

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

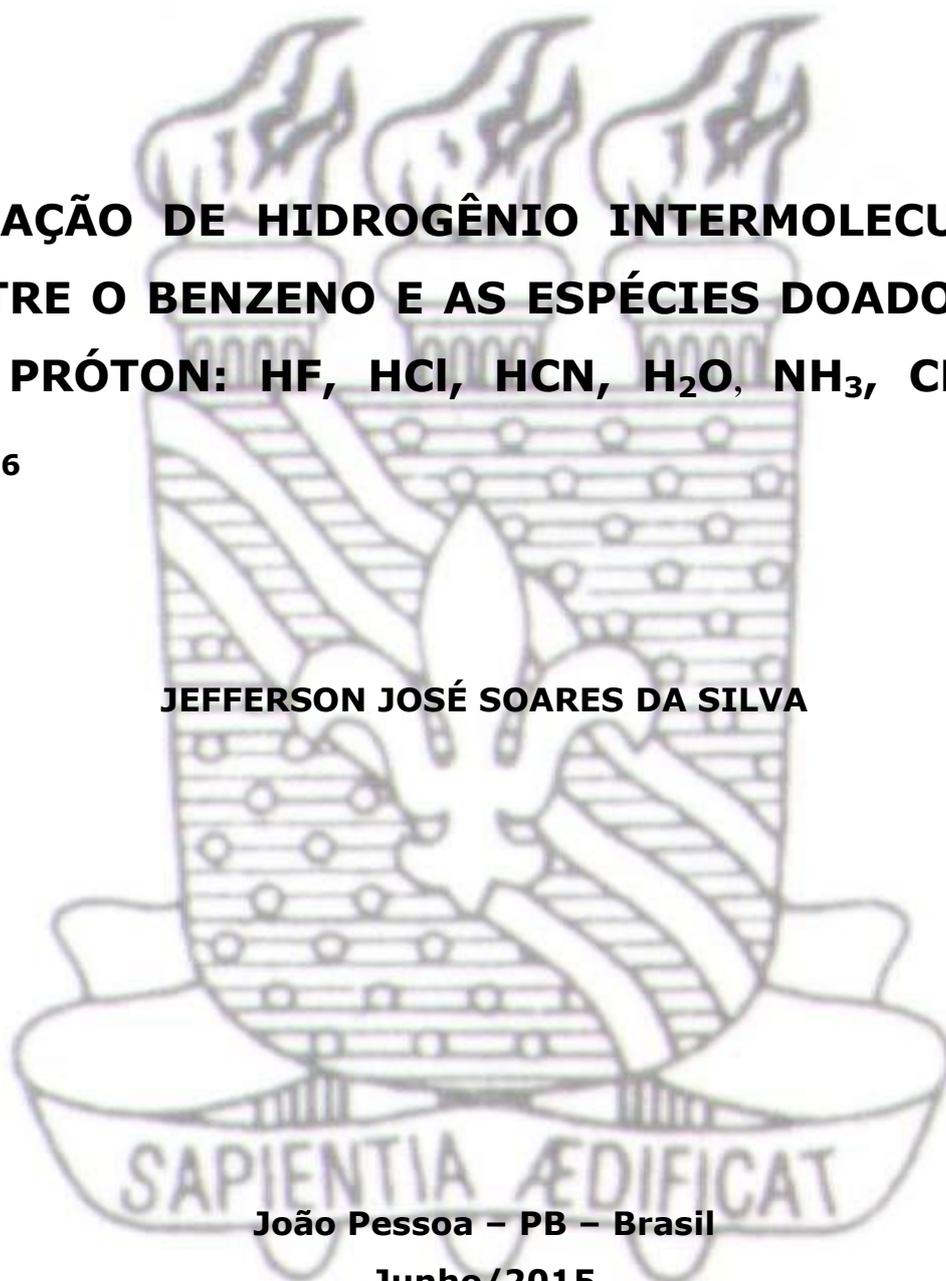
## **TESE DE DOUTORADO**

**LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO INTERMOLECULAR  
ENTRE O BENZENO E AS ESPÉCIES DOADORAS  
DE PRÓTON: HF, HCl, HCN, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> E  
C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>**

**JEFFERSON JOSÉ SOARES DA SILVA**

**João Pessoa – PB – Brasil**

**Junho/2015**



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

**LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO INTERMOLECULAR  
ENTRE O BENZENO E AS ESPÉCIES DOADORAS  
DE PRÓTON: HF, HCl, HCN, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> E  
C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>**

**JEFFERSON JOSÉ SOARES DA SILVA\***

**Tese apresentada ao  
programa de Pós-  
Graduação em Química  
da Universidade Federal  
da Paraíba, como um dos  
requisitos para obtenção  
do título de Doutor em  
Química, área de  
Concentração Físico-  
Química.**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Regiane C. M. U. de Araújo**

**\*Bolsista: CAPES**

**João Pessoa – PB – Brasil**

**Junho/2015**

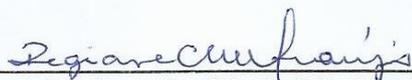
S586l Silva, Jefferson José Soares da.  
Ligação de hidrogênio intermolecular entre o benzeno e as espécies doadoras de próton: HF, HCl, HCN, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> / Jefferson José Soares da Silva.- João Pessoa, 2015.  
170f. : il.  
Orientadora: Regiane C. M. U. de Araújo  
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN  
1. Química. 2. Ligação de hidrogênio intermolecular.  
3. Benzeno. 4. DFT/B3LYP. 5. DFT/PBE1PBE. 6. MP2 e QTAIM.

UFPB/BC

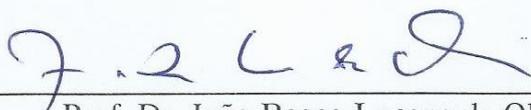
CDU: 54(043)

**Ligação de hidrogênio intermolecular entre o Benzeno e as espécies doadoras de próton HX, X = F, Cl, CN, OH, NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.**

Tese de Doutorado apresentada pelo aluno Jefferson José Soares da Silva e aprovada pela banca examinadora em 30 de junho de 2015.



\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Regiane de Cássia Maritã Ugulino de Araújo  
Orientadora/Presidente



\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. João Bosco Lucena de Oliveira  
Examinador



\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Kelson Carvalho Lopes  
Examinador



\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola  
Examinador

***O caderno em branco chama-se tempo. E nós somos autores de todos os capítulos que se desenrolam por fatos vividos, no livro da Eternidade.***

***Chico Xavier***

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS pelo dom da vida, pelas oportunidades que me foram dadas e por sempre me orientar e proteger nos momentos mais críticos.

A Professora Regiane, de forma especial, não só pela orientação deste trabalho, mas também pelo acolhimento e amizade, bem como pelo seu exemplo de pessoa, que certamente me tornou um ser humano melhor.

A minha mãe, Severina Ferreira da Silva (*in memorian*) por ser responsável pela minha formação intelectual e moral.

A minha esposa Joselma Soares pela paciência, compreensão e cumplicidade. Sempre me dando forças para seguir em frente.

Aos meus filhos Yak Soares, Yuri Soares, Yuk Soares e Yan Soares, pela energia, motivação e vitalidade que representam em minha vida.

Aos meus irmãos Leotildes Soares (*in memorian*) e José Carlos pelo companheirismo e amor.

Aos meus amigos Professores Kelson, Arquimedes, Weruska, Marco Viana e Henrique pela boa vontade e disposição em me ajudar nas horas difíceis e amargas.

Aos Professores que compõem o LQQC: Gerd, Karen, Rodrigo e Cláudia.

Aos Professores do Ensino Fundamental ao Superior responsável por minha formação, pela competência e boa vontade em partilhar os conhecimentos.

Aos amigos de Laboratório (LQQC); Aline, Antônio, Betinho, Charles, Evandro, Gabriel, Higo, Ítalo, Walkiria e Luiz Eduardo pelos momentos de descontração e ajuda na concretização deste trabalho, muito obrigado por tudo.

Aos amigos que aqui passaram (LQQC); Armstrong, Professor Boaz, Flavia, Gessenildo, Janaina, Jéssica, Josemberto, Jucélio, Liana, Lucy, Márcia (IFRN), Miguel, Railton e Vanessa.

As famílias Soares, Ferreira e Davi Régis, em especial, minha Sogra, meu Sogro, meus Cunhados, minhas Cunhadas, Sobrinhos e Sobrinhas.

Aos meus companheiros da Turma (99) da Biosa Policia Militar da Paraíba.

Aos meus companheiros da Casa do Estudante da Paraíba (FUNECAP) e da Residência Universitária Masculina (RUM) da Paraíba.

Aos meus amigos Professores; Mariano Vito, Joel Nunes, Jailson Duarte, Marilene Rodrigues, Gelda Damasceno, Dafé, Aldenor, Fátima (Fafá), Marta, Otonilson e Everaldo.

Ao Marcos Pequeno, Secretário do Programa de Pós-Graduação em Química, pela amizade e parceria.

À CAPES, pela bolsa concedida.

## RESUMO

Este trabalho trata do estudo quântico computacional de propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e topológicas dos complexos de hidrogênio  $C_6H_6 \cdots H-X$ , com as espécies doadoras de próton, HF, HCl, H<sub>2</sub>O, HCN, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, interagindo com uma região de alta densidade eletrônica do tipo  $\pi$  presente no benzeno. Os métodos computacionais de estrutura eletrônica empregados foram a Teoria do Funcional da Densidade com os funcionais híbridos B3LYP e PBE1PBE e a Teoria Perturbativa de Muitos Corpos de ordem 2, todos com o conjunto de base de Pople 6-311++G(d,p). Os valores da energia da ligação de hidrogênio sofreram correções do Erro de Superposição do Conjunto de Funções de Base e da Energia Vibracional do Ponto Zero. Os complexos de hidrogênio com HF, HCl, HCN, H<sub>2</sub>O e NH<sub>3</sub> apresentaram incrementos no comprimento da ligação H-X, enquanto o CH<sub>4</sub> e o C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> chegaram a apresentar encurtamento do comprimento de ligação H-C, devido a formação da ligação intermolecular. Os valores de energia intermolecular corrigida seguem a tendência inversa dos valores obtidos para o incremento do comprimento de ligação H-X. Com exceção do etano, todos os valores *redshift* são positivos, apresentando valores mais elevados quando a simetria não foi fixada. O emprego da teoria quântica de átomos em moléculas evidencia a mudança na densidade eletrônica de ambas as espécies interagentes, e, além disso os valores da densidade são pequenos e do laplaciano da densidade são positivos. Os métodos empregados seguiram a mesma tendência para as propriedades de interesse, sugerindo o uso de cálculos via teoria do funcional da densidade, devido a menor demanda computacional, para estudar sistemas desse tipo.

Palavras-Chave: Ligação de Hidrogênio Intermolecular, Benzeno, DFT/B3LYP, DFT/PBE1PBE, MP2 e QTAIM.

## ABSTRACT

This work deals with the computational quantum study of structural, electronic, vibrational and topological properties of hydrogen complexes  $C_6H_6 \cdots HX$ , with proton, donor species, HF, HCl,  $H_2O$ , HCN,  $NH_3$ ,  $CH_4$  and  $C_2H_6$ , interacting with a region of high electron density of the type  $\pi$  present in benzene. The computational methods of electronic structure Density Functional Theory with Hybrid functional B3LYP and PBE1PBE and Perturbative Theory of Many Bodies of order 2 were employed, all with the Pople basis set 6-311++ G (d, p). The values of hydrogen bonding energy were submitted to Basis set superposition error and Vibrational Zero Point Energy corrections. The complexes of hydrogen HF, HCl, HCN,  $H_2O$  and  $NH_3$  showed increments in H-X bond length, while  $CH_4$  and  $C_2H_6$  have presented a shortening, H-C bond length due to formation of the intermolecular bond. The corrected intermolecular energy values follow the reverse trend of the values obtained for the increase, in H-X bond length. With the exception of ethane, all redshift values are positive, with higher values when the symmetry was not fixed. The employment of quantum theory of atoms in molecules shows the change in electron density of both interacting species, and in addition the density values are small and the density of the Laplacian are positive. The methods followed the same trend for the properties of interest, suggesting the use of calculations via density functional theory due to lower computational requirements, to study such systems.

**Keywords:** Intermolecular Hydrogen bond, Benzene, DFT/B3LYP, DFT/PBE1PBE, MP2, QTAIM.

<b>SUMÁRIO</b>	<b>Página</b>
Capítulo 1- Introdução	24
1.1 - Análise do estado da arte	25
1.2 - O composto aromático benzeno	26
1.3 - Forças Intermoleculares	30
1.4 - Ligações de Hidrogênio	33
Capítulo 2 - Objetivos	38
2.1 - Objetivo Geral	39
2.2 - Objetivos Específicos	39
Capítulo 3 - Fundamentação Teórica	41
3.1- Métodos <i>ab initio</i> Hartre-Fock (HF)	46
3.2- Teoria de Funcional de Densidade – DFT	47
3.3 - Teoria de Perturbação de Møller-Plesset	50
3.4 - A Teoria Quântica de Átomos em Moléculas, QTAIM	53
3.5 - Conjuntos de Base	56
3.6- Erro de Superposição do Conjunto de Base	60
Capítulo 4 - Metodologia	62
Capítulo 5 – Resultados e Discussão	65
5.1 - Propriedades Estruturais	67
5.2 - Propriedades Energéticas	84
5.3 - Propriedades Vibracionais	110
5.4 - Aplicação da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas no estudo dos Complexos de Hidrogênio	123
Capítulo 6 – Conclusões	138
Capítulo 7 – Perspectivas Futuras	143
Capítulo 8 – Referências Bibliográficas	146
Anexo 1 - Artigo Publicado	163

## LISTA DE FIGURAS

## Página

- Figura 1.1** - Reação da síntese do benzeno por aquecimento do ácido benzóico com óxido de cálcio. 26
- Figura 1.2** - Híbrido de ressonância para a estrutura do benzeno, cada ligação carbono-carbono é intermediária entre uma ligação simples e dupla. 27
- Figura 1.3** - Ilustração da molécula do benzeno, com um círculo representando os seis elétrons deslocalizados sobre o plano contendo os seis átomos de carbono no anel do benzeno. 27
- Figura 1.4** - Ilustração da molécula do benzeno, e do buta-1,3-dieno, mostrando os valores das ligações entre carbono. 28
- Figura 1.5** - Ilustração das estruturas dos monômeros: Benzeno, HF, HCl, HCN, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. 29
- Figura 1.6** - Ilustração das estruturas dos complexos de hidrogênio (com simetria e sem simetria): Benzeno---HX, com X= (-F, -Cl, -CN, -OH, -NH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub> e -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). 30
- Figura 1.7** - Ilustração das principais forças intermoleculares. 32

- Figura 1.8** - Ilustração de sistemas formados por ligação de hidrogênio onde, as estruturas de (a) a (d) são exemplos de ligação de hidrogênio intermolecular e as estruturas de (d) a (f) correspondem a exemplos de ligação de hidrogênio intramolecular, e a estrutura (g) corresponde a exemplo de ligação di-hidrogênio. 35
- Figura 3.1** - Ilustração da densidade eletrônica na forma de linhas de contorno para a molécula de etileno. 53
- Figura 3.2** - Vetor campo gradiente,  $\nabla\rho(\vec{r})$ , para a molécula de etileno. 54
- Figura 3.3** - Ilustração dos BCP's na molécula de Antraceno. Os pontos em cor vermelha presentes nas ligações entre átomos consecutivos são os BCP's. 55
- Figura 3.4** - Densidade eletrônica para o complexo de hidrogênio epóxido--- HF. 56
- Figura 3.5** - Representação esquemática do orbital 1s para funções de base STO e GTO. 58
- Figura 5.1.1** - Gráfico de barras ilustrando os valores de incremento no comprimento de ligação HX, devido à formação dos complexos de hidrogênio, (a) - com simetria e (b) - sem simetria empregando cálculos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p), com a correção do BSSE e do ZPVE. A unidade de incremento no comprimento de ligação HX em Angström, Å. 72

**Figura 5.1.2** - Gráfico de barras ilustrando os valores de incremento no comprimento de ligação C-C do benzeno, convergido em fase gasosa, após a formação dos complexos de hidrogênio, ((a) cs=com simetria e (b) ss=sem simetria), empregando cálculos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p), com a correção do BSSE e do ZPVE. A unidade de incremento no comprimento de ligação em Angström, Å. 77

**Figura 5.1.3.** Gráficos de barras mostrando as tendências dos valores de comprimento de ligação de hidrogênio ((a) cs=com simetria e (b) ss=sem simetria), convergido em fase gasosa, empregando cálculos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p), com a correção do BSSE e do ZPVE. 82

**Figura 5.1.4** - Gráfico de barras dos valores da energia de ligação intermolecular dos complexos de hidrogênio (cs=com simetria), em fase gasosa. 88

**Figura 5.1.5** - Gráfico de barras dos valores da energia de ligação intermolecular dos complexos de hidrogênio (ss=sem simetria), em fase gasosa. 89

**Figura 5.1.6.** Gráfico de linhas ilustrando a tendência dos valores de energia intermolecular dos complexos de hidrogênio (cs=com simetria e ss=sem simetria), convergida em fase gasosa, empregando cálculos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), com a correção do BSSE e do ZPVE. 91

**Figura 5.1.7.** Gráfico de linhas ilustrando a tendência dos valores de energia intermolecular dos complexos de hidrogênio (cs=com simetria e ss=sem simetria), convergida em fase gasosa, empregando cálculos DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p), com a correção do BSSE e do ZPVE. 91

**Figura 5.1.8.** Gráfico de linhas ilustrando a tendência dos valores de energia intermolecular dos complexos de hidrogênio (cs=com simetria e ss=sem simetria), convergida em fase gasosa, empregando cálculos MP2/6-311++G(d,p), com a correção do BSSE e do ZPVE. 92

**Figura 5.1.9** - Gráficos dos valores de energia intermolecular,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , *versus* os valores dos comprimentos de ligação intermolecular ( $R_{\text{O}\cdots\text{H}}$ ) para os complexos de hidrogênio  $\phi\cdots\text{HX}$  (cs=com simetria e ss=sem simetria). Valores DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). 93

**Figura 5.2.0** - Gráficos dos valores de energia intermolecular,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , *versus* os valores dos comprimentos de ligação intermolecular ( $R_{\text{O}\cdots\text{H}}$ ) para os complexos de hidrogênio  $\phi\cdots\text{HX}$  (cs=com simetria e ss=sem simetria). Valores DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p). 94

**Figura 5.2.1** - Gráficos de energia intermolecular,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , *versus* os valores dos comprimentos de ligação intermolecular ( $R_{\text{O}\cdots\text{H}}$ ), devido a formação dos complexos de hidrogênio  $\phi\cdots\text{HX}$  (cs=com simetria e ss=sem simetria). Valores MP2/6-311++G(d,p). 95

**Figura 5.2.2** - Gráficos de energia intermolecular,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , *versus* os valores do incremento da ligação HX, (cs=com simetria e ss=sem simetria), convergida em fase gasosa, com o método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). 97

**Figura 5.2.3** - Gráficos de energia intermolecular,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , *versus* os valores do incremento da ligação HX, (cs=com simetria e ss=sem simetria), convergida em fase gasosa, com o método DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p). 98

**Figura 5.2.4** - Gráficos de energia intermolecular,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , *versus* os valores do incremento da ligação HX, (cs=com simetria e ss=sem simetria), convergida em fase gasosa, com o método MP2/6-311++G(d,p). 99

**Figura 5.2.5** - Gráfico de energia intermolecular,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , *versus* o incremento no momento de dipolo,  $\Delta\mu$ , convergida em fase gasosa, para os complexos  $\phi \cdots \text{HX}$ , (cs=com simetria e ss=sem simetria), pelo método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). 106

**Figura 5.2.6** - Gráfico de energia intermolecular,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , *versus* o incremento no momento de dipolo,  $\Delta\mu$ , convergida em fase gasosa, para os complexos  $\phi \cdots \text{HX}$ , (cs=com simetria e ss=sem simetria), pelo método DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p). 107

- Figura 5.2.7** - Gráfico de energia intermolecular,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , versus o incremento no momento de dipolo,  $\Delta\mu$ , convergida em fase gasosa, para os complexos  $\phi \cdots \text{HX}$ , (cs=com simetria e ss=sem simetria), pelo método MP2/6-311++G(d,p). 108
- Figura 5.2.8** - Representação das possibilidades de mudança do modo de estiramento da ligação HX devido à formação da ligação de hidrogênio, com desvios denominados de blue shift ou red shift. 111
- Figura 5.2.9** - Gráfico de barras para os valores do deslocamento da frequência de estiramento das ligações HX, devido à formação dos complexos de hidrogênio (com simetria), convergido em fase gasosa, obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p). 114
- Figura 5.3.0** - Gráfico de barras para os valores do deslocamento da frequência de estiramento das ligações HX, devido à formação dos complexos de hidrogênio (sem simetria), convergido em fase gasosa, obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p). 115
- Figura 5.3.1** - Ilustração do modo de estiramento da ligação intermolecular,  $\nu_{\text{Lig-H}}$ , para os complexos de hidrogênio  $\phi \cdots \text{H-X}$  com simetria (cs) e sem simetria (ss). 117

**Figura 5.3.2** - Gráfico de energia intermolecular,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , versus 119  
mudança na frequência de estiramento HX ( $\Delta\nu_{\text{HX}}$ ) (*com simetria*).

DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

**Figura 5.3.3** - Gráfico de energia intermolecular,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , versus 119  
mudança na frequência de estiramento da ligação HX ( $\Delta\nu_{\text{HX}}$ ) (*sem  
simetria*).

DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

**Figura 5.3.4** - Gráfico de energia intermolecular,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , versus 120  
mudança na frequência de estiramento da ligação HX ( $\Delta\nu_{\text{HX}}$ ) (*com  
simetria*).

DFT/PBE1PBE/6-11++G(d,p).

**Figura 5.3.5** - Gráfico de energia intermolecular,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , versus 120  
mudança na frequência de estiramento da ligação HX ( $\Delta\nu_{\text{HX}}$ ) (*sem  
simetria*).

DFT/PBE1PBE/6-11++G(d,p).

**Figura 5.3.6** - Gráfico de energia intermolecular,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , versus 121  
mudança na frequência de estiramento da ligação HX ( $\Delta\nu_{\text{HX}}$ ) (*com  
simetria*).

MP2/6-311++G(d,p).

**Figura 5.3.7** - Gráfico de energia intermolecular,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , versus 121  
mudança na frequência de estiramento da ligação HX ( $\Delta\nu_{\text{HX}}$ ) (*sem*  
*simetria*).

MP2/6-311++G(d,p).

**Figura 5.3.8** - Ilustrações dos BCP's em (a)  $\phi\text{---HF}$  ( $C_{6v}$ ) e (b)  $\phi\text{---HF}$  128  
caracterizando a formação da ligação de hidrogênio intermolecular,  
empregando o método DFT/B3LYP/6-311++G(d, p).

**Figura 5.3.9** - Ilustração dos BCP's em (a) complexo-T ( $\text{HCCH---HF}$ ) e 129  
(b) complexo linear ( $\text{HCN---HF}$ ) e (c)  $\text{R-C}_2\text{H}_4\text{N---HX}$  X= (F, Cl e CN),  
caracterizando a formação da ligação de hidrogênio intermolecular,  
empregando o método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

**Figura 5.4.0** - Mapa de contorno ilustrando a densidade eletrônica 130  
mínima em forma de linhas de contorno para o complexo - T,  $\text{HCCH---}$   
 $\text{HF}$  com o método MP2/6-311++G(d,p).

**Figura 5.4.1** - Mapas de relevo da densidade eletrônica para complexo- 131  
T, HCCH---HF em (a) e (b) e para o complexo linear HCN---HF em (c) e  
(d) com o método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

**Figura 5.4.2** - Ilustrações dos BCP's, RCP's e CCP's, dos mapas de 133  
contorno para visualizar os baixos valores de densidade eletrônica em  
forma de linhas de contorno e dos mapas de relevo ilustrando o  
laplaciano da densidade eletrônica para os complexos de hidrogênio  
(com e sem simetria),  $\phi$ ---HF,  $\phi$ ---HCl,  $\phi$ ---HCN,  $\phi$ ---H<sub>2</sub>O,  $\phi$ ---NH<sub>3</sub>,  
 $\phi$ ---CH<sub>4</sub> e  $\phi$ ---C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, empregando o método DFT/B3LYP/6-311++G (d, p).

**Figura 7.1** - Benzeno substituído pelos grupos -CH<sub>3</sub>, F e -OH. 145

## LISTA DE TABELAS

## Página

- Tabela 3.1** – Algumas funções de bases e modo da descrição dos orbitais atômicos. 59
- Tabela 5.1.1** – Valores do comprimento de ligação, convergida em fase gasosa, para as moléculas HX (HF, HCl, HCN, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) livres e após a formação dos complexos de hidrogênio C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>⋯HX, (com e sem simetria), assim como, dos incrementos no comprimento da ligação HX, devido à formação da ligação intermolecular. Empregou-se a correção do BSSE e do ZPVE. Unidade de comprimento de ligação em Angström Å. 68
- Tabela 5.1.2** – Valores do comprimento de ligação, convergida em fase gasosa, para as distâncias C-C e C-H no benzeno monômero, e C-C e C-H no benzeno após à formação dos complexos de hidrogênio C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>⋯HX. Empregou-se a correção do BSSE e do ZPVE. Unidade de comprimento de ligação em Angström Å. 74
- Tabela 5.1.3** - Valores do comprimento de ligação de hidrogênio,  $R_{\phi \cdots HX}$ , entre o benzeno e o átomo de hidrogênio em HX, com simetria e sem simetria, convergida em fase gasosa, com a correção do BSSE e do ZPVE. Unidade de comprimento de ligação em Angström Å. 80
- Tabela 5.1.4** - Valores da energia intermolecular dos complexos de hidrogênio (cs=com simetria) convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) , DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p). 86
- Tabela 5.1.5** - Valores da energia intermolecular dos complexos de hidrogênio (ss=sem simetria), convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p). 87

- Tabela 5.1.6** - Valores DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) para o incremento no momento de dipolo,  $\Delta\mu$ , para as transferências de cargas intermolecular  $\Delta Q^{\text{Mülliken}}$  e  $\Delta Q^{\text{NBO}}$  no átomo de hidrogênio em HX ( $q_{\text{H}_{\text{monômero}}}$  e  $q_{\text{H}_{\text{complexo}}}$ ), antes e após a formação dos complexos  $\phi \cdots \text{HX}$ , (cs=com simetria e ss=sem simetria). 102
- Tabela 5.1.7** - Valores DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) do incremento no momento de dipolo,  $\Delta\mu$ , das transferências de cargas intermolecular  $\Delta Q^{\text{Mülliken}}$  e  $\Delta Q^{\text{NBO}}$  da carga no átomo de hidrogênio em HX,  $q_{\text{H}_{\text{monômero}}}$  e  $q_{\text{H}_{\text{complexo}}}$ , antes e após a formação dos complexos  $\phi \cdots \text{HX}$ , (cs=com simetria e ss=sem simetria). 103
- Tabela 5.1.8** - Valores MP2/6-311++G(d,p) do incremento no momento de dipolo,  $\Delta\mu$ , das transferências de cargas intermolecular  $\Delta Q^{\text{Mülliken}}$  e  $\Delta Q^{\text{NBO}}$  da carga no átomo de hidrogênio em HX,  $q_{\text{H}_{\text{monômero}}}$  e  $q_{\text{H}_{\text{complexo}}}$ , antes e após a formação dos complexos  $\phi \cdots \text{HX}$ , (cs=com simetria e ss=sem simetria). 104
- Tabela 5.1.9** - Valores da frequência de estiramento harmônica das ligações HX, para as moléculas HX obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p), bem como os valores experimentais. 112
- Tabela 5.2.0** - Valores do deslocamento na frequência de estiramento das ligações HX, devido à formação dos complexos de hidrogênio (com e sem simetria), obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p). 113
- Tabela 5.2.1** - *Valores da frequência do modo de estiramento da ligação de hidrogênio intermolecular (com e sem simetria), obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).* 118

**Tabela 5.2.2** - Valores DFT/B3LYP/6-311++G (d,p) de densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ , e do Laplaciano da densidade eletrônica,  $\nabla^2\rho(\vec{r})$ , no BCP da ligação de hidrogênio nos complexos de hidrogênio (com e sem simetria),  $\phi\cdots\text{HF}$ ,  $\phi\cdots\text{HCl}$ ,  $\phi\cdots\text{HCN}$ ,  $\phi\cdots\text{H}_2\text{O}$ ,  $\phi\cdots\text{NH}_3$ ,  $\phi\cdots\text{CH}_4$  e  $\phi\cdots\text{C}_2\text{H}_6$ . Unidade de  $\rho(\vec{r})$  em  $e/a_0^3$  e de  $\nabla^2\rho(\vec{r})$  em  $e/a_0^5$ . 125

**Tabela 5.2.3** - Valores DFT/PBE1PBE/6-311++G (d,p) de densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ , e do Laplaciano da densidade eletrônica,  $\nabla^2\rho(\vec{r})$ , no BCP da ligação de hidrogênio nos complexos de hidrogênio (com e sem simetria),  $\phi\cdots\text{HF}$ ,  $\phi\cdots\text{HCl}$ ,  $\phi\cdots\text{HCN}$ ,  $\phi\cdots\text{H}_2\text{O}$ ,  $\phi\cdots\text{NH}_3$ ,  $\phi\cdots\text{CH}_4$  e  $\phi\cdots\text{C}_2\text{H}_6$ . Unidade de  $\rho(\vec{r})$  em  $e/a_0^3$  e de  $\nabla^2\rho(\vec{r})$  em  $e/a_0^5$ . 126

**Tabela 5.2.4** - Valores MP2/6-311++G (d, p) de densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ , e do Laplaciano da densidade eletrônica,  $\nabla^2\rho(\vec{r})$ , no BCP da ligação de hidrogênio nos complexos de hidrogênio (com e sem simetria),  $\phi\cdots\text{HF}$ ,  $\phi\cdots\text{HCl}$ ,  $\phi\cdots\text{HCN}$ ,  $\phi\cdots\text{H}_2\text{O}$ ,  $\phi\cdots\text{NH}_3$ ,  $\phi\cdots\text{CH}_4$  e  $\phi\cdots\text{C}_2\text{H}_6$ . Unidade de  $\rho(\vec{r})$  em  $e/a_0^3$  e de  $\nabla^2\rho(\vec{r})$  em  $e/a_0^5$ . 127

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**D** - Doador de Prótons;

**R** – Receptor de Prótons;

$\phi$  - Benzeno;

**IUPAC** - International Union of Pure and Applied Chemistry;

**HX** - Ácidos monopróticos com X igual a um halogênio ou a um ânion que contém átomos eletronegativos;

**Ab Initio** - "Desde o Princípio". (Métodos que incluem correlação eletrônica);

**kJ** - Quilojoule;

**Redshift** - Deslocamento do modo vibracional para regiões do espectro infravermelho de maior comprimento de onda (ou seja, de menor frequência);

**Blueshift** - Deslocamento do modo vibracional para regiões do espectro infravermelho de menor comprimento de onda (ou seja, de maior frequência);

**VSEPR** - Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência;

**ABO** – Born-Oppenheimer Approximation;

**STO** – Slater Type Orbitals;

**GTO** – Gaussian Type Orbitals;

**KS** - Kohn-Sham;

**NBO** - Natural Bond Orbital;

**HF** - Hartree-Fock;

**DFT** - Density-Functional Theory;

**B3LYP** – “Método Híbrido” Funcional de Becke para a correlação de troca de Lee-Yang-Parr (LYP);

**PBE1PBE**- Perdew, *Burke and Ernzerhof functional*;

**MP2** - Second-order Möller-Plesset Perturbation Theory;

**BSSE** – Basis Set Superposition Error;

**ZPVE** – Zero Point Vibrational Energy;

$\Delta E$  - Energia da ligação de hidrogênio;

$\Delta E^{\text{Corrigida}}$  - Energia da ligação de hidrogênio com correção do BSSE e do ZPVE;

**Mull** – Mülliken;

**THz** – Terahertz;

**QTAIM** - Quantum Theory of Atoms in Molecules;

**BCP** - Bond Critical Point;

**RCP** - Bond Critical Ring;

**CCP** - Bond Critical Cage.

# Capítulo 1

## Introdução

## 1 - INTRODUÇÃO

O presente trabalho trata da investigação teórica de propriedades estruturais, energéticas, vibracionais e topológicas de complexos de hidrogênio do tipo Benzeno  $\cdots$  HX, onde as espécies HX (HF, HCl, HCN, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) interagem com uma região de alta densidade eletrônica do tipo  $\pi$  do benzeno. Neste contexto, faz-se importante uma breve revisão das principais propriedades do benzeno, a fim de facilitar nosso entendimento a respeito dos complexos de hidrogênio investigados.

### 1.2 - Análise do estado da arte

Observando a literatura podemos encontrar diversos artigos que mencionam ligações de hidrogênio em várias áreas das ciências. Como exemplo pode-se citar alguns trabalhos de Grabowski<sup>[1]</sup> e colaboradores que estudam as ligações de hidrogênio. Em um desses trabalhos, foi usado cálculos MP2 com a base de Pople e também empregou a teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM) para analisar as interações ocorridas. Em outro trabalho do mesmo grupo foi estudado as ligações de di-hidrogênio (DHB) e as interações X-H  $\cdots$   $\sigma$ . Os resultados dos cálculos NBO mostram que  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  é a mais importante interação com transferência de carga eletrônica da base de Lewis para o ácido de Lewis, tanto para as ligações DHB como para as interações X-H  $\cdots$   $\sigma$  (HB)<sup>[2]</sup>. Outro artigo trata de cálculos *ab initio* de ligação de hidrogênio em clusters C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>  $\cdots$  (HF)<sub>n</sub>. Onde foi usado cálculos MP2 com a base de Pople e realizado otimização de sistemas contendo até quatro moléculas HF e cálculos em sistemas com simetria C<sub>6v</sub> contendo até seis moléculas de HF<sup>[3]</sup>.

Pode-se citar também um trabalho de Mateus e colaboradores que estudaram as propriedades eletrônicas, especificamente o momento de dipolo e energia de ionização do benzeno (Bz) e do HCN, e as respectivas energias

de ligação de complexos de Bz (HCN)<sub>1-4</sub> através de cálculos MP2. Os resultados são comparados com as propriedades de complexos benzeno-água Bz(H<sub>2</sub>O)<sub>1-4</sub> com objetivo de analisar as propriedades eletrônicas do benzeno com relação à força da ligação de hidrogênio entre CH/π e OH/ π<sup>[4]</sup>.

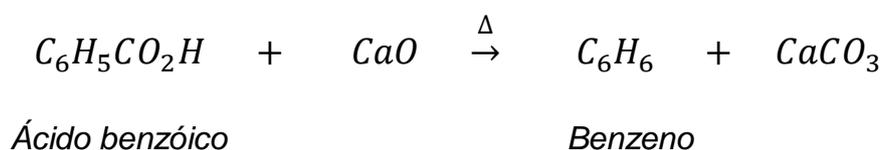
## 1.2 - O composto aromático benzeno

O benzeno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), interesse de estudo deste trabalho, vem sendo estudado no contexto da Química Orgânica e da Química Teórica devido ao interesse que sua estrutura eletrônica tem despertado.

No início do século XIX, o óleo utilizado na iluminação das ruas de Londres e outras cidades (chamado espuma) vinha da gordura da baleia. O cientista inglês Michael Faraday, em 1824, ansioso para determinar sua composição, aqueceu o óleo de baleia e obteve um líquido incolor de fórmula empírica CH. A substância foi chamada benzeno, e sua fórmula molecular, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, foi determinada posteriormente<sup>[5-6]</sup>.

Em 1834, o químico alemão Eilhardt Mitscherlich sintetizou o benzeno pelo aquecimento de ácido benzóico com óxido de cálcio, e determinou a sua fórmula molecular, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, conforme reação mostrada na Figura 1.1. Em 1845, A. W. Hofman deu-lhe o nome de benzeno<sup>[5-6-7]</sup>.

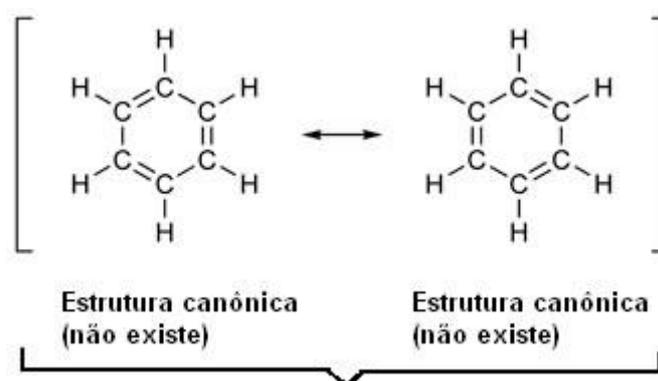
**Figura 1.1.** Reação da síntese do benzeno por aquecimento do ácido benzóico com óxido de cálcio.



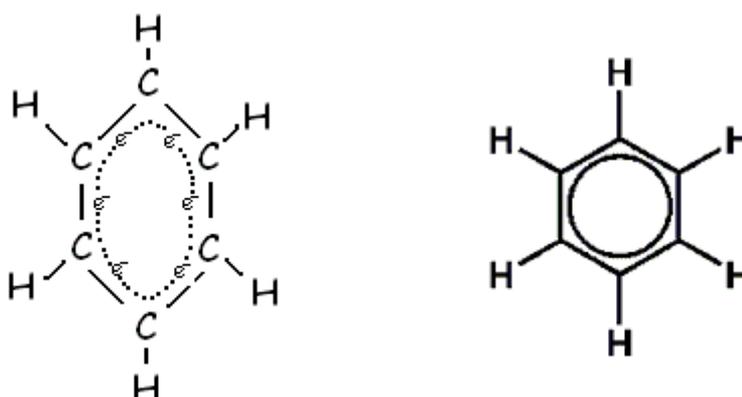
Em 1865, o químico alemão Friedrich August Kekulé Von Stradonitz, conhecido por “Kekulé”, lançou a ideia do anel hexagonal para a estrutura do benzeno, completada no ano seguinte com a hipótese da existência de um par de estruturas em equilíbrio, com alternância das ligações duplas<sup>[5-6]</sup>.

De acordo com a Teoria de Ligação de Valência, o benzeno é uma molécula cíclica, sendo descrita como um híbrido de ressonância conforme representado na Figura 1.2. Devemos lembrar que a representação, “circular” deve ser usada cuidadosamente, pois não indica o número de elétrons  $\pi$  do anel, conforme a Figura 1.3.

**Figura 1.2.** Híbridos de ressonância para a estrutura do benzeno, cada ligação carbono-carbono é intermediária entre uma ligação simples e dupla.



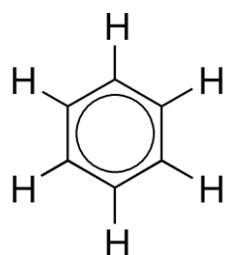
**Figura 1.3.** Ilustração da molécula do benzeno, com um círculo representando os seis elétrons deslocalizados sobre o plano contendo os seis átomos de carbono no anel do benzeno.



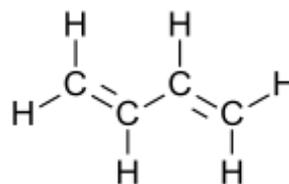
Os contribuintes de ressonância não estão em equilíbrio. Eles não são estruturas de moléculas reais, entretanto, é o mais próximo que podemos considerar se estamos presos às regras simples de valência. Entretanto, estas estruturas são úteis para a visualização da molécula real como um híbrido.

Medidas espectroscópicas mostram que a molécula do benzeno é plana, sendo um hexágono regular perfeito, formado por seis carbonos de hibridização  $sp^2$ . O comprimento da ligação C-C no benzeno está compreendido entre o de uma ligação simples e o de uma ligação dupla. Por exemplo, o comprimento das ligações carbono-carbono no benzeno é igual a 1,39 Å, enquanto as ligações C-C simples iguais a 1,47 Å e duplas C=C iguais a 1,34 Å no *buta-1,3-dieno* (Figura 1.4).

**Figura 1.4.** Ilustração da molécula do benzeno, e do buta-1,3-dieno, mostrando os valores das ligações entre carbono.



C-C (1,39 Å)



C-C (1,47 Å) e C=C (1,34 Å)

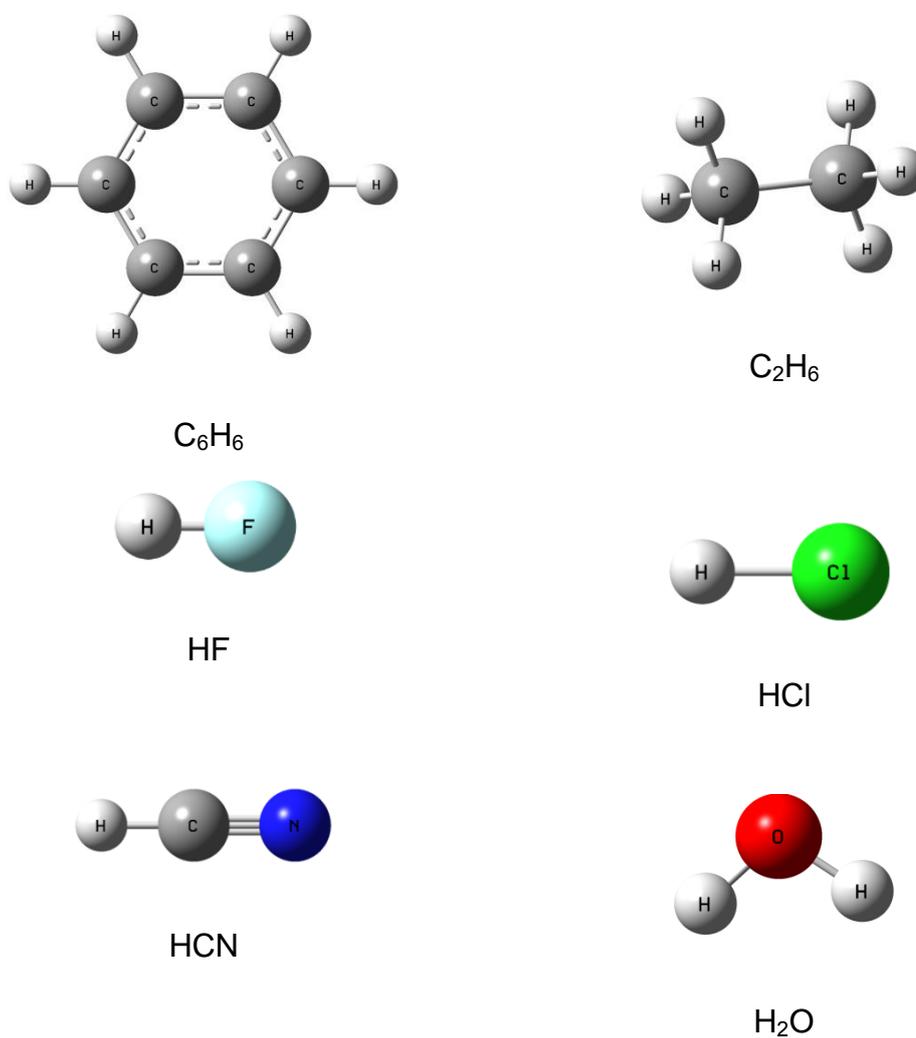
Neste trabalho, a proposta principal consiste em tratar, especificamente, o efeito da deslocalização eletrônica presente no benzeno, sobre as propriedades moleculares de complexos de hidrogênio do tipo  $\pi$ , representados como  $\text{Benzeno} \cdots \text{HX}$ , sendo HX correspondente às espécies: HF, HCl, HCN,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

Com a formação da ligação de hidrogênio intermolecular ocorrem mudanças nas propriedades estruturais, energéticas, vibracionais e topológicas das subunidades benzeno e HX. Essas mudanças foram investigadas no

presente trabalho, dando ênfase às mais importantes e passíveis de serem contrastadas com resultados experimentais, quando disponíveis na literatura.

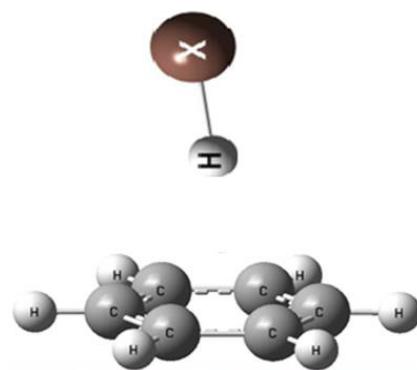
As estruturas dos monômeros (benzeno e espécies  $HX$ ) e dos complexos de hidrogênio, Benzeno  $\cdots HX$ , onde  $X = (-F, -Cl, -CN, -OH, -NH_2, -CH_3$  e  $-C_2H_5)$  são ilustradas nas Figuras 1.5 e 1.6, respectivamente.

**Figura 1.5.** Ilustração das estruturas dos monômeros: Benzeno, HF, HCl, HCN,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$  e  $C_2H_6$ .





**Figura 1.6.** Ilustração das estruturas dos complexos de hidrogênio (cs = com simetria e ss=sem simetria): Benzeno...HX, com X= (-F, -Cl, -CN, -OH, -NH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub> e -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).



Na próxima seção serão discutidos alguns aspectos importantes relacionados às forças envolvidas em uma interação intermolecular.

### 1.3 - Forças Intermoleculares

As interações moleculares são de suma importância nas áreas da Química, Biologia e Física, pois são responsáveis por muitas propriedades da matéria, (petróleo, sabões e detergentes).

O fato de os gases existirem e de preencherem o volume de um espaço vazio é indício de que as forças intermoleculares de sistemas em fase gasosa

devem ser muito mais fracas do que nos líquidos ou sólidos, uma vez que a viscosidade dos gases aumenta com a temperatura <sup>[8]</sup>.

As forças intermoleculares envolvem interações entre íons e moléculas polares, entre moléculas polares e entre moléculas apolares com dipolos elétricos induzidos. Todos estes tipos de forças surgem devido a atrações eletrostáticas, isto é, a atrações entre cargas positivas e cargas negativas.

As forças intermoleculares, com exceção daquelas que envolvem íons são conhecidas, de um modo geral, como forças de van der Waals.

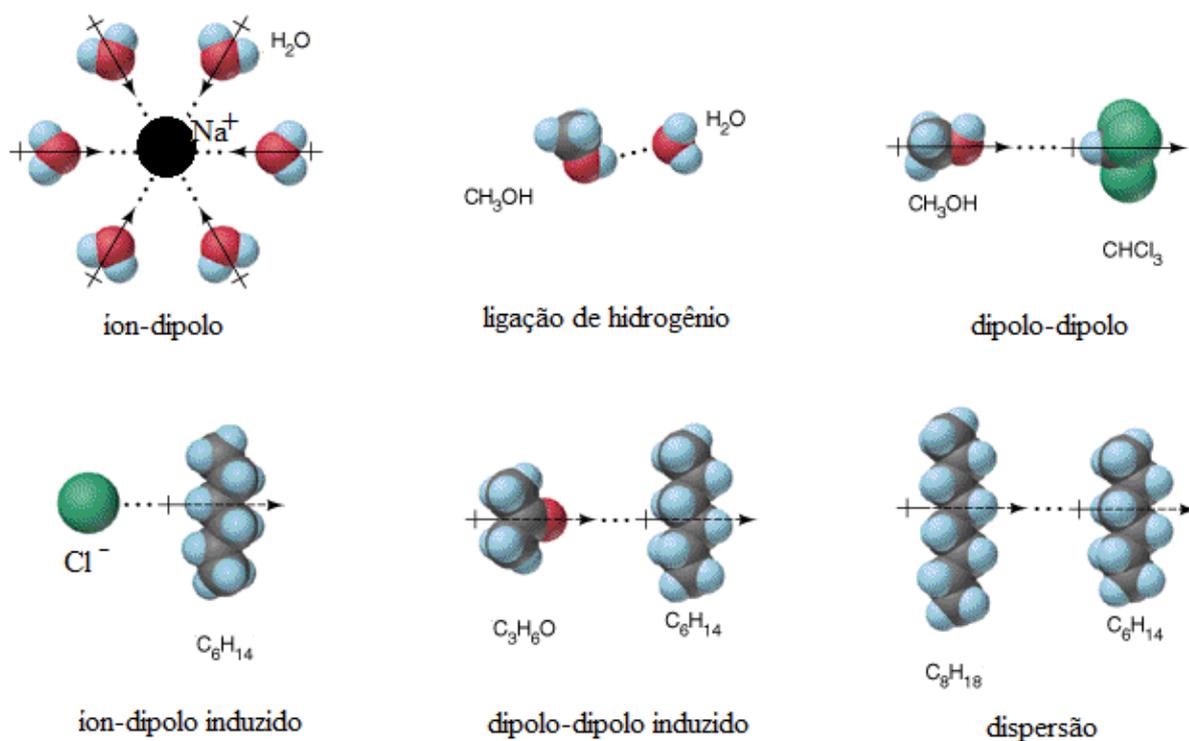
No enfoque das atrações dipolo-dipolo, temos a ligação de hidrogênio. Este fenômeno será investigado mais adiante de forma mais detalhada por se tratar do tema de investigação deste trabalho.

Os tipos de interações conforme a natureza dos sistemas interagentes, pode ser listada a seguir <sup>[9]</sup>.

- *Íon - dipolo permanente*: atração entre um íon e uma molécula polar (um dipolo);
- *Íon - dipolo induzido*: atração entre um íon e uma molécula apolar. O íon causa uma atração ou repulsão eletrônica com a nuvem eletrônica da molécula apolar, causando uma deformação da nuvem eletrônica na molécula apolar e induzindo a formação de dipolos (dipolo induzido);
- *Dipolo permanente - dipolo permanente*: atração entre moléculas polares. Os dipolos atraem-se pelos pólos opostos (pólo positivo - pólo negativo);
- *Dipolo permanente - dipolo induzido*: atração entre uma molécula polar e uma molécula apolar. O dipolo causa repulsão eletrônica entre seu pólo positivo e a nuvem eletrônica da molécula apolar e, uma repulsão entre esta nuvem e seu pólo negativo, este fenômeno causa uma deformação da nuvem eletrônica na molécula apolar, provocando a formação de dipolos induzidos;

- *Dipolo induzido - dipolo induzido*: também chamada de *Força de dispersão de London*, corresponde a uma atração que ocorre entre moléculas apolares quando estas se aproximam umas das outras. Ocorre uma repulsão entre suas nuvens eletrônicas que, então, se deformam, induzindo a formação de dipolos.

A Figura 1.7 ilustra os vários tipos de interação conforme a natureza dos sistemas formados.



**Figura 1.7.** Ilustração das principais forças intermoleculares.

(Fonte: <https://esquadraodoconhecimento.files.wordpress.com/2013/08/forc3a7as-intermoleculares-2.png> - Acessado em 23/06/2015.

## 1.4- Ligações de Hidrogênio

O conceito de ligação de hidrogênio tem sido proposto há quase 100 anos. A ligação de hidrogênio está presente em Materiais Inorgânicos, Orgânicos, Supramoleculares, Biológicos, Medicinais, Farmacêuticos e Químicos, sendo uma das interações mais estudada nas áreas da Química, Física e Biologia<sup>[10-11-12]</sup>.

A ligação de hidrogênio é onipresente na natureza e indiscutivelmente a mais importante interação de natureza "fraca" auxiliando na sustentação e manutenção do ciclo de vida na terra<sup>[13]</sup>. A importância da ligação de hidrogênio é evidenciada pelo grande número de estudos publicados anualmente sobre o assunto. A compreensão da interação tipo ligação de hidrogênio fornece uma ampla aplicabilidade nas várias áreas da Ciência, bem como para a pesquisa interdisciplinar. Numerosos artigos e livros foram publicados nas últimas décadas enfocando a natureza multifacetada da ligação de hidrogênio e, estudos experimentais e teóricos são realizados continuamente, principalmente em química computacional<sup>[14-15-16]</sup>.

Considerando os recentes avanços experimentais e teóricos, uma nova definição para ligação de hidrogênio foi publicada recentemente pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC)<sup>[17]</sup>. Segundo a IUPAC, a definição mais atual de ligação de hidrogênio pode ser expressa como se segue: *“A ligação de hidrogênio é uma interação atrativa e não covalente entre um átomo de hidrogênio deficiente de elétrons presente em uma molécula HX ou em um fragmento molecular e um receptor de próton, Y, presente na mesma molécula ou em uma molécula diferente”*.

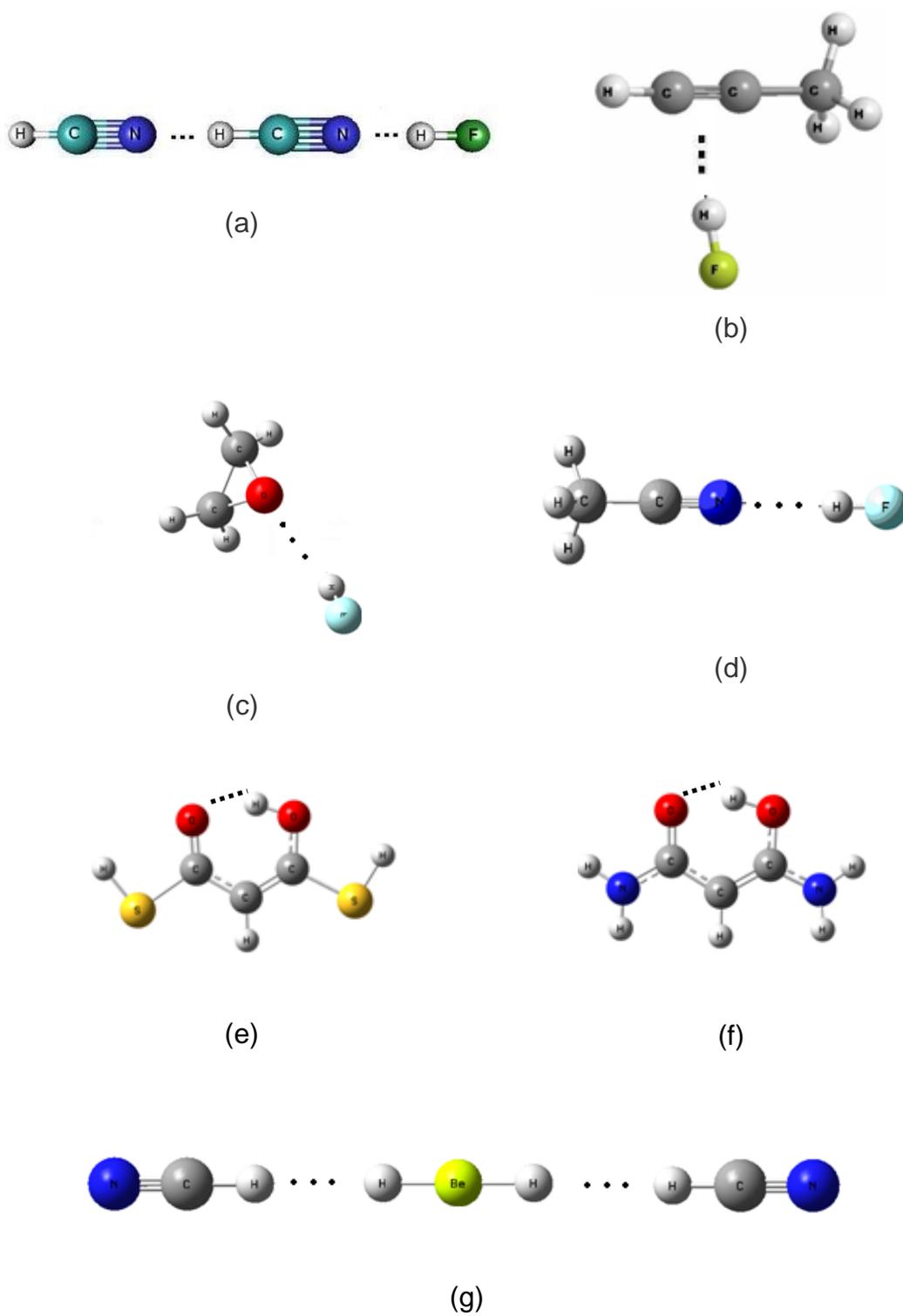
Na mesma publicação podem, ainda, serem encontrados alguns critérios fornecidos a fim de auxiliar na evidência da formação de uma ligação de hidrogênio, em especial com respeito à participação de elétrons  $\pi$  na

espécie receptora de próton, enfatizado pela seguinte afirmativa, “o receptor de prótons para a formação da ligação de hidrogênio deve ser um bom doador de elétrons e, não precisa ser, necessariamente, um átomo altamente eletronegativo, pode ser um par de elétrons livres, elétrons  $\pi$  presentes em uma ligação insaturada”.

Entretanto, Crabtree<sup>[18]</sup> juntamente com seus colaboradores evidenciaram um novo tipo de interação com características bem peculiares às aquelas observadas nos complexos de hidrogênio intermoleculares. Esta nova interação foi chamada de ligação de di-hidrogênio<sup>[19-20-21]</sup> devido ao hidrogênio atuar simultaneamente como doador e receptor de próton. Pela definição adotada atualmente, ligações de di-hidrogênio são interações não covalentes formadas entre um hidrogênio presente em espécies como, ligações N–H, O–H ou ácidos monoprotônicos, HX, e um hidreto de metais alcalinos ou alcalinos terrosos<sup>[22]</sup>.

Alguns exemplos de ligação de hidrogênio intermolecular investigados por nosso grupo de pesquisa podem ser visualizados na Figura 1.8, sendo (a) o trímero entre HCN e HF<sup>[23]</sup>, (b) o complexo de hidrogênio do tipo  $\pi$ , entre o propino e o HF<sup>[24]</sup>, (c) entre o epóxido e o HF<sup>[25]</sup> e (d) entre o metilcianeto e o HF<sup>[26]</sup>. Outros exemplos envolvendo ligações de hidrogênio intramolecular são os (e) compostos di-carbônicos com R=SH<sup>[27]</sup>, (f) compostos di-carbônicos com R=NH<sup>[27]</sup> e (g) a ligação di-hidrogênio trimolecular linear entre o BeH<sub>2</sub> e (HCN)<sub>2</sub><sup>[28]</sup>.

**Figura 1.8.** Ilustração de sistemas formados por ligação de hidrogênio onde, as estruturas de (a) a (d) são exemplos de ligação de hidrogênio intermolecular e as estruturas de (e) a (f) correspondem a exemplos de ligação de hidrogênio intramolecular, e a estrutura (g) corresponde a exemplo de ligação di-hidrogênio.



Em relação aos critérios de classificação das ligações de hidrogênio, em sua maioria, os primeiros trabalhos empregavam o conceito de que a distância entre os átomos X e Y, no complexo de hidrogênio,  $X-H \cdots Y$ , deveria ser menor do que a soma dos respectivos raios de van der Waals. Entretanto, Pauling, Pimentel e McClellan<sup>[29]</sup>, Hamilton e Ibers<sup>[30]</sup> e Buckingham e Fowler<sup>[31]</sup>, concluíram que o átomo de hidrogênio se encontra imerso na nuvem eletrônica de Y e, que a distância entre X e Y não deve ser afetada pela presença do átomo de hidrogênio. Este fato equivale a ignorar o átomo de H na formação da ligação de hidrogênio, sendo importante destacar que este ponto de vista prevaleceu por muito tempo.

Em contrapartida, em seus recentes livros Jeffrey<sup>[15]</sup>, Scheiner<sup>[32]</sup>, Steiner e Desiraju<sup>[16]</sup> destacam a inadequação deste critério. Mais recentemente, Arunan e colaboradores<sup>[33-34]</sup> e Klein<sup>[35-36]</sup> afirmam que, empregar os raios de van der Waals para confirmar ou descartar a formação de uma ligação de hidrogênio, pode implicar em conclusões errôneas em se tratando de comprimento de ligação de hidrogênio curto ou longo.

Estudos baseados em métodos de densidade eletrônica, mostram que às ligações de hidrogênio fortes, médias ou fracas, apresentam forte correlação com o momento de dipolo da espécie doadora de próton,  $HX$ <sup>[34]</sup>. Estas sugestões são novas e ainda precisam de maior investigação, no entanto, na lista de critérios apresentada no manuscrito da IUPAC, o uso dos raios de van der Waals, especialmente para átomos pesados, é desencorajado. Biondi<sup>[37]</sup> recomendou em seu artigo que os raios de van der Waals devem ser usados somente para estimar volumes cristalográficos.

Com relação aos critérios energéticos, Pauling sugeriu um intervalo de 8 a 42  $\text{kJ mol}^{-1}$  como valores típicos para a energia de ligação de hidrogênio<sup>[38]</sup>. Pimentel e McClellan<sup>[39]</sup> foram mais cautelosos e não especificaram um limite para a energia de ligação de hidrogênio. Por sua vez, Desiraju e Steiner<sup>[16]</sup> e Jeffrey<sup>[15]</sup> recomendam em seus livros os limites entre 63 a 167  $\text{kJ mol}^{-1}$  para ligações de hidrogênio forte, de 17 a 63  $\text{kJ mol}^{-1}$  para ligações médias e menores do que 17  $\text{kJ mol}^{-1}$  para ligações de hidrogênio fracas.

É importante ressaltar que limites semelhantes foram sugeridos por Emsley<sup>[40]</sup>. De acordo com a definição vigente da IUPAC<sup>[41]</sup> não existe um limite inferior, porém, o texto sugere um limite superior de  $25 \text{ kJ mol}^{-1}$  para a energia da ligação de hidrogênio.

No contexto da espectroscopia, é importante ressaltar que essa técnica tem desempenhado um papel crucial na comprovação da formação de ligações de hidrogênio Murthy e Rao<sup>[42]</sup> apresentam uma revisão abrangente sobre a espectroscopia de sistemas formados por ligação de hidrogênio. Em particular, as espectroscopias de infravermelho e Raman desempenham papéis importantes no estudo sobre ligação de hidrogênio.

De acordo com Pimentel e McClellan<sup>[39]</sup>, o modo vibracional de estiramento da espécie doadora de próton, HX, é o modo que sofre o efeito mais pronunciado sendo, normalmente, deslocado para regiões de menores valores de frequência (ou, maiores valores de comprimento de onda). Esse fenômeno espectroscópico, denominado de efeito redshift, constitui a melhor evidência experimental de formação da ligação de hidrogênio.

A associação entre a formação da ligação de hidrogênio e o fenômeno *redshift* para a frequência de estiramento de HX foi proposta por Kuhnao ao estudar os efeitos estruturais e vibracionais da formação de ligação de hidrogênio em dióis<sup>[43]</sup>. Em geral, o estiramento HX é deslocado para uma região de frequência menor acompanhado de um aumento significativo de sua intensidade. Iogansen<sup>[44]</sup> mostrou a correlação entre a energia da ligação de hidrogênio e o deslocamento do modo de estiramento de HX para valores mais baixos. Pesquisadores de nosso grupo de pesquisa, Araújo e Oliveira<sup>[45]</sup>, também relatam este efeito na maioria de seus trabalhos.

Na última década, Hobza e Havlas<sup>[46]</sup> constataram que a formação de uma ligação de hidrogênio também pode ocasionar mudança do modo de estiramento de HX para maiores valores de frequência, destacando o deslocamento *blueshift*<sup>[47]</sup>. Estes autores tem uma excelente revisão bibliográfica sobre este fenômeno.

# Capítulo 2

## Objetivos

## 2.1. Objetivo Geral

Realizar um estudo teórico computacional empregando os níveis de cálculo MP2 e DFT a fim de estudar as principais mudanças nas propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e topológicas das espécies doadoras de próton, HX: HF, HCl, HCN, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, devidas à formação dos complexos de hidrogênio intermoleculares não usuais envolvendo o benzeno:  $\phi \cdots \text{HF}$ ,  $\phi \cdots \text{HCl}$ ,  $\phi \cdots \text{HCN}$ ,  $\phi \cdots \text{H}_2\text{O}$ ,  $\phi \cdots \text{NH}_3$ ,  $\phi \cdots \text{CH}_4$  e  $\phi \cdots \text{C}_2\text{H}_6$  respectivamente.

## 2.2. Objetivos Específicos

- a) Analisar as mudanças de parâmetros estruturais, tais como o incremento no comprimento da ligação HX,  $\delta r_{\text{H-X}}$ , devido à formação dos complexos de hidrogênio;
- b) Analisar o fenômeno da transferência de carga intermolecular da molécula receptora de próton para a molécula doadora de próton, durante o processo de formação da ligação de hidrogênio;
- c) Analisar a mudança no momento de dipolo dos monômeros após a formação da ligação de hidrogênio;
- d) Analisar o deslocamento do modo de estiramento HX no espectro vibracional;
- e) Analisar os novos modos vibracionais destacando os mais importantes, que surgem no espectro infravermelho devido à formação da ligação de hidrogênio;
- f) Analisar a energia da ligação de hidrogênio e a tendência desses valores ao longo da série de espécies HX;

- g) Analisar a influência dos métodos computacionais (MP2, DFT/B3LYP e DFT/PBE1PBE), nas propriedades intermoleculares dos complexos de hidrogênio estudados.
- h) Em relação ao estudo empregando a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas, QTAIM, caracterizara a formação da ligação de hidrogênio enfatizando os seguintes parâmetros;
- i. Analisar os valores de densidade eletrônica e do Laplaciano da densidade eletrônica no ponto crítico da ligação de hidrogênio;
  - ii. Analisar os valores de densidade eletrônica e do laplaciano da densidade eletrônica da ligação sigma em HX, antes e após a formação da ligação intermolecular;
  - iii. Analisar a relação entre os valores de deslocamento da frequência de estiramento da ligação HX, devido à formação da ligação intermolecular, e os valores de densidade eletrônica no BCP de HX;
  - iv. Analisar a densidade eletrônica na forma de linhas de contorno, para as espécies doadoras de prótons: HF, HCl, HCN, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, para os complexos de hidrogênio intermoleculares  $\phi \cdots \text{HF}$ ,  $\phi \cdots \text{HCl}$ ,  $\phi \cdots \text{HCN}$ ,  $\phi \cdots \text{H}_2\text{O}$ ,  $\phi \cdots \text{NH}_3$ ,  $\phi \cdots \text{CH}_4$  e  $\phi \cdots \text{C}_2\text{H}_6$  respectivamente.
  - v. Analisar os mapas de relevo da densidade eletrônica, para as espécies doadoras de prótons: HF, HCl, HCN, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, para os complexos de hidrogênio intermoleculares  $\phi \cdots \text{HF}$ ,  $\phi \cdots \text{HCl}$ ,  $\phi \cdots \text{HCN}$ ,  $\phi \cdots \text{H}_2\text{O}$ ,  $\phi \cdots \text{NH}_3$ ,  $\phi \cdots \text{CH}_4$  e  $\phi \cdots \text{C}_2\text{H}_6$  respectivamente

# Capítulo 3

## Fundamentação

## Teórica

### 3- Fundamentações Teóricas

A química computacional é extensivamente aplicada ao estudo de propriedades físico-químicas de materiais e à investigação de mecanismos de reações químicas. Recentemente, os métodos computacionais tem uma ampla aplicabilidade, devido, principalmente, aos crescentes avanços de técnicas experimentais, de novos materiais, da ciência de uma forma geral, incluindo os avanços na área da computação<sup>[48]</sup>. Os diversos métodos empregados neste campo podem ser classificados em duas categorias:

- i) Métodos de estrutura eletrônica<sup>[49-50]</sup>.
- ii) Métodos de simulação computacional<sup>[51]</sup>.

Os primeiros produzem uma descrição detalhada da estrutura eletrônica de um sistema mediante resolução aproximada da equação de Schrödinger, portanto, constituem os métodos quânticos.

Os métodos da segunda categoria dependem do uso de potenciais interatômicos e intermoleculares (campos de forças) que são funções analíticas ou numéricas e fornecem a energia de um conjunto de átomos em função de suas coordenadas espaciais. Estes campos de forças são então utilizados com técnicas de amostragem do espaço configuracional, tais como Monte Carlo (MC)<sup>[52]</sup> e dinâmica molecular (MD, do inglês *Molecular Dynamic*)<sup>[53]</sup>.

O objetivo deste capítulo é uma breve introdução aos métodos teóricos usados neste trabalho para a resolução da equação de Schrödinger para sistemas multieletrônicos fornecendo suas propriedades físico-químicas.

A maioria dos métodos de estrutura eletrônica é fundamentada na resolução da equação de Schrödinger não relativística, independente do tempo, conforme a equação 3.1:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (3.1)$$

Onde,  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano dado por:

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \sum_i \sum_A \frac{e^2 Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A<B} \frac{e^2 Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.2)$$

Sendo os sub-índices (i,j) referentes aos elétrons e os sub-índices (A,B) referentes aos núcleos; R representa as coordenadas nucleares e r representa as coordenadas eletrônicas. Os termos indicados na equação 3.2 correspondem a:

$\hat{T}_e(r)$ : Operador energia cinética dos elétrons;

$\hat{T}_N(R)$ : Operador energia cinética dos núcleos;

$\hat{V}_{eN}(r, R)$ : Operador energia potencial de atração elétron-núcleo;

$\hat{V}_{ee}(r, R)$ : Operador energia potencial de repulsão elétron-elétron;

$\hat{V}_{NN}(R)$ : Operador energia potencial de repulsão núcleo- núcleo.

A aproximação básica para resolver a equação 3.1 consiste em desacoplar os movimentos eletrônico e nuclear, e é denominada de aproximação de Born-Oppenheimer (BO, do inglês Born-Oppenheimer *Approximation*). Essa aproximação é válida para a maioria dos sistemas químicos no estado fundamental, porém, falha para o cruzamento intersistemas. A consequência direta da aproximação de Born-Oppenheimer é o conceito de curva de energia potencial e de geometria molecular, uma vez que, a equação de autovalor eletrônica depende parametricamente das coordenadas nucleares. Utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer, a função de onda total é escrita como o produto das funções de onda eletrônica e nuclear, sendo o operador Hamiltoniano eletrônico dado pela equação 3.3:

$$\hat{H} = \hat{T}_e(r) + \hat{V}_{eN}(r, R) + \hat{V}_{ee}(r) \quad (3.3)$$

Os métodos de estrutura eletrônica procuram resolver a equação de Schrödinger eletrônica, utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer. Dessa forma, os métodos de química quântica podem ser divididos em três

classes: *semi-empíricos*, *ab initio* e *Teoria do Funcional de Densidade* (DFT, do inglês *Density Functional Theory*).

Os métodos semi-empíricos, são assim denominados porque, nas suas formulações, além das constantes universais, há também parâmetros empíricos que foram introduzidos com intuito de diminuir o tempo computacional sem tornar seus resultados muito discrepantes aos resultados experimentais, para que possa ser feita uma efetiva previsão qualitativa das propriedades moleculares<sup>[54]</sup>.

Os métodos semi-empíricos mais comuns utilizam aproximações adicionais nas equações de Hartree-Fock, como por exemplo, o desprezo seletivo de integrais de dois elétrons e dos eletros internos dos átomos. No entanto para compensar estas aproximações, os métodos semi-empíricos utilizam equações paramétricas para as integrais ou termos da matriz de Fock, sendo que estes parâmetros são otimizados para reproduzir os dados experimentais selecionados. Desse modo os métodos semi-empíricos são caracterizados, não somente pelas aproximações nas equações de Hartree-Fock, mas também pelas equações paramétricas escolhidas e pelos conjuntos de moléculas e propriedades utilizados na parametrização<sup>[54]</sup>.

Recentemente dois modelos semi-empíricos foram desenvolvidos pelo Grupo de Química teórica e Computacional de Recife, em colaboração com James P. Stewart:

- a) Para cálculos de complexos de lantanídeos e actinídeos, foi criado o modelo "Sparkle/AM1"<sup>[54]</sup>.
- b) Para cálculos de moléculas orgânicas constituídas pelos átomos H, C, O, P, S, F, Cl, Br e I foi desenvolvido o modelo RM1(Recife Model 1), o qual pode ser utilizado também para cálculos de proteínas<sup>[54]</sup>.

Por outro lado, para os métodos *ab initio* (*do latim "do início"*), utilizam constantes fundamentais como, a massa e a carga do elétron, a constante de Planck, etc, para resolver a equação de Schrödinger<sup>[55]</sup>.

A teoria de funcional de densidade representa uma categoria particular de métodos de estrutura eletrônica que usa a densidade eletrônica como observável mecânico-quântica ao invés da função de onda *ab initio*.

De um modo geral, os métodos *ab initio* dividem-se em dois tipos: os variacionais e os perturbativos. Os primeiros baseiam-se na obtenção da energia mínima variacional em função dos parâmetros contidos na função de onda. Os principais métodos de estrutura eletrônica variacionais são: os métodos Hartree-Fock (HF)<sup>[56-57-58]</sup>, Interação de Configuração, CI<sup>[59-60-61]</sup>, do inglês, *Configuration Interaction* o método CASSCF<sup>[62-63-64-65]</sup> (do inglês, *Complete Active Self-Consistent Field*) e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*)<sup>[66-67-68-69-70-71]</sup>.

Os métodos baseados na Teoria de Perturbação de Muitos Corpos, (MBPT, do inglês *Many Body Perturbation Theory*), são fundamentados na partição do operador Hamiltoniano incluindo um termo que caracterize a perturbação eletrônica. Dessa forma são encontradas duas soluções: uma para a parte contendo a perturbação e a outra para a parte não perturbada. Os principais métodos baseados na MBPT são os MP $n$ <sup>[72-73-74]</sup> (Møller e Plesset, onde  $n$  é a ordem da perturbação) e CC (do inglês, *Coupled Cluster*)<sup>[75-76-77-78]</sup>.

Na próxima seção descreveremos um resumo dos métodos variacionais Hartree-Fock e DFT e o método perturbativo de Møller-Plesset de segunda ordem, MP2.

Neste trabalho foram empregados a Teoria do Funcional da Densidade e o Método Perturbativo de Møller-Plesser de segunda ordem e, uma breve descrição de sua fundamentação teórica é feita a seguir.

### 3.1 Métodos *ab initio* Hartre-Fock (HF)

As equações de Hartree-Fock-Roothaan (HFR) não dependem de parâmetros empíricos ou experimentais, exceto os valores das constantes físicas e cargas nucleares. Além disso, todas as aproximações utilizadas para a obtenção destas equações são conhecidas e podem ser corrigidas, por exemplo, introduzindo funções de bases completas, correlação eletrônica, correções relativísticas e de Born-Oppenheimer, até que sejam, pelo menos em princípio, obtidas soluções exatas. Estes requisitos caracterizam o método HF como *ab initio*.

O método HF é baseado na aproximação da partícula independente, onde a função de onda Multieletrônica é aproximada por uma soma anti-simetrizada de produtos (na forma de um determinante) de funções de onda monoelétrônicas<sup>[79]</sup>. A diferença entre a energia correspondente ao limite HF (Hartree-Fock) exato na (base completa) e a energia exata não relativística do sistema é conhecida como energia de correlação eletrônica. Como o método de HF não inclui boa parte dos efeitos de correlação eletrônica, esta teoria não deve ser usada em cálculos de entalpias de formação e/ou reações, uma vez que, está constitui uma diferença entre energias totais de produtos e reagentes, que é da mesma ordem de magnitude da energia de correlação. Diferentemente, nos métodos semi-empíricos, introduzem-se os efeitos de correlação eletrônica de forma indireta, via parametrização, podendo então ser mais adequada para estes fins.

Em relação à otimização de geometria, as estruturas de mínimo de energia são frequentemente satisfatórias, mesmo quando são usados conjuntos de base relativamente modestos. No caso de estruturas de estados de transição, a falha da teoria HF devido aos erros associados à correlação eletrônica pode ser mais problemática, desde que, efeitos de correlação normalmente são consideráveis em situações de quebra e/ou formação de ligação. No entanto, para reações orgânicas, em geral os estados de transição apresentam estruturas de boa qualidade utilizando, por exemplo, o método HF/6-31G(d)<sup>[80]</sup>.

Os principais métodos baseados na aproximação HF são: Hartree-Fock Restrito (RHF, do inglês *Restricted Hartree-Fock*), *Restricted Open-Shell Hartree-Fock* e Hartree-Fock Irrestrito (UHF, do inglês *UnRestricted Hartree-Fock*)<sup>[81]</sup>. O método RHF foi desenvolvido para sistemas da camada fechada (*closed-shell*) onde a função de onda está restrita em ter a mesma parte espacial para todas as funções *spin-orbitais*.

Maiores detalhes em relação o método RHF podem ser encontrados na referência original<sup>[82]</sup> e em diversos livros tais como o de Cook<sup>[83]</sup> e o de Szabo e Ostlund<sup>[84]</sup>. A derivação do método HF restrito de camada aberta (ROHF) é um pouco mais complexa e, poucas vezes é tratada em livros-texto. O trabalho de Roothaan<sup>[85]</sup> e, mais recentemente, as revisões de Krebs<sup>[86]</sup> e Almlöf<sup>[87]</sup> fornecem uma boa introdução a este método. Além dos métodos restritos existe ainda o método HF não restrito (UHF), desenvolvido por Pople e Nesbet<sup>[88]</sup>.

### 3.2. Teoria de Funcional de Densidade – DFT

A teoria do funcional da densidade (DFT) é baseada no teorema de Hohenberg-Kohn<sup>[89]</sup>, que afirma que as propriedades do estado fundamental de um sistema molecular são unicamente determinadas pela densidade eletrônica,  $\rho(r)$ . Os autores concluíram que o uso da densidade eletrônica em relação à função de onda, promove a redução do problema, pois, uma função de onda para  $n$ -elétrons contém  $3n$ -variáveis (três para cada elétron) acrescida a parte de *spin*. A densidade eletrônica é definida como o quadrado da função de onda integrada sobre  $(n-1)$  coordenadas eletrônicas. Portanto, a densidade eletrônica depende somente de três coordenadas, independentemente do número de elétrons, ou seja, enquanto a complexidade da função de onda aumenta com o número de elétrons, a densidade eletrônica tem sempre o mesmo número de variáveis.

Em suma, na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), ao invés da utilização da função de onda multieletrônica do sistema, considera-se a densidade eletrônica, resultando como vantagem do DFT sobre os métodos *ab initio* padrões (métodos baseados nas equações de Hartree-Fock-Roothaan-HFR) o ganho em velocidade computacional e espaço de memória. Contudo, a necessidade de se obter um funcional que conecte precisamente a densidade eletrônica à energia, um dos objetivos dos métodos DFT é obter esse funcional.

O funcional híbrido empregado no presente trabalho foi inicialmente desenvolvido por Becke<sup>[90]</sup> que, juntamente com o funcional de correlação Lee-Yang-Parr (LYP)<sup>[91]</sup>, levou ao funcional híbrido B3LYP.

Esse funcional contém um termo de troca desenvolvido por Becke, e um termo de correlação desenvolvido por Lee, Yang e Parr pela sigla (LYP) e ainda possui três parâmetros empíricos escolhidos para otimizar sua performance. Os funcionais da energia de troca e correlação são modelados usando considerações teóricas do comportamento da densidade em várias situações extremas e, frequentemente, algum parâmetro empírico é introduzido. Alguns funcionais de troca, com a densidade corrigida pelo gradiente, de uso comum são: os funcionais de Perdew e Wang de 1986<sup>[92]</sup>, os quais não contêm parâmetros experimentais e são designados por PW86 ou PWx86, o funcional de Becke de 1988 denotados por B88, Bx88, Becke88 ou B e o funcional PWx91.

Determinar a energia e a geometria de ligações de hidrogênio é um desafio, tanto experimental quanto teórico. O método Hartree-Fock, em geral, subestima as energias das ligações de hidrogênio. Isto é corrigido usando métodos com correlação eletrônica tal como Møller-Plesset de segunda ordem (MP2), Coupled-Cluster (CC) ou Interação de Configuração (CI)<sup>[93]</sup>. Em relação aos métodos DFT, seu desempenho na descrição da ligação de hidrogênio está ligado ao funcional específico usado para aproximar as contribuições de troca-correlação.

Algumas generalizações já foram observadas: (i) a aproximação de densidade local (LDA, do inglês *Local Density Approximation*) que superestima a energia das ligações de hidrogênio<sup>[94-95]</sup> (ii) as aproximações do gradiente generalizado (GGA, do inglês *Gradient Generalized Approximation*) e os funcionais híbridos são mais exatos na descrição das ligações de hidrogênio do que a LDA e (iii) as GGA's mais comuns utilizadas para tratar ligações de hidrogênio, BLYP e B3LYP que, geralmente subestimam a energia das ligações de hidrogênio em relação aos resultados experimentais ou teóricos (MP2 ou CC). Recentemente outras GGAs como Perdew-Wang (PW91)<sup>[96]</sup>, aproximação de Becke e expressão de Perdew para correlação (PB), ou ainda, o funcional meta-GGA de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) estão sendo aplicados para estudos das ligações de hidrogênio, apresentando bons resultados.

A primeira tentativa de se usar a densidade eletrônica como variável básica para a descrição de um sistema eletrônico deve-se a Drude e a sua teoria aplicada aos metais. Entretanto, essa teoria foi extremamente precoce, haja vista a descoberta do elétron por Thompson em 1897 ter ocorrido apenas três anos antes das proposições de Drude. O mesmo aplicou a teoria cinética dos gases a um metal, considerando-o como um gás de elétrons homogêneo, para desenvolver a sua teoria sob condução térmica e elétrica. Da mesma forma que na teoria cinética dos gases, as interações elétron-elétron e elétron-íon eram desprezados<sup>[54-97]</sup>.

Mais tarde, na década de 20, o modelo do gás de elétrons de Fermi-Dirac foi capaz de fornecer uma melhor concordância experimental na investigação de propriedades de metais, proporcionando uma sensível melhora em relação ao modelo de Drude. Nesse novo modelo, os elétrons foram tratados como constituintes de um gás homogêneo e se encontravam distribuídos uniformemente no espaço. Dessa forma, a partir da distribuição de Fermi-Dirac, um modelo atômico pôde ser elaborado em termos da densidade eletrônica, o "Modelo Atômico de Thomas-Fermi". Porém, só em 1964, com a

publicação de dois teoremas por Hohenberg e Kohn, foi que o uso da densidade eletrônica como variável básica foi rigorosamente legitimado<sup>[97]</sup>.

O aumento da popularidade dos métodos baseadas na DFT pode ser atribuído, principalmente, à possibilidade de estudar sistemas moleculares com muitos átomos a um custo computacional relativamente menor quando comparados aos métodos *ab initio* tradicionais, além da confiabilidade nos resultados obtidos, comparável a cálculos *ab initio* mais rigorosos incluindo efeito de correlação eletrônica e aos dados experimentais.

### 3.3. Teoria de Perturbação de Møller-Plesset

Em mecânica quântica, as propriedades dos átomos e moléculas podem ser determinadas a partir da função de onda, resolvendo a equação de Schrödinger, não relativística e independente do tempo conforme apresentada na equação 3.1. As soluções da equação 3.1 devem satisfazer algumas condições. Primeiro, a função de onda deve ser normalizada, e, segundo, pelo Princípio de Exclusão de Pauli, a função de onda deve ser antissimétrica com relação à mudança de coordenadas para qualquer par de elétrons. Um dos objetivos dos cálculos de estrutura eletrônica é encontrar os valores das coordenadas nucleares que minimizam a energia,  $E$ . Essa energia é chamada de energia do estado fundamental,  $E_0$ , e corresponde à geometria de equilíbrio. A partir da geometria de equilíbrio pode-se determinar diversas propriedades do estado fundamental, tais como, momento de dipolo elétrico, carga efetiva, etc, uma vez que, a função de onda é conhecida.

Os métodos baseados na Teoria de Perturbação de Muitos Corpos (MBPT, do inglês *Many Body Perturbation Theory*), cuja fundamentação consiste em particionar o operador Hamiltoniano, incluindo o termo que caracterize a perturbação eletrônica.

A Teoria da Perturbação de Muitos Corpos para sistemas eletrônicos, normalmente utiliza a abordagem de Møller-Plesset<sup>[94]</sup> e, portanto, é

normalmente chamada também de Teoria da Perturbação de Møller-Plesset (MPPT- *Møller-Plesset Perturbation Theory* ou MPn).

A MPn procura, fundamentalmente, obter uma autofunção, aperfeiçoando os autos vetores e os autovalores conhecidos de uma autofunção de um sistema semelhante ao sistema que se quer resolver.

A autofunção para um dado Hamiltoniano  $\hat{H}$  com autovetores  $\phi_i$  é:

$$\hat{H} |\phi_i\rangle = (\hat{H}_o + \lambda V) |\phi_i\rangle = \varepsilon_i |\phi_i\rangle \quad (3.4)$$

O símbolo  $\lambda$  é o parâmetro de perturbação,  $\hat{H}_o$  e  $\Psi_j$  são o Hamiltoniano e a função de onda de uma equação de autovalor e autovetor solucionada:

$$\hat{H}_o |\Psi_j\rangle = E_j |\Psi_j\rangle \quad (3.5)$$

Expandindo os autovetores e os autovalores da equação 3.4 em uma série de Taylor, são obtidas as equações:

$$\varepsilon_i = E_j + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots \quad (3.6)$$

$$|\phi_i\rangle = |\Psi_j\rangle + \lambda |\Psi_1\rangle + \lambda^2 |\Psi_2\rangle + \dots \quad (3.7)$$

onde,  $E_1$  é a correção de primeira ordem para a energia ( $E=E_j+E_1$ );  $E_2$  é a correção de segunda ordem ( $E=E_j+E_1+E_2$ ) e, assim, sucessivamente. Fazendo a normalização de  $\phi_i$ , tal que,  $\langle \Psi_j | \phi_i \rangle = 1$  e substituindo estas expressões na equação 3.4 e separando os termos com os mesmos coeficientes  $\lambda^n$ , são encontradas as expressões para as n-ésimas energias.

$$\begin{aligned} E_j &= \langle \Psi_j | \hat{H}_o | \Psi_j \rangle \\ E_1 &= \langle \Psi_j | \hat{V} | \Psi_j \rangle \\ E_2 &= \langle \Psi_j | \hat{V} | \Psi_1 \rangle \end{aligned} \quad (3.8)$$

Expandindo a função em termos dos autovetores de  $\hat{H}_0$  ( $\Psi_n$ ), a energia de segunda ordem fica dependente apenas dos autovetores conhecidos de  $\hat{H}_0$ :

$$E_2 = \sum_n \frac{|\langle \Psi_j | V | \Psi_n \rangle|^2}{E_j - E_n} \quad (4.9)$$

Um cálculo Møller-Plesset para correção de segunda ordem na energia é chamado cálculo MP2, e as correções de maiores ordens são MP4, MP5, e.t.c.

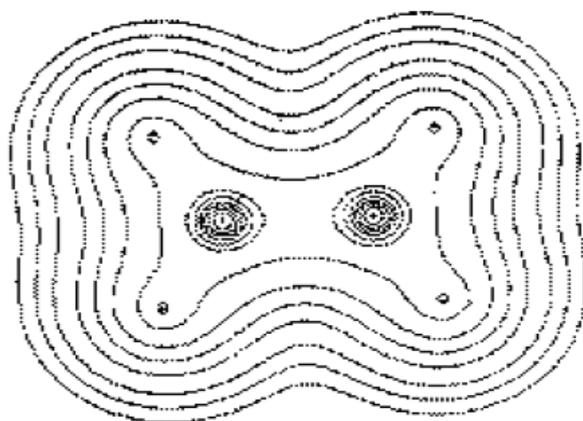
Para maiores detalhes dos métodos empregados para se incluir a energia de correlação nos cálculos de estrutura eletrônica, bem como, uma análise comparativa dos métodos pode ser encontrada no livro de Szabo e Ostlund<sup>[79]</sup>.

### 3.4 A Teoria Quântica de Átomos em Moléculas, QTAIM.

De maneira semelhante à DFT, outros parâmetros eletrônicos derivados da densidade eletrônica também podem ser interpretados como descritores eficientes no estudo de estrutura eletrônica. Neste contexto, a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) proposta por Bader<sup>[98-99]</sup>, tem se consolidado como uma metodologia adequada ao estudo dos mais variados sistemas, oferecendo uma maneira de particionamento molecular em termos da densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ , e do Laplaciano da densidade eletrônica,  $\nabla^2\rho(\vec{r})$ , de uma ligação.

A QTAIM baseia-se nos princípios desenvolvidos a partir da teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência (VSEPR, do inglês *Valence Shell Electron Pair Repulsion*) proposta por Gillespie<sup>[100]</sup>. 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 pode ser representada por linhas de contorno como ilustrado na Figura 3.1, onde é possível observar a distribuição da densidade eletrônica para a molécula de etileno:

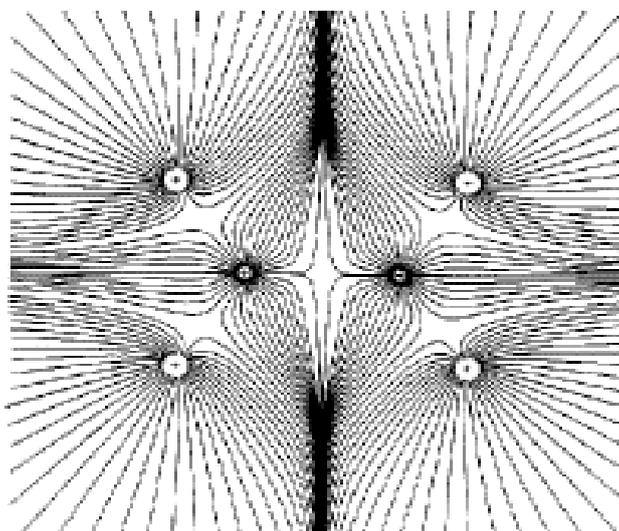
**Figura 3.1.** Ilustração da densidade eletrônica na forma de linhas de contorno para a molécula de etileno.



A densidade é máxima na posição dos núcleos e decai rapidamente à medida que se afasta desta posição, ou seja, ela é mais densa na região dos núcleos e se torna mais difusa à medida que nos afastamos destes.

Como a densidade eletrônica é uma grandeza escalar, sua análise pode ser complicada no espaço tridimensional. Deste modo a utilização do vetor gradiente,  $\nabla\rho(\vec{r})$ , que é a primeira derivada da densidade eletrônica e é mais adequado, pois está associado a um valor e a uma direção conforme mostrado na Figura 3.2:

**Figura 3.2.** Vetor campo gradiente,  $\nabla\rho(\vec{r})$ , para a molécula de etileno.



A QTAIM explora a topologia da densidade eletrônica por meio da ligação química, através do caminho da ligação e dos pontos críticos da ligação (BCP, do inglês *Bond Critical Point*). O BCP é um ponto onde o vetor campo gradiente desaparece, ou seja,  $\nabla\rho(\vec{r}) = 0$ . Um BCP é estabelecido entre dois núcleos na geometria de equilíbrio da molécula, o qual é conectado por uma ligação química. Na Figura 3.3, por exemplo, os BCP's correspondem aos pontos vermelhos localizados entre dois átomos consecutivos na molécula do Antraceno.

**Figura 3.3.** Ilustração dos BCP's na molécula de Antraceno. Os pontos em cor vermelha presentes nas ligações entre átomos consecutivos são os BCP's.



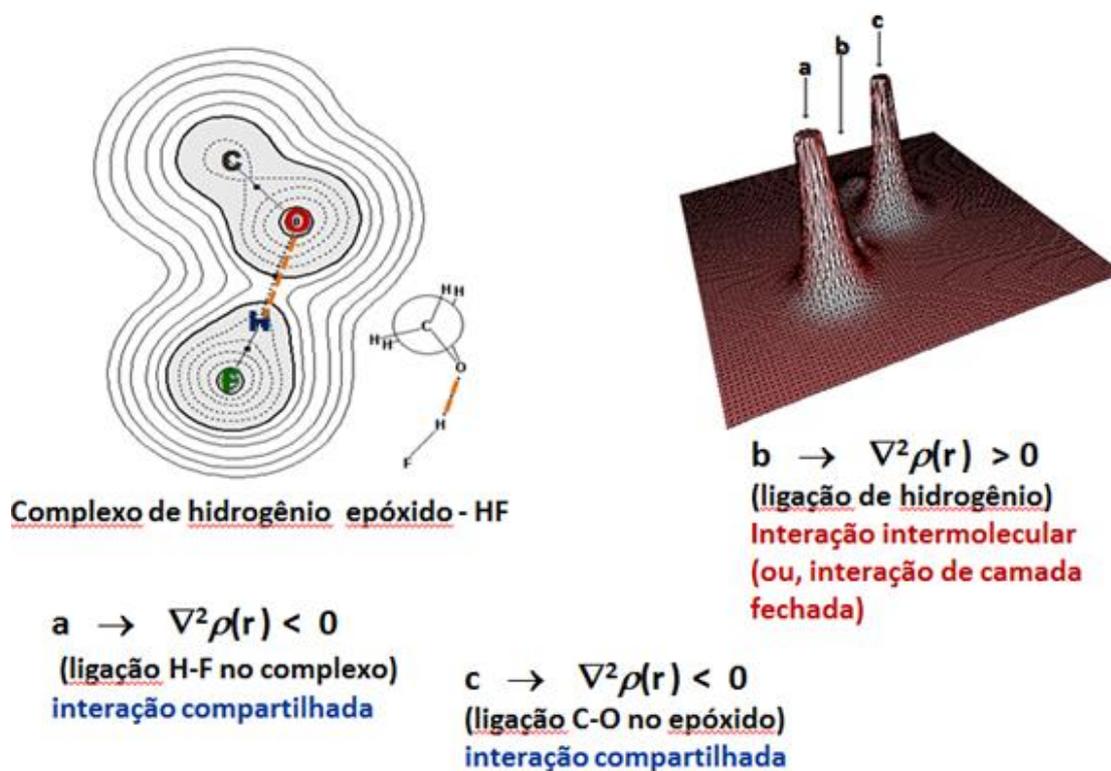
Como a densidade eletrônica é uma grandeza escalar, sua análise pode ser complicada no espaço tridimensional. Sendo assim a utilização do vetor gradiente,  $\nabla\rho(\vec{r})$ , que é a derivada da densidade eletrônica, é mais adequado, pois está associado a um valor e a uma direção. Quando  $\nabla\rho(\vec{r})=0$ , temos a descrição dos núcleos atômicos, também chamado de ponto crítico ou atratores<sup>[101]</sup>. A QTAIM trata também da formação da ligação química<sup>[102]</sup> utilizando um ponto localizado entre dois atratores, chamados de Pontos Críticos de Ligação<sup>[103]</sup>.

Quando um ponto crítico interliga dois atratores, admite-se que estes dois núcleos formam uma ligação<sup>[104]</sup> e sua localização é feita através do laplaciano da densidade eletrônica  $\nabla^2\rho(\vec{r})$ .

Se,  $\nabla^2\rho(\vec{r}) < 0$ , teremos uma interação compartilhada, ou seja, as ligações covalentes;

Se,  $\nabla^2\rho(\vec{r}) > 0$ , teremos uma interação de camada fechada, ou seja, uma ligação de hidrogênio, que pode ser ilustrado na Figura 3.4.

**Figura 3.4.** Densidade eletrônica para o complexo de hidrogênio epóxido--- HF.



### 3.5. Conjuntos de Base

Uma das aproximações mais importantes para cálculos de estrutura eletrônica é o uso de funções de base para descrever os orbitais moleculares (OM). A construção dos OM consiste na expansão de um conjunto de orbitais atômicos, denominadas funções de base. A escolha das funções de base é imprescindível para a correta descrição da função de onda molecular, pois se a base forma um conjunto completo, temos que sua expansão é tida como exata, porém, para uma base ser completa é necessário um número infinito de funções, o que ainda é impraticável do ponto de vista computacional mesmo para sistemas simples. Nesta seção, descreveremos algumas características importantes das funções de base.

As funções de base podem ser de dois tipos: orbitais de Slater (STO, do inglês *Slater Type Orbitals*) e Orbitais Gaussianos (GTO, do inglês *Gaussian-Type Orbitals*), as quais são representadas pelas equações (3.10) e (3.11), respectivamente<sup>[105-106]</sup>.

Funções do tipo Slater- STO:

$$X_{Z,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{e,m}(\theta,\varphi) r^{n-1} e^{-Zr} \quad (3.10)$$

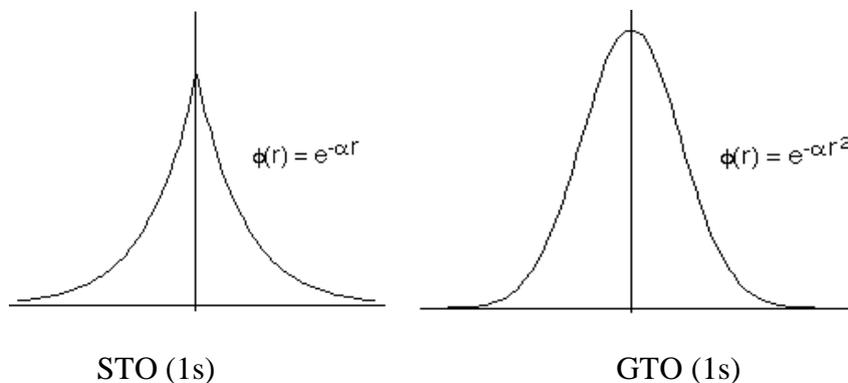
Funções do tipo Gaussianiana-GTO:

$$\chi_{ijk} = Nx^i y^j z^k e^{-\xi_{ijk} r^2} \quad (3.11)$$

com,  $N$  sendo a constante de normalização e os índices  $i$ ,  $j$  e  $k$  são inteiros positivos ou zero. O termo  $\xi_{ijk}$  representa o expoente do orbital. Como exemplo, quando  $i+j+k=0$  a eq. (3.11) representa um orbital atômico (OA) do tipo  $s$  e, quando  $i+j+k=1$  a função GTO descreve um orbital do tipo  $p$ .

As funções do tipo Slater diferem das funções do tipo Gaussianas, principalmente, na dependência da parte exponencial com respeito ao parâmetro  $r$ <sup>[107]</sup>. Essa dependência ocasiona algumas vantagens e desvantagens; por exemplo, as STO têm a vantagem de possuir uma representação correta para a densidade eletrônica no núcleo (a função tem um *cúspide*<sup>[107]</sup> para  $r=0$ , conforme mostrado na figura 3.5. Por outro lado, a principal desvantagem consiste em não possuir fórmulas analíticas para calcular as integrais de 3 e 4 centros. Já para as GTO, as integrais de 3 e 4 centros são calculadas mais facilmente, em contrapartida essas funções representam incorretamente a densidade eletrônica no núcleo.

**Figura 3.5.** Representação esquemática do orbital 1s para funções de base STO e GTO.



Como as funções GTO são fisicamente menos realísticas, quando comparadas com as STO, a descrição dos OA é feita através de combinações lineares de GTO, denominadas funções contraídas (CGTO – *Contracted Gaussian-Type Orbital*). Com base nesta aproximação, diversos tipos de funções de base foram desenvolvidos, tais como as funções STO-3G, *split-valence*, difusas e polarização.

Um conjunto de funções é caracterizado como sendo mínimo pelo fato de conter o menor número de funções necessárias à descrição dos orbitais ocupados em um átomo.

As bases de valência desdobradas, também chamadas de bases de Pople<sup>[108-109-110]</sup>, descrevem os orbitais mais internos (orbitais de caroço) usando funções contraídas, ou seja, cujos coeficientes não foram otimizados, e os orbitais de valência são desdobrados em dois conjuntos: orbitais de valência interna e externa. Por exemplo, para o átomo de carbono os orbitais

são separados da seguinte forma:  $C : \underbrace{1s}_{\text{caroço}} \underbrace{\overbrace{2s}^{\text{interna}} \overbrace{2p}^{\text{externa}}}_{\text{valência}}$ . Ambos os orbitais de

valência têm os coeficientes das funções de base são devidamente otimizados de modo a reproduzir melhor o orbital de Slater.

Portanto, a inclusão de funções de polarização é quase obrigatória para uma boa descrição dos orbitais moleculares. Funções de polarização adicionam orbitais do tipo  $p$  para o H e do tipo  $d$  para os átomos pesados. A notação que caracteriza a inclusão de funções de polarização é o símbolo  $(p)$  para a inclusão de orbitais tipos  $p$  e  $(d)$  para a inclusão de orbitais tipos  $d$ .

As funções difusas  $(++)$  são necessárias para descrever ânions, complexos fracamente ligados, estados excitados, ou seja, para todo sistema molecular onde há elétrons fracamente ligados com expansão da nuvem eletrônica. A inclusão de funções difusas na base é indicada pelo símbolo  $(+)$  significando que funções difusas do tipo  $s$  e  $p$  são adicionadas aos átomos pesados, e  $(++)$  significa que funções difusas do tipo  $s$  também são adicionadas ao átomo de H.

**Tabela 3.1** – Algumas funções de bases e modo da descrição dos orbitais atômicos.

<b>Base</b>	<b>Modo de descrição dos orbitais atômicos</b>
<b>STO-3G</b>	1 função de base com 3 primitivas Gaussianas por orbital
<b>6-31G</b>	<i>Caroço:</i> 1 função de base com 6 primitivas Gaussianas e <i>Valência:</i> 2 funções de base, uma com 3 primitivas gaussianas e outra com apenas 1.
<b>6-31++G(d,p)</b>	<i>Caroço:</i> 1 função de base com 6 primitivas Gaussianas <i>Valência:</i> 2 funções de base, uma com 3 primitivas Gaussianas e outra com apenas 1 primitiva Gaussiana. Com funções difusas $(++)$ e funções de polarização $(d, p)$ .
<b>6-311++G(d,p)</b>	<i>Caroço:</i> 1 função de base com 6 primitivas Gaussianas <i>Valência:</i> 3 funções de base, uma com 3 primitivas Gaussianas e as outras 2 com apenas 1 primitiva Gaussiana. Uso de funções difusas $(++)$ e funções de polarização $(d, p)$ .

### 3.6. Erro de Superposição do Conjunto de Base

Ao se fazer uma avaliação teórica da energia de ligação de hidrogênio, o complexo de hidrogênio,  $R \cdots HX$ , e as sub-unidades R e HX são, normalmente, descritos pelo mesmo conjunto de base.

Neste caso, o complexo de hidrogênio é descrito por um conjunto de base formado pela superposição das funções de base das moléculas individuais. Isto dá origem a um problema de inconsistência nos cálculos, e foi apontado pela primeira vez em 1968, por Kestner<sup>[111]</sup>, onde ele se expressava da seguinte forma: “o conjunto de base utilizado para descrever o complexo  $R \cdots HX$  é formado pela superposição dos conjuntos de base de R e HX. Assim sendo, a energia do complexo torna-se mais negativa do que deveria, fornecendo uma maior energia de estabilização para o complexo de hidrogênio”.

Esse erro introduzido no cálculo da energia de ligação de hidrogênio foi denominado de *Erro de Superposição do Conjunto de Base* (BSSE).

É usual utilizar o método da *counterpoise* introduzido por Boys e Bernardi<sup>[112]</sup> para eliminar o BSSE. Segundo este método, o conjunto de base utilizado para descrever o complexo  $R \cdots HX$  deve ser o mesmo utilizado na descrição das subunidades R e HX, tal que, a energia de ligação de hidrogênio corrigida,  $\Delta E^{\text{Corrigida}}$ , pode ser calculada de acordo com a expressão:

$$\Delta E^{\text{Corrigida}} = [E(HX)_{R \cdots HX} + E(R)_{R \cdots HX}] - E(R \cdots HX)_{R \cdots HX} \quad (3.12)$$

onde, os subscritos indicam que as funções de base de ambas as sub-unidades HX e R são utilizadas para descrevê-las e também para descrever o complexo.

Nesta correção, o cálculo da energia de HX,  $E(HX)_{R \cdots HX}$ , considera os orbitais de HX acrescidos dos orbitais de R, porém, estes últimos sem os núcleos e os elétrons. As funções de base de R são denominadas de *orbitais fantasmas* (*ghost orbitals*). O cálculo da energia de R,  $E(R)_{R \cdots HX}$ , é

realizado de maneira idêntica sendo que, agora as funções de base de HX é que são os *orbitais fantasmas*.

O erro de superposição do conjunto de base, BSSE, é calculado como a diferença entre a energia de ligação de hidrogênio,  $\Delta E$ , e a energia de ligação de hidrogênio corrigida,  $\Delta E^{\text{Corrigida}}$ , de acordo com a expressão dada pela equação (3.13),

$$\text{BSSE} = \Delta E - \Delta E^{\text{Corrigida}} \quad (3.13)$$

O erro de superposição do conjunto de base é positivo,  $\text{BSSE} > 0$ , uma vez que, a energia da ligação de hidrogênio,  $\Delta E$ , é maior do que a energia de ligação de hidrogênio corrigida,  $\Delta E^{\text{Corrigida}}$ .

No entanto, quando tratamos de ligações de hidrogênio intramoleculares, não há uma expressão matemática para calculá-la e, geralmente, o que vem sendo feito na literatura para se obter o valor dessa energia é considerar a diferença de energia entre as conformações de mínimo aberta e fechada do composto em estudo.

$$\Delta E = E_{(fechada)}^{\text{ZPVE}} - E_{(aberta)}^{\text{ZPVE}} \quad (3.14)$$

Finalmente, temos que, a confiabilidade do método, a escolha adequada do nível de cálculo e dos conjuntos de base e os efeitos de superposição dos conjuntos de base são questões atuais e essenciais e devem ser bem caracterizadas no que diz respeito ao estudo *ab-initio* de complexos de hidrogênio<sup>[113]</sup>.

# Capítulo 4

## Metodología

## 4- Metodologia

Neste trabalho, foram analisadas as principais mudanças estruturais, energéticas, vibracionais e topológicas dos monômeros (HF, HCl, HCN, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) que serão provavelmente, as espécies doadoras de prótons devido a formação dos complexos de hidrogênio intermoleculares, não usuais  $\phi \cdots \text{HF}$ ,  $\phi \cdots \text{HCl}$ ,  $\phi \cdots \text{HCN}$ ,  $\phi \cdots \text{H}_2\text{O}$ ,  $\phi \cdots \text{NH}_3$ ,  $\phi \cdots \text{CH}_4$  e  $\phi \cdots \text{C}_2\text{H}_6$  respectivamente.

As geometrias dos monômeros e complexos de hidrogênio foram determinadas utilizando o pacote computacional GAUSSIAN 09<sup>[114]</sup>, juntamente com os métodos quânticos computacionais MP2<sup>[115]</sup> (Moller-Plesset de segunda ordem) e o método DFT<sup>[116-117]</sup> com os funcionais híbridos de troca/correlação B3LYP<sup>[89]</sup> e PBE1PBE<sup>[92]</sup> com o conjunto base de Pople 6-311++G(d, p)<sup>[118]</sup>.

Foram analisadas frequências vibracionais harmônicas e intensidades de absorção na região do infravermelho visualizadas com o auxílio do programa GAUSSVIEW 05<sup>[119]</sup>.

Foi obtida a energia intermolecular (ligação de hidrogênio), sendo necessário, fazermos algumas correções como, as contribuições da energia vibracional no zero absoluto, ou simplesmente ZPE (Zero Point Energy), bem como, o erro de superposição do conjunto de funções de base<sup>[120-121]</sup> (BSSE) empregando o método da “counterpoise desenvolvido por Boys e Bernardi<sup>[122]</sup>”.

Foi empregado a QTAIM<sup>[98-99]</sup> (Teoria Quântica de Átomos em Moléculas) com objetivo de caracterizar a formação da ligação de hidrogênio intermolecular por meio da análise dos parâmetros da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  e do Laplaciano da densidade eletrônica  $\nabla^2\rho(\vec{r})$ , que foi estendida e implementada no programa GAUSSIAN por Cioslowski<sup>[123]</sup>. Para isso foi utilizado o programa AIM2000<sup>[98]</sup>, através do arquivo \*.wfn (*wavefunction*) gerado pelo programa GAUSSIAN 09, que nos forneceu os valores da densidade eletrônica e do Laplaciano da densidade eletrônica, além dos gráficos moleculares.

Com AIMAll<sup>[124]</sup> foram obtidos os valores das cargas, gráficos moleculares que apresentam BCP, RCP e CCP, mapas de contorno e relevo, apresentando uma menor demanda computacional.

# Capítulo 5

# Resultados

e

# Discussão

## 5- Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados das propriedades estruturais, energéticas, vibracionais e topológicas do benzeno ( $C_6H_6$ ), das espécies HX (HF, HCl, HCN,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$  e  $C_2H_6$ ) e dos respectivos complexos de hidrogênio ( $C_6H_6 \cdots HX$ ) em fase gasosa, obtidos a partir dos cálculos empregando as Teorias de Perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) e do Funcional da Densidade (DFT/B3LYP e DFT/PBE1PBE), todos com o conjunto de base 6-311++G(d, p). Foi utilizada a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) a fim de realizar uma análise topológica da densidade eletrônica dos sistemas.

Em uma primeira etapa, a simetria dos complexos de hidrogênio,  $C_6H_6 \cdots HX$ , em fase gasosa, foi fixada, tendo em vista, alguns resultados experimentais e teóricos, disponíveis na literatura, que faz referências a esse tipo de possibilidades em estudos de complexos de hidrogênio, tendo o benzeno como receptor de prótons. Em uma etapa posterior, não se fixou simetria, ou seja, a espécie HX foi mantida livre com o objetivo de encontrar a melhor região do benzeno para a formação da ligação intermolecular, tendo em vista, alguns resultados experimentais e teóricos, disponíveis na literatura, que faz referências a esse tipo de possibilidades em estudos de complexos de hidrogênio, tendo o benzeno como receptor de prótons.

A seguir são apresentados os resultados obtidos a partir dos cálculos quântico-computacionais que são elencados nos seguintes tópicos a fim de uma melhor compreensão destes.

5.1 Propriedades Estruturais.

5.2 Propriedades Energéticas.

5.3 Propriedades Vibracionais.

5.4 Propriedades topológicas obtidas a partir da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas.

## 5.1 Propriedades Estruturais

Na Tabela 5.1.1 são mostrados os valores de comprimentos de ligação das espécies diretamente envolvidas na formação da ligação de hidrogênio (com e sem fixação de simetria), convergida em fase gasosa. Entre parênteses encontra-se a informação dos cálculos realizados com simetria e sem fixação de simetria (cs=com simetria e ss=sem simetria), assim como a respectiva simetria do complexo de hidrogênio após os cálculos de otimização de geometria.

Na Tabela 5.1.1, também, são mostrados os valores de comprimentos de ligação das espécies diretamente envolvidas na formação da ligação de hidrogênio (com e sem fixação de simetria), convergida em fase gasosa, de alguns resultados experimentais com as letras em cor vermelha disponíveis na literatura, bem como resultados teóricos disponíveis na literatura, citados neste trabalho, sendo que estes valores estão com as letras em cor azul, empregando os cálculos, (HF/3-21G(d), MP2/6-31G(d), MP2/6-311++G(d,p) e MP2/aug-cc-PVQZ), possibilitando uma análise comparativa entre os resultados da literatura e os resultados obtidos neste trabalho.

**Tabela 5.1.1** – Valores do comprimento de ligação, convergida em fase gasosa, para as moléculas HX (HF, HCl, HCN, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) livres e após a formação dos complexos de hidrogênio C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>⋯HX, (com e sem simetria), assim como, dos incrementos no comprimento da ligação HX, devido à formação da ligação intermolecular. Empregou-se a correção do BSSE e do ZPVE. Unidade de comprimento de ligação em Angström Å.

Compostos	HF 3-21 G*	DFT/B3LYP 6-311++G(d,p)	DFT/PBE1PBE 6-311++G(d,p)	MP2 6-311++G(d,p)	Experimental
HF (C <sub>s</sub> V)	-----	0,922	0,918	0,917	0,917 <sup>a</sup>
φ⋯HF (cs;C <sub>6v</sub> )	-----	0,926	0,922	0,920	
δr <sub>H-F</sub>	-----	0,004	0,004	0,003	
φ⋯HF (ss;C <sub>s</sub> )	-----	0,929	0,925	0,921	
δr <sub>H-F</sub>	-----	0,007	0,007	0,004	
HF (C <sub>s</sub> V)	0,937 <sup>b</sup>	-----	-----	0,916 <sup>c-d</sup>	0,917 <sup>a</sup>
φ⋯HF (cs;C <sub>6v</sub> )	0,939 <sup>b</sup>	-----	-----	0,920 <sup>c</sup>	
δr <sub>H-F</sub>	0,002 <sup>b</sup>	-----	-----	0,004 <sup>c</sup>	
φ⋯HF (ss;C <sub>s</sub> )	-----	-----	-----	0,921 <sup>c-d</sup>	
δr <sub>H-F</sub>	-----	-----	-----	0,005 <sup>c</sup>	
Compostos	HF 3-21 G*	DFT/B3LYP 6-311++G(d,p)	DFT/PBE1PBE 6-311++G(d,p)	MP2 6-311++G(d,p)	Experimental
HCl (C <sub>s</sub> V)	-----	1,287	1,282	1,273	1,275 <sup>e</sup>
φ⋯HCl (cs;C <sub>6v</sub> )	-----	1,291	1,288	1,277	
δr <sub>H-Cl</sub>	-----	0,004	0,006	0,004	
φ⋯HCl (ss; C <sub>s</sub> )	-----	1,293	1,290	1,277	
δr <sub>H-Cl</sub>	-----	0,006	0,008	0,004	
HCl (C <sub>s</sub> V)	1,267 <sup>b</sup>	-----	-----	1,273 <sup>c</sup>	1,275 <sup>e</sup>
φ⋯HCl (cs;C <sub>6v</sub> )	1,269 <sup>b</sup>	-----	-----	1,278 <sup>c</sup>	
δr <sub>H-Cl</sub>	0,002 <sup>b</sup>	-----	-----	0,005 <sup>c</sup>	
φ⋯HCl (ss; C <sub>s</sub> )	-----	-----	-----	-----	
δr <sub>H-Cl</sub>	-----	-----	-----	-----	
Compostos	MP2 aug-cc-pVQZ	DFT/B3LYP 6-311++G(d,p)	DFT/PBE1PBE 6-311++G(d,p)	MP2 6-311++G(d,p)	Experimental
H <sub>2</sub> O (C <sub>2v</sub> )	-----	0,962	0,958	0,959	0,957 <sup>f</sup>
φ⋯HOH (cs;C <sub>2v</sub> )	-----	0,964	0,960	0,961	
δr <sub>H-O</sub>	-----	0,002	0,002	0,002	
φ⋯HOH (ss;C <sub>1</sub> )	-----	0,965	0,961	0,962	
δr <sub>H-O</sub>	-----	0,003	0,003	0,003	
H <sub>2</sub> O (C <sub>2v</sub> )	0,959 <sup>f</sup>	-----	-----	-----	0,957 <sup>f</sup>
φ⋯HOH (cs;C <sub>2v</sub> )	-----	-----	-----	-----	
δr <sub>H-O</sub>	-----	-----	-----	-----	
φ⋯HOH (ss;C <sub>1</sub> )	0,963 <sup>f</sup>	-----	-----	-----	
δr <sub>H-O</sub>	0,004 <sup>f</sup>	-----	-----	-----	

<sup>a</sup>Ref. [125]; <sup>b</sup>Ref. [126]; <sup>c</sup>Ref. [127]; <sup>d</sup>Ref. [128]; <sup>e</sup>Ref. [129]; <sup>f</sup>Ref. [130].

Compostos	MP2 6-31G(d)	DFT/B3LYP 6-311++G(d,p)	DFT/PBE1PBE 6-311++G(d,p)	MP2 6-311++G(d,p)	Experimental
H-CN ( $C^{\cdot}V$ )	-----	1,067	1,068	1,068	1,066 <sup>g</sup>
$\phi\cdots\text{HCN}$ (cs; $C_{6v}$ )	-----	1,069	1,072	1,071	
$\delta r_{\text{H-C}}$	-----	0,002	0,004	0,003	
$\phi\cdots\text{HCN}$ (ss; $C_1$ )	-----	1,069	1,072	1,071	
$\delta r_{\text{H-C}}$	-----	0,002	0,004	0,003	
H-CN ( $C^{\cdot}V$ )					
$\phi\cdots\text{HCN}$ (cs; $C_{6v}$ )	1,071 <sup>h</sup>	-----	-----	-----	
$\delta r_{\text{H-C}}$	0,002 <sup>h</sup>	-----	-----	-----	
$\phi\cdots\text{HCN}$ (ss; $C_1$ )	-----	-----	-----	-----	
$\delta r_{\text{H-C}}$	-----	-----	-----	-----	
Compostos	HF 3-21 G*	DFT/B3LYP 6-311++G(d,p)	DFT/PBE1PBE 6-311++G(d,p)	MP2 6-311++G(d,p)	Experimental
H-NH <sub>2</sub> ( $C_{3v}$ )	-----	1,015	1,013	1,014	1,012 <sup>i</sup>
$\phi\cdots\text{HNH}_2$ (cs; $C_{3v}$ )	-----	1,015	1,014	1,015	
$\delta r_{\text{H-N}}$	-----	0,000	0,001	0,001	
$\phi\cdots\text{HNH}_2$ (ss; $C_1$ )	-----	1,015	1,014	1,015	
$\delta r_{\text{H-N}}$	-----	0,000	0,001	0,001	
H-NH <sub>2</sub> ( $C_{3v}$ )	1,003 <sup>b</sup>	-----	-----	-----	
$\phi\cdots\text{HNH}_2$ (cs; $C_{3v}$ )	1,005 <sup>b</sup>	-----	-----	-----	
$\delta r_{\text{H-N}}$	0,002 <sup>b</sup>	-----	-----	-----	
$\phi\cdots\text{HNH}_2$ (ss; $C_1$ )	-----	-----	-----	-----	
$\delta r_{\text{H-N}}$	-----	-----	-----	-----	
Compostos	MP2 6-31G(d)	DFT/B3LYP 6-311++G(d,p)	DFT/PBE1PBE 6-311++G(d,p)	MP2 6-311++G(d,p)	Experimental
H-CH <sub>3</sub> (TD)	-----	1,091	1,091	1,091	1,087 <sup>j</sup>
$\phi\cdots\text{HCH}_3$ (cs; $C_{3v}$ )	-----	1,091	1,091	1,090	
$\delta r_{\text{H-C}}$	-----	0,0001	0,0002	-0,0002	
$\phi\cdots\text{HCH}_3$ (ss; $C_s$ )	-----	1,091	1,091	1,090	
$\delta r_{\text{H-C}}$	-----	0,0002	0,0001	- 0,0002	
H-CH <sub>3</sub> (TD)					
$\phi\cdots\text{HCH}_3$ (cs; $C_{3v}$ )	1,0892 <sup>h</sup>	-----	-----	-----	
$\delta r_{\text{H-C}}$	-0,0008 <sup>h</sup>	-----	-----	-----	
$\phi\cdots\text{HCH}_3$ (ss; $C_s$ )	-----	-----	-----	-----	
$\delta r_{\text{H-C}}$	-----	-----	-----	-----	
Compostos		DFT/B3LYP 6-311++G(d,p)	DFT/PBE1PBE 6-311++G(d,p)	MP2 6-311++G(d,p)	Experimental
HC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ( $D_{3d}$ )	-----	1,094	1,094	1,093	1,094 <sup>j</sup>
$\phi\cdots\text{HC}_2\text{H}_5$ (cs; $C_{3v}$ )	-----	1,094	1,094	1,093	
$\delta r_{\text{H-C}_2\text{H}_5}$	-----	-0,0002	-0,0003	0,0000	
$\phi\cdots\text{HC}_2\text{H}_5$ (ss; $C_1$ )	-----	1,094	1,094	1,093	
$\delta r_{\text{H-CH}_5}$	-----	-0,0002	-0,0004	-0,0003	

<sup>g</sup>Ref. [131]; <sup>h</sup>Ref [132]; <sup>i</sup>Ref [133]; <sup>j</sup>Ref [134]

\*os valores de incremento no comprimento de ligação HX ( $\phi\cdots\text{HCH}_3$  (cs e ss) e  $\phi\cdots\text{HC}_2\text{H}_5$  (cs e ss) são apresentados com quatro casas decimais a fim de identificar diferenças entre os métodos.

Analisando os resultados, realizados neste trabalho, apresentados na Tabela 5.1.1, referentes aos comprimentos de ligação nos monômeros, HX (HF, HCl, HCN, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), convergida em fase gasosa, empregando os cálculos ,DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p), podemos constatar a excelente concordância com os dados experimentais, assim como os resultados obtidos em outros trabalhos, realizados por estudiosos da área, citados na Tabela 5.1.1 acima, houve uma diferença de resultados quando comparando os valores realizados neste trabalho em relação aos resultados obtidos em outros trabalhos, citados na Tabela 5.1.5 acima, referentes ao métodos de cálculo HF (3-21G\*), uma vez que este não inclui boa parte dos efeitos de correlação eletrônica, subestimando as energias das ligações de hidrogênio.

Analisando os dados da tabela 5.1.1, podemos concluir que os três métodos estudados neste trabalho empregando os cálculos, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p), evidenciaram um aumento mais pronunciado dos incrementos nos comprimentos das ligações HX (HF e HCl acompanhado por HCN, devido à formação da ligação intermolecular.

Para as espécies doadoras de próton, CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, foram observados um encurtamento no comprimento de ligação H-C devido à formação dos complexos de hidrogênio.

Para as espécies doadoras de próton, CH<sub>4</sub>, foi observado que, com a formação do complexo de hidrogênio,  $\phi \cdots \text{H}-\text{CH}_3$ , esse encurtamento ocorre apenas em nível MP2/6-311++G(d,p), levando em consideração os *input's* com e sem simetria. Ainda em relação a formação dos complexos de hidrogênio, para  $\phi \cdots \text{H}-\text{CH}_3$ , investigado também por outro estudioso<sup>[132-134]</sup>, foi observado o encurtamento no comprimento de ligação H-C, devido à formação dos complexos de hidrogênio, conforme foi mostrado na Tabela 5.1.1. Analisando os resultados obtidos neste trabalho com aqueles obtidos no artigo citado<sup>[125-126-127-128-129-130-131-132-133-134]</sup> podemos observar uma excelente concordância entre os mesmos.

Para as espécies doadoras de próton,  $C_2H_6$ , observou-se que com a formação do complexo de hidrogênio,  $\phi \cdots H-C_2H_5$ , esse encurtamento é observado em todos os níveis de cálculos empregados, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p), levando em consideração (com e sem simetria).

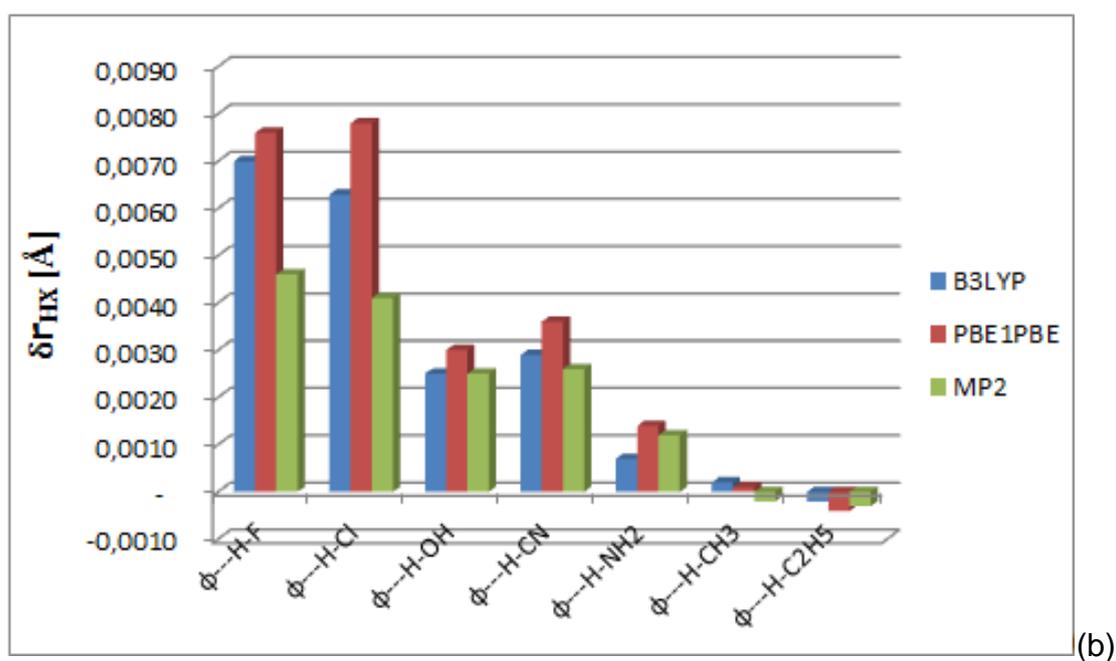
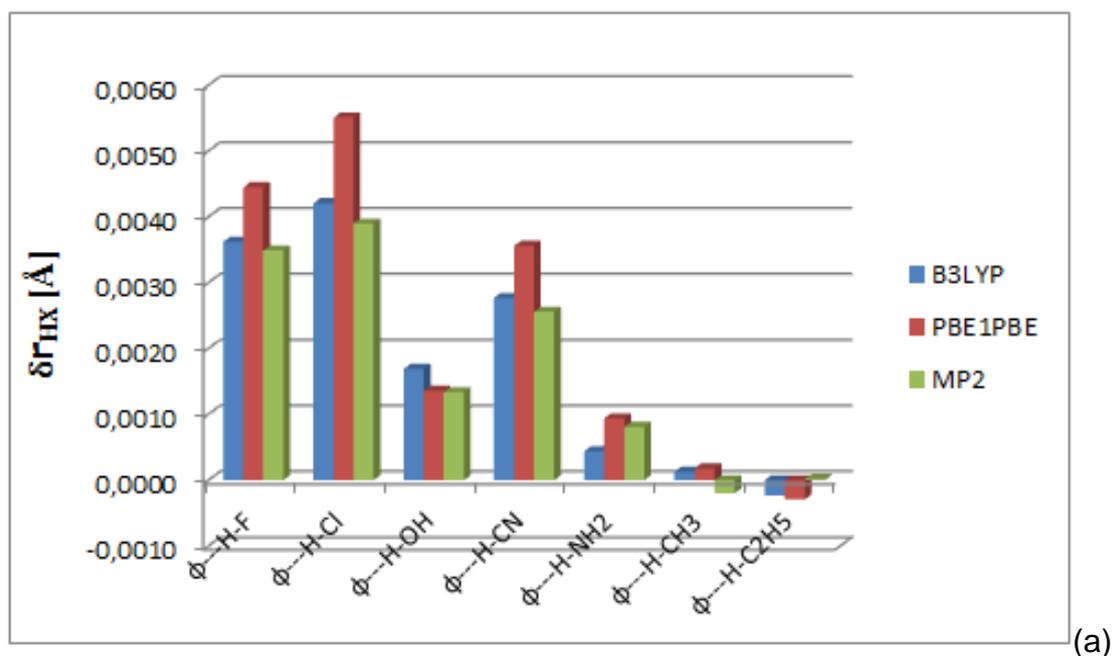
Com formação dos complexos  $\phi \cdots HX$  de hidrogênio o aumento do incremento no comprimento de ligação HX pode ser atribuído devido, essencialmente, à transferência de carga da ligação insaturada do benzeno ou à transferência do átomo de carbono do benzeno para o orbital *sigma* antiligante do hidrogênio em HX.

Apesar dos efeitos mais pronunciados ocorrerem com as espécies HX, as demais ligações presentes nas moléculas também podem apresentar mudanças. Entretanto, nesses casos as mudanças mais amenas, por exemplo, considerando a espécie receptora de próton, o benzeno, pode ser visto nos valores apresentados na Tabela 5.1.2 que o incremento no comprimento das ligações C-C e C-H são pequenos ou desprezíveis quando comparados aos valores obtidos para HX.

Com o intuito de facilitar a análise dos valores dos incrementos do comprimento de ligação HX da Tabela 5.1.1 foram construídos os gráficos de barras ilustrados na Figura 5.1.1 (a) e (b), cs=com simetria e ss=sem simetria, respectivamente.

Os valores de incremento no comprimento de ligação HX, (cs=com simetria e ss=sem simetria) são apresentados com quatro casas decimais com a finalidade de identificar as diferenças entre os cálculos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).

**Figura 5.1.1.** Gráfico de barras ilustrando os valores de incremento no comprimento de ligação HX, convergida em fase gasosa, após a formação dos complexos de hidrogênio, ((a) cs=com simetria e (b) ss=sem simetria), empregando cálculos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p), com a correção do BSSE e do ZPVE. A unidade de incremento no comprimento de ligação HX em Angström, Å.



Analisando a Figura 5.1.1, referente ao gráfico de barras de incremento no comprimento de ligação HX, podemos concluir que os três métodos estudados neste trabalho empregando os cálculos, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p), evidenciaram uma tendência entre si em comum, independente de se considerarmos com ou sem simetria após a formação dos complexos de hidrogênio.

**Tabela 5.1.2** – Valores do comprimento de ligação, convergida em fase gasosa, para as distâncias C-C e C-H no benzeno monômero, e C-C e C-H no benzeno após à formação dos complexos de hidrogênio  $C_6H_6 \cdots HX$ . Empregou-se a correção do BSSE e do ZPVE. Unidade de comprimento de ligação em Angström Å.

Compostos	HF 3-21 G*		DFT/B3LYP 6-311++G(d,p)		DFT/PBE1PBE 6-311++G(d,p)		MP2 6-311++G(d,p)		Experimental	
	(C-C)	(C-H)	(C-C)	(C-H)	(C-C)	(C-H)	(C-C)	(C-H)	(C-C)	(C-H)
$C_6H_6$	-----		1,394	1,084	1,391	1,085	1,400	1,086	1,397 <sup>a</sup>	1,084 <sup>a</sup>
$\phi \cdots HF$ (cs; $C_{6v}$ )	-----		1,396	1,084	1,392	1,085	1,401	1,086		
$\delta r_{H-F}$	-----		0,002	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000		
$\phi \cdots HF$ (ss; $C_s$ )	-----		1,398	1,084	1,394	1,085	1,403	1,087		
$\delta r_{H-F}$	-----		0,004	0,000	0,003	0,000	0,003	0,001		
$C_6H_6$	1,385 <sup>c</sup>	1,072 <sup>c</sup>	1,395 <sup>b</sup>	-----	-----		1,400 <sup>b</sup>	-----	1,397 <sup>a</sup>	1,084 <sup>a</sup>
$\phi \cdots HF$ (cs; $C_{6v}$ )	1,386 <sup>c</sup>	1,072 <sup>c</sup>	1,398 <sup>b</sup>	-----	-----		1,402 <sup>b</sup>	-----		
$\delta r_{H-F}$	0,001 <sup>c</sup>	0,000 <sup>c</sup>	0,003 <sup>b</sup>	-----	-----		0,002 <sup>b</sup>	-----		
$\phi \cdots HF$ (ss; $C_s$ )	-----		-----	-----	-----		-----	-----		
$\delta r_{H-F}$	-----		-----	-----	-----		-----	-----		
Compostos	HF 3-21 G*		DFT/B3LYP 6-311++G(d,p)		DFT/PBE1PBE 6-311++G(d,p)		MP2 6-311++G(d,p)		Experimental	
	(C-C)	(C-H)	(C-C)	(C-H)	(C-C)	(C-H)	(C-C)	(C-H)	(C-C)	(C-H)
$C_6H_6$	-----		1,394	1,084	1,391	1,085	1,400	1,086	1,397 <sup>a</sup>	1,084 <sup>a</sup>
$\phi \cdots HCl$ (cs; $C_{6v}$ )	-----		1,395	1,084	1,392	1,085	1,401	1,087		
$\delta r_{H-Cl}$	-----		0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001		
$\phi \cdots HCl$ (ss; $C_s$ )	-----		1,397	1,085	1,393	1,085	1,401	1,087		
$\delta r_{H-Cl}$	-----		0,003	0,001	0,002	0,000	0,001	0,001		
$C_6H_6$	1,385 <sup>c</sup>	1,072 <sup>c</sup>	-----	-----	-----		-----	-----	1,397 <sup>a</sup>	1,084 <sup>a</sup>
$\phi \cdots HCl$ (cs; $C_{6v}$ )	1,386 <sup>c</sup>	1,072 <sup>c</sup>	-----	-----	-----		-----	-----		
$\delta r_{H-Cl}$	0,001 <sup>c</sup>	0,000 <sup>c</sup>	-----	-----	-----		-----	-----		
$\phi \cdots HCl$ (ss; $C_s$ )	-----		-----	-----	-----		-----	-----		
$\delta r_{H-Cl}$	-----		-----	-----	-----		-----	-----		
Compostos	HF 3-21 G*		DFT/B3LYP 6-311++G(d,p)		DFT/PBE1PBE 6-311++G(d,p)		MP2 6-311++G(d,p)		Experimental	
	(C-C)	(C-H)	(C-C)	(C-H)	(C-C)	(C-H)	(C-C)	(C-H)	(C-C)	(C-H)
$C_6H_6$	-----		1,394	1,084	1,391	1,085	1,400	1,086	1,397 <sup>a</sup>	1,084 <sup>a</sup>
$\phi \cdots HOH$ (cs; $C_{2v}$ )	-----		1,396	1,084	1,392	1,085	1,401	1,087		
$\delta r_{H-O}$	-----		0,002	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001		
$\phi \cdots HOH$ (ss; $C_1$ )	-----		1,396	1,084	1,392	1,085	1,402	1,087		
$\delta r_{H-O}$	-----		0,002	0,000	0,001	0,000	0,002	0,001		
$C_6H_6$	1,386 <sup>c</sup>	1,072 <sup>c</sup>	-----	-----	-----		-----	-----	1,397 <sup>a</sup>	1,084 <sup>a</sup>
$\phi \cdots HOH$ (cs; $C_{2v}$ )	1,386 <sup>c</sup>	1,072 <sup>c</sup>	-----	-----	-----		-----	-----		
$\delta r_{H-O}$	0,000 <sup>c</sup>	0,000 <sup>c</sup>	-----	-----	-----		-----	-----		
$\phi \cdots HOH$ (ss; $C_1$ )	-----		-----	-----	-----		-----	-----		
$\delta r_{H-O}$	-----		-----	-----	-----		-----	-----		

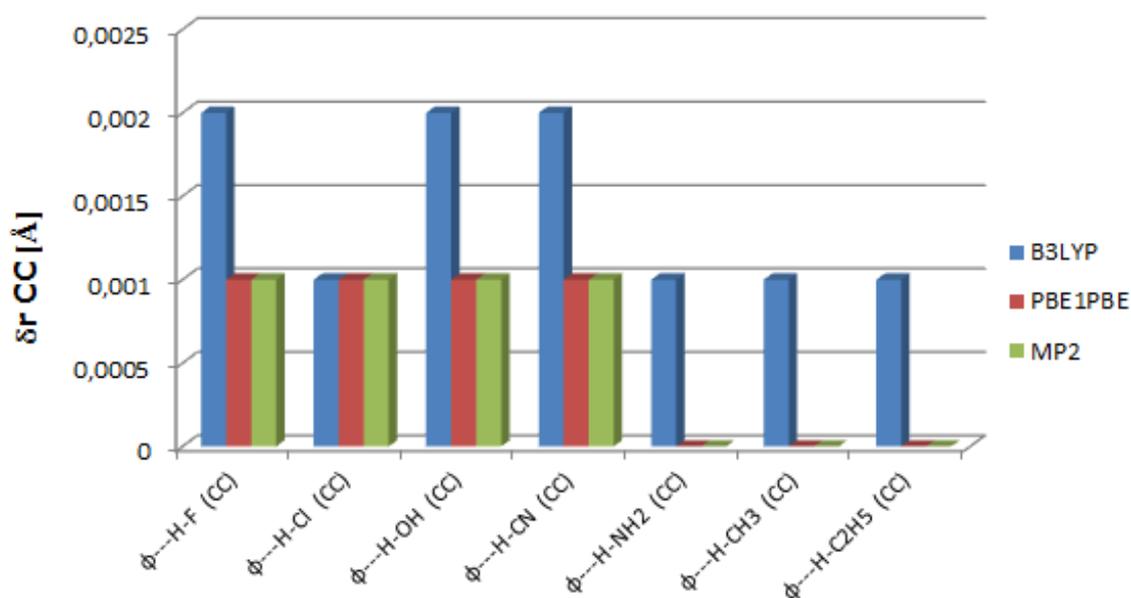
Compostos	MP2 6-31G(d)		DFT/B3LYP 6-311++G(d,p)		DFT/PBE1PBE 6-311++G(d,p)		MP2 6-311++G(d,p)		Experimental	
	(C-C)	(C-H)	(C-C)	(C-H)	(C-C)	(C-H)	(C-C)	(C-H)		
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-----		1,394	1,084	1,391	1,085	1,400	1,086	1,397 <sup>a</sup>	1,084 <sup>a</sup>
φ··HCN (cs;C <sub>6v</sub> )	-----		1,396	1,084	1,392	1,085	1,401	1,087		
δ <sub>r</sub> H-N	-----		0,002	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001		
φ··HCN (ss;C <sub>1</sub> )	-----		1,396	1,084	1,392	1,085	1,401	1,087		
δ <sub>r</sub> H-N	-----		0,002	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001		
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>									1,397 <sup>a</sup>	1,084 <sup>a</sup>
φ··HCN (cs;C <sub>6v</sub> )	----	1,087 <sup>d</sup>	-----		-----		-----			
δ <sub>r</sub> H-N	-----		-----		-----		-----			
φ··HCN (ss;C <sub>1</sub> )	-----		-----		-----		-----			
δ <sub>r</sub> H-N	-----		-----		-----		-----			
Compostos	HF 3-21 G*		DFT/B3LYP 6-311++G(d,p)		DFT/PBE1PBE 6-311++G(d,p)		MP2 6-311++G(d,p)		Experimental	
	(C-C)	(C-H)	(C-C)	(C-H)	(C-C)	(C-H)	(C-C)	(C-H)	(C-C)	(C-H)
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-----		1,394	1,084	1,391	1,085	1,400	1,086		
φ··HNH <sub>2</sub> cs;C <sub>3v</sub> )	-----		1,395	1,084	1,391	1,085	1,400	1,087		
δ <sub>r</sub> H-N	-----		0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001		
φ··HNH <sub>2</sub> (ss;C <sub>1</sub> )	-----		1,395	1,084	1,392	1,085	1,401	1,087		
δ <sub>r</sub> H-N	-----		0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001		
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1,385 <sup>c</sup>	1,072 <sup>c</sup>	-----		-----		-----		1,397 <sup>a</sup>	1,084 <sup>a</sup>
φ··HNH <sub>2</sub> cs;C <sub>3v</sub> )	1,385 <sup>c</sup>	1,072 <sup>c</sup>	-----		-----		-----			
δ <sub>r</sub> H-N	0,000 <sup>c</sup>	0,000 <sup>c</sup>	-----		-----		-----			
φ··HNH <sub>2</sub> (ss;C <sub>1</sub> )	-----		-----		-----		-----			
δ <sub>r</sub> H-N	-----		-----		-----		-----			
Compostos	MP2 6-31G(d)		DFT/B3LYP 6-311++G(d,p)		DFT/PBE1PBE 6-311++G(d,p)		MP2 6-311++G(d,p)		Experimental	
	(C-C)	(C-H)	(C-C)	(C-H)	(C-C)	(C-H)	(C-C)	(C-H)	(C-C)	(C-H)
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-----		1,394	1,084	1,391	1,085	1,400	1,086	1,397 <sup>a</sup>	1,084 <sup>a</sup>
φ··HCH <sub>3</sub> (cs;C <sub>3v</sub> )	-----		1,395	1,084	1,391	1,085	1,400	1,087		
δ <sub>r</sub> H-Cl	-----		0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001		
φ··HCH <sub>3</sub> (ss;C <sub>S</sub> )	-----		1,395	1,084	1,391	1,085	1,400	1,087		
δ <sub>r</sub> H-Cl	-----		0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001		
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>									1,397 <sup>a</sup>	1,084 <sup>a</sup>
φ··HCH <sub>3</sub> (cs;C <sub>3v</sub> )	----	1,087 <sup>d</sup>	-----		-----		-----			
δ <sub>r</sub> H-Cl	-----		-----		-----		-----			
φ··HCH <sub>3</sub> (ss;C <sub>S</sub> )	-----		-----		-----		-----			
δ <sub>r</sub> H-Cl	-----		-----		-----		-----			

Compostos			DFT/B3LYP 6-311++G(d,p)		DFT/PBE1PBE 6-311++G(d,p)		MP2 6-311++G(d,p)		Experimental	
	(C-C)	(C-H)	(C-C)	(C-H)	(C-C)	(C-H)	(C-C)	(C-H)	(C-C)	(C-H)
$C_6H_6$	-----		1,394	1,084	1,391	1,085	1,400	1,086	1,397 <sup>a</sup>	1,084 <sup>a</sup>
$\phi \cdots HC_2H_5(cs;C_{3v})$	-----		1,395	1,084	1,391	1,085	1,400	1,087		
$\delta r_{H-O}$	-----		0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001		
$\phi \cdots HC_2H_5(cs;C_1)$	-----		1,395	1,084	1,391	1,085	1,400	1,087		
$\delta r_{H-O}$	-----		0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001		
$C_6H_6$	-----		-----		-----		-----		1,397 <sup>a</sup>	1,084 <sup>a</sup>
$\phi \cdots HC_2H_5(cs;C_{3v})$	-----		-----		-----		-----			
$\delta r_{H-O}$	-----		-----		-----		-----			
$\phi \cdots HC_2H_5(cs;C_1)$	-----		-----		-----		-----			
$\delta r_{H-O}$	-----		-----		-----		-----			

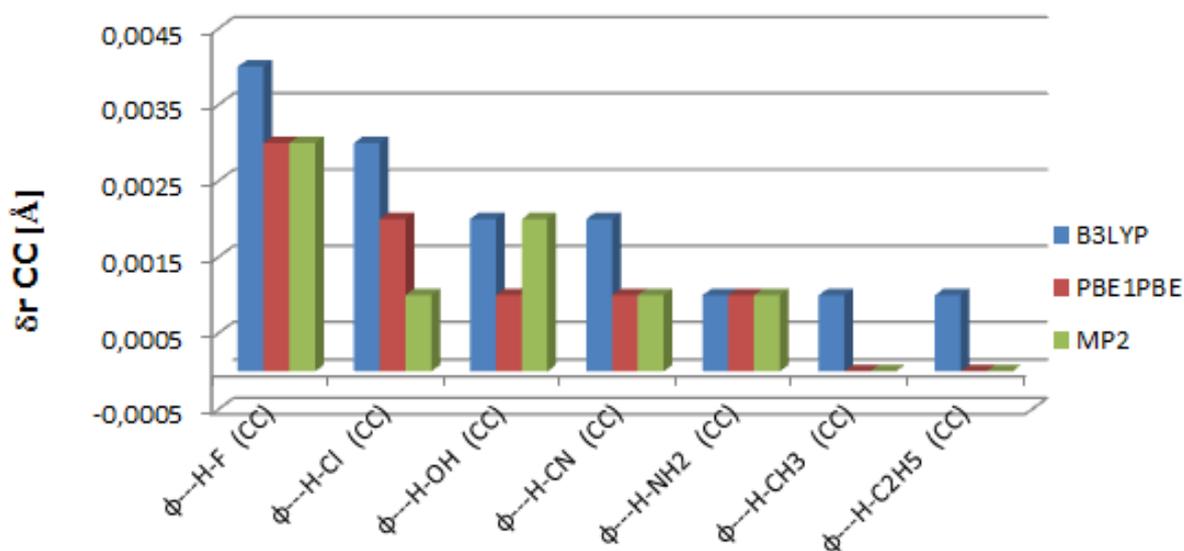
<sup>a</sup>Ref<sup>[130]</sup>; <sup>b</sup>Ref<sup>[135]</sup>; <sup>c</sup>Ref<sup>[126]</sup>; <sup>d</sup>Ref<sup>[132]</sup>.

Com a finalidade de uma melhor visualização dos dados da Tabela 5.1.2, foram construídos os gráficos de barras 5.1.2 (a) e (b), para os incrementos no comprimento de ligação C-C, empregando os cálculos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p), com a correção do BSSE e do ZPVE, sendo que os valores de incremento em C-H não foram construídos, pois, em geral, esses valores são desprezíveis, como foi vimos na tabela 5.1.2 acima.

**Figura 5.1.2.** Gráfico de barras ilustrando os valores de incremento no comprimento de ligação C-C do benzeno, convergido em fase gasosa, após a formação dos complexos de hidrogênio, ((a) cs=com simetria e (b) ss=sem simetria), empregando cálculos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p), com a correção do BSSE e do ZPVE. A unidade de incremento no comprimento de ligação em Angström, Å.



(a)



(b)

Analisando os resultados, realizados neste trabalho, apresentados na Tabela 5.1.2, referentes aos comprimentos de ligação nos monômeros, C-C e C-H no benzeno convergido em fase gasosa, permitem confirmar que as ligações C-C no benzeno sofrem pequenas mudanças considerando os cálculos com e sem fixação de simetria, e o comprimentos de ligação, C-H no monômero benzeno podendo ser negligenciado. Podemos constatar também a excelente concordância dos resultados obtidos neste trabalho com os resultados experimentais, assim como os resultados teóricos obtidos em outros trabalhos, citados na tabela acima, que foram realizados por estudiosos da área.

Analisando os resultados referentes aos apresentados na Tabela 5.1.2, referentes aos comprimentos de ligação nos monômeros, C-C e C-H no benzeno, que foram realizados neste trabalho com os resultados teóricos obtidos em outros trabalhos, citados na tabela acima, referente aos métodos de cálculo HF verificaram-se mais uma vez que estes não apresentaram uma boa correlação devido o efeito de correlação eletrônica subestimar as energias das ligações de hidrogênio.

Segundo Arunan et al<sup>[136]</sup>, uma ligação de hidrogênio pode ser evidenciada tanto do ponto de vista teórico quanto experimental, ou a partir da combinação de ambos os estudos. De acordo com este trabalho, alguns critérios podem ser elencados com a finalidade de classificar uma ligação de hidrogênio, dentre eles o comprimento da ligação de hidrogênio, simbolizado por  $R_{\phi \cdots HX}$  em nosso caso. Para os autores, o ângulo  $X-H \cdots Y$  normalmente é linear (aqui neste trabalho,  $Y=\phi$ ) e, quanto mais próximo de  $180^\circ$ , mais forte é a ligação de hidrogênio e menor é a distância  $H \cdots Y$  ( $Y=\phi$ ).

Na Tabela 5.1.3 são apresentados os valores de comprimento de ligação de hidrogênio,  $R_{\phi \cdots HX}$ , obtidos pelos métodos DFT e MP2 considerando os dois tipos de otimização, com e sem simetria, convergida em fase gasosa. Alguns resultados experimentais via espectroscopia de micro-ondas, fornecerem a distâncias entre o benzeno e o heteroátomo mais próximo do H em HX, <sup>[137-138-139]</sup>.

Neste trabalho as distâncias mostradas na Tabela 5.1.3, referentes aos resultados teóricos e experimentais se referem à distância entre o H em HX e o benzeno, após a formação do complexo de hidrogênio  $R_{\phi \cdots HX}$ .

**Tabela 5.1.3** - Valores do comprimento de ligação de hidrogênio,  $R_{\phi \cdots HX}$ , entre o benzeno e o átomo de hidrogênio em HX, com simetria e sem simetria, convergida em fase gasosa. Unidade de comprimento de ligação em Angström Å.

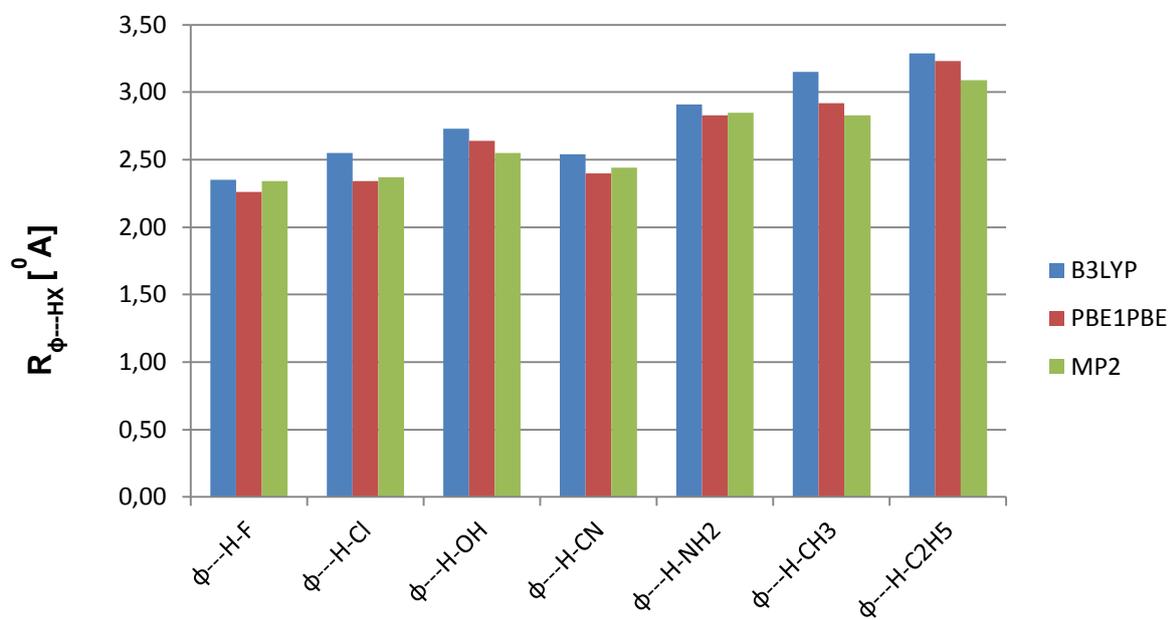
Compostos	DFT/B3LYP 6-311++G(d,p)	DFT/PBE1PBE 6-311++G(d,p)	MP2 6-311++G(d,p)	HF 3-21G(d)	Experimental
$\phi \cdots H-F$ (cs; $C_{6v}$ )	2,35	2,26	2,34 (2,30) <sup>c</sup>	3,28 <sup>b</sup>	2,25 <sup>a</sup>
$\phi \cdots H-F$ (ss; $C_s$ )	2,38	2,29	2,46 (2,33) <sup>c</sup> (2,50) <sup>d</sup>	3,42 <sup>b</sup>	
$\phi \cdots H-Cl$ (cs; $C_{6v}$ )	2,55	2,34	2,37 (2,31) <sup>c</sup>	3,79 <sup>b</sup>	2,32 <sup>a</sup>
$\phi \cdots H-Cl$ (ss; $C_s$ )	2,59	2,42	2,61	3,81 <sup>b</sup>	
Compostos	DFT/B3LYP 6-311++G(d,p)	DFT/PBE1PBE 6-311++G(d,p)	MP2 6-311++G(d,p)	MP2 Aug-cc-pVDZ	Experimental
$\phi \cdots H-OH$ (cs; $C_{2v}$ )	2,73	2,64	2,55	2,41 <sup>e</sup>	
$\phi \cdots H-OH$ (ss; $C_1$ )	2,81	2,67	2,69		
Compostos	DFT/B3LYP 6-311++G(d,p)	DFT/PBE1PBE 6-311++G(d,p)	MP2 6-311++G(d,p)	MP2 6-31G(d,p)	Experimental
$\phi \cdots H-CN$ (cs; $C_{6v}$ )	2,54	2,40	2,44	2,27 <sup>f</sup>	2,41 <sup>a</sup>
$\phi \cdots H-CN$ (ss; $C_1$ )	2,77	2,56	2,60		
Compostos	DFT/B3LYP 6-311++G(d,p)	DFT/PBE1PBE 6-311++G(d,p)	MP2 6-311++G(d,p)	HF 3-21G(d)	Experimental
$\phi \cdots H-NH_2$ (cs; $C_{3v}$ )	2,91	2,83	2,85	3,65 <sup>b</sup>	
$\phi \cdots H-NH_2$ (ss; $C_1$ )	3,39	3,22	3,33	3,70 <sup>b</sup>	
Compostos	DFT/B3LYP 6-311++G(d,p)	DFT/PBE1PBE 6-311++G(d,p)	MP2 6-311++G(d,p)	MP2 aug-cc-6-311 6-31++G(d,p)	Experimental
$\phi \cdots H-CH_3$ (cs; $C_{3v}$ )	3,15	2,92	2,83	2,47 <sup>g</sup>	
$\phi \cdots H-CH_3$ (ss; $C_s$ )	3,35	3,28	3,12	2,55 <sup>g</sup>	
Compostos	DFT/B3LYP 6-311++G(d,p)	DFT/PBE1PBE 6-311++G(d,p)	MP2 6-311++G(d,p)	MP2 aug-cc-6-311 6-31++G(d,p)	Experimental
$\phi \cdots H-C_2H_5$ (cs; $C_{3v}$ )	3,29	3,23	3,09		
$\phi \cdots H-C_2H_5$ (ss; $C_1$ )	3,31	3,29	3,14	2,45 <sup>g</sup>	

<sup>a</sup> Ref<sup>[139-126]</sup>; <sup>b</sup> Ref<sup>[126]</sup>; <sup>c</sup> Ref<sup>[127]</sup>; <sup>d</sup> Ref<sup>[128]</sup>; <sup>e</sup> Ref<sup>[140]</sup>; <sup>f</sup> Ref<sup>[132]</sup>; <sup>g</sup> Ref<sup>[141]</sup>

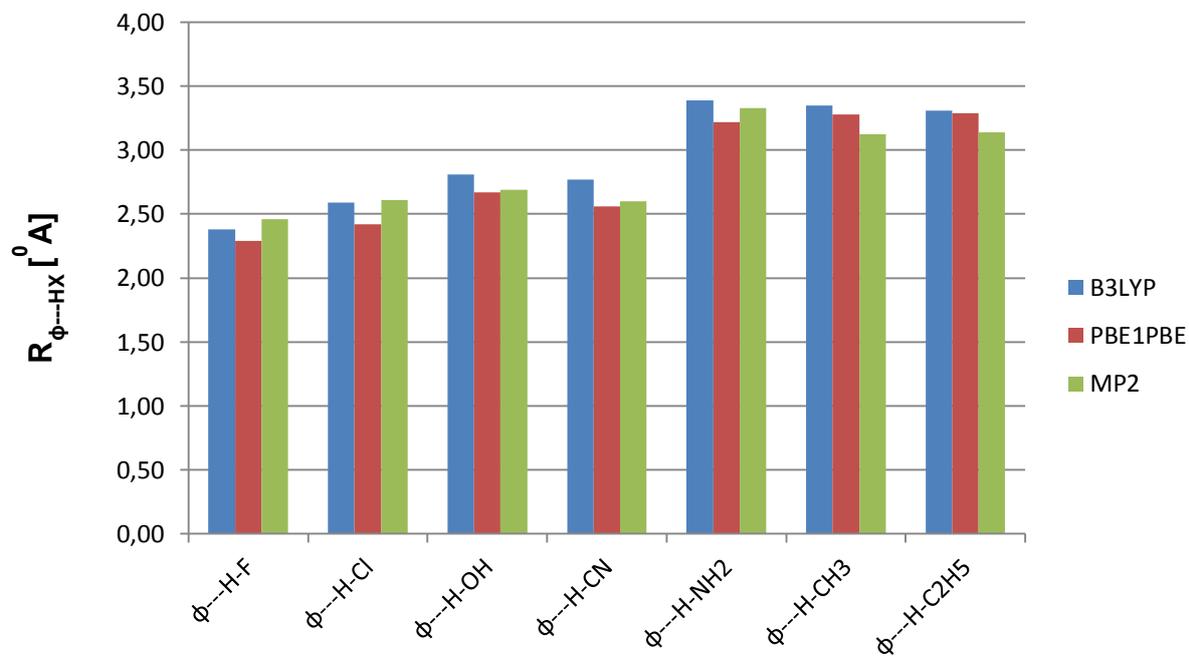
Analisando os resultados realizados neste trabalho, apresentados na tabela 5.1.3, referentes aos valores do comprimento de ligação de hidrogênio,  $R_{\phi \cdots HX}$  convergido em fase gasosa, mostraram uma excelente concordância com os resultados experimentais disponíveis, bem como, com os resultados teóricos obtidos em outros trabalhos, citados na tabela acima, que foram realizados por estudiosos da área.

Com a finalidade de uma melhor visualização dos dados da Tabela 5.1.3, foram construídos os gráficos de barras 5.1.3 (a) e (b), para os valores de comprimento de ligação de hidrogênio (cs=com simetria e ss=sem simetria), convergido em fase gasosa, empregando os cálculos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p), com a correção do BSSE e do ZPVE.

**Figura 5.1.3.** Gráficos de barras mostrando as tendências dos valores de comprimento de ligação de hidrogênio ((a) cs=com simetria e (b) ss=sem simetria), convergido em fase gasosa, empregando cálculos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p), com a correção do BSSE e do ZPVE.



(a)



(b)

Conforme pode ser visualizado a partir dos gráficos de barras da Figura 5.1.3 (a) e (b), com e sem simetria, respectivamente, os três níveis de cálculo se mostram aproximados para cada tipo de espécie HX, sendo X= (-F, -Cl, -OH e -CN), seguindo a mesma tendência, menor distância da ligação de hidrogênio;  $\phi \cdots \text{H-F} < \phi \cdots \text{H-Cl} < \phi \cdots \text{HCN} < \phi \cdots \text{H-OH}$ , no que se refere à fixação ou não da simetria.

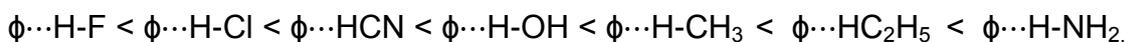
Entretanto, quando X= (-NH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub> e H-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), os valores, nos três níveis de cálculo se mostram um pouco mais diferentes, e acontece uma inversão na tendência, no que se refere à fixação ou não da simetria.

Desse modo podemos concluir que no geral, a sequência em relação à ligação de hidrogênio, independente do nível de cálculo realizado neste trabalho;

- Com simetria a sequência é a seguinte:



- Sem simetria a sequência é a seguinte:



## 5.2 - Propriedades Energéticas

Ao se fazer uma avaliação teórica da energia de ligação de hidrogênio o complexo de hidrogênio, R---HX, e as sub-unidades R e HX são, normalmente, descritos pelo mesmo conjunto de base. Os valores de energia de ligação de hidrogênio,  $\Delta E$ , são determinados de acordo com a equação 5.2.1:

$$\Delta E = E_{\text{Complexo de Hidrogênio}} - \sum E_{\text{Monômeros}} \quad (5.2.1)$$

Neste caso, o complexo de hidrogênio é descrito por um conjunto de base formado pela superposição das funções de base das moléculas individuais. Isto dá origem a um problema de inconsistência nos cálculos, e foi apontado pela primeira vez em 1968, por Kestner<sup>[142]</sup>, onde ele se expressava da seguinte forma:

*“O conjunto de base utilizado para descrever o complexo R---HX é formado pela superposição dos conjuntos de base de R e HX. Assim sendo, a energia do complexo torna-se mais negativa do que deveria, fornecendo uma maior energia de estabilização para o complexo de hidrogênio”.*

Esse erro introduzido no cálculo da energia de ligação de hidrogênio foi denominado de Erro de Superposição do Conjunto de Base (BSSE). Na fundamentação teórica, comentamos a importância de realizar a correção do erro de superposição do conjunto de base, BSSE, é usual utilizar o método da counterpoise introduzido por Boys e Bernardi<sup>[143]</sup>.

O erro de superposição do conjunto de base, BSSE, é calculado como a diferença entre a energia de ligação de hidrogênio,  $\Delta E$ , e a energia de ligação de hidrogênio corrigida,  $\Delta E^{\text{corrigida}}$ , de acordo com a expressão dada pela equação (5.2.2),

$$\text{BSSE} = \Delta E - \Delta E^{\text{Corrigida}} \quad (5.2.2)$$

Para obter a energia corrigida,  $\Delta E^{\text{Corrigida}}$ , ainda é necessário acrescentar mais uma correção no valor da energia da ligação de hidrogênio, a correção da energia vibracional do ponto zero, ZPVE, 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 5.2.3.

$$\Delta ZPVE = ZPVE_{\text{Complexo de Hidrogênio}} - (\sum ZPVE_{\text{Monômeros}}) \quad (5.2.3)$$

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.

Portanto, a obtenção da energia de complexação de hidrogênio corrigida é dada pela equação 5.2.4:

$$\Delta E^{\text{Corrigida}} = |\Delta E| - (\Delta ZPVE + BSSE) \quad (5.2.4)$$

Nas Tabelas 5.1.4 e 5.1.5 são apresentados os valores da energia intermolecular,  $\Delta E$ , com e sem a correção do BSSE, do ZPVE e da energia corrigida  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , (com e sem fixação de simetria), convergida em fase gasosa, realizados neste trabalho bem como alguns resultados experimentais com as letras em (cores vermelhas) disponíveis na literatura, bem como resultados teóricos disponíveis na literatura, citados neste trabalho, sendo que estes valores estão com as letras em (cores azuis), empregando os cálculos, (MP2/6-31G(d), MP2/6-311++G(d,p) e MP2/aug-cc-PVTZ), mais uma vez iremos olhar de outra perspectiva os resultados obtidos neste trabalho, como outros estudos realizados por estudiosos desta área de conhecimento.

Para melhor entendimento da Tabela abaixo, será representado desse modo os cálculos empregados;

- MP2/6-31+G(d)\* = **MP2\***
- MP2/6-311++G(d,p)\*\* = **MP2\*\***
- MP2/aug-cc-PVTZ\*\*\* = **MP2\*\*\***

**Tabela 5.1.4.** Valores da energia intermolecular dos complexos de hidrogênio (cs=com simetria) convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) , DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).

Complexos	Métodos	$\Delta E$ (SEM BSSE)	BSSE	$\Delta E$ (COM BSSE)	$\Delta ZPVE$	$\Delta E^{Corr}$
$\phi---H-F$	B3LYP	13,41	2,13	11,28	2,56	8,72
	PBE1PBE	17,47	2,52	14,95	2,60	12,35
	MP2	21,93	8,28	13,65	3,23	10,42
	MP2*	---	---	---	---	10,78 <sup>a</sup>
	MP2**	---	---	---	---	10,87 <sup>a</sup>
$\phi---H-Cl$	B3LYP	8,91	1,98	6,93	2,21	4,72
	PBE1PBE	14,02	2,40	11,62	1,72	9,90
	MP2	23,29	9,45	13,84	3,89	9,95
	MP2*	---	---	---	---	12,54 <sup>a</sup>
	MP2*	---	---	---	---	14,34 <sup>a</sup>
$\phi---H-OH$	B3LYP	9,28	2,08	7,20	3,22	3,98
	PBE1PBE	12,33	2,59	9,74	2,82	6,92
	MP2	17,47	6,76	10,71	3,23	7,48
$\phi---H-CN$	B3LYP	10,43	0,89	9,54	1,73	7,81
	PBE1PBE	15,21	1,30	13,91	1,98	11,93
	MP2	24,86	9,04	15,82	2,00	13,82
	MP2*	---	---	---	---	13,38 <sup>b</sup>
$\phi---H-NH_2$	B3LYP	3,44	0,51	2,93	0,75	2,18
	PBE1PBE	6,42	1,21	5,21	1,44	3,77
	MP2	10,76	5,68	5,08	1,55	3,53
$\phi---H-CH_3$	B3LYP	6,19	1,16	5,03	1,52	3,51
	PBE1PBE	7,63	1,75	5,88	1,58	4,30
	MP2	12,71	5,24	7,47	2,19	5,28
	MP2***	---	---	---	---	5,85 <sup>c</sup>
$\phi---H-C_2H_5$	B3LYP	6,12	1,36	4,76	1,41	3,35
	PBE1PBE	8,49	0,45	8,04	1,60	6,44
	MP2	13,63	5,49	8,14	2,07	6,07

\* Valores de  $\Delta E$ , BSSE, ZPVE e  $\Delta E^{Corr}$  em  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

\*\* Valores de  $\Delta E$  em módulo.

<sup>a</sup>Ref<sup>[127]</sup> ; <sup>b</sup>Ref<sup>[144]</sup> ; <sup>c</sup>Ref<sup>[145]</sup>.

**Tabela 5.1.5.** Valores da energia intermolecular dos complexos de hidrogênio (ss=sem simetria), convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).

Complexos	Métodos	$\Delta E$ (SEM BSSE)	BSSE	$\Delta E$ (COM BSSE)	$\Delta ZPVE$	$\Delta E^{Corr}$
$\phi \cdots H-F$	B3LYP	15,91	2,49	13,42	4,47	8,95
	PBE1PBE	19,95	2,63	17,32	4,51	12,81
	MP2	30,24	7,60	22,64	11,15	11,49
	MP2**	---	---	---	---	11,79 <sup>a</sup>
$\phi \cdots H-Cl$	B3LYP	10,77	2,11	8,66	3,02	5,64
	PBE1PBE	16,35	2,95	13,4	2,98	10,42
	MP2	25,31	7,47	17,84	9,33	8,51
$\phi \cdots H-OH$	B3LYP	9,65	1,67	7,98	3,47	4,51
	PBE1PBE	14,68	2,23	12,45	3,33	9,12
	MP2	22,13	6,75	15,38	7,29	8,09
	MP2*	---	---	---	---	7,44 <sup>b</sup>
$\phi \cdots H-CN$	B3LYP	13,43	1,90	11,53	1,80	9,73
	PBE1PBE	17,33	1,33	16,00	2,06	13,94
	MP2	33,58	7,84	25,74	9,86	15,88
$\phi \cdots H-NH_2$	B3LYP	3,86	0,82	4,68	2,13	2,51
	PBE1PBE	7,54	1,22	6,32	2,33	3,99
	MP2	15,34	2,60	12,74	7,98	4,76
$\phi \cdots H-CH_3$	B3LYP	6,58	1,73	4,85	2,42	2,43
	PBE1PBE	9,28	1,49	7,79	2,36	5,43
	MP2	15,45	3,29	12,16	6,64	5,52
$\phi \cdots H-C_2H_5$	B3LYP	7,97	1,21	6,76	3,02	3,74
	PBE1PBE	9,75	1,51	8,24	1,50	6,74
	MP2	16,39	4,21	12,18	5,28	6,90
	MP2***	---	---	---	---	7,4 <sup>c</sup>

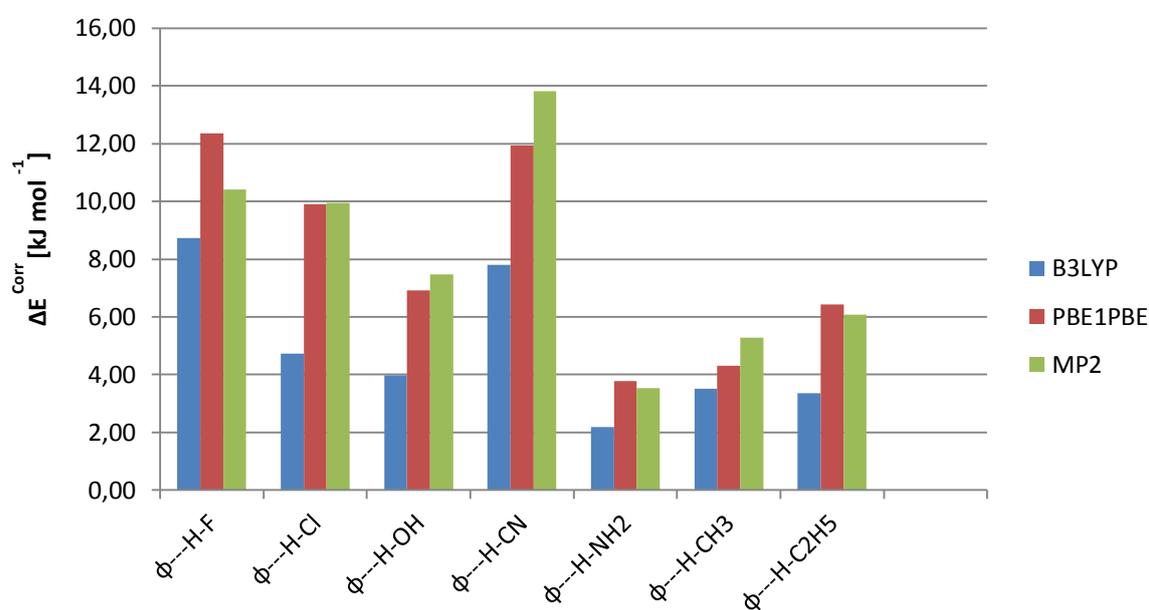
\* Valores de  $\Delta E$ , BSSE,  $\Delta ZPVE$  e  $\Delta E^{Corr}$  em  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

\*\* Valores de  $\Delta E$  em módulo.

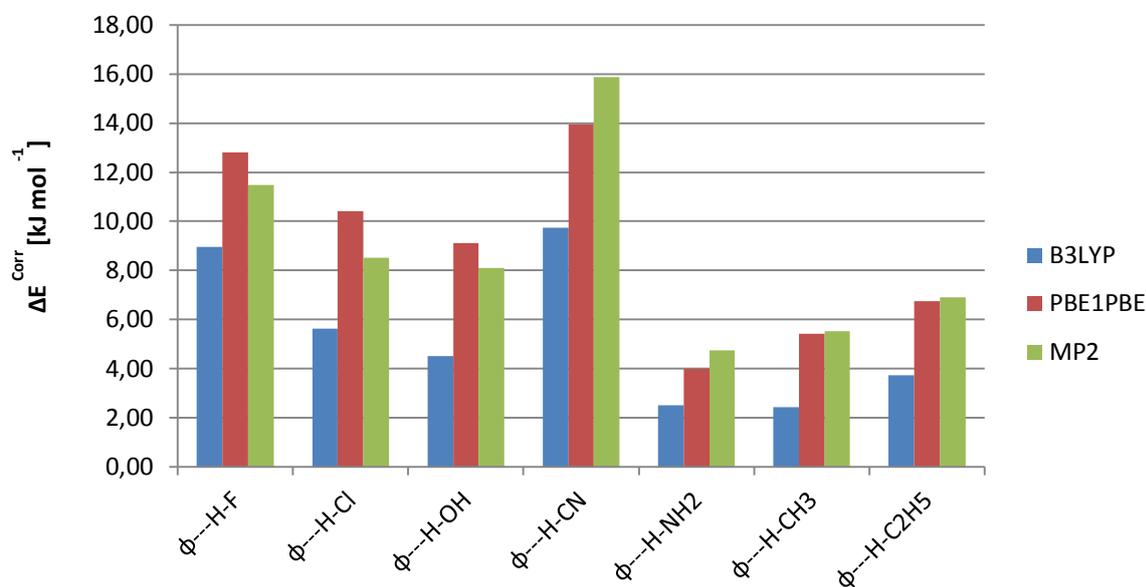
<sup>a</sup>Ref<sup>[127]</sup>; <sup>b</sup>Ref<sup>[130]</sup>; <sup>c</sup>Ref<sup>[141]</sup>.

Com a finalidade de uma melhor visualização dos dados das Tabelas 5.1.4. e 5.1.5., será mostrado os gráficos de barras 5.1.4 e 5.1.5., para os valores da energia intermolecular dos complexos de hidrogênio (cs=com simetria e ss=sem simetria) convergido em fase gasosa.

**Figura 5.1.4** Gráfico de barras dos valores da energia de ligação intermolecular dos complexos de hidrogênio (cs=com simetria), em fase gasosa.



**Figura 5.1.5.** Gráfico de barras dos valores da energia de ligação intermolecular dos complexos de hidrogênio (ss=sem simetria), em fase gasosa.



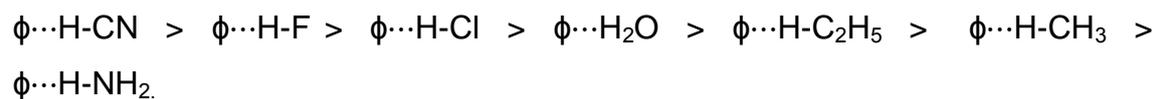
Analisando os resultados, realizados neste trabalho, apresentados nas Tabelas 5.1.4 e 5.1.5., verificamos que os valores da energia intermolecular dos complexos de hidrogênio (cs=com simetria e ss=sem simetria) convergida em fase gasosa, mostraram uma boa correlação com os resultados obtidos em outros trabalhos, conforme foi citado nas Tabelas.

Analisando as Tabelas 5.1.4. e 5.1.5., podemos concluir também que os três métodos estudados neste trabalho empregando os cálculos, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p), com a correção do BSSE e do ZPVE, evidenciaram uma mesma tendência em relação a ordem da energia de ligação intermolecular dos complexos de hidrogênio (cs=com simetria e ss=sem simetria), em fase gasosa.

A partir dos valores da energia da ligação de hidrogênio corrigida,  $\Delta E^{\text{corr}}$ , mostrado nos gráficos de barras 5.1.4 e 5.1.5., pode-se constatar que os cálculos MP2 e PBE1PBE, forneceram, em geral, os maiores valores para a energia de estabilização dos complexos de hidrogênio, sendo também que o

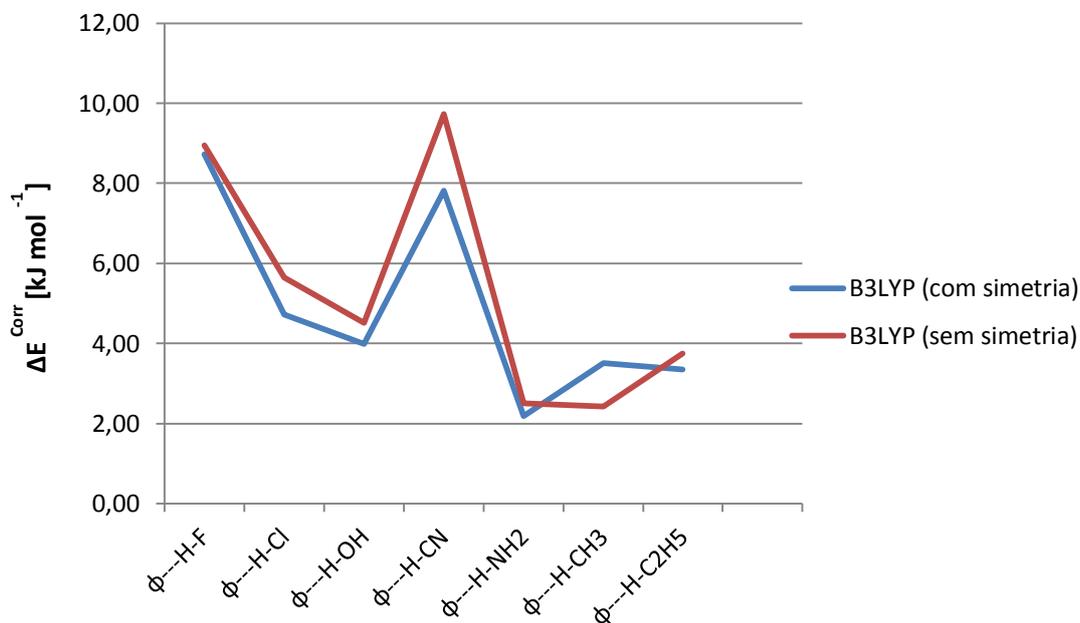
cálculo, MP2, foi o que apresentou os maiores valores para as correções da energia vibracional do ponto zero, ZPVE, e do erro de superposição do conjunto de base, BSSE.

Em geral, os melhores doadores de próton para a formação dos complexos de hidrogênio (cs=com simetria e ss=sem simetria), é a seguinte;

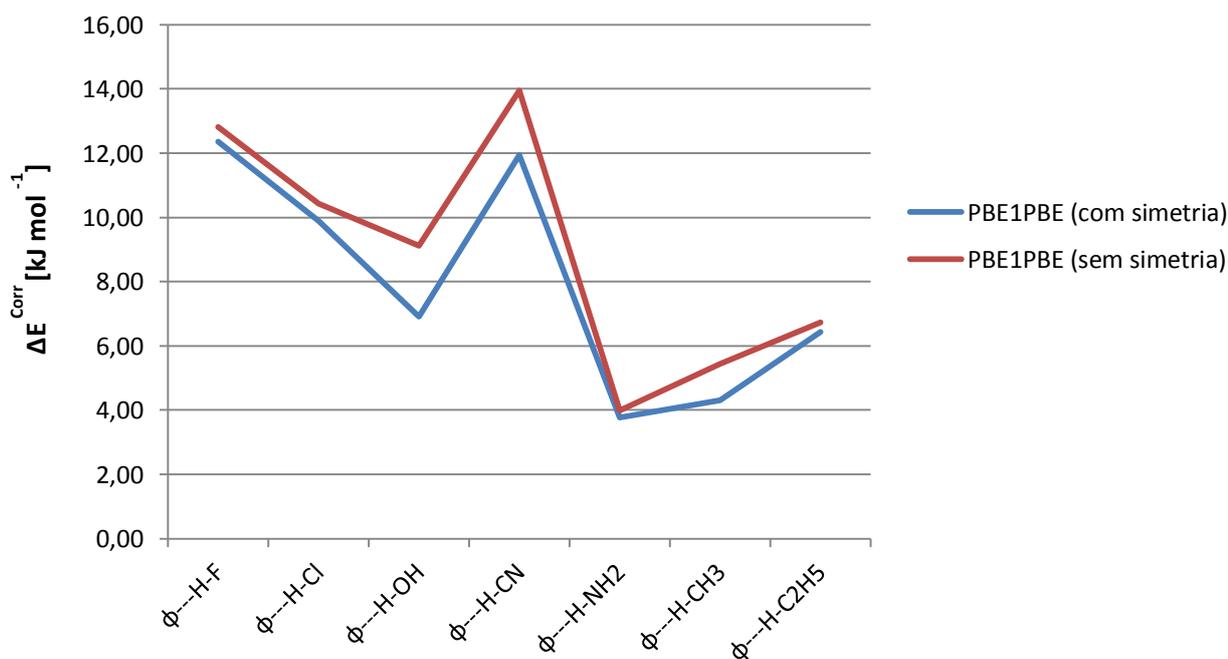


A seguir serão apresentados os gráficos de linhas, referentes os valores da energia da ligação de hidrogênio corrigida,  $\Delta E^{\text{corr}}$ , no mesmo nível de cálculos, levando em consideração com simetria e sem simetria dos complexos formados.

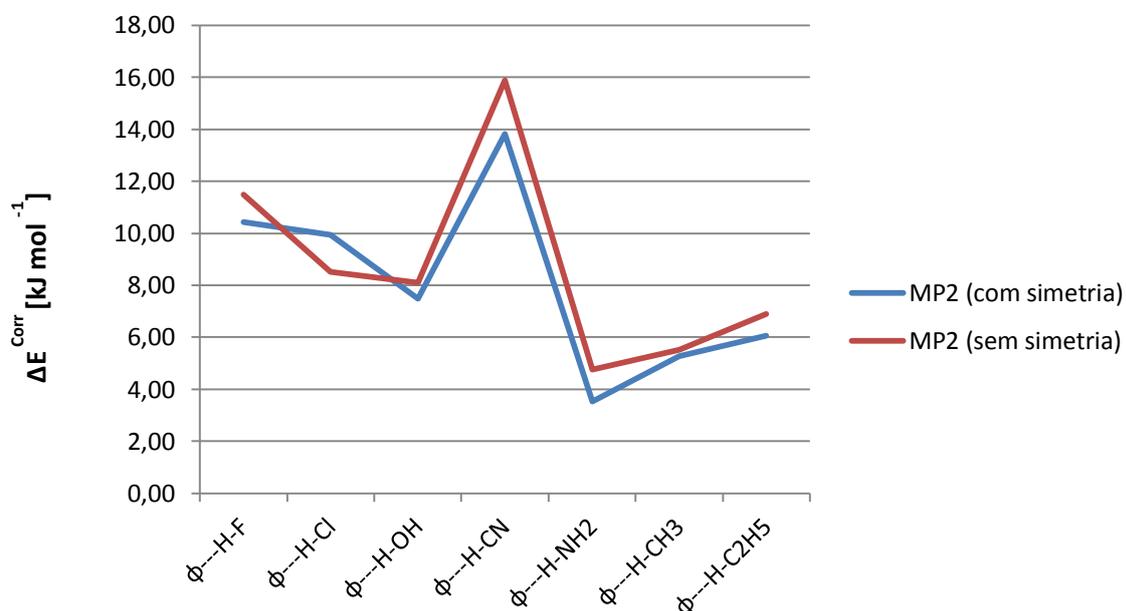
**Figura 5.1.6.** Gráfico de linhas ilustrando a tendência dos valores de energia intermolecular dos complexos de hidrogênio (cs=com simetria e ss=sem simetria), convergida em fase gasosa, empregando cálculos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), com a correção do BSSE e do ZPVE.



**Figura 5.1.7.** Gráfico de linhas ilustrando a tendência dos valores de energia intermolecular dos complexos de hidrogênio (cs=com simetria e ss=sem simetria), convergida em fase gasosa, empregando cálculos DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p), com a correção do BSSE e do ZPVE.



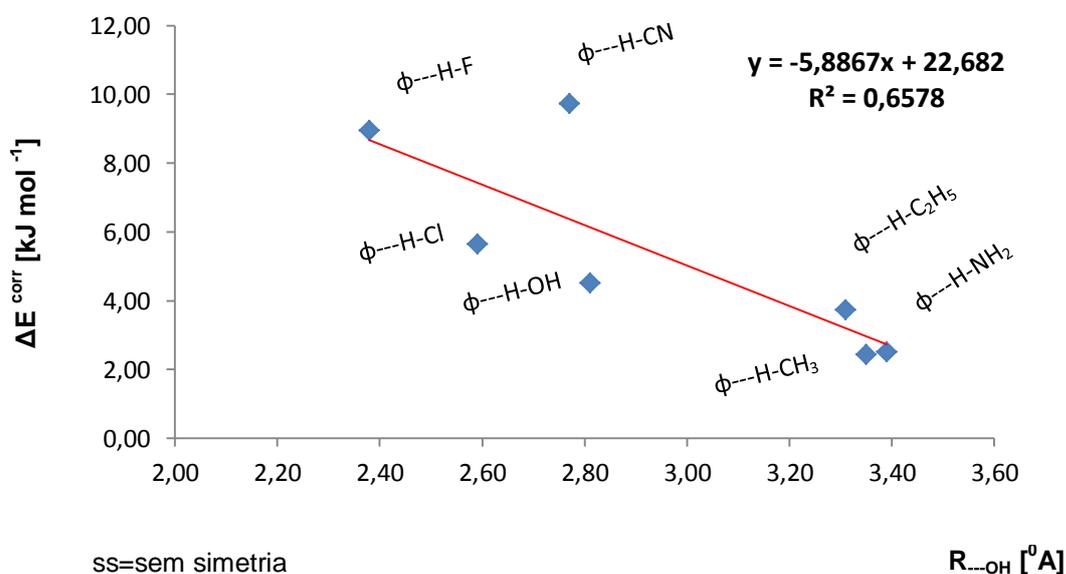
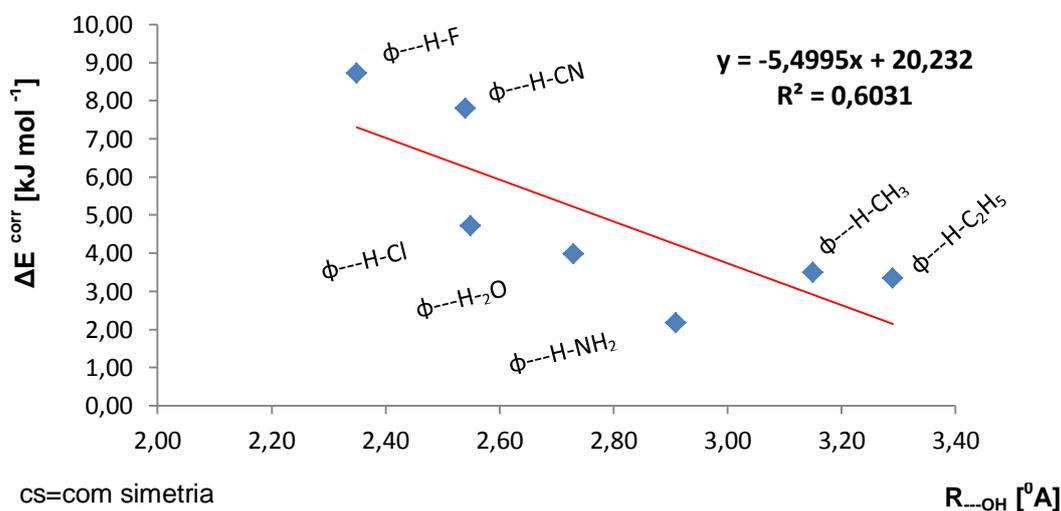
**Figura 5.1.8.** Gráfico de linhas ilustrando a tendência dos valores de energia intermolecular dos complexos de hidrogênio (cs=com simetria e ss=sem simetria), convergida em fase gasosa, empregando cálculos MP2/6-311++G(d,p), com a correção do BSSE e do ZPVE.



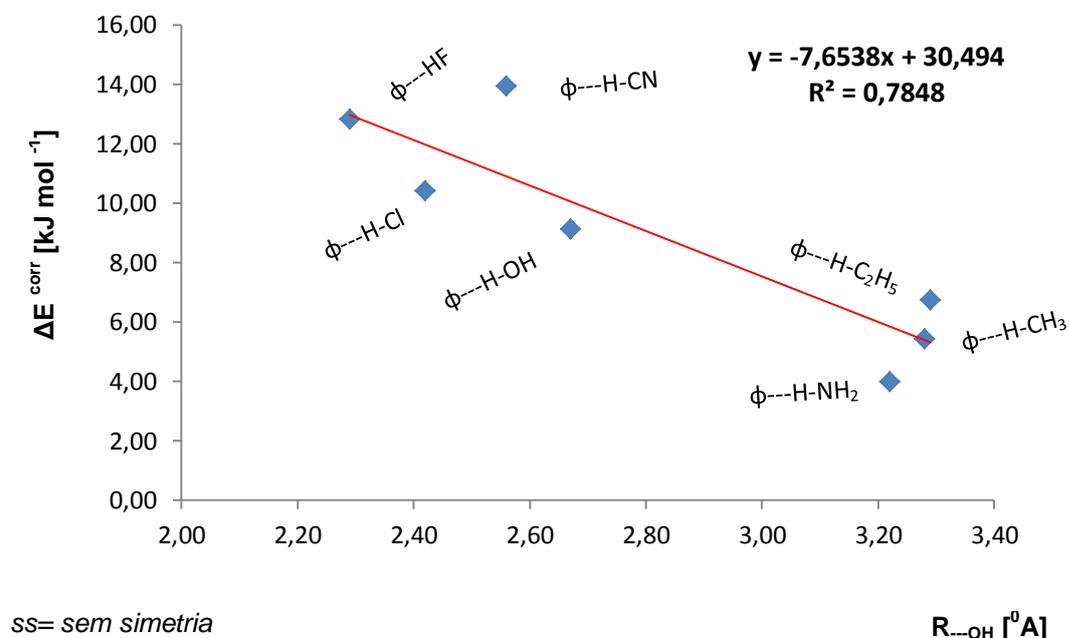
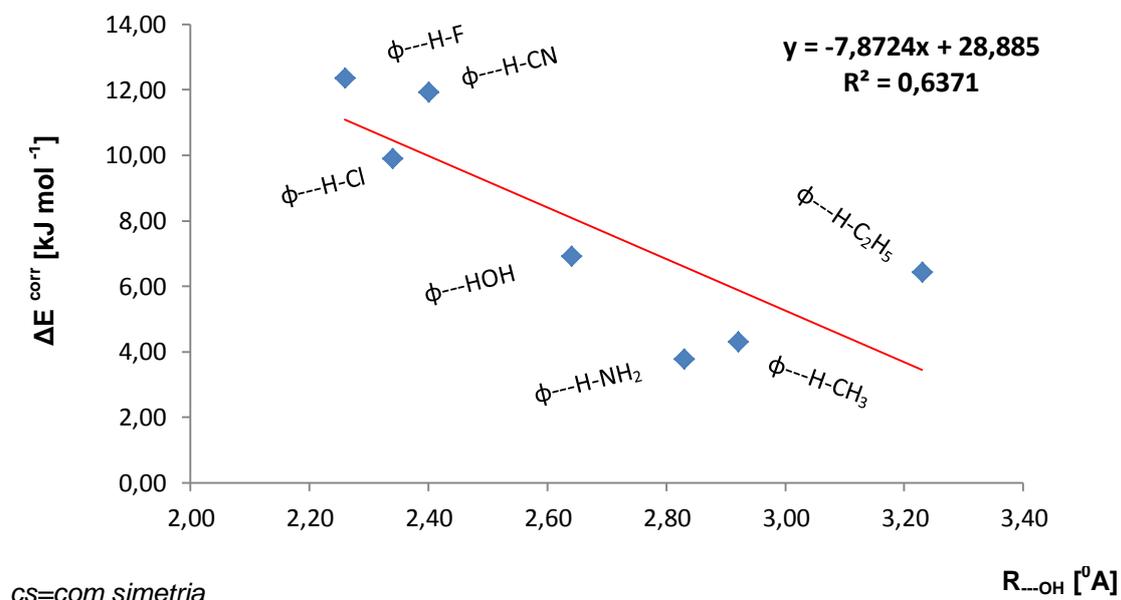
Analisando os valores dos gráficos de linhas 5.1.6, 5.1.7e 5.1.8, para os valores da energia intermolecular dos complexos de hidrogênio convergido em fase gasosa, constatamos que os resultados dos complexos de hidrogênio sem simetria apresentaram no geral, independentes do método de cálculo utilizado, os maiores valores de energia intermolecular, em relação aos complexos de hidrogênio com simetria.

Nas figuras 5.1.9., 5.2.0., e 5.2.1., serão representados os gráficos dos valores da energia de ligação de hidrogênio corrigidos,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , versus os valores do comprimento de ligação intermolecular ( $R_{\text{O}\cdots\text{H}}$ ), (cs=com simetria e ss=sem simetria), convergida em fase gasosa, com os métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).

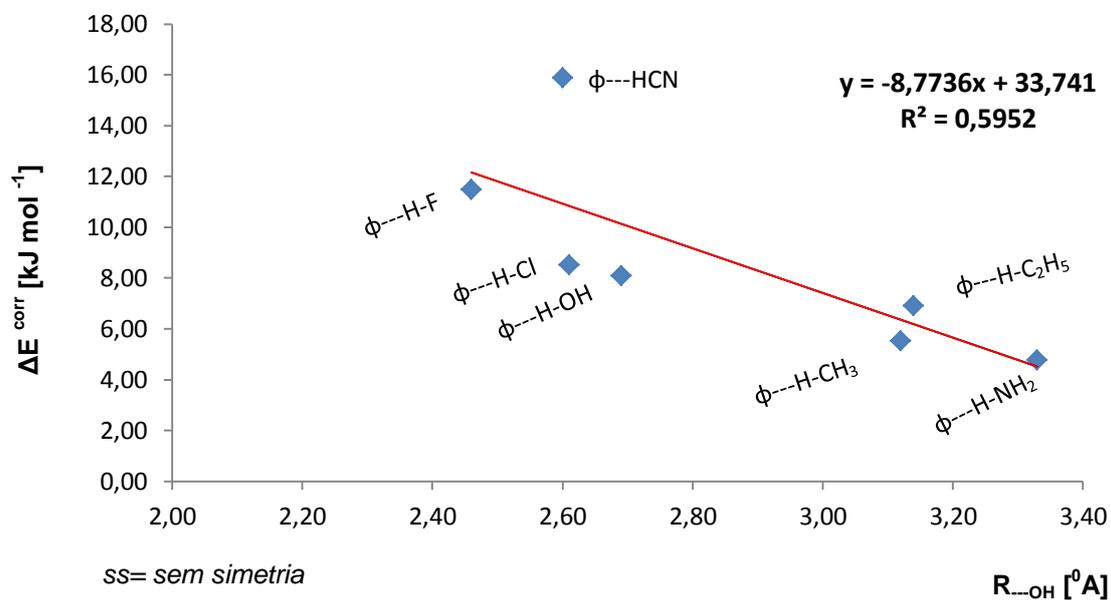
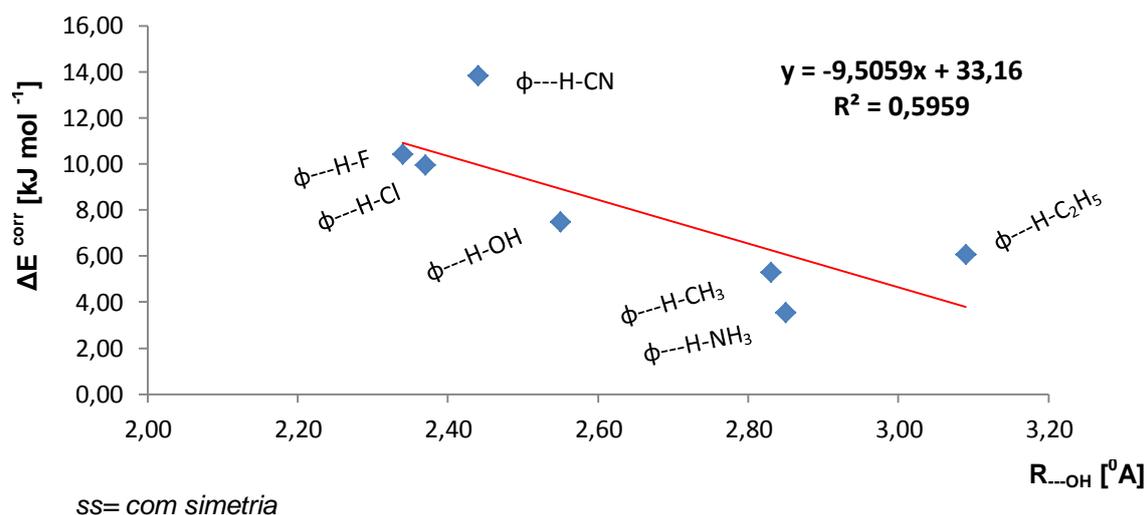
**Figura 5.1.9.** Gráficos dos valores de energia intermolecular,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , versus os valores dos comprimentos de ligação intermolecular ( $R_{\text{O}\cdots\text{H}}$ ) para os complexos de hidrogênio  $\phi\cdots\text{HX}$  (cs=com simetria e ss=sem simetria). Valores DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).



**Figura 5.2.0.** Gráficos dos valores de energia intermolecular,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , versus os valores dos comprimentos de ligação intermolecular ( $R_{\text{O}\cdots\text{H}}$ ) para os complexos de hidrogênio  $\phi\cdots\text{HX}$  (cs=com simetria e ss=sem simetria). Valores DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p).



**Figura 5.2.1.** Gráficos dos valores de energia intermolecular,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , versus os valores dos comprimentos de ligação intermolecular ( $R_{\text{O}\cdots\text{H}}$ ) para os complexos de hidrogênio  $\phi\cdots\text{HX}$  (cs=com simetria e ss=sem simetria). Valores MP2/6-311++G(d,p).



Analisando os resultados dos gráficos 5.1.9., 5.2.0 e 5.2.1, podemos perceber que, os valores de energia de ligação de hidrogênio corrigidos,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , versus os valores dos comprimentos de ligação intermolecular ( $R_{\text{O}\cdots\text{H}}$ ), (cs=com simetria e ss=sem simetria), apresentaram uma correlação linear moderada a forte, nos três métodos empregados DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).

Comparando os métodos empregados neste estudo, foi observado que as melhores correlações,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , versus os valores dos comprimentos de ligação intermolecular ( $R_{\text{O}\cdots\text{H}}$ ), (cs=com simetria e ss=sem simetria), se deram na seguinte ordem;

Com simetria;

- DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) > DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) > MP2/6-311++G(d,p).

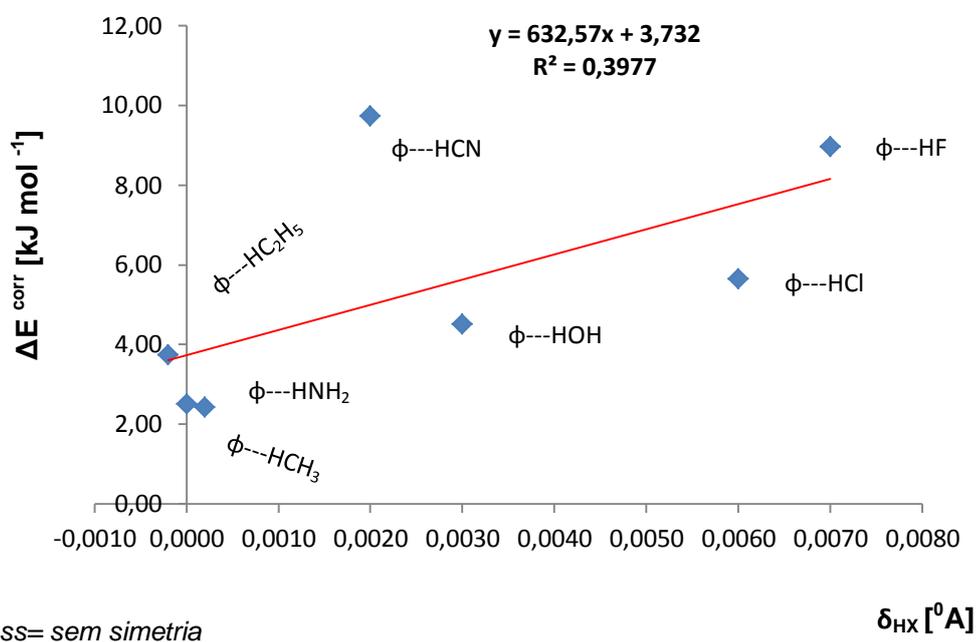
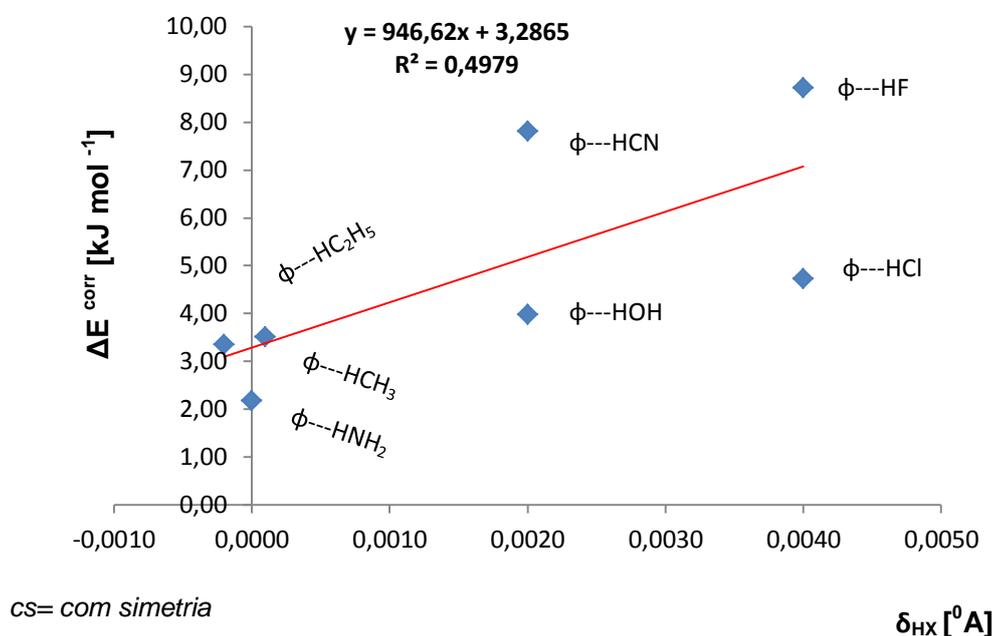
Sem simetria;

- DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) > DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) > MP2/6-311++G(d,p).

Desse modo, podemos concluir, que os valores de energia de ligação de hidrogênio corrigidos,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , versus os valores dos comprimentos de ligação intermolecular ( $R_{\text{O}\cdots\text{H}}$ ), (cs=com simetria e ss=sem simetria), independente do método se comportaram semelhantes, seguindo a mesma tendência.

Nas figuras 5.2.2., a 5.2.4, serão representados os gráficos dos valores da energia de ligação de hidrogênio corrigidos,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , versus os valores do incremento da ligação HX, (cs=com simetria e ss=sem simetria), convergida em fase gasosa, após a formação do complexo de hidrogênio, obtido com os métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).

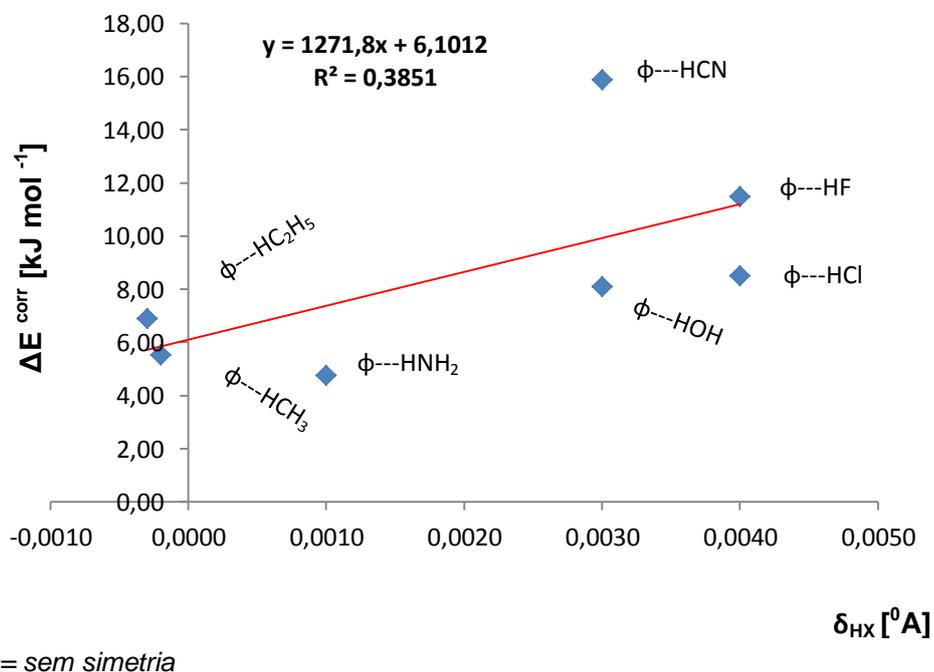
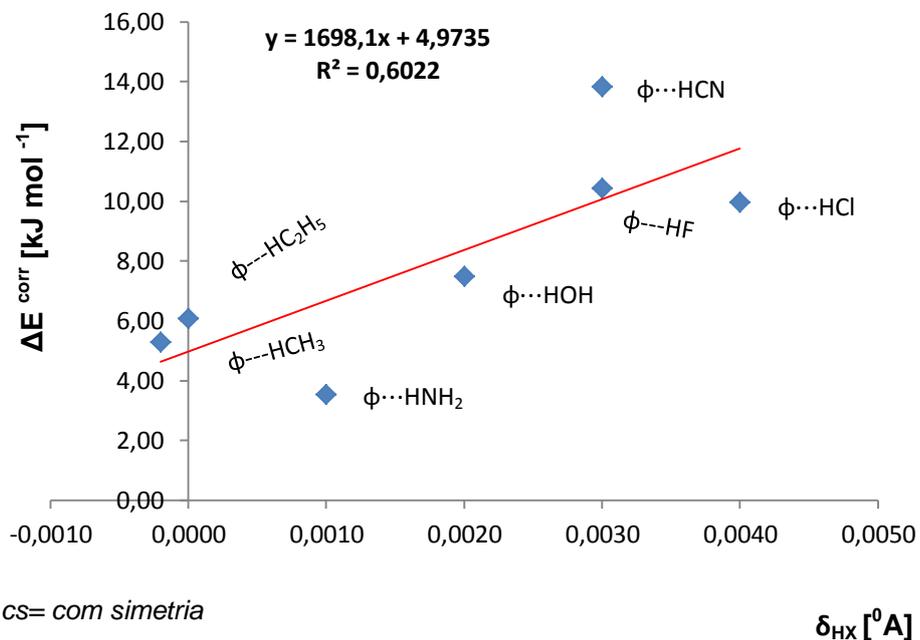
**Figura 5.2.2.** Gráficos de energia intermolecular,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , versus os valores do incremento da ligação HX, (*cs*=com simetria e *ss*=sem simetria), convergida em fase gasosa, com o método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).



\*os valores de incremento no comprimento de ligação HX ( $\phi \cdots \text{HX}$ ) *cs*=com simetria e *ss*=sem simetria são apresentados com quatro casas decimais a fim de identificar diferenças entre os métodos.



**Figura 5.2.4.** Gráficos de energia intermolecular,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , versus os valores do incremento da ligação HX, (*cs*=com simetria e *ss*=sem simetria), convergida em fase gasosa, com o método MP2/6-311++G(d,p).



\*os valores de incremento no comprimento de ligação HX ( $\phi \cdots \text{HX}$ ) *cs*=com simetria e *ss*=sem simetria são apresentados com quatro casas decimais a fim de identificar diferenças entre os métodos.

Analisando os resultados dos gráficos 5.2.2., 5.2.3. e 5.2.4., podemos perceber que, os valores de energia de ligação de hidrogênio corrigidos,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , versus os valores do incremento da ligação HX, (cs=com simetria e ss=sem simetria), convergida em fase gasosa, apresentaram uma correlação linear moderada, nos três métodos empregados DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).

Comparando os métodos empregados neste estudo, foi observado que as melhores correlações,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , versus os valores do incremento da ligação HX, (cs=com simetria e ss=sem simetria), se deram na seguinte ordem;

Com simetria;

- DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) > MP2/6-311++G(d,p) > DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

Sem simetria;

- DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) > DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) > MP2/6-311++G(d,p).

Desse modo, podemos concluir, que os valores de energia de ligação de hidrogênio corrigidos,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , versus os valores do incremento da ligação HX, (cs=com simetria e ss=sem simetria), independente do método se comportaram semelhantes, onde no geral tivemos, a seguinte sequência;

- $\phi^{\text{H}}\text{HCN}$  -  $\phi^{\text{H}}\text{HF}$  -  $\phi^{\text{H}}\text{HCl}$  -  $\phi^{\text{H}}\text{HOH}$ .

Nas Tabelas 5.1.6, 5.1.7 e 5.1.8 são mostrados os valores do incremento no momento de dipolo,  $\Delta\mu$ , das transferências de cargas intermolecular  $\Delta Q^{\text{Mulliken}}$  e  $\Delta Q^{\text{NBO}}$  para o átomo de hidrogênio em HX, antes e após a formação dos complexos ( $\phi \cdots \text{HX}$ ), (cs=com simetria e ss=sem simetria).

Na formação do complexo de hidrogênio  $\phi \cdots \text{HX}$  ocorre o fenômeno da transferência de carga intermolecular onde, a molécula receptora de próton, com elevada densidade eletrônica,  $R=\phi$ , transfere parte de sua densidade eletrônica para a molécula doadora de próton, HX, que apresenta o átomo de hidrogênio deficiente em elétrons. Esta migração de carga é responsável pela variação da polaridade da espécie HX, com conseqüente incremento nos valores de  $\Delta Q^{\text{Mulliken}}$ ,  $\Delta Q^{\text{NBO}}$  e no momento de dipolo das espécies HX.

**Tabela 5.1.6.** Valores DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) para o incremento no momento de dipolo,  $\Delta\mu$ , para as transferências de cargas intermolecular  $\Delta Q^{\text{Mulliken}}$  e  $\Delta Q^{\text{NBO}}$  no átomo de hidrogênio em HX ( $q_{\text{H}_{\text{monômero}}}$  e  $q_{\text{H}_{\text{complexo}}}$ ), antes e após a formação dos complexos  $\phi \cdots \text{HX}$ , (cs=com simetria e ss=sem simetria).

Modelo de Partição de Cargas		DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)	DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)
		cs= Com simetria	ss= Sem simetria
$\phi \cdots \text{H-F}$	$\Delta\mu$	0,489	0,728
	$\Delta Q^{\text{Mulliken}}$	-0,032	0,013
	$\Delta Q^{\text{NBO}}$	0,019	0,021
$\phi \cdots \text{H-Cl}$	$\Delta\mu$	0,439	0,586
	$\Delta Q^{\text{Mulliken}}$	-0,012	0,022
	$\Delta Q^{\text{NBO}}$	0,014	0,013
$\phi \cdots \text{H-OH}$	$\Delta\mu$	0,396	0,282
	$\Delta Q^{\text{Mulliken}}$	0,009	0,040
	$\Delta Q^{\text{NBO}}$	0,004	0,013
$\phi \cdots \text{H-CN}$	$\Delta\mu$	0,721	0,712
	$\Delta Q^{\text{Mulliken}}$	-0,002	-0,001
	$\Delta Q^{\text{NBO}}$	0,007	-0,014
$\phi \cdots \text{H-NH}_2$	$\Delta\mu$	0,199	0,048
	$\Delta Q^{\text{Mulliken}}$	0,008	0,013
	$\Delta Q^{\text{NBO}}$	0,000	0,008
$\phi \cdots \text{H-CH}_3$	$\Delta\mu$	0,032	0,026
	$\Delta Q^{\text{Mulliken}}$	0,002	0,002
	$\Delta Q^{\text{NBO}}$	0,005	0,011
$\phi \cdots \text{H-C}_2\text{H}_5$	$\Delta\mu$	0,029	0,033
	$\Delta Q^{\text{Mulliken}}$	-0,003	-0,003
	$\Delta Q^{\text{NBO}}$	0,000	-0,004

\*  $\Delta\mu$  em Debye ;  $\Delta Q^{\text{Mull}}$  e  $\Delta Q^{\text{NBO}}$  em unidades eletrônicas(e).

**Tabela 5.1.7.** Valores DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) do incremento no momento de dipolo,  $\Delta\mu$ , das transferências de cargas intermolecular  $\Delta Q^{\text{Mulliken}}$  e  $\Delta Q^{\text{NBO}}$  da carga no átomo de hidrogênio em HX,  $q_{\text{H}_{\text{monômero}}}$  e  $q_{\text{H}_{\text{complexo}}}$ , antes e após a formação dos complexos  $\phi \cdots \text{HX}$ , (cs=com simetria e ss=sem simetria).

Modelo de Partição de Cargas		DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p)	DFT/PBE1PBE/6-11++G(d,p)
		cs= Com simetria	ss= Sem simetria
$\phi \cdots \text{H-F}$	$\Delta\mu$	0,506	0,705
	$\Delta Q^{\text{Mulliken}}$	-0,047	0,000
	$\Delta Q^{\text{NBO}}$	0,022	0,022
$\phi \cdots \text{H-Cl}$	$\Delta\mu$	0,497	0,588
	$\Delta Q^{\text{Mulliken}}$	-0,029	0,003
	$\Delta Q^{\text{NBO}}$	0,015	0,014
$\phi \cdots \text{H-OH}$	$\Delta\mu$	0,408	0,332
	$\Delta Q^{\text{Mulliken}}$	0,010	0,026
	$\Delta Q^{\text{NBO}}$	0,003	0,012
$\phi \cdots \text{H-CN}$	$\Delta\mu$	0,812	0,781
	$\Delta Q^{\text{Mulliken}}$	-0,022	-0,011
	$\Delta Q^{\text{NBO}}$	0,006	-0,019
$\phi \cdots \text{H-NH}_2$	$\Delta\mu$	0,300	0,092
	$\Delta Q^{\text{Mulliken}}$	0,011	0,025
	$\Delta Q^{\text{NBO}}$	0,000	0,008
$\phi \cdots \text{H-CH}_3$	$\Delta\mu$	0,168	0,150
	$\Delta Q^{\text{Mulliken}}$	0,056	0,052
	$\Delta Q^{\text{NBO}}$	0,001	0,012
$\phi \cdots \text{H-C}_2\text{H}_5$	$\Delta\mu$	0,031	0,181
	$\Delta Q^{\text{Mulliken}}$	-0,003	0,026
	$\Delta Q^{\text{NBO}}$	0,000	0,009

\*  $\Delta\mu$  em Debye ;  $\Delta Q^{\text{Mull}}$  e  $\Delta Q^{\text{NBO}}$  em unidades eletrônicas(e).

**Tabela 5.1.8.** Valores MP2/6-311++G(d,p) do incremento no momento de dipolo,  $\Delta\mu$ , das transferências de cargas intermolecular  $\Delta Q^{\text{Mulliken}}$  e  $\Delta Q^{\text{NBO}}$  da carga no átomo de hidrogênio em HX,  $q_{\text{H}_{\text{monômero}}}$  e  $q_{\text{H}_{\text{complexo}}}$ , antes e após a formação dos complexos  $\phi \cdots \text{HX}$ , (cs=com simetria e ss=sem simetria).

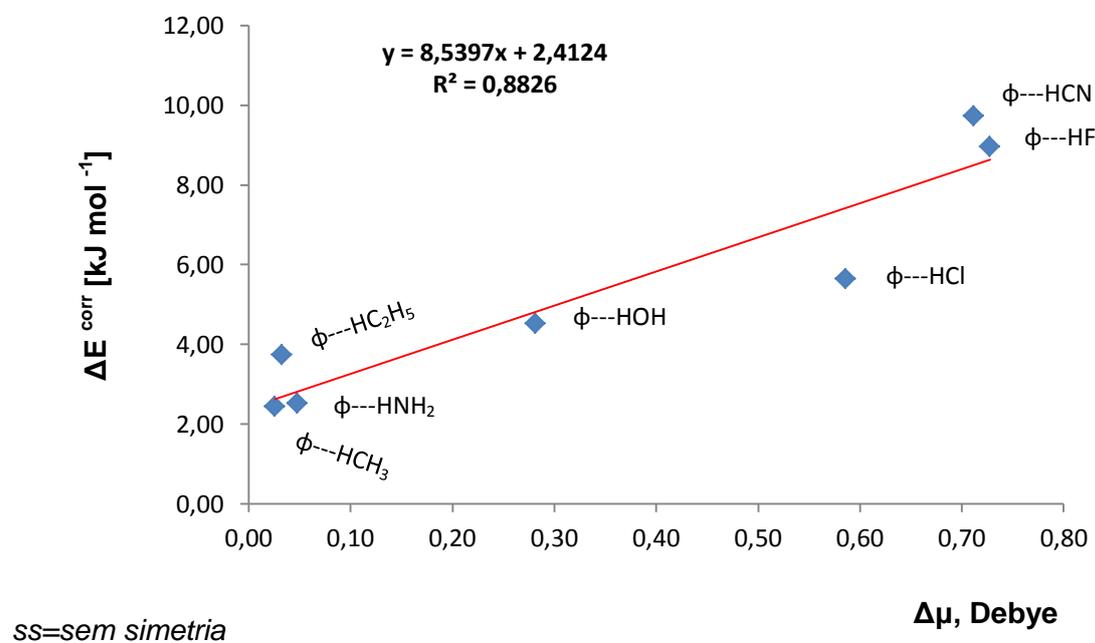
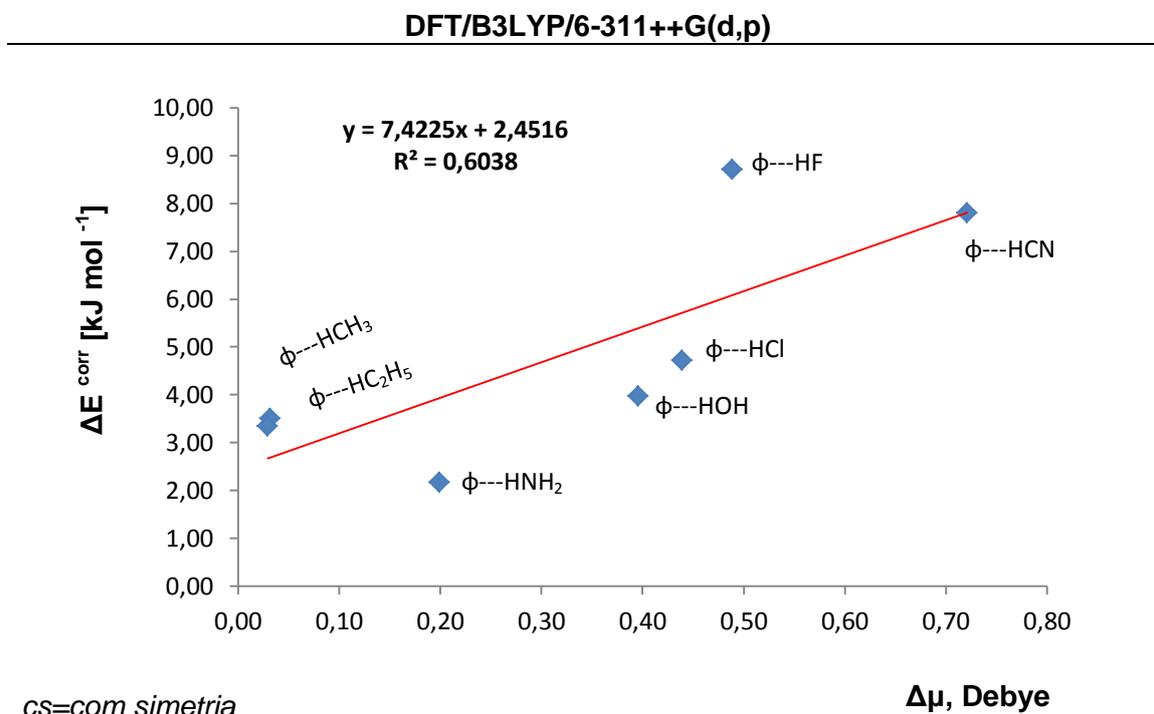
Modelo de Partição de Cargas		MP2/6-311++G(d,p)	MP2/6-311++G(d,p)
		cs= Com simetria	ss= Sem simetria
$\phi \cdots \text{H-F}$	$\Delta\mu$	0,487	0,538
	$\Delta Q^{\text{Mulliken}}$	-0,029	-0,040
	$\Delta Q^{\text{NBO}}$	0,024	0,030
$\phi \cdots \text{H-Cl}$	$\Delta\mu$	0,495	0,499
	$\Delta Q^{\text{Mulliken}}$	0,036	0,040
	$\Delta Q^{\text{NBO}}$	0,019	0,018
$\phi \cdots \text{H-OH}$	$\Delta\mu$	0,419	0,314
	$\Delta Q^{\text{Mulliken}}$	0,012	0,016
	$\Delta Q^{\text{NBO}}$	0,000	0,015
$\phi \cdots \text{H-CN}$	$\Delta\mu$	0,835	0,916
	$\Delta Q^{\text{Mulliken}}$	0,055	-0,001
	$\Delta Q^{\text{NBO}}$	0,010	0,000
$\phi \cdots \text{H-NH}_2$	$\Delta\mu$	0,322	0,011
	$\Delta Q^{\text{Mulliken}}$	0,011	0,011
	$\Delta Q^{\text{NBO}}$	-0,001	0,010
$\phi \cdots \text{H-CH}_3$	$\Delta\mu$	0,171	0,170
	$\Delta Q^{\text{Mulliken}}$	0,094	0,068
	$\Delta Q^{\text{NBO}}$	-0,008	0,005
$\phi \cdots \text{H-C}_2\text{H}_5$	$\Delta\mu$	0,032	0,195
	$\Delta Q^{\text{Mulliken}}$	-0,021	0,041
	$\Delta Q^{\text{NBO}}$	-0,016	-0,003

\*  $\Delta\mu$  em Debye ;  $\Delta Q^{\text{Mull}}$  e  $\Delta Q^{\text{NBO}}$  em unidades eletrônicas(e).

A partir das Figuras 5.2.5 a 5.2.7., são representados os gráficos dos valores da energia de ligação de hidrogênio corrigida,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , , *versus* o incremento do momento de dipolo,  $\Delta\mu$ , antes e após a formação dos complexos  $\phi \cdots \text{HX}$ , (cs=com simetria e ss=sem simetria), convergida em fase gasosa.

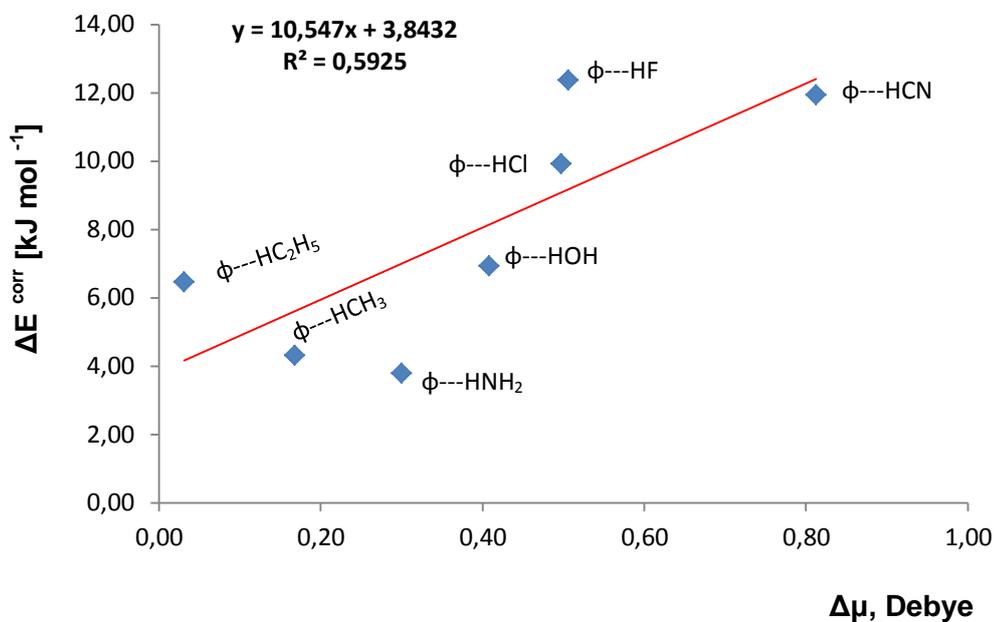
O incremento do momento de dipolo,  $\Delta\mu$ , foi obtido pela diferença do momento de dipolo do complexo de hidrogênio e a soma dos momentos de dipolo das moléculas livres ( $\mu_{\text{complexo}} - \sum \mu_{\text{monômeros}}$ ).

**Figura 5.2.5.** Gráfico de energia intermolecular,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , versus o incremento no momento de dipolo,  $\Delta\mu$ , convergida em fase gasosa, para os complexos  $\phi\cdots\text{HX}$ , (cs=com simetria e ss=sem simetria), pelo método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

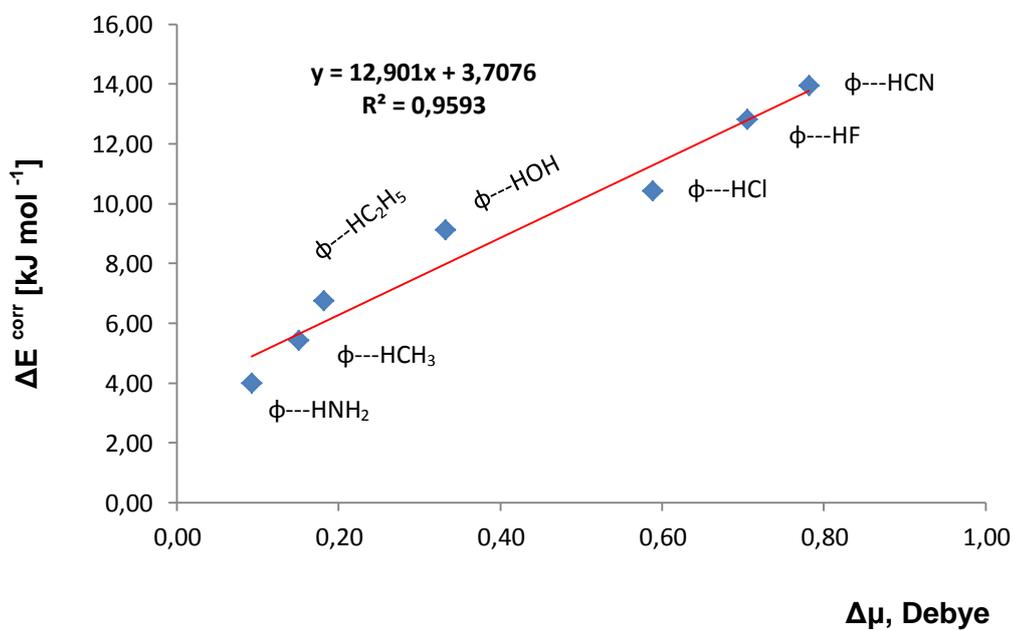


**Figura 5.2.6.** Gráfico de energia intermolecular,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , versus o incremento no momento de dipolo,  $\Delta\mu$ , convergida em fase gasosa, para os complexos  $\phi\cdots\text{HX}$ , (cs=com simetria e ss=sem simetria), pelo método DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p).

DFT/PBE1PBE /6-311++G(d,p)

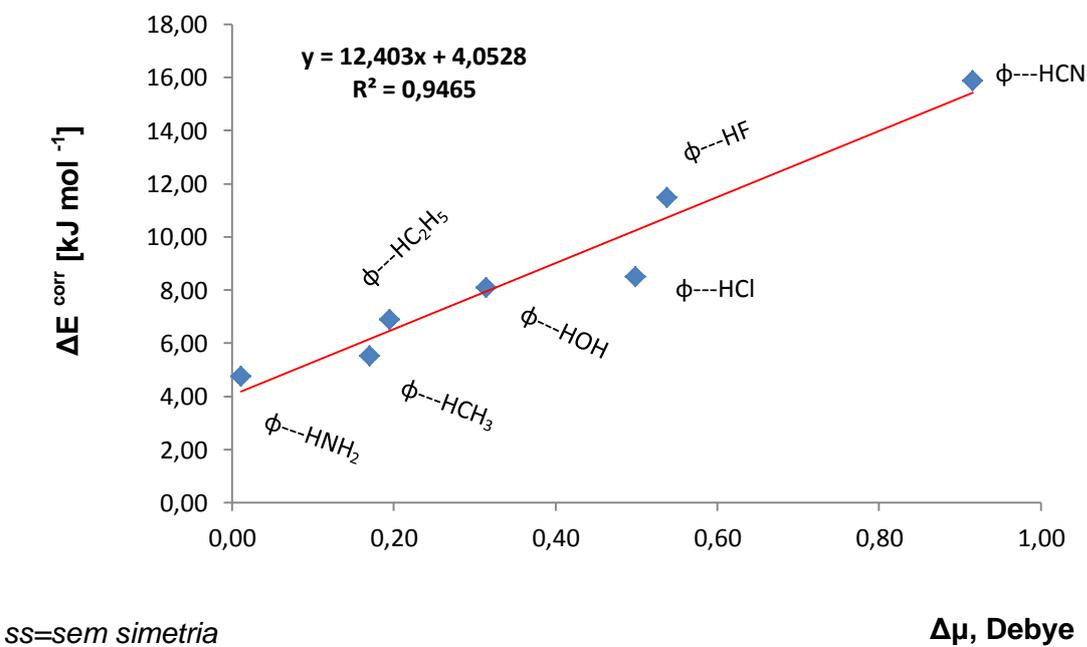
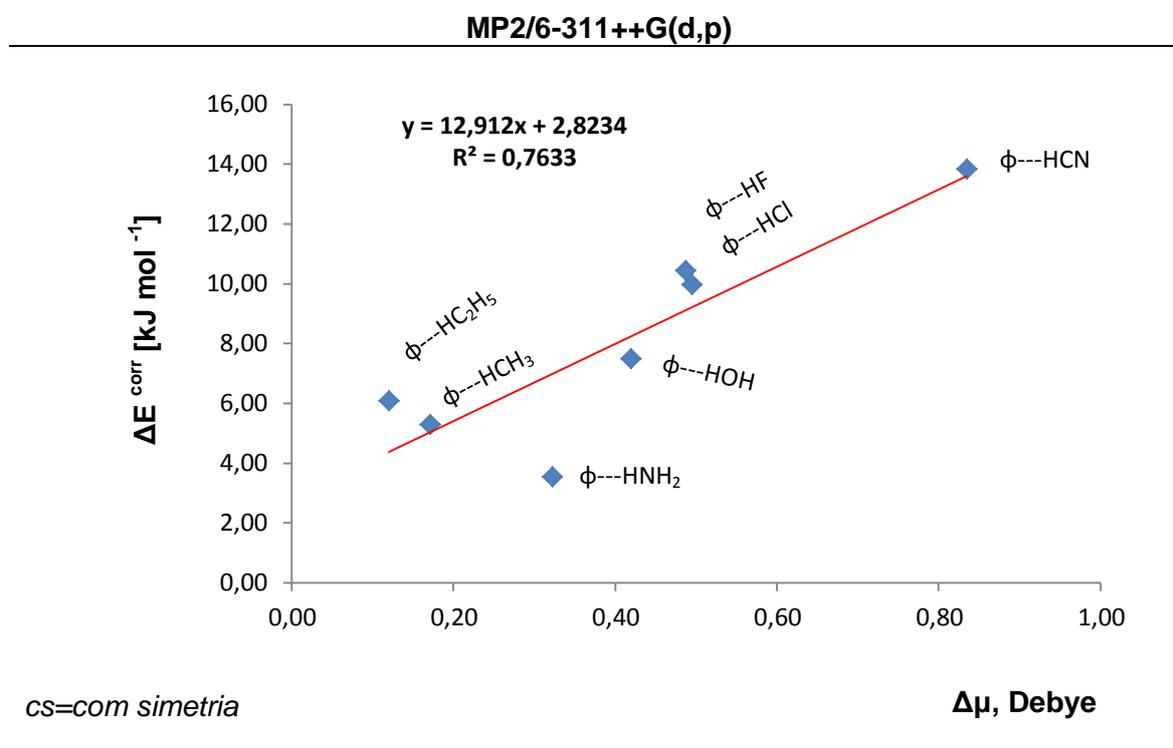


cs=com simetria



ss=sem simetria

**Figura 5.2.7.** Gráfico de energia intermolecular,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , versus o incremento no momento de dipolo,  $\Delta\mu$ , convergida em fase gasosa, para os complexos  $\phi \cdots \text{HX}$ , (cs=com simetria e ss=sem simetria), pelo método MP2/6-311++G(d,p).



A partir da análise dos gráficos das Figuras 5.2.5 a 5.2.7., podemos perceber que, a energia de ligação de hidrogênio,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , *versus*  $\Delta\mu$ , para os métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p), (cs=com simetria e ss=sem simetria), em fase gasosa, mostraram os maiores valores, independente do método ou, se estava considerando ou não a simetria.

- $\phi \cdots \text{HCN}$  -  $\phi \cdots \text{HF}$  -  $\phi \cdots \text{HCl}$  -  $\phi \cdots \text{HOH}$ .

Ao analisamos a correlação  $\Delta E^{\text{Corr}}$  *versus*  $\Delta\mu$ , (com simetria), nas figuras 5.2.5 a 5.2.7., observamos uma relação moderada, quando comparamos os métodos estudados entre si, e obtivemos a seguinte sequência.

- MP2/6-311++G(d,p) > DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) > DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p).

Ao analisamos a correlação  $\Delta E^{\text{Corr}}$  *versus*  $\Delta\mu$ , (sem simetria), nas figuras 5.2.5 a 5.2.7., observamos uma excelente correlação, quando comparamos os métodos estudados entre si, e obtivemos a seguinte sequência.

- DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) > MP2/6-311++G(d,p) > DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

Entretanto, não foram feitos gráficos de correlação linear  $\Delta E^{\text{Corr}}$  *versus*,  $\Delta Q^{\text{MULL}}$  e  $\Delta Q^{\text{NBO}}$ , pois, os mesmos não apresentaram uma boa correlação, tendo em vista, em especial, que as cargas de Mulliken possuem serias limitações, tal como a significativa dependência do conjunto de base e a separação da população eletrônica em partes atômicas, por conseguinte seus resultados devem sempre ser interpretados e considerados com muito critério.

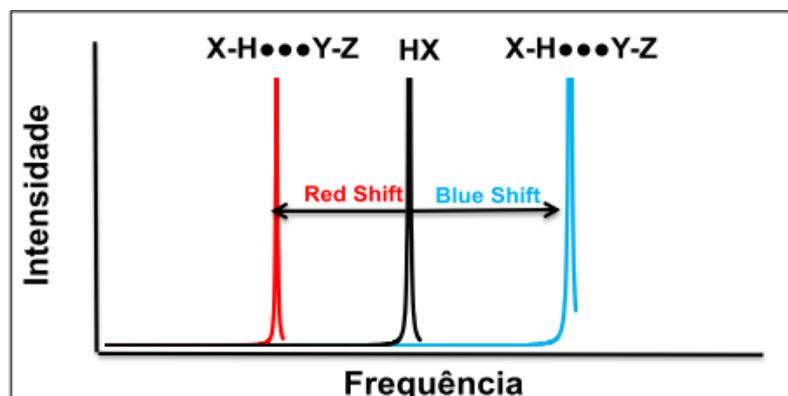
### 5.3 - Propriedades Vibracionais.

A formação de uma ligação de hidrogênio é responsável pelo surgimento de novos modos vibracionais, que aparecem em regiões do espectro infravermelho, em geral, apresentando baixos valores de frequência com correspondentes intensidades muito fracas, sendo o modo de estiramento da ligação intermolecular um novo modo vibracional bastante citado na literatura.

Associado à formação da ligação de hidrogênio também ocorrem mudanças nos modos vibracionais das espécies interagentes em relação às espécies livres, por exemplo, o modo de estiramento da espécie doadora de próton, HX, é deslocado para regiões onde os valores de frequência são menores, sendo este acompanhado por um aumento pronunciado na correspondente intensidade de absorção. Esta mudança é um dos indícios mais utilizados para verificar a formação de uma ligação de hidrogênio <sup>[146-147]</sup>.

Em particular, as espectroscopias de infravermelho e de micro-ondas desempenham papéis importantes nos estudos sobre ligação de hidrogênio. 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) devido à formação da ligação intermolecular, como pode ser visualizado na Figura 5.2.8:

**Figura 5.2.8.** Representação das possibilidades de mudança do modo de estiramento da ligação HX devido à formação da ligação de hidrogênio, com desvios denominados de blue shift ou red shift.



O valor do deslocamento de um modo vibracional, por exemplo, do estiramento da ligação H-X,  $\Delta\nu_{\text{HX}}$ , é calculado pela diferença entre seu valor na molécula livre e no complexo de hidrogênio. O cálculo da razão  $A_i^{\text{HX,complexo}}/A_i^{\text{HX}}$  corresponde ao aumento na intensidade de HX devido à interação intermolecular.

Do ponto de vista experimental, as técnicas espectroscópicas são ferramentas importantes que auxiliam na interpretação, bem como na caracterização, dos novos modos vibracionais que surgem devido à formação da ligação intermolecular.

Nas Tabelas 5.1.9 e 5.2.0 são apresentados os valores da frequência de estiramento harmônica das ligações HX livre e  $\phi \cdots \text{XH}$ , com simetria e sem simetria, convergida em fase gasosa.

**Tabela 5.1.9.** Valores da frequência de estiramento harmônica das ligações HX, para as moléculas HX obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p), bem como os valores experimentais.

Frequência de Estiramento H-X				
HX	B3LYP	PBE1PBE	MP2	Experimental
H-F	4096	4167	4199	3962 <sup>a</sup>
H-Cl	2928	2994	3087	2888 <sup>b</sup>
H-OH	3819 3924	3882 3990	3887 4006	3657 <sup>c</sup> <i>simétrico.</i> 3756 <sup>c</sup> <i>antissimétrico.</i>
H-CN	3456	3472	3483	3311 <sup>d</sup> $\nu_{\text{HC}}$
H-NH <sub>2</sub>	3479 3605	3519 3655	3527 3678	<i>simétrico.</i> <i>antissimétrico.</i>
H-CH <sub>3</sub>	3026 3132	3045 3169	3071 3208	<i>simétrico.</i> <i>antissimétrico.</i>
H-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3023 3093	3047 3130	3079 3174	<i>simétrico.</i> <i>antissimétrico.</i>

\*\*Frequência em cm<sup>-1</sup>.

<sup>a</sup>Ref<sup>[148]</sup>; <sup>b</sup>Ref<sup>[149]</sup>; <sup>c</sup>Ref<sup>[150]</sup>; <sup>d</sup>Ref<sup>[151]</sup>

**Tabela 5.2.0.** Valores do deslocamento na frequência de estiramento das ligações HX, devido à formação dos complexos de hidrogênio (com e sem simetria), obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).

<b>Complexos Com Simetria</b>	<b>Métodos</b>	<b><math>\Delta V</math> FREQ</b>	<b>Complexos Sem Simetria</b>	<b>Métodos</b>	<b><math>\Delta V</math> FREQ</b>
$\phi\cdots\text{H-F}$	B3LYP	70,2	$\phi\cdots\text{H-F}$	B3LYP	161,2
	PBE1PBE	88,2		PBE1PBE	177,6
	MP2	64,8		MP2	91,8
	<b>MP2*</b>	<b>50,2<sup>a</sup></b>		<b>MP2*</b>	<b>92,6<sup>b</sup></b>
$\phi\cdots\text{H-Cl}$	B3LYP	42,8	$\phi\cdots\text{H-Cl}$	B3LYP	86,9
	PBE1PBE	61,1		PBE1PBE	102,1
	MP2	39,7		MP2	44,3
	<b>MP2*</b>	<b>40,3<sup>a</sup></b>			
$\phi\cdots\text{H-OH}$	B3LYP	15,7	$\phi\cdots\text{H-OH}$	B3LYP	24,8
	PBE1PBE	12,3		PBE1PBE	29,0
	MP2	11,0		MP2	22,9
$\phi\cdots\text{H-CN}$	B3LYP	31,2	$\phi\cdots\text{H-CN}$	B3LYP	33,5
	PBE1PBE	43,2		PBE1PBE	44,4
	MP2	29,4		MP2	25,1
	<b>MP2**</b>	<b>16,0<sup>c</sup></b>			
$\phi\cdots\text{H-NH}_2$	B3LYP	1,5	$\phi\cdots\text{H-NH}_2$	B3LYP	3,2
	PBE1PBE	4,2		PBE1PBE	5,9
	MP2	2,7		MP2	7,0
$\phi\cdots\text{H-CH}_3$	B3LYP	2,3	$\phi\cdots\text{H-CH}_3$	B3LYP	2,6
	PBE1PBE	2,9		PBE1PBE	3,3
	MP2	-5,7		MP2	-6,7
	<b>MP2**</b>	<b>-15,0<sup>c</sup></b>			
$\phi\cdots\text{H-C}_2\text{H}_5$	B3LYP	-2,3	$\phi\cdots\text{H-C}_2\text{H}_5$	B3LYP	-2,4
	PBE1PBE	-2,9		PBE1PBE	-3,4
	MP2	-6,1		MP2	-7,6

<sup>a</sup>Ref<sup>[127]</sup>, <sup>b</sup>Ref<sup>[128]</sup>, <sup>c</sup>Ref<sup>[132]</sup>.

\* $\Delta v_f = \nu_{\text{HX}}(\text{Monômero}) - \nu_{\text{HX, no Complexo}}$ .

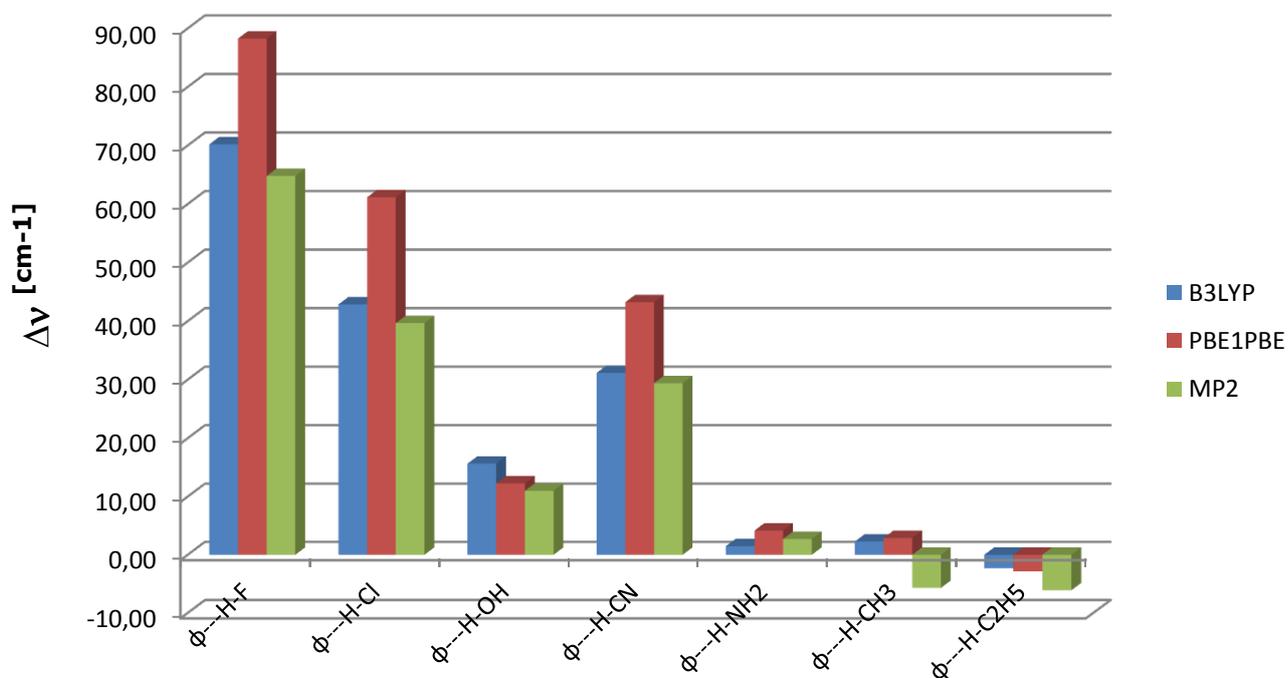
\*\*Frequência em  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>a</sup>MP2\* = MP2/6-31+G\*

<sup>b</sup>MP2\*\* = MP2/6-31G\*

Com a finalidade de uma melhor visualização dos dados da Tabela 5.2.0., serão mostrados os gráficos de barras 5.2.9 e 5.3.0., do deslocamento da frequência de estiramento das ligações HX, devido à formação dos complexos de hidrogênio (com simetria e sem simetria), convergido em fase gasosa, obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).

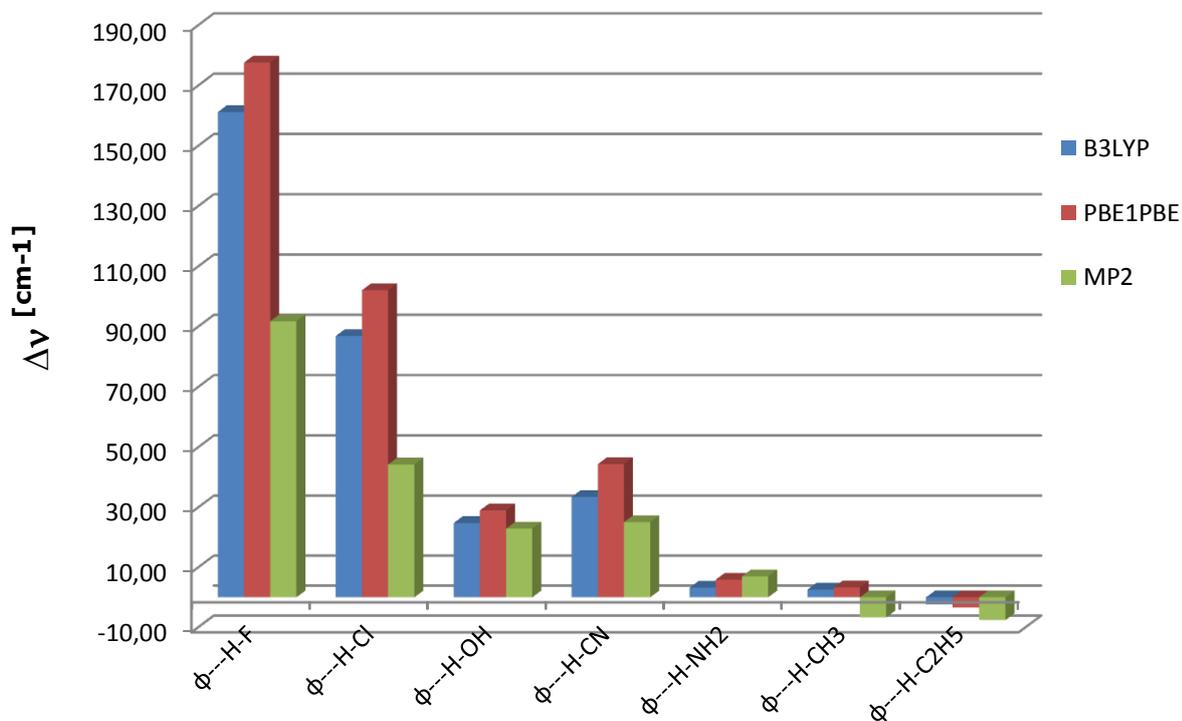
**Figura 5.2.9.** Gráfico de barras para os valores do deslocamento da frequência de estiramento das ligações HX, devido à formação dos complexos de hidrogênio (com simetria), convergido em fase gasosa, obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).



\* $\Delta\nu_f = \nu_{HX}(\text{Monômero}) - \nu_{HX, \text{ no Complexo}}$ .

\*\*Frequência em  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figura 5.3.0.** Gráfico de barras para os valores do deslocamento da frequência de estiramento das ligações HX, devido à formação dos complexos de hidrogênio (sem simetria), convergido em fase gasosa, obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).



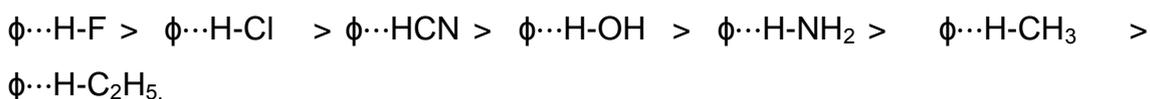
\* $\Delta\nu_f = \nu_{HX}(\text{Monômero}) - \nu_{HX, \text{ no Complexo}}$ .

\*\*Frequência em  $\text{cm}^{-1}$ .

Analisando os resultados, apresentados nas Tabelas 5.1.9., e 5.2.0., verificamos que os valores gráfico de barras para os valores do deslocamento da frequência de estiramento das ligações HX, devido à formação dos complexos de hidrogênio (com e sem simetria), convergido em fase gasosa, obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) ,DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p), com a correção do BSSE e do ZPVE, evidenciaram uma mesma tendência em relação os valores do deslocamento da frequência de estiramento das ligações HX, devido à formação dos complexos de hidrogênio (com e sem simetria).

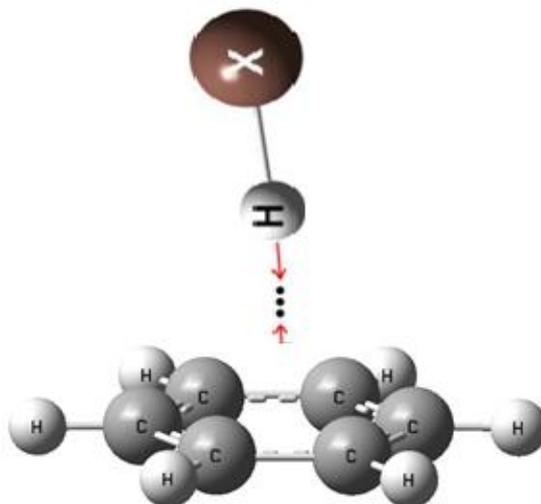
Analisando os resultados obtidos neste trabalho com os resultados teóricos citados na Tabela 5.2.0, podemos observar uma excelente concordância, em relação os resultados da Tabela 5.1.9, referente aos monômeros, obtidos neste trabalho, quando comparados com os resultados experimentais disponíveis, também mostraram uma excelente concordância.

No geral, Podemos observar que a tendência de mudança nos valores das frequências harmônicas,  $\Delta\nu_{HX}$ , devido à formação da ligação intermolecular, levando em consideração os sistemas com e sem simetria, independente do método de cálculo utilizado é:



A seguir serão apresentados os gráficos de linhas, referentes os valores da energia da ligação de hidrogênio corrigida,  $\Delta E^{\text{corr}}$ , no mesmo nível de cálculos, levando em consideração com a simetria e sem a simetria dos complexos formados.

**Figura 5.3.1.** Ilustração do modo de estiramento da ligação intermolecular,  $\nu_{\text{Lig-H}}$ , para os complexos de hidrogênio  $\phi\cdots\text{H-X}$  com simetria (cs) e sem simetria (ss).



A Tabela 5.2.1 traz os valores da frequência do modo de estiramento da ligação intermolecular,  $\nu_{\text{Lig-H}}$ , para os complexos de hidrogênio  $\phi\cdots\text{H-X}$  com simetria (cs) e sem simetria (ss), aplicando os métodos computacionais DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).

**Tabela 5.2.1** - Valores da frequência do modo de estiramento da ligação de hidrogênio intermolecular (com e sem simetria), obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).

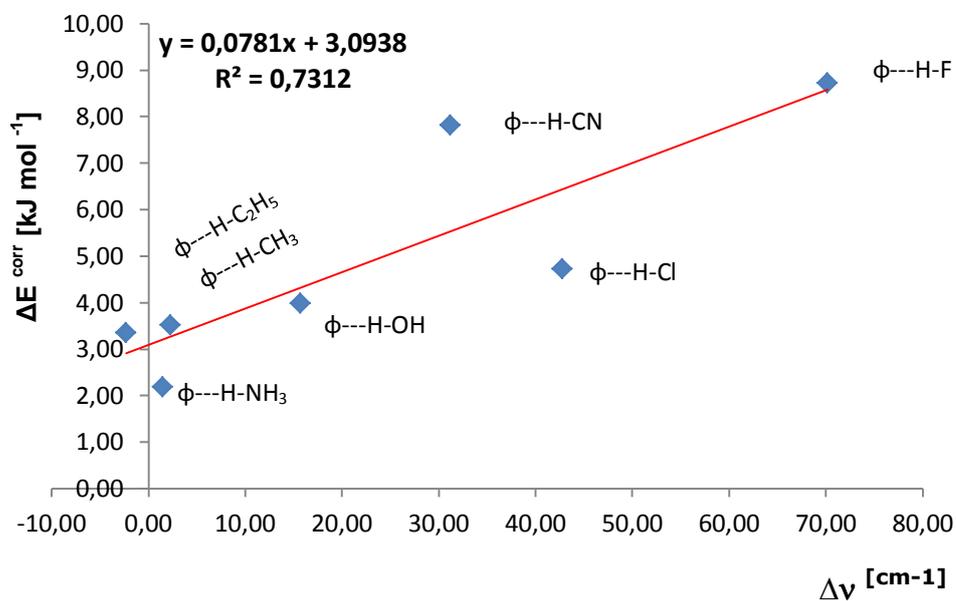
$\phi$ ---HX	B3LYP	PBE1PBE	MP2
$\phi$ ---H-F (cs)	75,2	83,9	79,4
$\phi$ ---H-F (ss)	101,4	105,9	100,4
$\phi$ ---H-Cl (cs)	53,1	64,3	66,2
$\phi$ ---H-Cl (ss)	62,1	68,8	67,6
$\phi$ ---H-OH (cs)	70,7	76,6	79,0
$\phi$ ---H-OH (ss)	71,0	78,8	97,4
$\phi$ ---H-CN (cs)	61,4	78,8	78,4
$\phi$ ---H-CN (ss)	65,9	80,5	99,8
$\phi$ ---H-NH <sub>2</sub> (cs)	14,3	44,4	58,5
$\phi$ ---H-NH <sub>2</sub> (ss)	17,9	62,5	51,3
$\phi$ ---H-CH <sub>3</sub> (cs)	7,3	49,2	59,1
$\phi$ ---H-CH <sub>3</sub> (ss)	4,0	32,5	47,1
$\phi$ ---H-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (cs)	1,7	2,9	6,9
$\phi$ ---H-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (ss)	8,3	17,6	45,9

\*Frequência em cm<sup>-1</sup>.

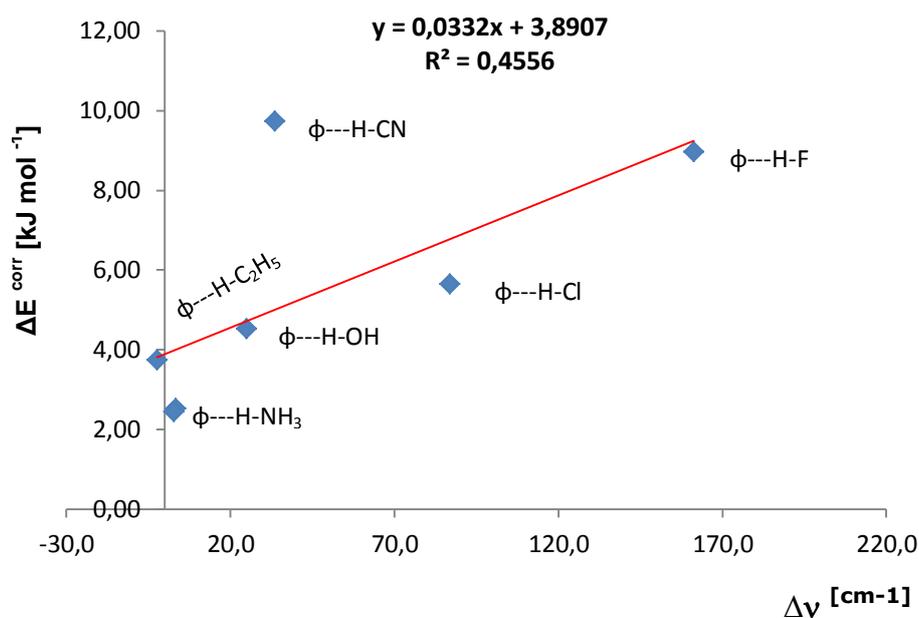
Analisando os valores da frequência do modo de estiramento da ligação de hidrogênio intermolecular, com e sem simetria, da Tabela 5.2.1, podemos constatar que, em geral, independentemente do método empregado os valores para os complexos sem fixar simetria apresentaram os maiores resultados para a ligação de hidrogênio intermolecular.

Nas Figuras 5.3.2 a 5.3.7 podemos visualizar a relação linear entre a energia intermolecular corrigida,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , e a mudança do modo de estiramento HX,  $\Delta \nu_{\text{HX}}$ .

**Figura 5.3.2.** Gráfico de energia intermolecular,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , versus mudança na frequência de estiramento HX ( $\Delta\nu_{\text{HX}}$ ) (com simetria).  
DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

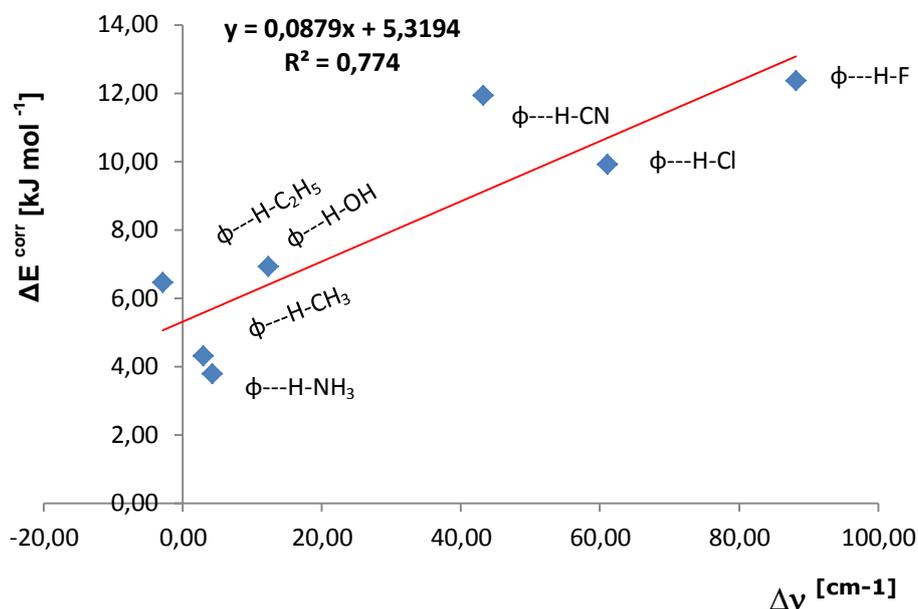


**Figura 5.3.3.** Gráfico de energia intermolecular,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , versus mudança na frequência de estiramento HX ( $\Delta\nu_{\text{HX}}$ ) (sem simetria).  
DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

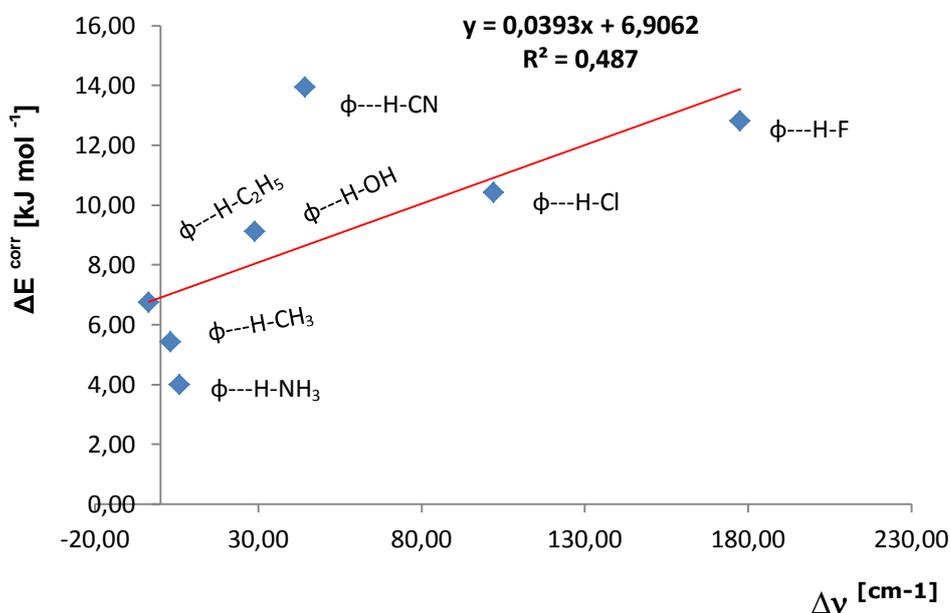


\* $\Delta\nu_f = \nu_{\text{HX}}(\text{Monômero}) - \nu_{\text{HX, no Complexo}}$ .

**Figura 5.3.4.** Gráfico de energia intermolecular,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , versus mudança na frequência de estiramento HX ( $\Delta\nu_{\text{HX}}$ ) (com simetria).  
DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p).

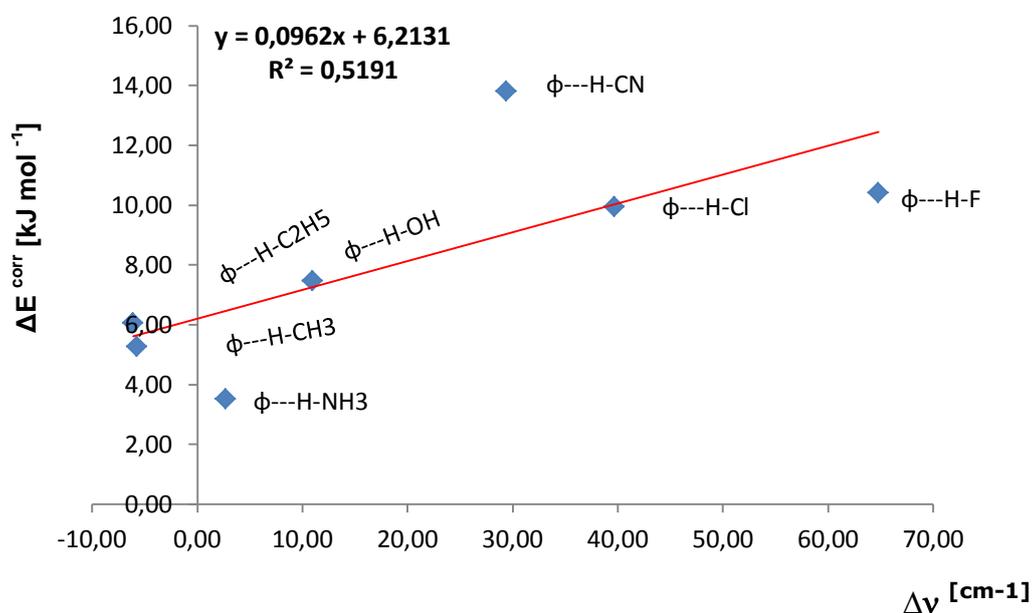


**Figura 5.3.5.** Gráfico de energia intermolecular,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , versus mudança na frequência de estiramento HX ( $\Delta\nu_{\text{HX}}$ ) (sem simetria).  
DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p).

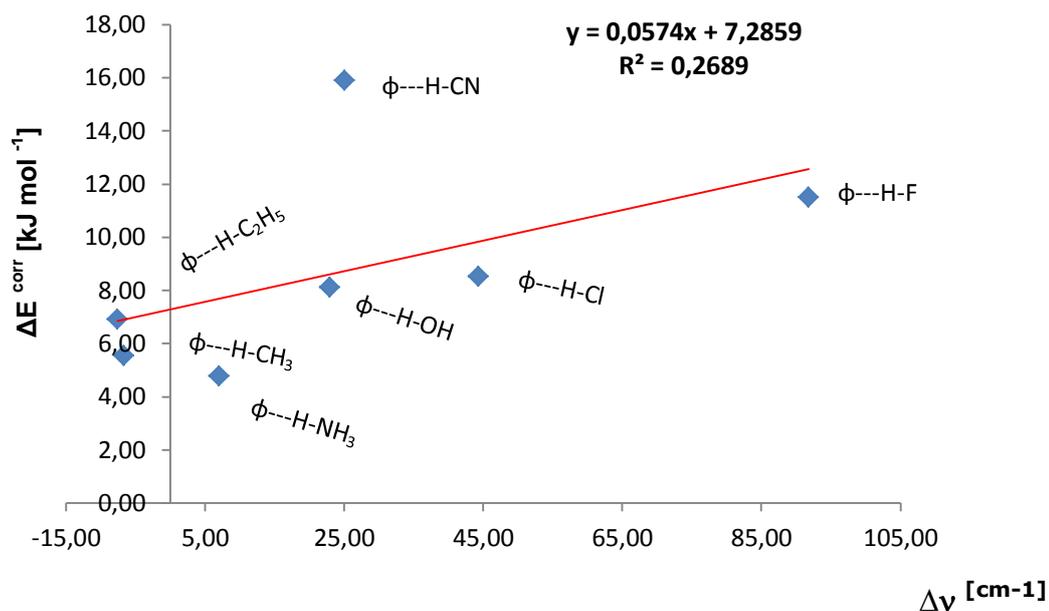


$$*\Delta\nu_f = \nu_{\text{HX}} (\text{Monômero}) - \nu_{\text{HX, no Complexo}}$$

**Figura 5.3.6.** Gráfico de energia intermolecular,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , versus mudança na frequência de estiramento HX ( $\Delta\nu_{\text{HX}}$ ) (com simetria).  
MP2/6-311++G(d,p).



**Figura 5.3.7.** Gráfico de energia intermolecular,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , versus mudança na frequência de estiramento HX ( $\Delta\nu_{\text{HX}}$ ) (sem simetria).  
MP2/6-311++G(d,p).



\* $\Delta\nu_{\text{f}} = \nu_{\text{HX}} (\text{Monômero}) - \nu_{\text{HX, no Complexo}}$ .

Analisando os resultados, apresentados nos gráficos de 5.3.2 a 5.3.7, verificamos que os valores da relação linear entre a energia intermolecular corrigida,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , e a mudança do modo de estiramento da ligação HX,  $\Delta \nu_{\text{HX}}$ , para os complexos de hidrogênio com e sem fixação de simetria, apresentaram, as melhores correlação quando consideramos os complexos formados com simetria.

Analisando os métodos de cálculos estudados, podemos constatar que, os que apresentaram a melhor relação linear entre a energia intermolecular corrigida,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , e a mudança do modo de estiramento da ligação HX,  $\Delta \nu_{\text{HX}}$ , para os complexos de hidrogênio com e sem fixação de simetria, foram;

- DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) > DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) > MP2/6-311++G(d,p),

No geral, podemos constatar que, os que apresentaram a melhor relação linear entre a energia intermolecular corrigida,  $\Delta E^{\text{Corr}}$ , e a mudança do modo de estiramento da ligação HX,  $\Delta \nu_{\text{HX}}$ , para os complexos de hidrogênio com e sem fixação de simetria, foram;

- $\phi \cdots \text{H-F} > \phi \cdots \text{H-Cl} > \phi \cdots \text{HCN} > \phi \cdots \text{H}_2\text{O}$ .

## 5.4 - Aplicação da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas no estudo dos Complexos de Hidrogênio.

A QTAIM baseia-se nos princípios desenvolvidos a partir da Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência (VSEPR) proposta por Gillespie<sup>[100]</sup>.

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.

Como a densidade eletrônica é uma grandeza escalar, sua análise pode ser complicada no espaço tridimensional. Deste modo, a utilização do vetor gradiente,  $\nabla\rho(\vec{r})$ , que é a primeira derivada da densidade eletrônica, é mais adequado, pois está associado a um valor e a uma direção.

A QTAIM explora a topologia da densidade eletrônica por meio da ligação química, através do caminho da ligação e dos pontos críticos da ligação (*Bond Critical Point*, BCP). O BCP é um ponto onde o vetor campo gradiente desaparece, ou seja,  $\nabla\rho(\vec{r}) = 0$ . Um BCP é estabelecido entre dois núcleos na geometria de equilíbrio da molécula, o qual é conectado por uma ligação química.

A QTAIM trata também da formação da ligação química utilizando um ponto localizado entre dois atratores, chamados de Pontos Críticos de Ligação.

Quando um ponto crítico interliga dois atratores, admite-se que estes dois núcleos formam uma ligação química e sua localização é feita através do laplaciano da densidade eletrônica ( $\nabla^2\rho$ ). Onde não há mudança na densidade eletrônica, quando:

$\nabla^2\rho(r) < 0$ , teremos uma interação compartilhada, ou seja, ligações covalentes.

e quando:

$\nabla^2\rho(r) > 0$ , teremos uma interação de camada fechada, ou seja, uma ligação de hidrogênio.

Nas Tabelas 5.2.2, 5.2.3 e 5.2.4 podem ser observados os valores de densidade eletrônica e do laplaciano da densidade eletrônica obtida a partir de cálculos (DFT/B3LYP - DFT/PBE1PBE e MP2) empregando o programa AIM 2000<sup>[98]</sup>.

Foram analisadas as espécies diretamente envolvidas na formação da ligação de hidrogênio (com e sem simetria).

**Tabela 5.2.2.** Valores DFT/B3LYP/6-311++G (d,p) de densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ , e do Laplaciano da densidade eletrônica,  $\nabla^2\rho(\vec{r})$ , no BCP da ligação de hidrogênio nos complexos de hidrogênio (com e sem simetria),  $\phi\cdots\text{HF}$ ,  $\phi\cdots\text{HCl}$ ,  $\phi\cdots\text{HCN}$ ,  $\phi\cdots\text{H}_2\text{O}$ ,  $\phi\cdots\text{NH}_3$ ,  $\phi\cdots\text{CH}_4$  e  $\phi\cdots\text{C}_2\text{H}_6$ . Unidade de  $\rho(\vec{r})$  em  $e/a_0^3$  e de  $\nabla^2\rho(\vec{r})$  em  $e/a_0^5$ .

DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)		
	$\rho(\vec{r})$	$\nabla^2\rho(\vec{r})$
$\phi\cdots\text{H-F}_{(C_{6v})}$	0,00479	0,00391
$\phi\cdots\text{H-F}$	0,01182	0,00874
$\phi\cdots\text{H-Cl}_{(C_{6v})}$	0,00447	0,00321
$\phi\cdots\text{H-Cl}$	0,00873	0,00519
$\phi\cdots\text{H-OH}_{(C_{2v})}$	0,00404	0,00287
$\phi\cdots\text{H-OH}$	0,00705	0,00477
$\phi\cdots\text{H-CN}_{(C_{6v})}$	0,00462	0,00363
$\phi\cdots\text{H-CN}$	0,00517	0,00386
$\phi\cdots\text{H-NH}_2_{(C_{3v})}$	0,00078	0,00056
$\phi\cdots\text{H-NH}_2$	0,00433	0,00297
$\phi\cdots\text{H-CH}_3_{(C_{3v})}$	0,00004	0,00004
$\phi\cdots\text{H-CH}_3$	0,00003	0,00003
$\phi\cdots\text{H-C}_2\text{H}_5_{(C_{3v})}$	0,00002	0,00002
$\phi\cdots\text{H-C}_2\text{H}_5$	0,00003	0,00003

**Tabela 5.2.3.** Valores DFT/PBE1PBE/6-311++G (d,p) de densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ , e do Laplaciano da densidade eletrônica,  $\nabla^2\rho(\vec{r})$ , no BCP da ligação de hidrogênio nos complexos de hidrogênio (com e sem simetria),  $\phi\cdots\text{HF}$ ,  $\phi\cdots\text{HCl}$ ,  $\phi\cdots\text{HCN}$ ,  $\phi\cdots\text{H}_2\text{O}$ ,  $\phi\cdots\text{NH}_3$ ,  $\phi\cdots\text{CH}_4$  e  $\phi\cdots\text{C}_2\text{H}_6$ . Unidade de  $\rho(\vec{r})$  em  $e/a_0^3$  e de  $\nabla^2\rho(\vec{r})$  em  $e/a_0^5$ .

DFT/PBE1PBE/6-311++G (d,p)		
	$\rho(\vec{r})$	$\nabla^2\rho(\vec{r})$
$\phi\cdots\text{H-F}$ ( $C_{6v}$ )	0,00558	0,00478
$\phi\cdots\text{H-F}$	0,01281	0,00997
$\phi\cdots\text{H-Cl}$ ( $C_{6v}$ )	0,00568	0,00420
$\phi\cdots\text{H-Cl}$	0,00965	0,00625
$\phi\cdots\text{H-OH}$ ( $C_{2v}$ )	0,00460	0,00334
$\phi\cdots\text{H-OH}$	0,00722	0,00524
$\phi\cdots\text{H-CN}$ ( $C_{6v}$ )	0,00596	0,00479
$\phi\cdots\text{H-CN}$	0,00638	0,00499
$\phi\cdots\text{H-NH}_2$ ( $C_{3v}$ )	0,00250	0,00171
$\phi\cdots\text{H-NH}_2$	0,00527	0,00371
$\phi\cdots\text{H-CH}_3$ ( $C_{3v}$ )	0,00307	0,00243
$\phi\cdots\text{H-CH}_3$	0,00249	0,00196
$\phi\cdots\text{H-C}_2\text{H}_5$ ( $C_{3v}$ )	0,00002	0,00002
$\phi\cdots\text{H-C}_2\text{H}_5$	0,00293	0,00226

**Tabela 5.2.4.** Valores MP2/6-311++G (d, p) de densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ , e do Laplaciano da densidade eletrônica,  $\nabla^2\rho(\vec{r})$ , no BCP da ligação de hidrogênio nos complexos de hidrogênio (com e sem simetria),  $\phi\cdots\text{HF}$ ,  $\phi\cdots\text{HCl}$ ,  $\phi\cdots\text{HCN}$ ,  $\phi\cdots\text{H}_2\text{O}$ ,  $\phi\cdots\text{NH}_3$ ,  $\phi\cdots\text{CH}_4$  e  $\phi\cdots\text{C}_2\text{H}_6$ . Unidade de  $\rho(\vec{r})$  em  $e/a_0^3$  e de  $\nabla^2\rho(\vec{r})$  em  $e/a_0^5$ .

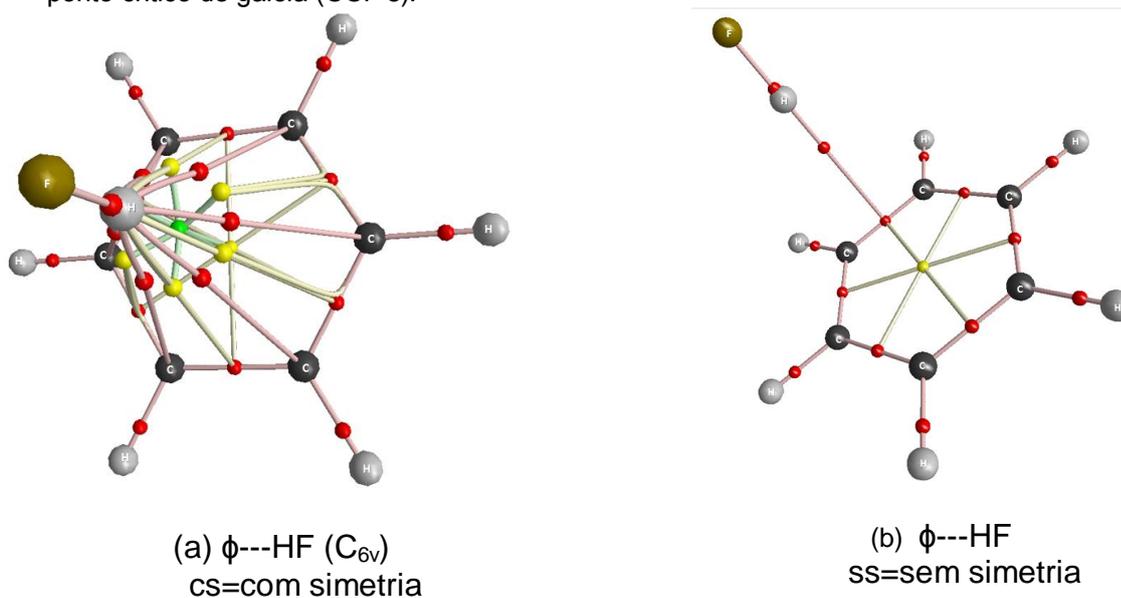
MP2/6-311++G (d, p)		
	$\rho(\vec{r})$	$\nabla^2\rho(\vec{r})$
$\phi\cdots\text{H-F}_{(C6v)}$	0,00457	0,00409
$\phi\cdots\text{H-F}$	0,00859	0,00725
$\phi\cdots\text{H-Cl}_{(C6v)}$	0,00556	0,00412
$\phi\cdots\text{H-Cl}$	0,00670	0,00464
$\phi\cdots\text{H-OH}_{(C2v)}$	0,00504	0,00373
$\phi\cdots\text{H-OH}$	0,00643	0,00489
$\phi\cdots\text{H-CN}_{(C6v)}$	0,00582	0,00488
$\phi\cdots\text{H-CN}$	0,00621	0,00506
$\phi\cdots\text{H-NH}_2_{(C3v)}$	0,00284	0,00210
$\phi\cdots\text{H-NH}_2$	0,00536	0,00401
$\phi\cdots\text{H-CH}_3_{(C3v)}$	0,00373	0,00295
$\phi\cdots\text{H-CH}_3$	0,00384	0,00297
$\phi\cdots\text{H-C}_2\text{H}_5_{(C3v)}$	0,00002	0,00002
$\phi\cdots\text{H-C}_2\text{H}_5$	0,00446	0,00336

Os valores encontrados no BCP da ligação intermolecular mostrados nas Tabelas 5.2.2, 5.2.3, e 5.2.4, apresentam baixos valores de densidade eletrônica, bem como valores positivos do Laplaciano da densidade eletrônica. Essas características confirmam a possibilidade, topologicamente, nos critérios que evidenciam a formação da ligação de hidrogênio intermolecular, entre o Benzeno (receptor de próton do tipo  $\pi$ ) em todos os complexos de hidrogênio, independentemente do substituinte X em HX.

Essas evidências podem ser comprovadas por meio das estruturas geradas no programa AIM2000 apresentadas na Figura 5.3.8, confirmando a presença do BCP entre HX e o benzeno ( $\phi$ ).

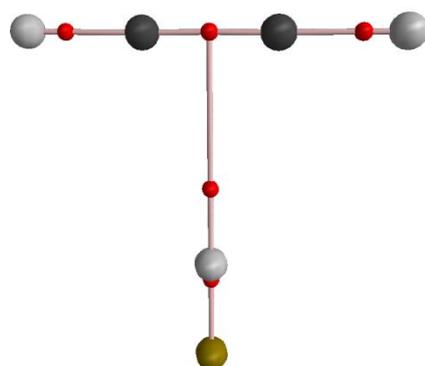
**Figura - 5.3.8.** Ilustrações dos BCP's em (a)  $\phi$ ---HF ( $C_{6v}$ ) e (b)  $\phi$ ---HF caracterizando a formação da ligação de hidrogênio intermolecular, empregando o método DFT/B3LYP/6-311++G(d, p).

Os pontos vermelhos nas estruturas (a) e (b) representam o ponto crítico de ligação (BCP's), os pontos amarelos representam o ponto crítico de anel (RCP's) e o ponto verde representa o ponto crítico de gaiola (CCP's).

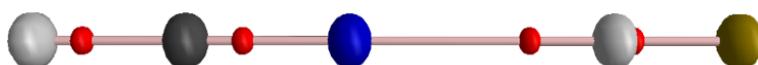


A Figura 5.3.8, apresenta exemplos de ligação intermolecular entre as espécies receptoras de próton (HCCH e HCN) e as espécies doadoras de próton (HX) apresentando baixos valores de densidade eletrônica acompanhados de valores positivos do Laplaciano da densidade eletrônica no BCP do caminho da ligação intermolecular<sup>[152]</sup>. As imagens foram geradas com o programa AIM 2000. A partir dessas estruturas é possível confirmar a presença do ponto crítico de ligação entre as espécies receptoras de próton e o HF.

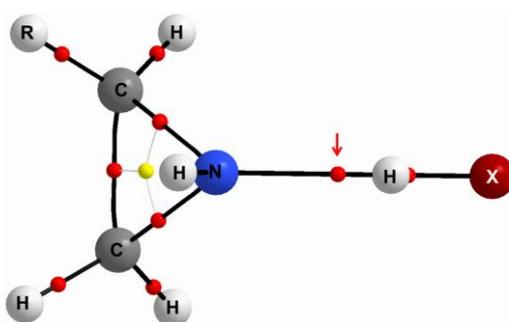
**Figura 5.3.9.** Ilustração dos BCP's em (a) complexo-T (HCCH---HF) e (b) complexo linear (HCN---HF) e (c) R-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N---HX X= (F, Cl e CN), caracterizando a formação da ligação de hidrogênio intermolecular, empregando o método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)



(a) HCCH – HF

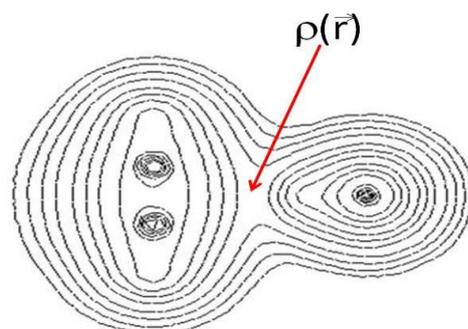


(b) HCN – HF



(c) R-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N---HX

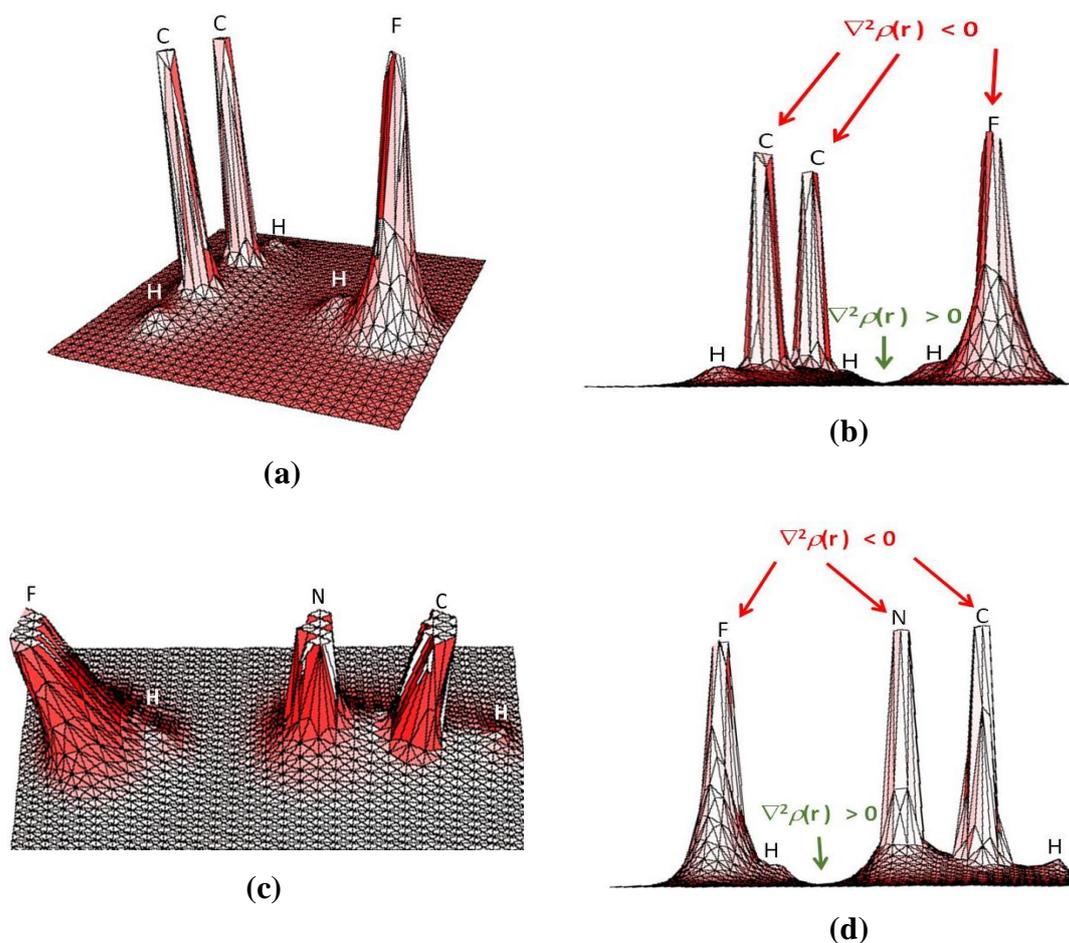
**Figura 5.4.0.** Mapa de contorno ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas de contorno para o complexo – T, HCCH---HF com o método MP2/6-311++G(d,p).



De acordo com as Figura 5.4.0, os baixos valores de densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ , existente entre os monômeros constituintes dos complexos de hidrogênio auxilia na evidência da formação da ligação de hidrogênio, sendo este comportamento observado em todos os complexos---T e lineares com ambos os métodos MP2/6-311++G(d,p) e DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

As Figura 5.4.1 (b) e (d) ilustram na cor vermelha o laplaciano da densidade eletrônica como sendo negativo,  $\nabla^2\rho(r) < 0$ , ou seja, um valor de mínimo correspondendo, portanto, a uma densidade máxima indicando uma interação compartilhada (tipo ligações covalentes) e, na cor verde o laplaciano da densidade eletrônica positivo,  $\nabla^2\rho(r) > 0$ , indicando uma região de baixa densidade eletrônica que representa uma interação de camada fechada (tipo ligação de hidrogênio).

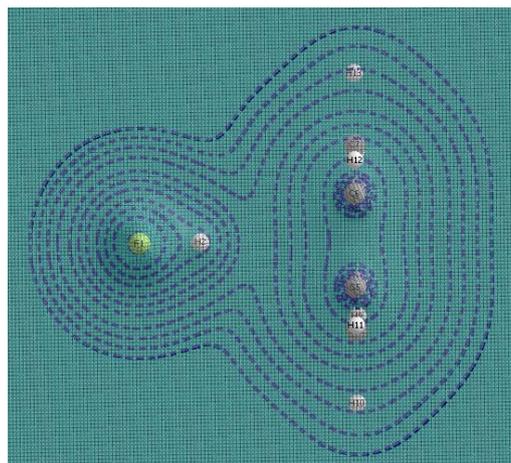
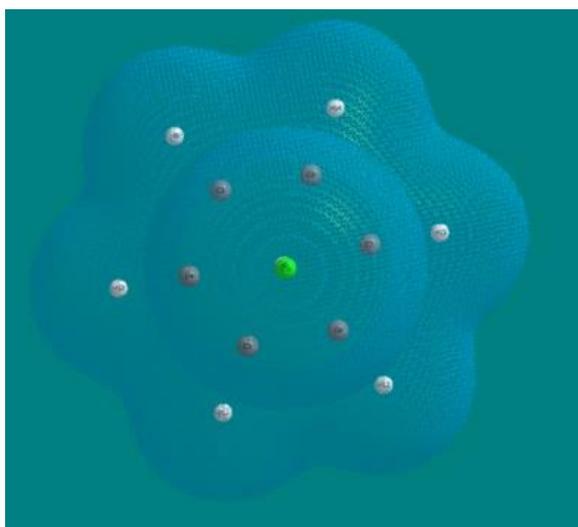
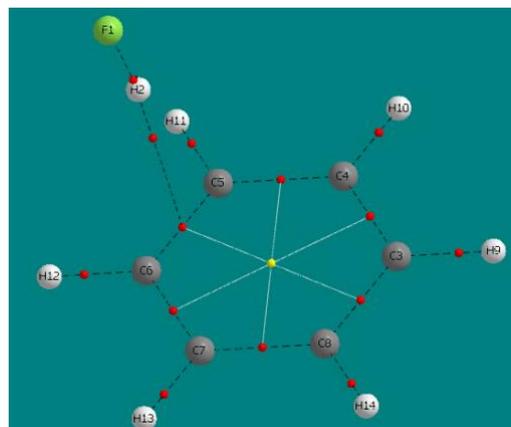
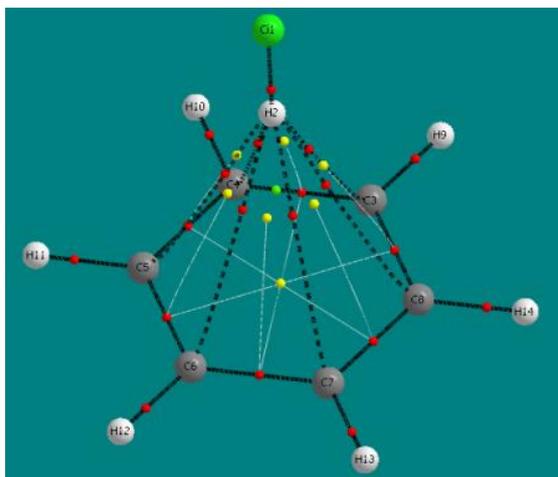
**Figura 5.4.1.** Mapas de relevo da densidade eletrônica para complexo-T, HCCH---HF em (a) e (b) e para o complexo linear HCN---HF em (c) e (d) com o método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).



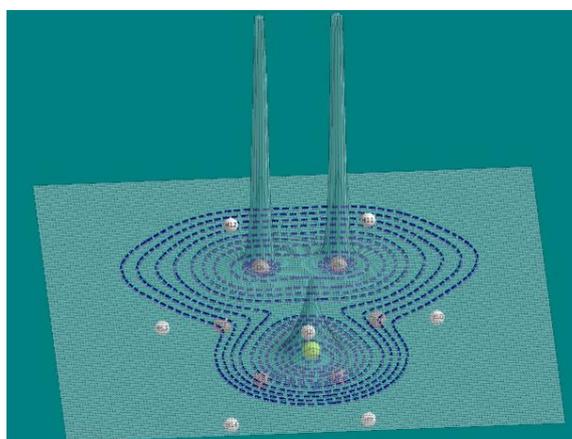
O (AIMAll)<sup>[153]</sup> foi outra ferramenta utilizada que apresentou uma boa elucidação, quando aplicada na Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) para realizar os cálculos à procura de possíveis ligações de hidrogênio intermolecular. As Figuras que apresentam os BCP's, mapas de contorno e mapas de relevo apresentados separadamente pelo programa AIM2000, podem aparecer em um único gráfico gerado pelo AIMAll, incluindo todas as informações disponíveis.

A Figura 5.4.2, apresenta exemplos de ligação intermolecular entre as espécies receptoras de próton ( $\phi$ ) e as espécies doadoras de próton (HX), As imagens foram geradas com o programa (AIMAll).

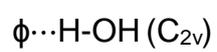
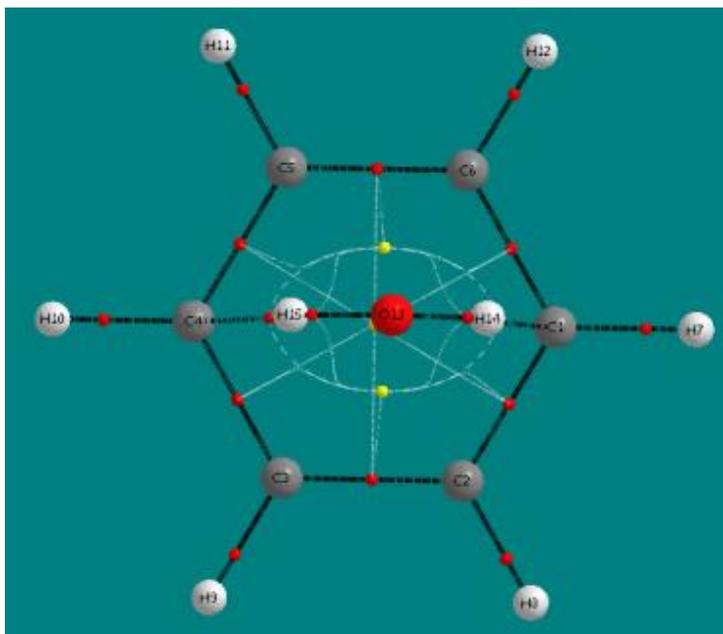
**Figura 5.4.2.** Ilustrações dos BCP's, RCP's e CCP's, dos mapas de contorno para visualizar os baixos valores de densidade eletrônica em forma de linhas de contorno e dos mapas de relevo ilustrando o laplaciano da densidade eletrônica para os complexos de hidrogênio (com e sem simetria),  $\phi \cdots \text{HF}$ ,  $\phi \cdots \text{HCl}$ ,  $\phi \cdots \text{HCN}$ ,  $\phi \cdots \text{H}_2\text{O}$ ,  $\phi \cdots \text{NH}_3$ ,  $\phi \cdots \text{CH}_4$  e  $\phi \cdots \text{C}_2\text{H}_6$ , empregando o método DFT/B3LYP/6-311++G (d, p).



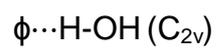
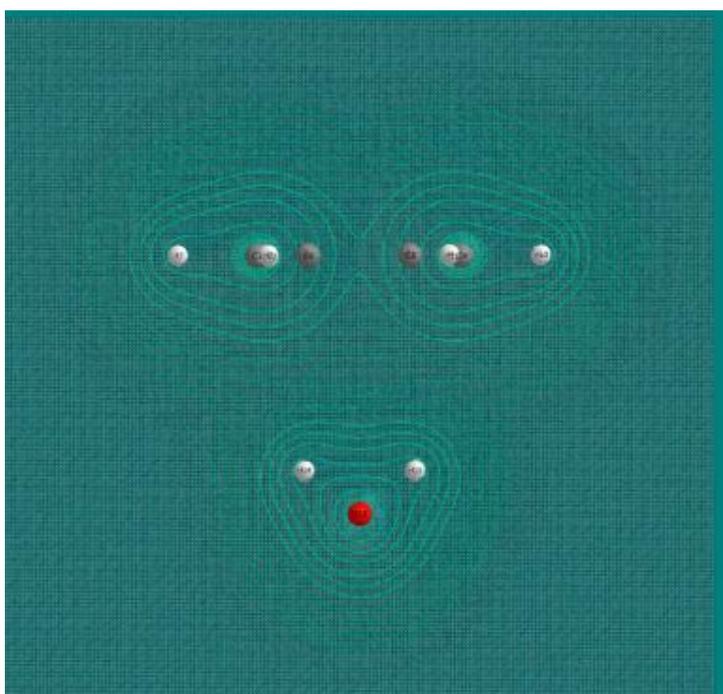
$\phi \cdots \text{HCl}$  ( $C_{6v}$ )  
cs=com simetria



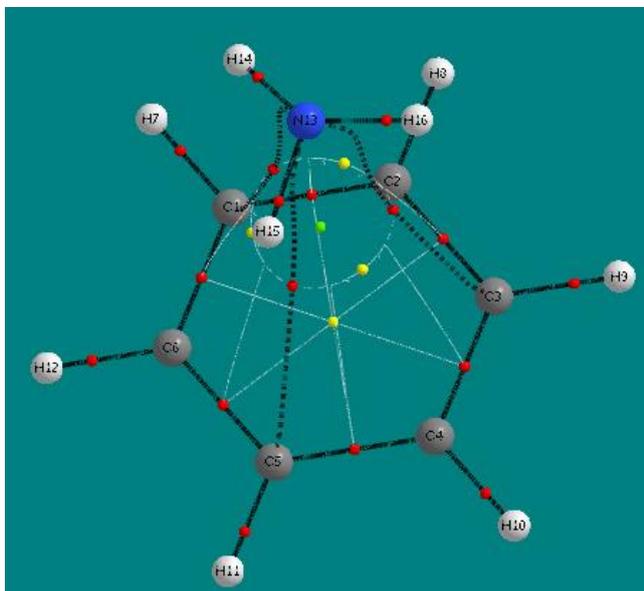
$\phi \cdots \text{HCl}$  ss=sem simetria



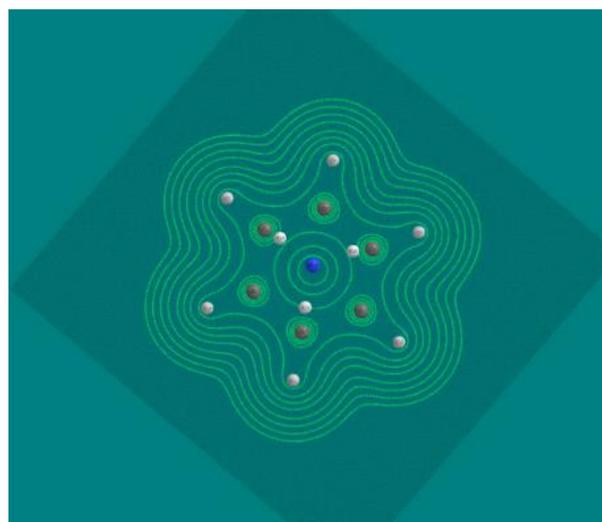
cs=com simetria



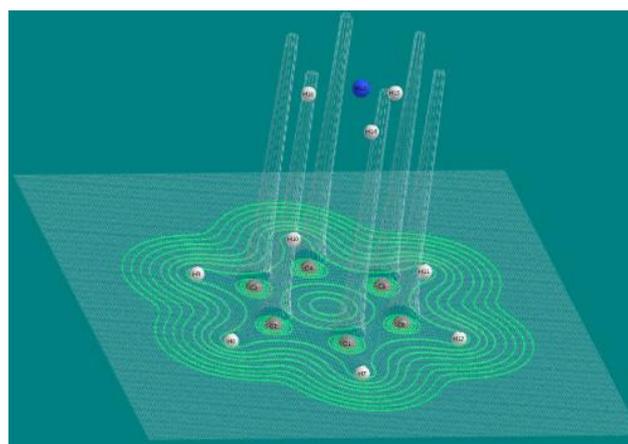
cs=com simetria



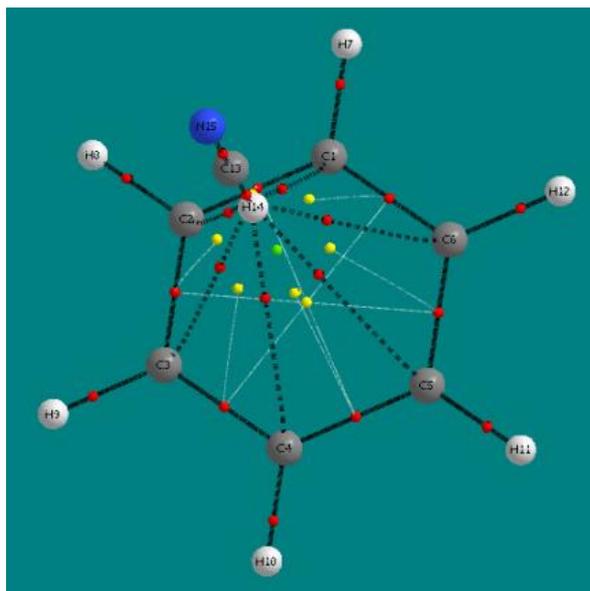
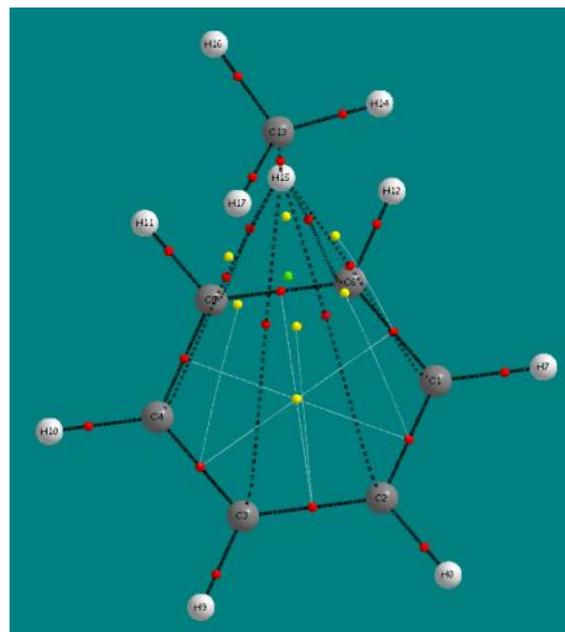
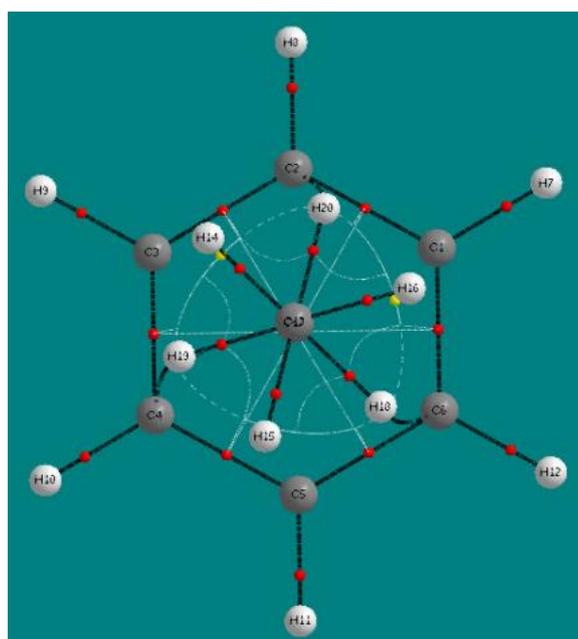
$\phi \cdots \text{H-NH}_2 (C_{3v})$   
 cs=com simetria



$\phi \cdots \text{H-NH}_2 (C_{3v})$   
 cs=com simetria



$\phi \cdots \text{H-NH}_2 (C_{3v})$   
 cs=com simetria


 $\phi \cdots \text{H-CN}$  ( $C_{6v}$ )

 $\phi \cdots \text{H-CH}_3$  ( $C_{3v}$ )

 $\phi \cdots \text{H-C}_2\text{H}_5$  ( $C_{3v}$ )

De acordo com as ilustrações da Figura 5.4.2, podemos observar os baixos valores de densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ , existente entre os monômeros constituintes dos complexos de hidrogênio que evidência a possibilidade da formação da ligação de hidrogênio, bem como acompanhada com o laplaciano positivo,  $\nabla^2\rho(\vec{r})$ , diferentemente do que ocorre na ligação covalente onde há uma elevada densidade eletrônica pelo deslocamento de carga entre os átomos envolvidos na ligação e o laplaciano apresenta valor negativo. Os gráficos foram gerados utilizando os resultados DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

# Capítulo 6

## Conclusões

## 6- Conclusões

A seguir serão apresentados os aspectos mais importantes referentes aos parâmetros estruturais, energéticas e vibracionais, e também referentes aos cálculos QTAIM que nos permitiram obter informações adicionais, conforme explicitadas no corpo do texto desta tese.

O presente estudo proporcionou uma elucidação da interação intermolecular entre o benzeno e as espécies doadoras de prótons HX. Foi possível avaliar que, após a formação da ligação de hidrogênio, as propriedades estruturais, energéticas e vibracionais das espécies formadoras dos complexos de hidrogênio sofrem mudanças.

### 6.1 - Propriedades Estruturais.

Analisando os Objetivos propostos neste trabalho, os resultados mostraram que em relação os parâmetros estruturais, o comprimento da ligação nos ácidos monopróticos HX (HF, HCl, H<sub>2</sub>O, HCN, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), diretamente envolvidos na formação da ligação de hidrogênio, sofrem o aumento mais pronunciado, diferentemente das ligações presentes no benzeno, C=C, C-C e C-H que, em alguns casos, não apresentaram variação com a formação do complexo de hidrogênio.

Analisando os valores obtidos neste trabalho, em relação aos resultados experimentais, observou-se que os valores foram concordantes em relação ao comprimento de ligação dos ácidos monopróticos HX, onde os melhores resultados foram para os métodos DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p), MP2/6-311++G(d,p) e DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

Analisando os valores obtidos neste trabalho, em relação aos resultados experimentais, observou-se que os valores foram concordantes em relação ao comprimento de ligação das distâncias C-C e C-H no benzeno, onde os melhores resultados foram para os métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).

Analisando os valores obtidos neste trabalho, em relação aos resultados experimentais, observou-se que os valores foram concordantes em relação ao

comprimento de ligação de Hidrogênio  $R_{\phi \cdots HX}$ , onde os melhores resultados foram para os métodos DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p), MP2/6-311++G(d,p) e DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

Analisando os valores obtidos neste trabalho com os resultados teóricos, citados neste trabalho, podemos constatar que os resultados, mostraram se iguais ou próximos, no que se refere às propriedades estruturais analisadas.

## 6.2 Propriedades Energéticas.

Analisando os valores obtidos neste trabalho, em relação às resultados teóricos citados neste trabalho, podemos constatar que os valores foram concordantes em relação à energia corrigida  $\Delta E^{corr}$ .

Observou-se que em relação ao incremento no momento de dipolo foi observado para todos os complexos de hidrogênio, comprovando o fenômeno da transferência de carga intermolecular do benzeno para a molécula doadora de próton, alterando o momento de dipolo em HX para valores mais elevados.

Analisando os valores referentes à energia intermolecular ( $\Delta E^{corr}$ ) versus;

Comprimento de ligação intermolecular  $R_{\phi \cdots HX}$ , podemos observar, que os melhores resultados foram para os métodos DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p), DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).

Valores de incremento da ligação HX ( $\delta_{HX}$ ), podemos observar, que os melhores resultados foram para os métodos DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p), MP2/6-311++G(d,p) e DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

Valores do incremento do momento de dipolo ( $\Delta\mu$ ), podemos observar, que os melhores resultados foram para os métodos DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p), MP2/6-311++G(d,p) e DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

### 6.3 Propriedades Vibracionais.

Analisando os valores obtidos neste trabalho, em relação aos resultados experimentais, observou-se que os valores foram concordantes em relação ao valor da frequência de estiramento harmônica da ligação HX, onde os melhores resultados foram para os métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p).

Em relação às propriedades vibracionais, foi observado que houve uma interação intermolecular deslocou a banda de absorção para a vibração de estiramento HX para valores de frequência menores nos monômeros quando se formou o complexo de hidrogênio, e, conseqüentemente, suas intensidades foram pronunciadamente aumentadas, exceto quando consideramos os doadores CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, cuja tendência se mostrou contrária aos demais doadores, uma vez que observou-se o fenômeno do Blue-Shift.

Neste contexto, os cálculos teóricos, aliados aos estudos experimentais, auxiliam na elucidação do modo de estiramento intermolecular. É importante ressaltar que, além de surgir em regiões de baixos valores de frequência, a intensidade relativa a esse modo vibracional apresenta valores muito baixos de intensidade, sendo confundido, experimentalmente, com os ruídos do equipamento.

Analisando os valores obtidos neste trabalho com os resultados teóricos, citados neste trabalho, podemos constatar que os resultados, mostraram se iguais ou próximos, no que se refere às propriedades vibracionais analisadas.

#### 6.4 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas.

A QTAIM foi 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.

De acordo com os resultados obtidos, podemos concluir que os métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), DFT/PBE1PBE/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p), com o auxílio da QTAIM, possibilitaram a obtenção de resultados bastante satisfatórios para o estudo das ligações de hidrogênio investigadas neste trabalho.

# Capítulo 7

## Perspectivas

### Futuras

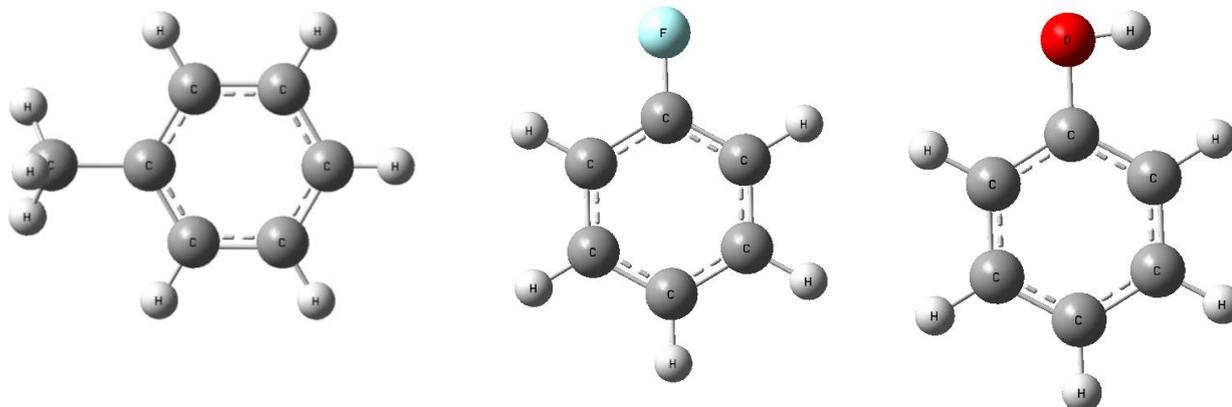
## 7- PERSPECTIVAS FUTURAS

Como proposta de continuidade deste trabalho, propomos o estudo das principais mudanças estruturais, energéticas e vibracionais que possivelmente poderá ocorrer no anel do benzeno,  $C_6H_6$ , quando substituídos o H do anel benzênico pelo grupo  $-CH_3$ , pelo Flúor (F), pelo grupo  $(-OH)$ , com os respectivos complexos formados pelos ácidos monopróticos HX (HF, HCl,  $H_2O$ , HCN,  $NH_3$ ,  $CH_4$  e  $C_2H_6$ ), conforme a Figura 7.1.

Além das propriedades acima citadas, poderá 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 obtida com as parcerias que envolvem 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.

**Figura 7.1.** Benzeno substituído pelos grupos  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{F}$  e  $-\text{OH}$ .



# Capítulo 8

**Referências**

**Bibliográficas**

## 8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

<sup>1</sup> Grabowski, S. J. and Ugalde, J. M. J. Phys. Chem. A, 114, 7223-7299, 2010.

<sup>2</sup> Grabowski, S. J. J.Phys. Org.Chem. 26, 452-459, 2013.

<sup>3</sup> Grabowski, S. J. and Ugalde, J. M. Can. J.Chem. 88, 769 - 778, 2010.

<sup>4</sup> Mateus, M. P. S; Galamba, N. and Cabral, B. J. C. J.Phys. Chem. A, 115, 13714 - 13723, 2011.

<sup>5</sup> Química Orgânica: estrutura e função / K. Peter C. Vollhardt; Neil E. Schore;  
Trad. Ricardo Bicca de Alencastro, 4ª Ed. Porto alegre: Bookmam, 2004.

<sup>6</sup> Barbosa, L. C. A. Química Orgânica. Editora UFV. São Paulo, 2004

<sup>7</sup> O Espectro de Absorção do Benzeno. Um Caso Difícil. Ribeiro. T;  
Damasceno, M. V. A; Cunha, A. R., 02 de julho de 2009.

<sup>8</sup> Kotz, J. C; Júnior, T; Paul. M. Química Geral e Reações Químicas. Vol.1, 4ª  
edição, Rio de Janeiro: LTC, 2002.

<sup>9</sup> Silva J.J. S de. Estudo Teórico de Complexos de Hidrogênio Heterocíclicos  
com enfoque na Determinação dos Caminhos de Reação. João Pessoa,

---

Programa de Pós-Graduação em Química-UFPB, Dissertação de Mestrado, 104p, 2006.

<sup>10</sup> Hai, F. S et al. *Journal of the American Chemical Society*. 135, 6122-6129, 2013.

<sup>11</sup> Jeffrey, G. A; and Saenger, W. *Hydrogen Bonding in Biology and Chemistry* (Springer-Verlag, Berlin), 1991.

<sup>12</sup> Patrick, G. 100 Years of the Hydrogen Bond, *Nature Chemistry*, Vol.4, 863-864, 2012.

<sup>13</sup> Ganguly, A et al. *Science direct*. 101,102-114, 2013.

<sup>14</sup> Gino, A. D et al. *J.Phys.Chem.* 15, 12821, 2013.

<sup>15</sup> Jeffrey, G. A. *An Introduction to Hydrogen Bonding* (Oxford University Press, New York), 1997.

<sup>16</sup> Desiraju, G. R; and Steiner, T. *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology* (Oxford University Press, Oxford, 1999).

<sup>17</sup> Arunan, E et al. *Pure Appl. Chem.*, 83, 1619, 2011.

<sup>18</sup> Richardson, T et al. *J. Am. Chem. Soc.* 117, 12875-12876, 1995.

- 
- <sup>19</sup> Orlova, G; and Scheiner, S. *J. Phys. Chem. A*, 102, 4813-4818, 1998.
- <sup>20</sup> Wessel, J. et al. *Chem. Int. Ed. Engl.* 34, 2507-2509, 1995.
- <sup>21</sup> Dihydrogen Bond; Princípios, Experimentos e Aplicações - Vladimir I. B.-  
Editor John Wiley & Sons, 2008.
- <sup>22</sup> Grabowski, S. J. *J. Phys. Chem. A*, 104, 5551-5557, 2000.
- <sup>23</sup> Araújo, R. C. M. U; Soares, V. M. et al. *J. Quantum Chem.* 106, 2714, 2006.
- <sup>24</sup> Araújo, R. C. M. U; Ramos, M. N. et al. *Spectrochim. Acta-Part A*, 63, 383,  
2006.
- <sup>25</sup> Oliveira, B. G; Araújo, R. C. M. U. et al., *Chem. Phys. Lett*, 433, 390, 2007.
- <sup>26</sup> Lopes, K.C. “Uma Investigação Teórica para Prever a Energia Intermolecular de Complexos de Hidrogênio R-CN...HF e R-HCO...HF a partir do Potencial Eletrostático Molecular”, Dissertação de Mestrado, 2004.
- <sup>27</sup> Bezerra, A. F. “Ligações de Hidrogênio Intramoleculares: Um Estudo Teórico de Compostos Di-carbonílicos”, Dissertação de Mestrado, 2009.

- 
- <sup>28</sup> Oliveira, B. G; Araújo, R. C. M. U; Silva, J.J; Ramos, M. N. *Struct Chem.* 21, 221-228, 2010.
- <sup>29</sup> Pimentel, G. C; McClellan, A. L. *The Hydrogen Bond*, San Francisco, 1960.
- <sup>30</sup> Hamilton, W. C; Ibers, J. A. *Hydrogen Bonding in Solids*, New York, 1968.
- <sup>31</sup> Buckingham, A. D; Fowler, P. W. *Can. J. Chem.* 63, 2018, 1985.
- <sup>32</sup> Scheiner, S. *Hydrogen Bonding. A Theoretical Perspective* Oxford University Press, Oxford, 1997.
- <sup>33</sup> Lakshmi, B; Samuelson, A. G. et al., *New J. Chem.* 29, 371, 2005 .
- <sup>34</sup> Raghavendra, B; Mandal, P. K. et al., *Phys. Chem.* 8, 5276, 2006.
- <sup>35</sup> Klein, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 13931, 2002.
- <sup>36</sup> Klein, R. A. *Chem. Phys. Lett.* 128, 425, 2006.
- <sup>37</sup> Bondi, A. J. *Phys. Chem.* 68, 441, 1964.
- <sup>38</sup> Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond* (Cornell University Press, Ithaca, New York), 1960.

---

<sup>39</sup> Pimentel, G. C. J. Chem. Phys. 19, 446, 1951.

<sup>40</sup> Emsley, J. Chem. Soc. Rev. 9, 91, 1980.

<sup>41</sup> IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: doi: 10.1351/goldbook created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins, 2006.

<sup>42</sup> Murthy, A. S. N; and Rao, C. N. R. Appl. Spectrosc. Rev. 2, 69, 1968.

<sup>43</sup> a) Kuhn, L. P. J. Am. Chem. Soc. 74, 2492, 1952.

(b) Kuhn, L. P. J. Am. Chem. Soc., 76, 4323, 1954.

(c) Kuhn, L. P. J. Am. Chem. Soc., 80, 5950, 1958.

<sup>44</sup> Iogansen, A. V. Spectrochim. Acta, Part A 55, 1585, 1999.

<sup>45</sup> a) Oliveira, B. G; Araújo, R. C. M. U. et al., Chem. Phys. Lett. 427, 181, 2006;

(b) Oliveira, B. G; Araújo, R. C. M. U e Ramos M. N., J. Mol. Struct. Theochem, 944, 168, 2010.

<sup>46</sup> Hobza, P; Havlas, Z. Chem. Rev. 100, 4253, 2000.

- 
- <sup>47</sup> Ran, J; and Wong, M. W. Saturated Hydrocarbon–Benzene Complexes: Theoretical Study of Cooperative CH/ $\pi$  Interactions, *J. Phys. Chem. A*, 110, 9702, 2006.
- <sup>48</sup> Catlow, C. R. A; Gale, J. D ; Grimes, R. W. *J. Sol. Stat. Chem.*, 106, 13, 1993.
- <sup>49</sup> Catlow, C. R. A; Bell, R. G.; Gale, J. D. *J. Mater. Chem.* 4, 781, 1994.
- <sup>50</sup> Gale, J. D. *Faraday Discuss.* 106, 219, 1997.
- <sup>51</sup> Allen, M. P; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon, Oxford, 1987.
- <sup>52</sup> Jorgensen, W. L; Briggs, J. M. and e Contreras, M. L. *J. Phys.Chem.*, 94, 1683, 1990.
- <sup>53</sup> Jorgensen, W. L; and McDonald, N. A. *J. Mol.Struct. (Theochem)*, 424, 145, 1998.
- <sup>54</sup> Trsic, M; Pinto. M. F. *Química Quântica: Fundamentos e Aplicações*, Ed. Manole, 1<sup>a</sup> ed. Barueri, SP, 2009.
- <sup>55</sup> Slater, J. C. *Quantum Theory of Atomic Structure*. S.I. : McGraw-Hill Book Company, Vol. 2, New York,1960.
- <sup>56</sup> McWeeny, R. and Dierksen, G. *J. Chem. Phys.* 49, 4852, 1968.
- <sup>57</sup> Pople, J. A. and Nesbet, R. K. *J. Chem. Phys.* 22, 571, 1954.

- 
- <sup>58</sup> Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* 23, 69, 1951.
- <sup>59</sup> Head-Gordon, M; Maurice, D. and Oumi, M. *Chem. Phys. Lett.* 246, 114, 1995.
- <sup>60</sup> Head-Gordon, M., et al. *J. Chem. Phys. Lett.* 219, 21, 1994.
- <sup>61</sup> Foresman, J. B., et al. *J. Phys. Chem.* 96, 135, 1992.
- <sup>62</sup> Vreven, T et al. *J. Am. Chem. Soc.* 119, 12687, 1997.
- <sup>63</sup> Tonachini, G et al. *J. Am. Chem. Soc.* 112, 483, 1990.
- <sup>64</sup> Bernardi, F et al. *J. Org. Chem.* 57, 5081, 1992.
- <sup>65</sup> Yamamoto, N., et al. *Chem. Phys. Lett.* 250, 373, 1996.
- <sup>66</sup> Labanowski, J. K. and Andzelm, J. W. *Density Functional Methods in Chemistry*. Ed. Springer-Verlag, New York, 1991.
- <sup>67</sup> Stratmann, R. E., et al. *J. Chem. Phys.* 106, 10175, 1997.
- <sup>68</sup> Johnson, B. G. and Frisch, M. J. *Chem. Phys. Lett.* 216, 133, 1993.

---

<sup>69</sup> Pople, J. A; Gill, P. M. W. and Johnson, B. G. Chem. Phys. Lett. 199, 557, 1992.

<sup>70</sup> Ricca, A. and Bauschlicher, Jr. C. W. J. Phys. Chem. 99, 9003, 1995.

<sup>71</sup> Perdew, J. P. et al. Phys. Rev. B. 46, 6671, 1992.

<sup>72</sup> Møller, C. and Plesset, M. S. Phys.Rev., 46, 618, 1934.

<sup>73</sup> Frisch, M. J; Head-Gordon, M. and Pople, J. A. Chem. Phys. Lett. 166, 281, 1990.

<sup>74</sup> Head-Gordon, M., Pople, J. A. e Frisch, M. J. Chem. Phys. Lett. 153, 503, 1988.

<sup>75</sup> Scuseria, G. E. and Schaefer III, H. F. J. Chem. Phys. 90, 3700, 1989.

<sup>76</sup> Purvis, G. D. e Bartlett, R. J. J. Chem. Phys. 76, 1910, 1982.

<sup>77</sup> Cizek, J. Adv. Chem. Phys. 14, 35, 1969.

<sup>78</sup> Pople, J. A., et al. Int. J. Quant. Chem. XIV, 545, 1978.

---

<sup>79</sup> Szabo, A; and Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Macmillian Publishing co., Inc., New York, 1982.

<sup>80</sup> Wiest, O; Montiel, D. C; Houk, K.N. *J. Mol. Struct.*, 388, 339, 1997.

<sup>81</sup> (a) R. McWeeny e G. Dierksen, *J.Phys. Chem.* 49, 4852, 1968.

(b) Pople e R.K. Nesbet, *J.Chem.Phys.* 22, 571, 1954.

<sup>82</sup> Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* 23, 69, 1951.

<sup>83</sup> Cook, D. B. *Ab Initio Valence Calculations in Chemistry*. primeira ed., Butterworth & Co. Ltd. Londres, 1974.

<sup>84</sup> Tonachini, G., et al. *J. Am. Chem. Soc.* 112, 483, 1990.

<sup>85</sup> Roothaan, C. C. J. *Reviews in Modern Physics* 1960, 32, 179, 1960.

<sup>86</sup> Krebs, S. *Computer Physics Communications*. 116, 137, 1999.

<sup>87</sup> Almlof, J. *Notes on Hartree - Fock Theory, in Lecture Notes in Chemistry*. primeira ed., volume 64, Springer— Verlag: New York, NY, 1994. : s.n.

- 
- <sup>88</sup> Pople, J. A. e Nesbet, R. K. *J. Chem. Phys.* 22, 571, 1954.
- <sup>89</sup> DFT=Hohenberg P. e Kohn W.; *Phys. Rev. B.*, 136, 864, 1964. Politzer P., *Modern Density Functional Theory: A tool for Chemistry*, Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1995. B3LYP= Becke A. D., *J. Chem. Phys.*, 98, 1372, 1993. Lee C., Yang W. e Parr R. G., *Phys. Rev.*, 37, 785, 1988.
- <sup>90</sup> Becke A. D. *Phys. Rev. A*, 38, 3098, 1988.
- <sup>91</sup> Lee, C et al. *Phys. Rev. B*, 37, 785, 1988.
- <sup>92</sup> Perdew, J; Wang, P; and Burke, P. K. *Phys. Rev. B*. 54, 16553, 1996.
- <sup>93</sup> Rappe, A. K. ; Bernstein, E. R. *J. Phys. Chem. A*, 104, 6117, 2000.
- <sup>94</sup> Sim, F; Amant, S. T. A; Salahub, D. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 4391, 1992.
- <sup>95</sup> Laasonen, K; Csajka, F; Parrinello, M. *Chem. Phys. Lett.*, 194 172, 1992.
- <sup>96</sup> Perdew, J. P; and Wang, Y. *Phys. Rev. B*, 45, 13244, 1992.
- <sup>97</sup> Lopes, K. C. Efeitos de Modificações nas Funções de Onda Empregadas nos Cálculos de Propriedades Estruturais e Vibracionais de Acetilenos e Etilenos Mono-Substituídos (C<sub>2</sub>H<sub>X</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>X): Um Estudo Quimiométrico João Pessoa,

---

Programa de Pós-Graduação em Química – UFPB. Tese de Doutorado, 318p, 2005.

<sup>98</sup> AIM 2000 Program, Biegler-König F., Schönbohm J. e Bayles D., Fachbereich Mathematik und Technik, Fachhochschule Bielefeld, Am Stadtholz 24, 33609 Bielefeld, Germany, Department of Chemistry, McMaster University, 1280 Main St. W, Hamilton, Ontario, L8S4M1, Canadá.

<sup>99</sup> Bader, R.F.W. “Atoms in Molecules: A Quantum Theory”, Oxford, U.K., 1990.

<sup>100</sup> Gillespie, R. J., “Molecular Geometry”, Van Nostrand-Reinhold, London, 1978.

<sup>101</sup> Keith, T. A et al. *J. Quantum Chem.*, 57, 183, 1996.

<sup>102</sup> Aldrich, P.D; Kukolich, S.G. and Campbell E.J. *J.Chem.Phys.* 78, 3521, 1983.

<sup>103</sup> Legon, A.C; Aldrich, P.D. and Flygare, W.H. *J.Chem.Phys.*, 75, 625 1981.

<sup>104</sup> Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A*, 102, 7314, 1998.

<sup>105</sup> Slater, J. C. *Phys.Rev.*, 36, 57, 1930.

<sup>106</sup> Boys, S. F. *Proc. Roy. Soc. (London) A*. Vols. 200, 542, 1950.

- 
- <sup>107</sup> Kato, T. *Comm. Pure Appl. Math.* 10, 151, 1957.
- <sup>108</sup> Hehre, W.J; Ditchfield, R. and Pople, J. A. *J.Chem.Phys.*, 56, 2257, 1972.
- <sup>109</sup> Dill, J. D. and Pople, J. A. *J.Chem. Phys.*, 62, 2921, 1975.
- <sup>110</sup> Francl, M. M et al. J.A. Pople, *J.Chem.Phys.* 77, 3654, 1982. .
- <sup>111</sup> Kestner, N. R., *J. Chem. Phys.* 48, 252, 1968.
- <sup>112</sup> Boys, S. F. and Bernardi F. *Mol. Phys.* 19, 553, 1970.
- <sup>113</sup> Buckingham, A. D; Fowler P. W. and Hutson J. M., *Chem. Rev.*, 88 963, 1988.
- <sup>114</sup> 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.

<sup>115</sup> Møller, C. and Plesset, M. S. Phys. Rev., 46, 618, 1934.

<sup>116</sup> Hohenberg, P. and Kohn, W. Phys. Rev. B. 136, 864, 1964.

<sup>117</sup> Kohn, W. and Sham, L. Phys. Rev. A. 140, 1133, 1965.

<sup>118</sup> Hariharan, P.C. and Pople, J. A. Influence of Polarization Functions on MO Hydrogenation Energies, Theor. Chim. Acta, 28, 213, 1973.

<sup>119</sup> Gauss View Program, Version 5, Dennington R., Keith T., Millam J., Semichem Inc., Shawnee Mission KS, 2009.

<sup>120</sup> Latajka, Z. and Bouteiller, Y. J. Chem.Phys. 101, 9793, 1994.

<sup>121</sup> Kestner N.R. J. Chem. Phys. 48, 252, 1968.

<sup>122</sup> Boys S. F. and Bernardi F. Mol. Phys. 19, 553, 1970.

---

<sup>123</sup> Cioslowski, J; Nanayakkara, A; Challacombe, M. Chem. Phys. Lett., 203, 137, 1993.

<sup>124</sup> AIMAll (Version 11.10.16), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2011, aim.tkgristmill.com.

<sup>125</sup> Finley, J. W; and Stephens, P. J. Density functional theory calculations of molecular structures and harmonic vibrational frequencies using hybrid density functionals. v. 357, p. 225–235, 1995.

<sup>126</sup> Cheney, B. V; Sshulz, M. W; Cheney J. and Richards. W. J. Am. Chem. Soc., 110, 4195-4198, 1988.

<sup>127</sup> Tarakeshwar, P; Lee, S. J; Lee, J. Y. And Kim, K. S. J.Phys. Chem. Soc. 108, 7217-7223, 1988.

<sup>128</sup> Grabowski, S. J. and Ugalde, J. M., J. Phys. Chem. A, 114, 7223-7299, 2010.

<sup>129</sup> Kaiser, E. W. J. Chem. Phys. 53, 1686, 1970.

<sup>130</sup> Feller, D. J. Phys.Chem. , A, 103, 7558-7561, 1999.

<sup>131</sup> Chen, S. and Chen, C. Theoretical Study of Weakly Bound Dimers between Hydrogen Fluoride and Some Polar Molecules. v. 2, p. 783–792, 2006.

<sup>132</sup> Hobza, P. and Havlas, P. Chem. Rev. 100, 4253-4264, 2000.

<sup>133</sup> Kuchitsu, K. et al. J. Chem. Phys. 49, 2488, 1968.

<sup>134</sup> Benzel, M. A. and Dyskstra, C. E. J. Chem. Phys, 78, 40521, 1988.

---

<sup>135</sup> Rozas, I; Alkorta, I; and Elguero, J. *Chem. Phys. A*, 101, 9457-9463, 1997.

<sup>136</sup> Arunan, E.; Desiraju, G. R.; Klein, R. A.; Sadlej, J.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary, D. C.; Crabtree, R. H.; Dannenberg, J. J.; Hobza, P.; Kjaergaard, H. G.; Legon, A. C.; Mennucci, B.; Nesbitt, D. J.; *Pure Appl. Chem.* 83, 1619-1936, 2011.

<sup>137</sup> Balocchi, F. A; Willams, J. H. And Klemperer, W. J. *Phys.Chem.* 87, 2079-2084, 1983.

<sup>138</sup> Sakae, S; Peter. G. G; Roger. E. B; Siddhatth, D; William. A. G. and Geoffrey A. B. *Science.* 257, 942-945, 1992.

<sup>139</sup> Gutwsky, S. H; Arunan, E; Emilsson, T. and Tschopp, S. L. *J. Phys.Chem*, 103, 3917-3927, 1995.

<sup>140</sup> Mateus, M. P. S; Galamba, N. and Cabral, C. J. J. *Chem. Phys. A*, 115, 13714-13723, 2011.

<sup>141</sup> Rang, J. and Ming. W. W. J. *Chem. Phys. A*, 110, 9702-9709, 2006.

<sup>142</sup> Kestner, N. R. *J. Chem. Phys.* 48, 252, 1968.

<sup>143</sup> Boys, S. F. and Bernardi F. *Mol. Phys.* 19, 553, 1970.

<sup>144</sup> Hobza, P; Spirko, V; Seizie, L. H; and Schlang. E. W. *J.Chem.Phys.* A, 102, 2501-2504, 1998.

<sup>145</sup> Tsuzuki, S; Honda, K; Uchimar, T; Mikami, M. and Tanabe, K. *J.Chem.Phys.* A, 106, 4423 - 4428, 2002.

---

<sup>146</sup> Vinagrov, S. N. and Linnell, R. H. “*Hydrogen Bonding*”, Van Nostrand Reinhold Company, N. Y. 1970.

<sup>147</sup> Schuster, P; Zundel, G; and Sandorfy, C. “*The Hydrogen Bond: Recent Development in Theory and Experiments*”, North Holland Pub.Com., N.Y., 1976.

<sup>148</sup> Ramos, M. N; Gussoni, M. Castiglioni and Zerbi, G. Chem Phys. Lett., 151, 397, 1988.

<sup>149</sup> Legon, A. C; Campbell, E.J; and Flygare, W. H. J.Chem.Phys. 76, 2267, 1982.

<sup>150</sup> Venkatesan, V. et al. Chem Phys. Lett., 394, 45-48, 2004.

<sup>151</sup> Abbate, A. D and Moore, C. B; J. Chem Phys. 82, 1255, 1985.

<sup>152</sup> Viana, M. A. A. *Ligações de hidrogênio usuais e não usuais: um estudo comparativo das propriedades moleculares e topológicas da densidade eletrônica em HCCH --- HX e HCN --- HX com X = F, Cl, CN e CCH*. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química – UFPB. Dissertação de Mestrado, 141p, 2013.

<sup>153</sup> AIMAll (Version 11.10.16), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, aim.tkgristmill.com, 2011.

**Anexo**

**Artigo**

**Publicado**