0,87	53,39	46,56	11,70

*Valores de ocupação dos orbitais moleculares em unidade de elétrons, e ;

** Valores em percentagem dos orbitais p ;

*** Energia de interação dos orbitais (E²) em kJ mol⁻¹

**** (Os resultados empregando os demais métodos encontram-se na Tabela 34, vide apêndices).

De acordo com os resultados das Tabelas 22, 23 e 24, antes da formação da ligação de hidrogênio não havia ocupação no orbital *sigma* antiligante ($n\sigma^*_{HX} \cong 0$) em HX. No entanto, com a formação do complexo de hidrogênio, o orbital antiligante em HX passa a ser ocupado ($n\sigma^*_{HX} = 2$). Esse fato ocorreu devido à transferência de carga do par de elétrons não compartilhado no nitrogênio da aziridina para o orbital antiligante do hidrogênio da molécula doadora de próton, conseqüentemente, ocorreu uma pequena variação no percentual dos orbitais s e p da ligação *sigma* (σ) da

molécula HX. A presença do substituinte metil (elétron-doador) no receptor de próton aumenta sua capacidade de doar elétrons, favorecendo uma maior interação entre o par de elétrons livre com o LUMO da metil-aziridina ^[95-96] ($P\text{NL}_N \text{ da } \text{CH}_3\text{-C}_2\text{H}_4\text{N} \rightarrow \sigma_{\text{HX}}^*$). Por outro lado, no caso da hidroxí-aziridina ocorre uma menor interação entre esses orbitais, devido à característica elétron-receptora do substituinte hidroxila.

A seguir a partir das Figuras 74, 75 e 76 é possível observar a formação da ligação de hidrogênio intermolecular através da interação entre o orbital HOMO (par de elétrons não compartilhado no N) em R-C₂H₄N e o orbital LUMO (orbital sigma antiligante, σ^* , do hidrogênio) em HX.

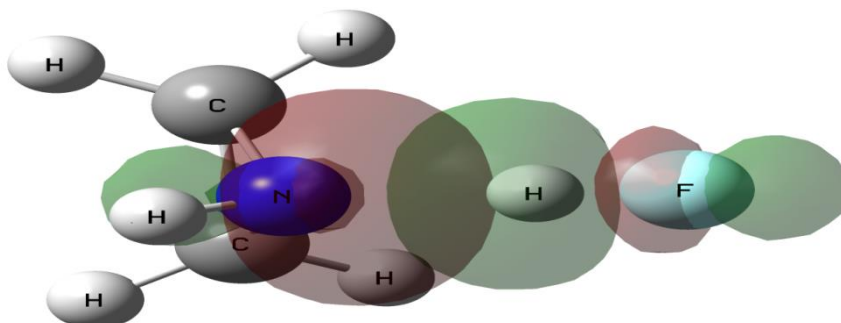


Figura 74: Ilustração dos NBO's enfatizando a interação entre o par de elétrons livres do N na molécula receptora de próton, C₂H₅N, e o orbital sigma antiligante da espécie doadora de prótons, HF, obtidos pelo método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). (Outro resultado vide Figura 110 dos apêndices).

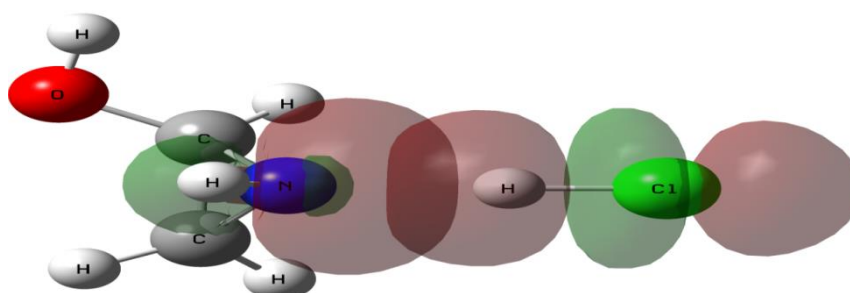


Figura 75: Ilustração dos NBO's enfatizando a interação entre o par de elétrons livres do N na molécula receptora de próton, HO-C₂H₅N, e o orbital sigma antiligante da espécie doadora de prótons, HCl, obtidos pelo método MP2/6-311++G(d,p). (Outro resultado vide Figura 111 dos apêndices).

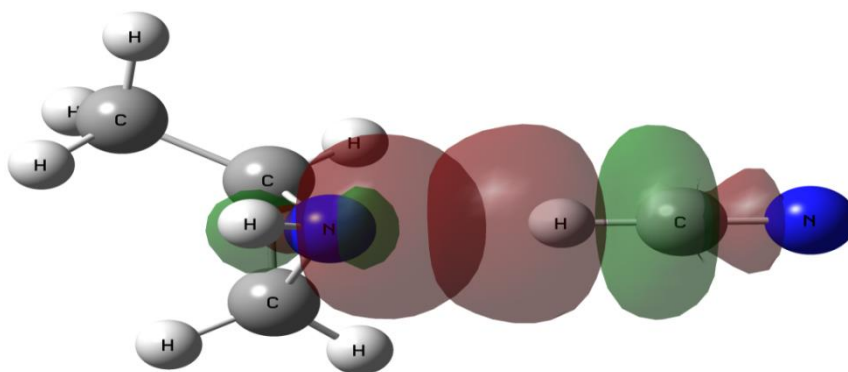


Figura 76: Ilustração dos NBO's enfatizando a interação entre o par de elétrons livres do N na molécula receptora de próton, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$, e o orbital sigma antiligante da espécie doadora de próton, HCN , obtidos pelo método MP4/6-311++G(d,p). (Outro resultado vide Figura 112 dos apêndices).

Em geral, a energia de interação entre os orbitais envolvidos na ligação intermolecular, E^2 , apresentam valores aproximados, sendo os complexos de hidrogênio $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}\cdots\text{HX}$ aqueles que apresentam valores mais elevados de energia de interação. Estes são seguidos pelos complexos de hidrogênio $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}\cdots\text{HX}$ e $\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}\cdots\text{HX}$, conforme era esperado devido às características dos substituintes R do anel de três membros.

6 CONCLUSÕES

A otimização completa de geometria nos níveis RHF, DFT (B3LYP, O3LYP X3LYP e PBE1PBE), MP2 e MP4, todos empregados com o conjunto de base de Pople 6-311++G(d,p), forneceu os parâmetros estruturais, eletrônicos e vibracionais das espécies livres R-C₂H₄N e HX (R= -H, -CH₃ e -OH) e dos complexos de hidrogênio, R- C₂H₄N...HX. Cálculos empregando a QTAIM e os NBO's permitiram a obtenção de informações adicionais, conforme explicitadas no corpo do texto da dissertação. Dessa forma, cada item a seguir tratará dos tópicos mais relevantes obtidos no presente trabalho.

6.1 Propriedades Estruturais

Aplicando os métodos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT/B3LYP, O3LYP, X3LYP e PBE1PBE) e a Teoria de Perturbação de *Müller-Plesset* (MP2 e MP4) foram obtidos os resultados para os valores de distância de ligação dos heterocíclicos (D₁, D₂, D₃, D₄ e D₅) e dos ácidos monopróticos (D₇) apresentaram valores maiores quando comparados aos correspondentes valores obtidos pelo método Hartree-Fock, o qual não inclui correlação eletrônica em sua metodologia.

Os parâmetros estruturais D₁, D₂, D₃, D₄, D₅ e D₇, referentes aos monômeros e complexos de hidrogênio mostraram ou não mudanças em seus valores devido a formação da interação intermolecular, podendo ser destacados os incrementos em D₂, D₃ e D₇, em que D₇ corresponde à ligação nos ácidos lineares HX sendo $\delta r_{HF} \geq \delta r_{HCl} > \delta r_{HC}$ (em HCN).

Os valores de comprimento de ligação de hidrogênio intermolecular, D₆ apresentaram a seguinte ordem crescente: $R_{N...H(H_3C-Az...HF)} < R_{N...H(Az...HF)} < R_{N...H(HO-Az...HF)} < R_{N...H(H_3C-Az...HCl)} > R_{N...H(Az...HCl)} < R_{N...H(HO-Az...HCl)} < R_{N...H(H_3C-Az...HCN)} > R_{N...H(Az...HCN)} < R_{N...H(HO-Az...HCN)}$. Essa tendência mostra que a presença de átomos mais eletronegativos como o F, por exemplo, e substituintes elétron-doadores como -CH₃, assim como, elétron-receptores -OH, aumentam e diminuem, respectivamente, a estabilidade da ligação de hidrogênio.

6.2 Propriedades Eletrônicas

O parâmetro eletrônico estudado nesse trabalho foi à energia da ligação de hidrogênio, com as correções BSSE e ZPVE. Aplicando o método proposto por Boys e Bernardi foram realizadas as correções BSSE (*Basis Set Superposition Error*) e a partir dos cálculos dos espectros vibracionais foram obtidos os valores de energia vibracional do ponto zero para realizar as correções ZPVE (*Zero Point Vibrational Energy*). Os altos valores das correções BSSE e ZPVE comprovam que os métodos que incluem correlação eletrônica tendem a superestimar os valores da energia de ligação de hidrogênio intermolecular.

Os resultados obtidos para a energia da ligação de hidrogênio intermolecular confirmam que os substituintes $-\text{CH}_3$ e $-\text{OH}$ na aziridina apresentam características distintas, que influenciam na estabilidade do complexo de hidrogênio, conforme verificado anteriormente para os valores de distância intermolecular. O substituinte $-\text{CH}_3$, por apresentar tendência de doar elétrons (elétron-doador) ocasiona um aumento na estabilidade do complexo de hidrogênio, enquanto o substituinte $-\text{OH}$, por ser retirador de elétrons (elétron-retirador) diminui a estabilidade do complexo de hidrogênio, ambos os substituintes apresentam essa tendência independente da espécie doadora de próton.

Os valores de energia intermolecular corrigida (ΔE^c) mostram uma relação linear com outros parâmetros obtidos nesse trabalho, como: os valores da distância da ligação de hidrogênio, os valores da mudança na frequência de estiramento da ligação HX devido à formação do complexo de hidrogênio, os valores de densidade eletrônica no ponto crítico da ligação de hidrogênio e os valores de incremento da densidade eletrônica no ponto crítico da ligação HX após a formação da ligação de hidrogênio.

6.3. Propriedades Vibracionais

A partir dos níveis de cálculos estudados foi realizada uma análise das principais mudanças nas propriedades vibracionais das espécies doadoras de prótons HX, mais precisamente dos valores da frequência de estiramento, devido à formação da ligação de hidrogênio intermolecular. Foi observado ainda o surgimento de novos modos normais de vibração, onde foi destacado o modo vibracional de estiramento da

ligação de hidrogênio. Com a formação da ligação de hidrogênio, ocorre o chamado efeito *red shift*, que corresponde ao deslocamento na banda de estiramento da ligação HX para regiões de frequências menores (*red shift*), sendo este efeito sempre acompanhado por um aumento pronunciado de sua intensidade de absorção. O deslocamento da frequência de estiramento HX é atribuído ao fenômeno da transferência de carga do par de elétrons livre no nitrogênio das aziridinas (R-C₂H₄N) para o orbital antiligante do hidrogênio nas moléculas HX.

O deslocamento da banda de estiramento da ligação HX para regiões de menores valores de frequência do espectro vibracional seguiu a seguinte tendência:

$$\begin{aligned} \Delta \nu_{HF(H_3C-Az \cdots HF)} &> \Delta \nu_{HF(Az \cdots HF)} > \Delta \nu_{HF(HO-Az \cdots HF)} > \Delta \nu_{HCl(H_3C-Az \cdots HCl)} > \\ \Delta \nu_{HCl(Az \cdots HCl)} &> \Delta \nu_{HCl(HO-Az \cdots HCl)} > \Delta \nu_{HCN(H_3C-Az \cdots HCN)} > \Delta \nu_{HCN(Az \cdots HCN)} > \\ \Delta \nu_{HCN(HO-Az \cdots HCN)} & \cdot \end{aligned}$$

Com relação aos novos modos normais de vibração dos complexos de hidrogênio, pode ser destacado o modo de estiramento da ligação de hidrogênio, $\nu_{N \cdots H}^{Est}$, que surge em regiões do espectro vibracional de baixos valores de frequência e, intensidades correspondentes muito fracas, localizadas normalmente entre as regiões de micro-ondas e de infravermelho médio (Terahertz) [90].

6.4 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM)

A QTAIM é uma ferramenta computacional importante para caracterizar a formação da ligação de hidrogênio intermolecular conforme o surgimento dos pontos críticos de ligação, BCP's, visualizados nas estruturas através do programa AIM2000 1.0, indicando que os complexos de hidrogênio estudados apresentaram propriedades típicas de interações de camada fechada. Essas interações mostram as regiões onde se encontram os máximos e mínimos da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ e do laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2\rho(\vec{r})$ no ponto crítico da ligação de hidrogênio, assim como, os baixos valores da densidade eletrônica e valores positivos do laplaciano que se enquadram na lista de critérios que confirmam a formação de uma ligação de hidrogênio.

6.4 Orbitais Naturais de Ligação (NBO)

A aplicação do método dos NBO's permitiu observar dois aspectos importantes, a diminuição na ocupação do orbital referente ao par de elétrons livres do nitrogênio (PL – N) presente nas aziridinas (R-C₂H₄N) e a ocupação do orbital antiligante do hidrogênio receptor de carga eletrônica da molécula HX (σ^* HX). Esse fluxo de carga juntamente com a simetria apropriada dos orbitais entre o par de elétrons livre (PL) com o orbital de fronteira *LUMO* do hidrogênio presente na molécula doadora de próton resultou na interação doador-receptor. A sobreposição dos orbitais envolvidos na ligação de hidrogênio implicou em um pequeno aumento no caráter *s* e em uma diminuição no caráter *p*.

A análise de orbitais naturais de ligação (NBO's) permitiu avaliar os efeitos de deslocalização eletrônica, com base em átomos ou grupos doadores e receptores de elétrons, assim como os valores da energia (E^2) dos orbitais envolvidos na ligação de hidrogênio.

De acordo com os métodos computacionais empregados e o auxílio das teorias QTAIM e NBO's foi possível atender diversos critérios que evidenciam na formação de uma ligação de hidrogênio.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Propor estudo teórico-experimental na busca de evidências que satisfaçam os critérios estabelecidos pela IUPAC na formação da ligação de hidrogênio, aplicando a química computacional e a espectroscopia terahertz no domínio do tempo. Na parte teórica estudar o efeito do solvente e usar bases de *Dunning*, por exemplo, cc-pVTZ que consiste com correlação, polarizada e de valência desdobrada do tipo triplo-zeta (do inglês, *correlation consistent, polarized valence triple-zeta*). A parte experimental será obtido com as parcerias que envolve as linhas de pesquisa aprovado pelo prof. Dr. Célio Pasquini da UNICAMP junto à FAPESP intitulado “*Espectroscopia Terahertz no Domínio do Tempo: Desenvolvimento de Métodos Analíticos, Estudos Bioquímicos e Técnicas de Processamento de Sinais*”. A espectroscopia terahertz será aplicada para detectar o surgimento de novos modos vibracionais da ligação de hidrogênio, com ênfase o modo de estiramento da ligação intermolecular.

REFERÊNCIAS

- [1] SMITH, A. P., MCKERCHER, A. E., & MAWHINNEY, R. C. (2011). Inductive Effect : A Quantum Theory of Atoms in Molecules Perspective, 12544–12554.
- [2] BANSAL, R. K.; *Heterocyclic Chemistry*; 3^a ed.; New Age Unternational Publishers, 2005.
- [3] PADWA, A.; WOOLHOUSE, A. D. Em *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*; Katritzky, A. R.; Rees, C. W.; Lwowski, W., eds.; Pergamon Press: Oxford, 1984, vol. 7, p. 47-93.
- [4] DEYRUP, J. A. Em *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*; Hassner, A., ed.; Wiley: New York, 1983, vol. 42, part 1, p. 1-214.
- [5] DERMER, O. C.; Ham, G. E.; *Ethyleneimine and Other Aziridines*, Academic Press: New York, 1969.
- [6] ACHESON, R. M., “*An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds*”, 2^a ed. John Wiley & Sons, EUA, 1967.
- [7]. ROARK, D. N.; MCKUSICK, B. C. Em *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Gerhartz, W., ed.; VCH; 5th ed.; 1985, vol. A3, p. 239-243.
- [8] KOBAYASHI, S. Ethylenimine polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 15, n. 5, p. 751–823, 1990.
- [9] HU, X. E. Nucleophilic ring opening of aziridines. *Tetrahedron*, v. 60, n. 12, p. 2701–2743, 2004.
- [10] MÜLLER, P. e FRUIT, C. Enantioselective catalytic aziridinations and asymmetric nitrene insertions into CH bonds. *Chemical reviews*, v. 103, n. 8, p. 2905–20, 2003.
- [11] LEE, J.D; *Química Inorgânica Não Tão Concisa*, 4^a ed.; Editora Edgard Blüncher LTDA.; 1996, pag 109-111.
- [12] ARUNAN, E. et al. *Defining the hydrogen bond: An account (IUPAC Technical Report)*. *Pure and Applied Chemistry*, 83(8), 1619–1636, 2011.
- [13] ARUNAN, E. et al. Definition of the hydrogen bond. (2004-026-2-100)
- [14] PIMENTEL, G. C.; e MCCLELLAN, A. L., *The Hydrogen Bond*, W.H.Freeman and Company, New York, (1959).; Vinagrov S. N. e Linnell R. H., *Hydrogen Bonding*, Van Nostrand Reinhold Company, New York,1970.
- [15] DESIRAJU, G. R. e STEINER, T., *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford,1999.
- [16] JEFFREY, G. A., SAENGER. W; *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer Verlag, Berlin,1991.

- [17] FEDOROV, E. E. et al. *Gas-liquid chromatography-obtained differences in the dissolution enthalpy between two positional isomers in a polar stationary phase: a measure of the inter- or intramolecular hydrogen bond energy?* Journal of chromatography. A, v. 1241, p. 76–83, 2012.
- [18] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the “Gold Book”). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
- [19] ATKINS, P; *Physical Chemistry*, 8^a Edition. W. H. Freeman and Company. New York. p. 680, 2006.
- [20] COSTA, R. R. P; E. at al. *Ácidos e Bases em Química Orgânica*. Editora Bookman. Porto Alegre. p. 81, (2005).
- [21] LEVINE, I.N; *Química Cuántica*. 5^a Edición. Person Educación. Madrid. p. 359-362, 2001.
- [22] SZABO, A. e OSTLUND, N. S., *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover, New York, 1982.
- [23] VIANNA J. D; FAZZIO, A. e Canuto, S; *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [24] MINKIN, V. I. *GLOSSARY OF TERMS USED IN THEORETICAL* Glossary of terms used in theoretical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1999), 71(10), 1919–1981.
- [25] CASTRO, M. A; e CANUTO, S., *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular* Ed. N. H. Morgon e K. Coutinho, Editora Livraris da Física, São Paulo, 2007.
- [26] HOHENBERG, P. e KOHN, W. *Physical Review B*. 136: 864, 1964
- [27] DUARTE, H. A.; ROCHA, W. R. *Teoria do Funcional de Densidade*. Em: MORGON, N. H., COUTINHO, K. (Ed.). *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. 2. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2007. cap. 3, p. 73-111.
- [28] BECKE, A. D. *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. The Journal of Chemical Physics, 98(7), 1993.
- [29]. LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G., *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785-789.
- [30] CRAMER, C. J. *Essentials of Computational Chemistry*, Second Edition, Theories and Models, p.256, 2004.
- [31] ADAMO, C., COSSI, M., & BARONE, V. *An accurate density functional method for the study of magnetic properties : the PBE0 model*, 493, 145–157, 1999.
- [32] MØLLER, C; and PLESSET, M. S., *Molec. Phys.*, 78, 1351.

- [33] JOHNSON, G. L. and ANDREWS, L.; *J. Phys. Chem.* 87, 1852, 1983.
- [34] SZABO, A. and OSTLUND, N. S; *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, New York, 1989.
- [35] CRAMER, C. J. *Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models*, John Wiley & Sons, Chichester, 2002.
- [36] JASIEN, P. G.; STEVENS, W. J.; KRAUSS, M., *J. Mol. Struct. (Theochem)* 1986, 139, 197-206.
- [37] JALILEHVAND, F.; LAFFIN, L. J. *Inorganic Chemistry* 2008, 47, 3248-3254.
- [38] BADER, R.F.W; *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon Press: Oxford 1990.
- [39] BADER, R. F. W. *A bond path: a universal indicator of bonded interactions*. *Journal of Physical Chemistry A*, Washington, v. 102, n. 37, p. 7314–7323, Aug. 1998.
- [40] GRABOWSKI, S. J. *What is the covalency of hydrogen bonding?* *Chemical Reviews*, Washington, v. 111, n. 4, p. 2597-2625, Apr. 2011.
- [41] POPELIER, P. L. A. *Characterization of a Dihydrogen Bond on the Basis of the Electron Density*. *Journal of Physical Chemistry A*, Washington, v. 102, n. 10, p. 1873-1878, Feb. 1998.
- [42] JENSEN, F. *Introduction to Computational Chemistry*. New York : John Wiley & Sons, 1999.
- [43] LEGON, A.C., ALDRICH, P.D. AND FLYGARE, W.H., *J.Chem.Phys.*, 75, 625, (1981).
- [44] MCDONALD, S.A.; JOHNSON, G.L.; KEELAN B.W. AND ANDREWS L., *J.Am.Chem.Soc.*, 102, 2892 (1980).
- [45] ALDRICH P.D., KUKOLICH S.G. AND CAMPBELL E.J., *J.Chem. Phys.*, 78, 352, 1983.
- [46] VESSECCHI, R. et al. *Revisão*. v. 31, n. 4, p. 840–853, 2008.
- [47] HOHENBERG, P; KOHN, W. *Phys. Rev. B*. 136: 864, 1964.
- [48] KOHN, W; SHAM, L. *PHYS. Rev. A*. 140: 1133, 1965.
- [49] JABŁOŃSKI, M. e SOKALSKI, W. A. Physical nature of interactions in charge-inverted hydrogen bonds. *Chemical Physics Letters*, v. 552, p. 156–161, 2012.
- [50] CRUZ, V, V; e GUIMARÃES, F, F. Estudo Teórico da Estrutura Eletrônica e da Dinâmica Induzida por Lasers da Molécula de HCl. *Química Nova na Escola*;v. 36, n. 2, p. 267–271, 2013.

- [51] XU, X.; e GODDARD, W. a. From The Cover: The X3LYP extended density functional for accurate descriptions of nonbond interactions, spin states, and thermochemical properties. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 101, n. 9, p. 2673–7, 2004.
- [52] ZHAO, Y.; e TRUHLAR, D. G. Benchmark Databases for Nonbonded Interactions and Their Use To Test Density Functional Theory. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 1, n. 3, p. 415–432, 2005.
- [53] PHYSICAL REVIEW LETTERS 26 J ANUARY 1998 Comment on “ Generalized Gradient Approximation Made Simple ” In their recent Letter , Perdew , Burke , and Ernzerhof (PBE) [1] present a simplified version of the generalized- gradient approximation exchange-c. v. 165, n. 1993, p. 9007, 1998.
- [54] LEAL, R.C; e MOITA NETO, J. M. A Química Quântica na Compreensão de Teorias de Química Orgânica. *Química Nova na Escola* v. 33, n. 5, p. 1211–1215, 2010.
- [55] OLIVEIRA, B. G e ARAÚJO, R. C. M . U; Sapt: Ligação de Hidrogênio ou Interação de van der Waals? *Química Nova na Escola*. v. 35, n. 10, p. 2002–2012, 2012.
- [56] LIU, H. et al. Cooperativity Between Hydrogen Bond and Halogen Bond in HBr...BrX...HBr (X = F, Cl, Br). *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, v. 12, n. 04, p. 1350028, 2013.
- [57] MIJOLE, C. Density functional theory applied to proton-transfer systems . A numerical test. v. 208, n. June, 1993.
- [58] EDITION, I.; e GORY, L. PRIRODA 04 : a quantum chemical program suite . with the application of parallel computing. v. 54, n. 3, p. 820–826, 2005.
- [59] POPLÉ, J. Nobel Lecture: Quantum chemical models. *Reviews of Modern Physics*, v. 71, n. 5, p. 1267–1274, 1999.
- [60] OLIVEIRA, B. G. et al. An MP2 and DFT study of heterocyclic hydrogen complexes C_nH_mY-HX with n=2, m=4 or 5, Y=O, S or N and X=F or Cl. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, v. 60, n. 8-9, p. 1883–1887, 2004.
- [61] GaussView Program, Version 5, Dennington R., Keith T., Millam J., Semichem Inc., Shawnee Mission KS, 2009.
- [62] Gaussian 09, Revision A.1, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N.

J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

[63] KAUR, D. e KHANNA, S. Intermolecular hydrogen bonding interactions of furan, isoxazole and oxazole with water. *Computational and Theoretical Chemistry*, v. 963, n. 1, p. 71–75, 2011.

[64] OLIVEIRA, B. G. e ARAÚJO, R. C. M. U. Theoretical aspects of binary and ternary complexes of aziridine ... ammonia ruled by hydrogen bond strength. p. 2845–2854, 2012.

[65] ARAÚJO, R. C. M. U.; e RAMOS, M. N. An Ab Initio MP2 Study of HCN-HX Hydrogen Bonded Complexes. v. 9, n. 5, p. 499–505, 1998.

[66] BOYS, S. F.; and BERNARDI, F., *Mol. Phys.*, 19, 553, 1970.

[67] OLIVEIRA, B. G.; e ARAÚJO, R. C. M. U. The molecular properties of heterocyclic and homocyclic hydrogen-bonded complexes evaluated by DFT calculations and AIM densities. p. 123–131, 2009.

[68] AIM (2000) 1.0 program designed by Biegler-König F, University of Applied Sciences. Bielefeld, Germany.

[69] AIMAll (Version 11.10.16), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2011, aim.tkgristmill.com

[70] REED, A. E.; CURTISS, L. A.; WEINHOLD, F., *Chem. Rev.* 1988, 88, 899-926.

[71] ALTMANN, J.A.; GOVENDER, M.G.; Ford, T.A. Ab initio and DFT calculations of some weakly bound dimers and complexes. I. The dimers of ammonia and phosphine. *Molecular Physics*, v.103, p. 949-961, 2005.

[72] ZBOROWSKI, K. et al. Effect of HB complexation on the optical rotatory power of oxiranes. *Chemical Physics Letters*, v. 409, n. 4-6, p. 163–166, 2005.

[73] PINTER, B. et al. On the origin of the steric effect. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, v. 14, n. 28, p. 9846–54, 2012.

[74] FINLEY, J. W.; e STEPHENS, P. J. Density functional theory calculations of molecular structures and harmonic vibrational frequencies using hybrid density functionals. v. 357, p. 225–235, 1995.

[75] MARCH J., *Advanced Organic Chemistry*, 3ª ed., (John Wiley & Sons, New York 1985).

[76] CHEN, S. e CHEN, C. Theoretical Study of Weakly Bound Dimers between Hydrogen Fluoride and Some Polar Molecules. v. 2, p. 783–792, 2006.

- [77] BAK, B.; e SKAARUP, S. distance ($1.480 \text{ \AA}$). Since , in general , carbon-carbon distances are about $0.05 \text{ \AA}$ many small molecules . It should , therefore , also be available for (1). Results of electron diffraction work⁹ are also included in Table 1 . The barrier to inversi. v. 10, n. 2, p. 385–391, 1971.
- [78] GUNASEKARAN, S.; e UTHRA, D. Fourier transform infrared and Fourier transform Raman spectra and normal coordinate analysis of ethyleneimine. v. 46, n. February, p. 100–105, 2008.
- [79] STREITWIESER Jr, A., HEATHCOCK, C. H. *Introduction to Organic Chemistry*. 2 ed. New York: Macmillan Publishing. 1981. 1258 p.
- [80] OLIVEIRA, B. G.; e ARAÚJO, R. C. M. U. Artigo. v. 30, n. 5, p. 1167–1170, 2007.
- [81] OLIVEIRA, B. G. et al. A theoretical study of nonlinearity in heterocyclic hydrogen-bonded complexes. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, v. 61, n. 3, p. 491–494, 2005.
- [82] OLIVEIRA, B. G. et al. Author's personal copy DFT calculations on the cyclic ethers hydrogen-bonded complexes : Molecular parameters and the non-linearity of the hydrogen bond. p. 626-63, 2007.
- [83] OLIVEIRA, B. G. et al. Small heterocyclics as hydrogen bond acceptors and donors : the case of the $C_2H_3XS \cdots NH_3$ complexes ($X = H, F$ and CH_3). p. 663–670, 2009.
- [84] MANI, D. e ARUNAN, E. The $X-C \cdots Y$ ($X = O/F, Y = O/S/F/Cl/Br/N/P$) “carbon bond” and hydrophobic interactions. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, v. 15, n. 34, p. 14377–83, 2013.
- [85] WIEST, O.; MONTIEL, D. C.; Houk, K.N. - *J. Mol. Struct.*, 388 (1997) 339.
- [86] RAMOS, M.N., GUSSONI M. CASTIGLIONI C. and ZERBI G., *Chem Phys. Lett.*, 151, 397, 1988.
- [87] LEGON, A.C.; CAMPBELL, E.J.; and FLYGARE, W.H., *J.Chem.Phys.*, 76, 2267, 1982.
- [88] WIBERG, K.B; RABLEN, P.R.; *J. Comput. Chem.*; 14: 1504, 1993.
- [89] LOPES, K. C. An ab-initio study of the C_3H_6-HX , C_2H_4-HX and C_2H_2-HX hydrogen-bonded complexes with $X = F$ or Cl . v. 57, p. 1339–1346, 2001.
- [90] PHILIP, E. et al. Terahertz spectroscopy : Its future role in medical diagnoses. *Journal of Molecular Structure*, v. 1006, n. 1-3, p. 66–76, 2011.
- [91] BADER, R. F. W.; *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press: Oxford, 1990.

- [92] OLIVEIRA, B. G. et al. The hydrogen bond strength: New proposals to evaluate the intermolecular interaction using DFT calculations and the AIM theory. *Chemical Physics Letters*, v. 427, n. 1-3, p. 181–184, 2006.
- [93] GRABOWSKI, S. J. QTAIM characteristics of halogen bond and related interactions. *The journal of physical chemistry. A*, v. 116, n. 7, p. 1838–45, 2012.
- [94] OLIVEIRA, B. G. et al. An energetic quantification of inter–intramolecular interactions in the C_2H_2-2HF and C_2H_4O-2HF trimolecular hydrogen bonded complexes: DFT calculations and AIM topological parameters. *Chemical Physics Letters*, v. 433, n. 4-6, p. 390–394, 2007.
- [95] OLIVEIRA, B. G. et al. An energetic quantification of inter–intramolecular interactions in the C_2H_2-2HF and C_2H_4O-2HF trimolecular hydrogen bonded complexes: DFT calculations and AIM topological parameters. *Chemical Physics Letters*, v. 433, n. 4-6, p. 390–394, 2007.
- [96] LEE, H. A. N. M.; SINGH, N. J. e KIM, K. S. CHAPTER 4 WEAK TO STRONG HYDROGEN BONDS. p. 149–192, 2006.

APÊNDICE

Tabela 25: Valores de ΔE , ΔE^C , BSSE e ZPVE, para os complexos de hidrogênio R-C₂H₄N...HF, obtidos com os métodos RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d, p).

Composto	Métodos	ΔE	BSSE	$\Delta ZPVE$	ΔE^C
Az...HF	RHF	0,018903	0,001578	0,003976	0,013349
	B3LYP	0,024070	0,002028	0,003830	0,018213
	O3LYP	0,020208	0,002170	0,003746	0,014293
	X3LYP	0,024893	0,002058	0,003836	0,018998
	PBE1PBE	0,025003	0,002188	0,003797	0,019018
	MP2	0,023416	0,004345	0,003871	0,015200
	MP4	0,022205	0,003996	0,003955	0,014255
HO-Az...HF	RHF	0,018162	0,001421	0,003820	0,012921
	B3LYP	0,023112	0,001754	0,003651	0,017708
	O3LYP	0,019394	0,001911	0,003556	0,013928
	X3LYP	0,023922	0,001782	0,003656	0,018484
	PBE1PBE	0,024178	0,001917	0,003626	0,018635
	MP2	0,022174	0,003810	0,003684	0,014680
	MP4	0,021045	0,003533	0,003769	0,013743
H₃C-Az...HF	RHF	0,019420	0,001543	0,003901	0,013976
	B3LYP	0,024570	0,001880	0,003689	0,019001
	O3LYP	0,020691	0,002028	0,003578	0,015085
	X3LYP	0,025362	0,001913	0,003695	0,019754
	PBE1PBE	0,025541	0,002044	0,003665	0,019832
	MP2	0,023718	0,004115	0,003779	0,015825
	MP4	0,022571	0,003824	0,003872	0,014875

* Valores de ΔE , BSSE, $\Delta ZPVE$ e ΔE^C em Hartree/Particle

** | ΔE | e | ΔE^C | - Valores em módulos.

Tabela 26: Valores de ΔE , ΔE^C , BSSE e ZPVE, para os complexos de hidrogênio R-C₂H₄N...HCl, obtidos com os métodos RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d, p).

Composto	Métodos	ΔE	BSSE	$\Delta ZPVE$	ΔE^C
Az...HCl	RHF	0,011884	0,001376	0,002734	0,007774
	B3LYP	0,018109	0,001998	0,002686	0,013425
	O3LYP	0,014991	0,002106	0,002762	0,010123
	X3LYP	0,018953	0,002033	0,002663	0,014256
	PBE1PBE	0,021106	0,002361	0,002457	0,016288
	MP2	0,018432	0,004954	0,002786	0,010692
	MP4	0,015791	0,004236	0,002785	0,008771
HO-Az...HCl	RHF	0,011141	0,001243	0,002583	0,007315
	B3LYP	0,016856	0,001711	0,002502	0,012643
	O3LYP	0,013931	0,001842	0,002550	0,009539
	X3LYP	0,017670	0,002153	0,002464	0,013053
	PBE1PBE	0,019724	0,002070	0,002291	0,015363
	MP2	0,017051	0,004407	0,002579	0,010064
	MP4	0,014648	0,003795	0,002595	0,008257
H₃C-Az...HCl	RHF	0,012308	0,001373	0,002682	0,008254
	B3LYP	0,018801	0,000726	0,002259	0,015817
	O3LYP	0,015676	0,002032	0,002512	0,011132
	X3LYP	0,019573	0,001945	0,002334	0,015293
	PBE1PBE	0,021930	0,002359	0,001913	0,017657
	MP2	0,019024	0,004972	0,002700	0,011352
	MP4	0,016320	0,004273	0,002723	0,009324

* Valores de ΔE , BSSE, $\Delta ZPVE$ e ΔE^C em Hartree/Particle

** | ΔE | e | ΔE^C | - Valores em módulos.

Tabela 27: Valores de ΔE , ΔE^C , BSSE e ZPVE, para os complexos de hidrogênio R-C₂H₄N...HCN, obtidos com os métodos RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d, p).

Composto	Métodos	ΔE	BSSE	$\Delta ZPVE$	ΔE^C
Az...HCN	RHF	0,010676	0,000872	0,001541	0,008263
	B3LYP	0,011978	0,001106	0,001612	0,009259
	O3LYP	0,009445	0,001040	0,001505	0,006900
	X3LYP	0,012626	0,001125	0,001621	0,009880
	PBE1PBE	0,013247	0,001228	0,001593	0,010426
	MP2	0,013205	0,002636	0,001536	0,009033
	MP4	0,012476	0,002361	0,002088	0,008026
HO-Az...HCN	RHF	0,009821	0,000705	0,001424	0,007693
	B3LYP	0,010995	0,000828	0,001469	0,008698
	O3LYP	0,008618	0,000790	0,001340	0,006487
	X3LYP	0,011623	0,000847	0,001481	0,009295
	PBE1PBE	0,012265	0,000963	0,001445	0,009856
	MP2	0,012025	0,002185	0,001402	0,008438
	MP4	0,011371	0,002046	0,001435	0,007890
H₃C-Az...HCN	RHF	0,010999	0,000810	0,001493	0,008697
	B3LYP	0,012230	0,000916	0,001518	0,009796
	O3LYP	0,009647	0,000861	0,001417	0,007368
	X3LYP	0,012848	0,000935	0,001496	0,010416
	PBE1PBE	0,013474	0,001044	0,001460	0,010969
	MP2	0,013429	0,002410	0,001496	0,009524
	MP4	0,012702	0,002261	0,001515	0,008925

* Valores de ΔE , BSSE, $\Delta ZPVE$ e ΔE^C em Hartree/Particle

** | ΔE | e | ΔE^C | - Valores em módulos.

Tabela 28: Valores dos incrementos da partição de carga, ΔQ , obtidos após formação dos complexos de hidrogênio R-C₂H₄N•••HF aplicando os métodos computacionais RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d, p).

Composto	Métodos	ΔQ_H^{Mull}	ΔQ_H^{AIM}	ΔQ_H^{NBO}	ΔQ_F^{Mull}	ΔQ_F^{AIM}	ΔQ_F^{NBO}
Az•••HF	RHF	0,133	0,021	0,029	-0,090	-0,068	-0,062
	B3LYP	0,167	-0,010	-0,002	-0,123	-0,074	-0,070
	O3LYP	0,198	-0,010	-0,001	-0,131	-0,071	-0,065
	X3LYP	0,165	-0,010	-0,002	-0,121	-0,074	-0,070
	PBE1PBE	0,197	-0,010	-0,004	-0,138	-0,074	-0,070
	MP2	0,155	0,021	0,028	-0,112	-0,076	-0,072
	MP4	0,151	0,022	0,029	-0,099	-0,088	-0,069
HO-Az•••HF	RHF	0,144	0,021	0,029	-0,094	-0,068	-0,062
	B3LYP	0,177	-0,009	-0,001	-0,125	-0,074	-0,069
	O3LYP	0,211	-0,009	0,000	-0,133	-0,071	-0,064
	X3LYP	0,177	-0,009	-0,014	-0,123	-0,074	-0,041
	PBE1PBE	0,197	-0,009	-0,004	-0,133	-0,074	-0,069
	MP2	0,169	0,022	0,028	-0,115	-0,075	-0,071
	MP4	0,159	0,022	0,029	-0,101	-0,073	-0,068
H ₃ C-Az•••HF	RHF	0,158	0,022	0,029	-0,099	-0,070	-0,064
	B3LYP	0,190	-0,010	-0,002	-0,131	-0,075	-0,072
	O3LYP	0,226	-0,010	-0,001	-0,140	-0,072	-0,067
	X3LYP	0,190	-0,010	-0,012	-0,129	-0,076	-0,045
	PBE1PBE	0,210	-0,010	-0,004	-0,138	-0,075	-0,072
	MP2	0,183	0,022	0,029	-0,120	-0,077	-0,074
	MP4	0,177	0,022	0,029	-0,107	-0,076	-0,071

* Valores de ΔQ^{Mull} , ΔQ^{NBO} e ΔQ^{AIM} em unidades eletrônicas.

Tabela 29: Valores dos incrementos da partição de carga, ΔQ , obtidos após formação dos complexos de hidrogênio $R-C_2H_4N\cdots HCl$ aplicando os métodos computacionais RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d, p).

Composto	Métodos	Q_H^{Mull}	Q_H^{AIM}	Q_H^{NBO}	Q_{Cl}^{Mull}	Q_{Cl}^{AIM}	Q_{Cl}^{NBO}
Az $\cdots$ HCl	RHF	0,146	0,125	0,053	-0,128	-0,155	-0,085
	B3LYP	0,152	-0,135	0,032	-0,166	-0,243	-0,149
	O3LYP	0,207	0,127	0,025	-0,207	-0,237	-0,141
	X3LYP	0,154	0,138	0,033	-0,185	-0,248	-0,152
	PBE1PBE	0,172	0,158	0,037	-0,223	-0,289	-0,187
	MP2	0,171	0,158	0,061	-0,155	-0,203	-0,111
	MP4	0,160	0,137	0,056	-0,123	-0,172	-0,093
HO-Az $\cdots$ HCl	RHF	0,152	0,120	0,051	-0,127	-0,149	-0,082
	B3LYP	0,160	0,127	0,030	-0,170	-0,228	-0,136
	O3LYP	0,217	0,121	0,024	-0,195	-0,225	-0,131
	X3LYP	0,163	0,131	0,031	-0,174	-0,235	-0,141
	PBE1PBE	0,187	0,149	0,032	-0,204	-0,269	-0,167
	MP2	0,179	0,150	0,059	-0,152	-0,192	-0,104
	MP4	0,164	0,130	0,054	-0,123	-0,163	-0,088
H ₃ C-Az $\cdots$ HCl	RHF	0,165	0,131	0,055	-0,133	-0,163	-0,089
	B3LYP	0,166	0,157	0,041	-0,217	-0,294	-0,193
	O3LYP	0,222	0,136	0,028	-0,214	-0,259	-0,158
	X3LYP	0,167	0,147	0,037	-0,193	-0,268	-0,169
	PBE1PBE	0,174	0,174	0,047	-0,243	-0,326	-0,225
	MP2	0,192	0,164	0,064	-0,158	-0,212	-0,116
	MP4	0,177	0,142	0,029	-0,127	-0,180	-0,098

* Valores de ΔQ^{Mull} , ΔQ^{NBO} e ΔQ^{AIM} em unidades eletrônicas.

Tabela 30: Valores dos incrementos da partição de carga, ΔQ , obtidos após formação dos complexos de hidrogênio R-C₂H₄N•••HCN aplicando os métodos computacionais RHF, B3LYP, O3LYP, X3LYP, PBE1PBE, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d, p).

Composto	Métodos	ΔQ_H^{Mull}	ΔQ_H^{AIM}	ΔQ_H^{NBO}	ΔQ_C^{Mull}	ΔQ_C^{AIM}	ΔQ_C^{NBO}
Az•••HCN	RHF	0,271	0,092	0,032	-0,172	-0,060	-0,010
	B3LYP	0,234	0,084	0,022	-0,133	-0,062	-0,012
	O3LYP	0,335	0,076	0,023	-0,215	-0,051	-0,012
	X3LYP	0,235	0,089	0,022	-0,136	-0,066	-0,013
	PBE1PBE	0,277	0,095	0,021	-0,177	-0,071	-0,012
	MP2	0,250	0,105	0,036	-0,171	-0,066	-0,011
	MP4	0,255	0,099	0,034	-0,157	-0,061	-0,010
HO-Az•••HCN	RHF	0,272	0,089	0,031	-0,169	-0,058	-0,011
	B3LYP	0,234	0,084	0,021	-0,128	-0,062	-0,013
	O3LYP	0,334	0,072	0,022	-0,210	-0,050	-0,012
	X3LYP	0,237	0,085	0,021	-0,131	-0,064	-0,013
	PBE1PBE	0,285	0,091	0,020	-0,174	-0,069	-0,013
	MP2	0,267	0,099	0,035	-0,171	-0,063	-0,012
	MP4	0,259	0,093	0,034	-0,154	-0,059	-0,011
H ₃ C-Az•••HCN	RHF	0,288	0,096	0,055	-0,173	-0,062	-0,009
	B3LYP	0,247	0,091	0,023	-0,132	-0,066	-0,012
	O3LYP	0,357	0,079	0,024	-0,222	-0,054	-0,012
	X3LYP	0,249	0,092	0,023	-0,135	-0,068	-0,012
	PBE1PBE	0,296	0,098	0,022	-0,180	-0,073	-0,012
	MP2	0,269	0,109	0,037	-0,174	-0,068	-0,011
	MP4	0,270	0,110	0,037	-0,158	-0,095	-0,011

* Valores de ΔQ^{Mull} , ΔQ^{NBO} e ΔQ^{AIM} em unidades eletrônicas.

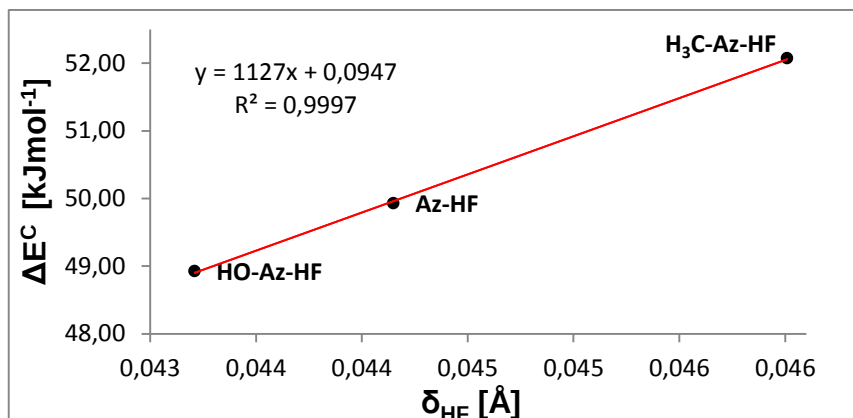


Figura 77: Gráfico dos valores da energia corrigida, ΔE^C , *versus* o incremento da ligação HF, δ_{HF} , aplicando o método PBE1PBE/6-11++G(d,p).

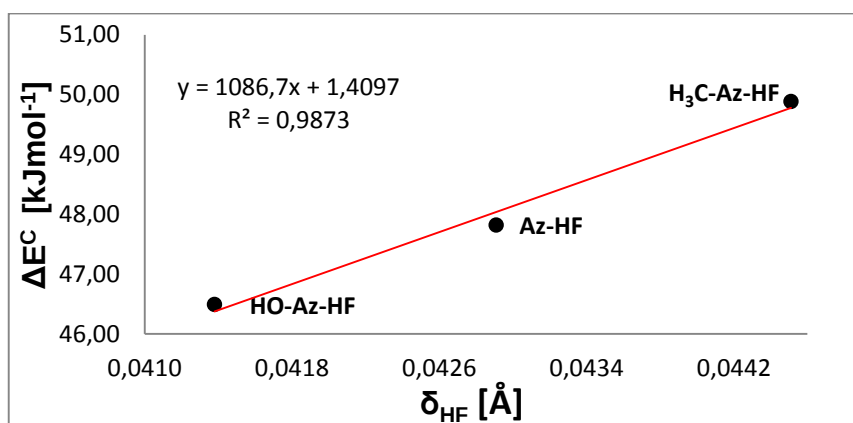


Figura 78: Gráfico dos valores da energia corrigida, ΔE^C , *versus* o incremento da ligação HF, δ_{HF} , aplicando o método B3LYP/6-11++G(d,p).

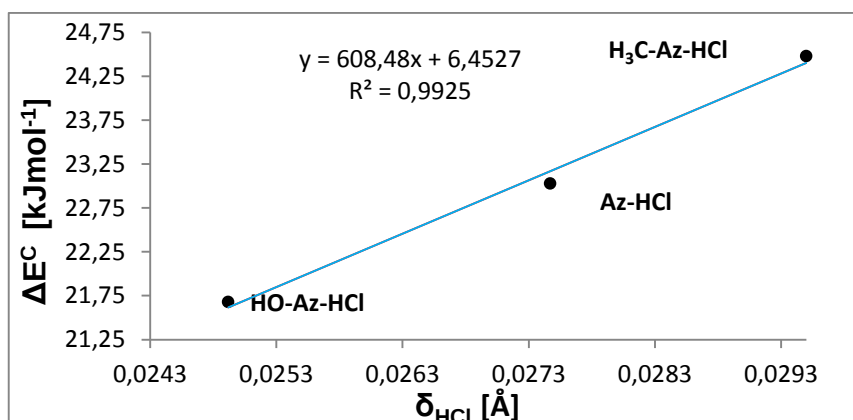


Figura 79: Gráfico dos valores da energia corrigida, ΔE^C , *versus* o incremento da ligação HF, δ_{HF} , aplicando o método MP4/6-11++G(d,p).

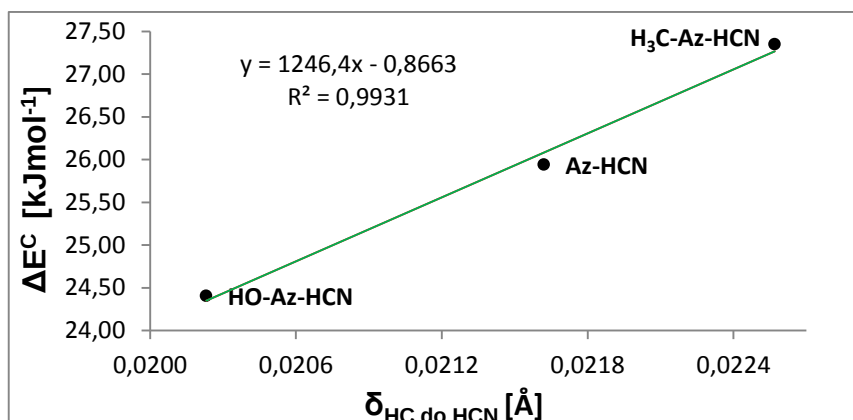


Figura 80: Gráfico dos valores da energia corrigida, ΔE^C , *versus* o incremento da ligação HF, δ_{HF} , aplicando o método X3LYP/6-11++G(d,p).

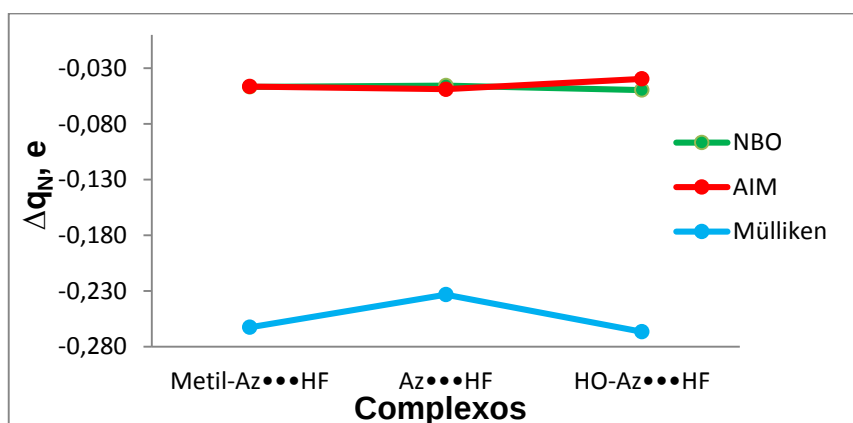


Figura 81: Valores B3LYP/6-311++G(d,p) da variação na carga negativa do nitrogênio dos heterocíclicos (R-C₂H₄N) para o ácido doador de próton HF após a complexação.

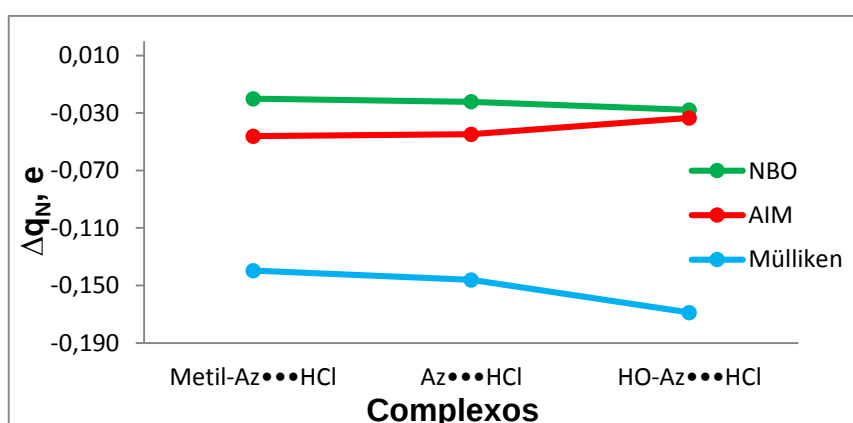


Figura 82: Valores O3LYP/6-311++G(d,p) da variação na carga negativa do nitrogênio dos heterocíclicos (R-C₂H₄N) para o ácido doador de próton HCl após a complexação.

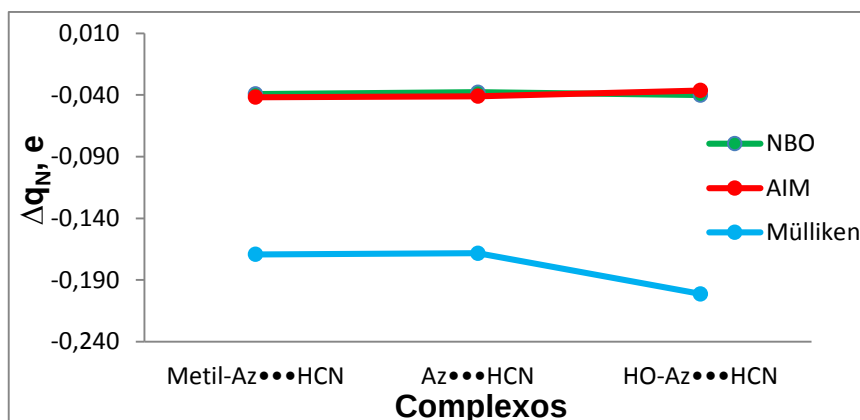


Figura 83: Valores PBE1PBE/6-311++G(d,p) da variação na carga negativa do nitrogênio dos heterocíclicos ($R-C_2H_4N$) para o ácido doador de próton HCN após a complexação.

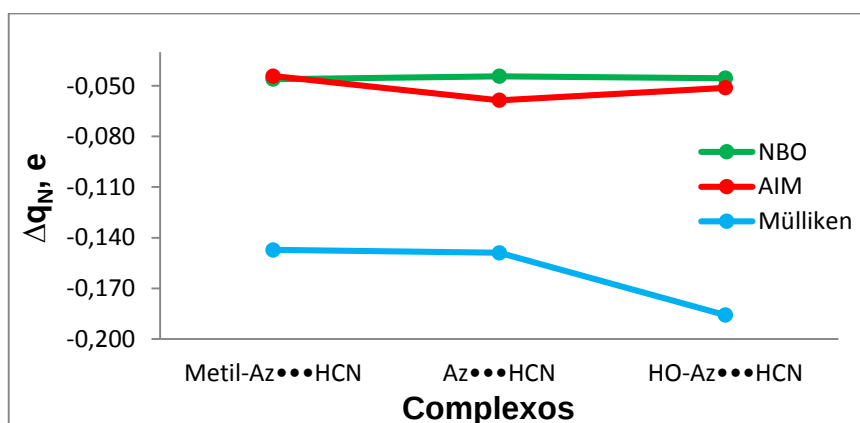


Figura 84: Valores MP4/6-311++G(d,p) da variação na carga negativa do nitrogênio dos heterocíclicos ($R-C_2H_4N$) para o ácido doador de próton HCN após a complexação.

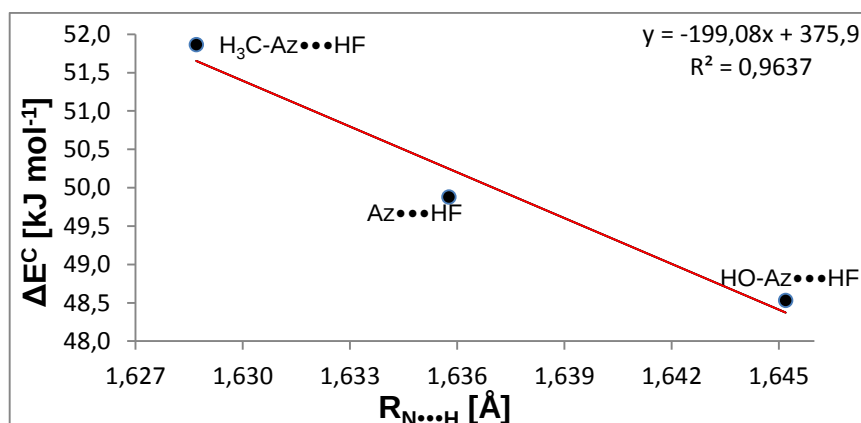


Figura 85: Energia de estabilização corrigida (ΔE^C) versus comprimentos de ligação intermolecular ($R_{N...H}$) para os complexos de hidrogênio $C_2H_5N...HF$, $HO-C_2H_4N...HF$ e $H_3C-C_2H_4N...HF$, obtidos com o método X3LYP/6-311++G (d, p).

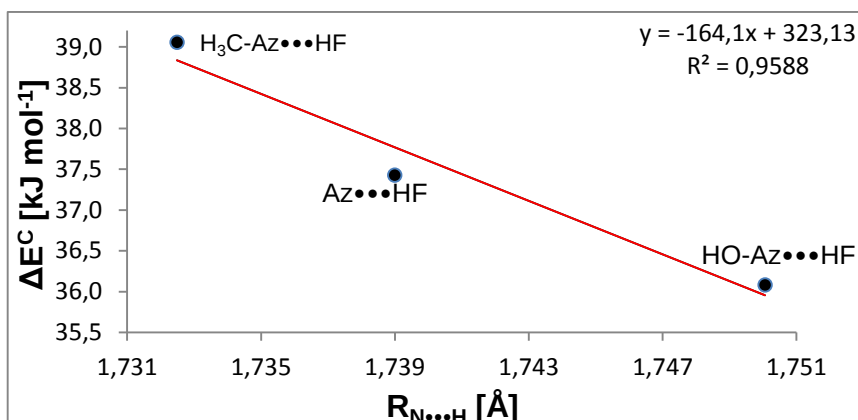


Figura 86: Energia de estabilização corrigida (ΔE^C) versus comprimentos de ligação intermolecular ($R_{N...H}$) para os complexos de hidrogênio $C_2H_5N...HF$, $HO-C_2H_4N...HF$ e $H_3C-C_2H_4N...HF$, obtidos com o método MP4/6-311++G (d, p).

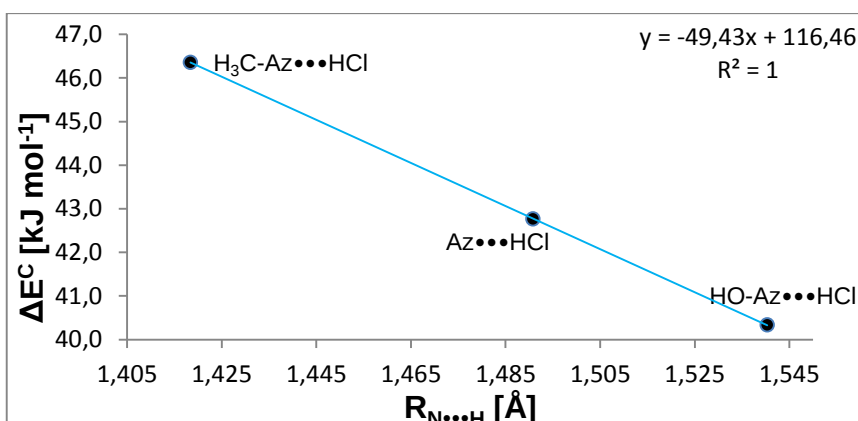


Figura 87: Energia de estabilização corrigida (ΔE^C) versus comprimentos de ligação intermolecular ($R_{N...H}$) para os complexos de hidrogênio $C_2H_5N...HCl$, $HO-C_2H_4N...HCl$ e $H_3C-C_2H_4N...HCl$, obtidos com o método PBE1PBE/6-311++G (d, p).

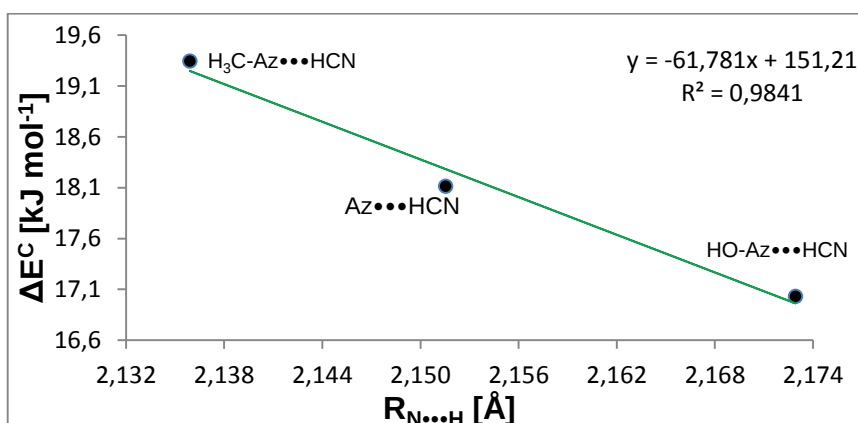


Figura 88: Energia de estabilização corrigida (ΔE^C) versus comprimentos de ligação intermolecular ($R_{N...H}$) para os complexos de hidrogênio $C_2H_5N...HCN$, $HO-C_2H_4N...HCN$ e $H_3C-C_2H_4N...HCN$, obtidos com o método O3LYP/6-311++G (d, p).

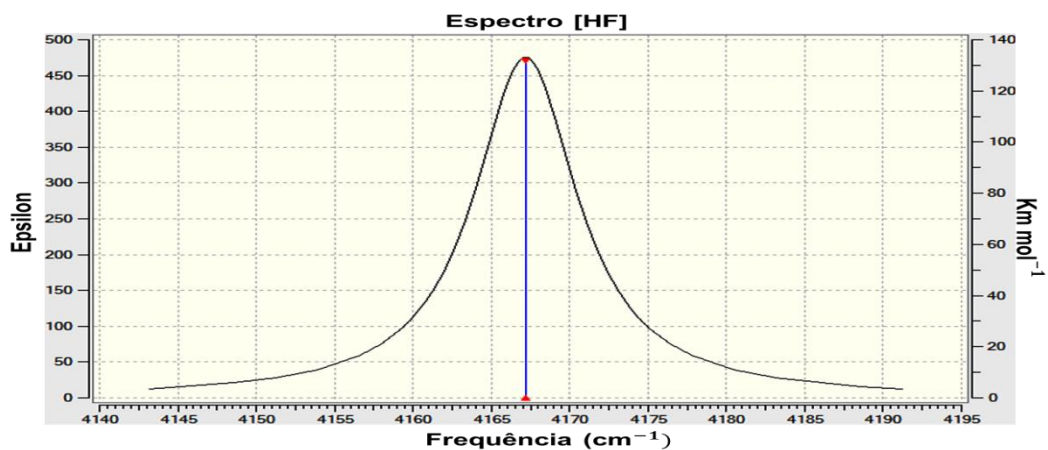


Figura 89: Espectro infravermelho do ácido monoprótico HF pelo método PBE1PBE/6-311++G(d,p).

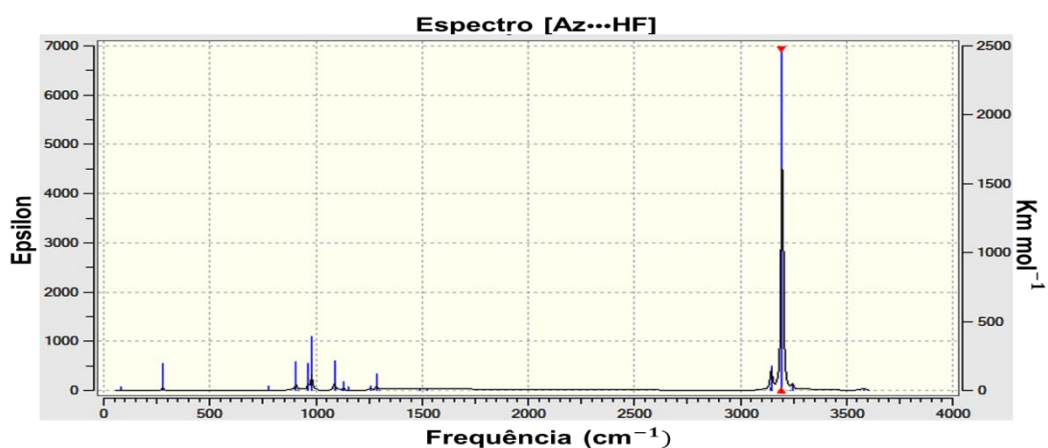


Figura 90: Espectro infravermelho do complexo de hidrogênio $C_2H_5N \cdots HF$ pelo método PBE1PBE/6-311++G(d,p).

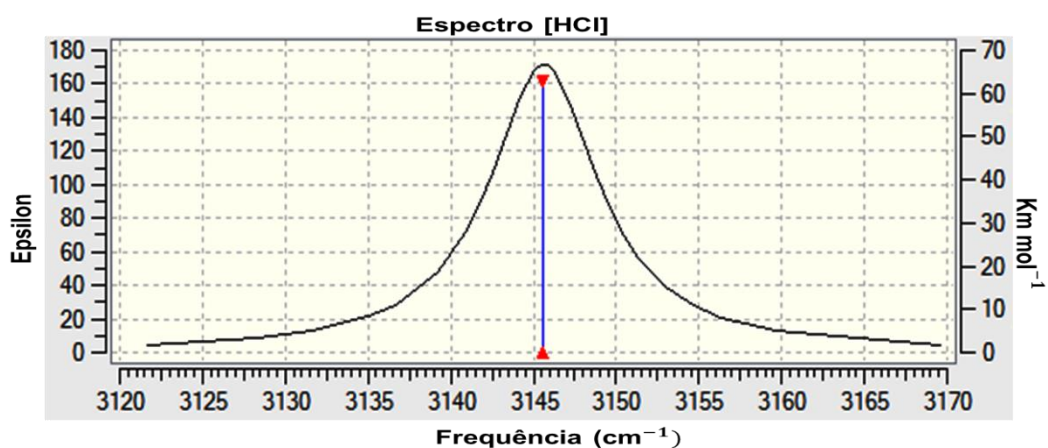


Figura 91: Espectro infravermelho do ácido monoprótico HCl pelo método RHF/6-311++G(d,p).

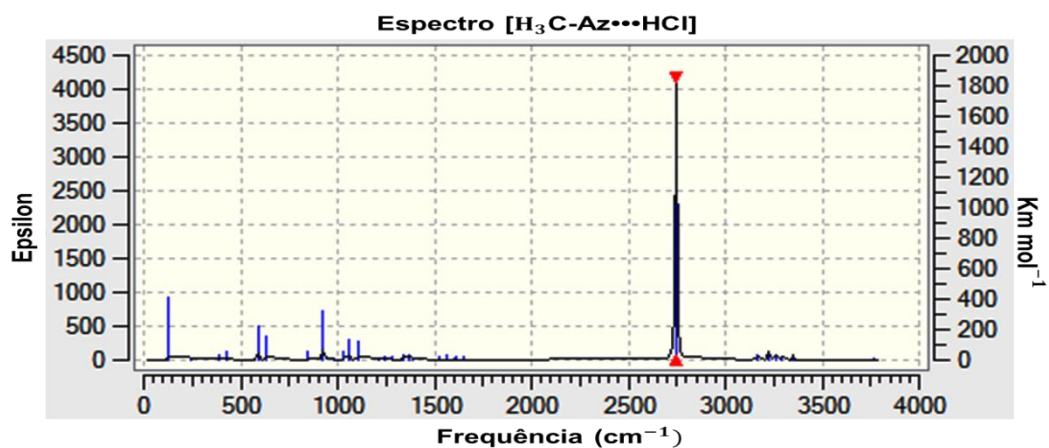


Figura 92: Espectro infravermelho do complexo de hidrogênio pelo método RHF/6-311++G(d,p).

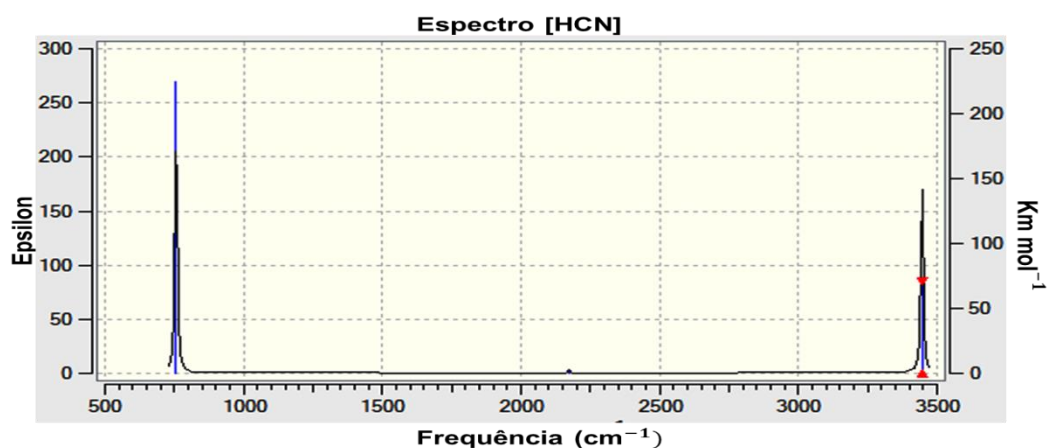


Figura 93: Espectro infravermelho do ácido monoprótico HCN pelo método O3LYP/6-311++G(d,p).

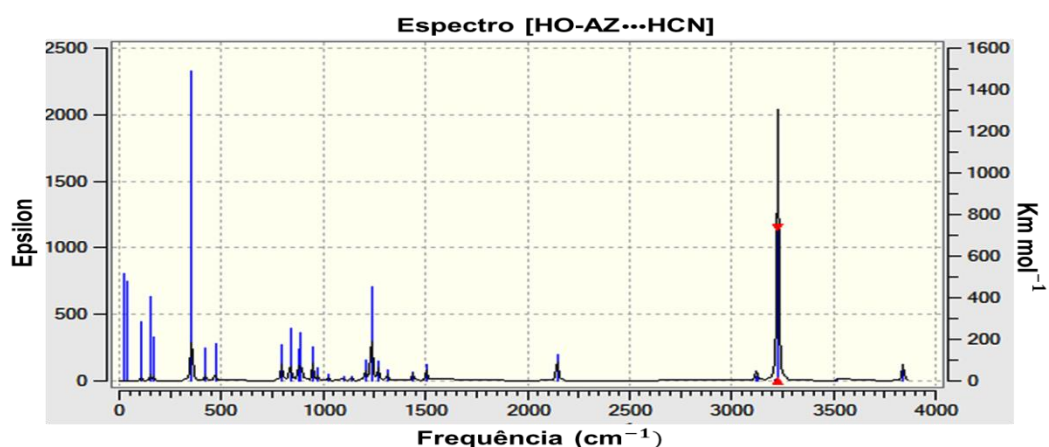


Figura 94: Espectro infravermelho do complexo de hidrogênio HO-C₂H₄N...HCN pelo método O3LYP/6-311++G(d,p).

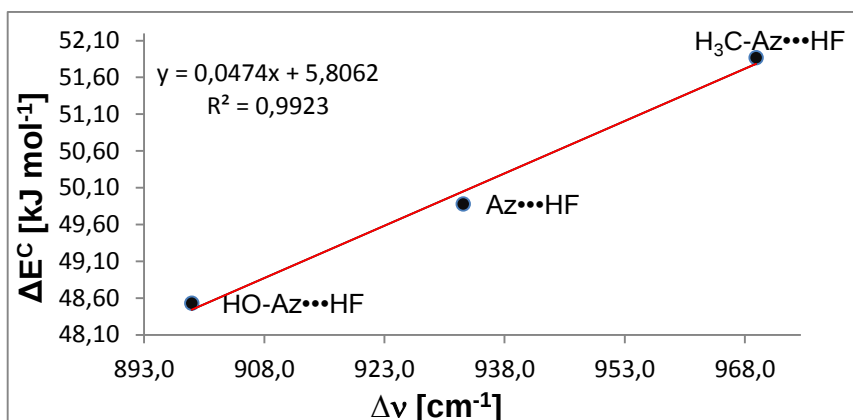


Figura 95: Gráfico dos valores da energia intermolecular corrigida, ΔE^C , versus a mudança do modo de estiramento HF, Δv_{HF} , aplicando o método X3LYP/6-11++G(d,p). Coeficiente de correlação, R^2 , igual a 0,992.

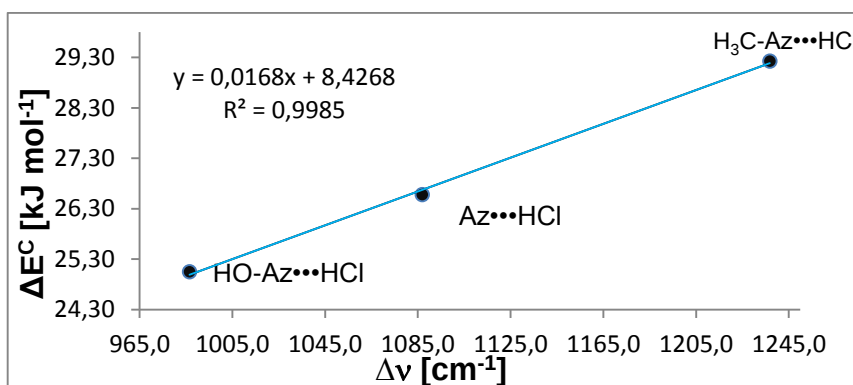


Figura 96: Gráfico dos valores da energia intermolecular corrigida, ΔE^C , versus a mudança no modo de estiramento HCl, Δv_{HCl} , aplicando o método O3LYP/6-11++G(d,p). Coeficiente de correlação, R^2 , igual a 0,998.

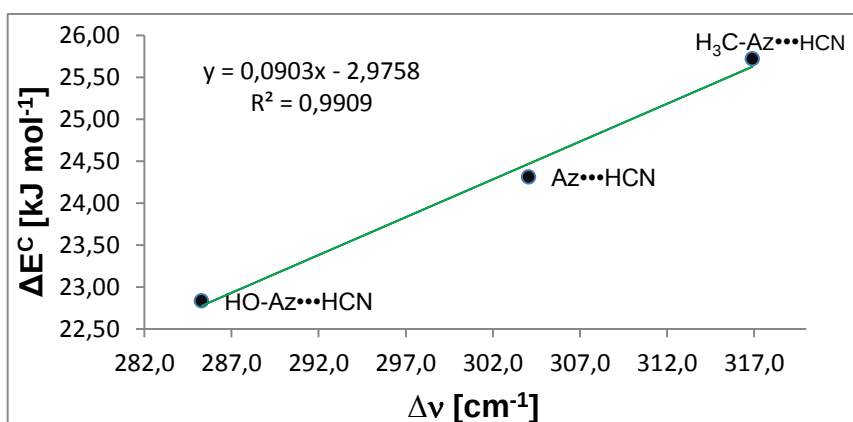


Figura 97: Gráfico dos valores da energia intermolecular corrigida, ΔE^C , versus a mudança do modo de estiramento HC (em HCN), Δv_{HC} , aplicando o método B3LYP/6-11++G(d,p). Coeficiente de correlação, R^2 , igual a 0,991.

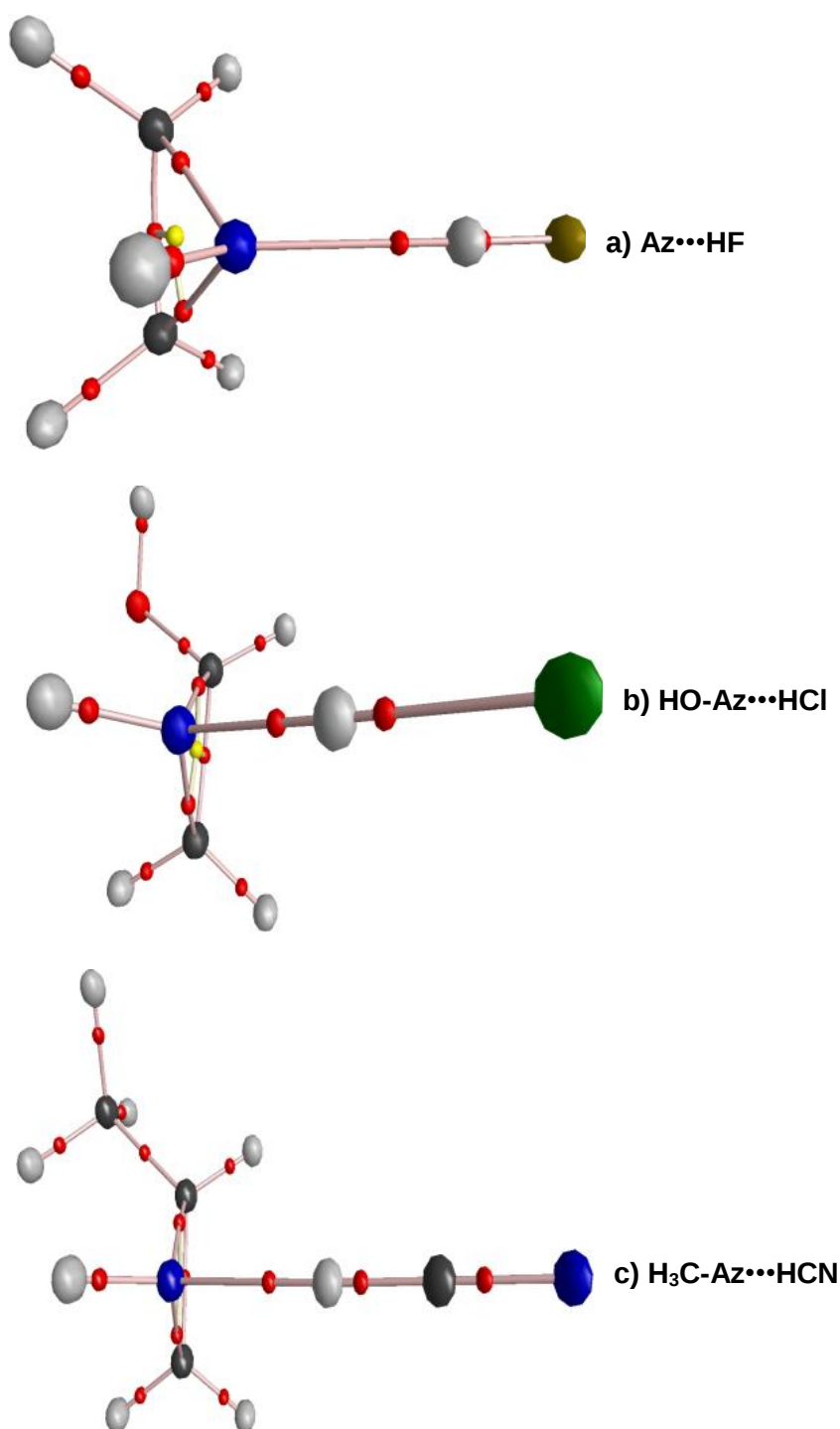


Figura 98: Ilustração dos BCP's em (a) Az...HF; (b) HO-Az...HCl e (c) H₃C-Az...HCN evidenciando a formação da ligação de hidrogênio intermolecular, aplicando os métodos RHF, O3LYP e PBE1PBE, respectivamente, com o conjunto de base 6-311++G(d,p).

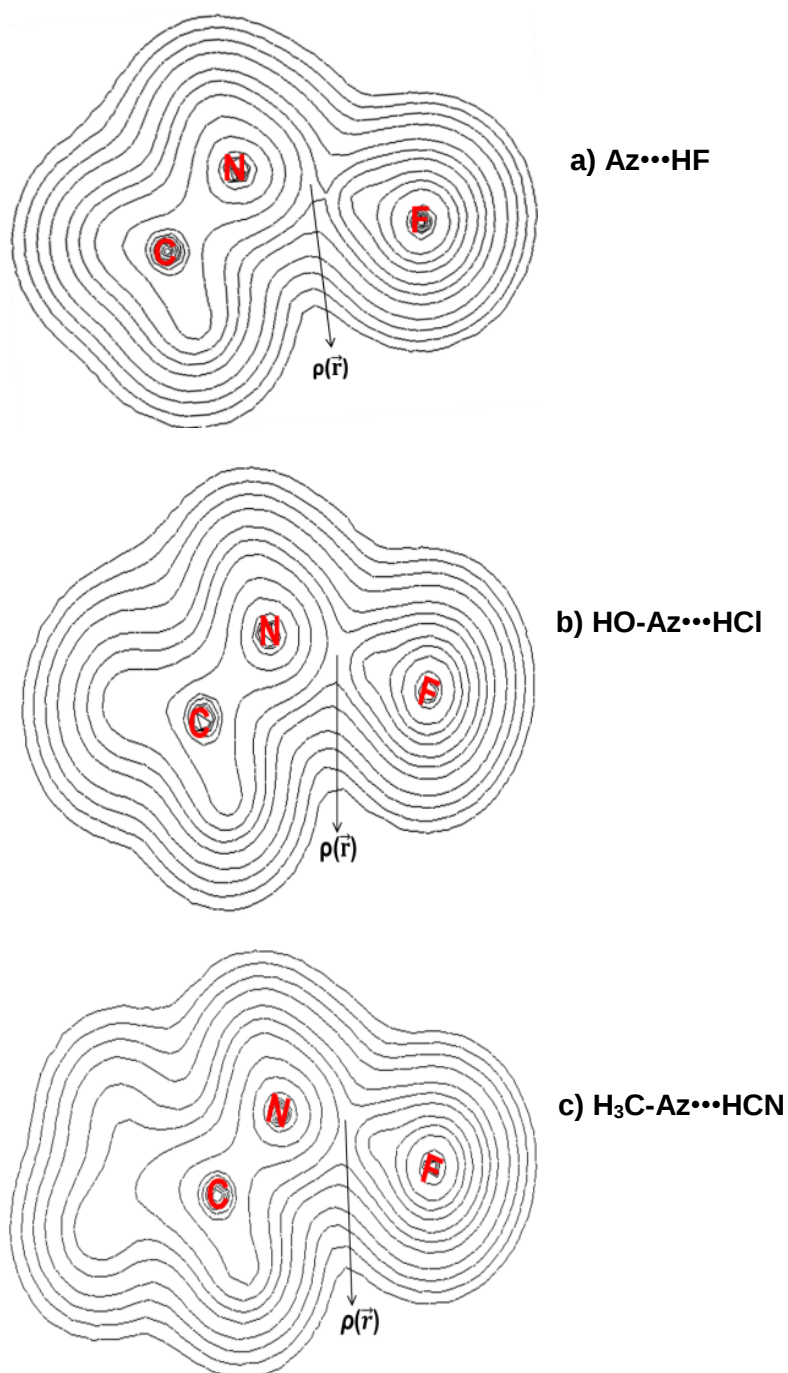


Figura 99: Ilustração dos mapas de contorno em (a) Az...HF; (b) HO-Az...HCl e (c) H₃C-Az...HCN para visualizar os baixos valores de densidade eletrônica em forma de linhas de contorno, aplicando os métodos RHF, O3LYP e PBE1PBE, respectivamente, com o conjunto de base 6-311++G(d,p).

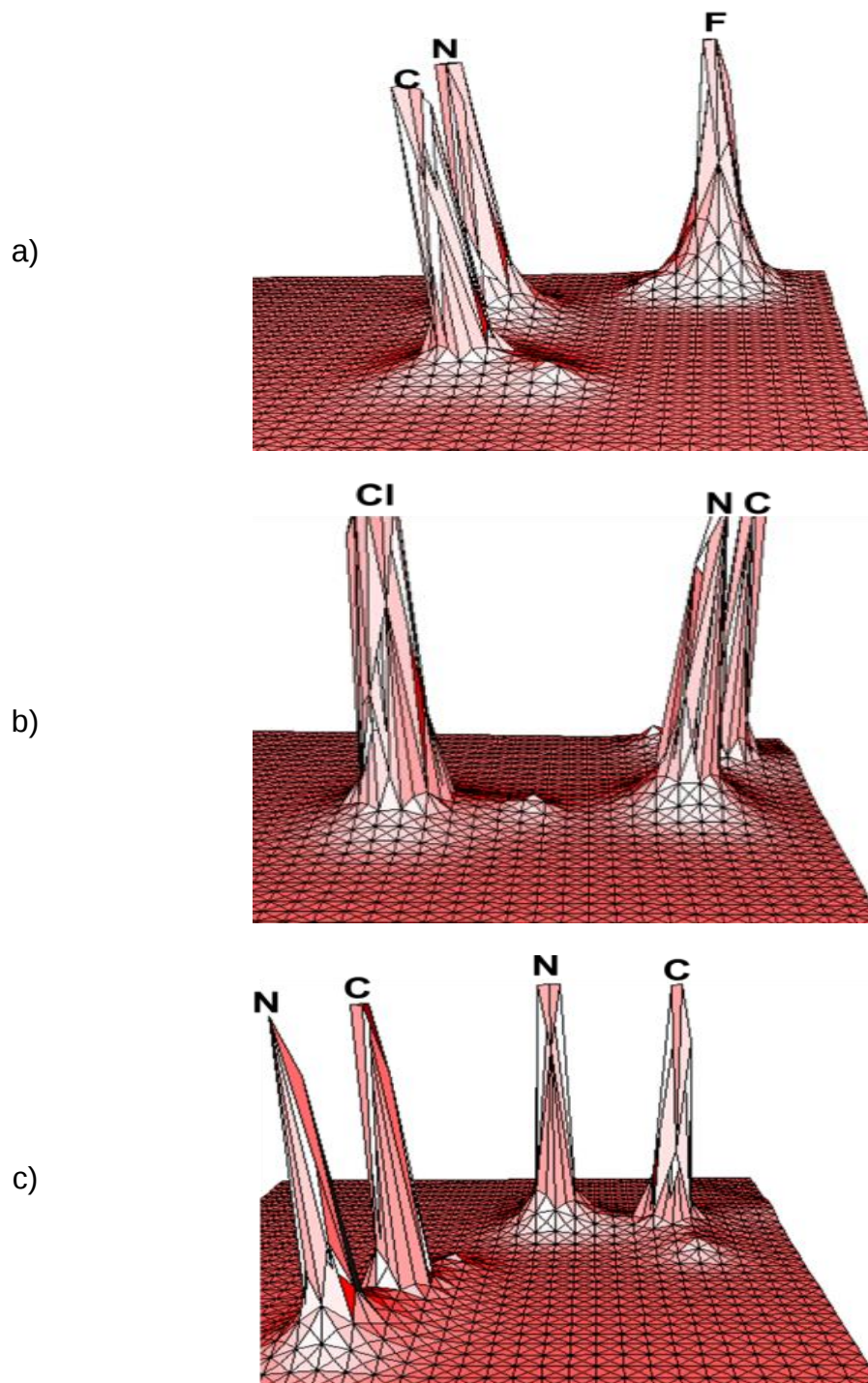


Figura 100: Mapas de relevo ilustrando o laplaciano da densidade eletrônica para os complexos de hidrogênio (a) $\text{Az}\cdots\text{HF}$; (b) $\text{HO-Az}\cdots\text{HCl}$ e (c) $\text{H}_3\text{C-Az}\cdots\text{HCN}$ (c) aplicando os métodos RHF, O3LYP e PBE1PBE, respectivamente, com a base 6-311++G(d,p).

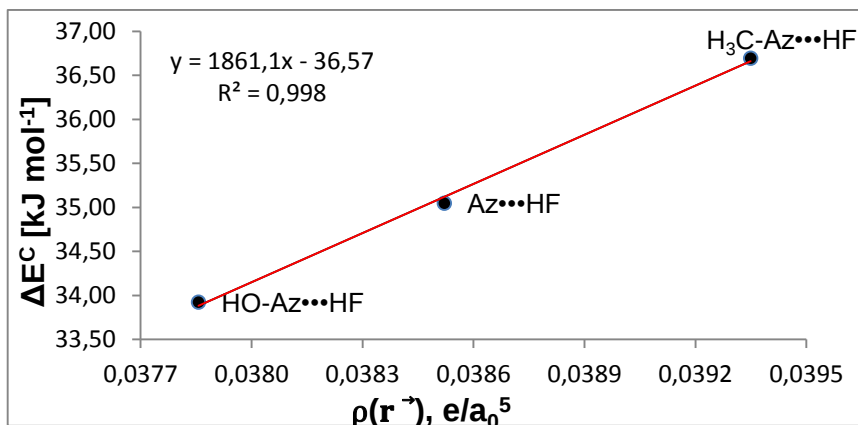


Figura 101: Valores RHF da energia intermolecular corrigida, ΔE^C , versus os valores da densidade eletrônica no BCP da ligação de hidrogênio para R-C₂H₄N...HF.

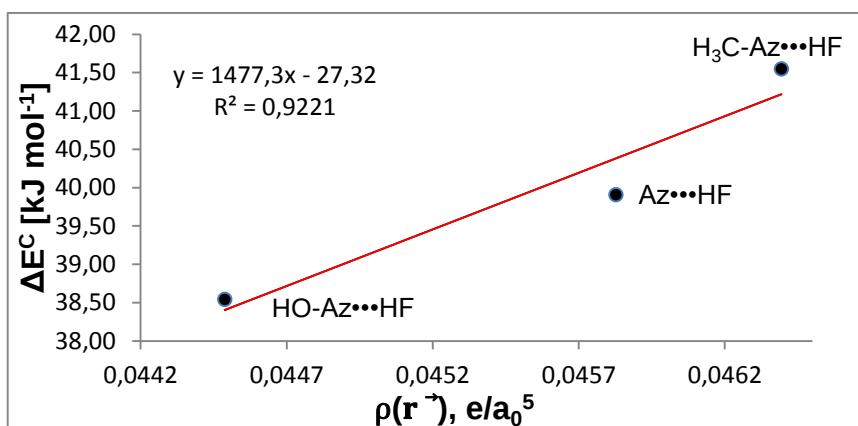


Figura 102: Valores MP2 da energia intermolecular corrigida, ΔE^C , versus os valores da densidade eletrônica no BCP da ligação de hidrogênio para R-C₂H₄N...HF.

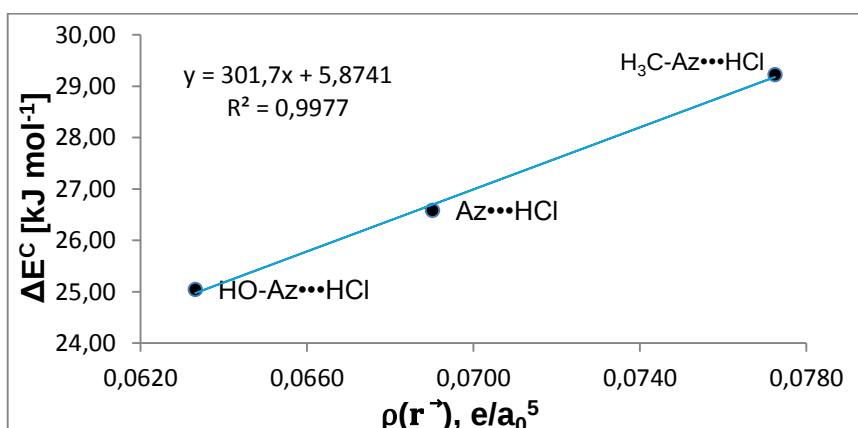


Figura 103: Valores O3LYP da energia intermolecular corrigida, ΔE^C , versus os valores da densidade eletrônica no BCP da ligação de hidrogênio para R-C₂H₄N...HCl.

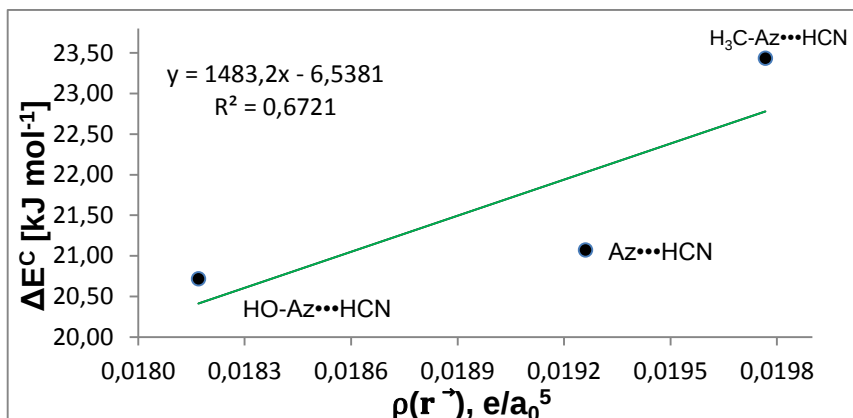


Figura 104: Valores MP4 da energia intermolecular corrigida, ΔE^C , *versus* os valores da densidade eletrônica no BCP da ligação de hidrogênio para $R\text{-C}_2\text{H}_4\text{N}\cdots\text{HCN}$.

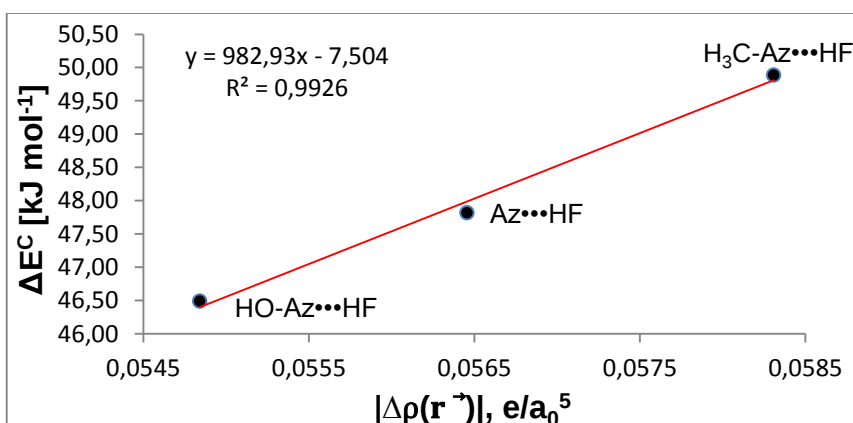


Figura 105: Valores B3LYP da energia intermolecular corrigida *versus* os valores de incremento da densidade eletrônica no BCP da ligação HF.

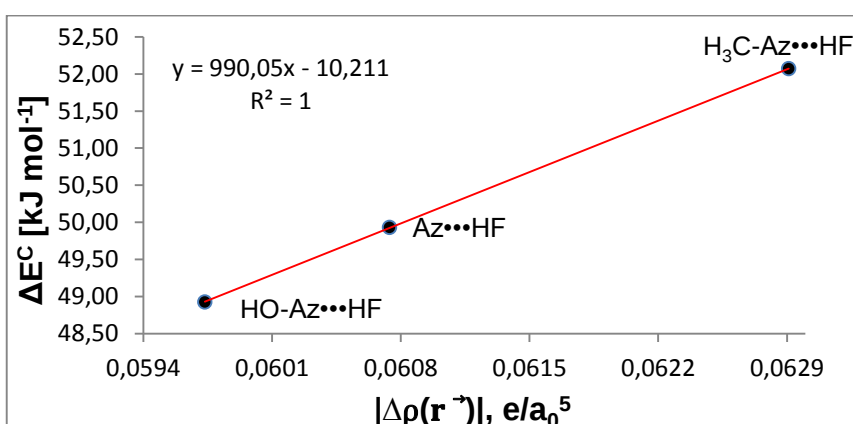


Figura 106: Valores PBE1PBE da energia intermolecular corrigida *versus* os valores de incremento da densidade eletrônica no BCP da ligação HF.

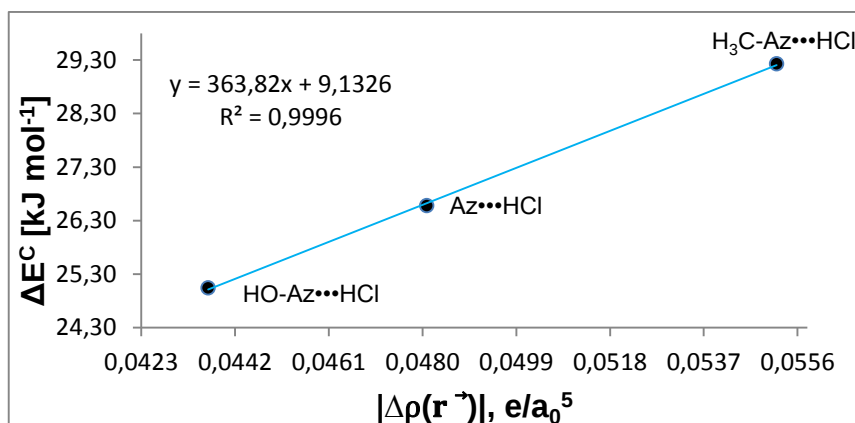


Figura 107: Valores O3LYP da energia intermolecular corrigida *versus* os valores de incremento da densidade eletrônica no BCP da ligação HCl.

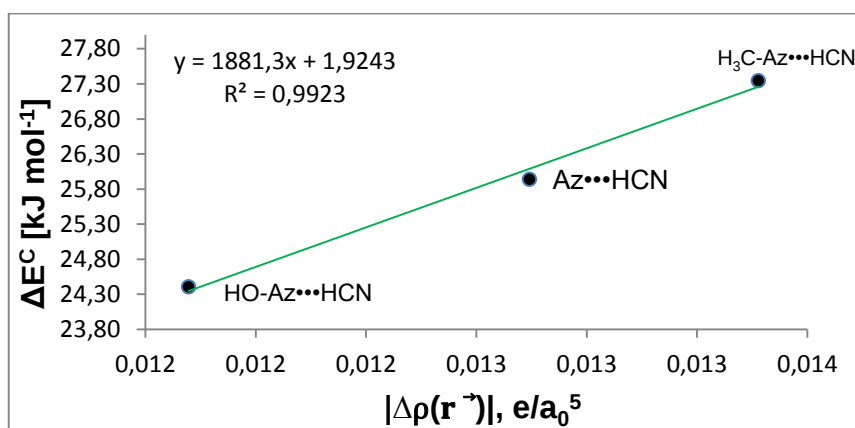


Figura 108: Valores X3LYP da energia intermolecular corrigida *versus* os valores de incremento da densidade eletrônica no BCP da ligação HCN.

Tabela 31: Valores B3LYP, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d,p) para os complexos de hidrogênio $RC_2H_4N^{\bullet\bullet\bullet}HF$, aplicando o método dos NBO's a fim de obter o caráter p dos orbitais sigma ligante e antiligante do HF, antes e após a formação da ligação de hidrogênio (σ_{HF} e σ^*_{HF}), assim como, a energia de interação entre orbital antiligante de HF com o orbital que contém o par de elétrons livre (PL) do nitrogênio na aziridina.

Compostos	Métodos	$n\sigma_{HF}$	$n\sigma^*_{HF}$	Hibridização	ns%	np%	E ²
HF	RHF	2,00	---	3,44	22,50	77,37	---
	O3LYP	2,00	---	3,96	20,13	79,76	---
	X3LYP	2,00	---	3,90	20,38	79,51	---
	PBE1PBE	2,00	---	3,86	20,56	79,34	---
Az ^{•••} HF	RHF	2,00	0,03	2,51	28,43	71,47	22,70
	O3LYP	2,00	0,07	2,80	26,32	73,60	29,10
	X3LYP	2,00	0,07	2,66	27,34	72,58	34,49
	PBE1PBE	2,00	0,08	2,64	27,46	72,46	37,01
HO-Az ^{•••} HF	RHF	2,00	0,03	2,51	28,42	71,47	22,41
	O3LYP	2,00	0,07	2,79	26,36	73,56	28,34
	X3LYP	2,00	0,06	2,10	32,28	67,63	30,69
	PBE1PBE	2,00	0,08	2,63	27,52	72,39	36,37
H ₃ C-Az ^{•••} HF	RHF	2,00	0,03	2,49	28,60	71,30	23,55
	O3LYP	2,00	0,07	2,77	26,47	73,45	30,17
	X3LYP	2,00	0,06	2,07	32,56	67,34	32,60
	PBE1PBE	2,00	0,08	2,62	27,60	72,31	38,04

* Valores dos orbitais em unidade de elétrons;

** Valores de p em percentagem;

*** Energia de interação dos orbitais (E²) em kcal/mol.

Tabela 32: Valores B3LYP, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d,p) para os complexos de hidrogênio $\text{RC}_2\text{H}_4\text{N}^{\bullet\bullet\bullet}\text{HCl}$, aplicando o método dos NBO's a fim de obter o caráter p dos orbitais sigma ligante e antiligante do HCl, antes e após a formação da ligação de hidrogênio (σ_{HCl} e σ_{HCl}^*), assim como, a energia de interação entre orbital antiligante de HCl com o orbital que contém o par de elétrons livre (PL) do nitrogênio na aziridina.

Compostos	Métodos	$n\sigma_{\text{HCl}}$	$n\sigma_{\text{HCl}}^*$	Hibridização	ns%	np%	E ²
HCl	RHF	2,00	---	5,81	14,59	84,77	---
	O3LYP	2,00	---	6,20	13,83	85,69	---
	X3LYP	2,00	---	6,22	13,77	85,72	---
	PBE1PBE	2,00	---	6,11	13,99	85,51	---
Az ^{•••} HCl	RHF	2,00	0,03	4,52	18,03	81,42	16,33
	O3LYP	2,00	0,12	4,64	17,69	81,99	41,52
	X3LYP	2,00	0,12	4,54	17,99	81,68	47,01
	PBE1PBE	1,99	0,16	4,46	18,27	81,46	58,97
HO-Az ^{•••} HCl	RHF	2,00	0,03	4,54	17,95	81,49	15,53
	O3LYP	2,00	0,11	4,63	17,71	81,96	37,43
	X3LYP	2,00	0,11	3,13	24,16	75,67	42,24
	PBE1PBE	1,99	0,14	4,43	18,36	81,34	68,90
H ₃ C-Az ^{•••} HCl	RHF	2,00	0,03	4,47	18,18	81,27	17,54
	O3LYP	1,99	0,13	4,61	17,76	81,94	48,92
	X3LYP	1,99	0,14	4,52	18,16	81,63	54,17
	PBE1PBE	1,99	0,19	4,49	18,18	81,58	89,27

* Valores dos orbitais em unidade de elétrons;

** Valores de p em percentagem;

*** Energia de interação dos orbitais (E²) em kcal/mol.

Tabela 33: Valores B3LYP, MP2 e MP4 com o conjunto de base 6-311++G(d,p) para os complexos de hidrogênio $RC_2H_4N^{\bullet\bullet\bullet}HCN$, aplicando o método dos NBO's a fim de obter o caráter p dos orbitais sigma ligante e antiligante de HC em HCN, antes e após a formação da ligação de hidrogênio ($\sigma_{HC \text{ em HCN}}$ e $\sigma^*_{HC \text{ em HCN}}$), assim como, a energia de interação entre orbital antiligante de HC em HCN, com o orbital que contém o par de elétrons livre (PL) do nitrogênio na aziridina.

Composto	Métodos	$n\sigma_{HC}$	$n\sigma^*_{HC}$	Hibridização	ns%	np%	E ²
HCN	RHF	1,99	0,01	0,92	51,95	48,00	---
	O3LYP	2,00	0,01	0,94	51,65	48,32	---
	X3LYP	1,99	0,01	0,92	52,14	47,82	---
	PBE1PBE	2,00	0,01	0,92	51,96	48,01	---
Az ^{•••} HCN	RHF	1,99	0,02	0,88	53,04	46,91	8,86
	O3LYP	1,99	0,03	0,89	52,87	47,10	8,08
	X3LYP	1,99	0,04	0,87	53,53	46,44	12,43
	PBE1PBE	1,99	0,04	0,87	53,43	46,54	14,00
HO-Az ^{•••} HCN	RHF	1,99	0,02	0,89	53,00	46,95	8,58
	O3LYP	1,99	0,03	0,89	52,83	47,14	7,63
	X3LYP	1,99	0,04	0,87	53,48	46,48	11,82
	PBE1PBE	1,99	0,04	0,87	53,38	46,59	13,33
H ₃ C-Az ^{•••} HCN	RHF	1,99	0,02	0,88	53,08	46,87	9,20
	O3LYP	1,99	0,04	0,89	52,92	47,05	8,46
	X3LYP	1,99	0,04	0,87	53,57	46,39	12,78
	PBE1PBE	1,99	0,04	0,87	53,48	46,49	14,38

* Valores dos orbitais em unidade de elétrons;

** Valores de p em percentagem;

*** Energia de interação dos orbitais (E²) em kcal/mol.

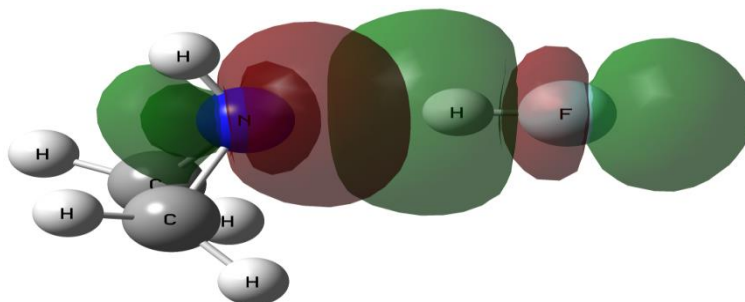


Figura 109: Ilustração dos NBO's enfatizando a interação entre o par de elétrons livres do N na molécula receptora de próton, C_2H_5N , e o orbital sigma antiligante da espécie doadora de prótons, HF, obtidos pelo método RHF/6-311++G(d,p).

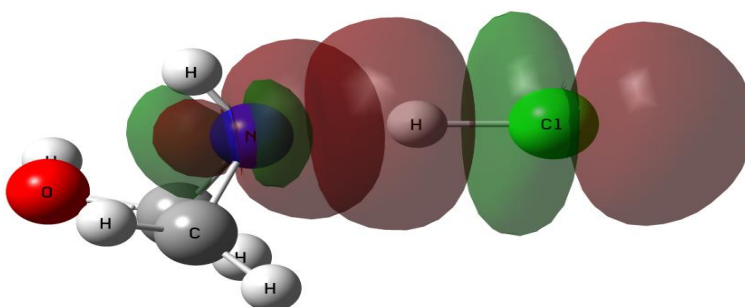


Figura 110: Ilustração dos NBO's enfatizando a interação entre o par de elétrons livres do N na molécula receptora de próton, $HO-C_2H_5N$, e o orbital sigma antiligante da espécie doadora de prótons, HCl, obtidos pelo método O3LYP2/6-311++G(d,p).

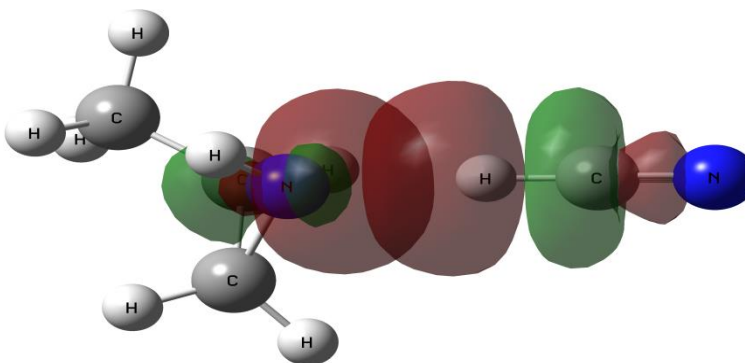


Figura 111: Ilustração dos NBO's enfatizando a interação entre o par de elétrons livres do N na molécula receptora de próton, $H_3C-C_2H_5N$, e o orbital sigma antiligante da espécie doadora de próton, HCN, obtidos pelo método PBE1PBE/6-311++G(d,p).