

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 Cl_3CH e F_3CH E AS ESPÉCIES
RECEPTORAS DE PRÓTON: C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_4 ,
 C_3H_6 E C_4H_4**

ARQUIMEDES MARIANO PEREIRA

João Pessoa – PB – Brasil

Setembro/2016

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 Cl_3CH e F_3CH E AS ESPÉCIES RECEPTORAS
DE PRÓTON: C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_4 , C_3H_6 E C_4H_4**

ARQUIMEDES MARIANO PEREIRA

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^a. Dr^a. Regiane C. M. U. de Araújo

João Pessoa – PB – Brasil
Setembro/2016

P436I Pereira, Arquimedes Mariano.
Ligação de hidrogênio intermolecular entre Cl_3CH e F_3CH e
as espécies receptoras de próton: C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_4 , C_3H_6 e
 C_4H_4 / Arquimedes Mariano Pereira.- João Pessoa, 2016.
282f. : il.
Orientadora: Regiane C. M. U. de Araújo
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN
1. Química. 2. Ligação de hidrogênio intermolecular.
3. DFT/B3LYP. 4. DFT/X3LYP. 5. MP2. 6. QTAIM.

UFPB/BC

CDU: 54(043)

Ligação de hidrogênio intermolecular entre Cl_3CH e F_3CH e as espécies receptoras de próton: C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_4 , C_3H_6 e C_4H_4 .

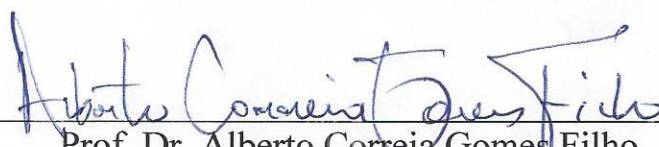
Tese de doutorado apresentada pelo aluno Arquimedes Mariano Pereira e aprovada pela banca examinadora em 30 de setembro de 2016.



Prof^a. Dr^a. Regiane de Cássia Maritan Ugulino de Araújo
Orientadora/Presidente



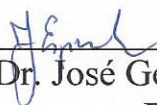
Prof. Dr. Kelson Carvalho Lopes
Examinador



Prof. Dr. Alberto Correia Gomes Filho
Examinador



Prof^a. Dr^a. Karen Cacilda Weber
Examinadora



Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola
Examinador

Nada existe de permanente a não ser a mudança.

Heráclito

AGRADECIMENTOS

AGRADECIMENTOS

- A Deus por te me dado a vida e me ajudado a superar todos os obstáculos.
- A minha esposa pela paciência e amor.
- AS minhas filhas por ser a luz de minha vida.
- A Prof^a. Dr^a Regiane de Cássia minha orientadora e zelosa amiga.
- Aos meus amigos que são muitos e seria outra Tese para citá-los.
- Ao Marcos Pequeno secretário da Pós-Graduação pela parceria.

RESUMO

Este trabalho trata do estudo quântico computacional de propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais, hiperconjugativas e topológicas dos complexos de hidrogênio com doadores Cl_3CH e F_3CH , com as espécies receptoras de próton, C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_4 , C_3H_6 e C_4H_4 , interagindo com uma região de alta densidade eletrônica do tipo π e pseudo- π . Os métodos computacionais de estrutura eletrônica empregados foram a Teoria do Funcional da Densidade com os funcionais híbridos B3LYP e X3LYP e a Teoria Perturbativa de Muitos Corpos de ordem 2, com uma série de bases. 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 o doador Cl_3CH apresentaram incrementos no comprimento da ligação C-H, enquanto o F_3CH apresentam encurtamento do comprimento de ligação H-C, devido a formação da ligação intermolecular. Essa tendência é encontrada para o desvio no espectro infravermelho, o Clorofórmio apresenta *red shift* enquanto o Fluorofórmio tem desvios blue shift. 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, DFT/B3LYP, DFT/X3LYP, MP2 e QTAIM.

ABSTRACT

This work deals with the computational quantum study of structural, electronic, vibrational, hyperconjugative and topological of hydrogen complexes with Cl_3CH and F_3CH donors, with the acceptor species proton, C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_4 , C_3H_6 and C_4H_4 , interacting with a region high electron density of the type n and pseudo- n . The computational methods used electronic structure were Density Functional Theory with functional hybrids B3LYP and X3LYP with Perturbative and Theory of many bodies of order 2, with a series of bases. The amounts of hydrogen bond energy suffered superposition error corrections of the Basic Feature Set and Vibrational Zero Point Energy. The complexes of hydrogen with the donor Cl_3CH showed increases in the length of the C-H bond, while the present F_3CH shortening of the C-H bond length due to formation of intermolecular bond. This trend is found for the deviation in the infrared spectrum, Chloroform has red shift while Fluoroform has blue shift deviations. The use 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 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 demand to study such systems.

Keywords: Intermolecular Hydrogen bond, DFT/B3LYP, DFT/X3LYP, MP2 , QTAIM.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Primeiros dias	3
1.2	Interação entre "Empírico" e as concepções "Teóricas"	7
1.3	As características do espectro infravermelho	9
1.4	O Relatório Técnico IUPAC	12
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	Objetivo Geral	17
2.2	Objetivos Específicos	18
2.2.1	Analisar as mudanças de parâmetros estruturais, tais como o incremento no comprimento da ligação X_3CH , $\delta r(C-H)$, devido à formação dos complexos de hidrogênio;	18
2.2.2	Analisar o deslocamento do modo de estiramento $\nu(C-H)$ no espectro vibracional;	18
2.2.3	Analisar os novos modos vibracionais destacando os mais importantes, que surgem no espectro infravermelho devido à formação da ligação de hidrogênio;	18
2.2.4	Analisar a energia da ligação de hidrogênio e a tendência desses valores ao longo dos métodos empregados;	18
2.2.5	Analisar a influência dos métodos computacionais (MP2, DFT/B3LYP e DFT/X3LYP), nas propriedades intermoleculares dos complexos de hidrogênio estudados.	18
2.2.6	Em relação ao estudo empregando os Orbitais Naturais de Ligação, NBO, caracterizara a formação da ligação de hidrogênio enfatizando os seguintes parâmetros;	18
2.2.7	Em relação ao estudo empregando a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas, QTAIM, caracterizara a formação da ligação de hidrogênio enfatizando os seguintes parâmetros;	19
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
3.1	Métodos ab initio.....	20
3.2	A Equação de Schrödinger.....	20
3.3	O Operador Hamiltoniano Molecular.....	22
3.4	Unidades Atômicas.....	24

3.5	A Aproximação de Born-Oppenheimer.....	25
3.6	Restrições à Função de Onda	26
3.7	Aproximações	27
3.8	Método Hartree-Fock.....	28
3.9	Funções de Base.....	30
3.10	O Princípio Variacional	35
3.11	Equações de Roothaan-Hall	36
3.12	Teoria de Perturbação de Møller-Plesset	38
3.13	Teoria do Funcional da Densidade	43
3.14	Teoremas de Hohenberg-Kohn	44
3.15	As Equações de Kohn-Sham	45
3.16	Os funcionais híbridos	47
3.17	Orbitais Naturais de Ligação	51
3.18	A Ortogonalização Simétrica Ponderada por Ocupação	52
3.19	Orbitais Naturais e a Matriz Densidade de Uma Partícula.....	55
3.20	Análise Populacional Natural.....	57
3.21	As interações nos Orbitais Naturais de Ligação.....	58
3.22	A Teoria Quântica de Átomos em Moléculas, QTAIM.....	62
3.23	Caracterização das Ligações Químicas e da Ligação Hidrogênio na QTAIM	69
3.24	Erro de Superposição do Conjunto de Base	71
4	METODOLOGIA	75
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
5.1	Propriedades Estruturais.....	78
5.1.1	As estruturas ($X_3C-H\cdots C_2H_2$)	78
5.1.2	As estruturas ($X_3C-H\cdots C_2H_4$)	83
5.1.3	As estruturas ($X_3C-H\cdots C_3H_4$)	87
5.1.4	As estruturas ($X_3C-H\cdots C_3H_6$)	91

5.1.5	As estruturas ($X_3C-H\cdots C_4H_4$)	97
5.2	Propriedades Energéticas.....	105
5.2.1	As propriedades energéticas dos complexos ($X_3C-H\cdots C_2H_2$).....	105
5.2.2	As propriedades energéticas dos complexos ($X_3C-H\cdots C_2H_4$).....	109
5.2.3	As propriedades energéticas dos complexos ($X_3C-H\cdots C_3H_4$).....	112
5.2.4	As propriedades energéticas dos complexos ($X_3C-H\cdots C_3H_6$).....	115
5.2.5	As propriedades energéticas dos complexos ($X_3C-H\cdots C_4H_4$).....	118
5.3	Propriedades Vibracionais.....	124
5.3.1	As propriedades vibracionais dos complexos ($X_3C-H\cdots C_2H_2$)	125
5.3.2	As propriedades vibracionais dos complexos ($X_3C-H\cdots C_2H_4$)	130
5.3.3	As propriedades vibracionais dos complexos ($X_3C-H\cdots C_3H_4$)	137
5.3.4	As propriedades vibracionais dos complexos ($X_3C-H\cdots C_3H_6$)	143
5.3.5	As propriedades vibracionais dos complexos ($X_3C-H\cdots C_4H_4$)	149
5.4	Análise dos Orbitais Naturais de Ligação – NBO	156
5.4.1	Os orbitais naturais de ligação ($X_3C-H\cdots C_2H_2$)	157
5.4.2	Os orbitais naturais de ligação ($X_3C-H\cdots C_2H_4$)	163
5.4.3	Os orbitais naturais de ligação ($X_3C-H\cdots C_3H_4$)	168
5.4.4	Os orbitais naturais de ligação ($X_3C-H\cdots C_3H_6$)	173
5.4.5	Os orbitais naturais de ligação ($X_3C-H\cdots C_4H_4$)	178
5.5	Aplicação da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas no estudo dos Complexos de Hidrogênio.	183
5.5.1	Análise topológica dos complexos ($X_3C-H\cdots C_2H_2$).....	184
5.5.2	Análise topológica dos complexos ($X_3C-H\cdots C_2H_4$).....	195
5.5.3	Análise topológica dos complexos ($X_3C-H\cdots C_3H_4$).....	206
5.5.4	Análise topológica dos complexos ($X_3C-H\cdots C_3H_6$).....	214
5.5.5	Análise topológica dos complexos ($X_3C-H\cdots C_4H_4$).....	225
6	CONCLUSÕES.....	237
7	PERSPECTIVAS FUTURAS	240
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	241

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. As duas fitas de ácido nucléico de uma hélice dupla de DNA mantêm-se juntas por ligações de hidrogênio entre os grupos de bases complementares.....	2
Figura 2. Pontos de Ebulição de Hidretos dos Grupos 14,15,16 e 17	4
Figura 3. Ligações de Hidrogênios presentes na Água e no Fluoreto de Hidrogênio.....	4
Figura 4. Ilustração dos raios atômicos (r_Y e r_H), raios covalentes (r_H e r_X) e ângulo (θ) de formação da ligação de hidrogênio.	6
Figura 5. Ilustração da ligação de hidrogênio no íon $[HF_2]^-$	7
Figura 6. Representação das funções de valência.	33
Figura 7. Representação de funções de polarização	34
Figura 8. Representação das funções difusas.	34
Figura 9. Energia decrescida devido a interação hiperconjugativa entre os orbitais $n(Y)$ e σ^*X-H no complexo $X-H \cdots Y$	61
Figura 10 - Bacias atômicas e Atratores Nucleares na QTAIM	64
Figura 11 - Complexo de Hidrogênio destacando a superfície de contorno da densidade eletrônica (azul claro); os caminhos gradientes (verde claro); as linhas interatômicas (azul escuro) e os pontos críticos de ligação – BCPs (vermelho).	65
Figura 12 - (A) Gráfico molecular do acetileno, contendo o plano s perpendicular ao eixo da ligação entre os átomos de carbono contendo o ponto crítico dessa ligação. (B) Distribuição de densidade bidimensional em relação ao eixo z da molécula de flúor.	68
Figura 13 - Estruturas otimizadas dos complexos com receptor π - Etino.	78
Figura 14. Gráfico de barras ilustrando os valores de incremento no comprimento de ligação $\delta r(C-HC)$ no X_3C-H , convergida em fase gasosa, após a formação dos complexos de hidrogênio, A unidade de incremento no comprimento de ligação X_3C-H em Angström, Å.	81
Figura 15. Gráfico do tipo radar ilustrando os valores da distância da ligação $X_3CH \cdots nC_2H_2$ com $X=Cl$ e F , $R_{Méd}(CH \cdots n)$, convergida em fase gasosa, após a formação dos complexos de hidrogênio, com os métodos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2 no complexo . A unidade da distância $R_{Méd}(CH \cdots n)$ em Angström, Å.	82
Figura 16 - Estruturas otimizadas dos complexos com receptor π - Eteno.	83

Figura 17. Gráfico de barras ilustrando os valores de incremento no comprimento de ligação $\delta r(C-H)$ no X_3C-H , convergida em fase gasosa, após a formação dos complexos de hidrogênio, A unidade de incremento no comprimento de ligação X_3C-H em Angström, Å..... 86

Figura 18. Gráfico do tipo radar ilustrando os valores da distância da ligação $X_3CH \cdots nC_2H_4$ com $X=Cl$ e F , $R_{Méd}(CH \cdots n)$, convergida em fase gasosa, após a formação dos complexos de hidrogênio, com os métodos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2 no complexo . A unidade da distância $R_{Méd}(CH \cdots n)$ em Angström, Å. 87

Figura 19 - Estruturas otimizadas dos complexos com receptor pi - Ciclopropeno. 88

Figura 20. Gráfico de barras ilustrando os valores de incremento no comprimento de ligação $\delta r(C-H)$ no X_3C-H , convergida em fase gasosa, após a formação dos complexos de hidrogênio, A unidade de incremento no comprimento de ligação X_3C-H em Angström, Å..... 90

Figura 21. Gráfico do tipo radar ilustrando os valores da distância da ligação $X_3CH \cdots nC_3H_4$ com $X=Cl$ e F , $R_{Méd}(CH \cdots n)$, convergida em fase gasosa, após a formação dos complexos de hidrogênio, com os métodos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2 no complexo . A unidade da distância $R_{Méd}(CH \cdots n)$ em Angström, Å. 91

Figura 22. O modelo Coulson-Moffitt da densidade eletrônica nas ligações C-C do ciclopropano. Cada átomo de C é assumido como sendo hibridizado sp^3 e cada ligação C-C é formado pela sobreposição de um orbital sp^3 isoladamente ocupado em dois átomos de C adjacentes, tal como em (a), para dar a ligação pseudo- π mostrado em (b)^[155] 92

Figura 23 - Estruturas otimizadas dos complexos com receptor pseudo pi - Ciclopropano..... 92

Figura 24. Gráfico de barras ilustrando os valores de incremento no comprimento de ligação $\delta r(C-H)$ no X_3C-H , convergida em fase gasosa, após a formação dos complexos de hidrogênio, A unidade de incremento no comprimento de ligação X_3C-H em Angström, Å..... 96

Figura 25. Gráfico do tipo radar ilustrando os valores da distância da ligação $X_3CH \cdots p-\pi C_3H_6$ com $X=Cl$ e F , $R_{Méd}(CH \cdots n)$, convergida em fase gasosa, após a formação dos complexos de hidrogênio, com os métodos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2 no complexo . A unidade da distância $R_{Méd}(CH \cdots n)$ em Angström, Å. 97

Figura 26. Estrutura do Tetraedrano, geometria otimizada CCSD/cc-pvDZ. As superfícies mostram dois orbitais localizados tipo $\sigma C-C$, demonstrando a curvatura da ligação pseudo- π 98

Figura 27 - Estruturas otimizadas dos complexos com receptor pseudo pi - Tetraedrano..... 99

Figura 28. Gráfico de barras ilustrando os valores de incremento no comprimento de ligação $\delta r(C-H)$ no X_3C-H , convergida em fase gasosa, após a formação dos complexos de hidrogênio, A unidade de incremento no comprimento de ligação X_3C-H em Angström, Å.....101

Figura 29. Gráfico do tipo radar ilustrando os valores da distância da ligação $X_3CH \cdots p\text{-nC}_4\text{H}_4$ com $X=F$ e F , $R_{\text{Méd}}(CH \cdots n)$, convergida em fase gasosa, após a formação dos complexos de hidrogênio, com os métodos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2 no complexo. A unidade da distância $R_{\text{Méd}}(CH \cdots n)$ em Angström, Å. 102

Figura 30. Gráficos de linhas mostrando as tendências dos valores de comprimento de ligação de hidrogênio $R_{\text{Méd}}(Cl_3CH \cdots n)$ convergido em fase gasosa, empregando cálculos DFT/B3LYP/cc-pvDZ, DFT/X3LYP/cc-pvDZ e MP2/cc-pvDZ. Unidade da distância da ligação de hidrogênio em Angström Å 103

Figura 31. Gráficos de linhas mostrando as tendências dos valores de comprimento de ligação de hidrogênio $R_{\text{Méd}}(F_3CH \cdots n)$ convergido em fase gasosa, empregando cálculos DFT/B3LYP/cc-pvDZ, DFT/X3LYP/cc-pvDZ e MP2/cc-pvDZ. Unidade da distância da ligação de hidrogênio em Angström Å 104

Figura 32. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , versus os valores dos comprimentos de ligação intermolecular $R_{\text{Méd}}(HC \cdots n)$ complexos de hidrogênio $Cl_3CH \cdots C_2H_2$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2. 108

Figura 33. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , versus os valores dos comprimentos de ligação intermolecular $R_{\text{Méd}}(HC \cdots n)$ complexos de hidrogênio $F_3CH \cdots C_2H_2$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2. 108

Figura 34. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , versus os valores dos comprimentos de ligação intermolecular $R_{\text{Méd}}(HC \cdots n)$ complexos de hidrogênio $Cl_3CH \cdots C_2H_4$ convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2. 111

Figura 35. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , versus os valores dos comprimentos de ligação intermolecular $R_{\text{Méd}}(HC \cdots n)$ complexos de hidrogênio $F_3CH \cdots C_2H_4$ convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2. 111

Figura 36. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , versus os valores dos comprimentos de ligação intermolecular $R_{\text{Méd}}(HC \cdots n)$ complexos de hidrogênio $Cl_3CH \cdots C_3H_4$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2. 114

Figura 37. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , versus os valores dos comprimentos de ligação intermolecular $R_{\text{Méd}}(HC \cdots n)$ complexos de hidrogênio $F_3CH \cdots C_3H_4$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2. 114

Figura 38. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , versus os valores dos comprimentos de ligação intermolecular $R_{\text{Méd}}(HC \cdots n)$ complexos de hidrogênio $F_3CH \cdots C_3H_6$ convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2. 117

Figura 39. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , versus os valores dos comprimentos de ligação intermolecular $R_{\text{Méd}}(HC \cdots n)$ complexos de

hidrogênio $F_3CH \cdots C_3H_6$ convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2. 118

Figura 40. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , *versus* os valores dos comprimentos de ligação intermolecular $R_{Méd.}(HC \cdots n)$ complexos de hidrogênio $Cl_3CH \cdots C_4H_4$ convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2. 120

Figura 41. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , *versus* os valores dos comprimentos de ligação intermolecular $R_{Méd.}(HC \cdots n)$ complexos de hidrogênio $F_3CH \cdots C_4H_4$ convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2. 121

Figura 42. Gráficos de linhas mostrando as tendências dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} convergidos em fase gasosa, empregando cálculos DFT/B3LYP/ cc-pvDZ, DFT/X3LYP/ cc-pvDZ e MP2/ cc-pvDZ. 122

Figura 43. Gráficos de linhas mostrando as tendências dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} convergidos em fase gasosa, empregando cálculos DFT/B3LYP/ cc-pvDZ, DFT/X3LYP/ cc-pvDZ e MP2/ cc-pvDZ. 123

Figura 44. Ilustração do modo de estiramento da ligação intermolecular, $\mathbf{v}(H_C \cdots n)$, para os complexos de hidrogênio $X_3C-H \cdots C_2H_2$ nas figuras 44(a) e 44(b). Na segunda parte apresenta-se o vetor deslocamento do estiramento $\mathbf{v}(C-H_C)^c$, 44(c) e 44(d). 125

Figura 45. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , *versus* os valores de frequência harmônica vibracional da ligação de hidrogênio $\mathbf{v}(H_C \cdots n)$ nos complexos de hidrogênio $Cl_3CH \cdots C_2H_2$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.128

Figura 46. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , *versus* os valores de frequência harmônica vibracional da ligação de hidrogênio $\mathbf{v}(H_C \cdots n)$ nos complexos de hidrogênio $F_3CH \cdots C_2H_2$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.128

Figura 47. Gráfico dos valores frequência harmônica da ligação de hidrogênio, *versus* os valores da variação do incremento do comprimento da ligação C-H nos complexos de hidrogênio $Cl_3CH \cdots C_2H_2$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.129

Figura 48. Ilustração do modo de estiramento da ligação intermolecular, $\mathbf{v}(H_C \cdots n)$, para os complexos de hidrogênio $X_3C-H \cdots C_2H_4$ nas figuras 48(a) e 48 (b). Na segunda parte apresenta-se o vetor deslocamento do estiramento $\mathbf{v}(C-H_C)^c$, 48 (c) e 48 (d). 131

Figura 49. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , *versus* os valores de frequência harmônica vibracional da ligação de hidrogênio $\mathbf{v}(H_C \cdots n)$ nos complexos de hidrogênio $Cl_3CH \cdots C_2H_4$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.134

Figura 50. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , *versus* os valores de frequência harmônica vibracional da ligação de hidrogênio $\mathbf{v}(H_C \cdots n)$ nos

complexos de hidrogênio $\text{F}_3\text{CH}\cdots\text{C}_2\text{H}_4$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.135

Figura 51. Gráfico dos valores frequência harmônica da ligação de hidrogênio, *versus* os valores da variação do incremento do comprimento da ligação C-H nos complexos de hidrogênio $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_2\text{H}_4$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.136

Figura 52. Ilustração do modo de estiramento da ligação intermolecular, $\mathbf{v}(\text{H}_c\cdots\mathbf{n})$, para os complexos de hidrogênio $\text{X}_3\text{C-H}\cdots\text{C}_2\text{H}_4$ nas figuras 52(a) e 52 (b). Na segunda parte apresenta-se o vetor deslocamento do estiramento $\mathbf{v}(\text{C-H}_c)^c$, 52 (c) e 52 (d).....137

Figura 53. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , *versus* os valores de frequência harmônica vibracional da ligação de hidrogênio $\mathbf{v}(\text{H}_c\cdots\mathbf{n})$ nos complexos de hidrogênio $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_4$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.140

Figura 54. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , *versus* os valores de frequência harmônica vibracional da ligação de hidrogênio $\mathbf{v}(\text{H}_c\cdots\mathbf{n})$ nos complexos de hidrogênio $\text{F}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_4$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.141

Figura 55. Gráfico dos valores frequência harmônica da ligação de hidrogênio, *versus* os valores da variação do incremento do comprimento da ligação C-H nos complexos de hidrogênio $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_2\text{H}_4$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.142

Figura 56. Ilustração do modo de estiramento da ligação intermolecular, $\mathbf{v}(\text{H}_c\cdots\mathbf{n})$, para os complexos de hidrogênio $\text{X}_3\text{C-H}\cdots\text{C}_2\text{H}_4$ nas figuras 56(a) e 56 (b). Na segunda parte apresenta-se o vetor deslocamento do estiramento $\mathbf{v}(\text{C-H}_c)^c$, 56 (c) e 56 (d).....143

Figura 57. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , *versus* os valores de frequência harmônica vibracional da ligação de hidrogênio $\mathbf{v}(\text{H}_c\cdots\mathbf{n})$ nos complexos de hidrogênio $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_6$ convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.146

Figura 58. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , *versus* os valores de frequência harmônica vibracional da ligação de hidrogênio $\mathbf{v}(\text{H}_c\cdots\mathbf{n})$ nos complexos de hidrogênio $\text{F}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_4$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.147

Figura 59. Gráfico dos valores frequência harmônica da ligação de hidrogênio, *versus* os valores da variação do incremento do comprimento da ligação C-H nos complexos de hidrogênio $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_6$ convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.148

Figura 60. Ilustração do modo de estiramento da ligação intermolecular, $\mathbf{v}(\text{H}_c\cdots\mathbf{n})$, para os complexos de hidrogênio $\text{X}_3\text{C-H}\cdots\text{C}_2\text{H}_4$ nas figuras 60(a) e 60 (b). Na segunda parte apresenta-se o vetor deslocamento do estiramento $\mathbf{v}(\text{C-H}_c)^c$, 60 (c) e 60 (d).....150

Figura 61. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , versus os valores de frequência harmônica vibracional da ligação de hidrogênio $\nu(H_C \cdots n)$ nos complexos de hidrogênio $Cl_3CH \cdots C_4H_4$ convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.153

Figura 62. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , versus os valores de frequência harmônica vibracional da ligação de hidrogênio $\nu(H_C \cdots n)$ nos complexos de hidrogênio $F_3CH \cdots C_3H_4$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.153

Figura 63. Gráfico dos valores frequência harmônica da ligação de hidrogênio, versus os valores da variação do incremento do comprimento da ligação C-H nos complexos de hidrogênio $Cl_3CH \cdots C_4H_4$ convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.155

Figura 64. Ilustração dos Orbitais Naturais de Ligação representando a interação doador –aceitador $nC-C \rightarrow \sigma^*C-H$ dos complexos $X_3CH \cdots C_2H_2$ 157

Figura 65. Gráfico da variação da hibridização do Carbono X_3C-H versus os valores de deslocamento da frequência de estiramento C-H.....162

Figura 66. Ilustração dos Orbitais Naturais de Ligação representando a interação doador –aceitador $nC-C \rightarrow \sigma^*C-H$ dos complexos $X_3CH \cdots C_2H_2$ 163

Figura 67. Gráfico da variação da hibridização do Carbono X_3C-H versus os valores de deslocamento da frequência de estiramento C-H.....167

Figura 68. Ilustração dos Orbitais Naturais de Ligação representando a interação doador –aceitador $nC-C \rightarrow \sigma^*C-H$ dos complexos $X_3CH \cdots C_3H_4$ 168

Figura 69. Gráfico da variação da hibridização do Carbono X_3C-H versus os valores de deslocamento da frequência de estiramento C-H.....172

Figura 70. Ilustração dos Orbitais Naturais de Ligação representando a interação doador –aceitador $nC-C \rightarrow \sigma^*C-H$ dos complexos $X_3CH \cdots C_3H_6$ 173

Figura 71. Gráfico da variação da hibridização do Carbono X_3C-H versus os valores de deslocamento da frequência de estiramento C-H.....177

Figura 72. Ilustração dos Orbitais Naturais de Ligação representando a interação doador –aceitador $nC-C \rightarrow \sigma^*C-H$ dos complexos $X_3CH \cdots C_4H_4$ 178

Figura 73. Gráfico da variação da hibridização do Carbono X_3C-H versus os valores de deslocamento da frequência de estiramento C-H.....182

Figura 74. Ilustração dos BCP's nos complexos de hidrogênio $Cl_3C-H \cdots C_2H_2$ na figura 74(a) e $F_3C-H \cdots C_2H_2$ figura 74(b) caracterizando a formação da ligação de hidrogênio intermolecular.....184

Figura 75. Gráfico da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(H \cdots n)$ versus a Distância do Núcleo Atrator do Hidrogênio ao Ponto Crítico de Ligação $\pi - rH \cdots n$ 187

Figura 76. Gráfico da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(\text{H}\cdots\text{n})$ versus a Distância do Núcleo Atrator do Hidrogênio ao Ponto Crítico de Ligação $\pi - \text{rH}\cdots\text{n}$	188
Figura 77. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HCCl}_3$, ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se a densidade nos Atratores Nucleares-NA.....	189
Figura 78. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HCCl}_3$, ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se os locais de máxima concentração de densidade e de depleção eletrônica.....	189
Figura 79. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HCF}_3$, ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se a densidade nos Atratores Nucleares-NA.....	190
Figura 80. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HCF}_3$, ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se os locais de máxima concentração de densidade e de depleção eletrônica.....	190
Figura 81. Gráfico da energia eletrônica atômica, ΔE_a , versus a da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(\text{H}\cdots\text{n})$	193
Figura 82. Gráfico da energia eletrônica atômica, ΔE_a , versus a da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(\text{H}\cdots\text{n})$	193
Figura 83. Superfície da partição da densidade eletrônica particionada na molécula do Cl_3CH (a) e no Complexo de hidrogênio $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HCCl}_3$ (b).	194
Figura 84. Superfície da partição da densidade eletrônica particionada na molécula do F_3CH (a) e no Complexo de hidrogênio $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HCF}_3$ (b).....	194
Figura 85. Ilustração dos BCP's nos complexos de hidrogênio do tipo $\text{X}_3\text{C}-\text{H}\cdots\text{C}_2\text{H}_4$ caracterizando a formação da ligação de hidrogênio intermolecular.	195
Figura 86. Gráfico da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(\text{H}\cdots\text{n})$ versus a Distância do Núcleo Atrator do Hidrogênio ao Ponto Crítico de Ligação $\pi - \text{rH}\cdots\text{n}$	198
Figura 87. Gráfico da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(\text{H}\cdots\text{n})$ versus a Distância do Núcleo Atrator do Hidrogênio ao Ponto Crítico de Ligação $\pi - \text{rH}\cdots\text{n}$	199
Figura 88. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo $\text{C}_2\text{H}_4\cdots\text{HCCl}_3$, ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se a densidade nos Atratores Nucleares-NA.....	200

Figura 89. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo C₂H₄...HCCl₃ , ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se os locais de máxima concentração de densidade e de depleção eletrônica.....	200
Figura 90. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo C₂H₄...HCF₃ , ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se a densidade nos Atratores Nucleares-NA.....	201
Figura 91. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo C₂H₄...HCF₃ , ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se os locais de máxima concentração de densidade e de depleção eletrônica.....	201
Figura 92. Gráfico da energia eletrônica atômica, ΔE_a , versus a da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio ρ(H...n)	204
Figura 93. Gráfico da energia eletrônica atômica, ΔE_a , versus a da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio ρ(H...n)	204
Figura 94. Superfície da partição da densidade eletrônica particionada na molécula do Cl₃CH (a) e no Complexo de hidrogênio C₂H₄...HCCl₃ (b)	205
Figura 95. Superfície da partição da densidade eletrônica particionada na molécula do F₃CH (a) e no Complexo de hidrogênio C₂H₄...HCF₃ (b)	206
Figura 96. Ilustração dos BCP's nos complexos de hidrogênio do tipo X ₃ C-H...C ₃ H ₄ caracterizando a formação da ligação de hidrogênio intermolecular.	206
Figura 97. Gráfico da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio ρ(H...n) versus a Distância do Núcleo Atrator do Hidrogênio ao Ponto Crítico de Ligação π - rH...n	208
Figura 98. Gráfico da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio ρ(H...n) versus a Distância do Núcleo Atrator do Hidrogênio ao Ponto Crítico de Ligação π - rH...n	208
Figura 99. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo C₃H₄...HCCl₃ , ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se a densidade nos Atratores Nucleares-NA.....	209
Figura 100. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo C₃H₄...HCCl₃ , ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se os locais de máxima concentração de densidade e de depleção eletrônica.....	209
Figura 101. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo C₃H₄...HCF₃ , ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se a densidade nos Atratores Nucleares-NA.....	210

Figura 102. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo C₃H₄...HCF₃ , ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se os locais de máxima concentração de densidade e de depleção eletrônica.....	210
Figura 103. Gráfico da energia eletrônica atômica, ΔE_a , versus a da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio ρ(H...n)	212
Figura 104. Gráfico da energia eletrônica atômica, ΔE_a , versus a da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio ρ(H...n)	212
Figura 105. Superfície da partição da densidade eletrônica particionada na molécula do Cl₃CH (a) e no Complexo de hidrogênio C₃H₄...HCCl₃ (b)	213
Figura 106. Superfície da partição da densidade eletrônica particionada na molécula do F₃CH (a) e no Complexo de hidrogênio C₃H₄...HCF₃ (b)	213
Figura 107. Ilustração dos BCP's nos complexos de hidrogênio do tipo X ₃ C-H...C ₃ H ₆ caracterizando a formação da ligação de hidrogênio intermolecular. ..	214
Figura 108. Gráfico da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio ρ(H...n) versus a Distância do Núcleo Atrator do Hidrogênio ao Ponto Crítico de Ligação pi - rH...n.	217
Figura 109. Gráfico da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio ρ(H...n) versus a Distância do Núcleo Atrator do Hidrogênio ao Ponto Crítico de Ligação pi - rH...n.	218
Figura 110. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo C₃H₆...HCCl₃ , ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se a densidade nos Atratores Nucleares-NA.....	219
Figura 111. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo C₃H₆...HCCl₃ , ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se os locais de máxima concentração de densidade e de depleção eletrônica.....	219
Figura 112. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo C₃H₆...HCF₃ , ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se a densidade nos Atratores Nucleares-NA.....	220
Figura 113. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo C₃H₆...HCF₃ , ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se os locais de máxima concentração de densidade e de depleção eletrônica.....	220
Figura 114. Gráfico da energia eletrônica atômica, ΔE_a , versus a da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio ρ(H...n)	223
Figura 115. Gráfico da energia eletrônica atômica, ΔE_a , versus a da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio ρ(H...n)	223

Figura 116. Superfície da partição da densidade eletrônica particionada na molécula do Cl₃CH (a) e no Complexo de hidrogênio C₃H₆...HCCl₃ (b)	224
Figura 117. Superfície da partição da densidade eletrônica particionada na molécula do F₃CH (a) e no Complexo de hidrogênio C₃H₆...HCF₃ (b)	225
Figura 118. Ilustração dos BCP's nos complexos de hidrogênio do tipo X3C-H...C ₄ H ₄ caracterizando a formação da ligação de hidrogênio intermolecular. ..	225
Figura 119. Gráfico da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(\text{H}\cdots\text{n})$ versus a Distância do Núcleo Atrator do Hidrogênio ao Ponto Crítico de Ligação $\pi - \text{rH}\cdots\text{n}$	228
Figura 120. Gráfico da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(\text{H}\cdots\text{n})$ versus a Distância do Núcleo Atrator do Hidrogênio ao Ponto Crítico de Ligação $\pi - \text{rH}\cdots\text{n}$	229
Figura 121. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo C₄H₄...HCCl₃ , ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se a densidade nos Atratores Nucleares-NA.....	230
Figura 122. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo C₄H₄...HCCl₃ , ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se os locais de máxima concentração de densidade e de depleção eletrônica.....	230
Figura 123. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo C₄H₄...HCF₃ , ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se a densidade nos Atratores Nucleares-NA.....	231
Figura 124. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo C₄H₄...HCF₃ , ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se os locais de máxima concentração de densidade e de depleção eletrônica.....	231
Figura 125. Gráfico da energia eletrônica atômica, ΔE_a , versus a da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(\text{H}\cdots\text{n})$	234
Figura 126. Gráfico da energia eletrônica atômica, ΔE_a , versus a da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(\text{H}\cdots\text{n})$	234
Figura 126. Superfície da partição da densidade eletrônica particionada na molécula do Cl₃CH (a) e no Complexo de hidrogênio C₄H₄...HCCl₃ (b)	235
Figura 127. Superfície da partição da densidade eletrônica particionada na molécula do F₃CH (a) e no Complexo de hidrogênio C₄H₄...HCF₃ (b)	236

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 . Algumas funções de bases e modo da descrição dos orbitais atômicos.....	35
Tabela 2- Acrônimos, sinais dos autovalores e denominações dos pontos críticos.	67
Tabela 3 - Valores de densidade de carga do ponto crítico (ρ_b), negativa da Laplaciana do ponto crítico (L_b), razão $ \lambda_1 /\lambda_3$ dos autovalores da matriz Hessiana e a razão $G(r_c)/\rho(r_c)$ de ligações covalentes CC no etano, benzeno e etileno, das ligações iônicas em LiCl e NaF e do argônio diatômico. ^[111]	70
Tabela 4 Parâmetros estruturais do complexo $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_2\text{H}_2$. Demonstrando a distância média da ligação de hidrogênio, o comprimento da ligação C-H no doador de prótons nos monômeros e complexos, além da variação deste comprimento. Unidade de comprimento de ligação em Angström Å.	79
Tabela 5 Parâmetros estruturais do complexo $\text{F}_3\text{CH}\cdots\text{C}_2\text{H}_2$. Demonstrando a distância média da ligação de hidrogênio, o comprimento da ligação C-H no doador de prótons nos monômeros e complexos, além da variação deste comprimento. Unidade de comprimento de ligação em Angström Å.	80
Tabela 6. Parâmetros estruturais do complexo $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_2\text{H}_4$. Demonstrando a distância média da ligação de hidrogênio, o comprimento da ligação C-H no doador de prótons nos monômeros e complexos, além da variação deste comprimento. Unidade de comprimento de ligação em Angström Å.....	84
Tabela 7. Parâmetros estruturais do complexo $\text{F}_3\text{CH}\cdots\text{C}_2\text{H}_4$. Demonstrando a distância média da ligação de hidrogênio, o comprimento da ligação C-H no doador de prótons nos monômeros e complexos, além da variação deste comprimento. Unidade de comprimento de ligação em Angström Å.	85
Tabela 8. Parâmetros estruturais do complexo $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_4$. Demonstrando a distância média da ligação de hidrogênio, o comprimento da ligação C-H no doador de prótons nos monômeros e complexos, além da variação deste comprimento. Unidade de comprimento de ligação em Angström Å.....	88

Tabela 9. Parâmetros estruturais do complexo $F_3CH \cdots C_3H_4$. Demonstrando a distância média da ligação de hidrogênio, o comprimento da ligação C-H no doador de prótons nos monômeros e complexos, além da variação deste comprimento. Unidade de comprimento de ligação em Angström Å. 89

Tabela 10. Parâmetros estruturais do complexo $Cl_3CH \cdots C_3H_6$. Demonstrando a distância média da ligação de hidrogênio, o comprimento da ligação C-H no doador de prótons nos monômeros e complexos, além da variação deste comprimento. Unidade de comprimento de ligação em Angström Å. 93

Tabela 11. Parâmetros estruturais do complexo $F_3CH \cdots C_3H_6$. Demonstrando a distância média da ligação de hidrogênio, o comprimento da ligação C-H no doador de prótons nos monômeros e complexos, além da variação deste comprimento. Unidade de comprimento de ligação em Angström Å. 94

Tabela 12. Valores da distância de ligação, convergida em fase gasosa, para as distâncias $X \cdots C-C$ na formação dos complexos de hidrogênio $C_3H_6 \cdots HX$ Unidade de comprimento de ligação em Angström Å. 95

Tabela 13. Parâmetros estruturais do complexo $Cl_3CH \cdots C_4H_4$. Demonstrando a distância média da ligação de hidrogênio, o comprimento da ligação C-H no doador de prótons nos monômeros e complexos, além da variação deste comprimento. Unidade de comprimento de ligação em Angström Å. 100

Tabela 14. Parâmetros estruturais do complexo $F_3CH \cdots C_4H_4$. Demonstrando a distância média da ligação de hidrogênio, o comprimento da ligação C-H no doador de prótons nos monômeros e complexos, além da variação deste comprimento. Unidade de comprimento de ligação em Angström Å. 100

Tabela 15. Valores da energia intermolecular dos complexos de hidrogênio do complexo $Cl_3CH \cdots C_2H_2$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2. ... 106

Tabela 16. Valores da energia intermolecular dos complexos de hidrogênio $F_3CH \cdots C_2H_2$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2. 107

Tabela 17. Valores da energia intermolecular dos complexos de hidrogênio do complexo $Cl_3CH \cdots C_2H_4$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2. ... 109

Tabela 18. Valores da energia intermolecular dos complexos de hidrogênio do complexo $F_3CH \cdots C_2H_4$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2. ... 110

Tabela 19. Valores da energia intermolecular dos complexos de hidrogênio do complexo $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_4$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2. ... 112

Tabela 20. Valores da energia intermolecular dos complexos de hidrogênio do complexo $\text{F}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_4$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2. ... 113

Tabela 21. Valores da energia intermolecular dos complexos de hidrogênio do complexo $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_6$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2. ... 116

Tabela 22. Valores da energia intermolecular dos complexos de hidrogênio do complexo $\text{F}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_6$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2. ... 116

Tabela 23. Valores da energia intermolecular dos complexos de hidrogênio do complexo $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_4\text{H}_4$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2. ... 119

Tabela 24. Valores da energia intermolecular dos complexos de hidrogênio do complexo $\text{F}_3\text{CH}\cdots\text{C}_4\text{H}_4$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2. ... 119

Tabela 25. Valores da frequência da vibração simétrica da ligação de hidrogênio, valores dos deslocamentos na frequência de estiramento das ligações $\text{X}_3\text{C-H}$, devido à formação dos complexos de hidrogênio, obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP , DFT/X3LYP e MP2. Unidade da frequência cm^{-1} 126

Tabela 26. Valores da frequência da vibração simétrica da ligação de hidrogênio, valores dos deslocamentos na frequência de estiramento das ligações $\text{X}_3\text{C-H}$, devido à formação dos complexos de hidrogênio, obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP , DFT/X3LYP e MP2. Unidade da frequência cm^{-1} 127

Tabela 27. Valores da frequência da vibração simétrica da ligação de hidrogênio, valores dos deslocamentos na frequência de estiramento das ligações $\text{X}_3\text{C-H}$, devido à formação dos complexos de hidrogênio, obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP , DFT/X3LYP e MP2. Unidade da frequência cm^{-1} 132

Tabela 28. Valores da frequência da vibração simétrica da ligação de hidrogênio, valores dos deslocamentos na frequência de estiramento das ligações $\text{X}_3\text{C-H}$, devido à formação dos complexos de hidrogênio, obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP , DFT/X3LYP e MP2. Unidade da frequência cm^{-1} 133

Tabela 29. Valores da frequência da vibração simétrica da ligação de hidrogênio, valores dos deslocamentos na frequência de estiramento das ligações X_3C-H , devido à formação dos complexos de hidrogênio, obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP , DFT/X3LYP e MP2. Unidade da frequência cm^{-1} 138

Tabela 30. Valores da frequência da vibração simétrica da ligação de hidrogênio, valores dos deslocamentos na frequência de estiramento das ligações X_3C-H , devido à formação dos complexos de hidrogênio, obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP , DFT/X3LYP e MP2. Unidade da frequência cm^{-1} 139

Tabela 31. Valores da frequência da vibração simétrica da ligação de hidrogênio, valores dos deslocamentos na frequência de estiramento das ligações X_3C-H , devido à formação dos complexos de hidrogênio, obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP , DFT/X3LYP e MP2. Unidade da frequência cm^{-1} 144

Tabela 32. Valores da frequência da vibração simétrica da ligação de hidrogênio, valores dos deslocamentos na frequência de estiramento das ligações X_3C-H , devido à formação dos complexos de hidrogênio, obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP , DFT/X3LYP e MP2. Unidade da frequência cm^{-1} 145

Tabela 33. Valores da frequência da vibração simétrica da ligação de hidrogênio, valores dos deslocamentos na frequência de estiramento das ligações X_3C-H , devido à formação dos complexos de hidrogênio, obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP , DFT/X3LYP e MP2. Unidade da frequência cm^{-1} 151

Tabela 34. Valores da frequência da vibração simétrica da ligação de hidrogênio, valores dos deslocamentos na frequência de estiramento das ligações X_3C-H , devido à formação dos complexos de hidrogênio, obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP , DFT/X3LYP e MP2. Unidade da frequência cm^{-1} 152

Tabela 35. Valores das cargas no átomo de hidrogênio e carbono no Cl_3CH , $q_H^{Monômero}$ e $q_H^{Complexo}$, $q_C^{Monômero}$ e $q_C^{Complexo}$ antes e após a formação dos complexos $C_2H_2 \cdots HCCl_3$. Valores em unidades eletrônicas(e). 158

Tabela 36. Valores das cargas NBO no átomo de hidrogênio e carbono no Cl_3CH , $q_H^{Monômero}$ e $q_H^{Complexo}$, $q_C^{Monômero}$ e $q_C^{Complexo}$ antes e após a formação dos complexos $C_2H_2 \cdots HCCl_3$. Valores em unidades eletrônicas(e). 159

Tabela 37. Valores da ocupação nos orbitais naturais de ligação do tipo sigma ligante e antiligante na ligação C-H do doador de próton. Valores de hibridização do Carbono nos complexos e monômeros e sua variação. Energia de interação hiperconjugativa de segunda ordem. 160

Tabela 38. Valores da ocupação nos orbitais naturais de ligação do tipo sigma ligante e antiligante na ligação C-H do doador de próton. Valores de hibridização do Carbono nos complexos e monômeros e sua variação. Energia de interação hiperconjugativa de segunda ordem. 161

Tabela 39. Valores das carga no átomo de hidrogênio e carbono no Cl_3CH , $q_{\text{H}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{H}}^{\text{Complexo}}$, $q_{\text{C}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{C}}^{\text{Complexo}}$ antes e após a formação dos complexos $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HCCl}_3$. Valores em unidades eletrônicas(e). 164

Tabela 40. Valores das carga no átomo de hidrogênio e carbono no Cl_3CH , $q_{\text{H}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{H}}^{\text{Complexo}}$, $q_{\text{C}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{C}}^{\text{Complexo}}$ antes e após a formação dos complexos $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HCCl}_3$. Valores em unidades eletrônicas(e). 164

Tabela 41. Valores da ocupação nos orbitais naturais de ligação do tipo sigma ligante e antiligante na ligação C-H do doador de próton. Valores de hibridização do Carbono nos complexos e monômeros e sua variação. Energia de interação hiperconjugativa de segunda ordem. 165

Tabela 42. Valores da ocupação nos orbitais naturais de ligação do tipo sigma ligante e antiligante na ligação C-H do doador de próton. Valores de hibridização do Carbono nos complexos e monômeros e sua variação. Energia de interação hiperconjugativa de segunda ordem. 166

Tabela 43. Valores das carga no átomo de hidrogênio e carbono no Cl_3CH , $q_{\text{H}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{H}}^{\text{Complexo}}$, $q_{\text{C}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{C}}^{\text{Complexo}}$ antes e após a formação dos complexos $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HCCl}_3$. Valores em unidades eletrônicas(e). 169

Tabela 44. Valores das carga no átomo de hidrogênio e carbono no Cl_3CH , $q_{\text{H}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{H}}^{\text{Complexo}}$, $q_{\text{C}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{C}}^{\text{Complexo}}$ antes e após a formação dos complexos $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HCCl}_3$. Valores em unidades eletrônicas(e). 169

Tabela 45. Valores da ocupação nos orbitais naturais de ligação do tipo sigma ligante e antiligante na ligação C-H do doador de próton. Valores de hibridização do Carbono nos complexos e monômeros e sua variação. Energia de interação hiperconjugativa de segunda ordem. 170

Tabela 46. Valores da ocupação nos orbitais naturais de ligação do tipo sigma ligante e antiligante na ligação C-H do doador de próton. Valores de hibridização do Carbono nos complexos e monômeros e sua variação. Energia de interação hiperconjugativa de segunda ordem. 171

Tabela 47. Valores das carga no átomo de hidrogênio e carbono no Cl_3CH , $q_{\text{H}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{H}}^{\text{Complexo}}$, $q_{\text{C}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{C}}^{\text{Complexo}}$ antes e após a formação dos complexos $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HCCl}_3$. Valores em unidades eletrônicas(e). 174

Tabela 48. Valores das carga no átomo de hidrogênio e carbono no F_3CH , $q_{\text{H}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{H}}^{\text{Complexo}}$, $q_{\text{C}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{C}}^{\text{Complexo}}$ antes e após a formação dos complexos $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HCCl}_3$. Valores em unidades eletrônicas(e). 174

Tabela 49. Valores da ocupação nos orbitais naturais de ligação do tipo sigma ligante e antiligante na ligação C-H do doador de próton. Valores de hibridização do Carbono nos complexos e monômeros e sua variação. Energia de interação hiperconjugativa de segunda ordem. 175

Tabela 50. Valores da ocupação nos orbitais naturais de ligação do tipo sigma ligante e antiligante na ligação C-H do doador de próton. Valores de hibridização do Carbono nos complexos e monômeros e sua variação. Energia de interação hiperconjugativa de segunda ordem. 176

Tabela 51. Valores das carga no átomo de hidrogênio e carbono no Cl_3CH , $q_{\text{H}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{H}}^{\text{Complexo}}$, $q_{\text{C}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{C}}^{\text{Complexo}}$ antes e após a formação dos complexos $\text{C}_4\text{H}_4 \cdots \text{HCCl}_3$. Valores em unidades eletrônicas(e). 179

Tabela 52. Valores das carga no átomo de hidrogênio e carbono no Cl_3CH , $q_{\text{H}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{H}}^{\text{Complexo}}$, $q_{\text{C}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{C}}^{\text{Complexo}}$ antes e após a formação dos complexos $\text{C}_4\text{H}_4 \cdots \text{HCF}_3$. Valores em unidades eletrônicas(e). 179

Tabela 53. Valores da ocupação nos orbitais naturais de ligação do tipo sigma ligante e antiligante na ligação C-H do doador de próton. Valores de hibridização do Carbono nos complexos e monômeros e sua variação. Energia de interação hiperconjugativa de segunda ordem. 180

Tabela 54. Valores da ocupação nos orbitais naturais de ligação do tipo sigma ligante e antiligante na ligação C-H do doador de próton. Valores de hibridização do Carbono nos complexos e monômeros e sua variação. Energia de interação hiperconjugativa de segunda ordem. 181

Tabela 55. Valores das distâncias entre os Pontos Críticos da Ligação (BCP's) núcleo atrator do átomo (NA). As unidades em Angstrom Å. ... 185

Tabela 56. Valores de densidade eletrônica, $\rho(r)$, e do Laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho(r)$, no BCP da ligação de hidrogênio nos complexos de hidrogênio $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HCX}_3$ Unidade de $\rho(r)$ em e/a_0^3 e de $\nabla^2\rho(r)$ em e/a_0^5 186

Tabela 57. Valores da Energia eletrônica atômica E_a para o hidrogênio e do momento dipolo atômico do carbono, $\mathbf{M}_1(\Omega)$ nos complexos de hidrogênio $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HCCl}_3$ Unidade de E_a e $\mathbf{M}_1(\Omega)$ em u.a. 191

Tabela 58. Valores da Energia eletrônica atômica E_a para o hidrogênio e do momento dipolo atômico do carbono, $\mathbf{M}_1(\Omega)$ nos complexos de hidrogênio $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HCF}_3$ Unidade de E_a e $\mathbf{M}_1(\Omega)$ em u.a. 192

Tabela 59. Valores das distâncias entre os Pontos Críticos da Ligação (BCP's) núcleo atrator do átomo (NA). As unidades em Angstrom Å. ... 196

Tabela 60. Valores de densidade eletrônica, $\rho(r)$, e do Laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho(r)$, no BCP da ligação de hidrogênio nos complexos de hidrogênio **C₂H₄...HCX₃** Unidade de $\rho(r)$ em e/a_0^3 e de $\nabla^2\rho(r)$ em e/a_0^5 197

Tabela 61. Valores da Energia eletrônica atômica E_a para o hidrogênio e do momento dipolo atômico do carbono, **M₁(Ω)** nos complexos de hidrogênio **C₂H₄...HCCl₃** Unidade de **Ea** e **M₁(Ω) em u.a.** 202

Tabela 62. Valores da Energia eletrônica atômica E_a para o hidrogênio e do momento dipolo atômico do carbono, **M₁(Ω)** nos complexos de hidrogênio **C₂H₄...HCF₃** Unidade de **Ea** e **M₁(Ω) em u.a.** 203

Tabela 63. Valores das distâncias entre os Pontos Críticos da Ligação (BCP's) núcleo atrator do átomo (NA). As unidades em Angstrom Å. ... 207

Tabela 64. Valores de densidade eletrônica, $\rho(r)$, e do Laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho(r)$, no BCP da ligação de hidrogênio nos complexos de hidrogênio **C₃H₄...HCX₃** Unidade de $\rho(r)$ em e/a_0^3 e de $\nabla^2\rho(r)$ em e/a_0^5 207

Tabela 65. Valores da Energia eletrônica atômica E_a para o hidrogênio e do momento dipolo atômico do carbono, **M₁(Ω)** nos complexos de hidrogênio **C₃H₄...HCCl₃** Unidade de **Ea** e **M₁(Ω) em u.a.** 211

Tabela 66. Valores da Energia eletrônica atômica E_a para o hidrogênio e do momento dipolo atômico do carbono, **M₁(Ω)** nos complexos de hidrogênio **C₃H₄...HCF₃** Unidade de **Ea** e **M₁(Ω) em u.a.** 211

Tabela 67. Valores das distâncias entre os Pontos Críticos da Ligação (BCP's) núcleo atrator do átomo (NA). As unidades em Angstrom Å. ... 215

Tabela 68. Valores de densidade eletrônica, $\rho(r)$, e do Laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho(r)$, no BCP da ligação de hidrogênio nos complexos de hidrogênio **C₃H₆...HCX₃** Unidade de $\rho(r)$ em e/a_0^3 e de $\nabla^2\rho(r)$ em e/a_0^5 216

Tabela 69. Valores da Energia eletrônica atômica E_a para o hidrogênio e do momento dipolo atômico do carbono, **M₁(Ω)** nos complexos de hidrogênio **C₃H₆...HCCl₃** Unidade de **Ea** e **M₁(Ω) em u.a.** 221

Tabela 70. Valores da Energia eletrônica atômica E_a para o hidrogênio e do momento dipolo atômico do carbono, **M₁(Ω)** nos complexos de hidrogênio **C₃H₆...HCF₃** Unidade de **Ea** e **M₁(Ω) em u.a.** 222

Tabela 71. Valores das distâncias entre os Pontos Críticos da Ligação (BCP's) núcleo atrator do átomo (NA). As unidades em Angstrom Å. ... 226

Tabela 72. Valores de densidade eletrônica, $\rho(r)$, e do Laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho(r)$, no BCP da ligação de hidrogênio nos complexos de hidrogênio **C₂H₂...HCX₃** Unidade de $\rho(r)$ em e/a_0^3 e de $\nabla^2\rho(r)$ em e/a_0^5 227

Tabela 73. Valores da Energia eletrônica atômica E_a para o hidrogênio e do momento dipolo atômico do carbono, **M₁(Ω)** nos complexos de hidrogênio **C₄H₄...HCCl₃** Unidade de **E_a** e **M₁(Ω) em u.a.** 232

Tabela 74. Valores da Energia eletrônica atômica E_a para o hidrogênio e do momento dipolo atômico do carbono, **M₁(Ω)** nos complexos de hidrogênio **C₄H₄...HCF₃** Unidade de **E_a** e **M₁(Ω) em u.a.** 233

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

D - Doador de Prótons;

R – Receptor de Prótons;

ϕ - 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);

X3LYP- “Método Híbrido” Funcional de Xiao para a correlação de troca de Lee-Yang-Parr (LYP);

MP2 - Second-order Möller-Plesset Perturbation Theory;

BSSE – Basis Set Superposition Error;

ZPVE – Zero Point Vibrational Energy;

ΔE - 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.

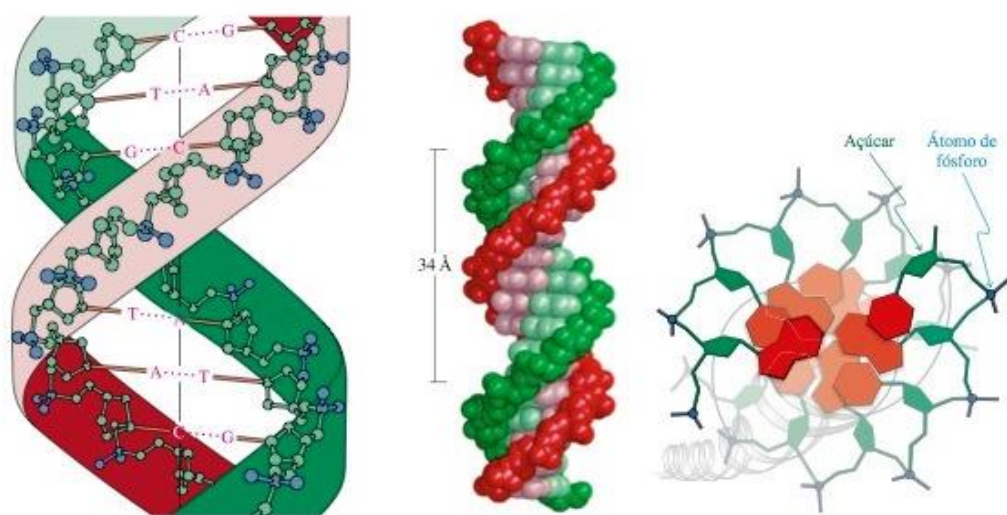
1 INTRODUÇÃO

No início do século 19, a ideia de combinação química estava ligada a noção de composto definido pelo critério das proporções fixas pelos elementos químicos^[1-3]. Os desvios do comportamento das soluções demonstraram afinidades químicas que não estão sujeitos à lei das proporções constantes. Com o advento da explicação de estrutura da matéria no século 20, o conceito da ligação química foi estabelecido e passou-se a ter uma compreensão dos vínculos na estrutura interna dos compostos, esta concepção foi desenvolvida por Gilbert Lewis^[4] na teoria das ligações iônicas e covalentes. As ligações químicas na visão de Lewis são interações de sobreposição dos orbitais eletrônicos, mas forças de longo alcance são determinadas por outros fatores. Estas interações moleculares são responsáveis pelas propriedades em fase condensadas, podem divide-se em três categorias: eletrostática, decorrente da distribuição de carga dentro das moléculas; indução, dependendo do momento induzido numa molécula vizinha por outra molécula com dipolo permanente; e dispersão, origina-se de momentos variáveis no tempo devido a flutuações na distribuição eletrônica dos átomos ou moléculas com momento de dipolo nulo^[5, 6].

As interações que se apresentavam estavam presentes de maneira geral nas moléculas, entretanto um tipo de fenômeno que apresentara com uma força intermolecular, mas com característica de ligação. Inicialmente, o comportamento químico foi postulado como ligação através de um átomo de hidrogênio intermediário chamada de ligação de hidrogênio^[7, 8]. Esta desempenha um papel importante no comportamento das substâncias. 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^[2, 9]. O comportamento anômalo da água é em grande parte devido as ligações de hidrogênio

intermoleculares^[10, 11]. Ligação de hidrogênio também é responsável pelo comportamento não-ideal das soluções em solventes como água e etanol. A estrutura em dupla hélice do DNA é mantida no lugar por ligações de hidrogênio intramoleculares, como é a estrutura secundária e terciária de proteínas^[12-14].

Figura 1. As duas fitas de ácido nucléico de uma hélice dupla de DNA mantêm-se juntas por ligações de hidrogênio entre os grupos de bases complementares.



A rede ou *cluster* de hidrogênio na água líquida estabiliza estruturas secundárias das proteínas e determinam a forma adotada facilitando a transferência de átomos de hidrogênio que é uma característica fundamental do mecanismo de muitas reações bioquímicas^[15].

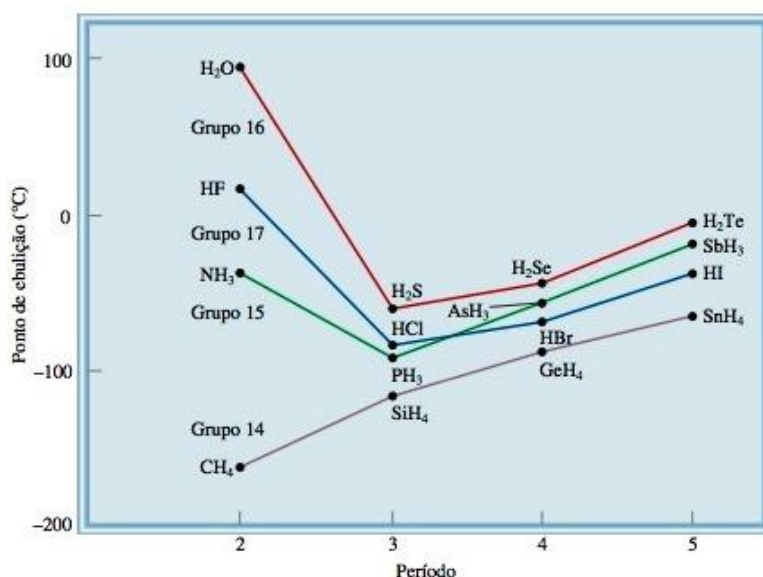
A história da ligação de hidrogênio fornece um bom exemplo de consolidação de um conceito importante na química. Desta maneira percebe-se que o estudo da ligação de hidrogênio permanece desafiador e promissor, tendo como pano de fundo a falta de uma teoria única. Características empíricas permanecem nos trabalhos mais recentes, como a proposta apresentada em 2011 pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) em caracterizar uma definição da ligação de hidrogênio.

1.1 Primeiros dias

Existe um histórico praticamente centenário nas tentativas de explicar o comportamento químico incomum postulando uma ligação através do átomo de hidrogênio. Em 1902, Werner procurou explicar propriedades de sais de amônio por que simboliza a ligação entre a molécula de amônia e o ânion como $(\text{H}_3\text{N}\cdots\text{H})\text{X}$, que ele chamou *Nebenvalenz* (valência secundária)^[16]. Seguindo essa proposta o conceito de uma ligação de hidrogênio cristalizou-se nas mãos de três homens que trabalhavam no laboratório de Lewis. A fim de explicar as propriedades dos líquidos altamente associados, tais como água e fluoreto de hidrogênio, a baixa basicidade de hidróxido de amônio e a dimerização de ácido acético. Latimer e Rodebush propuseram no seu famoso artigo sobre polaridade e ionização que "um par de elétrons livres na molécula de água, pode ser capaz de exercer uma força suficiente sobre um hidrogênio ligado ao oxigênio numa outra molécula de água ligando as duas moléculas num mesmo sistema, tal explicação equivale a dizer que o núcleo do hidrogênio postado entre dois octetos constitui uma ligação fraca^[3]. Em uma nota de rodapé eles sugerem, e Lewis^[4] confirma mais tarde, que a ideia foi proposta pela primeira vez por ML Huggins, para o qual ele introduziu o termo "ponte de hidrogênio"^[17, 18] um termo ainda usado juntamente com o termo "ligação de hidrogênio" mais familiar ou "*H-bond*" introduzido por Pauling na década de 1930^[13].

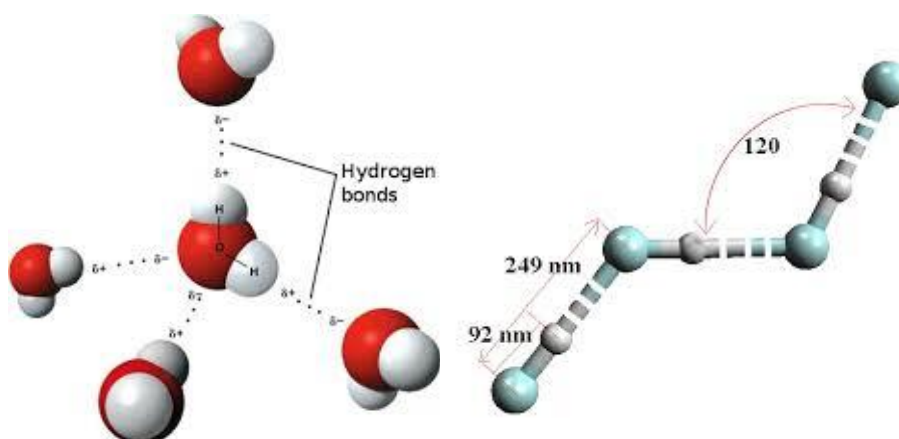
Os estudos calorimétricos forneceram a primeira evidência experimental da ligação de hidrogênio na forma de propriedades físicas anômalas, tais como pontos de fusão elevados, pontos de ebulição e entalpias de vaporização dos hidretos do primeiro período NH_3 , H_2O e HF em comparação com hidretos dos elementos nos mesmos grupos do N, O e F, respectivamente. Estes resultados foram explicados naturalmente pela ligação de hidrogênio. Além disso, o estudo calorimétrico mostra os desvios na fase condensada, no caso do HF , onde a ligação de hidrogênio é muito forte as moléculas se dispõem como polímeros.

Figura 2. Pontos de Ebulição de Hidretos dos Grupos 14,15,16 e 17



Apesar desta forte ligação no HF-HF, o efeito sobre os pontos de fusão, pontos de ebulição e entalpias de vaporização é maior na água do que no HF, porque a água pode formar o dobro de ligações de hidrogênios^[11, 19, 20]. Assim, a densidade, bem como a força de ligação 'H-tem uma influência importante sobre as propriedades de uma substância.

Figura 3. Ligações de Hidrogênios presentes na Água e no Fluoreto de Hidrogênio.



Mas tais comparações e inferências foram consideradas inespecíficas, Hilbert, Wulf, Hendricks e Liddel indicam "ausência de critérios definitivos dificultavam a aceitação geral do conceito"^[21]. Os

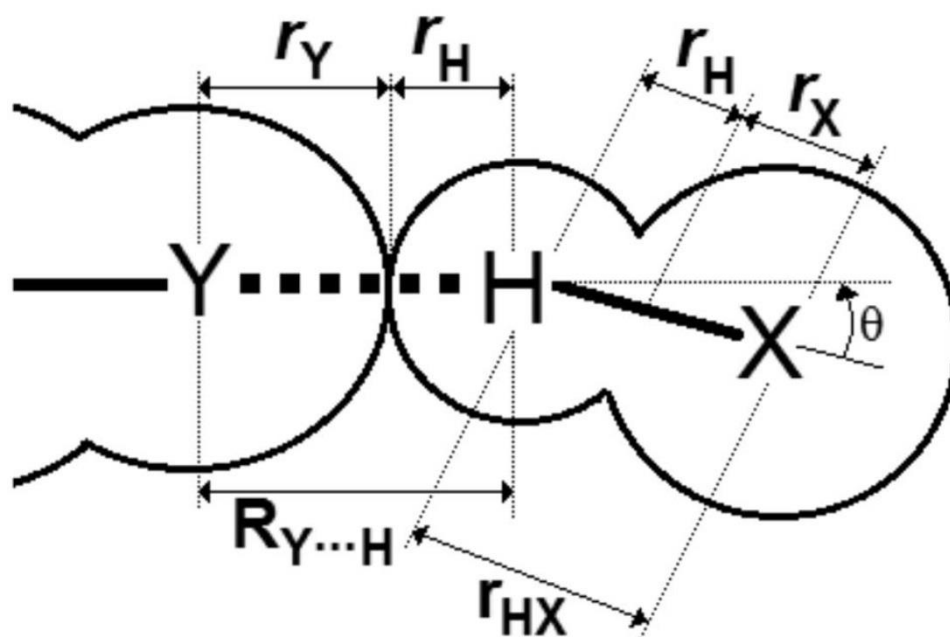
autores propuseram tratar o critério da ligação de Hidrogênio pela banda de absorção do grupo OH. Com os estudos posteriores relatou-se os desvios para um número de onda menor, e, em geral, a mudança está correlacionada com a força da ligação de hidrogênio $X-Y\cdots H$ ^[22, 23]. Absorção de IV tornou-se a fonte da manifestação detectável de da ligação de hidrogênio. As diferenças acentuadas entre as características na intensidade da banda de absorção do grupo X-H livre e aqueles da banda correspondente $X-Y\cdots H$ (deslocamento no centro da banda, e aumento da largura) foram considerados típico de todos os sistemas ligado por hidrogênio sejam sólidos, líquidos e gasosos^[24-26]

O Ácido acético fornece uma ilustração interessante de algumas características específicas dos efeitos no espectro de compostos ligados por hidrogênio. A banda de estiramento ν_s (O-H) no grupos O-H no vapor do ácido acético ocorre em torno de 3600 cm^{-1} com três picos (a subestrutura de rotação, devido a transições entre níveis rotacionais que acompanham a transição do estado fundamental para primeiro estado vibracional excitado - *overtones*)^[22]. Esta banda aparece nos vapores de compostos, tais como água, álcoois, outros ácidos carboxílicos, ácido sulfúrico, etc sendo inequivocamente característica de um grupo O-H. Vapor de ácido acético, também exibe uma banda larga ν_s (O-H ...) que se estende de 2.000 a 3.700 cm^{-1} que é devido às vibrações dos grupos O-H ligados por hidrogênio no dímero cíclico. Como o aumento da temperatura, a intensidade desta banda diminui enquanto que a das ν_s (O-H) em torno da banda 3.600 cm^{-1} aumenta, proporcionando uma clara indicação de que ligações de Hidrogênio são quebradas e os dímeros são transformados em monômeros. O centro da banda é deslocado de -500 cm^{-1} e a sua largura consideravelmente aumentada em comparação com a banda ν_s (O-H) dos monômeros^[27-29].

Entendida principalmente como um elo fraco, Pauling argumentou em seu livro clássico *A Natureza da Ligação Química* que ligações de hidrogênio chamado para uma explicação eletrostática uma vez que "o

átomo de hidrogênio, com apenas um orbital (1s), pode formar apenas uma ligação covalente desta forma a *ligação de hidrogênio* e é em grande parte de caráter iônico formado apenas entre os átomos mais eletronegativos". Ele tomou energias de ligação de hidrogênio para "na maioria dos casos na faixa de 2 a 10 kcal/mol", embora ele não reconhecer a ocorrência de simétricas ligações de fortes $[F\cdots H\cdots F]^-$ no KHF_2 (onde a distância entre os átomos de flúor, $d(F\cdots F) = 2,26 \text{ \AA}$, $[O\cdots H\cdots O]^-$, em dimetilgloxima de níquel ($d(O\cdots O) = 2,44 \text{ \AA}$) e $[S\cdots H\cdots O]^+$ em hemi-acetamida ($d(O\cdots O) = 2,40 \text{ \AA}$). A distância $X\cdots X$ nestes casos é curta, sendo menor do que a soma do raio de van der Waals.

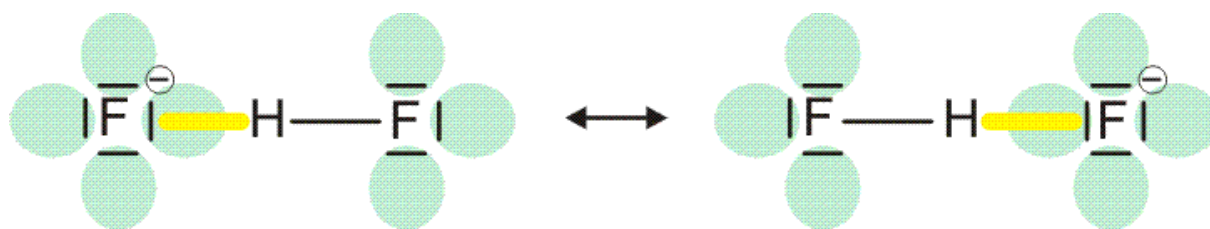
Figura 4. Ilustração dos raios atômicos (r_Y e r_H), raios covalentes (r_H e r_X) e ângulo (θ) de formação da ligação de hidrogênio.



Os sistemas dessa natureza são descritos como prótons que estão imersos numa nuvem de elétrons de dois átomos vizinhos. Invocando ressonância entre duas formas de valência ligação covalente $X-H\cdots X$ e $XH-X$, segundo ele, por exemplo, "o átomo de hidrogênio no $[HF_2]^-$ íon fica a meio caminho entre dois átomos de flúor e pode ser considerado formando uma semi-ligação com cada". No entanto, casos em que o caráter covalente predomina eram extremamente raras, sendo

considerada como exceções "estas podem ser razoavelmente negligenciadas no tratamento das ligações de hidrogênio mais usuais.

Figura 5. Ilustração da ligação de hidrogênio no íon $[\text{HF}_2]^-$



Grande parte dos trabalhos na área foi persuadida de que a covalência não era um fator importante a ser considerado, e os primeiros modelos teóricos representados moléculas ligadas por hidrogênio se limitava a um pequeno número de cargas pontuais ou multipolos localizados entre os três átomos interagentes. As dúvidas começaram a surgir na década de 1950, e na segunda edição do livro *Valence*, Coulson insistira que "o fato da energia de uma ligação de hidrogênio é essencialmente eletrostática não significa que nenhum efeito de ressonância" e "não é satisfatório, não incluir vários fatores que normalmente é necessária na discussão das ligações químicas convencionais"^[30]. Para além das forças eletrostáticas provenientes das nuvens deformadas de carga, os outros fatores que ele menciona são deslocalização, isto é, efeitos de transferência de carga associados com carácter covalente parcial, sobreposição repulsiva de nuvens de carga sobre átomos não ligados e as forças de dispersão. Um estudo de ácido oxálico sugeriu "as ligações de hidrogênio curtas não apresentam carácter eletrostática como as ligações de hidrogênio mais longas"^[31, 32].

1.2 Interação entre "Empírico" e as concepções "Teóricas"

Uma vez que se tinha tornado claro que houve um fenômeno definido a ser investigado, surgiu a questão de como delimitar com mais precisão o conceito da ligação de hidrogênio.

De Latimer e Rodebush a definição citada é uma afirmação teórica, referindo-se a formação da ligação efetuada por um próton interagindo com dois pares de elétrons^[3]. Essa definição está de encontro a feita por Pimentel e McClellan^[2], segundo o qual uma ligação de hidrogênio $A-H \cdots B$ existe quando:

(a) Exista evidência de formação de ligação (associação ou quelação).

("b) Estabeleça evidências de que esse novo vínculo que liga $A-H$ e B envolve especificamente um átomo de hidrogênio já ligado a A ".

As definições têm aspectos distintos (a) e (b), porque muitos tipos de medições dão suporte a definição (a) (por exemplo, alteração nos pontos de ebulição e de fusão, alterações na solubilidade, mudanças nas propriedades dielétricas e de condutividade, desvios nas leis dos perfeitos e soluções ideais) e outros pelo (b) (por exemplo, a mudança nas frequências estiramento do grupo $A-H$ no infravermelho e Raman, os desvios químicos de RMN ^1H , determinações termodinâmicas das energias de ligação, distâncias dos monômeros e nos complexos $A \cdots B$ e $AH \cdots B$ determinadas por difração de raios X e de nêutrons. O critério (b), portanto, distingue as ligações de hidrogênio dos outros tipos de interação associativa.

Jeffrey descreve a proposta de Pimentel e McClellan como uma definição pragmática, ao permitir maior liberdade aos experimentalistas, também permitindo que os teóricos de calcular as energias de ligação e geometrias de equilíbrio dos complexos. Ele faz referência a satisfação "todos os investigadores na época que, por causa das diferentes métodos e observações, podem tomar pontos de vista diferentes sobre o que constitui uma prova da ligação de hidrogênio"^[1, 33].

Arbitrariamente, classificou-se as ligações de hidrogênio de acordo com as suas energias de dissociação, D_0 (298 K)^[14]:

- Ligações de hidrogênio fortes, tipificada por $(F \cdots H \cdots F)^-$, com $D_0 > 40$ kJ mol⁻¹;
- Ligações de hidrogênio médias, tal como $H_2O \cdots HF$, com $D_0 = 10 - 40$ kJ mol⁻¹;
- Ligações de hidrogênio fracas, por exemplo $Ar \cdots HCl$ com $D_0 < 10$ kJ mol⁻¹.

Nenhuma relação direta e universal entre os comprimentos da ligação de hidrogênio, $r(A \cdots B)$, e as forças da ligação de hidrogênio tem sido observadas, embora em uma determinada série de complexos vemos uma tendência do comprimento da ligação crescente com a diminuição força de ligação tem sido frequentemente relatada.

1.3 As características do espectro infravermelho

Desde suas primeiras aplicações nos anos 1930, a espectroscopia no infravermelho providenciou uma das ferramentas mais apropriadas e sensíveis para identificar a ligação de hidrogênio investigando suas características^[34-36]. A molécula doadora de próton X-H pode ser entendida como uma ligação covalente que arbitrariamente se impõem ordem de ligação 1, sendo modificada pela formação de uma ligação de hidrogênio com unidade receptora de prótons Y. A densidade eletrônica é transferida da região de alta ocupação para um orbital σ^* anti-ligante do X-H^[37, 38]. Isto tem o efeito de enfraquecimento da ligação X-H, o aumento da distância X-H polariza a ligação, permitindo a formação de uma ligação com a Y através do átomo de hidrogênio^[39-41]. O enfraquecimento e alongamento da ligação X-H caracteriza o efeito *red-shift*, ou seja, o desvio para o vermelho nas frequência da vibração de estiramento, $\nu_s(X-H)$ ^[42-44], o número de onda menor e o aumento na polarização é responsável pelo aumento da intensidade da absorção na radiação infravermelha, que depende da mudança no momento de dipolo durante a vibração^[45, 46].

Nos últimos anos vários trabalhos avançaram no entendimento dos efeitos *blue-shift* (desvios para maiores frequências) das bandas espectrais das ligações do tipo X-H onde os átomos de moléculas vizinhas criam uma interação mediada por ligação de hidrogênio. Inicialmente chamadas de *anti ligações de hidrogênio* ou *ligações de hidrogênio impróprias*^[47-49], a primeira vista, para distingui-las das ligações de hidrogênio. Sugeriu-se que o átomo aceitador de próton ou com alta densidade eletrônica Y, não transfere a densidade eletrônica para o orbital σ^* anti-ligante do X-H, mas para outras regiões da molécula^[49-51]. Isso resulta numa reestruturação da molécula doadora, encurtando e fortalecendo a ligação X-H em virtude da polaridade entre o hidrogênio positivo e excesso de densidade eletrônica no átomo doador de próton^[52, 53].

A primeira linha de pensamento, introduzida por Hobza e colaboradores^[54], concentrou-se nas diferenças entre ligação de hidrogênio clássica e a dita "imprópria" com destaque para importância das interações de dispersão e as mudanças partes remotas da molécula, por exemplo, a transferência eletrônica das ligações C-F num complexo de Trifluorometano e água, além da transferência hiperconjugativa do par solitário para o antiligante do CH ($n \rightarrow \sigma^*(CH)$).

A evolução dos trabalhos vem caracterizando as ligações de hidrogênio convencionais e impróprias como semelhantes na natureza, apenas apresentando desvios distintos nos espectros de infravermelho. Como um exemplo representativo, Scheiner e colaboradores^[55, 56] demonstraram em um estudo aprofundado que a formação da ligação hidrogênio apresentando *blue-shift* e *red-shift* levam a alterações semelhantes nas partes remotas do aceitador de hidrogênio, e não existe distinções fundamentais nos mecanismo de formação da ligação de hidrogênio nos dois casos. Essa constatação é consistente com os resultados da análise QTAIM^[57, 58] (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*) de Cubero^[59], que não encontraram diferenças essenciais entre

as distribuições de densidade eletrônica para vários outros estudos com complexos apresentando *red-shift* e *blue-shift*.

Diversos estudos se concentraram sobre a importância das contribuições eletrostáticas a ligação de hidrogênio e o efeito do campo elétrico no comprimento de ligação C-H apoiam esta conclusão. Estudos anteriores de Dykstra e colaboradores foram capazes de prever a natureza da ligação de hidrogênio (desvio para o azul ou vermelho) com base em momentos elétricos e a polarização dos doadores de próton^[60]. Recentemente, Dannenberg tem mostrado que na presença de pequenos campos elétricos "a densidade eletrônica do hidrogênio move-se para a ligação CH" encurtando-a e fortalecendo a ligação^[61], enquanto que Hermansson tem modelado o campo elétrico receptor de próton com alta precisão "uma derivada do potencial eletrostático de cargas pontuais "e concluiu que as razões para o deslocamento para o azul é devido "ao sinal da derivada de momento de dipolo no que diz respeito a coordenada do estiramento combinada com a sobreposição de troca eletrônica (*eletronic exchange overlap*) de complexos de hidrogênios com distâncias moderadas ou curtas."^[62]

Num trabalho posterior, Li sugeriu que encurtamento da ligação C-H no complexo de hidrogênio é resultado de uma interação repulsiva estérica entre as duas moléculas que equilibram forças atrativas (eletrostáticas) na geometria de equilíbrio^[63]. Qian e Krimm analisaram as propriedades dinâmicas grupo de doadores de prótons, com particular ênfase para a força sobre a ligação, resultante da interação do campo elétrico externo criado pelo receptor de prótons com os dipolo permanentes ou induzidos da ligação X-H." Eles concluíram que o efeito do campo elétrico é mais complicado no modo que "quando os momentos de dipolo e do campo são paralelos, prolonga a ligação, como no caso de OH...O, quando o campo e dipolo são antiparalelos, no caso de CH...O, o vínculo encurta^[64]. Finalmente, Alabugin e equipe propuseram que o comprimento de ligação XH em nos complexos de hidrogênio do X-H...Y é

controlado por um equilíbrio de dois fatores principais atuando em direções opostas. "Alongamento do vínculo XH", devido a interação hiperconjugativa $n(Y) \rightarrow \sigma^*(H-X)$ é equilibrada por "encurtamento da ligação XH", devido ao aumento do caráter "s" e a polarização da ligação XH. Quando hiperconjugação domina, o alongamento do X-H é refletida no desvio para o vermelho da frequência do estiramento no IV correspondente. Quando a interação hiperconjugativa é fraca e os orbitais híbridos do X na ligação X-H é capaz de passar por uma mudança suficiente na hibridação e polarização, existe uma "rehibridização" dominante, levando a um encurtamento da distância X-H e uma mudança para o azul no valor das frequências de estiramento X-H^[53, 65]. Todas estas explicações só são significativas para um caso particular. Não aparece nenhuma teoria uniforme que pode ser explicar todos os tipos de ligação de hidrogênio, por isso a natureza do *blue-shift* ainda está em debate.

1.4 O Relatório Técnico IUPAC

A ligação de hidrogênio como descrito nas páginas iniciais tem relevante importância e como fenômeno apresenta um elevado número de pesquisas. Os debates sobre um conceito mais definido de ligação de hidrogênio levaram a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) criar um grupo de trabalho sob a direção de Elangannan Arunan para chegar a uma definição de ligação de hidrogênio adequada para a química moderna^[66].

A antiga definição, que a nova proposta se destina a substituir, estipulara o seguinte entendimento, a ligação de hidrogênio é uma forma de associação entre um átomo eletronegativo e um átomo de hidrogênio ligado a um segundo átomo relativamente eletronegativo. É mais bem considerada como uma interação eletrostática, aumentada pelo tamanho pequeno de hidrogênio, permitindo a proximidade dos dipolos ou cargas interagentes. Ambos os átomos eletronegativos são geralmente (mas não necessariamente) do primeiro período da Tabela Periódica, isto é,

Nitrogênio, Oxigênio ou Fluor. As ligações de hidrogênio podem ser intermoleculares ou intramoleculares. Com algumas exceções, geralmente envolvendo flúor, as energias associadas encontram-se abaixo de 20-25 kJ mol⁻¹ (5-6 kcal mol⁻¹).^[67]

Esta "definição demasiadamente conservadora"^[68] refletira claramente o entendimento de Pauling. A nova proposta, enfatizando a necessidade de provas, é substituir a antiga por uma forma mais abrangente do fenômeno da ligação de hidrogênio no seguinte termo:

A ligação de hidrogênio é uma interação atrativa entre um átomo de hidrogênio a partir de uma molécula ou um fragmento molecular X-H em que X é mais eletronegativo que o hidrogênio, e um átomo ou grupo de átomos ou uma molécula diferente, onde exista uma evidência da formação de ligação^[66, 69].

A definição é necessariamente acompanhada por uma lista de seis critérios indicando a evidência da formação e seis características de ligações de hidrogênio, todos qualificados por notas de rodapé substanciais.

Embora um movimento no sentido de unificação teórica, o trabalho de Arunan e equipe enfatiza que vários fatores contribuem na decomposição de forças da interação da ligação de hidrogênio (eletrostática, transferência de carga, dispersão, polarização, troca e repulsão) variam de tal forma entre diferentes ligações de hidrogênio que "nenhuma única força física pode ser atribuída a ligação de hidrogênio"^[69]. O fator unificador é o carácter direcional de ligações de hidrogênio, que distingue claramente das forças intermoleculares de dispersão e da ligação iônica.

A ocorrência da ligação de hidrogênio se torna mais ampla e difundida que Pauling sugeriu nos seus estudos pioneiros. Embora o elemento doador é mais eletronegativo que hidrogênio, esta definição e os trabalhos incluem mais do que os três átomos F, N e O, certamente, C,

P, S, Cl, Se, Br e I são bem caracterizados como átomos que formam complexos de hidrogênio. Além disso, o receptor pode ser qualquer um desses elementos bem como os elétrons n ou ainda sistemas ditos pseudos- π . Os metais de transição também atuam como receptores de prótons, até os gases nobres Argônio e Criptônio, também têm sido estudados como doadores, onde os compostos de gases nobres HArF e HKrF formam ligações fortes com aceptadores de prótons, como HF e N_2 .

Com um grupo conhecido de receptores e doadores e uma possibilidade de outros, a definição de ligação de hidrogênio não impõe qualquer restrição específica sobre que tipos de doador ou receptor pode ser átomos ou fragmentos. Esta consideração além do fato que não há nenhuma força única explicando a ligação de hidrogênio, leva o conceito forte dependência da evidência, que pode ser de natureza teórica ou experimental, "idealmente, uma combinação de ambos".^[66]

A espectroscopia de infravermelhos tem sido considerada como a caracterização experimental mais sensível, delineando e captando a ligação de hidrogênio, onde as características do pico X-H tipicamente mostrando um decréscimo na frequência, um aumento na largura de banda e um aumento na intensidade. O recente desenvolvimento do deslocamentos para o azul aumentando a frequência de estiramento do X-H, foram agrupados sob uma explicação uniforme de ligações de hidrogênio agrupam todas aquelas que apresentam *red-shift* ou *blue-shift*, evidenciando a formação poderá apresentar deslocamento nos espectro do infravermelho. Falando de critérios, destaca-se o reconhecimento que haverá casos limítrofes, embora, novos podem surgir^[66]. A próxima evidência que se destaca é fornecida pela ressonância magnética nuclear NMR. A ressonância magnética do ambiente químico do X-H move-se em direção a valores de campo mais baixos em comparação com os prótons não ligados do complexo, a causa é a desproteção dos prótons, é decorrente da redistribuição de elétrons em torno do átomo de H resultante da formação da ligação. As características reveladas pela

espectroscopia de RMN e de IV oferecem critérios experimentais diretos da ligação, mas outros métodos espectroscópicos auxiliam nos estudos da ligação. Quatro outras fontes de critérios são mencionados; (i) as forças envolvidas na formação da ligação de hidrogênio; (ii) que os átomos X e H estão ligados de forma covalente com a ligação X-H polarizada e a força do vínculo $H\cdots Y$ diminuindo com o aumento da eletronegatividade de X; (iii) que a ligação $H-X\cdots Y$ geralmente linear (180°), e quanto mais próximo de 180° , mais forte será a ligação de hidrogênio e quanto menor a distância $H\cdots Y$; e (iv) que a Energia Livre de Gibbs de formação deve ser maior do que a energia térmica do sistema, permitindo a ligação de hidrogênio a ser detectado.

As seis "características" das ligações de hidrogênio mencionadas pelos autores são pontuadas ou discriminadas dessa maneira:

- I. O pK_a do doador de próton X-H e o pK_b do Y-Z num dado solvente deve apresentar uma forte correlação com a energia de ligação do hidrogênio formado entre eles.
- II. Ligações de hidrogênio que estão envolvidas nas reações de transferência de prótons ($H-X\cdots Y \rightarrow X\cdots H-Y$) e podem ser considerados os precursores parcialmente ativados para tais reações.
- III. As redes de ligações de hidrogênio por efeito de cooperação, leva a desvios do comportamento dos monômeros nas propriedades de ligação de hidrogênio.
- IV. Ligações de hidrogênios mostram preferências direcionais e influencia nos modos de empacotamento cristalino.
- V. Estimativas da transferência de carga nas ligações de hidrogênio mostram que a energia de interação correlaciona-se bem com o grau de transferência de carga entre o dador e o aceitador.
- VI. Análise da topologia densidade eletrônica de sistemas ligados por hidrogênio geralmente mostram um caminho de ligação entre H e Y e um ponto crítico (3, -1) no vínculo entre H e Y.

Estas características são qualificadas e elaboradas por observações em notas de rodapé.

Em suma, esta é uma construção de difícil conclusão, onde um conceito de ligação de hidrogênio será ampliada com "alguns critérios úteis como prova e algumas características típicas" de tal modo que "quanto maior o número de critérios atendidos, o mais confiável é a caracterização da ligação de hidrogênio "[66].

O trabalho da IUPAC avança no entendimento da ligação de hidrogênio, pois reuni critérios objetivo com escopo experimental e teórico, detalhando ainda pontos como o uso de análise topológico e transferência de carga.

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, CX_3H : onde o $X = Cl$ e F , devidas à formação dos complexos de hidrogênio intermoleculares não usuais envolvendo as espécies C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_4 , C_3H_6 e C_4H_4 .

2.2 Objetivos Específicos

- 2.2.1 Analisar as mudanças de parâmetros estruturais, tais como o incremento no comprimento da ligação X_3CH , $\delta r(C-H)$, devido à formação dos complexos de hidrogênio;
- 2.2.2 Analisar o deslocamento do modo de estiramento $\nu(C-H)$ no espectro vibracional;
- 2.2.3 Analisar os novos modos vibracionais destacando os mais importantes, que surgem no espectro infravermelho devido à formação da ligação de hidrogênio;
- 2.2.4 Analisar a energia da ligação de hidrogênio e a tendência desses valores ao longo dos métodos empregados;
- 2.2.5 Analisar a influência dos métodos computacionais (MP2, DFT/B3LYP e DFT/X3LYP), nas propriedades intermoleculares dos complexos de hidrogênio estudados.
- 2.2.6 Em relação ao estudo empregando os Orbitais Naturais de Ligação, NBO, caracterizara a formação da ligação de hidrogênio enfatizando os seguintes parâmetros;
 - 2.2.6.1 *Energia de hiperconjugação dos orbitais da aproximação de segunda ordem $E(nC-C \rightarrow \sigma^*C-H)$.*
 - 2.2.6.2 *Analisar as mudanças do caráter s do orbital híbrido do Carbono da espécie X_3CH .*
 - 2.2.6.3 *Determinar as cargas NBO nos complexos e monômeros, investigar a razão das cargas.*
 - 2.2.6.4 *Levantar os valores de ocupação dos orbitais ligantes $n(\sigma C-H)$ e antiligantes $n(\sigma^*C-H)$ nas espécies doadoras de prótons.*

2.2.7 Em relação ao estudo empregando a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas, QTAIM, caracterizara a formação da ligação de hidrogênio enfatizando os seguintes parâmetros;

2.2.7.1 *Analisar os valores de densidade eletrônica e do Laplaciano da densidade eletrônica no ponto crítico da ligação de hidrogênio;*

2.2.7.2 *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;*

2.2.7.3 *Analisar a relação entre os valores de deslocamento da frequência de estiramento da ligação X_3CH , devido à formação da ligação intermolecular, e os valores de densidade eletrônica no BCP de X_3CH ;*

2.2.7.4 *Analisar o dipolo atômico e sua variação na formação da ligação de hidrogênio.*

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O trabalho foi desenvolvido mediante o uso de cálculos de estrutura eletrônica através dos métodos *ab-initio* (MP2)^[70] e a teoria do funcional da densidade (DFT)^[71] para obtenção das estruturas de mínimos dos monômeros e complexos de hidrogênios. Cálculos de NBO^[72-74] também foram empregados de modo a investigar parâmetros eletrônicos através da análise populacional.

3.1 Métodos *ab initio*

Com o aumento da capacidade computacional, o uso de métodos *ab initio* tem crescido a cada dia e auxiliado na investigação, em nível molecular, de diversos fenômenos da química. Para o estudo de mecanismos de reação, estes métodos se apresentam como uma ferramenta extremamente útil, uma vez que é possível utilizá-los, tanto para estimar propriedades cinéticas e termodinâmicas, quanto na investigação da estrutura e reatividade de possíveis intermediários reacionais e estados de transição. A seguir serão descritos os modelos e aproximações dos métodos teóricos utilizados nesta dissertação.

Os métodos *ab initio* (do latim “do início”) se propõem a prever as propriedades de sistemas atômicos e moleculares usando, para isso, somente as leis fundamentais da mecânica quântica e algumas constantes físicas universais, tais como massa e carga do elétron, constante de Planck, dentre outras. Além disso, particularmente para sistemas com mais de um elétron, são necessárias diversas aproximações que serão discutidas ao longo deste capítulo.

3.2 A Equação de Schrödinger

O objetivo central da química quântica é a obtenção de soluções da equação de Schrödinger para a determinação precisa de propriedades de

sistemas atômicos e moleculares^[75]. A equação de Schrödinger dependente do tempo é mostrada na equação (1) abaixo. A partir destas soluções teremos uma ampla faixa de grandezas físicas e químicas associadas ao comportamento de vários sistemas na escala macroscópica.

$$\left(\frac{-h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \right) \Psi(\vec{r}, t) = \frac{ih}{2\pi} \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1)$$

Nesta equação, Ψ é a função de onda, m é a massa da partícula, h é a constante de Planck e V é o potencial na qual a partícula está se movendo. O produto de Ψ com o seu complexo conjugado ($\Psi\Psi^*$, frequentemente escrito como $|\Psi|^2$) é interpretado como a distribuição de probabilidade da partícula.

A equação de Schrödinger para um conjunto qualquer de partículas (sejam eles elétrons, prótons, nêutrons ou qualquer outra partícula), como é o caso das moléculas e átomos, constituídos de prótons, elétrons e nêutrons, é muito similar. Neste caso Ψ é uma função das coordenadas de todas as partículas do sistema e do tempo (t).

A energia e muitas outras propriedades da partícula podem ser obtidas pela resolução da equação de Schrödinger para Ψ , utilizando-se condições de contorno apropriadas. Muitas funções de onda diferentes podem ser soluções aceitáveis para a equação de onda, correspondendo a diferentes estados estacionários do sistema. Se o potencial V não for função do tempo, a equação de Schrödinger pode ser simplificada através da separação de variáveis. Assim, a função de onda pode se escrita como um produto de uma função espacial e uma função do tempo.

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\tau(t) \quad (2)$$

Substituindo-se este produto na equação (1), obtêm-se duas equações, sendo uma somente dependente da posição da partícula e outra dependente somente do tempo.

Para sistemas moleculares podem-se utilizar as soluções estacionárias, sendo assim, pode-se enfocar a atenção, basicamente, sobre a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3)$$

onde E é a energia da partícula e $\hat{H}$ é o operador hamiltoniano, que é dado por:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}^2 + \hat{V} \quad (4)$$

As várias soluções possíveis para a equação de Schrödinger independente do tempo correspondem aos diferentes estados estacionários da partícula ou molécula. A solução que tem a menor energia é chamada de estado fundamental.

3.3 O Operador Hamiltoniano Molecular

Para um dado sistema molecular, ψ é uma função das posições dos elétrons ($\vec{r}$) e dos núcleos ($\vec{R}$) que o compõem. É interessante notar que

os elétrons são tratados individualmente, ao contrário dos núcleos, em que cada *núcleon* (próton, nêutron, ou quarks) é tratado de forma coletiva, como sendo uma única partícula.

O Hamiltoniano, ou operador de Hamilton, conforme mostrado na equação (4) é constituído de termos relacionados à energia cinética e potencial:

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

sendo, a energia cinética dada pelo somatório sobre todas as partículas na molécula:

$$\hat{E}_C = \frac{-h^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) = \frac{-h^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{\nabla^2}{m_k} \quad (6)$$

O componente de energia potencial é a interação coulômbica entre cada par de partículas carregadas, tratando-se cada núcleo como uma única partícula com carga Z , onde Z é o número de prótons do núcleo (número atômico):

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \sum_{j>k} \frac{e_j e_k}{\Delta r_{jk}} \quad (7)$$

onde, Δr_{jk} corresponde a distância entre as duas partículas, e e_j e e_k são as cargas nas partículas j e k . Cada elétron possui carga $-e$ enquanto que o núcleo tem carga $+Ze$. Logo:

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\underbrace{\sum_i^N \sum_I^M \frac{Z_I e^2}{\Delta r_{iI}}}_{V_{Ne}} + \underbrace{\sum_i^N \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{\Delta r_{ij}}}_{V_{ee}} + \underbrace{\sum_I^M \sum_{I>J}^M \frac{Z_I Z_J e^2}{\Delta r_{IJ}}}_{V_{NN}} \right] \quad (8)$$

O primeiro termo corresponde à atração elétron-núcleo, o segundo à repulsão elétron-elétron e o terceiro à repulsão núcleo-núcleo.

3.4 Unidades Atômicas

As equações fundamentais da mecânica quântica são geralmente expressas no sistema de unidades atômicas, concebido de forma a simplificar a sua forma pela eliminação das constantes fundamentais. A unidade atômica de comprimento é o raio de Bohr (a_0), e é dada por:

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m_e e^2} = 0,52917725 \text{ \AA}$$

Já a unidade atômica de energia é dada em hartrees, definido como sendo a energia relacionada à repulsão entre dois elétrons separados pela distância de 1 bohr.

$$1 \text{ hartree} = \frac{e^2}{a_0} = 627,5095 \text{ kcal / mol} = 2625,5 \text{ kJ / mol}$$

Massas, também, são especificadas em termos da massa de um elétron ($m_e=1$).

Estas unidades serão utilizadas em todas as equações daqui por diante. Além disso,

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1 \quad e \quad 4\pi\epsilon_0 = 1$$

3.5 A Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) é a primeira de várias aproximações usadas para simplificar a solução da equação de Schrödinger. Esta simplifica o problema molecular pela separação dos movimentos de núcleos e elétrons. Esta aproximação é razoável, se considerarmos a escala temporal do movimento relativo dos elétrons e núcleos^[76], onde os primeiros se ajustam instantaneamente as mudanças nas posições nucleares. Logo, a distribuição eletrônica dentro de um sistema molecular depende das posições dos núcleos, e não de suas velocidades.

A aproximação de Born-Oppenheimer escreve um hamiltoniano que despreza o termo de energia cinética dos núcleos^[77], sendo o eletrônico, em unidades atômicas, dado por:

$$H^{electr} = \frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_I^M \left(\frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \right) + \sum_i^N \sum_{i>j}^N \left(\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) + \sum_I^M \sum_{I>J}^M \left(\frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right) \quad (9)$$

Este hamiltoniano é então usado na equação de Schrödinger para a descrição do movimento dos elétrons no campo potencial dos núcleos fixos no espaço;

$$H^{electr} \psi^{electr}(\vec{r}, \vec{R}) = E^{electr}(\vec{R}) \psi^{electr}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (10)$$

Obtêm-se, através da resolução desta equação, a função potencial nuclear efetiva $E^{\text{elétr}}$ que depende parametricamente das coordenadas nucleares e descreve a superfície de energia potencial para o sistema. O conceito de superfície potencial eletrônica (SPE), que é consequência direta da aproximação de Born-Oppenheimer, é uma informação muito útil no estudo de mecanismos de reação, uma vez que este numa reação química nada mais é que a evolução de um dado sistema, através de determinados "caminhos reacionais", de um ponto a outro da superfície de energia potencial.

O potencial efetivo eletrônico também pode ser utilizado como função potencial para o hamiltoniano nuclear:

$$H^{\text{nuc}} = E_c^{\text{nuc}}(\vec{R}) + E^{\text{elétr}}(\vec{R}) \quad (11)$$

Este hamiltoniano é usado na equação de Schrödinger para a descrição dos movimentos nucleares, obtendo-se como solução os estados vibracionais, rotacionais e translacionais da molécula. A resolução da equação de Schrödinger nuclear (pelo menos aproximadamente) é necessária para a predição do espectro vibracional de moléculas.

3.6 Restrições à Função de Onda

A densidade de probabilidade para uma ou para um conjunto de partículas, considerando-se um elemento infinitesimal de volume, $d\tau = (dx dy dz)$ e descritos pela função de onda ψ é dado por $\psi\psi^* d\tau$. A função de onda deve ser normalizada. Se a probabilidade for integrada em todo o espaço, teremos o número total de partículas. Desta forma, pode-se multiplicar ψ por uma constante de tal modo que a condição seja satisfeita.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi d\tau = n_{partículas} \quad (12)$$

Dado que elétrons são férmions e, portanto, possuem spin semi-inteiro temos que estes são partículas que têm como característica intrínseca a anti-simetria de suas propriedades, a função eletrônica também deve representar estas características de alguma forma. Isto pode ser obtido se ψ for anti-simétrica, o que significa que a função tem que trocar de sinal quando as posições de duas partículas idênticas são trocadas, tal como mostrado na equação abaixo.

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \quad (13)$$

3.7 Aproximações

A solução exata da equação de Schrödinger não é possível para sistemas moleculares com mais de 1 elétron. Entretanto, um grande número de hipóteses e procedimentos simplificadores pode ser feito, de modo a obter-se uma solução aproximada para a função de onda possível para um grande número de moléculas. Estas diferentes maneiras de se obter a função de onda aproximada para o sistema investigado é que dão origem aos diversos “níveis de cálculo” hoje disponíveis. Na verdade, estes deveriam ser chamados de diferentes níveis de aproximação.

No presente texto serão abordadas somente as teorias que foram utilizadas em cálculos relativos a dissertação. As informações sobre os outros itens aqui não comentados podem ser obtidos em livros textos específicos^[75, 78].

3.8 Método Hartree-Fock

A primeira aproximação a ser considerada vem da interpretação de $\psi\psi^*d\tau$ como sendo a densidade de probabilidade para os elétrons em um determinado sistema.

A teoria dos orbitais moleculares (ou teoria MO, do inglês "Molecular Orbital") descreve a função de onda multieletrônica e multinuclear, ψ , a partir da combinação linear de orbitais monoelétrônicos e multicêntricas: $\varphi_1, \varphi_2, \dots$. Com isso, é possível transformar uma equação eletrônica, que é função das posições de N partículas, em N equações envolvendo as coordenadas de somente um elétron, ou seja, mono-eletrônicas. Para satisfazer algumas das condições impostas a ψ , tal como discutido anteriormente, um conjunto de orbitais moleculares normalizados e ortogonais (conjunto chamado de ortonormal) é escolhido

$$\iiint \varphi_i^* \varphi_i dx dy dz = 1 \quad (14)$$

$$\iiint \varphi_i^* \varphi_j dx dy dz = 0 \quad (15)$$

ou, usando-se uma notação mais compacta (notação do "bra" e do "ket"), temos:

$$\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1 \quad (16)$$

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = 0 \quad \forall \quad i \neq j \quad (17)$$

Hartree propôs o uso dessa técnica para construir a função de onda ψ como um produto destes orbitais (chamado produto de Hartree).

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}) = \varphi_1(\vec{r}_1) \cdot \varphi_2(\vec{r}_2) \cdot \dots \cdot \varphi_N(\vec{r}_N) \quad (18)$$

Entretanto, esta função não satisfaz a condição de anti-simetria da função de onda, tornando esta uma solução inadequada para o problema eletrônico. A função assimétrica mais simples possível é a que faz a combinação dos orbitais moleculares como um determinante. Antes de formar este determinante, conhecido como determinante de Slater, é necessário considerar o momento de spin eletrônico, que foi negligenciado até agora. A razão para isso reside no fato de que esse número quântico, necessário para a descrição das propriedades magnéticas, não surge na solução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. Assim, é preciso acrescentá-lo, *a posteriori*, na função de onda. Elétrons têm números de spin $+1/2$ (simbolizado por $\uparrow$) ou $-1/2$ (simbolizado por $\downarrow$). Um conjunto completo de funções para a descrição do spin eletrônico consiste de duas funções ortonormais α e β , de tal modo que

$$\begin{aligned} \alpha(\uparrow) &= 1 & \alpha(\downarrow) &= 0 \\ \beta(\uparrow) &= 0 & \beta(\downarrow) &= 1 \end{aligned}$$

A função de onda que descreve tanto a distribuição espacial e seu spin eletrônico é chamada de spin-orbital, $\chi(\varphi_i, spin)$. Cada orbital espacial φ_i pode dar origem a dois spins-orbitais diferentes, um correspondendo ao spin α e o outro ao spin β , tal como mostrado abaixo.

$$\chi = \begin{cases} \varphi_i \alpha \\ \varphi_i \beta \end{cases}$$

Pode-se, construir a função de onda anti-simétrica para um sistema de N elétrons, como mostrado abaixo

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(1) & \chi_j(1) & \cdots & \chi_k(1) \\ \chi_i(2) & \chi_j(2) & \cdots & \chi_k(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(N) & \chi_j(N) & \cdots & \chi_k(N) \end{vmatrix} \quad (19)$$

O termo $(N!)^{-1/2}$ é um fator de normalização. Este é o determinante de Slater^[43] constituído de N elétrons ocupando N spin-orbitais

$\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_k$ sem especificar qual elétron está em qual orbital. Cada linha é formada pela representação de todos os assinalamentos possíveis de um elétron i a todas as combinações de spin-orbitais. A troca de coordenada de dois elétrons quaisquer, o que corresponde a intercambiar duas linhas no determinante, tem como efeito a mudança de sinal da função de onda, satisfazendo assim ao princípio da anti-simetria da função de onda.

3.9 Funções de Base

Uma das ferramentas matemáticas mais poderosas de que se dispõe é a representação de uma função qualquer por um conjunto de funções

conhecidas, cujos coeficientes são cuidadosamente escolhidos, conforme equação (21):

$$f(x) = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \cdots = \sum_{i=1}^{\infty} c_i\varphi_i \quad (20)$$

As funções φ_i são chamadas de funções de base. O conjunto de funções necessárias para a representação $f(x)$ é chamado de base. Se a base for completa, a relação de igualdade acima é rigorosamente válida do ponto de vista matemático. Entretanto, como não se pode usar uma base infinita do ponto de vista prático, o número total de funções de base utilizado (tamanho da base) pode ter efeito na qualidade dos resultados finais.

Desta forma, pode-se escrever um orbital molecular como

$$\phi_i = \sum_{\mu=1} c_{i\mu} \varphi_{\mu} \quad (21)$$

onde os coeficientes $c_{i\mu}$ são conhecidos como coeficientes de expansão dos orbitais moleculares ou como os autovetores da função de onda. As funções de base φ_{μ} também são normalizadas e geralmente centradas nos núcleos atômicos, os quais, também, possuem similaridades com os orbitais atômicos. Funções gaussianas são usadas em cálculos *ab initio* devido à maior simplicidade no cálculo das integrais. Estas funções têm a seguinte forma genérica:

$$g(\zeta, \vec{r}) = cx^n y^m z^l e^{-\zeta r^2} \quad (22)$$

em que $\vec{r} = x\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k}$ e ζ é a constante relacionada com a extensão radial. Abaixo estão exemplificadas três funções gaussianas representativas (de tipo s, p_y e d_{xy}, respectivamente)

$$g_{1s}(\zeta, \vec{r}) = \left(\frac{2\zeta}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\zeta r^2}$$

$$g_{2p_x}(\zeta, \vec{r}) = \left(\frac{128\zeta^5}{\pi^3} \right)^{1/4} y e^{-\zeta r^2}$$

$$g_{3d_{xy}}(\zeta, \vec{r}) = \left(\frac{2048\zeta^7}{\pi^3} \right)^{1/4} xy e^{-\zeta r^2}$$

A combinação destas gaussianas, também chamadas de “primitivas”, é usada para formar as funções de base gaussianas. Estas, por sua vez, são chamadas de funções gaussianas contraídas e têm a seguinte forma:

$$\varphi_\mu = \sum_p d_{p\mu} g_p \quad (23)$$

onde d_{pμ} são constantes fixas (coeficientes de contração) e, em geral, normalizadas para uma dada base

Desta forma, os orbitais moleculares podem ser construídos da seguinte forma

$$\phi_i = \sum_{\mu=1} c_{i\mu} \varphi_{\mu} = \sum_{\mu=1} c_{i\mu} \left(\sum_p d_{p\mu} g_p \right) \quad (24)$$

Várias bases foram propostas para os diversos elementos e as habitualmente mais utilizadas em cálculos *ab initio* são listadas na Tabela 3.1. Cabe, entretanto, ressaltar que qualquer um pode criar sua própria base, sendo necessário para isso somente usar técnicas de construção de base^[79].

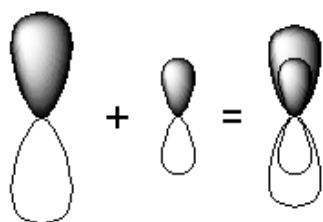
As bases de valência desdobradas, também chamadas de bases de Pople^[80], descrevem os orbitais mais internos (orbitais de caroço) usando funções contraídas, ou seja, cujos coeficientes não foram otimizados, e os orbitais de valência são desdobrados em dois conjuntos: orbitais de valência interna e externa.

Por exemplo, para o átomo de carbono os orbitais são separados da seguinte forma:

		interna	externa	
$C :$	$1s$	$2s$	$2p$	
	$\underbrace{\hspace{1.5cm}}$	$\underbrace{\hspace{1.5cm}}$		
	<i>caroço</i>	<i>valência</i>		

Ambos os orbitais de valência têm os coeficientes das funções de base são devidamente otimizados.

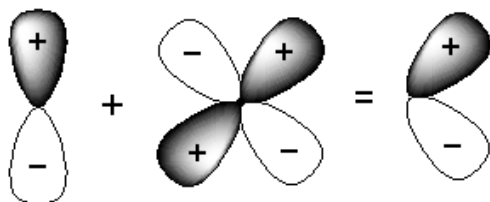
Figura 6. Representação das funções de valência.



Para descrever corretamente a ligação química é necessário a inclusão de funções de polarização. Na formação da ligação química, o orbital *s* do átomo de Hidrogênio, por exemplo, passa a ter contribuição do orbital *p*, já o orbital *p* do átomo de Lítio passa a ter contribuição dos

orbitais d , e assim por diante. 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 Hidrogênio 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 tipo p e (d) para a inclusão de orbitais tipo d . As funções de polarização estão representada na Figura 3.2.

Figura 7. Representação de funções de polarização



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, como pode ser observado na Figura 3.3.

Figura 8. Representação das funções difusas.

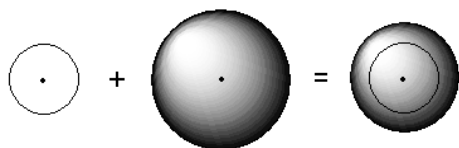


Tabela 1 . Algumas funções de bases e modo da descrição dos orbitais atômicos

Base	Modo de descrição dos orbitais atômicos
STO-3G	1 função de base com 3 primitivas gaussianas por orbital
6-31G	caroço: 1 função de base com 6 primitivas gaussianas valência: 2 funções de base, uma com 3 primitivas gaussianas e outra com apenas 1
6-31++G(d,p)	6-31G com funções difusas (++) e de polarização (d,p)
6-311++G(d,p)	caroço: 1 função de base com 6 primitivas gaussianas valência: 3 funções de base, uma com 3 primitivas gaussianas e duas outras com apenas uma. Uso de funções difusas e de polarização

3.10 O Princípio Variacional

Até aqui foi visto que para se obter a função de onda do sistema (ψ) era necessária a determinação dos orbitais moleculares ϕ_i . O problema agora é a determinação dos coeficientes $c_{i\mu}$, com os quais se podem construir os orbitais moleculares ψ . A teoria Hartree-Fock utiliza, para isto, o princípio variacional, que diz que a energia do estado fundamental de qualquer função normalizada anti-simétrica das coordenadas eletrônicas (Φ) será sempre maior que a energia para a função de onda exata:

$$E(\Phi) \geq E(\Psi) \quad \Phi \neq \Psi \quad (25)$$

Em outras palavras, a energia da função de onda exata é o limite inferior para as energias calculadas a partir de qualquer outra função normalizada e anti-simétrica. Logo, o problema se transforma, agora, em

encontrar-se um conjunto de coeficientes $c_{i\mu}$ que minimiza a energia da função de onda resultante^[81].

3.11 Equações de Roothaan-Hall

O princípio variacional leva às seguintes equações descrevendo os coeficientes $c_{i\mu}$, como deduzido por Roothaan e por Hall^[82, 83]

$$\sum_{\nu=1}^L F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, L \quad (26)$$

Se a equação acima for reescrita na forma de matriz, teremos

$$\mathbf{F}\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{S}\boldsymbol{\varepsilon}E \quad (27)$$

onde cada elemento é uma matriz. O termo ε é uma matriz diagonal de energias dos orbitais, em que cada um dos seus elementos ε_i , é a energia do orbital molecular φ_i . $\mathbf{F}$ é chamada de matriz de Fock que representa os efeitos médios do campo potencial de todos os elétrons em cada orbital. A matriz $\mathbf{S}$ é a matriz de sobreposição, indicando o recobrimento entre orbitais.

Para um sistema de camada eletrônica fechada, seus elementos são dados por:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda=1}^L \sum_{\sigma=1}^L P_{\lambda\sigma} \left[\mu\nu | \lambda\sigma - \frac{1}{2} \mu\lambda | \nu\sigma \right] \quad (28)$$

onde $H_{\mu\nu}$ é chamado de Hamiltoniano de caroço que representa um elemento de matriz relacionado com a energia de um elétron no campo dos núcleos e $P_{\lambda\sigma}$ é a matriz densidade, definida como

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{occup} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i} \quad (29)$$

Os coeficientes são somados sobre os orbitais ocupados e o fator de 2 vem do fato de que cada orbital está preenchido com dois elétrons.

A matriz de Fock, assim como os orbitais, depende dos próprios coeficientes $c_{i\mu}$ aos quais se quer determinar e a matriz de densidade também é função desses coeficientes. Logo, a equação (28) não é linear e tem que ser resolvida iterativamente.

Esta resolução iterativa é chamada de método do campo autoconsistente (SCF, do inglês "Self-Consistent Field"). Após convergência, a energia é um mínimo, e os orbitais geram um campo que produz os mesmos orbitais, o que explica o nome do método. A solução produz um grupo de orbitais, alguns ocupados por elétrons ($\phi_i, \phi_j, \dots$) e outros não ocupados, chamados de orbitais virtuais ($\phi_a, \phi_b, \dots$). O número total de funções de orbitais é igual ao número de funções de base

utilizado. O termo $\mu\nu|\sigma\lambda$ significa as integrais de repulsão entre dois elétrons.

$$\mu\nu|\sigma\lambda = \iiint \phi_{\mu}^*(1)\phi_{\nu}^*(1) \frac{1}{|r_{12}|} \phi_{\sigma}(2)\phi_{\lambda}(2) dx dy dz \quad (30)$$

No tratamento Hartree-Fock cada elétron interage com uma distribuição média dos outros elétrons, não existindo uma interação

elétron-elétron explícita (movimento correlacionado ou correlação eletrônica)^[84]. A falta da descrição da correlação eletrônica é uma grande deficiência desta aproximação, especialmente na descrição de processos onde estes efeitos são importantes, tal como nos processos de quebra e formação de ligações químicas (cálculo de estruturas de estados de transição), entre outros. Outros métodos, ditos pós-Hartree-Fock, tentam corrigir esta deficiência da teoria Hartree-Fock.

Os cálculos das integrais da forma $\mu\nu|\sigma\lambda$, combinados com os requerimentos para a reavaliação dos elementos da matriz de densidade $P_{\lambda\sigma}$, são os aspectos que mais contribuem para a demanda computacional destes tipos de cálculo.

3.12 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset

A teoria de perturbação é seguramente o método de avaliação da correlação mais tradicional e de uso mais difundido entre os químicos, sendo proposta por Møller e Plesset^[70]. Para tratarmos à teoria de perturbação, consideremos a equação de Schrödinger para um sistema multi-eletrônico de acordo com a equação (32):

$$H|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle \quad (31)$$

onde H é o Hamiltoniano total do sistema. Os métodos de Møller-Plesset são baseados na Teoria de Perturbação de Muitos Corpos ("Theory of Perturbation Many Body" – TPMB) que consiste em escrever o Hamiltoniano da seguinte forma:

$$H = H_0 + \lambda H_1 \quad (32)$$

sendo H_0 o Hamiltoniano não-perturbado e λH_1 representa uma pequena perturbação em H_0 . Naturalmente, a premissa básica de todos os métodos perturbativos é que a perturbação deve ser muito pequena, ou seja, $\lambda H_1 \ll H_0$.

Para o caso não perturbado, temos a equação:

$$H_0 \left| \Psi_n^{(0)} \right\rangle = E_n^{(0)} \left| \Psi_n^{(0)} \right\rangle \quad (33)$$

A ideia central da teoria de perturbação consiste em expandir Ψ_n em séries de Taylor, segundo a potência de λ :

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} + \dots \quad (34)$$

e

$$\left| \Psi_n \right\rangle = \left| \Psi_n^{(0)} \right\rangle + \lambda \left| \Psi_n^{(1)} \right\rangle + \lambda^2 \left| \Psi_n^{(2)} \right\rangle + \lambda^3 \left| \Psi_n^{(3)} \right\rangle + \dots \quad (35)$$

Portanto, a equação de Schrödinger considerando a expansão perturbativa (neste caso, chamada de equação de Rayleigh- Schrödinger) é dada por:

$$H_0 + \lambda H_1 \left(\left| \Psi_n^{(0)} \right\rangle + \lambda \left| \Psi_n^{(1)} \right\rangle + \lambda^2 \left| \Psi_n^{(2)} \right\rangle + \dots \right) = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \left(\left| \Psi_n^{(0)} \right\rangle + \lambda \left| \Psi_n^{(1)} \right\rangle + \lambda^2 \left| \Psi_n^{(2)} \right\rangle + \dots \right) \quad (36)$$

Considerando apenas os termos para λ^0 , temos:

$$H_0 \left| \Psi_n^{(0)} \right\rangle = E_n^{(0)} \left| \Psi_n^{(0)} \right\rangle \quad (37)$$

que é a equação de auto-valor de *ordem zero* para H_0 . Já para expansão de primeira (λ^1) e segunda (λ^2) ordem termos:

$$H_0 \left| \Psi_n^{(1)} \right\rangle + H_1 \left| \Psi_n^{(0)} \right\rangle = E_n^{(0)} \left| \Psi_n^{(1)} \right\rangle + E_n^{(1)} \left| \Psi_n^{(0)} \right\rangle \quad (38)$$

e

$$H_0 \left| \Psi_n^{(2)} \right\rangle + H_1 \left| \Psi_n^{(1)} \right\rangle = E_n^{(0)} \left| \Psi_n^{(2)} \right\rangle + E_n^{(1)} \left| \Psi_n^{(1)} \right\rangle + E_n^{(2)} \left| \Psi_n^{(0)} \right\rangle \quad (39)$$

A Equação (39) para expansão de primeira ordem tem dois parâmetros desconhecidos: a energia da correção de primeira-ordem, E_n^1 , e respectiva função de onda Ψ_n^1 . Já a equação (40) além dos termos desconhecidos E_n^1 e Ψ_n^1 , também é desconhecida a energia da correção de segunda-ordem, E_n^2 , e a função de onda da correção de segunda-ordem Ψ_n^2 .

Para tornar a teoria TPMB aplicável para o tratamento do problema da correlação eletrônica, o hamiltoniano não perturbado deve ser conhecido. A contribuição de Møller-Plesset para este problema consistiu em considerar o hamiltoniano não-perturbado como sendo igual à soma de hamiltonianos independentes, dados pelo operador de Fock, conforme a equação (41):

$$H_0 = \sum_{i=1}^n f_i \quad (40)$$

onde n é o número de funções de base e f_i é o operador de Fock para 1-elétron. Portanto, a energia de ordem zero, $[E(MP^0)]$, é dada pelo somatório das energias de todos os orbitais ocupados:

$$MP^0 = E \quad MP^0 = \sum_{i=1}^{occ} \varepsilon_i \quad (41)$$

ou seja, a energia para expansão de ordem zero é tão somente a energia obtida pela aproximação de Hückel, onde a nenhum grau de correlação eletrônica é incluído.

Considerando a equação (39) para a expansão de primeira ordem, multiplicando ambos os lados da equação por $\langle \Psi_n^0 |$, é fácil verificar que:

$$E_n^1 = \langle \Psi_n^0 | H_1 | \Psi_n^0 \rangle \quad (42)$$

e, portanto a energia de primeira-ordem, $[E(\text{MP1})]$, é tão somente a energia Hartree-Fock do sistema:

$$MP1 = MP0 + E \text{ MP1} = E(\text{HF}) \quad (43)$$

ou seja, o tratamento do problema da correlação eletrônica apenas é considerado para expansão de segunda-ordem em diante (MP2, MP3, MP4, ...). A energia de correção de segunda-ordem representa a primeira contribuição para a energia de correlação. Esta energia é obtida pela equação (45), onde se considera determinantes duplamente excitados, ou seja, aqueles gerados a partir de excitações de dois elétrons de orbitais ocupados (i e j) para os orbitais virtuais (a e b):

$$E_n^2 = \langle \Psi_n^0 | H_1 | \Psi_n^1 \rangle = \sum_{i < j}^{OCC} \sum_{a < b}^{VIR} \frac{\langle \Psi_n^0 | H_1 | \Psi_{ij}^{ab} \rangle \langle \Psi_{ij}^{ab} | H_1 | \Psi_n^0 \rangle}{E_0 - E_{ij}^{ab}} \quad (44)$$

portanto, a energia para perturbação de segunda-ordem, $[E(\text{MP2})]$, é dada por:

$$E[MP2] = \sum_{i < j}^{OCC} \sum_{a < b}^{VIR} \frac{\left[\langle \Psi_i \Psi_j | \Psi_a \Psi_b \rangle - \langle \Psi_i \Psi_j | \Psi_b \Psi_a \rangle \right]^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (45)$$

e a energia total a nível MP2 é a soma das energias MP0, MP1 e MP2, conforme a equação (47),

$$E[MP2]_{total} = E[MP0] + E[MP1] + E[MP2] \quad (46)$$

A principal vantagem do método MP2 é que além de ser extensivo, o tempo computacional é muito menor quando comparado a um cálculo CISD (CI com excitações simples e duplas) o que torna sua aplicabilidade possível para sistemas de tamanho razoável.

Contudo, a aproximação básica dos métodos MP_n é de que o valor da perturbação no hamiltoniano é pequena ($\lambda H_1 \ll H_0$, conforme discutido anteriormente), isto é, o pressuposto que o operador de perturbação é suficientemente pequeno, nem sempre é válida. Isso é mais sério para os casos onde a função de referência (HF) não representa uma boa aproximação. Uma das implicações diretas desse problema é a não convergência da expansão para ordens elevadas. Apesar disso, os resultados MP2 para geometrias, energias e frequências vibracionais são, em geral, mais precisos que os resultados HF^[85, 86].

3.13 Teoria do Funcional da Densidade

A proposta da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) é obter as propriedades do estado fundamental das moléculas sem a necessidade da função de onda multieletrônica. Para isso, Hohenberg e Kohn^[53] demonstraram a importância da densidade eletrônica para esse propósito. A vantagem do uso da densidade eletrônica ao invés da função de onda está na redução considerável da dimensão do problema. A função de onda para n -elétrons contém $3n$ -variáveis (três para cada elétron) mais 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 de função de onda aumenta com o número de elétrons, a densidade eletrônica tem sempre o mesmo número de variáveis. Contudo, a obtenção de um funcional que conecte precisamente a densidade eletrônica à energia não é conhecida, sendo necessária uma série de aproximação que deram origem aos diversos métodos baseados na teoria DFT^[87].

3.14 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Para estabelecer a dependência da densidade com a energia, dois importantes teoremas estabelecidos por Hohenberg-Kohn foram fundamentais. O primeiro estabelece que existe uma relação unívoca entre todas as energias, incluindo a energia total, e a densidade, ou seja, a energia é um *funcional* da densidade eletrônica: $E = E[\rho(\vec{r}, \mathbf{X})]$. O segundo teorema estabelece que, semelhantemente ao que acontece com a teoria dos orbitais moleculares para a função de onda, o funcional de densidade eletrônica também obedece ao formalismo do princípio variacional, ou seja, para uma densidade eletrônica aproximada $\rho'(\vec{r}, \mathbf{X})$ obtida pela integração sobre o número total de elétrons,
$$\int \rho'(\vec{r}, \mathbf{X}) d\vec{r} = N$$
, a energia dada por essa densidade é sempre maior ou igual à energia obtida usando o funcional de densidade exato: $E_0[\rho'(\vec{r}, \mathbf{X})] \geq E_0[\rho(\vec{r}, \mathbf{X})]$, onde a notação $\mathbf{X}$ corresponde a um conjunto de configurações nucleares, uma vez que a densidade eletrônica na região de núcleo tende a zero.

3.15 As Equações de Kohn-Sham

A equação geral de Kohn-Sham (KS) para a energia eletrônica para o estado fundamental obtida segundo a DFT pode ser escrita segundo a equação (48):

$$E[\rho(\vec{r}, X)] = \int U^{ext} d\vec{r} + F[\rho(\vec{r}, X)] \quad (47)$$

onde, U^{ext} é o potencial externo e $F[\rho(\vec{r}, X)]$ é o funcional da densidade (dito como funcional universal) que é independente do potencial externo. Esses dois termos representam o desafio principal do formalismo DFT: o potencial externo precisa ser calculado e a representação analítica para o funcional $F[\rho(\vec{r}, X)]$ ainda não é conhecida.

O potencial externo pode ser determinado a partir da densidade, para então definir o Hamiltoniano e deste a função de onda. Aparentemente o formalismo DFT é tão complicado quando o formalismo utilizando orbitais moleculares para sistemas multieletrônicos. O sucesso do formalismo DFT provém da proposta de KS onde o funcional de energia cinética passou a ser calculado usando o mesmo formalismo do método HF, ou seja, aplicando o conceito de partículas independentes, onde temos a semelhança entre as equações do formalismo HF e DFT. Dessa forma, a energia cinética total é representada pela soma das energias cinéticas dos elétrons individuais e o hamiltoniano total é representado pela soma de operadores de Fock para 1-elétron. Com isso, semelhantemente ao método HF, aproximadamente 95% da energia exata é incluída na energia total, sendo a energia de correlação eletrônica considerada nos termos do DFT como sendo a energia de troca e correlação. Portanto a expressão geral para a energia DFT é a seguinte:

$$E_{DFT}[\rho(\vec{r}, X)] = T[\rho(\vec{r}, X)] + U_{ne}[\rho(\vec{r}, X)] + U_{ee}[\rho(\vec{r}, X)] + U_{xc}[\rho(\vec{r}, X)] \quad (48)$$

onde $T[\rho(\vec{r}, x)]$ é o funcional de energia cinética dos elétrons, $U_{ne}[\rho(\vec{r}, x)]$ e $U_{ee}[\rho(\vec{r}, x)]$ são os funcionais energia potencial de atração elétron-núcleo e repulsão elétron-elétron, respectivamente, e $U_{xc}[\rho(\vec{r}, x)]$ é o potencial de troca e correlação. Os três primeiros termos da equação (49) podem ser obtidos classicamente, enquanto que o potencial de troca e correlação é definido, no formalismo de KS, como a derivada funcional da energia de troca e correlação:

$$U_{xc}[\rho(\vec{r}, X)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r}, X)]}{\partial \rho(\vec{r}, X)} \quad (49)$$

O maior problema dos métodos DFT é obter uma representação adequada para o potencial de troca e correlação. Embora exista uma grande variedade de métodos e técnicas para a representação aproximada deste termo, nenhum se compara ao método de Slater^[88].

Uma vez conhecido o termo de troca e correlação, o procedimento para obtenção da energia é semelhante ao utilizando pelo método HF, ou seja, os coeficientes de um conjunto de orbitais ortogonais, chamado de orbitais de KS, são otimizados de modo a minimizar a energia total. Esses orbitais, inicialmente desconhecidos, podem ser determinados numericamente ou expandidos em um conjunto de funções de base, de forma análoga ao que acontece no formalismo do método HF.

É importante mencionar que os orbitais de KS não possuem o mesmo significado que os orbitais provenientes do método HF. Isso só seria verdade se o funcional de troca e correlação fosse exato^[81]. Portanto, a partir do conjunto de orbitais é possível definir um conjunto de equações para o método de KS, as quais são resolvidas de forma iterativa usando um procedimento SCF, conforme a equação (50):

$$\hat{H}_{KS} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (50)$$

3.16 Os funcionais híbridos

Como mostrado anteriormente, a incorporação da correlação eletrônica nas equações de Kohn-Sham faz surgir um potencial de troca-correlação desconhecido. Com relação a esse fato, é importante mencionar os notáveis trabalhos desenvolvidos por Becker, Perdew, Lee e Parr no tratamento do potencial de troca correlação^[89]. Esses funcionais constituem-se em aproximações e a elaboração de novos funcionais é ainda uma área de pesquisa de grande interesse dos pesquisadores^[57].

De acordo com Ziegler^[90], os funcionais de troca-correlação foram classificados em três gerações. A primeira geração são dos funcionais baseados na Aproximação da Densidade Local (*LDA-Local Density Approximation*). Essa aproximação envolve o funcional de troca de Dirac baseado no modelo atômico de Thomas-Fermi-Dirac^[91]. Para a energia de correlação, algumas parametrizações foram propostas no início da década de 70. Porém, só as fórmulas propostas na década de 80 são consideradas importantes nesse nível de aproximação^[92, 93]. O método X_α se enquadra

nesse contexto e, ele é equivalente ao método LDA, porém sem a correlação eletrônica.

A segunda geração de funcionais faz uso da densidade eletrônica e de seu gradiente. Essa aproximação é usualmente denominada Aproximação do Gradiente Generalizada (*GGA-Generalized Gradient Approximation*). Os mais populares funcionais de uso corrente são aqueles desenvolvidos por Becke para a troca^[94], Perdew para a correlação^[95] e Lee também para correlação^[96], Perdew e Wang desenvolveram funcionais de troca e correlação^[97].

A terceira geração faz uso de funcionais híbridos que contém em sua formulação funcionais GGA de troca e correlação que inclui uma contribuição vinda do método Hartree-Fock. Como referência, podemos citar um dos funcionais híbridos mais utilizados em cálculos DFT, que é funcional B3LYP. Esse funcional contém um termo de troca desenvolvido por Becke (indicado pela letra B), e um termo de correlação desenvolvido por Lee, Yang e Parr (indicado pela sigla LYP) e ainda possui três parâmetros empíricos escolhidos para otimizar sua performance (indicado pelo número 3).

Os funcionais da energia de troca e correlação são modelados usando considerações teóricas do comportamento da densidade em várias situações extremas e, freqüentemente, 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⁽¹⁾, 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. A forma explícita do funcional de troca B88 é dada por:

$$E_X^{B88} = E_X^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^{\frac{4}{3}} \chi_\sigma^2}{1 + 6b \chi_\sigma \sinh^{-1} \chi_\sigma} dr, \quad (51)$$

onde, $\chi_\sigma \equiv |\nabla \rho^\sigma|/(\rho^\sigma)^{4/3}$, $\sinh^{-1} = \ln[x + (x^2 + 1)^{1/2}]$, b é um parâmetro semi-empírico cujo valor de 0,0042 u.a. foi ajustado usando a energia de troca conhecida de cálculos HF para vários átomos e,

$$E_X^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \left[(\rho^\alpha)^{\frac{4}{3}} + (\rho^\beta)^{\frac{4}{3}} \right] dr. \quad (52)$$

Para o funcional *B3LYP*, o qual inclui três parâmetros do funcional de Becke (*B3*)^[94] responsável pela parte de troca e *LYP* que caracteriza a correlação eletrônica, pode-se definir este funcional de acordo com a equação (53)^[87].

$$E_{xc}^{B3LYP} = a_0 E_x^{exato} + (1 - a_0) E_x^{Slater} + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c E_C^{VWN} + (1 - a_c) E_C^{LYP} \quad (53)$$

onde, *VWN*^[60] e *B88* correspondem a descrição do gradiente não-local para a energia de correlação e troca respectivamente, o termo LSDA corresponde a descrição da densidade de spin para os orbitais de KS (θ_α^{KS} e θ_β^{KS}) na expressão de troca. O funcional *VWN* foi parametrizado por Vosko, Wilk e Nusair^[60] através do método de Monte Carlo, para descrição

da densidade eletrônica com suas respectivas interações e correlações. Os termos a_o , a_x e a_c são parâmetros de ajuste para as energias de atomização molecular^[81], as quais são obtidos de forma empírica, correspondendo a $a_o = 0,20$, $a_x = 0,72$ e $a_c = 0,81$. Este é o argumento usado por parte da comunidade teórica mundial para caracterizar a DFT como uma metodologia não *ab initio*., uma vez que esta condição deve ser imposta aos métodos resultantes único e exclusivamente da resolução das equação de Schrödinger eletrônica. Entretanto como já mostrado neste trabalho, a DFT processa-se segundo um formalismo SCF.

Para o funcional *X3LYP*, Xu e Guddard^[98] fizeram a combinação dos funcionais B88 e PW91 com a uma flexibilidade suficiente.

$$F^x(s) = 1 + a_{x1}(F^{B88}(s) - 1) + a_{x2}(F^{PW91}(s) - 1) \quad (54)$$

Considerando-os o uso de funções bem conhecidas, já incorporados códigos de computador pode ajudar a aliviar na aplicação do funcional X3LYP:

$$E_{xc}^{X3LYP} = a_o E_x^{exato} + (1 - a_o) E_x^{Slater} + a_x \Delta E_x^X + a_c E_C^{VWN} + (1 - a_c) E_C^{LYP} \quad (55)$$

Foram determinados os parâmetros híbridos $a_o=0,218$, $a_x= 0,709$ $a_c=0,129$ em X3LYP assim como para XLYP. Assim, normalizou os parâmetros de mistura da mistura da combinação dos funcionais B88 e PW91 e determinou-se $a_{x1}=0,765$ e $a_{x2}=0,235$ para X3LYP^[99].

3.17 Orbitais Naturais de Ligação

As análises da população de orbitais naturais, NPA, e dos orbitais naturais de ligação (NBO) foram efetuados pelos métodos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2, no programa NBO 5.0, que se encontra implantado no pacote GAUSSIAN 09^[100]. O método NBO realiza a análise de uma função de onda molecular multieletrônica em termos de pares de elétrons ligantes localizados. A análise de orbitais naturais de ligação se originou como uma técnica para estudo de hibridização e efeitos de covalência em funções de onda poliatômicas, baseada nos autovetores bloqueados da matriz de densidade eletrônica reduzida de primeira ordem^[101]. Os orbitais naturais de ligação estão relacionados aproximadamente à noção de ligações químicas localizadas e pares isolados de elétrons como unidades básicas da estrutura molecular.

A densidade eletrônica é calculada a partir de uma dada função de onda

pelo seu quadrado, $|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$. A matriz reduzida de ordem k , γ_k é definida como:

$$\gamma_k(r_1', \dots, r_k', r_1, \dots, r_k) = \binom{N}{k} \int \Psi^*(r_1, \dots, r_k, r_{k+1}, \dots, r_N) \Psi(r_1, \dots, r_k, r_{k+1}, \dots, r_N) dr_{k+1} \dots dr_N \quad (56)$$

onde $\mathbf{r}$ corresponde às coordenadas dos elétrons k . As matrizes de densidade de ordem 1 e 2 têm importância na teoria de estrutura eletrônica pois o operador hamiltoniano possui apenas operadores de um e dois elétrons. Integrando-se a matriz de densidade de primeira ordem na coordenada "1" se obtém o número de elétrons N , enquanto que a

integral da matriz de densidade de segunda ordem sobre as coordenadas "1" e "2" fornece o número de pares de elétrons ($N(N-1)/2$).

A matriz densidade de um elétron é usada para se definir a forma dos orbitais atômicos naturais (NAO) na molécula e derivar as ligações químicas a partir da densidade eletrônica entre os átomos.

A análise dos orbitais naturais de ligação compreende uma seqüência de transformações do conjunto orbitais moleculares canônicos χ_i para vários conjuntos de orbitais localizados como orbitais naturais atômicos (NAOs), orbitais híbridos (NHOs), orbitais de ligação (NBOs), e orbitais localizados moleculares (NLMOs):

Orbitais canônicos → NAOs → NHOs → NBOs → NLMOs.

Os conjuntos localizados podem ser subsequenteiramente transformados para orbitais naturais delocalizados (NOS) ou retornando para orbitais moleculares canônicos (MO's). Cada etapa da seqüência envolve um conjunto ortonormal que expande o espaço completo do conjunto de orbitais canônicos e pode ser usado para gerar uma representação exata da função de onda e operadores (propriedades) calculados do sistema.

3.18 A Ortogonalização Simétrica Ponderada por Ocupação

A construção dos orbitais naturais atômicos (NAO) e dos orbitais naturais de ligação (NBO) baseia-se essencialmente no procedimento de ortogonalização simétrica ponderada por ocupação ("occupancy-weighted

symmetric orthogonalization"-OWSO) empregada no estágio da formação dos NAO's de orbitais atômicos escolhidos de maneira a serem os mais otimizados no critério do desvio médio quadrático para número de ocupação. A formação subsequente dos orbitais híbridos naturais (NHO's) e dos orbitais de ligação (NBO) envolve transformações unitárias similares.

Por que os orbitais atômicos devem ser mutuamente ortogonais? Löwdin foi o primeiro a esclarecer esse ponto do dilema da ortogonalidade e as simplificações essenciais que resultam se orbitais atômicos são ortogonalizados, a não-ortogonalização dos orbitais gera anomalias físicas e matemáticas associadas a termos não-hermitianos. Na análise perturbativa os orbitais atômicos não-ortogonais levam a densidades de probabilidade não conservativas, possíveis auto-valores de energia complexas ou transição de probabilidade complexa, ou em outras palavras teríamos observáveis sem sentido físico.

No procedimento dos orbitais atômicos naturais, os orbitais atômicos não-ortogonais $\{ \tilde{\phi}_i \}$ são transformados em do tipo ortonormal $\{ \phi_i \}$ correspondente pela a transformação OWSO.

$$T_{OWSO}\{\tilde{\phi}_i\} = \{\phi_i\}, \quad \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (57)$$

A matriz de transformação T_{OWSO} é construída de modo a minimizar os desvios médios quadráticos de um peso w_i atribuído à ocupação do estado ϕ_i do seu correspondente não-ortogonal $\tilde{\phi}_i$.

$$\min \left\{ \sum_i w_i \int |\phi_i - \tilde{\phi}_i| d\tau \right\} \quad (58)$$

onde o peso w_i é dado por

$$w_i = \langle \tilde{\phi}_i | \Gamma | \tilde{\phi}_i \rangle \quad (59)$$

tomando como ocupação de $\tilde{\phi}_i$ (diagonal do valor esperado do operador densidade $\hat{\Gamma}$).

No procedimento OWSO, os orbitais que possuem alto número de ocupação são mais fortemente preservados na forma que orbitais com baixa ocupação, podem ser distorcidos livremente para obter a ortogonalidade.

Para uma base pequena ou próxima do mínimo, a OWSO converte-se na ortogonalização proposta por Löwdin (SO)^[75] e leva a orbitais similares a OWSO. Neste caso o peso w_i para remover a unitariamente a dependência sobre $\hat{\Gamma}$ se faz a ortogonalização apenas nos fatores geométricos (elementos da matriz de “overlap”)

$$T_{OWSO} = T_{SO} = S^{1/2} \quad (60)$$

Entretanto para bases estendida a diferença entre T_{OWSO} e T_{SO} resulta ser progressivamente maior e o papel do fator de peso w_i na convergência mais suave para descrição de uma base de orbitais atômicos

(AO) de alta ocupação. Os orbitais atômicos naturais irão normalmente se assemelhar a orbitais atômicos puros e podem ser divididos em uma base mínima natural (correspondente aos orbitais pertencentes às camadas preenchidas ou semipreenchidas de um átomo isolado) e um conjunto remanescente de orbitais naturais de Rydberg, baseados nas ocupações dos orbitais. O conjunto de orbitais da base mínima irá ter alta ocupação, enquanto que os orbitais de Rydberg irão ter ocupações muito baixas. A quantidade de orbitais atômicos naturais depende do tamanho da função de base e o número de orbitais de Rydberg aumentará com o aumento da base atômica.

3.19 Orbitais Naturais e a Matriz Densidade de Uma Partícula

Orbitais “naturais” no sentido clássico de Löwdin derivam das propriedades do operador densidade de uma partícula $\hat{\Gamma}(1|1')$:

$$\hat{\Gamma}(1|1') = N \int \psi(1,2,\dots,N) \psi^*(1',2,\dots,N) d2,\dots,dN \quad (61)$$

O operador de densidade pode ser entendido como a projeção de 1-elétron sobre todas as distribuições de probabilidade dada por $|\psi^2|$ sendo que ψ é a única quantidade que entra na definição do orbital natural e esses orbitais são auto-orbitais intrínsecos para descrição da densidade eletrônica e outras propriedades da ψ mono-eletrônica.

O operador densidade pode ser associado a representação matricial Γ na base dos orbitais atômicos χ_i

$$(\Gamma)_{ij} = \int \chi_i^*(1) \hat{\Gamma}(1|1') \chi_j(1') d\tau_1 d\tau_{1'} \quad (62)$$

Por definição, orbitais naturais ϕ_i são auto-orbitais de Γ

$$\hat{\Gamma} \phi_i = \gamma_i \phi_i \quad (63)$$

com autovalores correspondente (numero de ocupação) γ_i . Como mostrado por Löwdin, os orbitais naturais tem uma propriedade de levar mais rapidamente a convergência na expansão da densidade eletrônica $\rho(\vec{r}) = \Gamma(\vec{r}|\vec{r})$. Se tentarmos uma aproximação para $\rho(\vec{r})$ usando uma base finita ortonormal $\{\chi_k\}$ de n orbitais, com coeficientes de pesos positivos w_k de modo

$$\rho(\vec{r}) \simeq \sum_{k=1}^n w_k |\chi_k(\vec{r})|^2 \quad (64)$$

então, para cada $n=1,2,\dots$, a melhor representação possível para $\rho(\vec{r})$ no sentido do desvio médio-quadrado é obtido pela escolha $\chi_i = \phi_i$ e $w_i = \gamma_i$ na ordem que $i=1,2,\dots,n$. A propriedade de máxima ocupação resulta da representação compacta da densidade eletrônica e outras propriedades de um elétron que distingue os orbitais naturais de outras bases.

Para sistema de camada aberta, o operador densidade se separa em componentes distintas referentes aos spins α e β , levando a possibilidade de diferentes orbitais naturais de ligação para diferentes spins. Já para sistemas de camada fechada a parte espacial desses operadores são idênticas e o operador de interesse é o operador densidade *spinless* é obtido pelo somatório sobre todos os dois componentes de spins.

3.20 Análise Populacional Natural

Orbitais naturais localizados são obtidos como autovalores dos blocos localizados da matriz densidade. O autovalor localizado satisfaz propriedades de máxima ocupação análoga àquelas descritas na equação (63), pela representação da densidade eletrônica associada com o bloco. Por exemplo, autovetores atômicos (um-centro) $\tilde{\phi}_i^{(A)}$ sobre o átomo A são obtidos pela diagonalização do bloco localizado $\Gamma^{(A)}$ da matriz densidade completa Γ , associada com a base $\chi_i^{(A)}$ naquele átomo. Desde que os autovetores $\tilde{\phi}_i^{(A)}$ para cada bloco são ortogonais entre eles, mas não aos autovetores de $\tilde{\phi}_i^{(B)}$ de outro bloco, os orbitais naturais atômicos serão obtidos pela remoção do overlap interatômico (A e B) pelo procedimento OWSO. Na prática cada bloco atômico é calculado pela média de todos os componentes do momento angular para preservar as simetrias do átomo livre e garantir todas as invariâncias rotacionais.

Os orbitais naturais atômicos proporcionam a base para a aperfeiçoada “análise da população natural” que corrige muita das diferenças da bem estabelecida análise populacional de Mulliken. A população natural $q_i^{(A)}$ do orbital $\phi_i^{(A)}$ no átomo A é simplesmente o

elemento diagonal da matriz densidade na base dos orbitais atômicos naturais

$$q_i^{(A)} = \left\langle \phi_i^{(A)} \left| \hat{\Gamma} \right| \phi_i^{(A)} \right\rangle \quad (65)$$

Essa população automaticamente satisfaz o princípio da exclusão de Pauli ($0 \leq q_i^{(A)} \leq 2$) e da população atômica $q^{(A)}$ que é a soma propriamente dita do numero total de elétrons.

$$q^{(A)} = \sum_i q_i^{(A)}, \quad N_{eletrons}^{Total} = \sum_J^{atomos} q^{(J)} \quad (66)$$

3.21 As interações nos Orbitais Naturais de Ligação

A análise do orbital natural de ligação (NBO)^[73, 102, 103] originou como uma técnica para o estudo de efeitos de hibridização e efeitos de covalência em funções de ondas poliatômicas, baseadas no bloco de autovetores da matriz densidade de uma partícula. Os orbitais naturais de ligação são como um “conjunto de base química” que poderia corresponder intimamente a representação de ligações localizadas e pares solitários como unidades de estrutura molecular.

Os orbitais naturais de ligação para uma ligação σ entre os átomos A e B (σ_{AB}) é formado diretamente dos orbitais híbridos ortonormais h_A e h_B (orbitais naturais híbridos (NHOs)),

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \quad (67)$$

os quais são compostos de um conjunto de orbitais atômicos de valência efetivos (orbitais naturais atômicos (NAOs)), otimizados por uma função de onda escolhida^[104]. A principal vantagem deste tipo de localização de orbitais é que ele requer simultaneamente que os orbitais gerados sejam ortonormais e que possuam máxima ocupação, levando a expressões compactas das propriedades atômicas e de ligação química. Funções de onda *ab initio* transformadas em orbitais naturais localizados se mostram em boa concordância com conceitos de estrutura química de Lewis e também com a idealização básica de Pauling- Slater-Coulson de hibridização e polarização. O conjunto completo de orbitais naturais de ligação σ_{AB} da “estrutura natural de Lewis” são, portanto adaptados para descrever efeitos de covalência em moléculas.

Por outro lado, a transformação geral para orbitais naturais de ligação também conduz a orbitais desocupados na estrutura formal de Lewis que podem ser utilizados na descrição de efeitos de não-covalência. Os mais importantes destes são os antiligantes σ_{AB}^* ,

$$\sigma_{AB}^* = c_A h_A - c_B h_B \quad (68)$$

que se originam do mesmo conjunto de orbitais atômicos híbridos de valência descritos para as funções ligadas (σ_{AB}). Os orbitais antiligantes representam a capacidade não usada da camada de valência, expandindo porções de espaço atômico de valência que são formalmente insaturados pela formação de ligações covalentes. Os orbitais naturais antiligantes não devem ser confundidos com os orbitais moleculares virtuais da teoria do campo autoconsistente e orbitais moleculares. Os orbitais moleculares virtuais são estritamente desocupados e não são considerados na função de onda e nem nas propriedades observáveis, enquanto que os orbitais naturais antiligantes geralmente exibem ocupações diferentes de zero e

suas contribuições levam a abaixamentos de energia e mudanças na forma da função de onda.

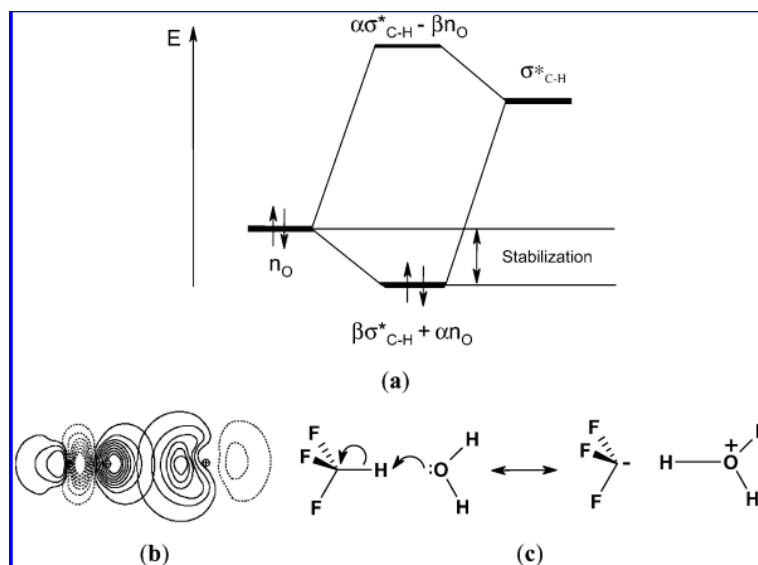
As decomposições dos orbitais naturais de ligação podem ser obtidas para um grande número de espécies moleculares de camada aberta ou fechada e dão origem aos orbitais do caroço (c), de pares isolados (n), σ ou π ligantes, σ^* ou π^* antiligantes, orbitais de Rydberg de valência extra (r), de acordo com o caso específico.

As interações entre orbitais ocupados "i" com orbitais antiligantes desocupados "j" são mensuráveis através da determinação da energia de perturbação de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$ em métodos SCF, conforme a equação:

$$\Delta E^{(2)} = q_i \frac{\langle i | \hat{F} | j \rangle^2}{\epsilon_j - \epsilon_i} \quad (69)$$

onde $\hat{F}$ é o operador de Fock, q_i é a ocupação do orbital ocupado, ϵ_i e ϵ_j são as energias dos orbitais (i) e (j) respectivamente. Na linguagem do método de orbitais naturais, a interação entre um orbital ligante e um antiligante representa a estabilização do sistema por conjugação ou ligação de hidrogênio, por exemplo^[74]. Com isso, através da análise de orbitais naturais localizados é possível se enfatizar a importância de interações orbitais e efeitos de troca de origem quântica, separando-os de efeitos eletrostáticos clássicos^[104, 105].

Figura 9. Energia decrescida devido a interação hiperconjugativa entre os orbitais $n(Y)$ e σ^*X-H no complexo $X-H \cdots Y$.



A energia associada entre os NBO^[106] ligantes e antiligantes pode ser numericamente acessível removendo-se estes orbitais do conjunto de bases e recalculando a energia total para determinar a perda da energia variacional associada.

Dessa forma, a energia é decomposta em termos associados com as contribuições referentes às estruturas de Lewis ($E_{Lewis} = E_{\sigma\sigma}$) e não Lewis

$$E_{n\tilde{a}o-Lewis} = E_{\sigma\sigma^*} \quad (70)$$

$$E = E_{\sigma\sigma} + E_{\sigma\sigma^*} \quad (71)$$

Na decomposição dos orbitais naturais de ligação, as contribuições do tipo não-Lewis ($E_{\sigma\sigma^*}$) são tipicamente inferiores a 1% da contribuição covalente ($E_{\sigma\sigma}$), refletindo a predominância das estruturas de Lewis na ligação química^[107, 108].

3.22 A Teoria Quântica de Átomos em Moléculas, QTAIM.

A Teoria de Átomos em moléculas (QTAIM)^[57, 109] proposta pelo professor Richard F. W. Bader faz uma ligação entre a mecânica quântica e conceitos químicos padrão, como um átomo e uma ligação química. Não existe um conceito explícito de um átomo ou uma ligação na equação de Schrödinger. A equação está focada nas partículas (elétrons e núcleos) em campos potenciais. No entanto, uma grande parte do conhecimento químico padrão baseia-se no modelo atômico. Assim, por um lado, queremos fazer uso do rigor e da mecânica quântica fisicamente correta em nossos cálculos e, por outro lado, queremos ter modelos que são fáceis de entender e relacionada à intuição química convencional. A QTAIM é única no sentido de que ele fornece um *link* rigoroso entre os conceitos químicos intuitivos e mecânica quântica por meio da análise da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ ($\mathbf{r}$ é um espaço de coordenadas).

A QTAIM fornece a base para uma interface de representação de mecânica quântica, onde a topologia de $\rho(\mathbf{R})$ é descrita por uma série de **pontos críticos** (CP's). Estes CP's são encontrados onde $\nabla\rho(\mathbf{R}) = 0$ onde $\nabla\rho(\mathbf{r})$ é referido como o campo de gradiente vetorial. Tais pontos críticos são de um modo os pontos "mais interessantes" no campo escalar e, portanto, também constituem uma versão comprimida do campo.

Um importante conceito usado na teoria quântica de átomos em moléculas é o **caminho do gradiente** ^[110]. Ele é definido como uma curva a qual o vetor gradiente é tangencial a cada um dos seus pontos. A propriedade mais importante do caminho do gradiente é que os caminhos de gradientes passam por todos os pontos ortogonais às superfícies de valor constante, como as curvas de isodensidade. Em outras palavras, os caminhos de gradiente são perpendiculares às linhas de densidade constante. A segunda propriedade do caminho de gradiente é que cada trajetória deve terminar ou originar em um ponto onde $\nabla\rho(\mathbf{r})=0$, pois um caminho de gradiente é construído a partir de ínfimos segmentos de

vetores gradientes que são todos orientados na mesma direção. A terceira propriedade é que há somente um caminho de gradiente passando através de um dado ponto contanto que $\nabla\rho \neq 0$, ou seja, os caminhos de gradiente nunca se cruzam ao menos que $\nabla\rho = 0$. Esta última propriedade resulta do fato de que há somente um gradiente em qualquer ponto. Outra informação importante é que o campo vetorial gradiente é representado através de um conjunto de trajetórias traçadas pelo vetor $\nabla\rho$.

O vector de gradiente num campo escalar em um ponto único a r pode ser definido como:

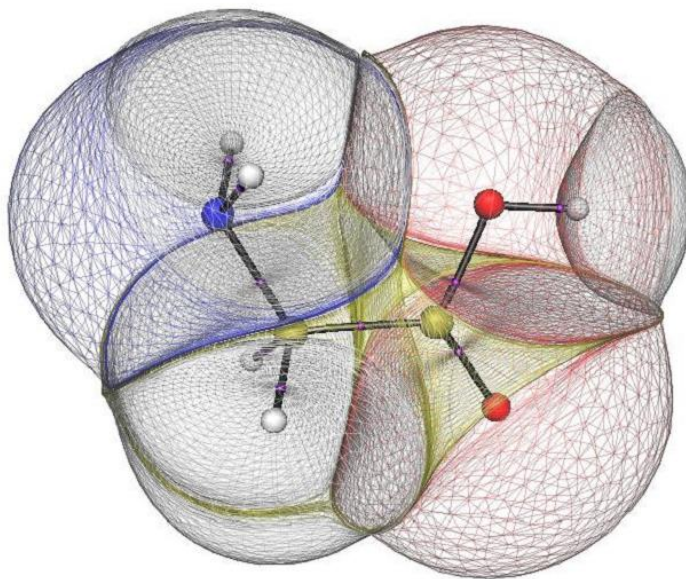
$$\nabla\rho(r) = \frac{\partial\rho(r)}{\partial x}u_x + \frac{\partial\rho(r)}{\partial y}u_y + \frac{\partial\rho(r)}{\partial z}u_z \quad (72)$$

onde $\hat{u}_x$, $\hat{u}_y$, $\hat{u}_z$ três vetores unitários. A densidade de elétrons é um campo escalar, como por exemplo distribuição de temperatura, uma vez que apenas um único número é associado com cada ponto no espaço tridimensional. Agora, vamos considerar uma distância infinitesimal ds ao longo da direção $\nabla\rho(r)$.

Ao calcular o vetor gradiente novamente, atualizamos a sua direção, desta forma determina um caminho indicado por $\nabla\rho(r)$ para pequenos passos infinitesimais, obtendo assim **caminho de gradiente**. Agora considera-se iniciar este processo para qualquer ponto X, Y, Z no campo escalar e vamos obter o campo do vetor gradiente. Semelhante tipo de campos também pode ser visto no exemplo eletrostática, onde as curvas são referidas como linhas de campo.

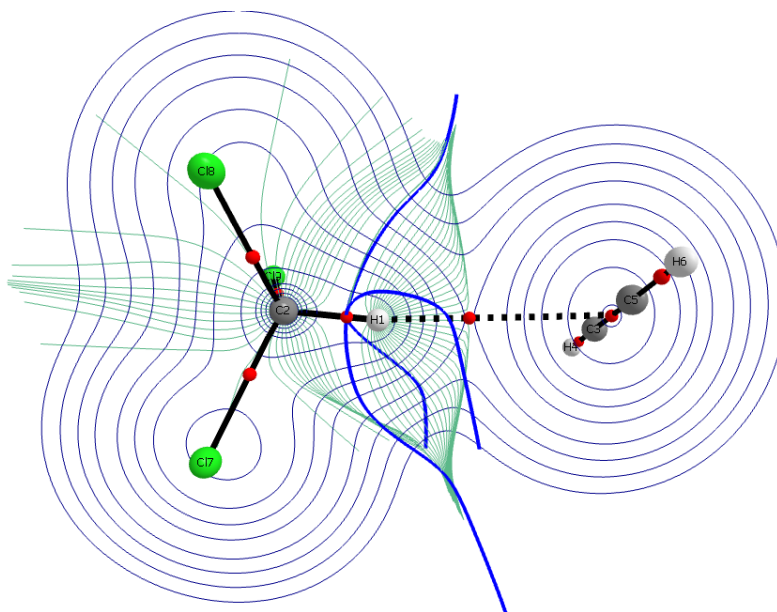
Na QTAIM, a densidade eletrônica do sistema molecular é dividida em **bacias atômicas** em que cada átomo representa a união de um *atrator* e sua bacia associada.

Figura 10 - Bacias atômicas e Atratores Nucleares na QTAIM



Os pontos críticos da distribuição da densidade eletrônica estão associados com núcleos atômicos, as ligações químicas, aos pontos críticos de anéis e aos pontos críticos de gaiolas. Vamos nos concentrar em particular sobre pontos críticos das ligações (*BCPs – Bond Critical Points*). Os outros pontos críticos encontrados são pontos anel críticos (*RCPs – Ring Critical Points*), os pontos críticos de gaiola (*CCPs – Cage Critical Points*) e os atratores nucleares (*NA – Nuclear Attractors*) para os núcleos. O “BCP” marca a fronteira para a superfície interatômica que topologicamente separa os diferentes átomos em bacias. Estas bacias pode ser utilizado para definir o conceito de um átomo delimitado pela densidade eletrônica. Portanto, as trajetórias do gradiente da densidade eletrônica se moldam para descrever um sistema químico e têm origem em um ponto localizado entre dois atratores, que são chamados pontos críticos de ligação BCPs. Quando duas trajetórias de $\nabla\rho(r)$ direcionadas aos núcleos são formadas a partir de um único BCP, estas são chamadas de linhas interatômicas (interatomic lines - IL) ou caminhos de ligação (bond path - BP), que representam a condição necessária e suficiente para a interação entre dois atratores, ou seja, a formação de uma ligação química.

Figura 11 - Complexo de Hidrogênio destacando a superfície de contorno da densidade eletrônica (azul claro); os caminhos gradientes (verde claro); as linhas interatômicas (azul escuro) e os pontos críticos de ligação – BCPs (vermelho).



O BCP também está localizado no centro da superfície interatômica, desta forma é o ponto de densidade mínima de elétrons ao longo do caminho ligação entre o átomo de A para B. No entanto, o BCP é um ponto de máxima densidade de elétrons no plano perpendicular ao caminho de união e constitui, portanto, um ponto de sela tridimensional na densidade eletrônica. A natureza de um CP pode ser determinada a partir da matriz de Hessiana no ponto:

$$\nabla\nabla\rho = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (73)$$

A Equação 73 é um problema de autovalor e sua solução corresponde em encontrar uma rotação de eixos coordenados para um novo conjunto tal que todos os elementos matriciais fora da diagonal desapareçam.

$$(\nabla\nabla\rho)\mathbf{u}_i = \lambda_i\mathbf{u}_i \quad i=1,2,3 \quad (74)$$

Os novos eixos coordenados são chamados de eixos principais da curvatura porque as magnitudes das três derivadas segunda de ρ , calculadas com respeito a estes eixos, são maximizados.

A partir do conjuntos de autovalores podemos determinar e classificar os pontos críticos por dois parâmetros: o *rank* (ω) e pela *signature* (S) .

Rank = Ranqueamento –nqueamentoS)onjuntos de autovalores podemos determinar e

Normalmente possui tros determinar e minar

Signature igAssinatura –sinatura igpossui tros delsinais de cada autovalor.

$$\sigma = \sum_{i=1}^3 \text{sign}(\lambda_i) \quad (75)$$

Assim, um ponto crítico é denominado pelo conjunto de valores (ω, σ) , como pode ser visto na Tabela 1. Geralmente, os pontos críticos de distribuições de carga para moléculas nas configurações geométricas energeticamente estáveis, ou próximos dela, possuem três autovalores não-zero ($\omega=3$). Um ponto crítico com $\omega<3$, i.e., com pelo menos uma curvatura não-zero é dito ser degenerado. Este ponto crítico é instável, isto é, uma pequena mudança na densidade de carga, como a causada pelo deslocamento dos núcleos, causa seu desaparecimento ou sua bifurcação em um número de pontos críticos não-degenerados ou estáveis ($\omega=3$). O surgimento de um ponto crítico degenerado em uma distribuição de carga molecular denota o início de mudança estrutural.

Tabela 2- Acrônimos, sinais dos autovalores e denominações dos pontos críticos.

Nome	Acrônimo	λ_1	λ_2	λ_3	(ω, σ)
Atrator nuclear	NA	-	-	-	(3,-3)
Ponto crítico da ligação	BCP	-	-	+	(3,-1)
Ponto crítico do anel	RCP	-	+	+	(3,+1)
Ponto crítico da gaiola	CCP	+	+	+	(3,+3)

Para descrever as propriedades de um BCP em mais detalhes, precisamos de informações para além da *ranqueamento* e da assinatura. Três parâmetros são muito úteis a esse respeito:

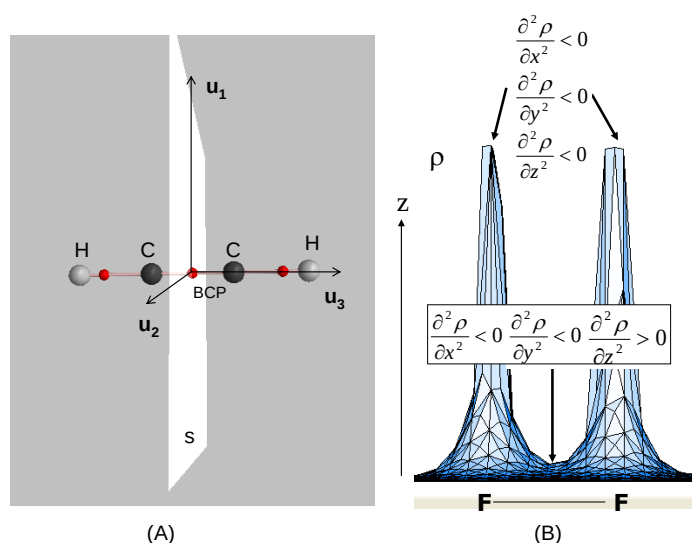
- A densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$
- O Laplaciano $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, o qual pode ser escrito como $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$.
- A elipticidade, (ε) é definida como $(\lambda_1 / \lambda_2) - 1$ no qual sempre é positiva, desde que $\lambda_1 < \lambda_2 < 0$. O valor -1 só é incluído para fazer a elipticidade ter um mínimo no zero.

Então o que significa o Laplaciano em BCP? O $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ determina qual o domínio na curvatura dentro da zona de ligação. Se $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$, então temos uma **interação compartilhada** onde carga está concentrada na região internuclear. Se $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$, em seguida, temos uma interação de concha fechada onde existe uma depleção de carga entre os núcleos. É possível fazer uma conexão com ácido de Lewis usando o Laplaciano. Um ácido de Lewis é um eletrófilo e, portanto, tem $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ enquanto que uma base de Lewis é um nucleófilo e tem $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$. Interações compartilhadas são associadas ligações covalente polares. Interações de camadas fechadas estão associadas com ligações iônicas, ligações de hidrogênio, *cluster* de gás nobre e forças de Van der Waal.

Por outro lado a elipticidade ε pode ser melhor explicado na figura a seguir, esta representa uma medida na superfície interatômica de um ponto crítico de ligação e fornece uma magnitude ao qual a densidade eletrônica se acumula em um dado plano.

Aqui é mostrada o plano perpendicular ao **caminho de ligação** (BP) entre átomos A e B, que é atravessado por dois autovetores $\mathbf{u}_1$ e $\mathbf{u}_2$ (autovalores correspondentes são λ_1 e λ_2) onde autovetor $\mathbf{u}_3$ é tangente ao caminho da ligação (BP) e associada com autovalor positivo λ_3 . A razão λ_1/λ_2 mede quanto a ligação está alongada na direção $\mathbf{u}_1$ em comparação com a direção $\mathbf{u}_2$. Quando esta relação é grande, temos uma estrutura elíptica que indica uma forte ligação do tipo π . Quando $\lambda_1 = \lambda_2$ temos uma curvatura da ligação mais cilíndrica. A elipticidade pode ser utilizada para detectar a insaturação, ligações duplas formais envolvidas num sistema conjugado tenderá a diminuir ligeiramente o valor de elipticidade, por outro lado ligações simples formais terão um aumento no valor da elipticidade.

Figura 12 - (A) Gráfico molecular do acetileno, contendo o plano s perpendicular ao eixo da ligação entre os átomos de carbono contendo o ponto crítico dessa ligação. (B) Distribuição de densidade bidimensional em relação ao eixo z da molécula de flúor.



Da mesma forma a elipticidade também vai mudar em hiperconjugação, isto é, quando o caráter de dupla da ligação é induzida a

uma ligação simples, o aumento da elipicidade da ligação simples será detectada. Apesar de ser uma ferramenta muito poderosa para medir o caráter π numa ligação, existem algumas exceções, por exemplo, etino tem uma elipicidade zero devido à consideração simetria na ligação tripla no entanto, sabemos que esta possui grande caráter de ligação π .

3.23 Caracterização das Ligações Químicas e da Ligação Hidrogênio na QTAIM

A Laplaciana da densidade de carga no ponto crítico da ligação, $\nabla^2\rho_b$, representa o somatório dos três autovalores λ_1 , λ_2 e λ_3 . Os autovalores λ_1 e λ_2 medem a curvatura de ρ ao longo da superfície interatômica e o autovalor mede a curvatura de ρ ao longo da linha de interação atômica. Então, o sinal de $\nabla^2\rho_b$ determina a curvatura dominante na região da ligação, que é representada por um único ponto: o ponto crítico da ligação. A quantidade $-\nabla^2\rho_b$ é representada pelo símbolo L_b , pois $L(r) = -\nabla^2\rho(r)$.

Quando $L_b > 0$ e é grande em magnitude e ρ_b é também grande (na ordem de 10^{-1} ua.), a ligação é definida como interação compartilhada. Neste caso, as curvaturas dominantes são λ_1 e λ_2 , indicando a contração de carga ao longo linha de interação atômica. Este nome refere-se ao fato da carga eletrônica estar concentrada na região internuclear e, portanto, compartilhada por dois núcleos.^[111] Neste caso, a razão $|\lambda_1|/|\lambda_3|$ é maior do que 1 e a razão $G(r_c)/\rho(r_c)$ é menor do que 1 (Tabela 2).

Quando $L_b < 0$ e a ρ_b é relativamente baixa (na ordem de 10^{-2} ua.), a ligação é definida como uma interação de camada fechada. Neste caso, a curvatura dominante é λ_3 , indicando que a carga é predominantemente contraída em direção aos núcleos e longe da superfície interatômica.^[112-114] Neste caso, a razão $|\lambda_1|/|\lambda_3|$ é menor do que 1 e a razão $G(r_c)/\rho(r_c)$ é

maior do que 1 (Tabela 2). As ligações iônicas, as ligações hidrogênio e as interações de van der Waals são interações de camada fechada.

Apesar de recente debate sobre os diferentes parâmetros topológicos para caracterização de ligações e interações químicas,^[113, 115-118] L_b é considerado um parâmetro confiável para hidrocarbonetos.^[113]

Na Tabela 3, pode-se observar que todos os valores de L_b para as interações compartilhadas (etano, benzeno e etileno) são positivos e as densidades de carga nos pontos críticos estão na ordem de 10^{-1} ua., ou seja, são ligações covalentes típicas. Pode-se observar também que quanto maior a ordem da ligação covalente maiores serão os valores de ρ_b e L_b .

Tabela 3 - Valores de densidade de carga do ponto crítico (ρ_b), negativa da Laplaciana do ponto crítico (L_b), razão $|\lambda_1|/\lambda_3$ dos autovalores da matriz Hessiana e a razão $G(r_c)/\rho(r_c)$ de ligações covalentes CC no etano, benzeno e etileno, das ligações iônicas em LiCl e NaF e do argônio diatômico.^[111]

Molécula e interação	ρ_b	L_b	$ \lambda_1 /\lambda_3$	$G(r_c)/\rho(r_c)$
Ligação CC no etano	0,252	0,661	1,63	0,196
Ligação CC no benzeno	0,327	1,013	2,64	0,293
Ligação CC no etileno	0,363	1,189	4,31	0,383
LiCl	0,046	-0,266	0,18	1,390
NaF	0,055	-0,465	0,14	1,940
Ar ₂	0,096	-0,445	0,20	1,330

Existem alguns critérios topológicos que podem ser usados para caracterizar ligações hidrogênio. Os principais critérios são mostrados a seguir. O primeiro critério é associado com a existência de um ponto crítico de ligação envolvendo o hidrogênio que interage na ligação hidrogênio e o heteroátomo. O segundo critério é a magnitude da densidade deste ponto crítico (ρ_b). Foi proposta uma variação significativa para ρ_b entre 0,002 e 0,040 ua. O terceiro critério é a Laplaciana da densidade neste ponto crítico,^[119] que deve variar entre -0,150 e 0,020

ua. O quarto critério requer que o átomo de hidrogênio seja desestabilizado no complexo envolvendo a ligação hidrogênio. De acordo com este critério, a energia do hidrogênio que interage na ligação hidrogênio deve ser maior do que a energia do mesmo hidrogênio na molécula isolada, ou seja, $\Delta E(H) > 0$. O quinto critério estabelece que o momento dipolo atômico do hidrogênio ($M_1(\Omega)$) diminua da molécula pura para o complexo envolvendo a ligação hidrogênio^[58].

3.24 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^[120], 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^[121] 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:

$$\Delta E^{\text{Corrigida}} = \left[E(HX)_{R \cdots HX} + E(R)_{R \cdots HX} \right] - E(RLHX)_{R \cdots HX} \quad (76)$$

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, ΔE , e a energia de ligação de hidrogênio corrigida, $\Delta E^{\text{Corrigida}}$, de acordo com a expressão dada pela equação (3.13),

$$BSSE = \Delta E - \Delta E^{\text{Corrigida}} \quad (77)$$

O erro de superposição do conjunto de base é positivo, $BSSE > 0$, uma vez que, a energia da ligação de hidrogênio, ΔE , 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.

$$\Delta E = \Delta E_{Fechada}^{ZPVE} - \Delta E_{Aberta}^{ZPVE} \quad (78)$$

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^[122].

4 METODOLOGIA

Neste trabalho, foram analisadas as principais mudanças estruturais, energéticas, vibracionais e topológicas dos monômeros (Cl_3CH e F_3CH) que são as espécies doadoras de prótons devido a formação dos complexos de hidrogênio intermoleculares, não usuais com receptores do tipo C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_4 tipo π receptores e ainda C_3H_6 e C_4H_4 do tipo pseudo- π respectivamente.

As geometrias dos monômeros e complexos de hidrogênio foram determinadas utilizando o pacote computacional GAUSSIAN 09^[100], juntamente com os métodos quânticos computacionais MP2^[70] (Moller-Plesset de segunda ordem) e o método DFT^[123] com os funcionais híbridos de troca/correlação B3LYP^[94] e X3LYP^[98] com o conjunto bases de Pople^[124] 6-311++G(d, p), 6-311++ G (2d,2p), 6-311++ G (3d,3p), 6-311++ G (df,pd), 6-311++G(2df,2pd), 6-311++(3df,3pd) e bases de Duning^[125] cc-pvDZ, cc-pvTZ, aug-cc-pvDZ e aug-cc-pvTZ.

Foram analisadas frequências vibracionais harmônicas e intensidades de absorção na região do infravermelho visualizadas com o auxílio do programa GAUSSVIEW 05^[126].

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^[127] (BSSE) empregando o método da “counterpoise desenvolvido por Boys e Bernardi^[121]”.

Foi empregado a QTAIM^[128] (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. Para isso foi utilizado o programa AIM2000^[98], através do arquivo *.wfn (wave-function) 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^[129] foram obtidos os valores das cargas, gráficos moleculares que apresentam BCP, RCP e CCP, mapas de contorno e relevo, apresentando uma menor demanda computacional.

O estudo dos Orbitais Naturais de Ligação, foi feito pelo programa Gaussian 09 com NBO 5.0^[130] atualizado na compilação do próprio programa. Nesta situação foram obtidos as cargas, como as populações nos orbitais responsáveis pela estabilização da ligação de hidrogênio^[131, 132], além da obtenção das hibridizações do carbono do doador de ligação de hidrogênio^[59, 133].

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados das propriedades estruturais, energéticas, vibracionais, topológicas e interações nos orbitais naturais de ligação dos doadores X_3CH com ($X=Cl$ e F), e das espécies receptoras do tipo n C_2H_2 , C_2H_4 e C_3H_4 além dos receptores pseudo- n C_3H_6 e C_4H_4 e dos respectivos complexos de hidrogênio ($X_3CH \cdots n$ e $X_3CH \cdots$ pseudo- n) 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/X3LYP), todos com o conjunto de base de Pople e de Dunning. 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, os complexos de hidrogênio do tipo n e pseudo- n foram otimizados em fase gasosa, com geometrias de equilíbrio sendo encontradas pela procura de frequências negativas. Os complexos foram também estudados na sua geometria pela função de onda eletrônica gerada e por sua vez determinada pela QTAIM.

Na organização do trabalho foi feita os sistemas com um doador de prótons de cada vez, permutando a espécie doadora X_3C-H , desta forma cada sistema será feita pelo doador do tipo C_2H_2 , C_2H_4 e C_3H_4 , além das espécies C_3H_6 e C_4H_4 .

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.

- Propriedades Estruturais.
- Propriedades Energéticas.
- Propriedades Vibracionais.
- Análise dos Orbitais Naturais de Ligação - NBO

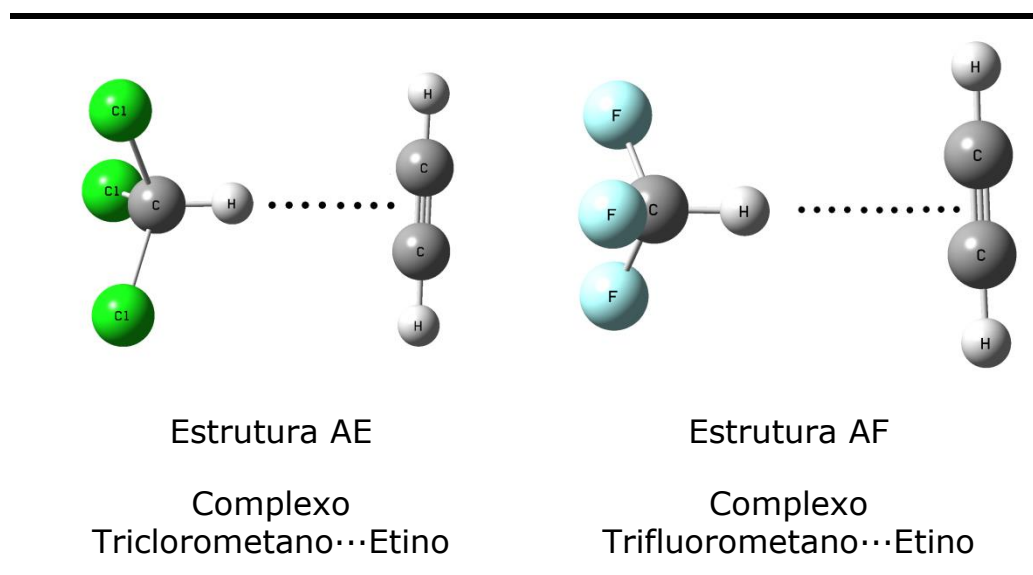
- Propriedades topológicas obtidas a partir da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas.

5.1 Propriedades Estruturais

5.1.1 As estruturas ($X_3C-H\cdots C_2H_2$)

Os complexos de hidrogênio envolvendo interações C-H/ π , vem atraindo interesse recente^[134-136] as geometrias de equilíbrio destes complexos são mostrados na figura 13.

Figura 13 - Estruturas otimizadas dos complexos com receptor pi - Etino.



A otimização das estruturas foi executada usando os métodos DFT com funcionais híbridos B3LYP e X3LYP e também a Teoria de Perturbação de 2ª Ordem – MP2, além disso houve uma varredura de Bases de Pople e Dunning, para avaliar preliminarmente as influências de funções de polarização e difusas. A tabela 4 reúne os parâmetros estruturais do sistemas Clorofórmio...Acetileno.

Tabela 4 Parâmetros estruturais do complexo $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_2\text{H}_2$. Demonstrando a distância média da ligação de hidrogênio, o comprimento da ligação C-H no doador de prótons nos monômeros e complexos, além da variação deste comprimento. Unidade de comprimento de ligação em Angström Å.

Método	$\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HCCl}_3$			
	$R_{\text{Méd}}(\text{CH}\cdots\text{n})$	$r(\text{C-H})^{\text{M}}$	$r(\text{C-H})^{\text{C}}$	$\delta r(\text{C-H})$
B3LYP/6-311++(d,p)	2,7281	1,0826	1,0833	0,0006
B3LYP/6-311++(2d,2p)	2,7249	1,0792	1,0800	0,0008
B3LYP/6-311++(3d,3p)	2,7292	1,0792	1,0801	0,0009
B3LYP/6-311++(df,pd)	2,7395	1,0824	1,0831	0,0007
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	2,7378	1,0806	1,0814	0,0008
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	2,7468	1,0802	1,0811	0,0009
B3LYP/cc-pvDZ	2,7135	1,0929	1,0940	0,0011
B3LYP/cc-pvTZ	2,7247	1,0799	1,0806	0,0007
B3LYP/aug-cc-pvDZ	2,7252	1,0899	1,0911	0,0011
B3LYP/aug-cc-pvTZ	2,7283	1,0800	1,0808	0,0008
X3LYP/6-311++(d,p)	2,6751	1,0823	1,0830	0,0007
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	2,6661	1,0790	1,0830	0,0040
X3LYP/cc-pvDZ	2,6517	1,0926	1,0937	0,0011
X3LYP/aug-cc-pvDZ	2,6822	1,0897	1,0908	0,0011
MP2/6-311++(d,p)	2,6983	1,0849	1,0847	-0,0003
MP2/6-311++(3df,3pd)	2,5686	1,0787	1,0821	0,0034
MP2/cc-pvDZ	2,6726	1,0962	1,0959	-0,0003
MP2/aug-cc-pvDZ	2,6076	1,0939	1,0943	0,0004

Os valores de distância do comprimento de ligação do clorofórmio com acetileno estão no intervalo de ligações de hidrogênio fracas, com características de distância de ligação de hidrogênio C-H $\cdots$ n (2-3Å)^[50, 136-139], distância mais curta de no nível MP2 é comparável aos valores encontrados para a experimentais derivados de Au-C $\equiv$ C-Au^[140]. A observação importante é o aumento do comprimento da ligação r(C-H), este efeito tem maior destaque nas estruturas otimizadas. Na caracterização de sistemas de ligação de hidrogênio, o alongamento da ligação do doador de próton é conhecido^[1, 2].

A tabela 5 reúne os parâmetros estruturais do sistemas Fluorofórmio $\cdots$ Acetileno.

Tabela 5 Parâmetros estruturais do complexo $F_3CH \cdots C_2H_2$. Demonstrando a distância média da ligação de hidrogênio, o comprimento da ligação C-H no doador de prótons nos monômeros e complexos, além da variação deste comprimento. Unidade de comprimento de ligação em Angström Å.

Método	$C_2H_2 \cdots HCF_3$			
	$R_{Méd}(CH \cdots n)$	$r(C-H)^M$	$r(C-H)^C$	$\delta r(C-H)$
B3LYP/6-311++(d,p)	2,8349	1,0896	1,0894	-0,0002
B3LYP/6-311++(2d,2p)	2,8402	1,0874	1,0872	-0,0002
B3LYP/6-311++(3d,3p)	2,8405	1,0877	1,0875	-0,0003
B3LYP/6-311++(df,pd)	2,8623	1,0908	1,0907	-0,0001
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	2,8600	1,0890	1,0885	-0,0005
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	2,8624	1,0887	1,0886	-0,0001
B3LYP/cc-pvDZ	2,8687	1,1016	1,1006	-0,0010
B3LYP/cc-pvTZ	2,8687	1,0890	1,0887	-0,0003
B3LYP/aug-cc-pvDZ	2,8322	1,0968	1,0964	-0,0004
B3LYP/aug-cc-pvTZ	2,8466	1,0885	1,0885	0,0000
X3LYP/6-311++(d,p)	2,6751	1,0892	1,0892	0,0000
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	2,7894	1,1010	1,0892	-0,0118
X3LYP/cc-pvDZ	2,8246	1,1010	1,1004	-0,0006
X3LYP/aug-cc-pvDZ	2,7860	1,0964	1,0962	-0,0002
MP2/6-311++(d,p)	2,8526	1,0873	1,0869	-0,0004
MP2/6-311++(3df,3pd)	2,7507	1,0829	1,0845	0,0016
MP2/cc-pvDZ	2,9157	1,0982	1,0971	-0,0010
MP2/aug-cc-pvDZ	2,7683	1,0959	1,0956	-0,0003
Experimental ^[141]	2,83(3)			

Os valores de distância do comprimento de ligação do fluorfórmio com acetileno estão no intervalo de ligações de hidrogênio fracas, com características de distância de complexo $C-H \cdots n$ ($2-3\text{Å}$)^[50, 136-139], Peebles e colaboradores^[141], usando espectroscopia de micro-ondas determinaram as constantes rotacionais para o complexo, obtendo assim uma distância entre seus eixo de inércias. A observação importante é o encurtamento do comprimento da ligação $r(C-H)$, esse efeito vem sendo estudado por Hobza^[142] e Oliveira^[143], a diminuição neste parâmetro sugere que exista

um fortalecimento na ligação C-H, logo um efeito contrário ao que observava nos complexos de hidrogênio.

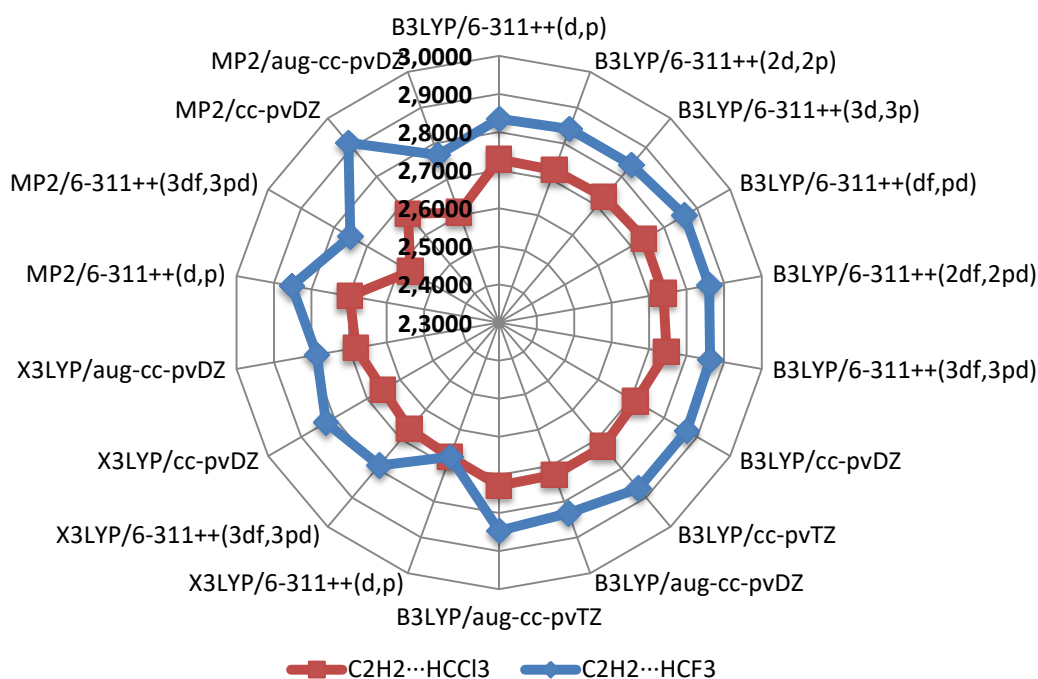
A figura 14 ilustra o comportamento oposto dos dois sistemas, onde o doador $\text{Cl}_3\text{C-H}$ segue uma tendência de incrementos positivos, ou seja, alongamento da ligação, enquanto o doador de próton $\text{F}_3\text{C-H}$ apresenta a contração na formação do complexo. Em termo computacionais, o incremento tem uma maior dependência do método.

Figura 14. Gráfico de barras ilustrando os valores de incremento no comprimento de ligação $\delta r(\text{C-HC})$ no $\text{X}_3\text{C-H}$, convergida em fase gasosa, após a formação dos complexos de hidrogênio, A unidade de incremento no comprimento de ligação $\text{X}_3\text{C-H}$ em Angström, Å.

Na análise dos valores da distância da ligação $\text{X}_3\text{CH } R_{\text{Méd}}(\text{HC}\cdots\text{n})$ as Tabelas 4 e 5 estão resumidas no gráfico comparativo da Figura 15, sobre

a distância e o método empregado, mostram-se pouca dependência do método na grandeza observada, na literatura não há estudo sistemático para esse complexos nesse sentido. Além disso, as evidências de espectroscopia de infravermelho em isolamento de matriz demonstram que os complexos são classificados como de ligação de hidrogênio fraca^[144, 145]

Figura 15. Gráfico do tipo radar ilustrando os valores da distância da ligação $X_3CH\cdots nC_2H_2$ com $X=Cl$ e F , $R_{Méd}(CH\cdots n)$, convergida em fase gasosa, após a formação dos complexos de hidrogênio, com os métodos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2 no complexo . A unidade da distância $R_{Méd}(CH\cdots n)$ em Angström, Å.



O Critério da distâncias que descrevem o contato mínimo para que haja a ligação de hidrogênio, que a distância da ligação de hidrogênio $R(H\cdots Y)$ deve está da ligação de hidrogênio deve apresentar um valor menor ou pelo menos igual à soma dos raios de van der Waals^[146, 147] r_Y e r_H dos átomos Y e H, os átomos considerados aqui como o Carbono e Hidrogênio estabelecidos valores mínimos de distâncias $C\cdots H$ (2,90 Å). Todavia, há trabalhos que abordam que 2,55 Å^[148, 149], seja mais aceitável devido a, nesta condição, formarem-se as Ligações de Hidrogênio de Barreira Baixa ou LBHB (do

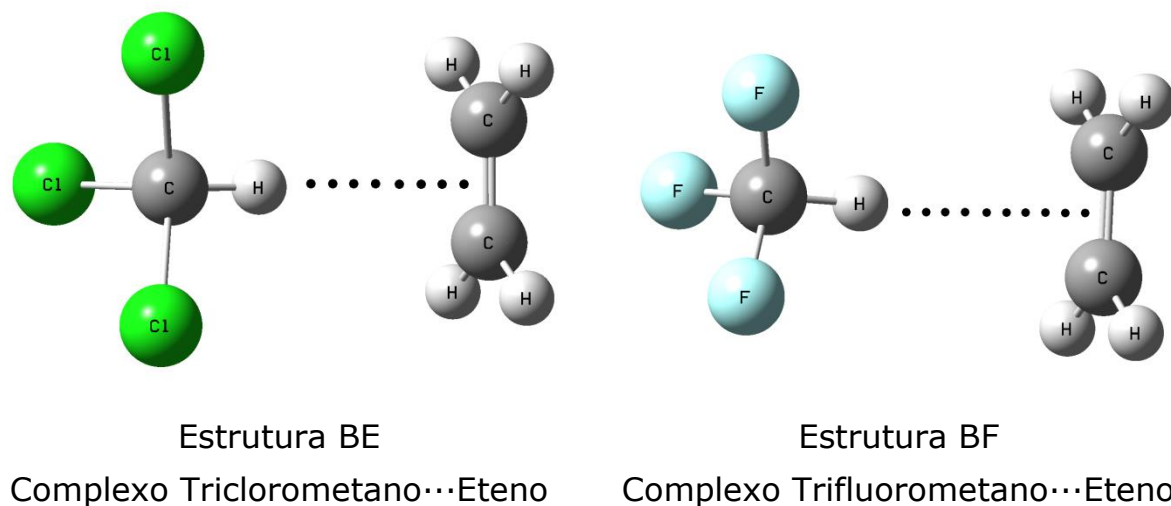
inglês, *Low-Barrier Hydrogen Bond*). Os sistemas que são ditos complexos $\pi\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HX}$ ou $\text{C}_2\text{H}_4\cdots\text{HX}$ e pseudo- π $\text{C}_3\text{H}_6\cdots\text{HX}$ ($\text{X} = \text{F}$ ou Cl) os valores dos raios de van der Waals são incipientes para a caracterização estrutural destes sistemas, principalmente pela dificuldade em se mapear eletronicamente as ligações $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}-\text{C}$ (no ciclo)^[128, 150].

Para os sistemas em investigação far-se-á considerações das distâncias de ligação de hidrogênio de forma mais objetiva por se trata de sistemas análogos.

5.1.2 As estruturas ($\text{X}_3\text{C}-\text{H}\cdots\text{C}_2\text{H}_4$)

Os complexos de hidrogênio que se seguem tem os receptor o eteno C_2H_4 . As estruturas mostram o comprimento de ligação de hidrogênio com valores dentro do *range* das ligações de hidrogênio fracas. O receptor de hidrogênio tem menor densidade eletrônica na sua nuvem π , colocando assim ao um ponto levemente mais distante que acetileno.

Figura 16 - Estruturas otimizadas dos complexos com receptor π - Eteno.



A otimização das estruturas foi executada usando os métodos DFT com funcionais híbridos B3LYP e X3LYP e também a Teoria de Perturbação de 2ª Ordem – MP2, além disso houve uma varredura de Bases de Pople e

Dunning, para avaliar preliminarmente as influências de funções de de polarização e difusas, neste sistema algumas bases foram descartadas por não convergirem no mínimo da otimização.

A tabela 6 reúne os parâmetros estruturais do sistemas Clorofórmio...Etileno.

Tabela 6. Parâmetros estruturais do complexo $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_2\text{H}_4$. Demonstrando a distância média da ligação de hidrogênio, o comprimento da ligação C-H no doador de prótons nos monômeros e complexos, além da variação deste comprimento. Unidade de comprimento de ligação em Angström Å.

Método	$\text{C}_2\text{H}_4\cdots\text{HCCl}_3$			
	$R_{\text{Méd}}(\text{CH}\cdots\text{H})$	$r(\text{C-H})^{\text{M}}$	$r(\text{C-H})^{\text{C}}$	$\delta r(\text{C-H})$
B3LYP/6-311++(d,p)	2,78216	1,08263	1,08350	0,00087
B3LYP/6-311++(2d,2p)	2,78264	1,07919	1,08021	0,00102
B3LYP/6-311++(3d,3p)	2,78427	1,07924	1,08036	0,00112
B3LYP/6-311++(df,pd)	2,79944	1,08241	1,08332	0,00091
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	2,79933	1,08062	1,08162	0,00100
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	2,79755	1,08024	1,08130	0,00106
B3LYP/cc-pvDZ	2,77390	1,09292	1,09419	0,00127
B3LYP/cc-pvTZ	2,78801	1,07991	1,08081	0,00090
B3LYP/aug-cc-pvDZ	2,78355	1,08994	1,09129	0,00135
B3LYP/aug-cc-pvTZ	2,77905	1,08002	1,08097	0,00095
X3LYP/6-311++(d,p)	2,72164	1,08234	1,08328	0,00094
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	2,79958	1,07897	1,08015	0,00118
X3LYP/cc-pvDZ	2,72166	1,09262	1,09395	0,00133
X3LYP/aug-cc-pvDZ	2,72257	1,08968	1,09119	0,00151
MP2/cc-pvDZ	2,69587	1,08185	1,09629	0,00008
MP2/aug-cc-pvDZ	2,67795	1,09387	1,09441	0,00054
PBE/6-311++G(d,p) ^[139]	2,83380	1,09280	1,09430	0,0015

Os valores da distância da ligação de hidrogênio estão dentro do intervalo de valores de sistemas fracamente ligados por hidrogênio^[14]. A distância indica uma curva rasa para a superfície de energia potencial.

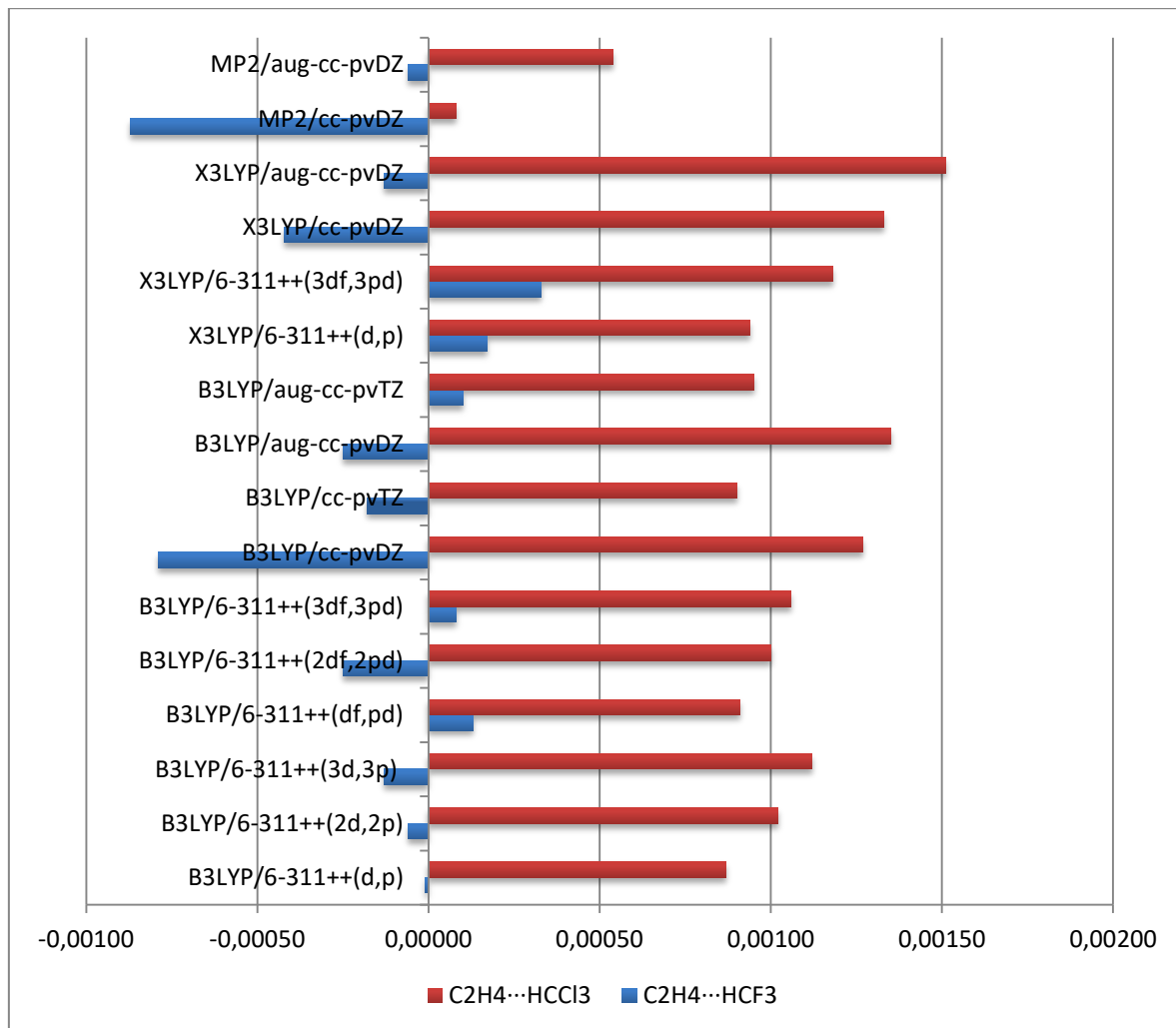
A tabela 7 representa as distâncias de ligação de hidrogênio do complexo fluorofórmio...etileno.

Tabela 7. Parâmetros estruturais do complexo $F_3CH \cdots C_2H_4$. Demonstrando a distância média da ligação de hidrogênio, o comprimento da ligação C-H no doador de prótons nos monômeros e complexos, além da variação deste comprimento. Unidade de comprimento de ligação em Angström Å.

Método	$C_2H_4 \cdots HCF_3$			
	$R_{Méd}(CH \cdots \pi)$	$r(C-H)^M$	$r(C-H)^C$	$\delta r(C-H)$
B3LYP/6-311++(d,p)	2,90182	1,08959	1,08958	-0,00001
B3LYP/6-311++(2d,2p)	2,91142	1,08735	1,08729	-0,00006
B3LYP/6-311++(3d,3p)	2,91144	1,08773	1,08760	-0,00013
B3LYP/6-311++(df,pd)	2,92859	1,09082	1,09095	0,00013
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	2,92808	1,08900	1,08875	-0,00025
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	2,92824	1,08870	1,08878	0,00008
B3LYP/cc-pvDZ	2,93687	1,10155	1,10076	-0,00079
B3LYP/cc-pvTZ	2,94447	1,08899	1,08881	-0,00018
B3LYP/aug-cc-pvDZ	2,97691	1,09679	1,09654	-0,00025
B3LYP/aug-cc-pvTZ	2,91445	1,08849	1,08859	0,00010
X3LYP/6-311++(d,p)	2,85427	1,08920	1,08937	0,00017
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	2,86220	1,08708	1,08741	0,00033
X3LYP/cc-pvDZ	2,97484	1,10097	1,10055	-0,00042
X3LYP/aug-cc-pvDZ	2,85520	1,09647	1,09634	-0,00013
MP2/cc-pvDZ	3,03114	1,09818	1,09731	-0,00087
MP2/aug-cc-pvDZ	2,80653	1,09592	1,09586	-0,00006
PBE/6-311++G(d,p) ^[139]	2,98980	1,00984	1,00981	-0,0003

A figura 17 ilustra o comportamento oposto dos dois sistemas, onde o doador Cl_3C-H segue uma tendência de incrementos positivos, ou seja, alongamento da ligação, enquanto o doador de próton F_3C-H apresenta a contração na formação do complexo.

Figura 17. Gráfico de barras ilustrando os valores de incremento no comprimento de ligação $\delta r(\text{C-H})$ no $\text{X}_3\text{C-H}$, convergida em fase gasosa, após a formação dos complexos de hidrogênio, A unidade de incremento no comprimento de ligação $\text{X}_3\text{C-H}$ em Angström, Å.

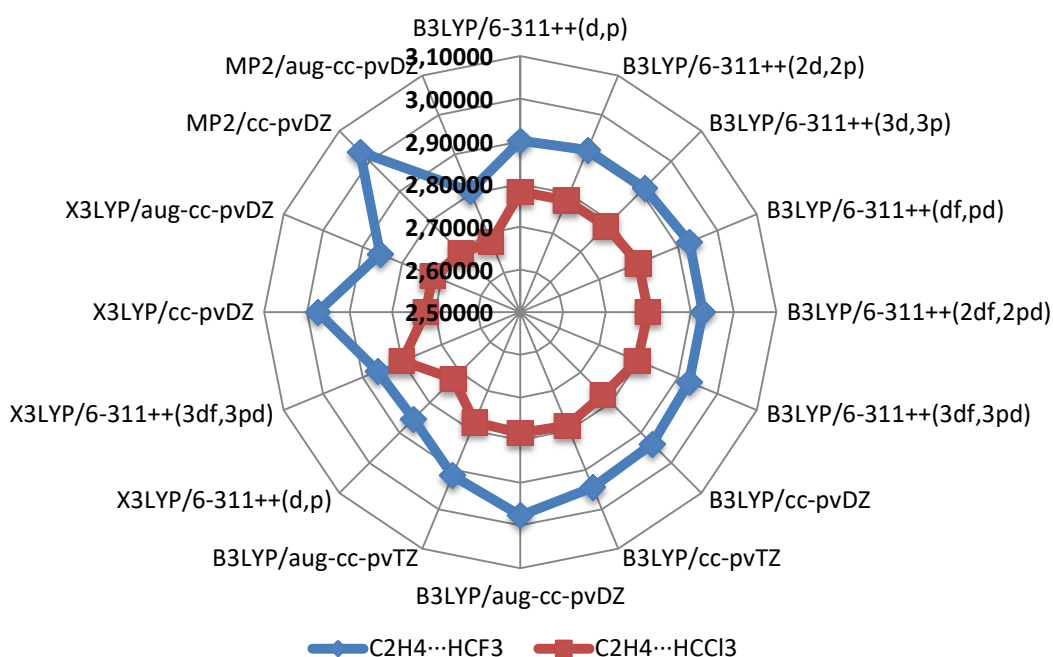


Os valores da variação do comprimento da ligação C-H, demonstra que os complexos com doador F_3CH apresenta comportamento de contração enquanto o Cl_3CH demonstra alongamento nesta grandeza.

Para os complexos em F_3CH observa-se dependência com o método desde a valores positivos e negativos do $\delta r(\text{C-H})$ como também dos valor em si, no complexo Cl_3CH a maior uniformidade em relação ao incremento e o valor.

Os valores de Comprimento da ligação de hidrogênio $R_{\text{Méd}}(\text{CH}\cdots\pi)$ para os complexo $\text{X}_3\text{C}-\text{H}\cdots\text{C}_2\text{H}_4$ estão mostrados no figura 18, nesta ilustração é perceptível a menor dependência do valor com o método empregado.

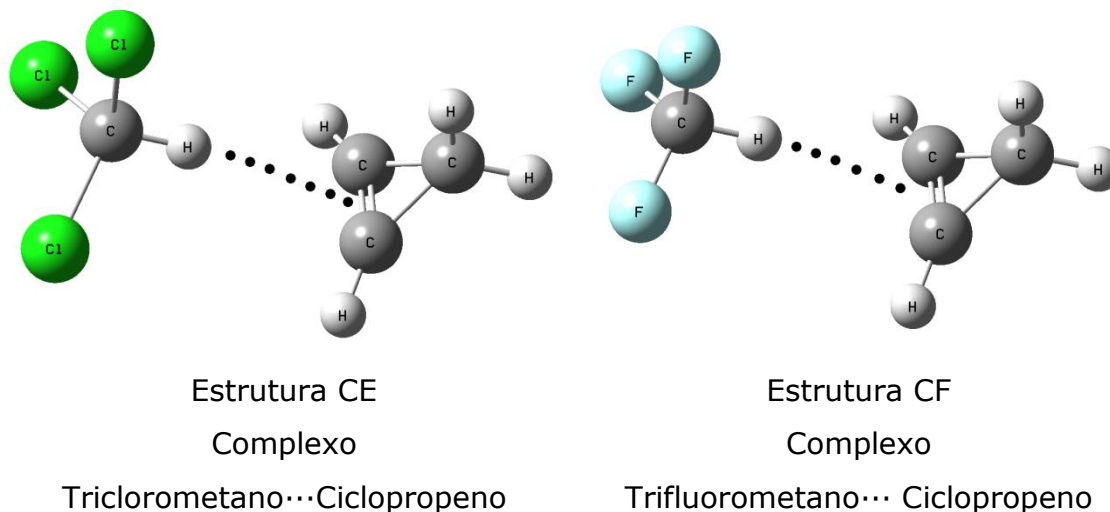
Figura 18. Gráfico do tipo radar ilustrando os valores da distância da ligação $\text{X}_3\text{CH}\cdots\pi\text{C}_2\text{H}_4$ com $\text{X}=\text{Cl}$ e F , $R_{\text{Méd}}(\text{CH}\cdots\pi)$, convergida em fase gasosa, após a formação dos complexos de hidrogênio, com os métodos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2 no complexo . A unidade da distância $R_{\text{Méd}}(\text{CH}\cdots\pi)$ em Angström, Å.



5.1.3 As estruturas ($\text{X}_3\text{C}-\text{H}\cdots\text{C}_3\text{H}_4$)

Os sistemas agora discutidos são interações $\text{C}-\text{H}/\pi$, com o ciclopropeno como receptor de próton, as geometrias de equilíbrio destes complexos são mostrados na figura 19.

Figura 19 - Estruturas otimizadas dos complexos com receptor pi - Ciclopropeno.



No trabalho analisado esse sistema é o último com receptor pi, os resultado estruturais são mostrados nas tabelas 8 e 9 e nos gráficos mostrados nas figuras 19 e 20.

Tabela 8. Parâmetros estruturais do complexo $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_4$. Demonstrando a distância média da ligação de hidrogênio, o comprimento da ligação C-H no doador de prótons nos monômeros e complexos, além da variação deste comprimento. Unidade de comprimento de ligação em Angström Å.

Método	$\text{C}_3\text{H}_4\cdots\text{HCCl}_3$			
	$R_{\text{Méd}}(\text{CH}\cdots\pi)$	$r(\text{C-HC})^{\text{M}}$	$r(\text{C-HC})^{\text{C}}$	$\delta r(\text{C-HC})$
B3LYP/6-311++(d,p)	2,77208	1,08263	1,08342	0,00079
B3LYP/6-311++(2d,2p)	2,78036	1,07919	1,08015	0,00096
B3LYP/6-311++(3d,3p)	2,78024	1,07924	1,08022	0,00098
B3LYP/6-311++(df,pd)	2,80178	1,08241	1,08323	0,00082
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	2,86795	1,08024	1,08160	0,00136
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	2,82656	1,08024	1,08107	0,00083
B3LYP/cc-pvDZ	2,78589	1,09292	1,09402	0,00110
B3LYP/cc-pvTZ	2,77907	1,07991	1,08068	0,00077
B3LYP/aug-cc-pvDZ	2,77961	1,08994	1,09112	0,00118
X3LYP/6-311++(d,p)	2,70606	1,08234	1,08318	0,00084
X3LYP/cc-pvDZ	2,72762	1,09262	1,09371	0,00109
X3LYP/aug-cc-pvDZ	2,71161	1,08968	1,09099	0,00131
MP2/6-311++(d,p)	2,67226	1,08491	1,08517	0,00026
MP2/cc-pvDZ	2,65963	1,09621	1,09622	0,00001

Os valores correspondentes a distância da ligação de hidrogênio $R(\text{Cl}_3\text{C-H}\cdots\pi\text{C}_3\text{H}_4)$ e também o incremento no comprimento C-H após o complexo estão compatíveis com os valores do doador π , principalmente os sistemas anteriores.

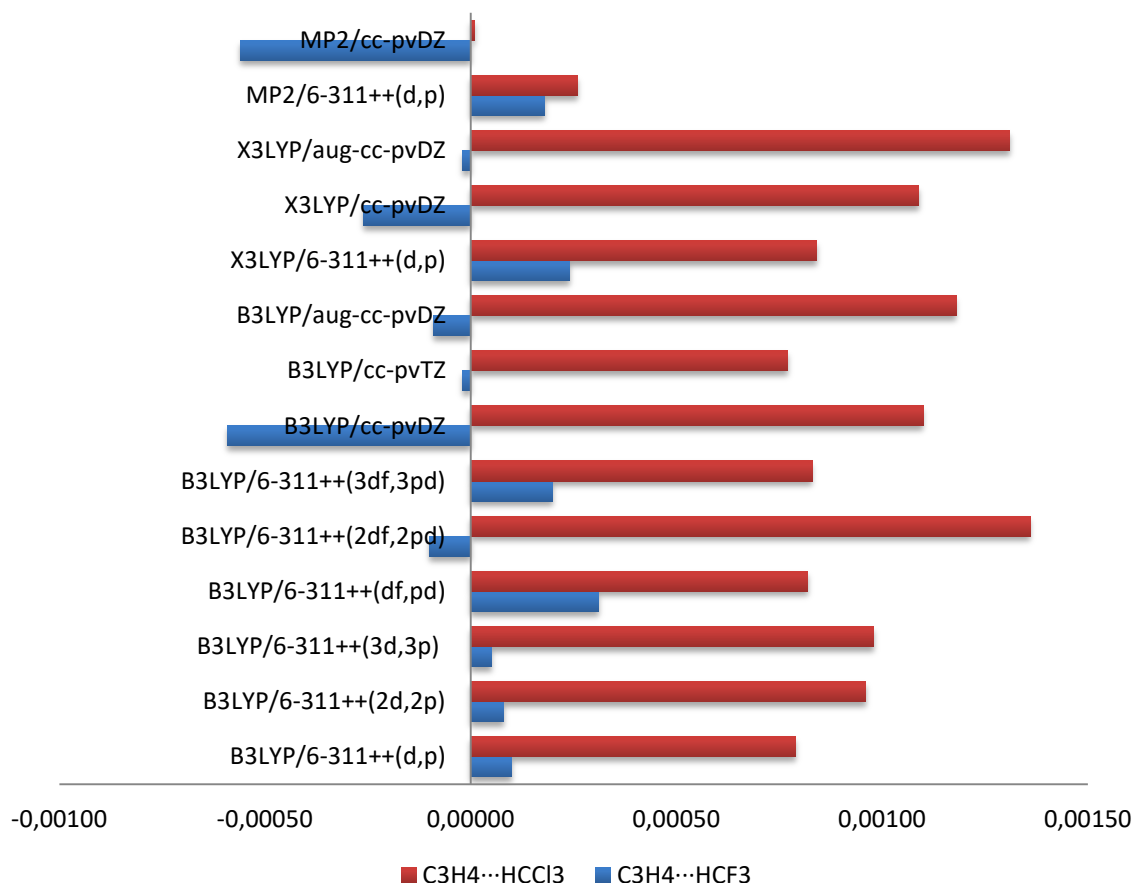
Tabela 9. Parâmetros estruturais do complexo $\text{F}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_4$. Demonstrando a distância média da ligação de hidrogênio, o comprimento da ligação C-H no doador de prótons nos monômeros e complexos, além da variação deste comprimento. Unidade de comprimento de ligação em Angström Å.

Método	$\text{C}_3\text{H}_4\cdots\text{HCF}_3$			
	$R_{\text{Méd}}(\text{CH}\cdots\pi)$	$r(\text{C-H})^{\text{M}}$	$r(\text{C-H})^{\text{C}}$	$\delta r(\text{C-H})$
B3LYP/6-311++(d,p)	2,90607	1,08959	1,08969	0,00010
B3LYP/6-311++(2d,2p)	3,00247	1,08735	1,08743	0,00008
B3LYP/6-311++(3d,3p)	2,91169	1,08773	1,08778	0,00005
B3LYP/6-311++(df,pd)	2,95078	1,09082	1,09113	0,00031
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	2,94204	1,08900	1,08890	-0,00010
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	2,94136	1,08870	1,08890	0,00020
B3LYP/cc-pvDZ	2,94799	1,10155	1,10096	-0,00059
B3LYP/cc-pvTZ	2,94672	1,08899	1,08897	-0,00002
B3LYP/aug-cc-pvDZ	2,89440	1,09679	1,09670	-0,00009
X3LYP/6-311++(d,p)	2,85138	1,08920	1,08944	0,00024
X3LYP/cc-pvDZ	2,90034	1,10097	1,10071	-0,00026
X3LYP/aug-cc-pvDZ	2,84642	1,09647	1,09645	-0,00002
MP2/6-311++(d,p)	2,82466	1,08725	1,08743	0,00018
MP2/cc-pvDZ	2,90246	1,09818	1,09762	-0,00056

A tabela 9 mostra as distâncias da ligação de hidrogênio compatíveis com os sistemas precedentes, principalmente com etileno. Nos valores de incremento o sistema apresenta valores de alongamento e contração no comprimento C-H.

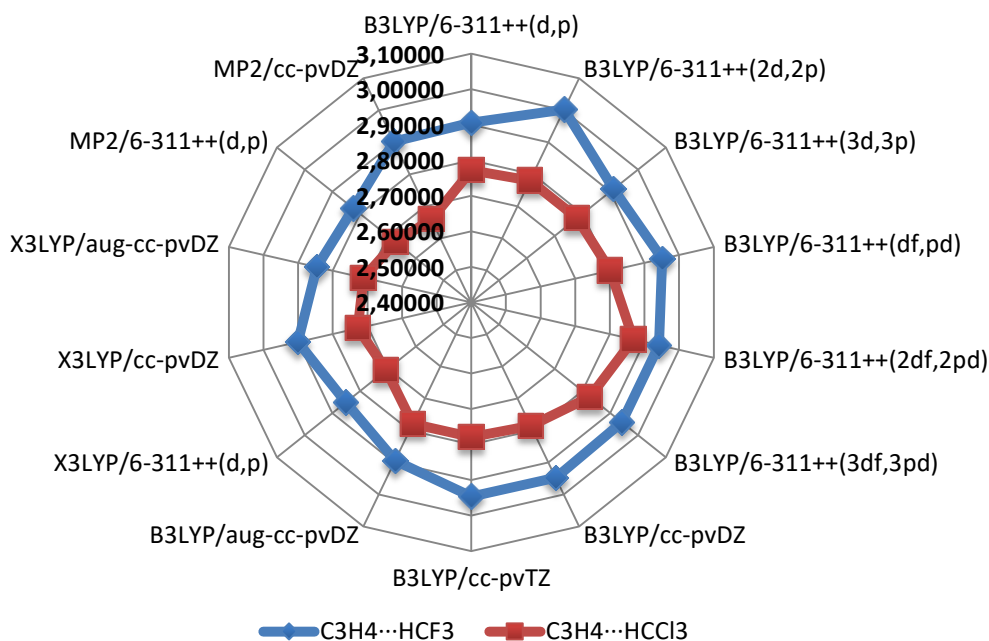
A figura 20 ilustra o comportamento oposto dos dois sistemas, onde o doador $\text{Cl}_3\text{C-H}$ segue uma tendência de incrementos positivos, ou seja, alongamento da ligação, enquanto o doador de próton $\text{F}_3\text{C-H}$ apresenta a contração na formação do complexo.

Figura 20. Gráfico de barras ilustrando os valores de incremento no comprimento de ligação $\delta r(\text{C-H})$ no $\text{X}_3\text{C-H}$, convergida em fase gasosa, após a formação dos complexos de hidrogênio, A unidade de incremento no comprimento de ligação $\text{X}_3\text{C-H}$ em Angström, Å.



Na figura abaixo observa os valores da distância da ligação de hidrogênio para os dois complexos e o métodos envolvidos.

Figura 21. Gráfico do tipo radar ilustrando os valores da distância da ligação $X_3CH \cdots nC_3H_4$ com $X=Cl$ e F , $R_{Méd}(CH \cdots n)$, convergida em fase gasosa, após a formação dos complexos de hidrogênio, com os métodos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2 no complexo. A unidade da distância $R_{Méd}(CH \cdots n)$ em Angström, Å.

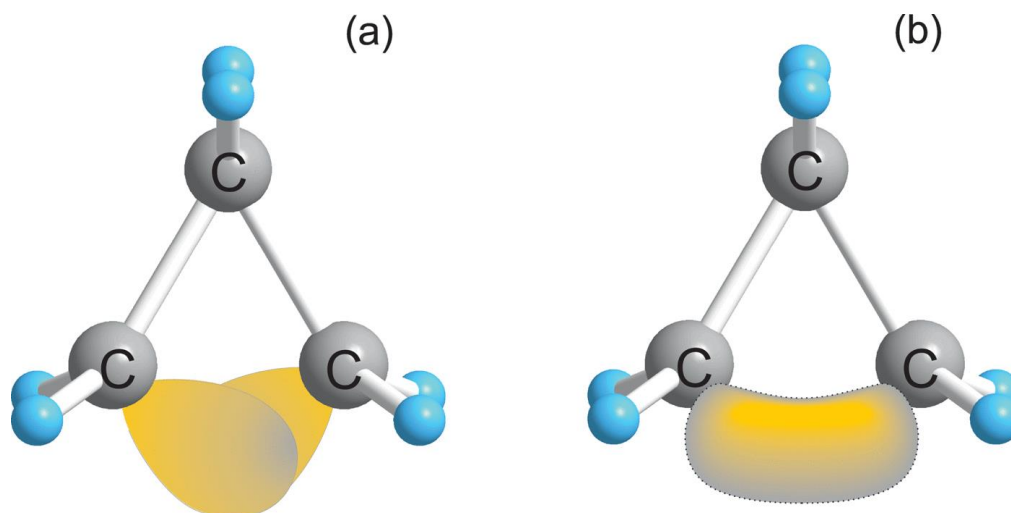


5.1.4 As estruturas ($X_3C-H \cdots C_3H_6$)

Os sistemas ligados por hidrogênio até aqui discutidas, se apresentam como uma ligação de hidrogênio $n \cdots H$ resultante da interação direta do doador X_3C-H com a nuvem eletrônica n da ligação $C \equiv C$ do acetileno, a ligação $C=C$ no etileno e ciclopropeno. De fato, não apenas em relação a hidrocarbonetos insaturados, Van der Veken^[151] e colaboradores também demonstraram a ação catalítica de uma segunda molécula ácida na formação de complexos de hidrogênio trimoleculares pseudo (p)- n constituídos por ciclopropano e ácido clorídrico. Apenas como notação, a designação pseudo- n é devida à ligação $C-C$ do ciclopropano apresentar um caráter receptor de próton^[152].

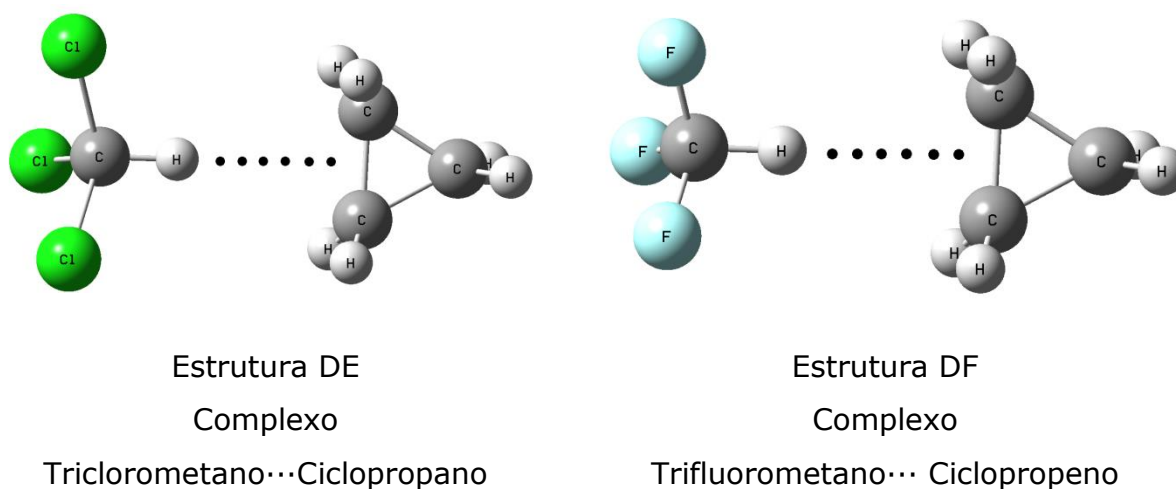
O ciclopropano tem comportamento bem conhecido como um hidrocarboneto insaturado em algumas propriedades físicas e químicas, as ligações $C-C$ são dobradas, propostas assim por exibirem uma densidade de pseudo-p-elétrons^[153, 154].

Figura 22. O modelo Coulson-Moffitt da densidade eletrônica nas ligações C-C do ciclopropano. Cada átomo de C é assumido como sendo hibridizado sp^3 e cada ligação C-C é formado pela sobreposição de um orbital sp^3 isoladamente ocupado em dois átomos de C adjacentes, tal como em (a), para dar a ligação pseudo- n mostrado em (b)^[155].



Os parâmetros referente as distâncias da ligação de hidrogênio $R_{Méd}(CH\cdots n)$ a e demais variações estruturais calculados nos métodos DFT/*B3LYP*, DFT/*X3LYP* e MP2 são apresentados nas Tabelas 10 e 11. Considerando a mesma espécie doadora de próton, podemos perceber que todos os complexos de hidrogênio apresentam as características de ligações de hidrogênio pseudo- n .

Figura 23 - Estruturas otimizadas dos complexos com receptor pseudo pi - Ciclopropano.



Analizando os resultados, realizados neste trabalho, apresentados nas Tabelas 10 e 11, referentes aos comprimentos de ligação nos monômeros, nos complexos X_3C-H além da distância da ligação de hidrogênio $R_{Méd}(CH\cdots n)$, a concordância em relação aos demais sistemas estudados.

Tabela 10. Parâmetros estruturais do complexo $Cl_3CH\cdots C_3H_6$. Demonstrando a distância média da ligação de hidrogênio, o comprimento da ligação C-H no doador de prótons nos monômeros e complexos, além da variação deste comprimento. Unidade de comprimento de ligação em Angström Å.

Método	$C_3H_6\cdots HCl_3$			
	$R_{Méd}(CH\cdots n)$	$r(C-H)^M$	$r(C-H)^C$	$\delta r(C-H)$
B3LYP/6-311++(d,p)	2,65015	1,08263	1,08300	0,00037
B3LYP/6-311++(2d,2p)	2,66146	1,07919	1,07971	0,00052
B3LYP/6-311++(3d,3p)	2,66235	1,07924	1,07990	0,00066
B3LYP/6-311++(df,pd)	2,66838	1,08241	1,08285	0,00044
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	2,67839	1,08062	1,08116	0,00054
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	2,67840	1,08024	1,08086	0,00062
B3LYP/cc-pvDZ	2,69191	1,09292	1,09347	0,00055
B3LYP/cc-pvTZ	2,66820	1,07991	1,08029	0,00038
B3LYP/aug-cc-pvDZ	2,66581	1,08994	1,09080	0,00086
B3LYP/aug-cc-pvTZ	2,66039	1,08002	1,08050	0,00048
X3LYP/6-311++(d,p)	2,57884	1,08234	1,08279	0,00045
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	2,59835	1,07897	1,08061	0,00164
X3LYP/cc-pvDZ	2,61485	1,09262	1,09313	0,00051
X3LYP/aug-cc-pvDZ	2,59377	1,08968	1,09053	0,00085
MP2/6-311++(d,p)	2,51175	1,08491	1,08475	-0,00016
MP2/cc-pvDZ	2,52942	1,09621	1,09547	-0,00074

Tabela 11. Parâmetros estruturais do complexo $F_3CH \cdots C_3H_6$. Demonstrando a distância média da ligação de hidrogênio, o comprimento da ligação C-H no doador de prótons nos monômeros e complexos, além da variação deste comprimento. Unidade de comprimento de ligação em Angström Å.

Método	$C_3H_6 \cdots HCF_3$			
	$R_{Méd}(CH \cdots \pi)$	$r(C-H)^M$	$r(C-H)^C$	$\delta r(C-H)$
B3LYP/6-311++(d,p)	2,71277	1,08959	1,08938	-0,00021
B3LYP/6-311++(2d,2p)	2,83174	1,08730	1,08713	-0,00017
B3LYP/6-311++(3d,3p)	2,72490	1,08773	1,08746	-0,00027
B3LYP/6-311++(df,pd)	2,74206	1,09082	1,09080	-0,00002
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	2,74974	1,08900	1,08860	-0,00040
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	2,74401	1,08870	1,08866	-0,00004
B3LYP/cc-pvDZ	2,79707	1,10155	1,10056	-0,00099
B3LYP/cc-pvTZ	2,76546	1,08899	1,08871	-0,00028
B3LYP/aug-cc-pvDZ	2,72466	1,09679	1,09641	-0,00038
B3LYP/aug-cc-pvTZ	2,73238	1,08849	1,08845	-0,00004
X3LYP/6-311++(d,p)	2,65149	1,08920	1,08912	-0,00008
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	2,67435	1,10097	1,10030	-0,00067
X3LYP/cc-pvDZ	2,73331	1,10097	1,10030	-0,00067
X3LYP/aug-cc-pvDZ	2,66277	1,09647	1,09615	-0,00032
MP2/6-311++(d,p)	2,65098	1,08725	1,08721	0,00004
MP2/cc-pvDZ	2,74717	1,09818	1,09740	-0,00078

Estudos precedentes mostram complexos de hidrogênio do tipo $XH \cdots C_3H_6$, onde $X=F$, Cl e CN mostram que os dados experimentais nos permitem estabelecer uma analogia com as distâncias da ligação de hidrogênio estudada.

Onde os valores médios do átomo X ou grupo de átomo X ao centroide da ligação C-C estão concordantes.

Tabela 12. Valores da distância de ligação, convergida em fase gasosa, para as distâncias $X\cdots C-C$ na formação dos complexos de hidrogênio $C_3H_6\cdots HX$ Unidade de comprimento de ligação em Angström Å.

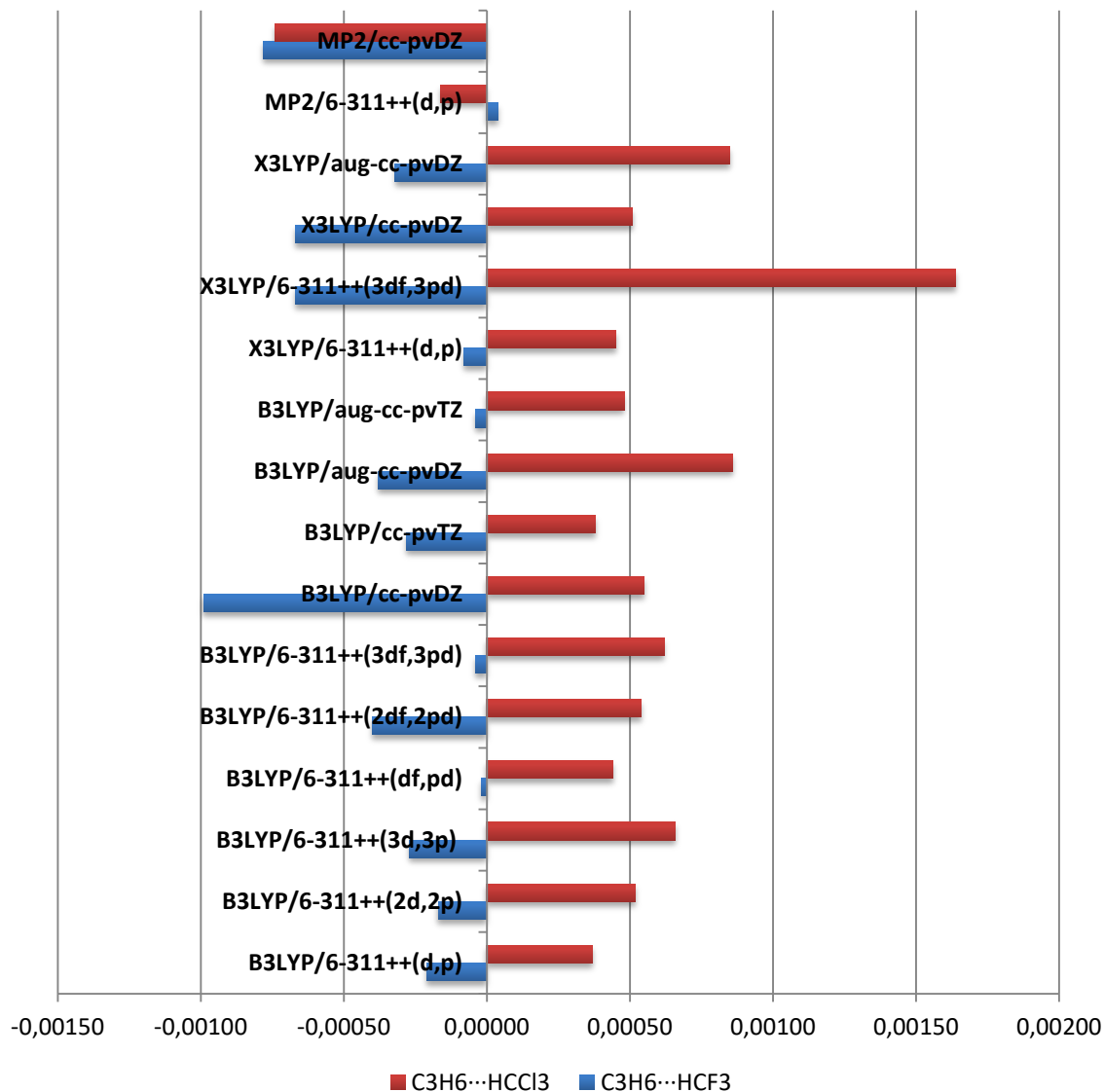
Complexos	$R(X\cdots C-C)$
$FH\cdots C_3H_6^{[156]}$	3,021
$ClH\cdots C_3H_6^{[157]}$	3,567
$NCH\cdots C_3H_6^{[158]}$	3,475
$F_3CH\cdots C_3H_6^{\dagger}$	3,739 [†]
$Cl_3CH\cdots C_3H_6^{\dagger}$	3,596 [†]

† - Valores neste trabalho do método MP2/6-311++G(d,p)

Por falta de valores experimentais distintos para os sistemas em estudos, comparou-se com valores de outros complexos onde há o mesmo receptor e permite observar que o complexo com clorofórmio se aproxima dos valores experimentais, de modo contrário ao Flourofórmio que distancia do valor do HF, possivelmente devido a singularidade do complexo estudado.

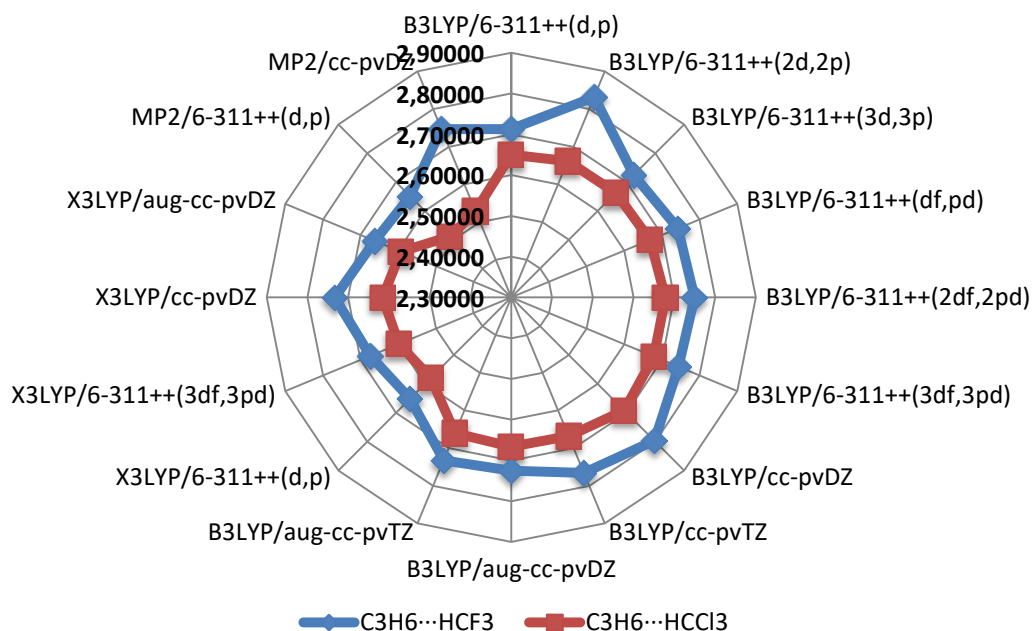
A figura 24 ilustra o comportamento oposto dos dois sistemas, onde o doador Cl_3C-H segue uma tendência de incrementos positivos, ou seja, alongamento da ligação, enquanto o doador de próton F_3C-H apresenta a contração na formação do complexo.

Figura 24. Gráfico de barras ilustrando os valores de incremento no comprimento de ligação $\delta r(\text{C-H})$ no X3C-H , convergida em fase gasosa, após a formação dos complexos de hidrogênio, A unidade de incremento no comprimento de ligação X3C-H em Angström, Å.



Na figura abaixo observa os valores da distância da ligação de hidrogênio para os dois complexos e o métodos envolvidos.

Figura 25. Gráfico do tipo radar ilustrando os valores da distância da ligação $X_3CH \cdots p\text{-nC}_3\text{H}_6$ com $X=\text{Cl}$ e F , $R_{\text{Méd}}(\text{CH} \cdots \text{n})$, convergida em fase gasosa, após a formação dos complexos de hidrogênio, com os métodos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2 no complexo. A unidade da distância $R_{\text{Méd}}(\text{CH} \cdots \text{n})$ em Angström, Å.

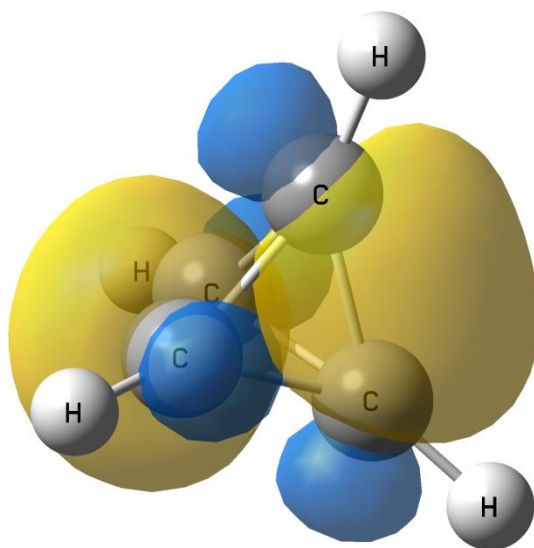


5.1.5 As estruturas ($X_3C-H \cdots C_4H_4$)

O ciclopropano apresenta propriedades de receptor pseudo- π podendo ser racionalizada em vista de deslocalização dos elétrons σ ^[159], indicada pelos os trabalhos de Cremer e colaboradores^[160] o ciclopropano através de cálculos *ab initio* e a análise topológica de $\rho(r)$. A deslocalização superfície do elétrons σ no ciclopropano amplamente estudada, utilizando a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas. Além disso, em moléculas similares, assinalou-se que, se uma "gaiola molecular" que consiste em anéis de três membros é formada (por exemplo tetraedrano), a deslocalização dos elétrons σ será possível. No nosso sistema anterior, como um resultado do estudo ciclopropano $\cdot X_3CH$, a "distribuição dos elétrons π " existente no plano do anel de três

membros, foi confirmado mais uma vez. Em outras palavras, existe uma distribuição de elétrons "pseudo π ", que surge a partir da deslocalização de elétrons σ no plano do anel. O Tetraedrano, C_4H_4 , representa a estrutura piramidal mais simples, ainda não sintetizado, no entanto, atualmente o tetraedrano tetratert-butil já existe, e continua a ser um composto caracterizado de modo fiável com uma estrutura tetraedrano de carbono^[161]. No tetraedrano as ligações C-C são dobradas, como no ciclopropano, e a estrutura de gaiola do tetraedrano é formado por quatro anéis de três elementos, ilustrada na figura 26.

Figura 26. Estrutura do Tetraedrano, geometria otimizada CCSD/cc-pvDZ. As superfícies mostram dois orbitais localizados tipo σ C-C, demonstrando a curvatura da ligação pseudo- π .

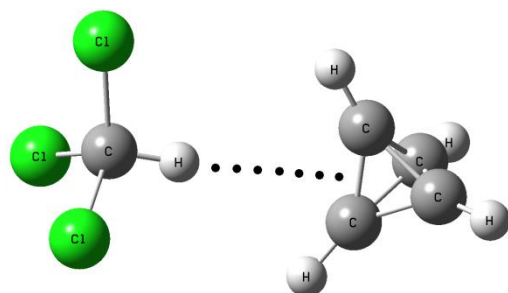


No presente trabalho os complexos de hidrogênio estão sendo caracterizados como tipo pseudo- π , incluindo ciclopropano $\cdots X_3CH$ e tetraedrano $\cdots X_3CH$, bem como para comparar os complexos ligados a hidrogênio- π típicos, tais como $X_3CH\cdots C_2H_2$, $X_3CH\cdots C_2H_4$ e $X_3CH\cdots C_3H_4$.

Os parâmetros referente as distâncias da ligação de hidrogênio $R_{Méd}(CH\cdots\pi)$ e demais variações estruturais calculados nos métodos DFT/*B3LYP*, DFT/*X3LYP* e MP2 são apresentados nas Tabelas 10 e 11. Considerando a mesma espécie doadora de próton, podemos perceber que

todos os complexos de hidrogênio apresentam as características de ligações de hidrogênio pseudo- π .

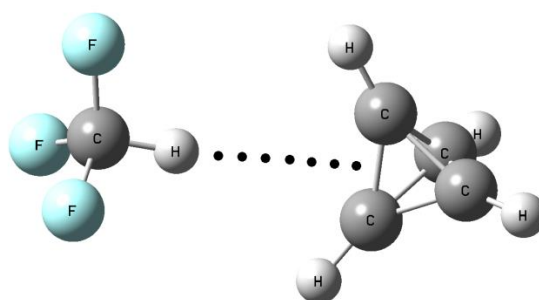
Figura 27 - Estruturas otimizadas dos complexos com receptor pseudo pi - Tetraedrano.



Estrutura GE

Complexo

Triclorometano...Tetraedrano



Estrutura GF

Complexo

Trifluorometano... Tetraedrano

Analisando os resultados, realizados neste trabalho, apresentados nas Tabelas 13 e 14, referentes aos comprimentos de ligação nos monômeros, nos complexos X_3C-H além da distância da ligação de hidrogênio $R_{Méd}(CH\cdots\pi)$, a concordância em relação aos demais sistemas estudados.

Tabela 13. Parâmetros estruturais do complexo $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_4\text{H}_4$. Demonstrando a distância média da ligação de hidrogênio, o comprimento da ligação C-H no doador de prótons nos monômeros e complexos, além da variação deste comprimento. Unidade de comprimento de ligação em Angström Å.

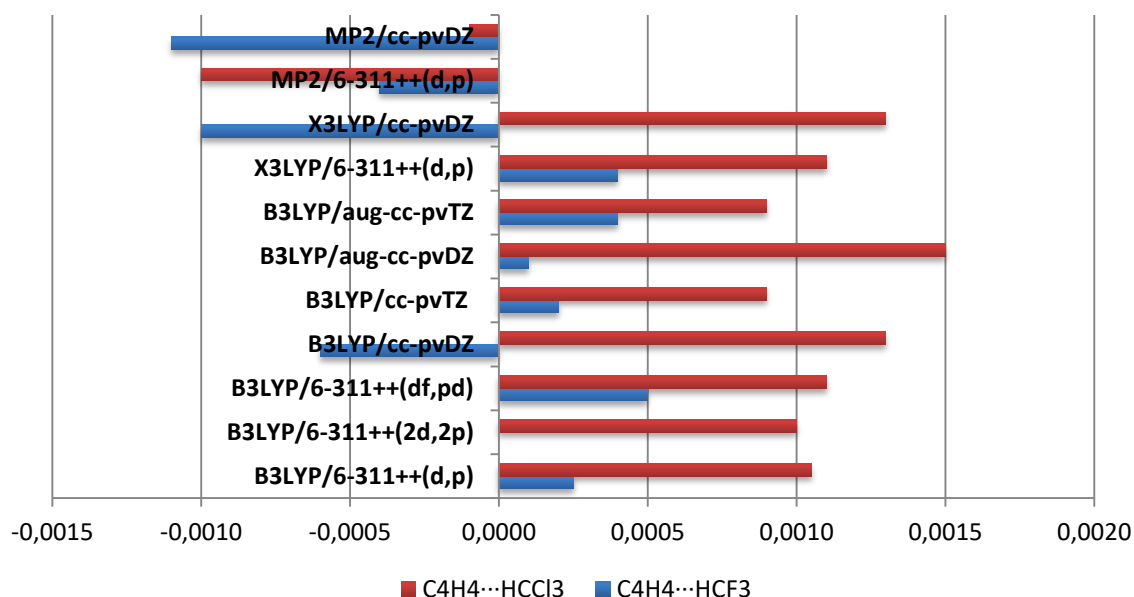
Método	$\text{C}_4\text{H}_4\cdots\text{HCCl}_3$			
	$R_{\text{Méd}}(\text{CH}\cdots\text{H})$	$r(\text{C-H})^{\text{M}}$	$r(\text{C-H})^{\text{C}}$	$\delta r(\text{C-H})$
B3LYP/6-311++(d,p)	2,7851	1,0826	1,08365	0,0011
B3LYP/6-311++(2d,2p)	2,7381	1,0792	1,0802	0,0010
B3LYP/6-311++(df,pd)	2,7505	1,0824	1,0835	0,0011
B3LYP/cc-pvDZ	2,7383	1,0929	1,0942	0,0013
B3LYP/cc-pvTZ	2,7496	1,0799	1,0808	0,0009
B3LYP/aug-cc-pvDZ	2,7370	1,0899	1,0915	0,0015
B3LYP/aug-cc-pvTZ	2,7497	1,0800	1,0809	0,0009
X3LYP/6-311++(d,p)	2,6775	1,0823	1,0835	0,0011
X3LYP/cc-pvDZ	2,6913	1,0926	1,0939	0,0013
MP2/6-311++(d,p)	2,4541	1,0849	1,0839	-0,0010
MP2/cc-pvDZ	2,4589	1,0962	1,0953	-0,0001

Tabela 14. Parâmetros estruturais do complexo $\text{F}_3\text{CH}\cdots\text{C}_4\text{H}_4$. Demonstrando a distância média da ligação de hidrogênio, o comprimento da ligação C-H no doador de prótons nos monômeros e complexos, além da variação deste comprimento. Unidade de comprimento de ligação em Angström Å.

Método	$\text{C}_4\text{H}_4\cdots\text{HCF}_3$			
	$R_{\text{Méd}}(\text{CH}\cdots\text{H})$	$r(\text{C-H})^{\text{M}}$	$r(\text{C-H})^{\text{C}}$	$\delta r(\text{C-H})$
B3LYP/6-311++(d,p)	2,8780	1,0896	1,08985	0,0003
B3LYP/6-311++(2d,2p)	2,8319	1,0874	1,0874	0,0000
B3LYP/6-311++(df,pd)	2,8568	1,0908	1,0913	0,0005
B3LYP/cc-pvDZ	2,8719	1,1016	1,1010	-0,0006
B3LYP/cc-pvTZ	2,8681	1,0890	1,0892	0,0002
B3LYP/aug-cc-pvDZ	2,8269	1,0968	1,0969	0,0001
B3LYP/aug-cc-pvTZ	2,8437	1,0885	1,0889	0,0004
X3LYP/6-311++(d,p)	2,7609	1,0892	1,0896	0,0004
X3LYP/cc-pvDZ	2,8190	1,1020	1,1010	-0,0010
MP2/6-311++(d,p)	2,6124	1,0873	1,0869	-0,0004
MP2/cc-pvDZ	2,6804	1,0982	1,0971	-0,0011

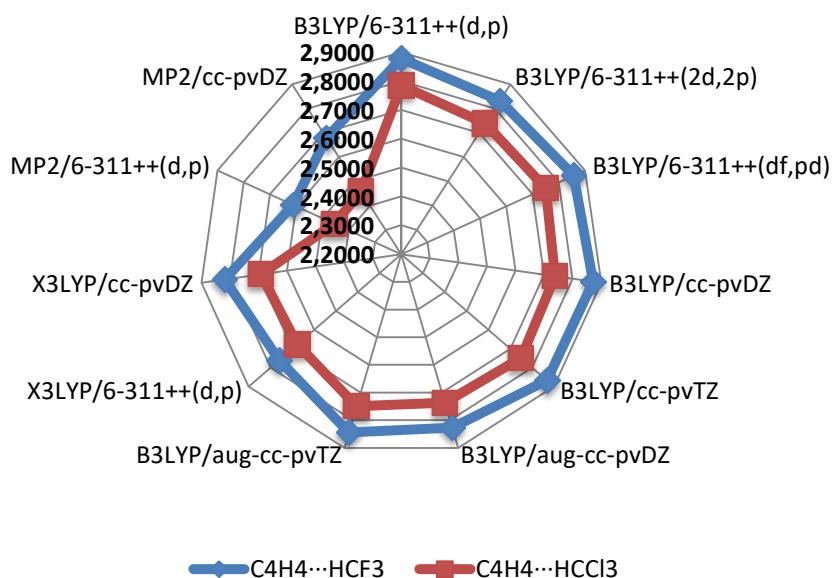
A figura 28 ilustra o comportamento oposto dos dois sistemas, onde o doador $\text{Cl}_3\text{C-H}$ segue uma tendência de incrementos positivos, ou seja, alongamento da ligação, o doador de próton $\text{F}_3\text{C-H}$ apresenta alternadamente valores para contração/alongamento na formação do complexo.

Figura 28. Gráfico de barras ilustrando os valores de incremento no comprimento de ligação $\delta r(\text{C-H})$ no $\text{X}_3\text{C-H}$, convergida em fase gasosa, após a formação dos complexos de hidrogênio, A unidade de incremento no comprimento de ligação $\text{X}_3\text{C-H}$ em Angström, Å.



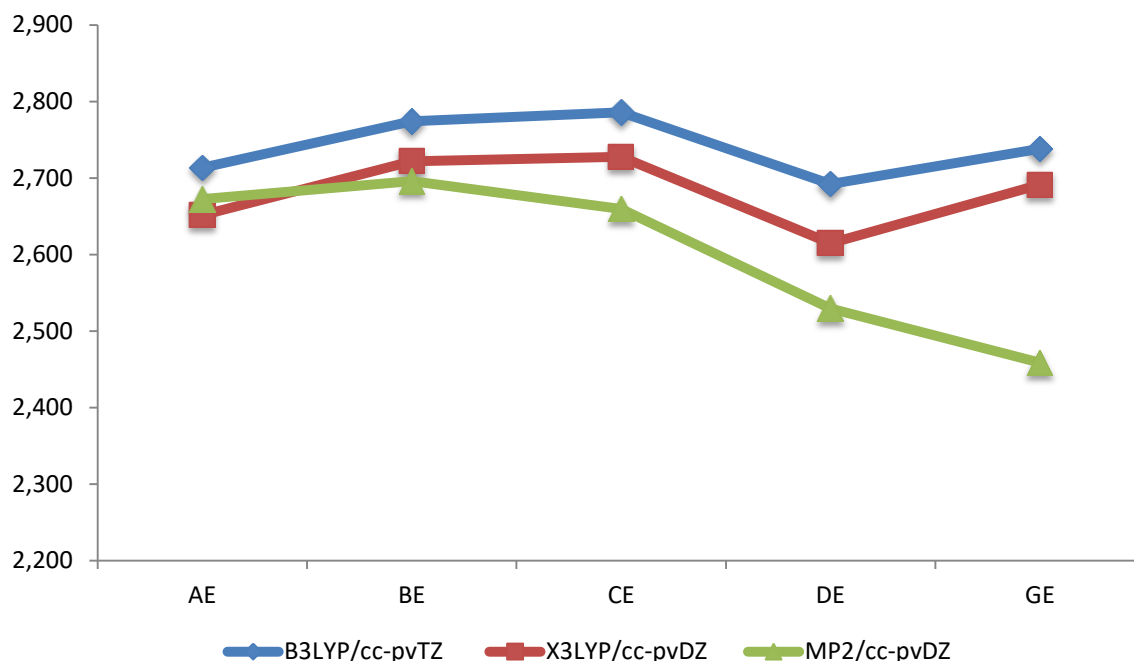
Na figura abaixo observa os valores da distância da ligação de hidrogênio para os dois complexos e o métodos envolvidos.

Figura 29. Gráfico do tipo radar ilustrando os valores da distância da ligação $X_3CH \cdots p\text{-nC}_4\text{H}_4$ com $X=F$ e F , $R_{\text{Méd}}(CH \cdots n)$, convergida em fase gasosa, após a formação dos complexos de hidrogênio, com os métodos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2 no complexo. A unidade da distância $R_{\text{Méd}}(CH \cdots n)$ em Angström, Å.



Os sistemas estudados apresentam características semelhantes quanto a classificação e distâncias da ligação de hidrogênio envolvidas. Na análise sobre os receptores ilustramos duas figuras que reúnem as distâncias da ligação $R_{\text{Méd}}(CH \cdots n)$ onde o doador ($\text{Cl}_3\text{C-H}$ e $\text{F}_3\text{C-H}$) estão fixado na série e os receptores estão a serem estudados e correlacionados.

Figura 30. Gráficos de linhas mostrando as tendências dos valores de comprimento de ligação de hidrogênio $R_{\text{Méd}}(\text{Cl}_3\text{CH}\cdots n)$ convergido em fase gasosa, empregando cálculos DFT/B3LYP/cc-pvDZ, DFT/X3LYP/cc-pvDZ e MP2/cc-pvDZ. Unidade da distância da ligação de hidrogênio em Angström Å



Conforme pode ser visualizado a partir dos gráficos de linhas da Figura 30, os três níveis de cálculo se mostram aproximados para cada tipo de espécie $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots nY$, sendo $Y = \text{C}_2\text{H}_2(\text{AE}), \text{C}_2\text{H}_4(\text{BE}), \text{C}_3\text{H}_4(\text{CE}), \text{C}_3\text{H}_6(\text{DE})$ e $\text{C}_4\text{H}_4(\text{GE})$ seguindo a mesma tendência, menor distância da ligação de hidrogênio:

- DFT

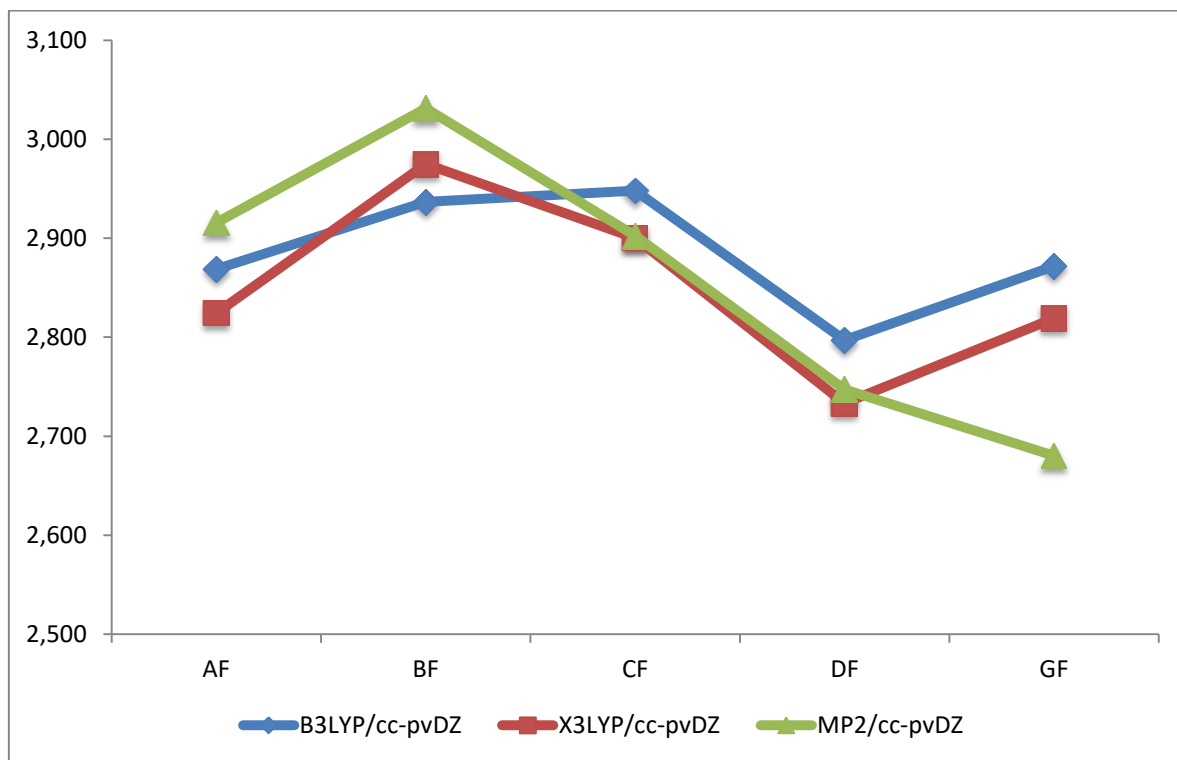
$\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_6(\text{DE}) < \text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_2\text{H}_2(\text{AE}) < \text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_4\text{H}_4(\text{GE}) < \text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_4(\text{CE}) < \text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_2\text{H}_4(\text{BE})$

- MP2

$\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_6(\text{DE}) < \text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_4\text{H}_4(\text{GE}) < \text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_4(\text{CE}) < \text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_2\text{H}_2(\text{AE}) < \text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_2\text{H}_4(\text{BE})$.

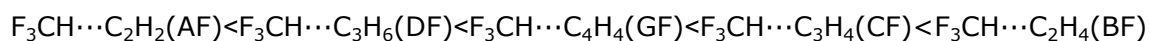
Ao correlacionar os valores da distância da ligação de hidrogênio tem-se a figura, que ilustra a partir dos gráficos de linhas da Figura 29, os três níveis de cálculo se mostram aproximados para cada tipo de espécie $\text{F}_3\text{CH}\cdots nY$, sendo $Y = \text{C}_2\text{H}_2(\text{AE}), \text{C}_2\text{H}_4(\text{BE}), \text{C}_3\text{H}_4(\text{CE}), \text{C}_3\text{H}_6(\text{DE})$ e $\text{C}_4\text{H}_4(\text{GE})$.

Figura 31. Gráficos de linhas mostrando as tendências dos valores de comprimento de ligação de hidrogênio $R_{\text{Méd}}(\text{F}_3\text{CH}\cdots\text{n})$ convergido em fase gasosa, empregando cálculos DFT/B3LYP/cc-pvDZ, DFT/X3LYP/cc-pvDZ e MP2/ cc-pvDZ. Unidade da distância da ligação de hidrogênio em Angström Å



Conforme pode ser visualizado a partir dos gráficos de linhas da Figura 31, os três níveis de cálculo se mostram aproximados para cada tipo de espécie $\text{F}_3\text{CH}\cdots\text{nY}$, sendo $\text{Y} = \text{C}_2\text{H}_2(\text{AF})$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{BF})$, $\text{C}_3\text{H}_4(\text{CF})$, $\text{C}_3\text{H}_6(\text{DF})$ e $\text{C}_4\text{H}_4(\text{GF})$ seguindo a mesma tendência, menor distância da ligação de hidrogênio, para os três métodos.

- DFT/MP2



5.2 Propriedades Energéticas

Estudos recentes de complexos ligados a hidrogênio estabeleceram a energia intermolecular como um parâmetro amplamente utilizado para explicar a força de interação^[162] e, em alguns casos, as frequências de estiramento de ligações de hidrogênio também corroboram esta assertiva.

De acordo com as Tabelas nota-se que os valores de energia de interação ΔE^C encontram-se compatíveis com complexos de hidrogênio do tipo halofórmios^[163].

Nas Tabelas que se seguem são apresentados os valores da energia intermolecular, ΔE , com e sem a correção do BSSE, do ZPVE e da energia corrigida ΔE^{Corr} , dos complexos separados pelo receptor de prótons, convergida em fase gasosa, realizados neste trabalho observando as diversas bases e também os métodos DFT B3LYP e X3LYP, além do MP2.

Os valores de Energia estão expressos de forma a contabilizar a energia de estabilização do complexo, desta forma valores positivos de Energia são estabilizantes.

5.2.1 As propriedades energéticas dos complexos ($X_3C-H \cdots C_2H_2$)

Os complexos do tipo $X_3C-H \cdots C_2H_2$ apresentam valores das energias num intervalo de valores típicos de complexos fracos de hidrogênio^[134, 164]. Os valores demonstram tendência de estabilização nos complexos estudados em níveis de cálculo mais elevado^[165].

Os valores de Energia de Interação $\Delta E^{BSSE + ZPVE}$ apresentam para o funcional B3LYP com valores negativos, percebe-se que a um dependência para bases “menores”. Trabalhos de Tsuzuki e colaboradores^[166, 167] argumentam a necessidade de inclusão de múltiplas funções polarização é necessária na descrição de complexos do CH/n .

As tabelas 15 e 16 apresentam o conjunto de valores para os complexos em estudo.

Tabela 15. Valores da energia intermolecular dos complexos de hidrogênio do complexo $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_2\text{H}_2$, convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.

Método	ΔE	ΔE^{BSSE}	$\Delta E^{\text{BSSE} + \text{ZPVE}}$
B3LYP/6-311++(d,p)	6,68	4,94	-0,93
B3LYP/6-311++(2d,2p)	5,82	4,70	-0,95
B3LYP/6-311++(3d,3p)	6,23	4,65	-1,07
B3LYP/6-311++(df,pd)	6,53	4,79	-0,99
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	5,74	4,62	-1,08
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	5,54	3,94	-1,18
B3LYP/cc-pvDZ	7,58	5,58	-0,34
B3LYP/cc-pvTZ	5,65	4,86	-0,93
B3LYP/aug-cc-pvDZ	6,30	4,95	-0,60
B3LYP/aug-cc-pvTZ	5,10	4,75	-1,01
X3LYP/6-311++(d,p)	8,03	6,25	0,35
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	7,58	5,98	0,20
X3LYP/cc-pvDZ	9,01	6,83	0,83
X3LYP/aug-cc-pvDZ	7,78	6,35	0,71
MP2/6-311++(d,p)	16,40	8,34	2,30
MP2/6-311++(3df,3pd)	16,55	11,82	6,01
MP2/cc-pvDZ	11,40	7,77	2,07
MP2/aug-cc-pvDZ	18,34	11,42	5,86

Tabela 16. Valores da energia intermolecular dos complexos de hidrogênio $F_3CH \cdots C_2H_2$, convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.

Método	ΔE	ΔE^{BSSE}	$\Delta E^{BSSE + ZPVE}$
B3LYP/6-311++(d,p)	5,14	4,66	1,13
B3LYP/6-311++(2d,2p)	4,95	4,46	1,17
B3LYP/6-311++(3d,3p)	4,97	4,34	1,33
B3LYP/6-311++(df,pd)	4,99	4,47	1,30
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	4,91	4,41	1,35
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	3,77	3,09	1,38
B3LYP/cc-pvDZ	5,70	4,39	1,37
B3LYP/cc-pvTZ	4,68	4,19	1,54
B3LYP/aug-cc-pvDZ	5,32	4,52	0,95
B3LYP/aug-cc-pvTZ	4,58	4,30	1,42
X3LYP/6-311++(d,p)	6,19	5,69	0,15
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	6,01	5,35	0,35
X3LYP/cc-pvDZ	6,70	5,30	0,50
X3LYP/aug-cc-pvDZ	6,39	5,53	0,04
MP2/6-311++(d,p)	9,15	5,68	0,02
MP2/6-311++(3df,3pd)	16,55	11,82	6,01
MP2/cc-pvDZ	6,89	4,95	0,62
MP2/aug-cc-pvDZ	10,75	6,95	1,68

Os valores obtidos mostram que o intervalo de valores dos vários métodos estão dentro dos comparativos com as fracas ligações de hidrogênio. Além disso a dependência dos valores com a base/método indicando a necessidade do estudo sistemático da relação com Energia de interação.

Os gráficos 32 e 33 mostram a correlação dos valores de Energia de interação ou ΔE^{Corr} versus a distância do hidrogênio ao centro da ligação nC-C do receptor.

Figura 32. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , *versus* os valores dos comprimentos de ligação intermolecular $R_{\text{Méd}},(\text{HC}\cdots\pi)$ complexos de hidrogênio $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_2\text{H}_2$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.

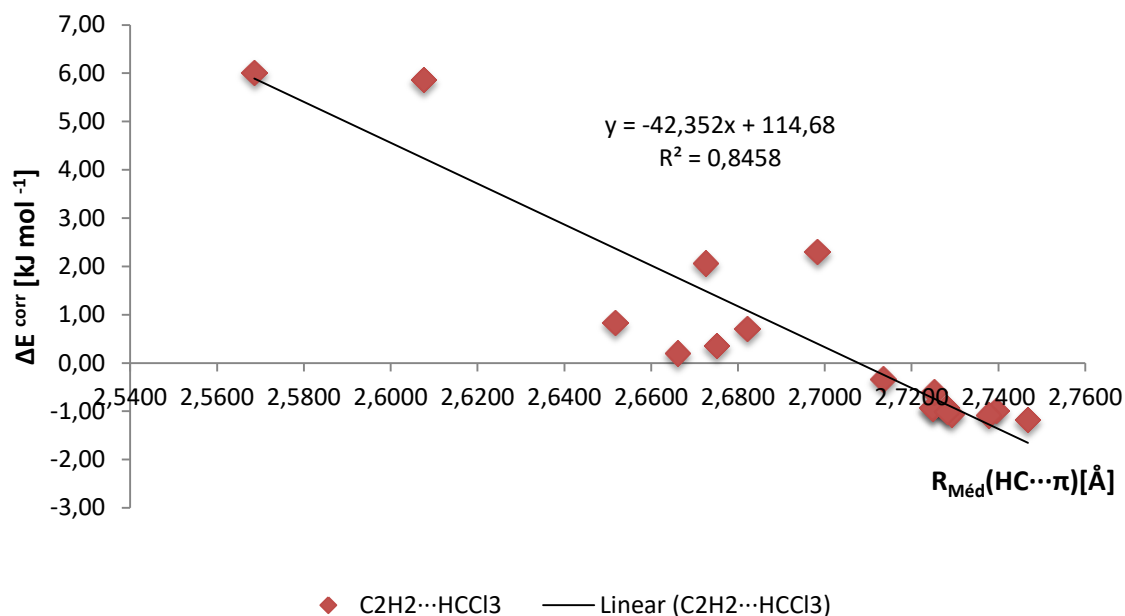
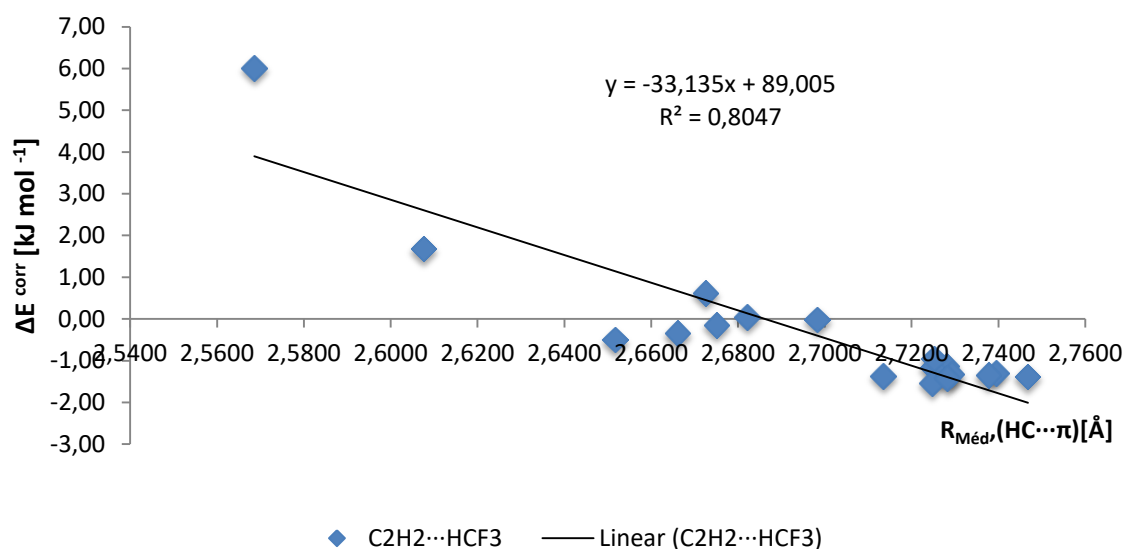


Figura 33. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , *versus* os valores dos comprimentos de ligação intermolecular $R_{\text{Méd}},(\text{HC}\cdots\pi)$ complexos de hidrogênio $\text{F}_3\text{CH}\cdots\text{C}_2\text{H}_2$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.



A contribuição dos gráficos é confirmar as geometrias dos complexos com acetileno como receptor, as correlações com R^2 determinam que na propriedade de distância da ligação de hidrogênio os valores de estabilização aumentam com pontos da Superfície de Energia Potencial com maior proximidade do hidrogênio com a nuvem pi.

5.2.2 As propriedades energéticas dos complexos ($X_3C-H\cdots C_2H_4$)

Os complexos do tipo $X_3C-H\cdots C_2H_4$ apresentam valores das energias num intervalo de valores típicos de complexos fracos de hidrogênio^[134, 164]. Os valores demonstram tendência de estabilização nos complexos estudados em níveis de cálculo mais elevado^[165].

Nas tabelas 17 e 18 são apresentados os valores de energia para os complexos $X_3C-H\cdots C_2H_4$. É perceptível que os valores de ΔE^{Corr} são todos de estabilização com um superestimação no MP2.

Tabela 17. Valores da energia intermolecular dos complexos de hidrogênio do complexo $Cl_3CH\cdots C_2H_4$, convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.

Método	ΔE	ΔE^{BSSE}	$\Delta E^{BSSE + ZPVE}$
B3LYP/6-311++(d,p)	6,74	4,79	3,19
B3LYP/6-311++(2d,2p)	5,80	4,56	2,98
B3LYP/6-311++(3d,3p)	6,35	4,53	2,91
B3LYP/6-311++(df,pd)	6,67	4,58	3,04
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	5,65	4,39	2,86
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	6,13	4,37	2,80
B3LYP/cc-pvDZ	7,40	5,17	3,41
B3LYP/cc-pvTZ	5,59	4,62	2,98
B3LYP/aug-cc-pvDZ	6,26	4,62	2,98
B3LYP/aug-cc-pvTZ	4,97	4,54	2,89
X3LYP/6-311++(d,p)	8,12	6,11	4,57
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	7,72	5,84	4,27
X3LYP/cc-pvDZ	8,83	6,41	4,67
X3LYP/aug-cc-pvDZ	7,69	5,95	4,26
MP2/cc-pvDZ	12,05	7,97	6,50
MP2/aug-cc-pvDZ	20,44	12,53	10,38

Tabela 18. Valores da energia intermolecular dos complexos de hidrogênio do complexo $F_3CH \cdots C_2H_4$, convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.

Método	ΔE	ΔE^{BSSE}	$\Delta E^{BSSE + ZPVE}$
B3LYP/6-311++(d,p)	5,09	4,49	2,98
B3LYP/6-311++(2d,2p)	4,90	4,26	2,75
B3LYP/6-311++(3d,3p)	4,99	4,16	2,66
B3LYP/6-311++(df,pd)	4,90	4,18	2,73
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	4,68	4,10	2,60
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	3,70	2,83	2,53
B3LYP/cc-pvDZ	5,55	4,00	2,48
B3LYP/cc-pvTZ	4,59	3,95	2,42
B3LYP/aug-cc-pvDZ	5,32	4,21	2,60
B3LYP/aug-cc-pvTZ	4,37	4,03	2,48
X3LYP/6-311++(d,p)	6,11	5,48	4,00
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	6,03	5,14	3,67
X3LYP/cc-pvDZ	6,53	4,89	3,38
X3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,39	-1,36	3,61
MP2/cc-pvDZ	7,32	4,87	3,52
MP2/aug-cc-pvDZ	11,60	7,11	5,81

Os valores obtidos mostram que o intervalo de valores dos vários métodos estão dentro dos comparativos com as fracas ligações de hidrogênio. Além disso a dependência dos valores com a base/método indicando a necessidade do estudo sistemático da relação com Energia de interação.

Os gráficos 34 e 35 mostram a correlação dos valores de Energia de interação ou ΔE^{Corr} versus a distância do hidrogênio ao centro da ligação nC-C do receptor.

Figura 34. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , versus os valores dos comprimentos de ligação intermolecular $R_{\text{Méd}},(\text{HC}\cdots\pi)$ complexos de hidrogênio $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_2\text{H}_4$ convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.

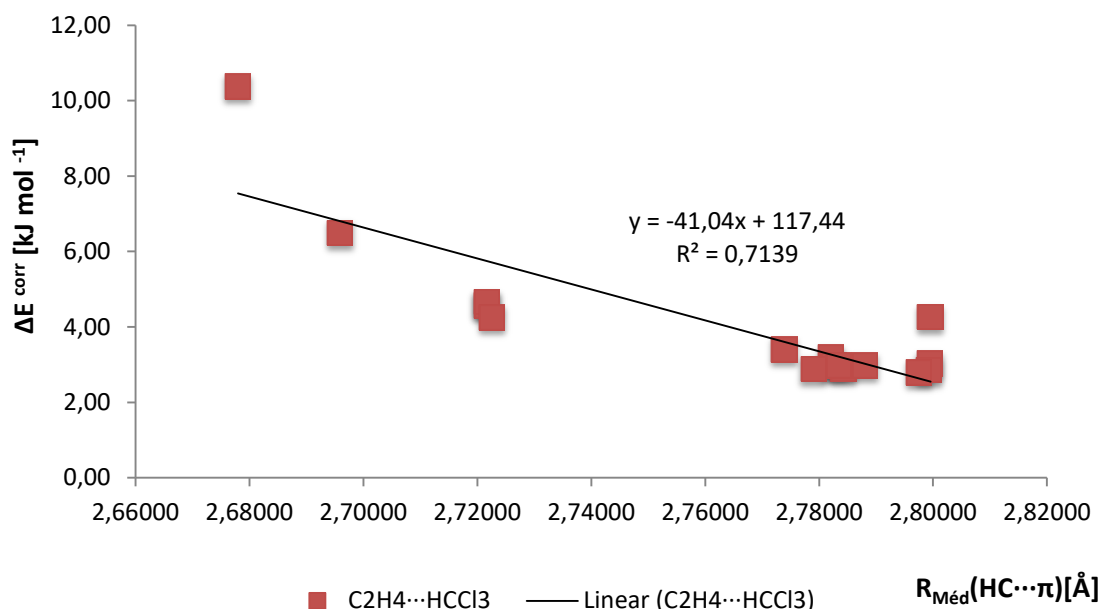
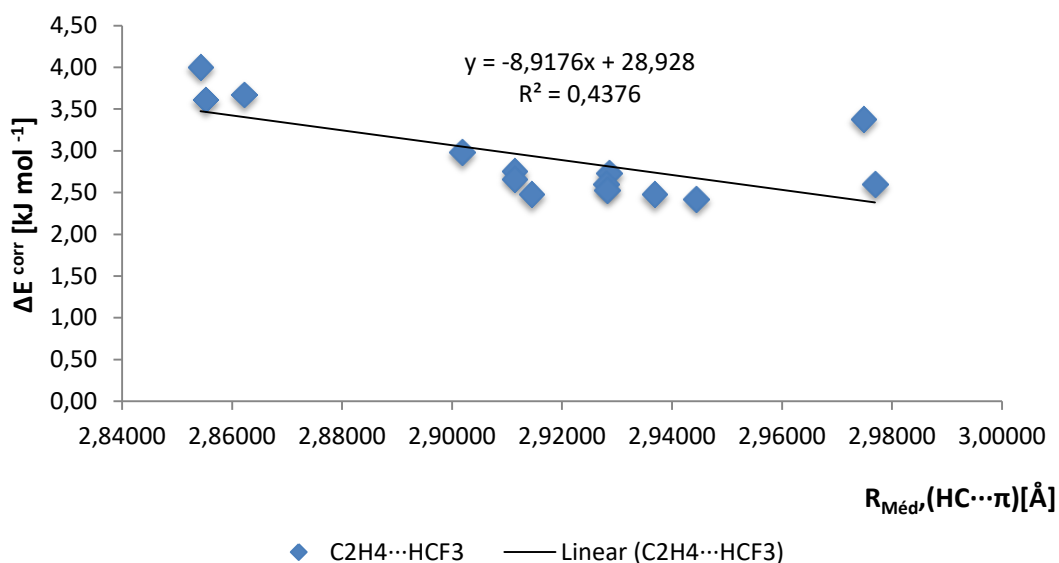


Figura 35. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , versus os valores dos comprimentos de ligação intermolecular $R_{\text{Méd}},(\text{HC}\cdots\pi)$ complexos de hidrogênio $\text{F}_3\text{CH}\cdots\text{C}_2\text{H}_4$ convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.



A contribuição dos gráficos é confirmar as geometrias dos complexos do etileno como receptor, as correlações com R^2 apresentam linearidade importante no complexos $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_2\text{H}_4$ e menos acentuada nos complexos $\text{F}_3\text{CH}\cdots\text{C}_2\text{H}_4$. Apontando a tendência em estabilização com maior proximidade do hidrogênio com a nuvem π .

5.2.3 As propriedades energéticas dos complexos ($\text{X}_3\text{C-H}\cdots\text{C}_3\text{H}_4$)

Os complexos do tipo $\text{X}_3\text{C-H}\cdots\text{C}_3\text{H}_4$ apresentam valores das energias num intervalo de valores típicos de complexos fracos de hidrogênio^[134, 164]. Os valores demonstram tendência de estabilização nos complexos estudados em níveis de cálculo mais elevado^[165].

Nas tabelas 19 e 20 são apresentados os valores de energia para os complexos $\text{X}_3\text{C-H}\cdots\text{C}_3\text{H}_4$. É perceptível que os valores de ΔE^{Corr} são todos de estabilização com um superestimação no MP2.

Tabela 19. Valores da energia intermolecular dos complexos de hidrogênio do complexo $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_4$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.

Método	ΔE	ΔE^{BSSE}	$\Delta E^{\text{BSSE} + \text{ZPVE}}$
B3LYP/6-311++(d,p)	5,69	3,33	2,02
B3LYP/6-311++(2d,2p)	4,72	3,24	1,91
B3LYP/6-311++(3d,3p)	5,28	3,27	1,86
B3LYP/6-311++(df,pd)	5,60	3,23	1,93
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	4,68	3,17	1,81
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	4,94	2,89	1,59
B3LYP/cc-pvDZ	6,06	3,58	2,32
B3LYP/cc-pvTZ	4,29	3,30	1,95
B3LYP/aug-cc-pvDZ	5,11	3,38	2,16
X3LYP/6-311++(d,p)	7,19	4,82	3,33
X3LYP/cc-pvDZ	7,71	4,89	3,47
X3LYP/aug-cc-pvDZ	6,66	4,78	3,42
MP2/6-311++(d,p)	19,26	8,77	7,28
MP2/cc-pvDZ	12,64	7,67	6,49

Tabela 20. Valores da energia intermolecular dos complexos de hidrogênio do complexo $F_3CH \cdots C_3H_4$, convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.

Método	ΔE	ΔE^{BSSE}	$\Delta E^{BSSE + ZPVE}$
B3LYP/6-311++(d,p)	3,77	3,10	1,79
B3LYP/6-311++(2d,2p)	3,70	2,92	1,58
B3LYP/6-311++(3d,3p)	3,73	2,88	1,52
B3LYP/6-311++(df,pd)	3,40	2,66	1,59
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	3,53	2,81	1,49
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	3,68	2,74	2,37
B3LYP/cc-pvDZ	4,30	2,69	1,36
B3LYP/cc-pvTZ	3,43	2,66	1,50
B3LYP/aug-cc-pvDZ	4,11	2,99	1,76
X3LYP/6-311++(d,p)	4,83	4,13	3,63
X3LYP/cc-pvDZ	5,19	3,45	2,35
X3LYP/aug-cc-pvDZ	5,32	3,85	2,68
MP2/6-311++(d,p)	8,15	5,06	4,01
MP2/cc-pvDZ	7,21	4,16	3,12

Os valores obtidos mostram que o intervalo de valores dos vários métodos estão dentro dos comparativos com as fracas ligações de hidrogênio. Além disso a dependência dos valores com a base/método indicando a necessidade do estudo sistemático da relação com Energia de interação.

Os gráficos 36 e 37 mostram a correlação dos valores de Energia de interação ou ΔE^{Corr} versus a distância do hidrogênio ao centro da ligação $\pi C-C$ do receptor.

Figura 36. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , versus os valores dos comprimentos de ligação intermolecular $R_{\text{Méd}}(\text{HC}\cdots\pi)$ complexos de hidrogênio $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_4$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.

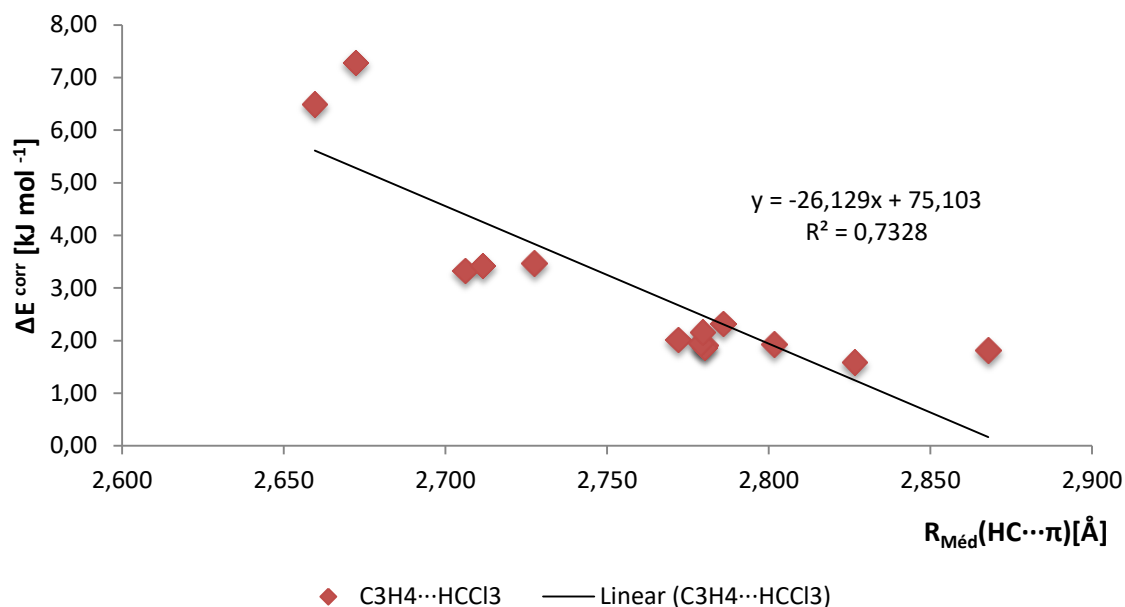
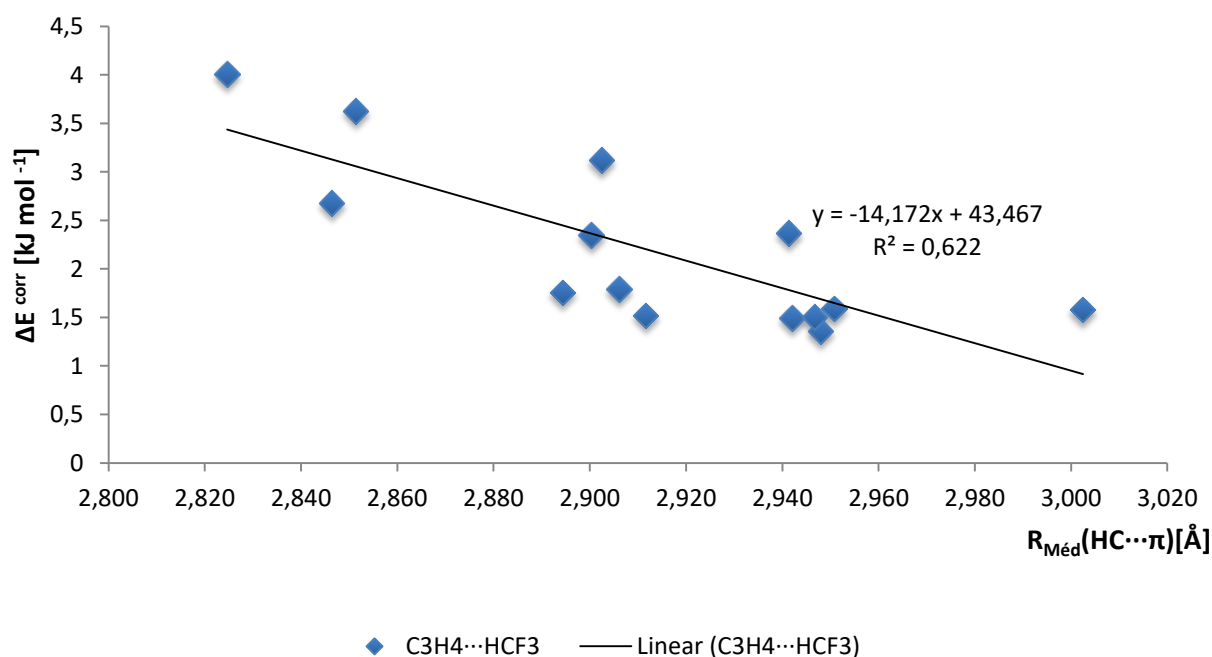


Figura 37. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , versus os valores dos comprimentos de ligação intermolecular $R_{\text{Méd}}(\text{HC}\cdots\pi)$ complexos de hidrogênio $\text{F}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_4$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.



A contribuição dos gráficos é confirmar as geometrias dos complexos do etileno como receptor, as correlações com R^2 apresentam linearidade medianas no complexos $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_4$ e $\text{F}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_4$. Apontando a tendência em estabilização com maior proximidade do hidrogênio com a nuvem π .

5.2.4 As propriedades energéticas dos complexos ($\text{X}_3\text{C-H}\cdots\text{C}_3\text{H}_6$)

Os complexos do tipo $\text{X}_3\text{C-H}\cdots\text{C}_3\text{H}_6$ apresentam valores das energias num intervalo de valores típicos de complexos fracos de hidrogênio^[134, 164]. O doador agora passa a ser o denominado pseudo- π , ou seja, a interação hidrogênio é com a ligação sigma do CC, manteve-se os gráficos com o símbolo π para fim de comparação.

Os valores demonstram tendência de estabilização nos complexos estudados em níveis de cálculo mais elevado^[165].

Nas tabelas 21 e 22 são apresentados os valores de energia para os complexos $\text{X}_3\text{C-H}\cdots\text{C}_3\text{H}_6$. É perceptível que os valores de ΔE^{Corr} são todos de estabilização com um superestimação no MP2.

Tabela 21. Valores da energia intermolecular dos complexos de hidrogênio do complexo $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_6$, convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.

Método	ΔE	ΔE^{BSSE}	$\Delta E^{\text{BSSE} + \text{ZPVE}}$
B3LYP/6-311++(d,p)	6,32	3,66	2,19
B3LYP/6-311++(2d,2p)	5,07	3,32	1,96
B3LYP/6-311++(3d,3p)	5,70	3,35	1,96
B3LYP/6-311++(df,pd)	6,21	3,46	2,05
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	4,97	3,18	1,87
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	5,45	3,21	1,73
B3LYP/cc-pvDZ	5,87	3,44	2,07
B3LYP/cc-pvTZ	4,30	3,26	1,95
B3LYP/aug-cc-pvDZ	5,77	3,37	1,94
B3LYP/aug-cc-pvTZ	3,88	3,36	2,00
X3LYP/6-311++(d,p)	8,00	5,28	3,80
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	7,17	4,83	3,35
X3LYP/cc-pvDZ	7,71	4,93	3,47
X3LYP/aug-cc-pvDZ	7,54	5,00	3,48
MP2/6-311++(d,p)	21,09	9,99	8,22
MP2/cc-pvDZ	13,89	8,54	7,16

Tabela 22. Valores da energia intermolecular dos complexos de hidrogênio do complexo $\text{F}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_6$, convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.

Método	ΔE	ΔE^{BSSE}	$\Delta E^{\text{BSSE} + \text{ZPVE}}$
B3LYP/6-311++(d,p)	4,64	3,82	2,40
B3LYP/6-311++(2d,2p)	4,44	3,43	2,14
B3LYP/6-311++(3d,3p)	4,56	3,39	2,08
B3LYP/6-311++(df,pd)	4,37	3,46	2,19
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	4,22	3,29	2,05
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	4,39	3,24	2,02
B3LYP/cc-pvDZ	4,24	2,91	1,65
B3LYP/cc-pvTZ	3,9	3,05	1,81
B3LYP/aug-cc-pvDZ	5,09	3,38	1,98
B3LYP/aug-cc-pvTZ	3,77	3,27	1,98
X3LYP/6-311++(d,p)	5,9	5,03	3,63
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	5,7	4,46	3,12
X3LYP/cc-pvDZ	5,5	3,98	2,68
X3LYP/aug-cc-pvDZ	6,43	4,63	3,19
MP2/6-311++(d,p)	9,74	6,51	5,26
MP2/cc-pvDZ	7,69	5,12	3,97

Os valores obtidos mostram que o intervalo de valores dos vários métodos estão dentro dos comparativos com as fracas ligações de

hidrogênio. Além disso a dependência dos valores com a base/método indicando a necessidade do estudo sistemático da relação com Energia de interação.

Os gráficos 38 e 39 mostram a correlação dos valores de Energia de interação ou ΔE^{Corr} versus a distância do hidrogênio ao centro da ligação C-C do receptor, que tem propriedades de uma ligação “pseudo- π ”.

Figura 38. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , versus os valores dos comprimentos de ligação intermolecular $R_{\text{Méd}}(\text{HC}\cdots\pi)$ complexos de hidrogênio $\text{F}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_6$ convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.

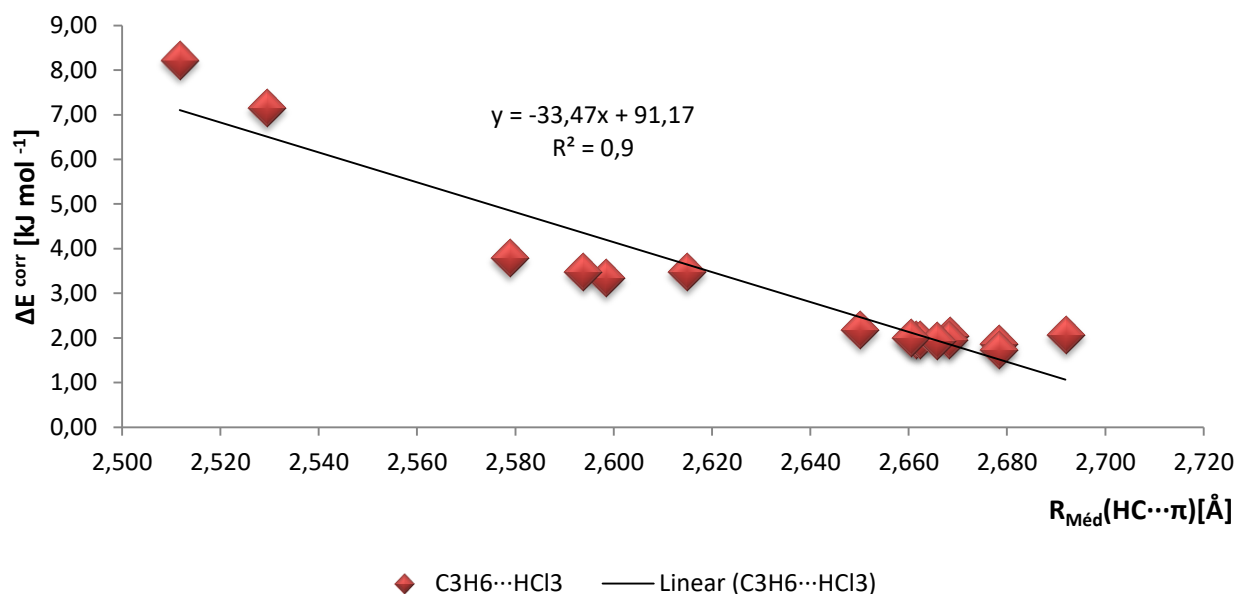
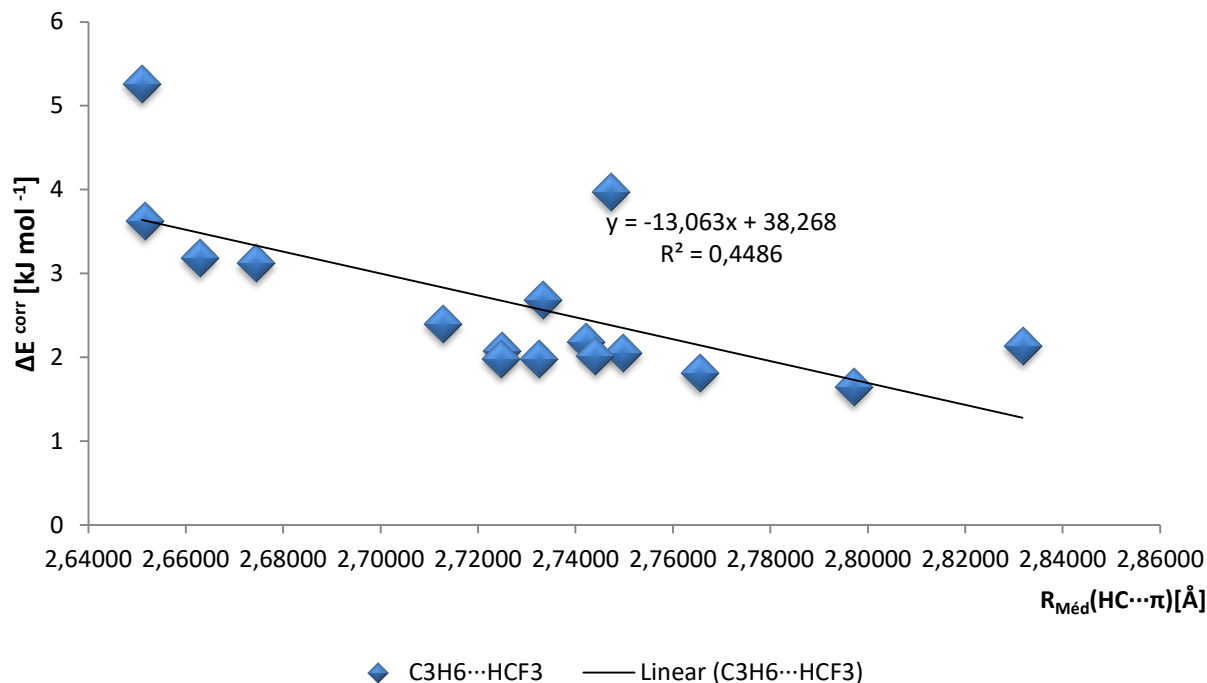


Figura 39. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , versus os valores dos comprimentos de ligação intermolecular $R_{\text{Méd}}(\text{HC}\cdots\pi)$ complexos de hidrogênio $\text{F}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_6$ convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.



A contribuição dos gráficos é confirmar as geometrias dos complexos do etileno como receptor, as correlações com R^2 apresentam linearidade importante no complexos $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_6$ e menos acentuada nos complexos $\text{F}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_6$. Apontando a tendência em estabilização com maior proximidade do hidrogênio com a nuvem pi.

5.2.5 As propriedades energéticas dos complexos ($\text{X}_3\text{C}-\text{H}\cdots\text{C}_4\text{H}_4$)

Os complexos do tipo $\text{X}_3\text{C}-\text{H}\cdots\text{C}_4\text{H}_4$ apresentam valores das energias num intervalo de valores típicos de complexos fracos de hidrogênio^[134, 164]. O doador é denominado pseudo-pi, ou seja, a interação hidrogênio é com a ligação sigma do CC, manteve-se os gráficos com o símbolo π para fim de comparação.

Os valores demonstram tendência de estabilização nos complexos estudados em níveis de cálculo mais elevado^[165].

Nas tabelas 23 e 24 são apresentados os valores de energia para os complexos $X_3C-H\cdots C_4H_4$. É perceptível que os valores de ΔE^{Corr} são todos de estabilização com um superestimação no MP2.

Tabela 23. Valores da energia intermolecular dos complexos de hidrogênio do complexo $Cl_3CH\cdots C_4H_4$, convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.

Método	ΔE	ΔE^{BSSE}	$\Delta E^{BSSE + ZPVE}$
B3LYP/6-311++(d,p)	5,66	3,26	1,87
B3LYP/6-311++(2d,2p)	4,79	3,08	1,71
B3LYP/6-311++(df,pd)	5,56	3,13	1,80
B3LYP/cc-pvDZ	7,07	3,69	2,36
B3LYP/cc-pvTZ	4,47	3,27	2,00
B3LYP/aug-cc-pvDZ	5,47	3,24	1,95
B3LYP/aug-cc-pvTZ	3,67	3,16	1,88
X3LYP/6-311++(d,p)	7,20	4,74	3,32
X3LYP/cc-pvDZ	8,93	5,18	3,65
MP2/6-311++(d,p)	24,76	11,29	9,88
MP2/cc-pvDZ	17,20	10,21	8,90

Tabela 24. Valores da energia intermolecular dos complexos de hidrogênio do complexo $F_3CH\cdots C_4H_4$, convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.

Método	ΔE	ΔE^{BSSE}	$\Delta E^{BSSE + ZPVE}$
B3LYP/6-311++(d,p)	3,50	2,90	1,55
B3LYP/6-311++(2d,2p)	4,47	3,42	2,44
B3LYP/6-311++(df,pd)	3,29	2,65	1,38
B3LYP/cc-pvDZ	4,75	2,61	1,33
B3LYP/cc-pvTZ	3,54	2,55	1,37
B3LYP/aug-cc-pvDZ	4,26	2,76	1,48
B3LYP/aug-cc-pvTZ	3,03	2,59	1,38
X3LYP/6-311++(d,p)	4,62	3,98	2,65
X3LYP/cc-pvDZ	5,96	3,61	2,25
MP2/6-311++(d,p)	13,05	7,83	6,36
MP2/cc-pvDZ	11,73	6,51	5,03

Os valores obtidos mostram que o intervalo de valores dos vários métodos estão dentro dos comparativos com as fracas ligações de hidrogênio. Além disso a dependência dos valores com a base/método indicando a necessidade do estudo sistemático da relação com Energia de interação.

Os gráficos 40 e 41 mostram a correlação dos valores de Energia de interação ou ΔE^{Corr} versus a distância do hidrogênio ao centro da ligação C-C do receptor, que tem propriedades de uma ligação "pseudo- π ".

Figura 40. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , versus os valores dos comprimentos de ligação intermolecular $R_{\text{Méd}}(\text{HC}\cdots\pi)$ complexos de hidrogênio $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_4\text{H}_4$ convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.

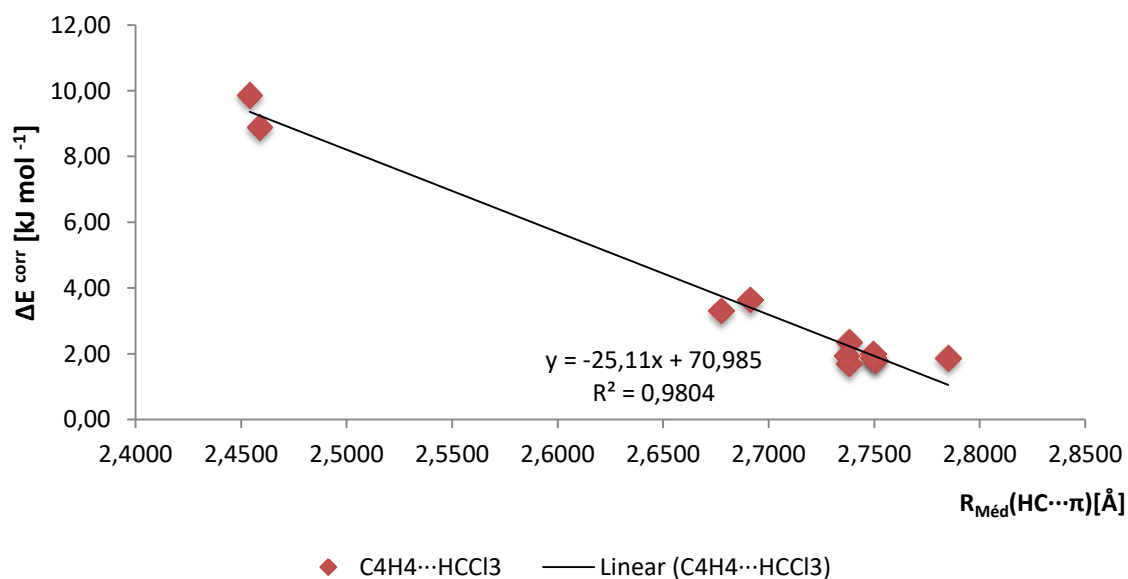
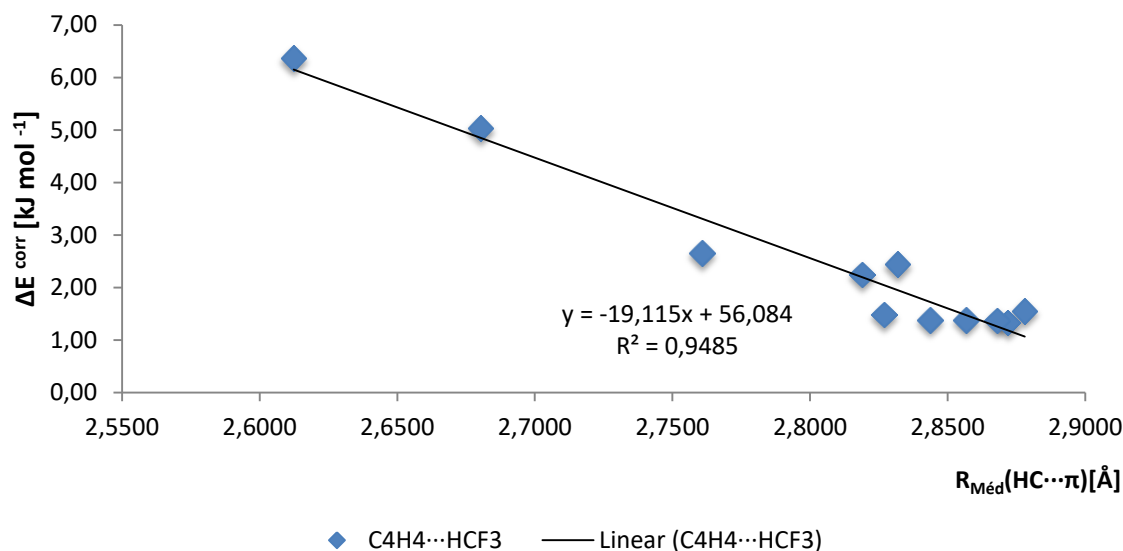


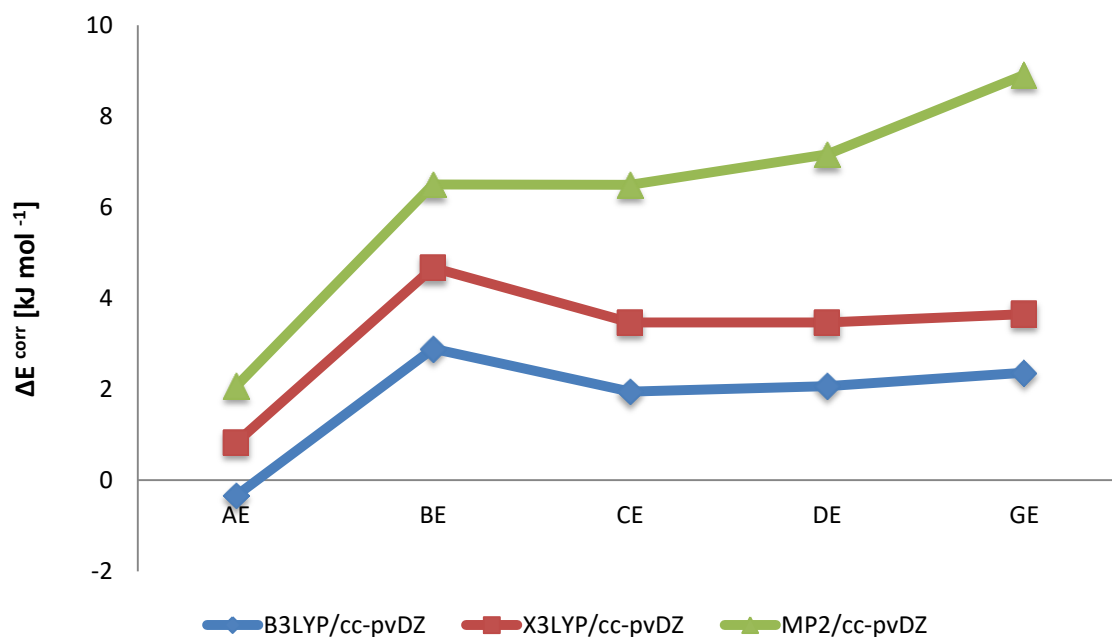
Figura 41. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , versus os valores dos comprimentos de ligação intermolecular $R_{\text{Méd}}(\text{HC}\cdots\pi)$ complexos de hidrogênio $\text{F}_3\text{CH}\cdots\text{C}_4\text{H}_4$ convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.



A contribuição dos gráficos é confirmar as geometrias dos complexos do etileno como receptor, as correlações com R^2 apresentam linearidade importante no complexos $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_4\text{H}_4$ e menos acentuada nos complexos $\text{F}_3\text{CH}\cdots\text{C}_4\text{H}_4$. Apontando a tendência em estabilização com maior proximidade do hidrogênio com a nuvem π .

Os gráficos da figuras 42 e 43 ilustram a comparação da Energia Corrigida, ΔE^{Corr} para um mesmo doador de prótons. Observa-se que foram delimitadas nos métodos empregado a mesma função de base, para efeito de comparação.

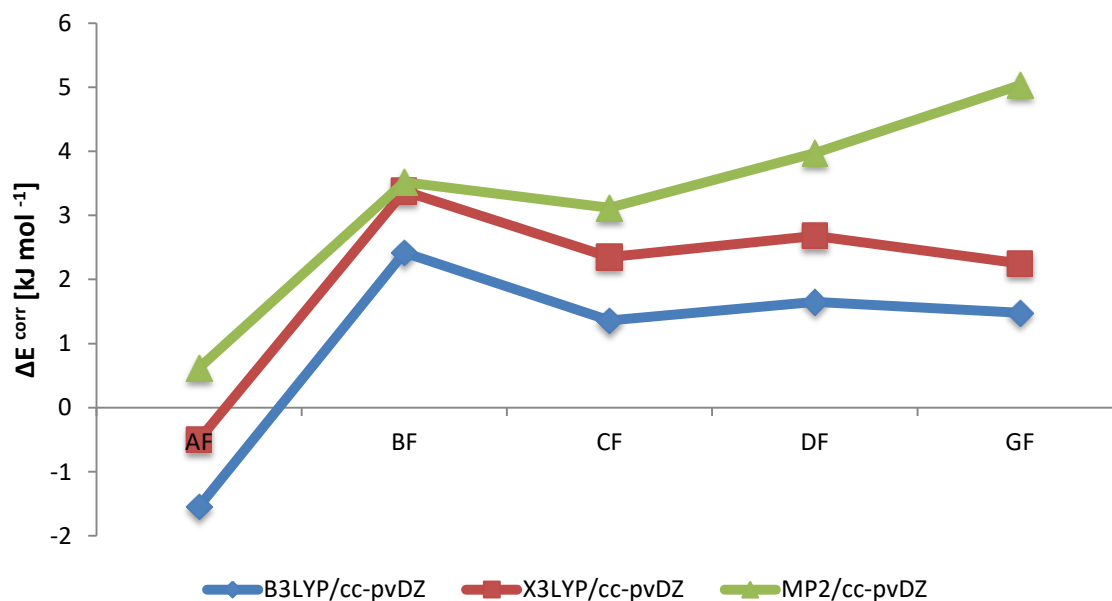
Figura 42. Gráficos de linhas mostrando as tendências dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} convergidos em fase gasosa, empregando cálculos DFT/B3LYP/ cc-pvDZ, DFT/X3LYP/ cc-pvDZ e MP2/ cc-pvDZ.



Conforme pode ser visualizado a partir dos gráficos de linhas da Figura 42, os três níveis de cálculo se mostram aproximados para cada tipo de espécie $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{nY}$, sendo $\text{Y} = \text{C}_2\text{H}_2(\text{AE})$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{BE})$, $\text{C}_3\text{H}_4(\text{CE})$, $\text{C}_3\text{H}_6(\text{DE})$ e $\text{C}_4\text{H}_4(\text{GE})$. O método MP2 superestima os valores de Energia comparado ao métodos DFT nos híbridos estudados.

No estudo o receptor que mais estabiliza é $\text{C}_2\text{H}_4(\text{BE})$ nos métodos DFT, enquanto o $\text{C}_4\text{H}_4(\text{GE})$ apresenta essa condição no MP2. Em contrapartida o $\text{C}_2\text{H}_2(\text{AE})$ se mostra com menor valor de Energia de interação em todos os métodos comparados.

Figura 43. Gráficos de linhas mostrando as tendências dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} convergidos em fase gasosa, empregando cálculos DFT/B3LYP/ cc-pvDZ, DFT/X3LYP/ cc-pvDZ e MP2/ cc-pvDZ.



Da mesma forma a Figura 43 apresenta os três níveis de cálculo se mostram aproximados para cada tipo de espécie $\text{F}_3\text{CH}\cdots\text{nY}$, sendo $\text{Y} = \text{C}_2\text{H}_2(\text{AE})$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{BE})$, $\text{C}_3\text{H}_4(\text{CE})$, $\text{C}_3\text{H}_6(\text{DE})$ e $\text{C}_4\text{H}_4(\text{GE})$. O método MP2 superestima os valores de Energia comparado ao métodos DFT nos híbridos estudados.

Nesse caso o receptor que mais estabiliza é $\text{C}_2\text{H}_4(\text{BF})$ nos métodos DFT, enquanto o $\text{C}_4\text{H}_4(\text{GF})$ apresenta essa condição no MP2. Em contrapartida o $\text{C}_2\text{H}_2(\text{AF})$ se mostra com menor valor de Energia de interação em todos os métodos comparados.

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^[2, 168, 169].

As espectroscopias de infravermelho (IV) e de micro-ondas desempenham papéis fundamentais para investigar as ligações de hidrogênio fracas do tipo $\text{CH}\cdots\text{X}$ na fase condensada^[170, 171]. A formação de uma ligação de hidrogênio afeta os modos vibracionais dos grupos envolvidos em várias formas^[172]. Para sistemas relativamente simples, estes efeitos podem ser estudados quantitativamente por espectroscopia de IV^[172-174]. A frequência da vibração de estiramento do doador C-H ($\nu_{\text{C-H}}$) é mais bem estudada porque é muito fácil de identificar no espectro de absorção e, como tal como no sistema de ligação de hidrogênio clássico que na maioria dos casos sensíveis à formação de ligações de hidrogênio^[175].

O valor do deslocamento de um modo vibracional, por exemplo, do estiramento da ligação C-H, $\Delta\nu(\text{C-H})$ é calculado pela diferença entre seu valor na molécula livre $\nu(\text{C-H})^{\text{M}}$ e no complexo de hidrogênio $\nu(\text{C-H})^{\text{C}}$. O cálculo da razão $I(\text{C-H})^{\text{C}}/I(\text{C-H})^{\text{M}}$ corresponde ao aumento ou diminuição na intensidade de XC-H devido à interação intermolecular.

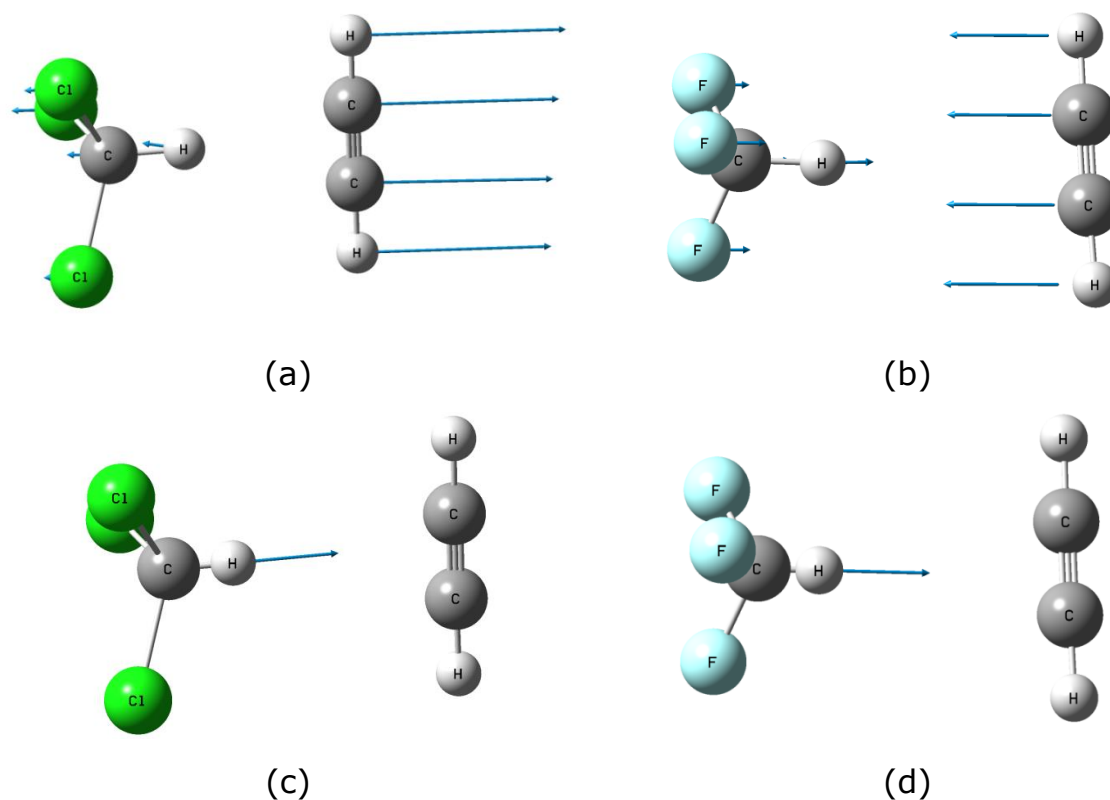
A atual definição de Ligação de hidrogênio, observa a mudança espectral como um critério para caracterização do fenômeno. As tabelas resumem os valores da frequência da ligação de hidrogênio, novo modo normal atribuída a formação do aduto, além de explorar os valores desvios na frequência de estiramento da ligação C-H nos halofórmios, indicando a presença do *blue-shift* ou *red-shift*.

5.3.1 As propriedades vibracionais dos complexos ($X_3C-H\cdots C_2H_2$)

A formação dos complexos do tipo $X_3C-H\cdots C_2H_2$ apresentam na obtenção do espectro teórico de infravermelho as vibrações da ligação de hidrogênio, proporcionando valores de baixa frequência e intensidade.

Essa classe de complexo foi estudada por técnicas de espectroscopia de isolamento de matrizes e cálculos *ab initio*, o aduto $Cl_3C-H\cdots C_2H_2$ foi estudado por Jemmis e colaboradores^[140, 145] indicando a limitação de detectar vibração da ligação de hidrogênio. Estudo semelhante foi realizado por Sundararajan e colaboradores^[144, 176] ampliando a não observação de baixas frequências e indicando o blue-shift em complexos do fluorfórmio.

Figura 44. Ilustração do modo de estiramento da ligação intermolecular, $\nu(H_C\cdots n)$, para os complexos de hidrogênio $X_3C-H\cdots C_2H_2$ nas figuras 44(a) e 44(b). Na segunda parte apresenta-se o vetor deslocamento do estiramento $\nu(C-H)_C$, 44(c) e 44(d).



Os valores referente as propriedades vibracionais estão mostrados nas tabelas 25 e 26. Os modos normais da vibração da ligação de hidrogênio e como os desvios da frequência de estiramento C-H caracterizam a formação da ligação de hidrogênio conforme critérios da IUPAC^[69].

Tabela 25. Valores da frequência da vibração simétrica da ligação de hidrogênio, valores dos deslocamentos na frequência de estiramento das ligações X₃C-H, devido à formação dos complexos de hidrogênio, obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2. Unidade da frequência cm⁻¹.

Método	C ₂ H ₂ ...HCCl ₃				
	$\nu(\text{H}_c \cdots n)$	$\nu(\text{C-H}_c)^M$	$\nu(\text{C-H}_c)^C$	$\delta\nu(\text{C-H}_c)^*$	I_{Rel}^{**}
B3LYP/6-311++(d,p)	51,31	3179,62	3173,59	-6,04	191,38
B3LYP/6-311++(2d,2p)	50,64	3190,91	3183,14	-7,77	29,97
B3LYP/6-311++(3d,3p)	50,61	3182,83	3175,57	-7,26	23,11
B3LYP/6-311++(df,pd)	50,10	3175,72	3170,51	-5,21	145,33
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	49,80	3177,03	3170,09	-6,94	37,15
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	49,60	3185,89	3178,49	-7,40	25,19
B3LYP/cc-pvDZ	54,45	3175,53	3167,62	-7,91	120821,00
B3LYP/cc-pvTZ	51,44	3178,21	3172,78	-5,43	134,65
B3LYP/aug-cc-pvDZ	52,64	3182,80	3172,31	-10,49	28,55
B3LYP/aug-cc-pvTZ	51,97	3177,22	3170,79	-6,43	30,89
X3LYP/6-311++(d,p)	57,08	3184,31	3177,84	-6,48	183,01
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	56,42	3187,45	3179,71	-7,74	24,94
X3LYP/cc-pvDZ	60,30	3180,00	3172,15	-7,84	4229810,00
X3LYP/aug-cc-pvDZ	55,14	3187,04	3177,34	-9,69	29,24
MP2/6-311++(d,p)	58,48	3212,29	3220,93	8,64	2896,62
MP2/6-311++(3df,3pd)	65,22	3207,91	3215,98	8,07	23,40
MP2/cc-pvDZ	60,32	3205,72	3216,67	10,95	62,76
MP2/aug-cc-pvDZ	62,32	3198,25	3199,15	0,90	35,56

* $\Delta\nu(\text{C-H}) = \nu_{\text{C-H}}(\text{Complexo}) - \nu_{\text{C-H}}(\text{Monômero})$.

** $I(\text{C-H})^C/I(\text{C-H})^M$.

Os valores da frequência da ligação de hidrogênio $\nu(\text{H}_c \cdots n)$ encontra-se dentro da faixa do limite estabelecido em técnicas espectroscópicas de infravermelho^[156].

Os desvios de frequência de estiramento mostram a maioria dos métodos com desvio para o vermelho, o valores para MP2 descorda da tendência e do esperado. Os valores de intensidade também são características das ligações de hidrogênios, ditas próprias.

Tabela 26. Valores da frequência da vibração simétrica da ligação de hidrogênio, valores dos deslocamentos na frequência de estiramento das ligações X_3C-H , devido à formação dos complexos de hidrogênio, obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2. Unidade da frequência cm^{-1} .

Método	$C_2H_2 \cdots HCF_3$				
	$\nu(H_C \cdots n)$	$\nu(C-H_C)^M$	$\nu(C-H_C)^C$	$\delta\nu(C-H_C)^*$	I_{Rel}^{**}
B3LYP/6-311++(d,p)	50,25	3141,58	3147,24	5,66	0,15
B3LYP/6-311++(2d,2p)	48,61	3141,59	3147,05	5,46	0,09
B3LYP/6-311++(3d,3p)	48,81	3131,34	3138,07	6,73	0,09
B3LYP/6-311++(df,pd)	49,30	3119,40	3125,83	6,44	0,19
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	48,56	3125,74	3134,91	9,17	0,18
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	48,28	3129,22	3134,94	5,71	0,16
B3LYP/cc-pvDZ	50,68	3111,11	3127,24	16,12	0,26
B3LYP/cc-pvTZ	47,58	3122,59	3130,41	7,82	0,22
B3LYP/aug-cc-pvDZ	50,66	3145,50	3152,96	7,45	0,07
B3LYP/aug-cc-pvTZ	49,31	3127,13	3132,08	4,95	0,10
X3LYP/6-311++(d,p)	54,97	3147,48	3152,42	4,94	1,24
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	53,64	3139,50	3142,89	3,39	0,07
X3LYP/cc-pvDZ	54,80	3118,51	3132,39	13,88	0,28
X3LYP/aug-cc-pvDZ	57,49	3150,80	3158,10	7,27	0,04
MP2/6-311++(d,p)	53,41	3226,86	3238,08	11,22	0,36
MP2/6-311++(3df,3pd)	59,86	3206,76	3215,12	8,36	0,19
MP2/cc-pvDZ	49,92	3209,68	3228,82	19,14	0,47
MP2/aug-cc-pvDZ	59,16	3222,40	3231,67	9,26	1,91

* $\Delta\nu(C-H) = \nu_{C-H}(\text{Complexo}) - \nu_{C-H}(\text{Monômero})$.

** $I(C-HC)/I(C-HC)M$.

Os valores da frequência da ligação de hidrogênio $\nu(H_C \cdots n)$ encontra-se dentro da faixa do limite estabelecido em técnicas espectroscópicas de infravermelho^[156].

Os desvios de frequência de estiramento mostram a maioria dos métodos com desvio para o azul, valores estão de acordo com trabalhos de Oliveira^[139]. As intensidade apresentam decréscimo, opondo-se aos complexos de ligações de hidrogênios ditos próprios.

Nas Figuras 45 e 46 podemos visualizar a relação linear entre a energia intermolecular corrigida, ΔE^{Corr} , e o estiramento da ligação de hidrogênio, $\nu(H_C \cdots n)$.

Figura 45. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , versus os valores de frequência harmônica vibracional da ligação de hidrogênio $\nu(\text{H}_\text{C}\cdots\pi)$ nos complexos de hidrogênio $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_2\text{H}_2$, convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.

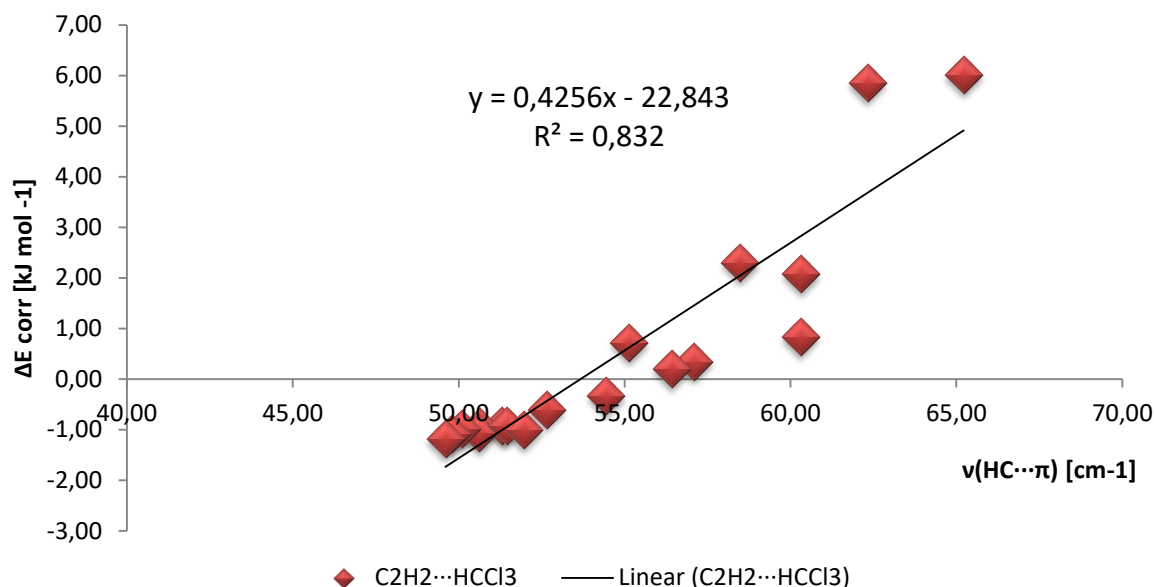
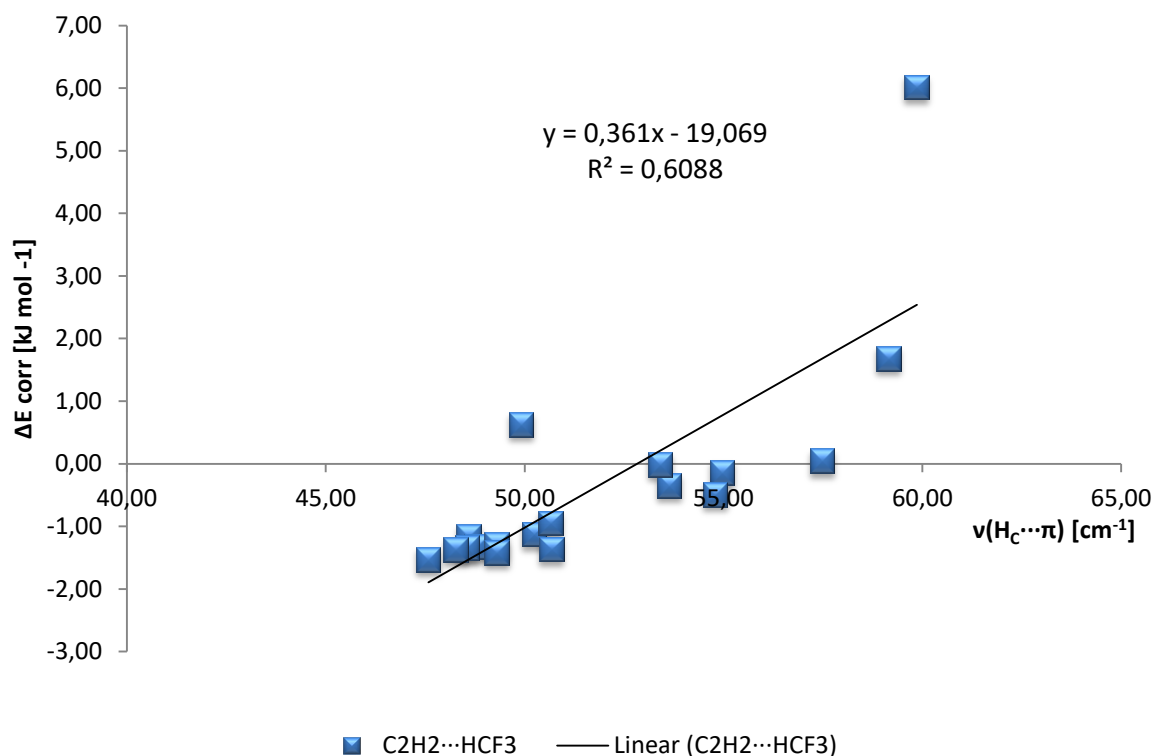


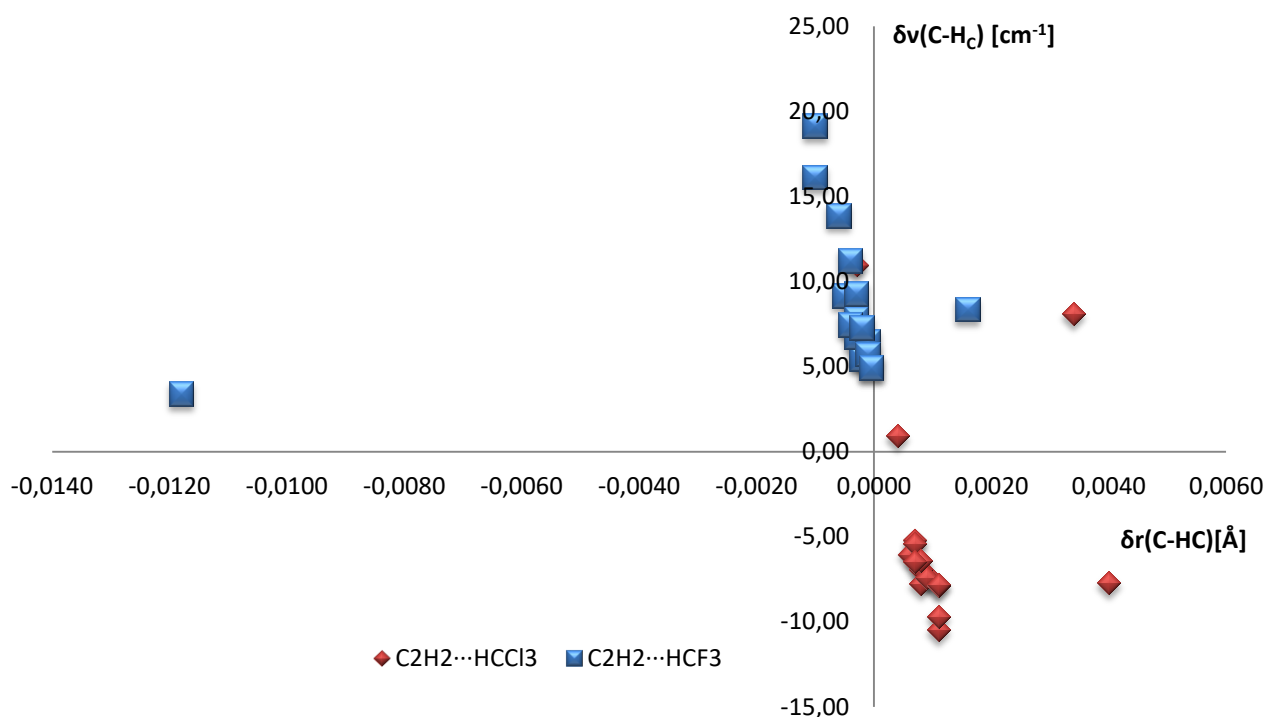
Figura 46. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , versus os valores de frequência harmônica vibracional da ligação de hidrogênio $\nu(\text{H}_\text{C}\cdots\pi)$ nos complexos de hidrogênio $\text{F}_3\text{CH}\cdots\text{C}_2\text{H}_2$, convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.



O aparecimento de novos modos de vibração é uma característica da ligação de hidrogênio, evidentemente o estiramento na coordenada que liga o hidrogênio doador ao centro da ligação π , só existe pela presença do novo vínculo.

Nas figuras dos gráficos é estabelecido a razoável linearidade entre a energia intermolecular e o estiramento. É prudente compreender que a força do estiramento é baixa, mas a estabilização é devido a formação dos novos modos, logo sua linearidade caracteriza a dependência na energia corrigida^[177], mesmo com os complexos $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_2\text{H}_2$ e $\text{F}_3\text{CH}\cdots\text{C}_2\text{H}_2$ apresentando *red-shift* e *blue-shift* no estiramento do C-H.

Figura 47. Gráfico dos valores frequência harmônica da ligação de hidrogênio, *versus* os valores da variação do incremento do comprimento da ligação C-H nos complexos de hidrogênio $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_2\text{H}_2$, convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.



A figura 47 apresenta a relação do desvio na frequência com a variação do comprimento da ligação C-H, a observação mostra uma relação bem característica do alongamento da ligação do doado $\text{Cl}_3\text{C-H}$ com o deslocamento para vermelho na frequência de estiramento, típico dos complexos de hidrogênios tradicionais, enquanto ao doador $\text{F}_3\text{C-H}$ tem-se o encurtamento da ligação C-H e desvio para azul na frequência. Em relação ao efeito, este evento vibracional foi detectado em primeiro lugar por Pinchas Adcock e Zhang^[178] e Sandorfy e colaboradores^[179] Posteriormente, Hobza e grupo estudaram o efeito *blue shift* no contexto das interações intermoleculares.

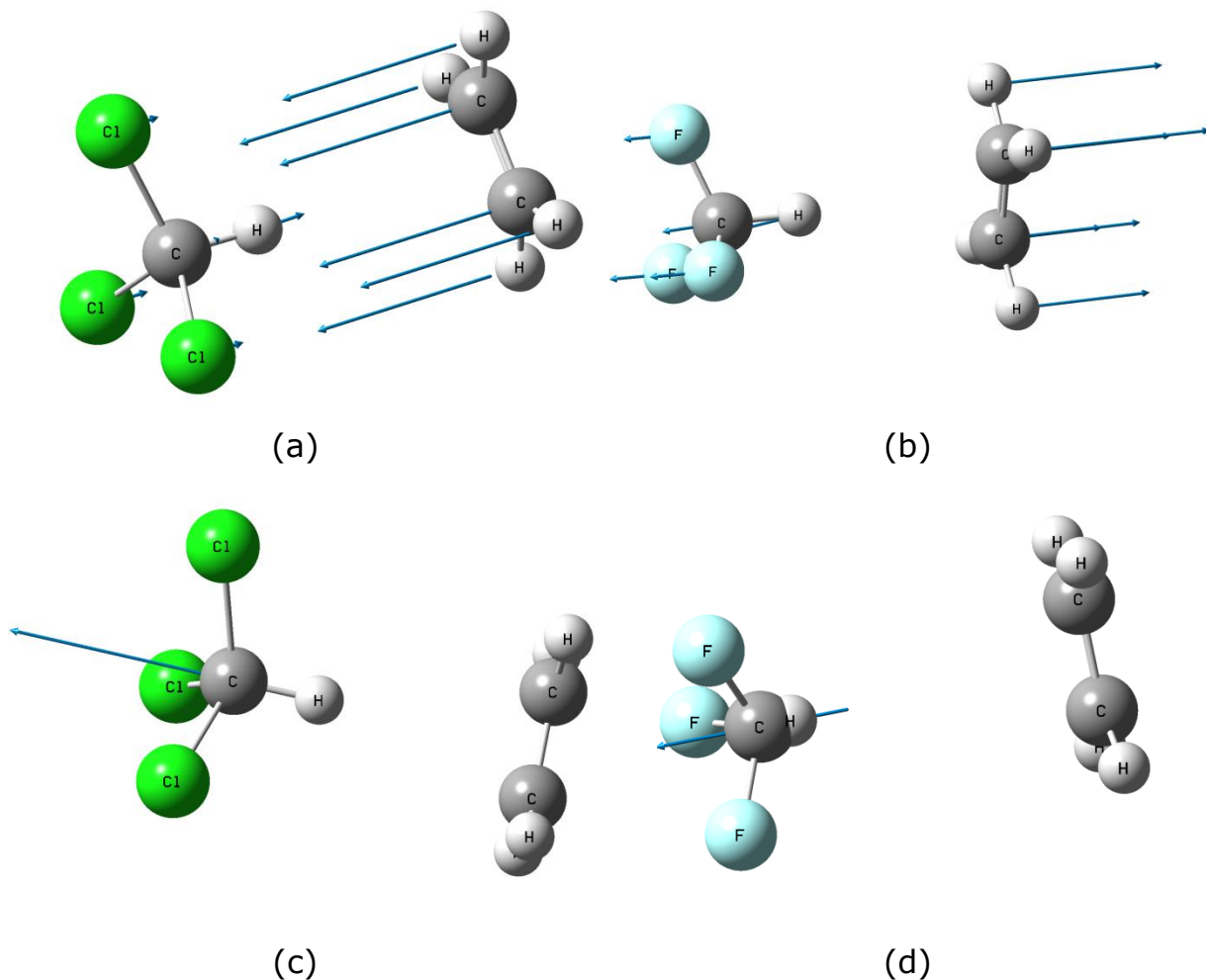
A nota técnica da IUPAC caracteriza com a mudança espectral como critério para formação da ligação de hidrogênio desta forma as duas situações são fundamentadas para o fenômeno.

5.3.2 As propriedades vibracionais dos complexos ($\text{X}_3\text{C-H}\cdots\text{C}_2\text{H}_4$)

A formação dos complexos do tipo $\text{X}_3\text{C-H}\cdots\text{C}_2\text{H}_4$ apresentam na obtenção do espectro teórico de infravermelho as vibrações da ligação de hidrogênio, proporcionando valores de baixa frequência e intensidade.

A forma semelhante aos complexos envolvendo o C_2H_2 como receptor, as figuras e tabelas a seguir mostram os principais modos normais de vibração na ligação de hidrogênio e valores das frequências destes modos.

Figura 48. Ilustração do modo de estiramento da ligação intermolecular, $\nu(\text{H}_c \cdots \text{n})$, para os complexos de hidrogênio $\text{X}_3\text{C}-\text{H} \cdots \text{C}_2\text{H}_4$ nas figuras 48(a) e 48 (b). Na segunda parte apresenta-se o vetor deslocamento do estiramento $\nu(\text{C}-\text{H}_c)^c$, 48 (c) e 48 (d).



Os valores referente as propriedades vibracionais estão mostrados nas tabelas 27 e 28. Os modos normais da vibração da ligação de hidrogênio e como os desvios da frequência de estiramento C-H caracterizam a formação da ligação de hidrogênio conforme critérios da IUPAC^[69].

Tabela 27. Valores da frequência da vibração simétrica da ligação de hidrogênio, valores dos deslocamentos na frequência de estiramento das ligações X_3C-H , devido à formação dos complexos de hidrogênio, obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2. Unidade da frequência cm^{-1} .

Método	$C_2H_4 \cdots HCCl_3$				
	$\nu(H_C \cdots n)$	$\nu(C-H_C)^M$	$\nu(C-H_C)^C$	$\delta\nu(C-H_C)^*$	I_{Rel}^{**}
B3LYP/6-311++(d,p)	48,01	3179,62	3169,95	-9,67	208,88
B3LYP/6-311++(2d,2p)	47,15	3190,91	3179,81	-11,09	31,80
B3LYP/6-311++(3d,3p)	47,43	3182,83	3171,82	-11,02	24,69
B3LYP/6-311++(df,pd)	49,31	3175,72	3166,82	-8,90	35,00
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	46,16	3177,03	3166,95	-10,08	43,89
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	46,37	3185,89	3175,64	-10,26	26,66
B3LYP/cc-pvDZ	50,93	3175,53	3164,00	-11,53	125591,00
B3LYP/cc-pvTZ	47,42	3178,21	3169,46	-8,74	140,69
B3LYP/aug-cc-pvDZ	48,12	3182,80	3168,40	-14,40	30,99
B3LYP/aug-cc-pvTZ	48,34	3177,22	3167,29	-9,93	32,56
X3LYP/6-311++(d,p)	53,83	3184,31	3173,88	-10,44	205,53
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	53,43	3187,45	3175,59	-11,86	27,36
X3LYP/cc-pvDZ	55,80	3180,00	3167,96	-12,03	434089,00
X3LYP/aug-cc-pvDZ	53,92	3187,04	3171,01	-16,03	34,33
MP2/cc-pvDZ	59,45	3213,97	3210,25	-3,72	15,25
MP2/aug-cc-pvDZ	79,30	3198,25	3195,33	-2,92	16,68

* $\Delta\nu(C-H) = \nu_{C-H}(\text{Complexo}) - \nu_{C-H}(\text{Monômero})$.

** $I(C-HC)/I(C-HC)M$.

Os valores da frequência da ligação de hidrogênio $\nu(H_C \cdots n)$ encontra-se dentro da faixa do limite estabelecido em técnicas espectroscópicas de infravermelho^[156].

Os desvios de frequência de estiramento mostram na tabela 27 o desvio para o vermelho, os valores de intensidade também são características das ligações de hidrogênios, ditas próprias.

Um exemplo interessante de deformação em ácidos monoproticos está relacionada aos seus comprimentos de ligação^[169, 180], pelo qual o efeito de desvio para o vermelho é observado quando as frequências de estiramento são deslocadas para os menores valores, seguido por grandes aumentos na intensidades na absorção e assim a formação de ligações de hidrogênio deslocando para o vermelho está caracterizada.

Tabela 28. Valores da frequência da vibração simétrica da ligação de hidrogênio, valores dos deslocamentos na frequência de estiramento das ligações X_3C-H , devido à formação dos complexos de hidrogênio, obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2. Unidade da frequência cm^{-1} .

Método	$C_2H_4 \cdots HCCl_3$				
	$\nu(H_C \cdots n)$	$\nu(C-H_C)^M$	$\nu(C-H_C)^C$	$\delta\nu(C-H_C)^*$	I_{Rel}^{**}
B3LYP/6-311++(d,p)	46,83	3141,58	3143,91	2,33	0,15
B3LYP/6-311++(2d,2p)	45,27	3141,59	3144,60	3,01	0,08
B3LYP/6-311++(3d,3p)	45,29	3131,34	3135,33	3,99	0,00
B3LYP/6-311++(df,pd)	45,15	3119,40	3121,60	6,33	2,21
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	44,54	3125,74	3141,26	15,51	0,07
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	44,29	3129,22	3139,54	10,32	0,00
B3LYP/cc-pvDZ	47,16	3111,11	3123,78	12,67	0,28
B3LYP/cc-pvTZ	44,13	3122,59	3127,69	5,09	0,23
B3LYP/aug-cc-pvDZ	46,55	3145,50	3149,92	4,42	0,08
B3LYP/aug-cc-pvTZ	45,58	3127,13	3129,00	1,86	0,12
X3LYP/6-311++(d,p)	51,20	3147,48	3148,60	1,12	0,12
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	49,87	3139,50	3139,87	0,38	0,07
X3LYP/cc-pvDZ	51,32	3118,51	3128,81	10,30	0,25
X3LYP/aug-cc-pvDZ	51,03	3150,83	3154,72	3,88	0,05
MP2/cc-pvDZ	48,33	3209,68	3225,79	16,11	0,46
MP2/aug-cc-pvDZ	56,93	3222,40	3227,01	4,60	0,86

* $\Delta\nu(C-H) = \nu_{C-H}(\text{Complexo}) - \nu_{C-H}(\text{Monômero})$.

** $I(C-HC)/I(C-HC)_M$.

Os desvios de frequência de estiramento mostram a maioria dos métodos com desvio para o azul, valores estão de acordo com trabalhos de Oliveira^[139]. Os valores de intensidade apresentam decréscimo, opondo-se aos complexos de ligações de hidrogênios ditos próprios.

Nas Figuras 49 e 50 está ilustrada a relação linear entre a energia intermolecular corrigida, ΔE^{Corr} , e o estiramento da ligação de hidrogênio, $\nu(H_C \cdots n)$.

Figura 49. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , versus os valores de frequência harmônica vibracional da ligação de hidrogênio $\nu(\text{H}_c \cdots \pi)$ nos complexos de hidrogênio $\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{C}_2\text{H}_4$, convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.

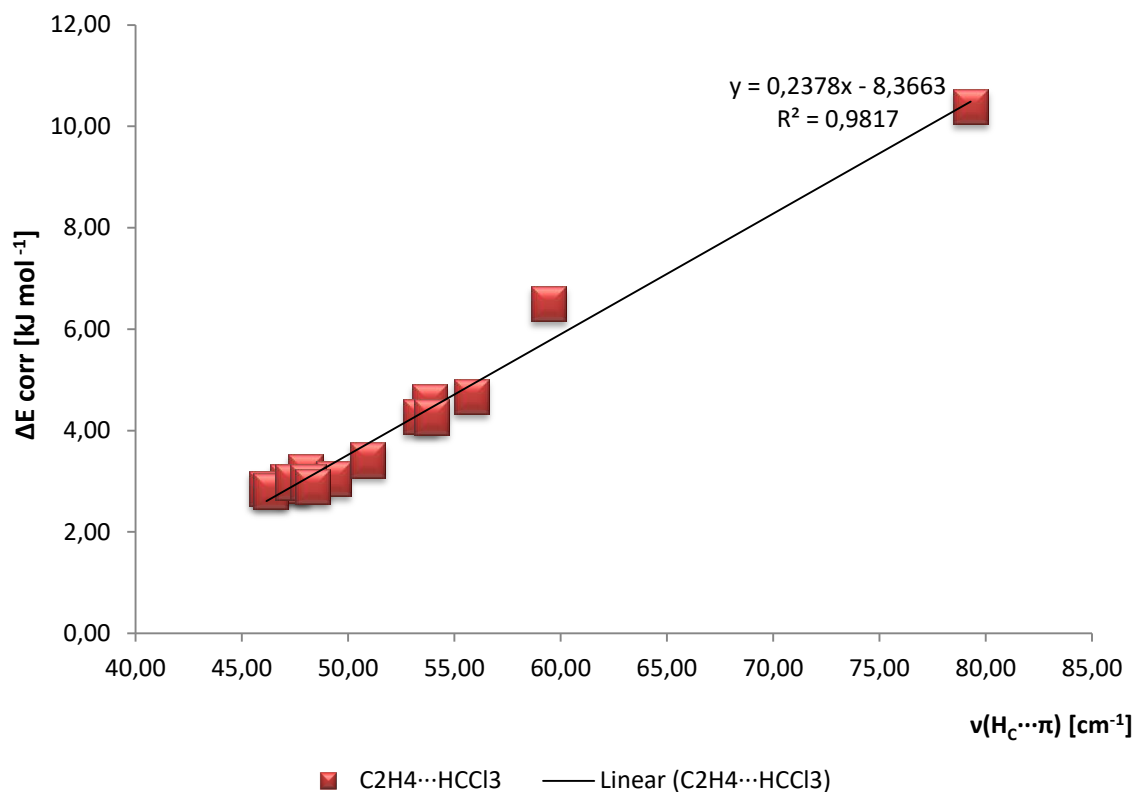
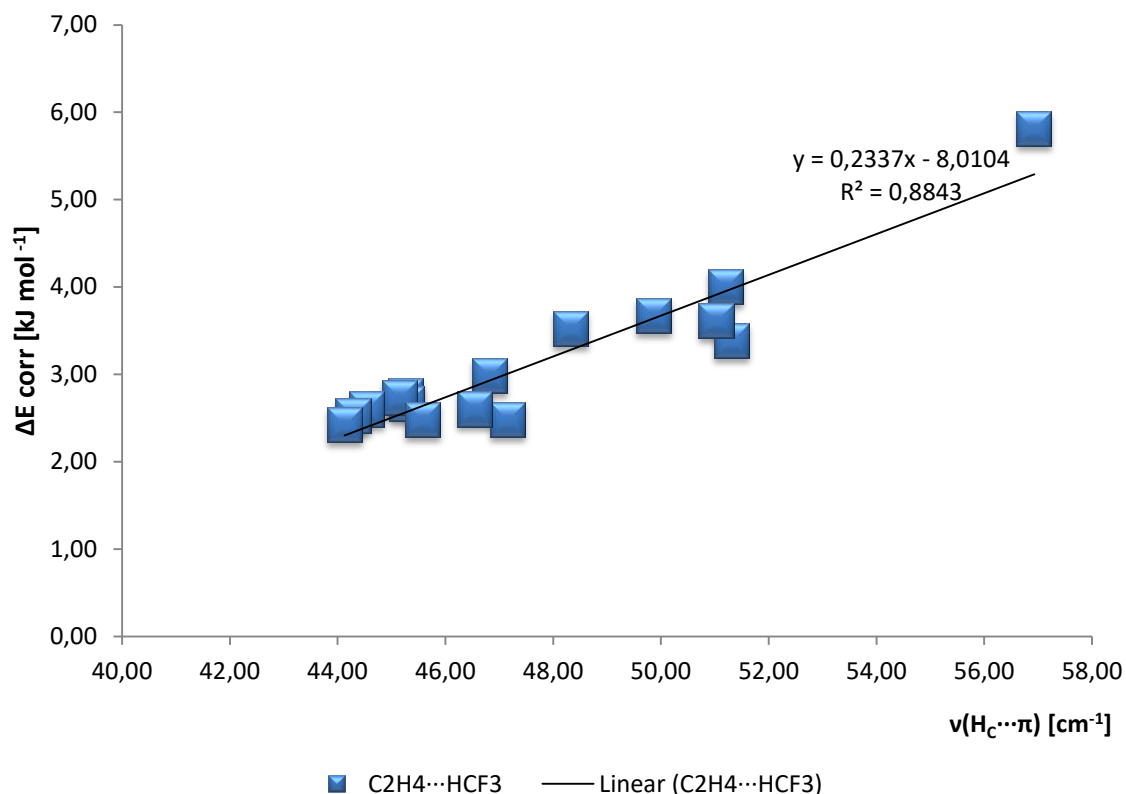
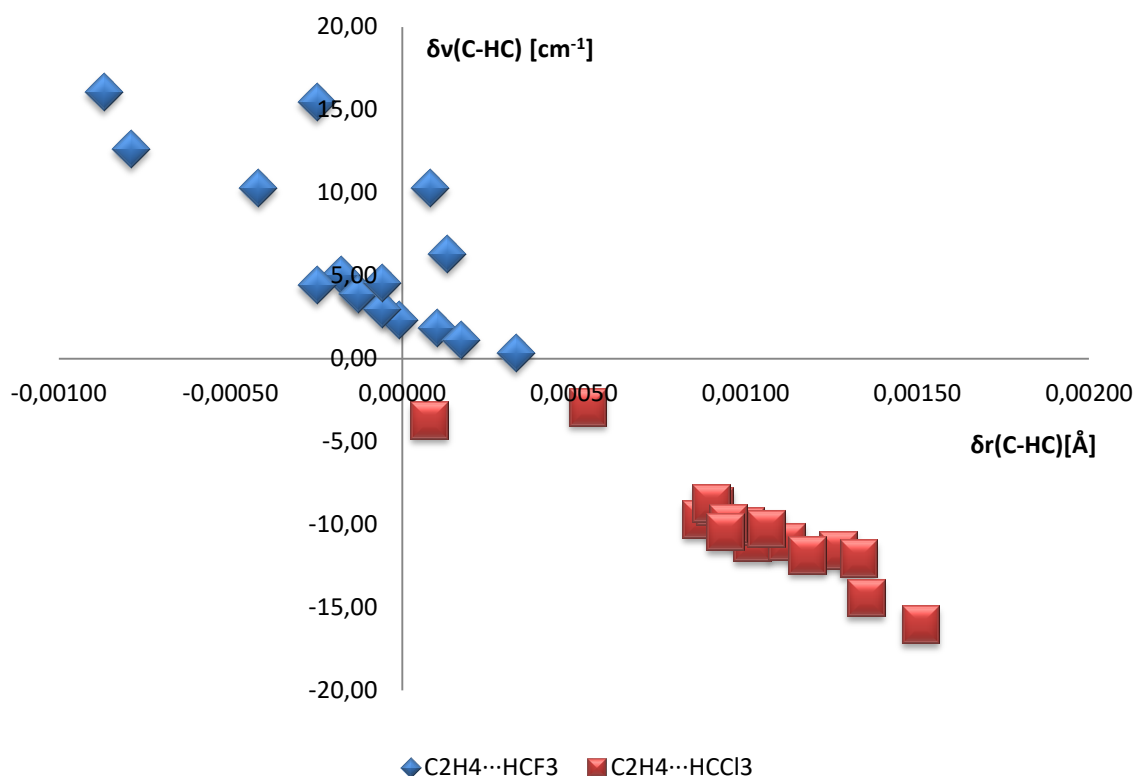


Figura 50. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , versus os valores de frequência harmônica vibracional da ligação de hidrogênio $\nu(\text{H}_\text{C} \cdots \pi)$ nos complexos de hidrogênio $\text{F}_3\text{CH} \cdots \text{C}_2\text{H}_4$, convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.



Nas figuras dos gráficos é estabelecida a razoável linearidade entre a energia intermolecular e o estiramento. É prudente compreender que as força do estiramento é baixa, mas a estabilização é devido a formação dos novos modos, logo sua linearidade caracteriza a dependência na energia corrigida^[177], mesmo com os complexos $\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{C}_2\text{H}_4$ e $\text{F}_3\text{CH} \cdots \text{C}_2\text{H}_4$ apresentando *red-shift* e *blue-shift* no estiramento do C-H.

Figura 51. Gráfico dos valores frequência harmônica da ligação de hidrogênio, *versus* os valores da variação do incremento do comprimento da ligação C-H nos complexos de hidrogênio $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_2\text{H}_4$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.



A figura 51 apresenta a relação do desvio na frequência com a variação do comprimento da ligação C-H, a observação mostra uma relação bem característica do alongamento da ligação no doador $\text{Cl}_3\text{C-H}$ com o deslocamento para vermelho na frequência de estiramento, típico dos complexos de hidrogênios tradicionais, enquanto ao doador $\text{F}_3\text{C-H}$ tem-se o encurtamento da ligação C-H e desvio para azul na frequência.

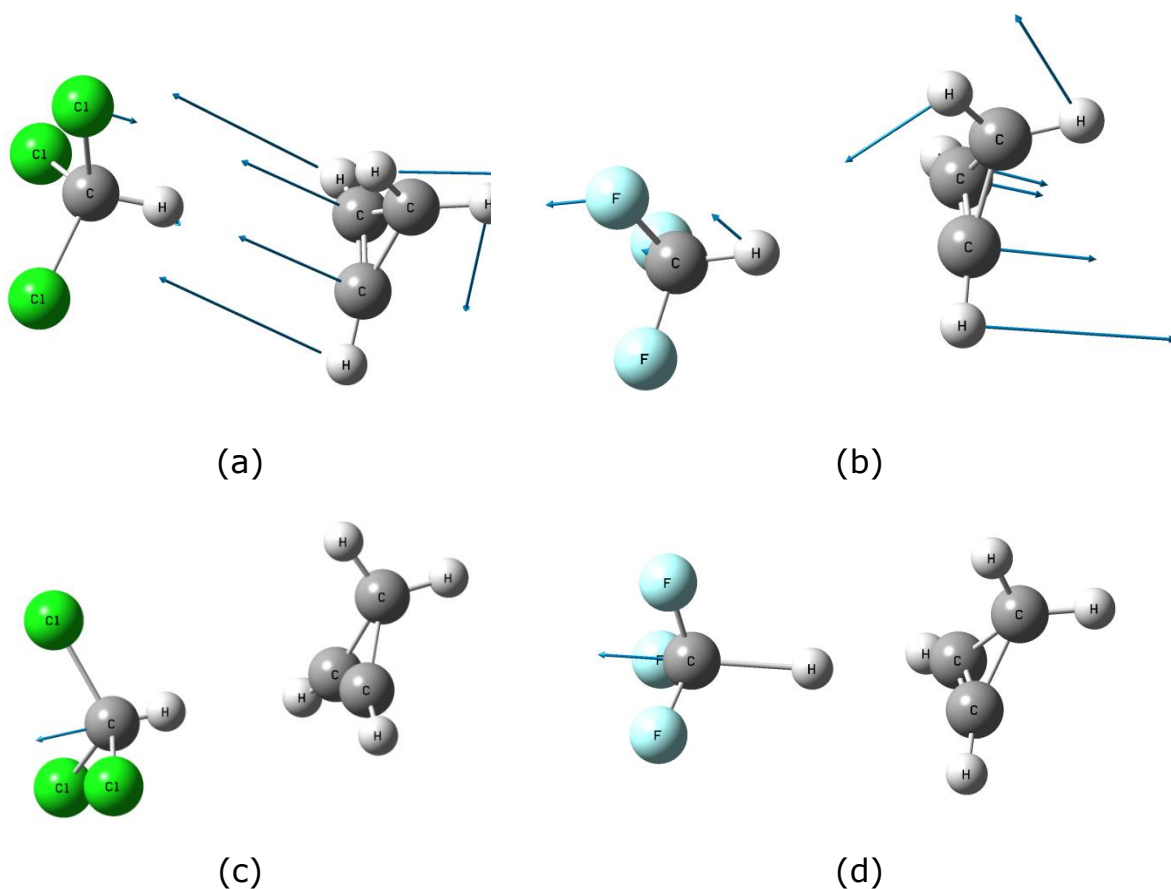
A nota técnica da IUPAC caracteriza com a mudança espectral como critério para formação da ligação de hidrogênio desta forma as duas situações são fundamentadas para o fenômeno.

5.3.3 As propriedades vibracionais dos complexos ($X_3C-H\cdots C_3H_4$)

A formação dos complexos do tipo $X_3C-H\cdots C_3H_4$ apresentam na obtenção do espectro teórico de infravermelho as vibrações da ligação de hidrogênio, proporcionando valores de baixa frequência e intensidade.

A forma semelhante aos complexos anteriores C_2H_2 e C_2H_4 , as figuras e tabelas a seguir mostram os principais modos normais de vibração da ligação de hidrogênio e valores das frequências destes modos.

Figura 52. Ilustração do modo de estiramento da ligação intermolecular, $\nu(H_C\cdots n)$, para os complexos de hidrogênio $X_3C-H\cdots C_2H_4$ nas figuras 52(a) e 52 (b). Na segunda parte apresenta-se o vetor deslocamento do estiramento $\nu(C-H_C)^c$, 52 (c) e 52 (d).



Os valores referente as propriedades vibracionais estão mostrados nas tabelas 29 e 30. Os modos normais da vibração da ligação de hidrogênio e como os desvios da frequência de estiramento C-H caracterizam a formação da ligação de hidrogênio conforme critérios da IUPAC^[69].

Tabela 29. Valores da frequência da vibração simétrica da ligação de hidrogênio, valores dos deslocamentos na frequência de estiramento das ligações X₃C-H, devido à formação dos complexos de hidrogênio, obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2. Unidade da frequência cm⁻¹.

Método	C ₃ H ₄ ...HCCl ₃				
	$\nu(\text{H}_c \cdots n)$	$\nu(\text{C-H}_c)^M$	$\nu(\text{C-H}_c)^C$	$\delta\nu(\text{C-H}_c)^*$	I_{Rel}^{**}
B3LYP/6-311++(d,p)	48,54	3179,62	3168,85	-10,78	185,66
B3LYP/6-311++(2d,2p)	49,83	3190,91	3178,23	-12,68	28,11
B3LYP/6-311++(3d,3p)	50,63	3182,83	3172,13	-10,71	21,54
B3LYP/6-311++(df,pd)	45,76	3175,72	3166,08	-9,63	134,24
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	47,46	3185,89	3165,83	-20,06	21,63
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	45,72	3185,89	3175,93	-9,96	20,76
B3LYP/cc-pvDZ	50,19	3175,53	3165,06	-10,46	98724
B3LYP/cc-pvTZ	49,02	3178,21	3169,61	-8,59	120,06
B3LYP/aug-cc-pvDZ	47,32	3182,8	3169,28	-13,52	27,94
X3LYP/6-311++(d,p)	54,07	3184,31	3174,34	-9,98	181,54
X3LYP/cc-pvDZ	54,24	3180	3169,93	-10,07	3452330
X3LYP/aug-cc-pvDZ	53,14	3187,04	3172,24	-14,8	31,63
MP2/6-311++(d,p)	69,31	3212,29	3211,42	-0,87	2541
MP2/cc-pvDZ	66,26	3205,72	3209,74	4,01	54,88

* $\Delta\nu(\text{C-H}) = \nu_{\text{C-H}}(\text{Complexo}) - \nu_{\text{C-H}}(\text{Monômero})$.

** $I(\text{C-HC})/I(\text{C-HC})M$.

Os valores da frequência da ligação de hidrogênio $\nu(\text{H}_c \cdots n)$ encontra-se dentro da faixa do limite estabelecido em técnicas espectroscópicas de infravermelho^[156].

Os desvios de frequência de estiramento mostram na tabela 29 o desvio para o vermelho, os valores de intensidade também são características das ligações de hidrogênios, ditas próprias.

Tabela 30. Valores da frequência da vibração simétrica da ligação de hidrogênio, valores dos deslocamentos na frequência de estiramento das ligações X_3C-H , devido à formação dos complexos de hidrogênio, obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2. Unidade da frequência cm^{-1} .

Método	$C_3H_4 \cdots HCF_3$				
	$\nu(H_C \cdots n)$	$\nu(C-H_C)^M$	$\nu(C-H_C)^C$	$\delta\nu(C-H_C)^*$	I_{Rel}^{**}
B3LYP/6-311++(d,p)	46,61	3141,58	3142,10	0,52	0,26
B3LYP/6-311++(2d,2p)	46,61	3141,59	3141,88	0,29	0,20
B3LYP/6-311++(3d,3p)	46,59	3131,34	3132,08	0,74	0,18
B3LYP/6-311++(df,pd)	48,39	3119,40	3118,48	0,92	0,30
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	45,14	3125,74	3128,68	2,93	0,26
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	56,70	3129,22	3129,83	0,61	0,26
B3LYP/cc-pvDZ	47,91	3111,11	3120,67	9,56	0,39
B3LYP/cc-pvTZ	43,58	3122,59	3125,11	2,52	0,34
B3LYP/aug-cc-pvDZ	47,65	3145,50	3147,28	1,78	0,13
X3LYP/6-311++(d,p)	59,17	3147,48	3146,38	1,11	0,23
X3LYP/cc-pvDZ	48,45	3118,51	3125,90	7,39	0,38
X3LYP/aug-cc-pvDZ	49,00	3150,83	3152,77	1,94	0,15
MP2/6-311++(d,p)	58,09	3226,86	3230,06	3,20	0,42
MP2/cc-pvDZ	53,93	3209,68	3221,54	11,86	0,58

* $\Delta\nu(C-H) = \nu_{C-H}(\text{Complexo}) - \nu_{C-H}(\text{Monômero})$.

** $I(C-HC)C/I(C-HC)M$.

Os desvios de frequência de estiramento mostram a maioria dos métodos com desvio para o azul, valores estão de acordo com trabalhos de Oliveira^[139]. As intensidade apresentam decréscimo, opondo-se aos complexos de ligações de hidrogênios ditos próprios.

Nas Figuras 53 e 54 é ilustrada a relação linear entre a energia intermolecular corrigida, ΔE^{Corr} , e o estiramento da ligação de hidrogênio, $\nu(H_C \cdots n)$.

Figura 53. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , *versus* os valores de frequência harmônica vibracional da ligação de hidrogênio $\nu(\text{H}_\text{C}\cdots\pi)$ nos complexos de hidrogênio $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_4$, convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.

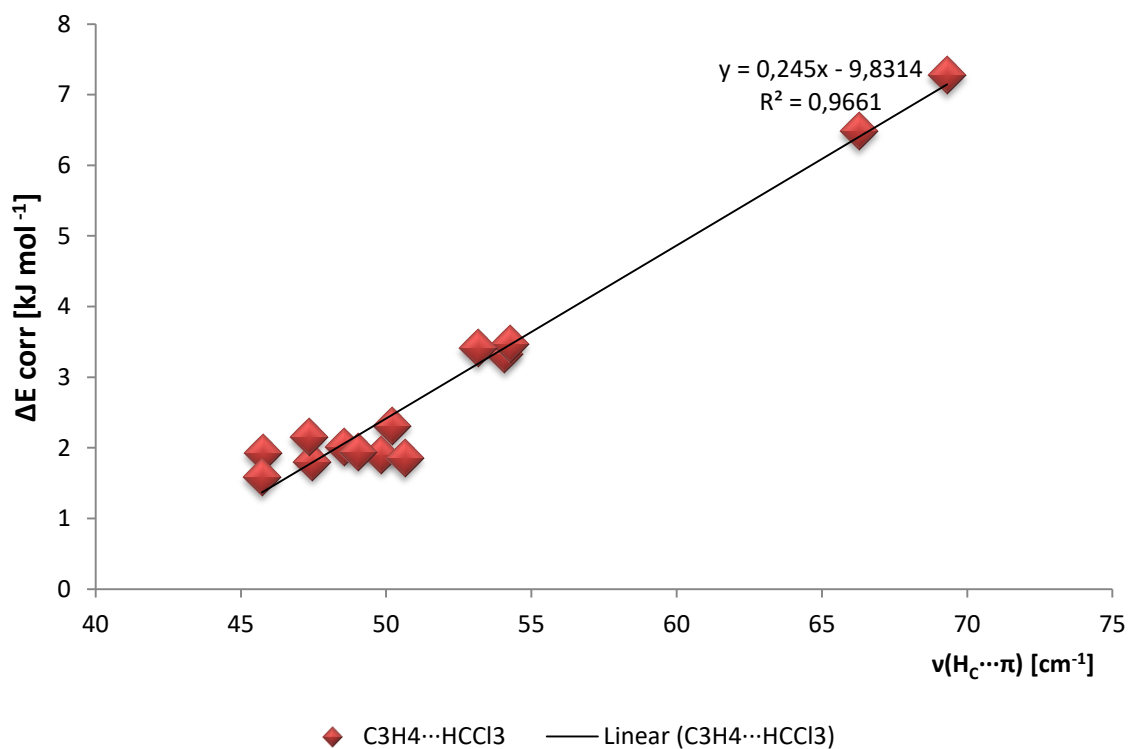
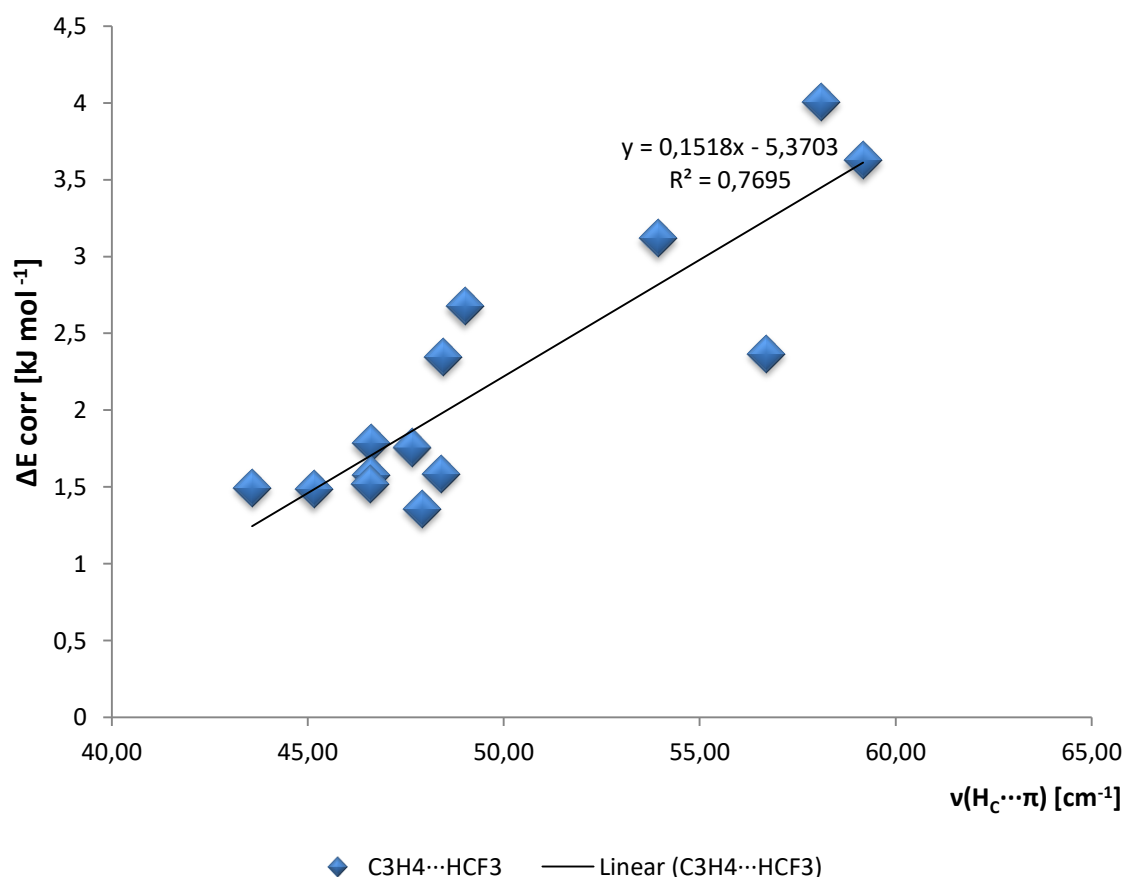
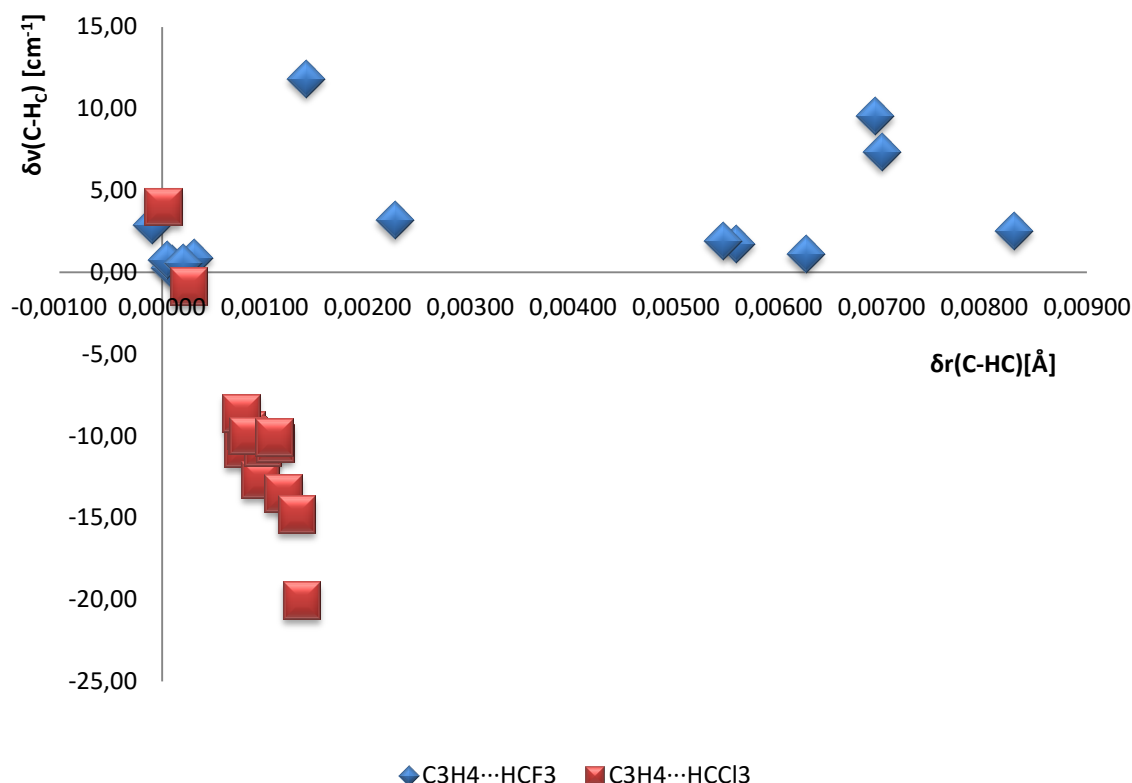


Figura 54. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , versus os valores de frequência harmônica vibracional da ligação de hidrogênio $\nu(\text{H}_\text{C}\cdots\pi)$ nos complexos de hidrogênio $\text{F}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_4$, convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.



Nas figuras dos gráficos é estabelecida a razoável linearidade entre a energia intermolecular e o estiramento. É prudente compreender que as força do estiramento é baixa, mas a estabilização é devido a formação dos novos modos, logo sua linearidade caracteriza a dependência na energia corrigida^[177], mesmo com os complexos $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_4$ e $\text{F}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_4$ apresentando *red-shift* e *blue-shift* no estiramento do C-H.

Figura 55. Gráfico dos valores frequência harmônica da ligação de hidrogênio, *versus* os valores da variação do incremento do comprimento da ligação C-H nos complexos de hidrogênio $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_2\text{H}_4$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.



A figura 55 apresenta a relação do desvio na frequência com a variação do comprimento da ligação C-H, a observação mostra uma relação bem característica do alongamento da ligação no doador $\text{Cl}_3\text{C-H}$ com o deslocamento para vermelho na frequência de estiramento, típico dos complexos de hidrogênios tradicionais, enquanto ao doador $\text{F}_3\text{C-H}$ apresenta valores mais dispersos, no entanto com o encurtamento da ligação C-H e desvio para azul na frequência ainda pronunciados.

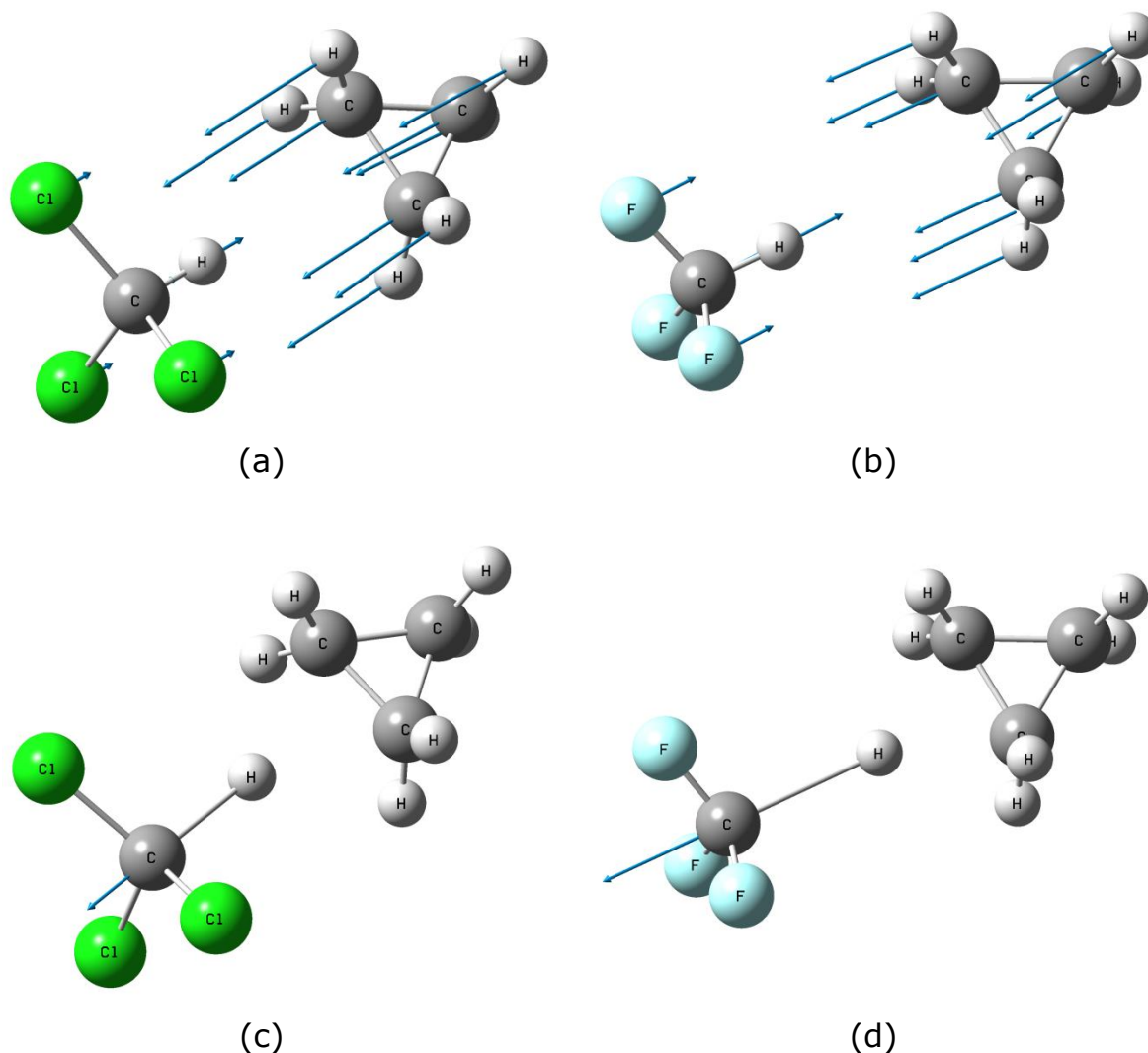
A nota técnica da IUPAC caracteriza com a mudança espectral como critério para formação da ligação de hidrogênio desta forma as duas situações são fundamentadas para o fenômeno.

5.3.4 As propriedades vibracionais dos complexos ($X_3C-H\cdots C_3H_6$)

A formação dos complexos do tipo $X_3C-H\cdots C_3H_6$ apresentam na obtenção do espectro teórico de infravermelho as vibrações da ligação de hidrogênio, proporcionando valores de baixa frequência e intensidade.

A forma semelhante aos complexos anteriores, as figuras e tabelas a seguir mostram os principais modos normais de vibração da ligação de hidrogênio e valores das frequências destes modos.

Figura 56. Ilustração do modo de estiramento da ligação intermolecular, $\nu(H_C\cdots n)$, para os complexos de hidrogênio $X_3C-H\cdots C_2H_4$ nas figuras 56(a) e 56 (b). Na segunda parte apresenta-se o vetor deslocamento do estiramento $\nu(C-H_C)^c$, 56 (c) e 56 (d).



Os valores referente as propriedades vibracionais estão mostrados nas tabelas 31 e 32. Os modos normais da vibração da ligação de hidrogênio e como os desvios da frequência de estiramento C-H caracterizam a formação da ligação de hidrogênio conforme critérios da IUPAC^[69].

Tabela 31. Valores da frequência da vibração simétrica da ligação de hidrogênio, valores dos deslocamentos na frequência de estiramento das ligações X_3C-H , devido à formação dos complexos de hidrogênio, obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2. Unidade da frequência cm^{-1} .

Método	$C_3H_6 \cdots HCl_3$				
	$\nu(H_c \cdots n)$	$\nu(C-H_c)^M$	$\nu(C-H_c)^C$	$\delta\nu(C-H_c)^*$	I_{Rel}^{**}
B3LYP/6-311++(d,p)	40,61	3179,62	3178,94	-0,69	168,16
B3LYP/6-311++(2d,2p)	39,06	3190,91	3188,5	-2,41	25,87
B3LYP/6-311++(3d,3p)	39,48	3182,83	3179,91	-2,92	20,31
B3LYP/6-311++(df,pd)	39,08	3175,72	3174,48	-1,24	137,67
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	37,92	3177,03	3129,5	-1,26	21,16
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	38,52	3185,89	3181,07	-4,82	21,98
B3LYP/cc-pvDZ	39,34	3175,53	3175,66	0,13	73683
B3LYP/cc-pvTZ	38,94	3178,21	3178,02	-0,19	107,91
B3LYP/aug-cc-pvDZ	39,93	3182,8	3178,09	-4,71	24,86
B3LYP/aug-cc-pvTZ	40,07	3177,22	3175,75	-1,47	26,6
X3LYP/6-311++(d,p)	47,43	3184,31	3183,56	-0,76	173,88
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	45,76	3187,45	3188,35	0,9	22,14
X3LYP/cc-pvDZ	45,83	3180	3181,5	1,5	0
X3LYP/aug-cc-pvDZ	46,59	3187,04	3183,3	-3,74	28,89

* $\Delta\nu(C-H) = \nu_{C-H}(\text{Complexo}) - \nu_{C-H}(\text{Monômero})$.

** $I(C-HC)/I(C-HC)M$.

Os valores da frequência da ligação de hidrogênio $\nu(H_c \cdots n)$ encontra-se dentro da faixa do limite estabelecido em técnicas espectroscópicas de infravermelho^[156].

Os desvios de frequência de estiramento mostram na tabela 31 o desvio para o vermelho, os valores de intensidade também são características das ligações de hidrogênios, ditas próprias.

Tabela 32. Valores da frequência da vibração simétrica da ligação de hidrogênio, valores dos deslocamentos na frequência de estiramento das ligações X_3C-H , devido à formação dos complexos de hidrogênio, obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2. Unidade da frequência cm^{-1} .

Método	$C_3H_6 \cdots HCF_3$				
	$\nu(H_C \cdots n)$	$\nu(C-H_C)^M$	$\nu(C-H_C)^C$	$\delta\nu(C-H_C)^*$	I_{Rel}^{**}
B3LYP/6-311++(d,p)	42,69	3141,58	3149,12	7,54	0,17
B3LYP/6-311++(2d,2p)	40,17	3141,59	3148,33	6,74	0,11
B3LYP/6-311++(3d,3p)	40,78	3131,34	3139,23	7,89	0,11
B3LYP/6-311++(df,pd)	40,46	3119,40	3124,98	5,59	0,78
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	39,04	3125,74	3134,89	9,15	0,07
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	39,55	3129,22	3135,36	6,14	0,2
B3LYP/cc-pvDZ	39,75	3111,11	3128,60	17,48	0,29
B3LYP/cc-pvTZ	38,65	3122,59	3131,07	8,48	0,14
B3LYP/aug-cc-pvDZ	41,89	3145,50	3139,92	5,58	0,12
B3LYP/aug-cc-pvTZ	40,73	3127,13	3133,14	6,00	0,04
X3LYP/6-311++(d,p)	48,36	3147,48	3154,84	7,35	0,12
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	45,76	3139,95	3140,74	0,79	2,9
X3LYP/cc-pvDZ	44,25	3118,51	3134,61	16,10	0,12
X3LYP/aug-cc-pvDZ	47,24	3150,83	3160,58	9,75	0,06

* $\Delta\nu(C-H) = \nu_{C-H}(\text{Complexo}) - \nu_{C-H}(\text{Monômero})$.

** $I(C-HC)/I(C-HC)M$.

Os desvios de frequência de estiramento mostram a maioria dos métodos com desvio para o azul, valores estão de acordo com trabalhos de Oliveira^[139]. As intensidade apresentam decréscimo, opondo-se aos complexos de ligações de hidrogênios ditos próprios.

Nas Figuras 57 e 58 é ilustrada a relação linear entre a energia intermolecular corrigida, ΔE^{Corr} , e o estiramento da ligação de hidrogênio, $\nu(H_C \cdots n)$.

Figura 57. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , versus os valores de frequência harmônica vibracional da ligação de hidrogênio $\nu(\text{H}_\text{C}\cdots\pi)$ nos complexos de hidrogênio $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_6$ convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.

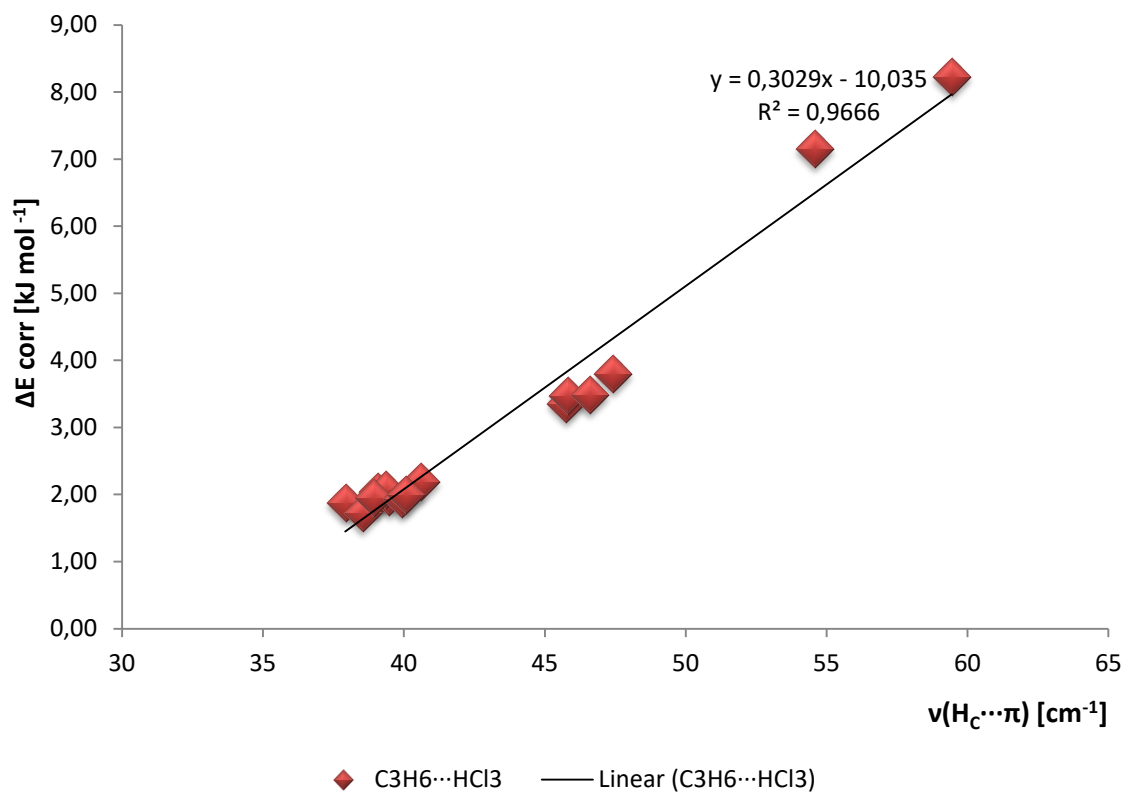
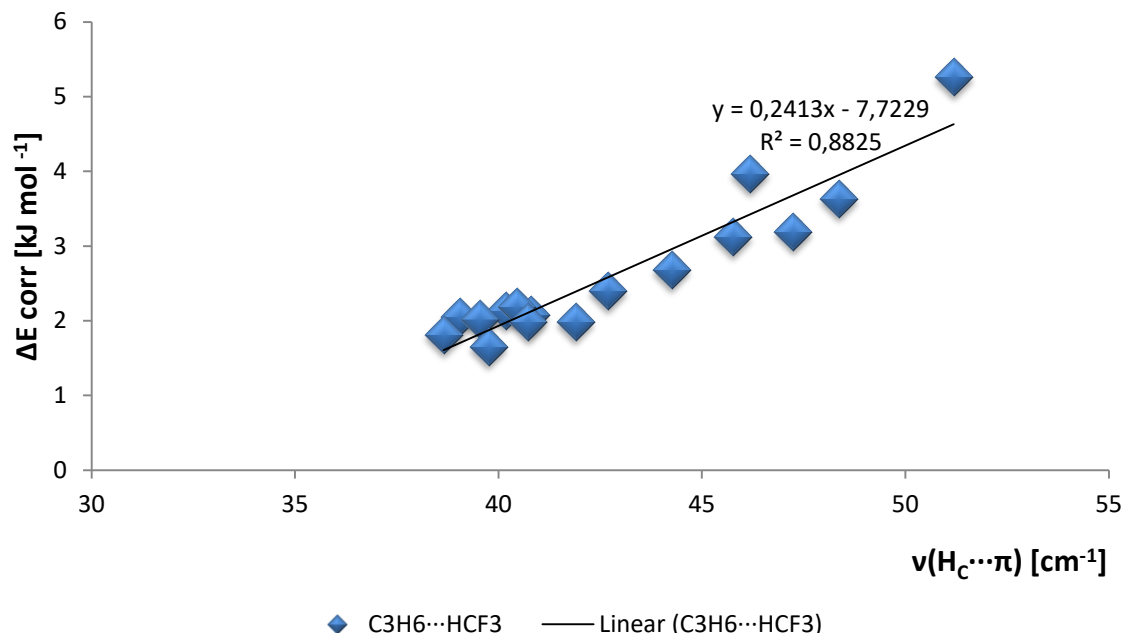
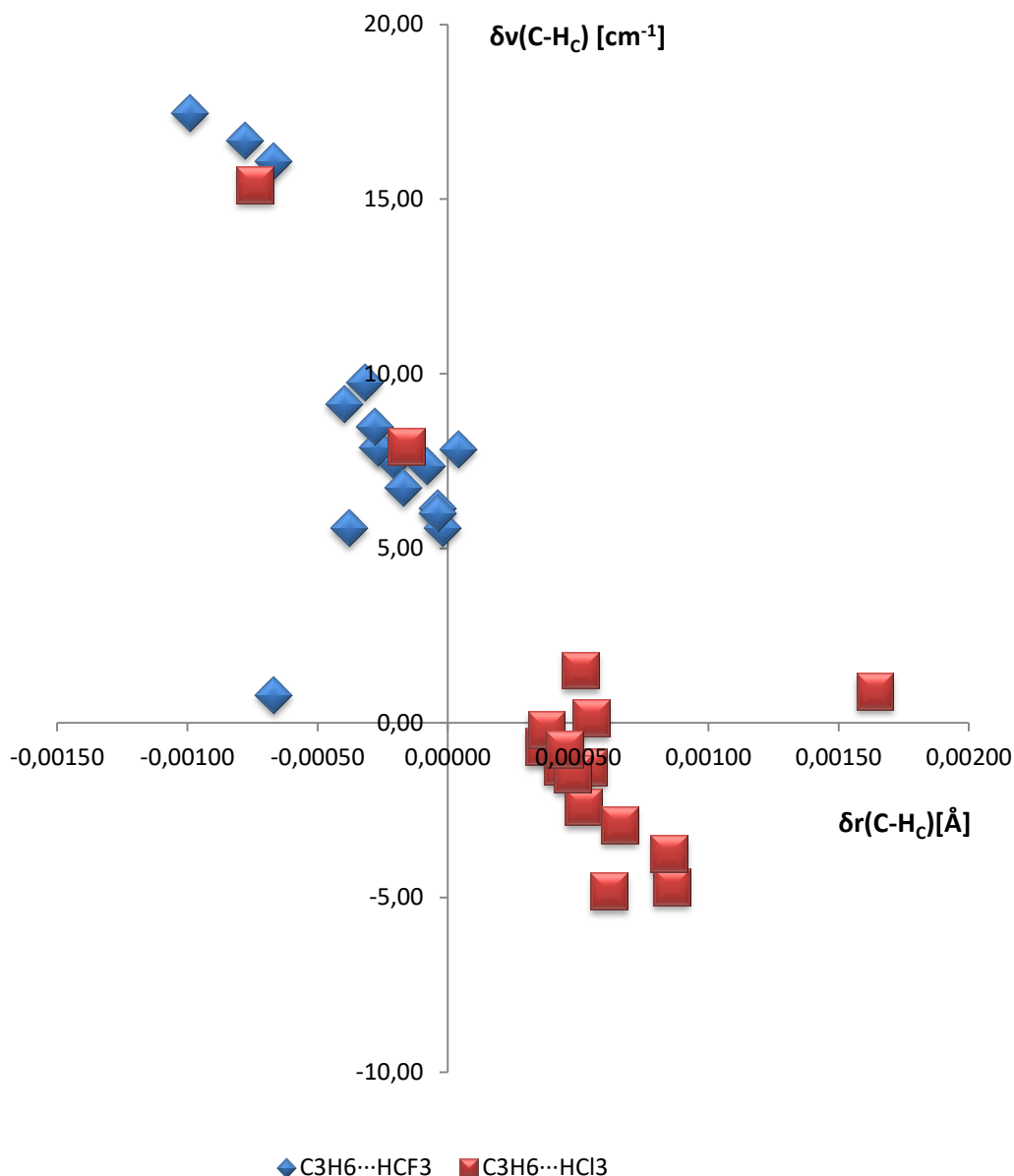


Figura 58. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , versus os valores de frequência harmônica vibracional da ligação de hidrogênio $\nu(\text{H}_\text{C} \cdots \pi)$ nos complexos de hidrogênio $\text{F}_3\text{CH} \cdots \text{C}_3\text{H}_4$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.



Nas figuras dos gráficos é estabelecida a razoável linearidade entre a energia intermolecular e o estiramento. É prudente compreender que a força do estiramento é baixa, mas a estabilização é devido a formação dos novos modos, logo sua linearidade caracteriza a dependência na energia corrigida^[177], mesmo com os complexos $\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{C}_3\text{H}_6$ e $\text{F}_3\text{CH} \cdots \text{C}_3\text{H}_6$ apresentando *red-shift* e *blue-shift* no estiramento do C-H.

Figura 59. Gráfico dos valores frequência harmônica da ligação de hidrogênio, *versus* os valores da variação do incremento do comprimento da ligação C-H nos complexos de hidrogênio $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_3\text{H}_6$ convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.



A figura 59 apresenta a relação do desvio na frequência com a variação do comprimento da ligação C-H, a observação mostra uma relação bem característica do alongamento da ligação no doador $\text{Cl}_3\text{C-H}$ com o deslocamento para vermelho na frequência de estiramento, típico dos complexos de hidrogênios tradicionais, enquanto o doador $\text{F}_3\text{C-H}$, no entanto o encurtamento da ligação C-H e desvio para azul na frequência ainda são pronunciados.

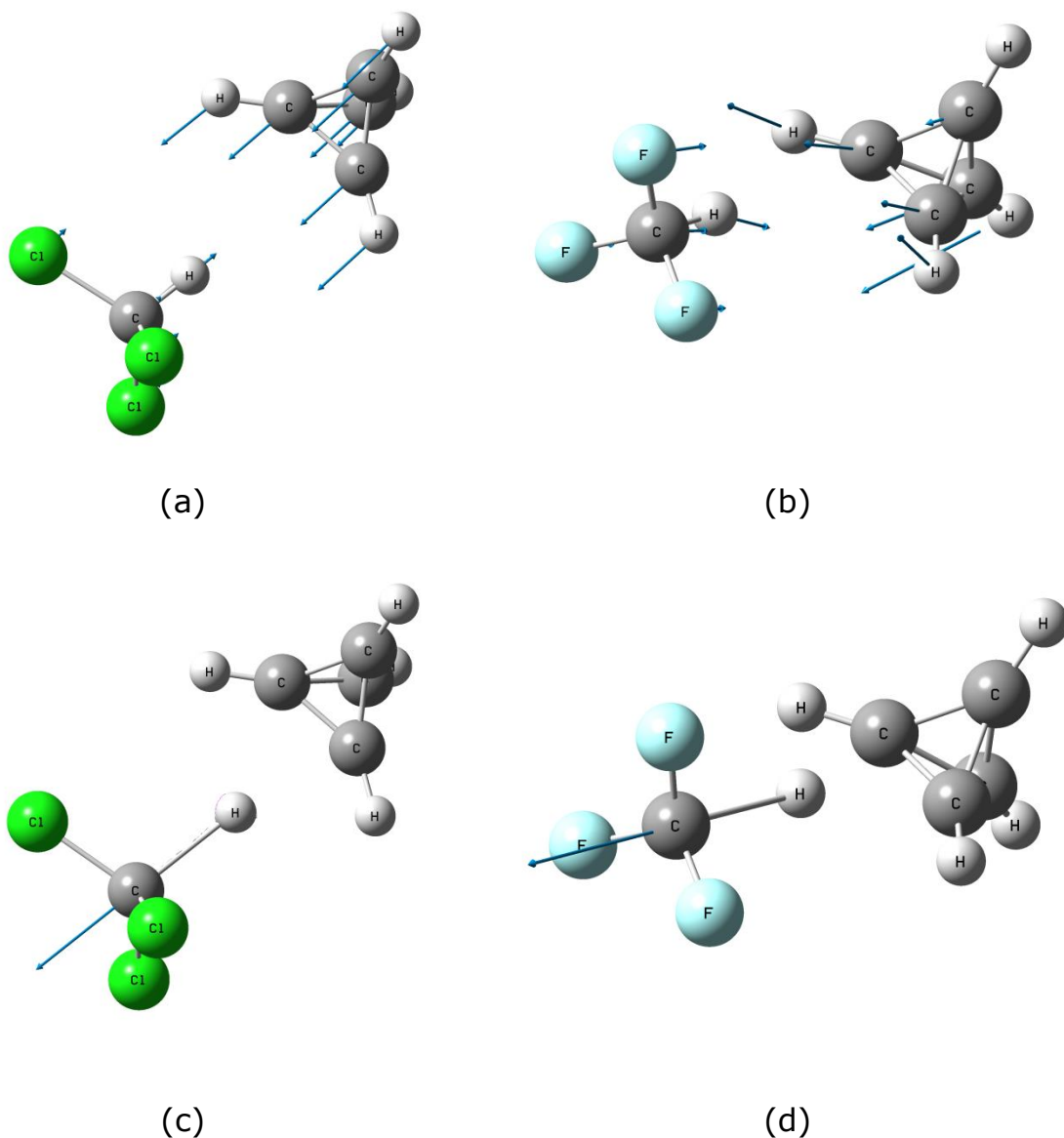
A nota técnica da IUPAC caracteriza com a mudança espectral como critério para formação da ligação de hidrogênio desta forma as duas situações são fundamentadas para o fenômeno.

5.3.5 As propriedades vibracionais dos complexos ($X_3C-H\cdots C_4H_4$)

A formação dos complexos do tipo $X_3C-H\cdots C_4H_4$ apresentam na obtenção do espectro teórico de infravermelho as vibrações da ligação de hidrogênio, proporcionando valores de baixa frequência e intensidade.

A forma semelhante aos complexos anteriores, as figuras e tabelas a seguir mostram os principais modos normais de vibração da ligação de hidrogênio e valores das frequências destes modos.

Figura 60. Ilustração do modo de estiramento da ligação intermolecular, $\nu(\text{H}_c \cdots \text{n})$, para os complexos de hidrogênio $\text{X}_3\text{C}-\text{H} \cdots \text{C}_2\text{H}_4$ nas figuras 60(a) e 60 (b). Na segunda parte apresenta-se o vetor deslocamento do estiramento $\nu(\text{C}-\text{H}_c)^c$, 60 (c) e 60 (d).



Os valores referente as propriedades vibracionais estão mostrados nas tabelas 33 e 34. Os modos normais da vibração da ligação de

hidrogênio e como os desvios da frequência de estiramento C-H caracterizam a formação da ligação de hidrogênio conforme critérios da IUPAC^[69].

Tabela 33. Valores da frequência da vibração simétrica da ligação de hidrogênio, valores dos deslocamentos na frequência de estiramento das ligações X₃C-H, devido à formação dos complexos de hidrogênio, obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2. Unidade da frequência cm⁻¹.

Método	C ₄ H ₄ ...HCF ₃				
	$\nu(\text{H}_c \cdots n)$	$\nu(\text{C-H}_c)^M$	$\nu(\text{C-H}_c)^C$	$\delta\nu(\text{C-H}_c)^*$	I_{Rel}^{**}
B3LYP/6-311++(d,p)	37,13	3179,62	3166,18	-13,45	228,94
B3LYP/6-311++(2d,2p)	36,41	3190,91	3176,7	-14,21	35,00
B3LYP/6-311++(df,pd)	36,12	3175,72	3162,49	-13,23	176,31
B3LYP/cc-pvDZ	38,54	3175,53	3161,53	-13,99	127842,33
B3LYP/cc-pvTZ	35,29	3178,21	3166,69	-11,51	152,26
B3LYP/aug-cc-pvDZ	37,46	3182,80	3165,13	-17,67	34,52
B3LYP/aug-cc-pvTZ	35,56	3177,22	3164,92	-12,3	35,06
X3LYP/6-311++(d,p)	43,31	3184,00	3169,81	-14,19	222,82
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	44,36	3180,00	3166,18	-13,82	4151,36
MP2/6-311++(d,p)	62,05	3212,29	3237,27	24,98	3855,02
MP2/cc-pvDZ	58,59	3205,72	3231,71	25,99	58,87

Os valores da frequência da ligação de hidrogênio $\nu(\text{H}_c \cdots n)$ encontra-se dentro da faixa do limite estabelecido em técnicas espectroscópicas de infravermelho^[156].

Os desvios de frequência de estiramento mostram na tabela 33 o desvio para o vermelho, exceto no métodos MP2, os valores de intensidade também são características das ligações de hidrogênios, ditas próprias.

Tabela 34. Valores da frequência da vibração simétrica da ligação de hidrogênio, valores dos deslocamentos na frequência de estiramento das ligações X_3C-H , devido à formação dos complexos de hidrogênio, obtidos a partir dos cálculos, DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2. Unidade da frequência cm^{-1} .

Método	$C_4H_4 \cdots HCF_3$				
	$\nu(H_C \cdots n)$	$\nu(C-H_C)^M$	$\nu(C-H_C)^C$	$\delta\nu(C-H_C)^*$	I_{Rel}^{**}
B3LYP/6-311++(d,p)	37,59	3141,58	3139,86	-1,72	0,17
B3LYP/6-311++(2d,2p)	36,75	3141,59	3140,83	-0,76	0,17
B3LYP/6-311++(df,pd)	36,38	3119,40	3116,99	-2,41	0,21
B3LYP/cc-pvDZ	38,53	3111,11	3120,45	9,34	0,34
B3LYP/cc-pvTZ	35,50	3122,59	3122,65	0,06	0,26
B3LYP/aug-cc-pvDZ	38,36	3145,50	3145,45	-0,05	0,08
B3LYP/aug-cc-pvTZ	36,39	3127,13	3124,13	-3,00	0,13
X3LYP/6-311++(d,p)	43,19	3147,48	3144,65	-2,83	0,11
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	43,19	3118,51	3144,65	26,14	0,08
MP2/6-311++(d,p)	62,18	3226,86	3240,00	13,14	0,50
MP2/cc-pvDZ	52,75	3209,68	3230,06	20,38	0,67

* $\Delta\nu(C-H) = \nu_{C-H}(\text{Complexo}) - \nu_{C-H}(\text{Monômero})$.

** $I(C-H)^C/I(C-H)^M$.

Os desvios de frequência de estiramento mostram a maioria dos métodos com desvio para o azul, valores estão de acordo com trabalhos de Oliveira^[139]. As intensidade apresentam decréscimo, opondo-se aos complexos de ligações de hidrogênios ditos próprios.

Nas Figuras 61 e 62 é ilustrada a relação linear entre a energia intermolecular corrigida, ΔE^{Corr} , e o estiramento da ligação de hidrogênio, $\nu(H_C \cdots n)$.

Figura 61. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , *versus* os valores de frequência harmônica vibracional da ligação de hidrogênio $\nu(\text{H}_c \cdots \pi)$ nos complexos de hidrogênio $\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{C}_4\text{H}_4$ convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.

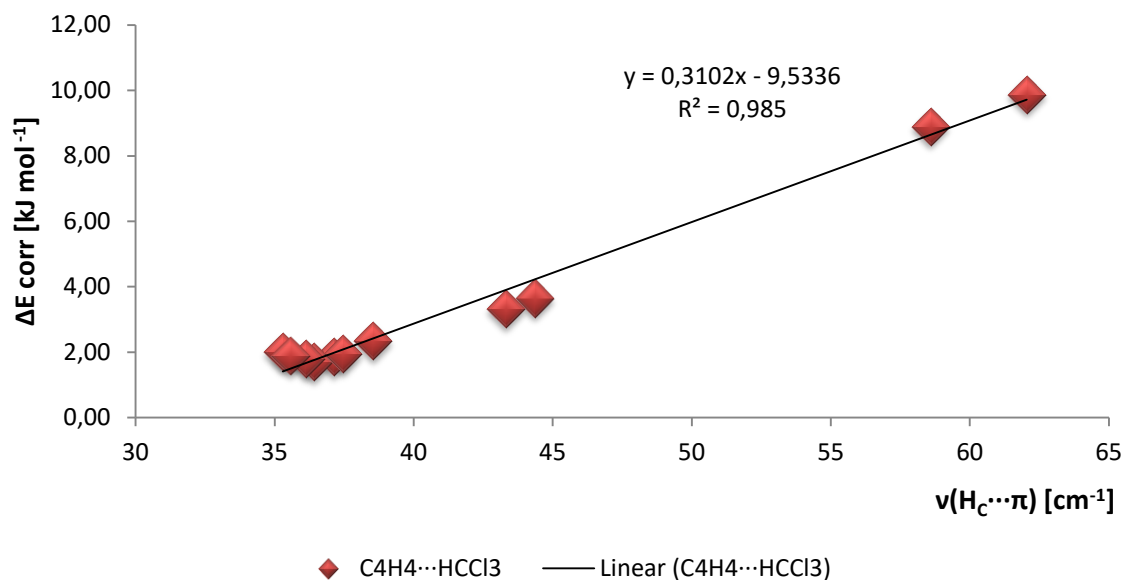
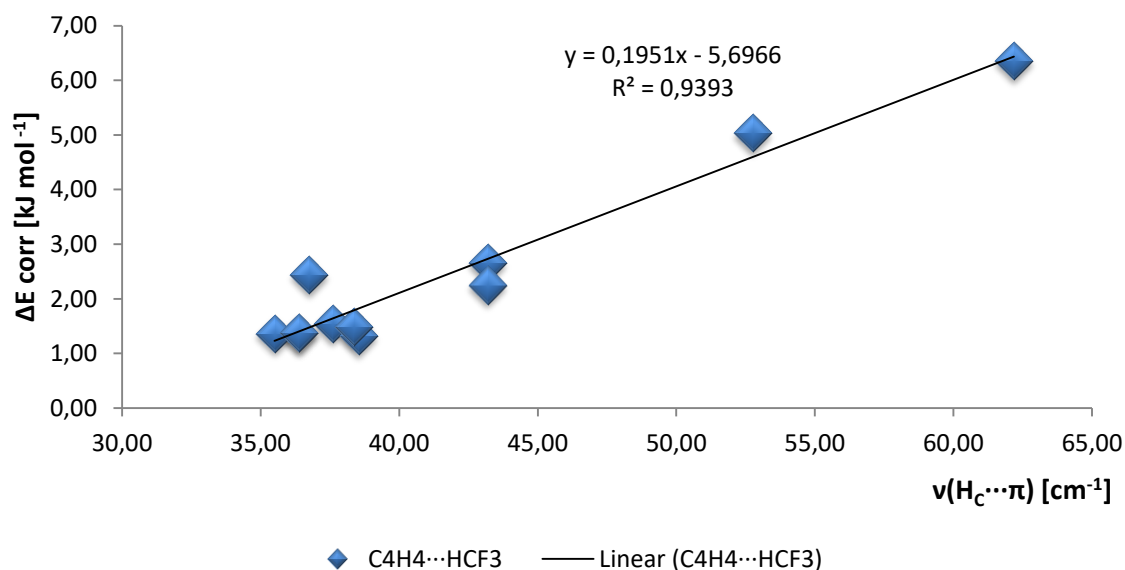
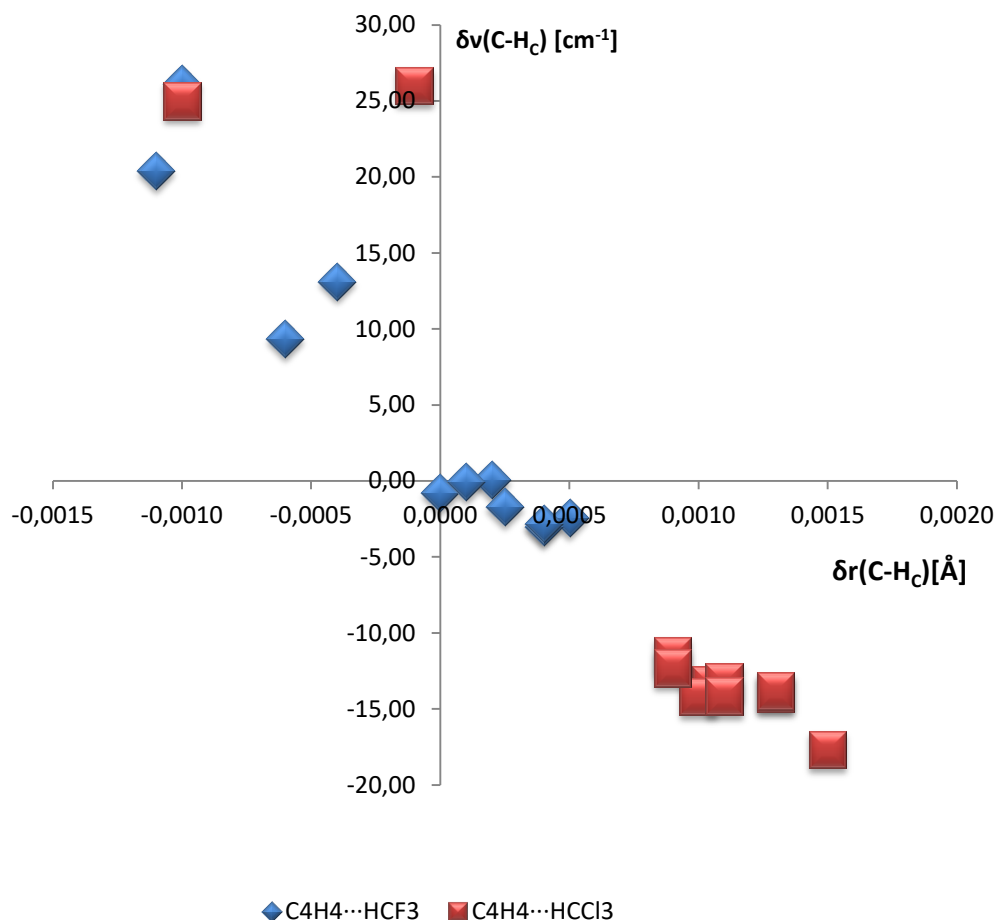


Figura 62. Gráfico dos valores de energia intermolecular, ΔE^{Corr} , *versus* os valores de frequência harmônica vibracional da ligação de hidrogênio $\nu(\text{H}_c \cdots \pi)$ nos complexos de hidrogênio $\text{F}_3\text{CH} \cdots \text{C}_3\text{H}_4$. convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.



Nas figuras dos gráficos é estabelecida a razoável linearidade entre a energia intermolecular e o estiramento. É prudente compreender que a força do estiramento é baixa, mas a estabilização é devido a formação dos novos modos, logo sua linearidade caracteriza a dependência na energia corrigida^[177], mesmo com os complexos $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_4\text{H}_4$ e $\text{F}_3\text{CH}\cdots\text{C}_4\text{H}_4$ apresentando *red-shift* e *blue-shift* no estiramento do C-H.

Figura 63. Gráfico dos valores frequência harmônica da ligação de hidrogênio, *versus* os valores da variação do incremento do comprimento da ligação C-H nos complexos de hidrogênio $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{C}_4\text{H}_4$ convergida em fase gasosa, e das correções BSSE e ZPVE, empregando cálculos DFT/B3LYP, DFT/X3LYP e MP2.



A figura 63 apresenta a relação do desvio na frequência com a variação do comprimento da ligação C-H, a observação mostra uma relação bem característica do alongamento da ligação no doador $\text{Cl}_3\text{C-H}$ com o deslocamento para vermelho na frequência de estiramento, típico dos complexos de hidrogênios tradicionais. Enquanto o doador $\text{F}_3\text{C-H}$, há encurtamento da ligação C-H e desvio para o vermelho e azul com esta para frequências mais pronunciadas.

A nota técnica da IUPAC caracteriza com a mudança espectral como critério para formação da ligação de hidrogênio desta forma as duas situações são fundamentadas para o fenômeno.

5.4 Análise dos Orbitais Naturais de Ligação – NBO

A formação de uma ligação CH/ π normalmente resulta em mudanças de densidade eletrônica. Embora essas mudanças são relativamente pequenos em magnitude, eles são úteis em fornecer uma visão mais aprofundada da natureza da ligação de hidrogênio. De fato, o montante de carga eletrônica transferida do HOMO para o LUMO configura um perfil de força de interação, e há tempos que estudos de transferência de carga em sistemas formados por ligação de hidrogênio têm sido realizados^[147].

A abordagem das propriedades e também trabalhos indicam que doadores de prótons derivados de fluorcarbonos e clorocarbonos possuem a peculiaridade de gerar efeitos do tipo *blue shift* e *red shift*, a depender, em alguns casos, da força de interação.

A metodologia de Orbitais Naturais Ligantes ou NBO (do inglês, *Natural Bond Orbitals*) permite analisar o mecanismo da reorganização eletrônica onde pelo qual ocorre o encurtamento ou alongamento da ligação CH.

A importância da interação hiperconjugativa (transferência de carga) a partir de um par solitário ou nuvem π do aceitador da ligação de hidrogênio para o orbital $\sigma^*(\text{C-H})$ é bem documentada. Porque tais interações levam a um aumento na população do anti-ligante do orbital C-H, alongando a ligação.

Por outro lado há uma relação clara entres o efeito polarizador do halogênio terminal ($X = \text{F}$ e Cl) na frequência de estiramento das ligações H-C, em que o aumento do caráter Δs_X se relaciona com os deslocamentos vibracionais, $\delta\nu(\text{C-H}_c)$, todos de natureza red-shift.

A mudança no caráter "s" é estabelecida na Regra de Bent, que diz "*Em uma ligação química, as contribuições dos orbitais s e p são vinculadas respectivamente aos elementos eletropositivo e eletronegativo*"

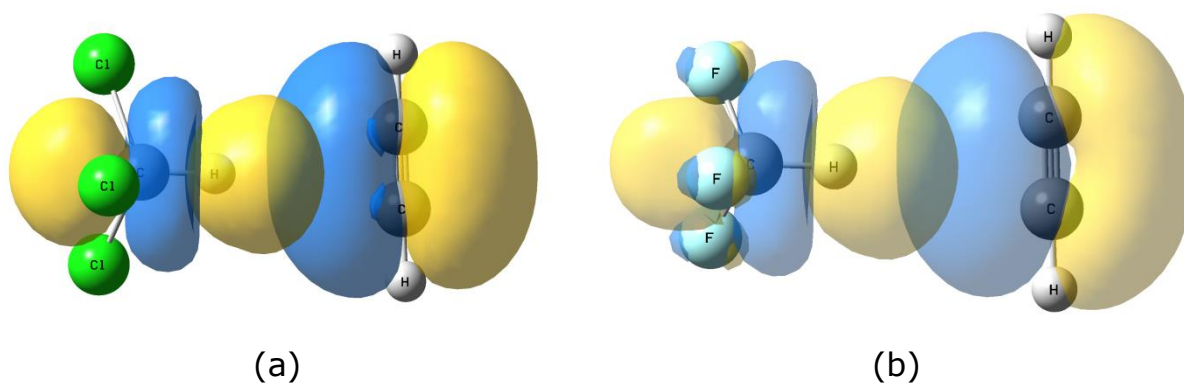
Uma consequência direta da regra de Bent que é importante para a ligação de hidrogênio é que uma diminuição na eletronegatividade eficaz de hidrogênio numa ligação XC-H leva a um aumento no caráter s dos orbitais híbridos de carbono presente na ligação, devido ao aumento em do peso "s" associa-se ao encurtamento da ligação (mais eletronegativa), sob certas circunstâncias, podendo contrabalançar o efeito de alongamento XC-H do $n(Y) \rightarrow \sigma^*(CX-H)$ na interação hiperconjugativa.

Um ponto inconclusivo está na força de interação do sistema intermolecular, em que se estabelece que sistemas forte e fracamente ligados estejam sob as incumbência da hibridização e hiperconjugação com efeitos *blue-shifts* e *red-shifts*, e, de fato, este panorama não é estabelecido como único.

5.4.1 Os orbitais naturais de ligação ($X_3C-H \cdots C_2H_2$)

A figura 64 ilustra a interação dos orbitais participantes na interação hiperconjugativa dos complexos $Cl_3CH \cdots C_2H_2$ 64(a) e $F_3CH \cdots C_2H_2$ 64(b). Na obtenção dos orbitais foi feita a escolha pela formação das interações entre orbitais ocupados "i" com orbitais antiligantes desocupados "j".

Figura 64. Ilustração dos Orbitais Naturais de Ligação representando a interação doador-aceitador $nC-C \rightarrow \sigma^*C-H$ dos complexos $X_3CH \cdots C_2H_2$.



As tabelas 35 e 36 mostram as cargas NBO dos átomos de Carbono e Hidrogênio, tanto no complexo como nos monômeros, além disso foi calculado a diferença de cargas nestes entre estes átomos. Na última coluna se obtém a razão destas cargas líquidas na formação dos complexos.

Tabela 35. Valores das carga no átomo de hidrogênio e carbono no Cl_3CH , $q_{\text{H}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{H}}^{\text{Complexo}}$, $q_{\text{C}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{C}}^{\text{Complexo}}$ antes e após a formação dos complexos $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HCCl}_3$. Valores em unidades eletrônicas(e).

Método	$\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HCCl}_3$ (NBO)						
	q_{C}^{M}	q_{C}^{C}	q_{H}^{M}	q_{H}^{C}	Δq_{C}	Δq_{H}	$\Delta q(\text{C-H})^*$
B3LYP/6-311++(d,p)	-0,306	-0,314	0,206	0,223	-0,008	0,017	-0,025
B3LYP/6-311++(2d,2p)	-0,305	-0,308	0,207	0,224	-0,003	0,017	-0,020
B3LYP/6-311++(3d,3p)	-0,305	-0,307	0,203	0,219	-0,002	0,016	-0,018
B3LYP/6-311++(df,pd)	-0,308	-0,227	0,203	0,228	0,081	0,025	0,056
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	-0,311	-0,311	0,206	0,224	0,000	0,018	-0,018
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,305	-0,308	0,202	0,218	-0,003	0,016	-0,019
B3LYP/cc-pvDZ	-0,277	-0,275	0,243	0,263	0,002	0,020	-0,018
B3LYP/cc-pvTZ	-0,225	-0,215	0,208	0,221	0,010	0,013	-0,003
B3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,320	-0,319	0,259	0,269	0,001	0,010	-0,009
B3LYP/aug-cc-pvTZ	-0,275	-0,268	0,205	0,219	0,007	0,014	-0,007
X3LYP/6-311++(d,p)	-0,311	-0,315	0,206	0,224	-0,004	0,018	-0,022
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,306	-0,307	0,203	0,220	-0,001	0,017	-0,018
X3LYP/cc-pvDZ	-0,277	-0,275	0,244	0,263	0,002	0,019	-0,017
X3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,319	-0,319	0,253	0,269	0,000	0,016	-0,016
MP2/6-311++(d,p)	-0,250	-0,228	0,194	0,231	0,022	0,037	-0,015
MP2/6-311++(3df,3pd)	-0,301	-0,227	0,22171	0,207	0,074	-0,015	0,089
MP2/cc-pvDZ	-0,200	-0,208	0,229	0,255	-0,008	0,026	-0,034
MP2/aug-cc-pvDZ	-0,241	-0,244	0,235	0,259	-0,003	0,024	-0,027

* $\Delta q_{\text{C}} - \Delta q_{\text{H}}$

Os valores de Δq são internos a doador HCCl_3 mostra o quanto tem de carga envolvido na ligação através da expressão $\Delta q_{\text{C}} - \Delta q_{\text{H}}$. A tentativa de entender o fluxo de carga envolvida na ligação.

Tabela 36. Valores das cargas NBO no átomo de hidrogênio e carbono no Cl_3CH , $q_{\text{H}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{H}}^{\text{Complexo}}$, $q_{\text{C}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{C}}^{\text{Complexo}}$ antes e após a formação dos complexos $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HCCl}_3$. Valores em unidades eletrônicas(e).

Método	$\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HCF}_3$ (NBO)						
	q_{C}^{M}	q_{C}^{C}	q_{H}^{M}	q_{H}^{C}	Δq_{C}	Δq_{H}	$\Delta q(\text{C-H})^*$
B3LYP/6-311++(d,p)	0,939	0,928	0,115	0,132	-0,011	0,017	-0,028
B3LYP/6-311++(2d,2p)	0,957	0,942	0,112	0,124	-0,015	0,012	-0,027
B3LYP/6-311++(3d,3p)	0,960	0,940	0,110	0,125	-0,020	0,015	-0,035
B3LYP/6-311++(df,pd)	0,952	0,942	0,109	0,120	-0,010	0,011	-0,021
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	0,956	0,950	0,108	0,120	-0,006	0,012	-0,018
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	0,967	0,948	0,106	0,120	-0,019	0,014	-0,033
B3LYP/cc-pvDZ	0,995	0,995	0,133	0,138	0,000	0,005	-0,005
B3LYP/cc-pvTZ	0,900	0,898	0,105	0,116	-0,002	0,011	-0,013
B3LYP/aug-cc-pvDZ	0,987	0,967	0,141	0,149	-0,020	0,008	-0,028
B3LYP/aug-cc-pvTZ	0,909	0,896	0,105	0,116	-0,013	0,011	-0,024
X3LYP/6-311++(d,p)	0,941	0,925	0,116	0,132	-0,016	0,016	-0,032
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	0,962	0,942	0,111	0,126	-0,020	0,015	-0,035
X3LYP/cc-pvDZ	0,998	0,997	0,133	0,143	-0,001	0,010	-0,011
X3LYP/aug-cc-pvDZ	0,990	0,966	0,141	0,157	-0,024	0,016	-0,040
MP2/6-311++(d,p)	1,089	1,074	0,231	0,115	-0,015	0,014	-0,029
MP2/6-311++(3df,3pd)	1,104	1,097	0,094	0,107	-0,007	0,013	-0,020
MP2/cc-pvDZ	1,175	1,173	0,122	0,132	-0,002	0,010	-0,012
MP2/aug-cc-pvDZ	1,153	1,127	0,127	0,149	-0,026	0,022	-0,048

* $\Delta q_{\text{C}} - \Delta q_{\text{H}}$

Os valores de Δq são internos a doador HCF_3 mostra o quanto tem de carga envolvido na ligação através da expressão $\Delta q_{\text{C}} - \Delta q_{\text{H}}$. A tentativa de entender o fluxo de carga envolvida na ligação.

Os valores demonstrado corroboram com interação entre os orbitais mostrados na figura 64, as cargas NBO, considerando pouca mudança nas outras partes das moléculas dos doadores $\text{X}_3\text{C-H}$, mostra o recebimento da transferência de carga para a ligação C-H.

As tabelas 37 e 38 apresentam os a variação na população dos orbitais NBO $\sigma_{\text{C-H}}$ e $\sigma^*_{\text{C-H}}$ na formação dos complexos, reúne os dados sobre a rehibridização do Carbono dos doadores X_3CH e a Energia Hiperconjugativa de segunda ordem na matriz de Fock entre doador – aceitador $n_{\text{C-C}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-H}}$.

Tabela 37. Valores da ocupação nos orbitais naturais de ligação do tipo sigma ligante e antiligante na ligação C-H do doador de próton. Valores de hibridização do Carbono nos complexos e monômeros e sua variação. Energia de interação hiperconjugativa de segunda ordem.

Método	C ₂ H ₂ ...HCl ₃ (NBO)					
	$\Delta n(\sigma)$	$\Delta n(\sigma^*)$	sp^m_{Mon}	sp^m_{Com}	Δm	$\Delta E^2_{(\pi \rightarrow \sigma^*)}$
B3LYP/6-311++(d,p)	0,0002	-0,0032	2,2700	2,3400	0,0700	1,4400
B3LYP/6-311++(2d,2p)	-0,0007	-0,0012	2,4300	2,3200	-0,1100	1,4200
B3LYP/6-311++(3d,3p)	-0,0010	-0,0012	2,3700	2,3400	-0,0300	1,4000
B3LYP/6-311++(df,pd)	-0,0009	-0,0039	2,4700	2,3600	-0,1100	1,3900
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	-0,0013	-0,0034	2,4600	2,3500	-0,1100	1,3700
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,0005	-0,0028	2,4800	2,3600	-0,1200	1,3700
B3LYP/cc-pvDZ	-0,0003	-0,0027	2,2300	2,0900	-0,1400	1,9700
B3LYP/cc-pvTZ	-0,0005	-0,0039	2,3100	2,2900	-0,0200	0,9500
B3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,0002	0,0014	2,2300	2,1100	-0,1200	2,3700
B3LYP/aug-cc-pvTZ	-0,0013	-0,0037	2,3700	2,3300	-0,0400	1,1800
X3LYP/6-311++(d,p)	-0,0007	-0,0039	2,3700	2,3400	-0,0300	1,6600
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,0009	-0,0030	2,3700	2,3400	-0,0300	1,6100
X3LYP/cc-pvDZ	-0,0002	-0,0023	2,1600	2,0900	-0,0700	2,2500
X3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,0030	-0,0012	2,1700	2,1200	-0,0500	2,6000
MP2/6-311++(d,p)	0,0000	-0,0020	2,6200	2,5100	-0,1100	1,3400
MP2/6-311++(3df,3pd)	-0,0003	-0,0097	2,5900	2,5000	-0,0900	0,8600
MP2/cc-pvDZ	-0,0004	-0,0018	2,2400	2,2100	-0,0300	2,4900
MP2/aug-cc-pvDZ	-0,0008	-0,0007	2,2600	2,2000	-0,0600	3,3000

$$\Delta n(\sigma) = n^0(\text{ocupação})^{\text{Complexo}} - n^0(\text{ocupação})^{\text{Monômero}}$$

$$\Delta n(\sigma^*) = n^0(\text{ocupação})^{\text{Complexo}} - n^0(\text{ocupação})^{\text{Monômero}}$$

$$\Delta E^2_{(\pi \rightarrow \sigma^*)} - \text{Unidades de kcal/mol}$$

Tabela 38. Valores da ocupação nos orbitais naturais de ligação do tipo sigma ligante e antiligante na ligação C-H do doador de próton. Valores de hibridização do Carbono nos complexos e monômeros e sua variação. Energia de interação hiperconjugativa de segunda ordem.

Método	C ₂ H ₂ ...HCF ₃ (NBO)					
	$\Delta n(\sigma)$	$\Delta n(\sigma^*)$	sp^m_{Mon}	sp^m_{Com}	Δm	$\Delta E^2_{(n \rightarrow \sigma^*)}$
B3LYP/6-311++(d,p)	0,0002	-0,0032	2,2700	2,3400	0,0700	1,4400
B3LYP/6-311++(2d,2p)	-0,0007	-0,0012	2,4300	2,3200	-0,1100	1,4200
B3LYP/6-311++(3d,3p)	-0,0010	-0,0012	2,3700	2,3400	-0,0300	1,4000
B3LYP/6-311++(df,pd)	-0,0009	-0,0039	2,4700	2,3600	-0,1100	1,3900
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	-0,0013	-0,0034	2,4600	2,3500	-0,1100	1,3700
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,0005	-0,0028	2,4800	2,3600	-0,1200	1,3700
B3LYP/cc-pvDZ	-0,0003	-0,0027	2,2300	2,0900	-0,1400	1,9700
B3LYP/cc-pvTZ	-0,0005	-0,0039	2,3100	2,2900	-0,0200	0,9500
B3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,0002	0,0014	2,2300	2,1100	-0,1200	2,3700
B3LYP/aug-cc-pvTZ	-0,0013	-0,0037	2,3700	2,3300	-0,0400	1,1800
X3LYP/6-311++(d,p)	-0,0007	-0,0039	2,3700	2,3400	-0,0300	1,6600
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,0009	-0,0030	2,3700	2,3400	-0,0300	1,6100
X3LYP/cc-pvDZ	-0,0002	-0,0023	2,1600	2,0900	-0,0700	2,2500
X3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,0030	-0,0012	2,1700	2,1200	-0,0500	2,6000
MP2/6-311++(d,p)	0,0000	-0,0020	2,6200	2,5100	-0,1100	1,3400
MP2/6-311++(3df,3pd)	-0,0003	-0,0097	2,5900	2,5000	-0,0900	0,8600
MP2/cc-pvDZ	-0,0004	-0,0018	2,2400	2,2100	-0,0300	2,4900
MP2/aug-cc-pvDZ	-0,0008	-0,0007	2,2600	2,2000	-0,0600	3,3000

$$\Delta n(\sigma) = n^{\circ}(\text{ocupação})^{\text{Complexo}} - n^{\circ}(\text{ocupação})^{\text{Monômero}}$$

$$\Delta n(\sigma^*) = n^{\circ}(\text{ocupação})^{\text{Complexo}} - n^{\circ}(\text{ocupação})^{\text{Monômero}}$$

$$\Delta E^2_{(n \rightarrow \sigma^*)} - \text{Unidades de kcal/mol}$$

Inicialmente foi analisado as populações dos orbitais ligantes e anti-ligantes da ligação C-H, a hiperconjugação mostra que a um decréscimo em ambas populações. De acordo com Grabowski, esta análise de efeito de deslocalização e transferência de carga provocaria um aumento da população eletrônica na ligação σ^* do doador de próton, enfraquecendo-a.

Desta forma haveria o efeito *red-shift* no espectro de infravermelho, evidentemente que para complexos do tipo n com fraca energia de hiperconjugação tanto houve decréscimo nos complexos com desvios

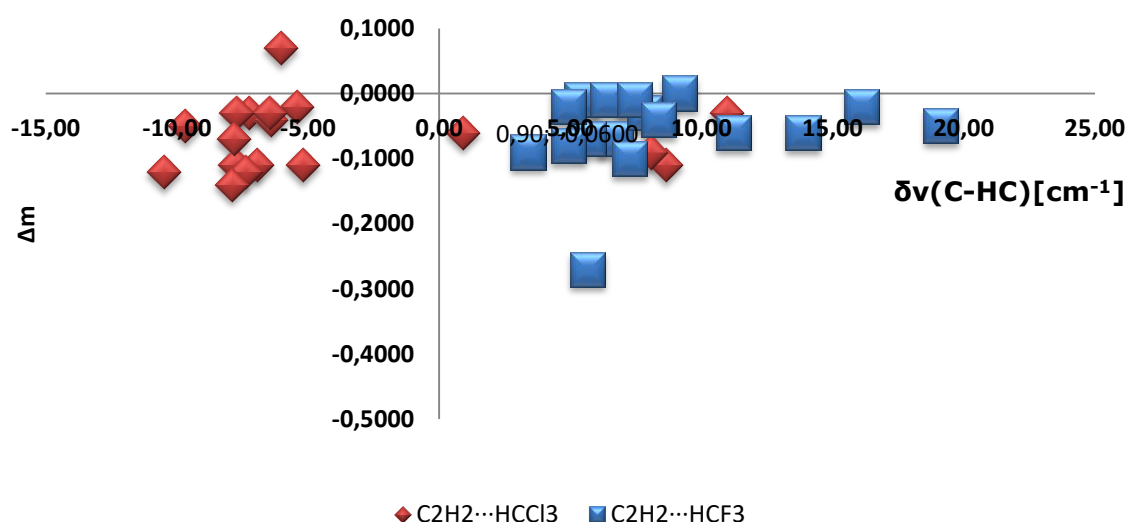
para vermelho, tanto aqueles com desvio para o azul, logo não foi observado o entendimento.

A regra de Bent estabelece que na formação do complexo, o carbono sofre uma rehibridização ou repolarização dos orbitais, o aumento no caráter "s" no orbital híbrido de carbono produz o efeito ligação C-H que indica o encurtamento da ligação, ou seja, desvios blue shift.

O expoente m na hibridização do carbono está apresentado nas tabelas 37 e 38, neste foi feita sua variação na formação do complexo. Os **valores positivos do Δm** indicam **maior percentual "p"** logo **menor caráter "s"**, nesta situação menor eletronegatividade implicando efeito de alongamento. Por outro lado, os **valores negativos do Δm** indicam **diminuição no peso de "p" e aumento no de "s"**.

Na figura 66 estão relacionados os valores do expoente dos orbitais híbridos sp^m com valores de desvios de frequência em vermelho (red shift) e azul (blue shift).

Figura 65. Gráfico da variação da hibridização do Carbono X_3C-H versus os valores de deslocamento da frequência de estiramento C-H.

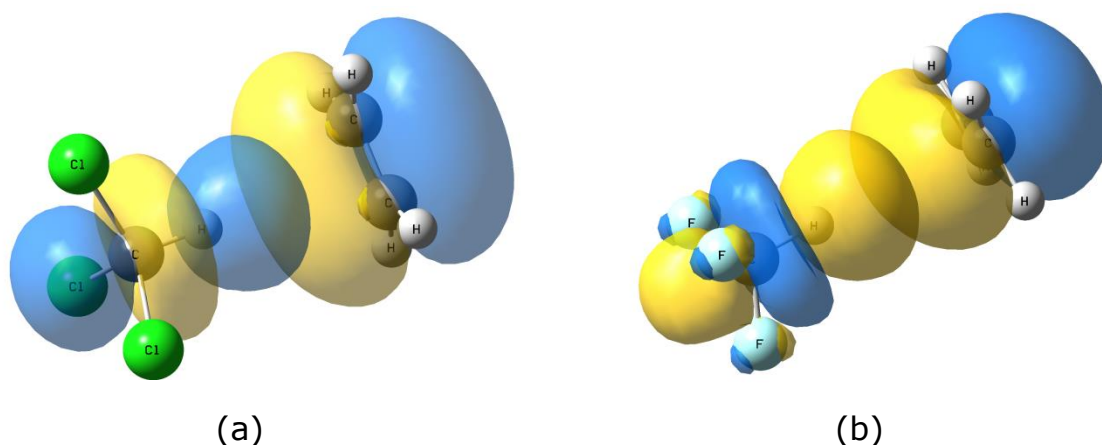


O gráfico mostra que para os complexos estudados, a regra de Bent ou rehibridização se mostra ineficaz, pois **ambos** sistemas evidenciam o aumento do caráter "s" mesmo com desvio espectrais bem distintos.

5.4.2 Os orbitais naturais de ligação ($X_3C-H \cdots C_2H_4$)

A figura 66 ilustra a interação dos orbitais participantes na interação hiperconjugativa dos complexos $Cl_3CH \cdots C_2H_4$ 64(a) e $F_3CH \cdots C_2H_4$ 64(b). Na obtenção dos orbitais foi feita a escolha pela formação das interações entre orbitais ocupados "i" com orbitais antiligantes desocupados "j".

Figura 66. Ilustração dos Orbitais Naturais de Ligação representando a interação doador –aceitador $nC-C \rightarrow \sigma^*C-H$ dos complexos $X_3CH \cdots C_2H_2$.



As tabelas 39 e 40 mostram as cargas NBO dos átomos de Carbono e Hidrogênio, tanto no complexo como nos monômeros, além disso foi calculado a diferença de cargas nestes entre estes átomos. Na última coluna se obtém a razão destas cargas líquidas na formação dos complexos.

Tabela 39. Valores das carga no átomo de hidrogênio e carbono no Cl_3CH , $q_{\text{H}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{H}}^{\text{Complexo}}$, $q_{\text{C}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{C}}^{\text{Complexo}}$ antes e após a formação dos complexos $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HCCl}_3$. Valores em unidades eletrônicas(e).

Método	$\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HCCl}_3$ (NBO)						
	q_{C}^{M}	q_{C}^{C}	q_{H}^{M}	q_{H}^{C}	Δq_{C}	Δq_{H}	$\Delta q(\text{C-H})^*$
B3LYP/6-311++(d,p)	-0,306	-0,315	0,206	0,223	-0,009	0,017	-0,026
B3LYP/6-311++(2d,2p)	-0,305	-0,309	0,207	0,224	-0,005	0,017	-0,022
B3LYP/6-311++(3d,3p)	-0,305	-0,308	0,203	0,218	-0,003	0,016	-0,019
B3LYP/6-311++(df,pd)	-0,308	-0,313	0,203	0,220	-0,005	0,017	-0,022
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	-0,311	-0,313	0,206	0,220	-0,002	0,015	-0,017
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,306	-0,309	0,202	0,218	-0,003	0,017	-0,020
B3LYP/cc-pvDZ	-0,277	-0,276	0,243	0,261	0,001	0,018	-0,017
B3LYP/cc-pvTZ	-0,216	-0,215	0,207	0,220	0,000	0,014	-0,014
B3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,320	-0,320	0,259	0,267	-0,001	0,008	-0,009
B3LYP/aug-cc-pvTZ	-0,266	-0,270	0,204	0,218	-0,004	0,015	-0,018
X3LYP/6-311++(d,p)	-0,307	-0,316	0,207	0,224	-0,009	0,018	-0,027
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,305	-0,309	0,203	0,220	-0,004	0,017	-0,021
X3LYP/cc-pvDZ	-0,282	-0,276	0,254	0,262	0,006	0,008	-0,002
X3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,320	-0,321	0,260	0,268	-0,001	0,008	-0,008
MP2/cc-pvDZ	-0,236	-0,208	0,188	0,254	0,028	0,066	-0,038
MP2/aug-cc-pvDZ	-0,246	-0,245	0,246	0,257	0,001	0,012	-0,011

* $\Delta q_{\text{C}} - \Delta q_{\text{H}}$

Tabela 40. Valores das carga no átomo de hidrogênio e carbono no Cl_3CH , $q_{\text{H}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{H}}^{\text{Complexo}}$, $q_{\text{C}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{C}}^{\text{Complexo}}$ antes e após a formação dos complexos $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HCCl}_3$. Valores em unidades eletrônicas(e).

Método	$\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HCCl}_3$ (NBO)						
	q_{C}^{M}	q_{C}^{C}	q_{H}^{M}	q_{H}^{C}	Δq_{C}	Δq_{H}	$\Delta q(\text{C-H})^*$
B3LYP/6-311++(d,p)	-0,306	-0,315	0,206	0,223	-0,016	-0,076	0,059
B3LYP/6-311++(2d,2p)	-0,305	-0,309	0,207	0,224	-0,020	0,016	-0,036
B3LYP/6-311++(3d,3p)	-0,305	-0,308	0,203	0,218	-0,020	0,014	-0,034
B3LYP/6-311++(df,pd)	-0,308	-0,313	0,203	0,220	-0,015	0,014	-0,029
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	-0,311	-0,313	0,206	0,220	-0,011	0,016	-0,026
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,306	-0,309	0,202	0,218	-0,019	0,011	-0,030
B3LYP/cc-pvDZ	-0,277	-0,276	0,243	0,261	-0,002	0,010	-0,011
B3LYP/cc-pvTZ	-0,216	-0,215	0,207	0,220	-0,007	0,013	-0,020
B3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,320	-0,320	0,259	0,267	-0,021	0,011	-0,032
B3LYP/aug-cc-pvTZ	-0,266	-0,270	0,204	0,218	-0,019	0,014	-0,033
X3LYP/6-311++(d,p)	-0,307	-0,316	0,207	0,224	-0,017	0,016	-0,033
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,305	-0,309	0,203	0,220	-0,021	0,014	-0,035
X3LYP/cc-pvDZ	-0,282	-0,276	0,254	0,262	0,001	0,007	-0,006
X3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,320	-0,321	0,260	0,268	-0,022	0,011	-0,033
MP2/cc-pvDZ	-0,236	-0,208	0,188	0,254	-0,001	0,009	-0,010
MP2/aug-cc-pvDZ	-0,246	-0,245	0,246	0,257	-0,025	0,017	-0,042

* $\Delta q_{\text{C}} - \Delta q_{\text{H}}$

Os valores de Δq são internos aos doadores HCF_3 e HCCl_3 mostram o quanto tem de carga envolvido na ligação através da expressão $\Delta q_{\text{C}} - \Delta q_{\text{H}}$. A tentativa de entender o fluxo de carga envolvida na ligação.

Os valores demonstrado corroboram com interação entre os orbitais mostrados na figura 66, as cargas NBO, considerando pouca mudança nas outras partes das moléculas dos doadores $\text{X}_3\text{C-H}$, mostra o recebimento da transferência de carga para a ligação C-H.

As tabelas 41 e 42 apresentam os a variação na população dos orbitais NBO $\sigma_{\text{C-H}}$ e $\sigma^*_{\text{C-H}}$ na formação dos complexos, reúne os dados sobre a rehibridização do Carbono dos doadores X_3CH e a Energia Hiperconjugativa de segunda ordem na matriz de Fock entre doador – aceitador $n_{\text{C-C}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-H}}$.

Tabela 41. Valores da ocupação nos orbitais naturais de ligação do tipo sigma ligante e antiligante na ligação C-H do doador de próton. Valores de hibridização do Carbono nos complexos e monômeros e sua variação. Energia de interação hiperconjugativa de segunda ordem.

Método	$\text{C}_2\text{H}_4 \cdots \text{HCCl}_3$ (NBO)					
	$\Delta n(\sigma)$	$\Delta n(\sigma^*)$	sp^m_{Mon}	sp^m_{Com}	Δm	$\Delta E^2_{(n \rightarrow \sigma^*)}$
B3LYP/6-311++(d,p)	-0,0003	-0,0019	2,2700	2,3400	0,0700	1,3700
B3LYP/6-311++(2d,2p)	-0,0007	0,0000	2,4300	2,3200	-0,1100	1,3600
B3LYP/6-311++(3d,3p)	-0,0012	0,0002	2,3700	2,3400	-0,0300	1,2800
B3LYP/6-311++(df,pd)	-0,0011	-0,0026	2,4700	2,3600	-0,1100	1,3100
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	-0,0002	-0,0014	2,4600	2,3600	-0,1000	1,3100
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,0012	-0,0015	2,3700	2,3600	-0,0100	1,2300
B3LYP/cc-pvDZ	-0,0003	-0,0020	2,2300	2,1000	-0,1300	1,6000
B3LYP/cc-pvTZ	0,0001	-0,0012	2,3100	2,2900	-0,0200	0,8000
B3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,0002	0,0031	2,2300	2,1200	-0,1100	2,3400
B3LYP/aug-cc-pvTZ	-0,0006	-0,0002	2,4500	2,3300	-0,1200	1,1400
X3LYP/6-311++(d,p)	-0,0001	0,0001	2,4600	2,3300	-0,1300	1,1500
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,0005	0,0002	2,4700	2,3300	-0,1400	1,5200
X3LYP/cc-pvDZ	0,0004	0,0012	2,2300	2,1000	-0,1300	1,9500
X3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,0002	0,0035	2,2400	2,1100	-0,1300	2,7500
MP2/cc-pvDZ	0,0067	0,0278	2,6200	2,2000	-0,4200	2,3400
MP2/aug-cc-pvDZ	-0,0002	0,0022	2,3400	2,2200	-0,1200	2,2200

$\Delta n(\sigma) = n^{\circ}(\text{ocupação})^{\text{Complexo}} - n^{\circ}(\text{ocupação})^{\text{Monômero}}$

$\Delta n(\sigma^*) = n^{\circ}(\text{ocupação})^{\text{Complexo}} - n^{\circ}(\text{ocupação})^{\text{Monômero}}$

$\Delta E^2_{(n \rightarrow \sigma^*)}$ – Unidades de kcal/mol

Tabela 42. Valores da ocupação nos orbitais naturais de ligação do tipo sigma ligante e antiligante na ligação C-H do doador de próton. Valores de hibridização do Carbono nos complexos e monômeros e sua variação. Energia de interação hiperconjugativa de segunda ordem.

Método	C ₂ H ₄ ...HCCl ₃ (NBO)					
	$\Delta n(\sigma)$	$\Delta n(\sigma^*)$	sp^m_{Mon}	sp^m_{Com}	Δm	$\Delta E^2_{(n \rightarrow \sigma^*)}$
B3LYP/6-311++(d,p)	0,0001	0,00353	2,46	2,19	-0,27	1,23
B3LYP/6-311++(2d,2p)	-0,00022	0,00117	2,27	2,19	-0,08	1,19
B3LYP/6-311++(3d,3p)	-0,00037	0,00094	2,26	2,2	-0,06	1,08
B3LYP/6-311++(df,pd)	-0,00108	0,00146	2,27	2,22	-0,05	1,15
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	-0,00060	0,00093	2,27	2,21	-0,06	1,15
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,00010	0,0011	2,28	2,22	-0,06	1,03
B3LYP/cc-pvDZ	0,00093	0,00149	2,12	2,06	-0,06	0,94
B3LYP/cc-pvTZ	0,00054	-0,00041	2,3	2,23	-0,07	0,78
B3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,00032	0,00237	2,19	2,19	0	1,73
B3LYP/aug-cc-pvTZ	-0,00037	0,00039	2,33	2,26	-0,07	0,84
X3LYP/6-311++(d,p)	0,00019	0,00165	2,26	2,19	-0,07	1,37
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,00031	0,00108	2,26	2,2	-0,06	1,21
X3LYP/cc-pvDZ	0,00128	0,00095	2,13	2,06	-0,07	1,08
X3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,00025	0,0026	2,19	2,12	-0,07	1,98
MP2/cc-pvDZ	-0,00130	-0,00695	2,19	2,13	-0,06	0,99
MP2/aug-cc-pvDZ	-0,00029	0,00224	2,21	2,13	-0,08	2,04

$\Delta n(\sigma) = n^{\circ}(\text{ocupação})^{\text{Complexo}} - n^{\circ}(\text{ocupação})^{\text{Monômero}}$
 $\Delta n(\sigma^*) = n^{\circ}(\text{ocupação})^{\text{Complexo}} - n^{\circ}(\text{ocupação})^{\text{Monômero}}$

$\Delta E^2_{(n \rightarrow \sigma^*)}$ – Unidades de kcal/mol

Nos complexos estudados de fraca energia de hiperconjugação, nas tabelas 41 e 42, tanto houve decréscimo nos complexos com desvios para vermelho, tanto aqueles com desvio para o azul, logo não foi observado o entendimento de Grabowski.

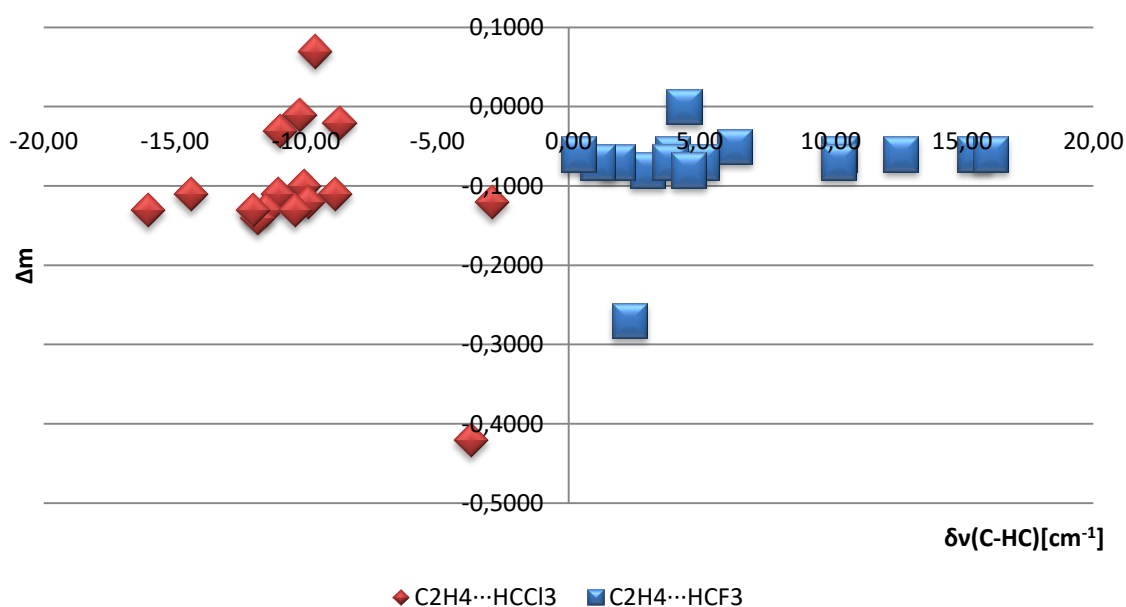
A regra de Bent estabelece que na formação do complexo, o carbono sofre uma rehibridização ou repolarização dos orbitais, o aumento no caráter “s” no orbital híbrido de carbono produz o efeito ligação C-H que indica o encurtamento da ligação, ou seja, desvios blue shift.

O expoente m na hibridização do carbono está apresentado nas tabelas 41 e 42, neste foi feito sua variação na formação do complexo. Os

valores positivos do Δm indicam **maior percentual "p"** logo **menor caráter "s"**, nesta situação menor eletronegatividade implicando efeito de alongamento. Por outro lado, os **valores negativos do Δm** indicam **diminuição no peso de "p" e aumento no de "s"**.

Na figura 67 estão relacionados os valores do expoente dos orbitais híbridos sp^m com valores de desvios de frequência em vermelho (red shift) e azul (blue shift).

Figura 67. Gráfico da variação da hibridização do Carbono X_3C-H versus os valores de deslocamento da frequência de estiramento C-H.

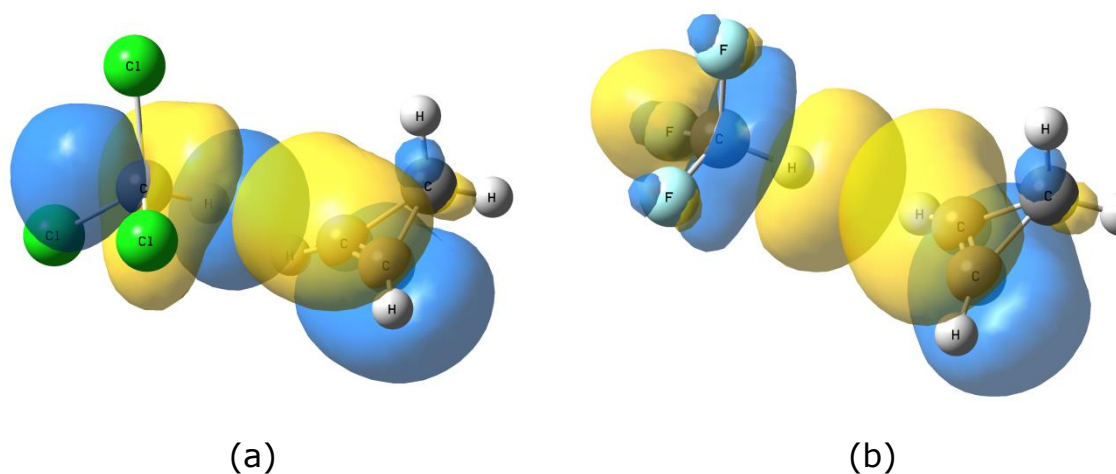


O gráfico mostra que para os complexos estudados, a regra de Bent ou rehibridização se mostra ineficaz, pois **ambos** sistemas evidenciam o aumento do caráter "s" mesmo com desvio espectrais bem distintos.

5.4.3 Os orbitais naturais de ligação ($X_3C-H \cdots C_3H_4$)

A figura 68 ilustra a interação dos orbitais participantes na interação hiperconjugativa dos complexos $Cl_3CH \cdots C_3H_4$ 68(a) e $F_3CH \cdots C_3H_4$ 68(b). Na obtenção dos orbitais foi feita a escolha pela formação das interações entre orbitais ocupados "i" com orbitais antiligantes desocupados "j".

Figura 68. Ilustração dos Orbitais Naturais de Ligação representando a interação doador –aceitador $nC-C \rightarrow \sigma^*C-H$ dos complexos $X_3CH \cdots C_3H_4$.



As tabelas 43 e 44 mostram as cargas NBO dos átomos de Carbono e Hidrogênio, tanto no complexo como nos monômeros, além disso foi calculado a diferença de cargas nestes entre estes átomos. Na última coluna se obtém a razão destas cargas líquidas na formação dos complexos.

Tabela 43. Valores das carga no átomo de hidrogênio e carbono no Cl_3CH , $q_{\text{H}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{H}}^{\text{Complexo}}$, $q_{\text{C}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{C}}^{\text{Complexo}}$ antes e após a formação dos complexos $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HCCl}_3$. Valores em unidades eletrônicas(e).

Método	$\text{C}_3\text{H}_4 \cdots \text{HCCl}_3$ (NBO)						
	q_{C}^{M}	q_{C}^{C}	q_{H}^{M}	q_{H}^{C}	Δq_{C}	Δq_{H}	$\Delta q(\text{C-H})^*$
B3LYP/6-311++(d,p)	-0,311	-0,315	0,206	0,219	-0,004	0,014	-0,017
B3LYP/6-311++(2d,2p)	-0,305	-0,309	0,207	0,220	-0,004	0,013	-0,017
B3LYP/6-311++(3d,3p)	-0,307	-0,307	0,202	0,215	-0,001	0,013	-0,014
B3LYP/6-311++(df,pd)	-0,304	-0,308	0,204	0,217	-0,004	0,013	-0,016
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	-0,306	-0,312	0,202	0,220	-0,006	0,018	-0,024
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,306	-0,308	0,202	0,214	-0,002	0,012	-0,015
B3LYP/cc-pvDZ	-0,277	-0,276	0,243	0,258	0,002	0,014	-0,013
B3LYP/cc-pvTZ	-0,225	-0,215	0,208	0,217	0,009	0,009	0,001
B3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,320	-0,319	0,252	0,264	0,000	0,012	-0,012
X3LYP/6-311++(d,p)	-0,311	-0,315	0,206	0,220	-0,005	0,014	-0,019
X3LYP/cc-pvDZ	-0,277	-0,275	0,244	0,258	0,002	0,014	-0,013
X3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,319	-0,316	0,253	0,275	0,003	0,022	-0,019
MP2/6-311++(d,p)	-0,236	-0,256	0,192	0,210	-0,020	0,019	-0,039
MP2/cc-pvDZ	-0,200	-0,207	0,229	0,249	-0,007	0,020	-0,027

* $\Delta q_{\text{C}} - \Delta q_{\text{H}}$

Tabela 44. Valores das carga no átomo de hidrogênio e carbono no Cl_3CH , $q_{\text{H}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{H}}^{\text{Complexo}}$, $q_{\text{C}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{C}}^{\text{Complexo}}$ antes e após a formação dos complexos $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HCCl}_3$. Valores em unidades eletrônicas(e).

Método	$\text{C}_3\text{H}_4 \cdots \text{HCF}_3$ (NBO)						
	q_{C}^{M}	q_{C}^{C}	q_{H}^{M}	q_{H}^{C}	Δq_{C}	Δq_{H}	$\Delta q(\text{C-H})^*$
B3LYP/6-311++(d,p)	0,939	0,925	0,115	0,127	-0,014	0,012	-0,026
B3LYP/6-311++(2d,2p)	0,957	0,939	0,112	0,124	-0,018	0,012	-0,030
B3LYP/6-311++(3d,3p)	0,960	0,942	0,110	0,120	-0,018	0,010	-0,028
B3LYP/6-311++(df,pd)	0,952	0,938	0,111	0,120	-0,013	0,009	-0,022
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	0,967	0,949	0,108	0,115	-0,018	0,007	-0,025
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	0,995	0,995	0,133	0,139	0,000	0,007	-0,007
B3LYP/cc-pvDZ	0,900	0,894	0,105	0,114	-0,006	0,009	-0,015
B3LYP/cc-pvTZ	0,987	0,964	0,141	0,152	-0,023	0,012	-0,034
B3LYP/aug-cc-pvDZ	0,987	0,894	0,141	0,114	-0,093	-0,027	-0,066
X3LYP/6-311++(d,p)	0,998	0,999	0,133	0,138	0,001	0,005	-0,004
X3LYP/cc-pvDZ	0,999	0,998	0,152	0,138	-0,001	-0,013	0,012
X3LYP/aug-cc-pvDZ	0,990	0,968	0,141	0,152	-0,022	0,011	-0,032
MP2/6-311++(d,p)	1,089	1,074	0,100	0,112	-0,014	0,012	-0,026
MP2/cc-pvDZ	1,175	1,175	0,122	0,127	0,000	0,005	-0,004

* $\Delta q_{\text{C}} - \Delta q_{\text{H}}$

Os valores de Δq são internos aos doadores HCF_3 e HCCl_3 mostram o quanto tem de carga envolvido na ligação através da expressão $\Delta q_{\text{C}} - \Delta q_{\text{H}}$. A tentativa de entender o fluxo de carga envolvida na ligação.

Os valores demonstrado corroboram com interação entre os orbitais mostrados na figura 66, as cargas NBO, considerando pouca mudança nas outras partes das moléculas dos doadores $\text{X}_3\text{C-H}$, mostra o recebimento da transferência de carga para a ligação C-H.

As tabelas 45 e 46 apresentam os a variação na população dos orbitais NBO $\sigma_{\text{C-H}}$ e $\sigma^*_{\text{C-H}}$ na formação dos complexos, reúne os dados sobre a rehibridização do Carbono dos doadores X_3CH e a Energia Hiperconjugativa de segunda ordem na matriz de Fock entre doador – aceitador $n_{\text{C-C}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-H}}$.

Tabela 45. Valores da ocupação nos orbitais naturais de ligação do tipo sigma ligante e antiligante na ligação C-H do doador de próton. Valores de hibridização do Carbono nos complexos e monômeros e sua variação. Energia de interação hiperconjugativa de segunda ordem.

Método	$\text{C}_3\text{H}_4 \cdots \text{HCCl}_3$ (NBO)					
	$\Delta n(\sigma)$	$\Delta n(\sigma^*)$	sp^m_{Mon}	sp^m_{Com}	Δm	$\Delta E^2_{(n \rightarrow \sigma^*)}$
B3LYP/6-311++(d,p)	-0,0003	-0,0019	2,2700	2,3400	0,0700	1,3700
B3LYP/6-311++(2d,2p)	-0,0007	0,0000	2,4300	2,3200	-0,1100	1,3600
B3LYP/6-311++(3d,3p)	-0,0012	0,0002	2,3700	2,3400	-0,0300	1,2800
B3LYP/6-311++(df,pd)	-0,0011	-0,0026	2,4700	2,3600	-0,1100	1,3100
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	-0,0002	-0,0014	2,4600	2,3600	-0,1000	1,3100
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,0012	-0,0015	2,3700	2,3600	-0,0100	1,2300
B3LYP/cc-pvDZ	-0,0003	-0,0020	2,2300	2,1000	-0,1300	1,6000
B3LYP/cc-pvTZ	0,0001	-0,0012	2,3100	2,2900	-0,0200	0,8000
B3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,0002	0,0031	2,2300	2,1200	-0,1100	2,3400
B3LYP/aug-cc-pvTZ	-0,0006	-0,0002	2,4500	2,3300	-0,1200	1,1400
X3LYP/6-311++(d,p)	-0,0001	0,0001	2,4600	2,3300	-0,1300	1,1500
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,0005	0,0002	2,4700	2,3300	-0,1400	1,5200
X3LYP/cc-pvDZ	0,0004	0,0012	2,2300	2,1000	-0,1300	1,9500
X3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,0002	0,0035	2,2400	2,1100	-0,1300	2,7500
MP2/cc-pvDZ	0,0067	0,0278	2,6200	2,2000	-0,4200	2,3400
MP2/aug-cc-pvDZ	-0,0002	0,0022	2,3400	2,2200	-0,1200	2,2200

$$\Delta n(\sigma) = n^{\circ}(\text{ocupação})^{\text{Complexo}} - n^{\circ}(\text{ocupação})^{\text{Monômero}}$$

$$\Delta n(\sigma^*) = n^{\circ}(\text{ocupação})^{\text{Complexo}} - n^{\circ}(\text{ocupação})^{\text{Monômero}}$$

$$\Delta E^2_{(n \rightarrow \sigma^*)} - \text{Unidades de kcal/mol}$$

Tabela 46. Valores da ocupação nos orbitais naturais de ligação do tipo sigma ligante e antiligante na ligação C-H do doador de próton. Valores de hibridização do Carbono nos complexos e monômeros e sua variação. Energia de interação hiperconjugativa de segunda ordem.

Método	$C_3H_4 \cdots HCF_3$ (NBO)					
	$\Delta n(\sigma)$	$\Delta n(\sigma^*)$	sp^m_{Mon}	sp^m_{Com}	Δm	$\Delta E^2_{(n \rightarrow \sigma^*)}$
B3LYP/6-311++(d,p)	0,00001	0,00057	2,27	2,20	-0,07	1,01
B3LYP/6-311++(2d,2p)	-0,00043	0,00102	2,26	2,21	-0,05	0,98
B3LYP/6-311++(3d,3p)	-0,00039	0,00019	2,27	2,21	-0,06	0,97
B3LYP/6-311++(df,pd)	0,00000	0,00147	2,28	2,23	-0,05	0,94
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	-0,00080	0,00079	2,27	2,22	-0,05	0,92
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,00034	0,00083	2,28	2,23	-0,05	0,90
B3LYP/cc-pvDZ	0,00080	0,00148	2,12	2,08	-0,04	0,95
B3LYP/cc-pvTZ	0,00031	0,00004	2,31	2,24	-0,07	0,55
B3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,00092	0,00094	2,21	2,13	-0,08	1,64
X3LYP/6-311++(d,p)	0,00017	0,00090	2,27	2,20	-0,07	1,13
X3LYP/cc-pvDZ	0,00096	0,00170	2,12	2,08	-0,04	1,08
X3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,00340	0,00119	2,21	2,14	-0,07	1,84
MP2/6-311++(d,p)	-0,00070	0,00090	2,31	2,25	-0,06	1,21
MP2/cc-pvDZ	0,00128	0,00071	2,18	2,13	-0,05	1,11

$$\Delta n(\sigma) = n^0(\text{ocupação})^{\text{Complexo}} - n^0(\text{ocupação})^{\text{Monômero}}$$

$$\Delta n(\sigma^*) = n^0(\text{ocupação})^{\text{Complexo}} - n^0(\text{ocupação})^{\text{Monômero}}$$

$$\Delta E^2_{(n \rightarrow \sigma^*)} - \text{Unidades de kcal/mol}$$

Nos complexos estudados de fraca energia de hiperconjugação, nas tabelas 45 e 46, tanto houve decréscimo nos complexos com desvios para vermelho, tanto aqueles com desvio para o azul, logo não foi observado o entendimento de Grabowski.

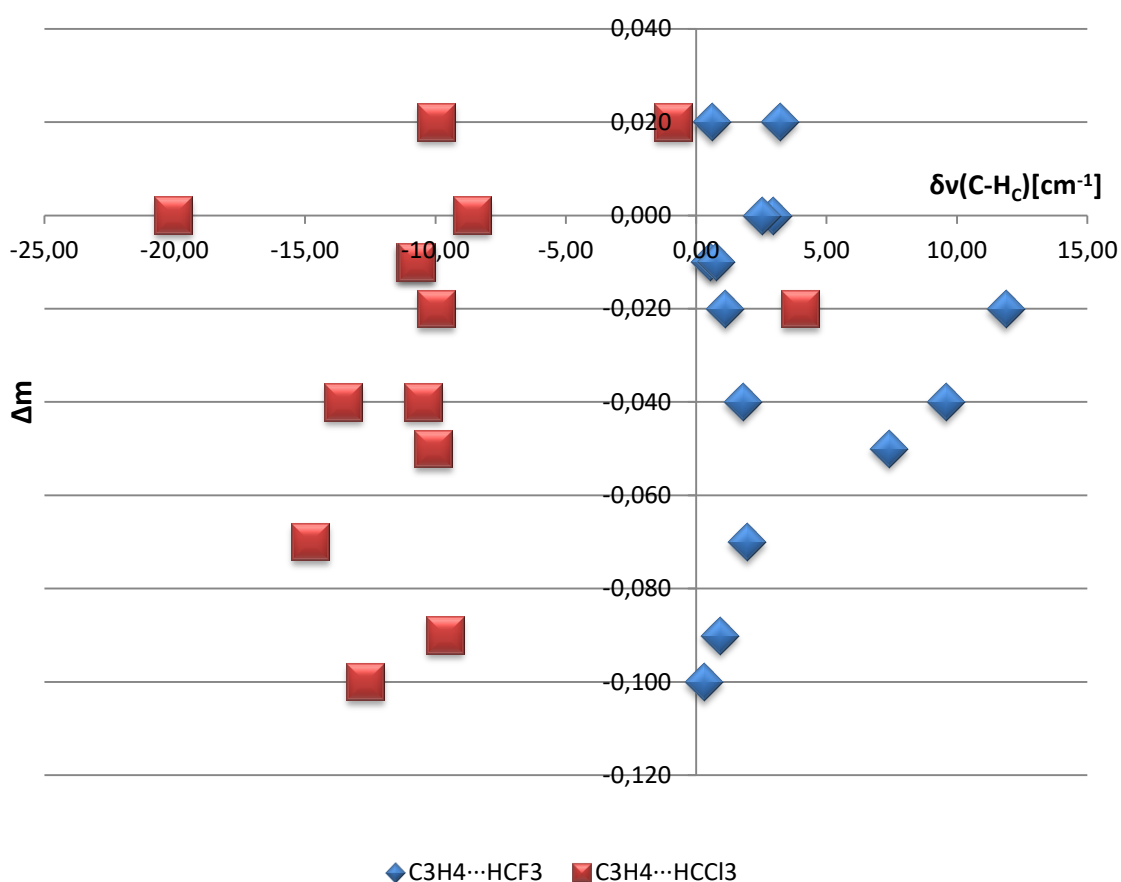
A regra de Bent estabelece que na formação do complexo, o carbono sofre uma rehibridização ou repolarização dos orbitais, o aumento no caráter "s" no orbital híbrido de carbono produz o efeito ligação C-H que indica o encurtamento da ligação, ou seja, desvios blue shift.

O expoente m na hibridização do carbono está apresentado nas tabelas 41 e 42, neste foi feito sua variação na formação do complexo. Os **valores positivos do Δm** indicam **maior percentual "p"** logo **menor caráter "s"**, nesta situação menor eletronegatividade implicando efeito

de alongamento. Por outro lado, os **valores negativos do Δm** indicam **diminuição no peso de "p" e aumento no de "s"**.

Na figura 69 estão relacionados os valores do expoente dos orbitais híbridos sp^m com valores de desvios de frequência em vermelho (red shift) e azul (blue shift).

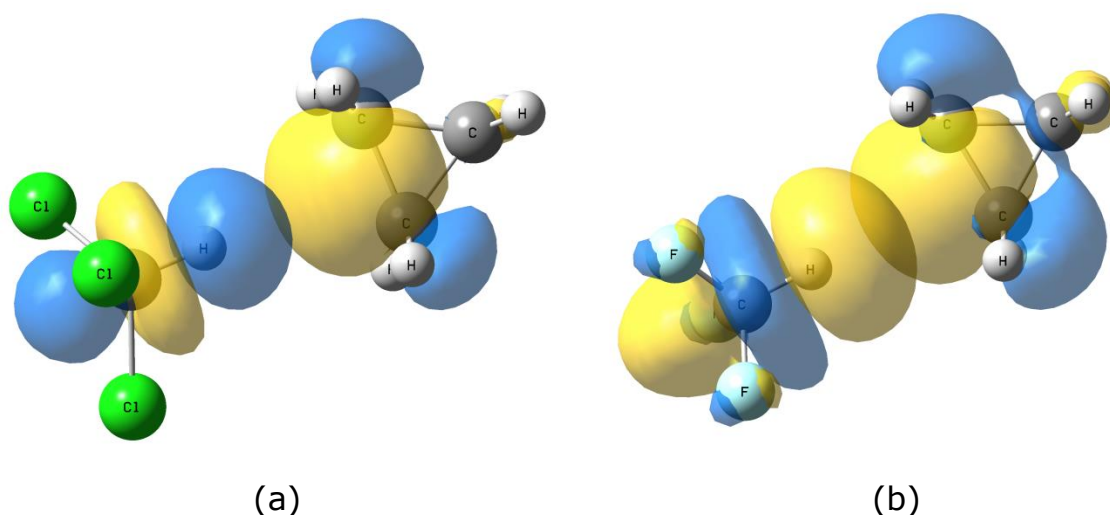
Figura 69. Gráfico da variação da hibridização do Carbono X_3C-H versus os valores de deslocamento da frequência de estiramento C-H.



5.4.4 Os orbitais naturais de ligação ($X_3C-H \cdots C_3H_6$)

A figura 70 ilustra a interação dos orbitais participantes na interação hiperconjugativa dos complexos $Cl_3CH \cdots C_3H_6$ 70(a) e $F_3CH \cdots C_3H_6$ 70 (b). Na obtenção dos orbitais foi feita a escolha pela formação das interações entre orbitais ocupados “i” com orbitais antiligantes desocupados “j”.

Figura 70. Ilustração dos Orbitais Naturais de Ligação representando a interação doador –aceitador $nC-C \rightarrow \sigma^*C-H$ dos complexos $X_3CH \cdots C_3H_6$.



As tabelas 47 e 48 mostram as cargas NBO dos átomos de Carbono e Hidrogênio, tanto no complexo como nos monômeros, além disso foi calculado a diferença de cargas nestes entre estes átomos. Na última coluna se obtém a razão destas cargas líquidas na formação dos complexos.

Tabela 47. Valores das carga no átomo de hidrogênio e carbono no Cl_3CH , $q_{\text{H}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{H}}^{\text{Complexo}}$, $q_{\text{C}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{C}}^{\text{Complexo}}$ antes e após a formação dos complexos $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HCCl}_3$. Valores em unidades eletrônicas(e).

Método	$\text{C}_3\text{H}_6 \cdots \text{HCCl}_3$ (NBO)						
	q_{C}^{M}	q_{C}^{C}	q_{H}^{M}	q_{H}^{C}	Δq_{C}	Δq_{H}	$\Delta q(\text{C-H})^*$
B3LYP/6-311++(d,p)	-0,306	-0,313	0,206	0,221	-0,007	0,015	-0,022
B3LYP/6-311++(2d,2p)	-0,311	-0,307	0,207	0,222	0,004	0,015	-0,011
B3LYP/6-311++(3d,3p)	-0,307	-0,305	0,202	0,217	0,002	0,015	-0,013
B3LYP/6-311++(df,pd)	-0,308	-0,311	0,219	0,203	-0,003	-0,016	0,012
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	-0,311	-0,311	0,206	0,222	0,000	0,016	-0,016
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,306	-0,306	0,202	0,217	0,000	0,015	-0,015
B3LYP/cc-pvDZ	-0,277	-0,273	0,243	0,257	0,005	0,014	-0,009
B3LYP/cc-pvTZ	-0,225	-0,214	0,208	0,218	0,011	0,010	0,001
B3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,320	-0,316	0,259	0,265	0,003	0,006	-0,002
B3LYP/aug-cc-pvTZ	-0,275	-0,268	0,205	0,217	0,007	0,013	-0,006
X3LYP/6-311++(d,p)	-0,307	-0,314	0,207	0,223	-0,007	0,016	-0,023
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,305	-0,306	0,202	0,218	-0,001	0,016	-0,017
X3LYP/cc-pvDZ	-0,277	-0,272	0,244	0,258	0,005	0,014	-0,009
X3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,319	-0,316	0,253	0,265	0,003	0,012	-0,009
MP2/6-311++(d,p)	-0,236	-0,253	0,192	0,212	-0,017	0,020	-0,037
MP2/cc-pvDZ	-0,200	-0,204	0,229	0,250	-0,004	0,021	-0,025

* $\Delta q_{\text{C}} - \Delta q_{\text{H}}$

Tabela 48. Valores das carga no átomo de hidrogênio e carbono no F_3CH , $q_{\text{H}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{H}}^{\text{Complexo}}$, $q_{\text{C}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{C}}^{\text{Complexo}}$ antes e após a formação dos complexos $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{HCCl}_3$. Valores em unidades eletrônicas(e).

Método	$\text{C}_3\text{H}_6 \cdots \text{HCF}_3$ (NBO)						
	q_{C}^{M}	q_{C}^{C}	q_{H}^{M}	q_{H}^{C}	Δq_{C}	Δq_{H}	$\Delta q(\text{C-H})^*$
B3LYP/6-311++(d,p)	0,923	0,115	0,132	0,824	-0,016	0,017	-0,03283
B3LYP/6-311++(2d,2p)	0,937	0,113	0,129	0,844	-0,019	0,016	-0,03526
B3LYP/6-311++(3d,3p)	0,941	0,110	0,125	0,849	-0,019	0,015	-0,03355
B3LYP/6-311++(df,pd)	0,936	0,109	0,125	0,842	-0,015	0,016	-0,03105
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	0,946	0,109	0,124	0,847	-0,010	0,015	-0,02558
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	0,948	0,108	0,120	0,859	-0,019	0,012	-0,03105
B3LYP/cc-pvDZ	0,997	0,133	0,140	0,863	0,002	0,007	-0,00528
B3LYP/cc-pvTZ	0,895	0,105	0,117	0,795	-0,005	0,011	-0,01663
B3LYP/aug-cc-pvDZ	0,965	0,141	0,156	0,846	-0,022	0,015	-0,03757
B3LYP/aug-cc-pvTZ	0,891	0,104	0,120	0,805	-0,018	0,016	-0,03334
X3LYP/6-311++(d,p)	0,925	0,116	0,133	0,826	-0,017	0,018	-0,03402
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	0,950	0,105	0,122	0,854	-0,009	0,016	-0,02583
X3LYP/cc-pvDZ	1,002	0,152	0,133	0,850	0,004	-0,019	0,02312
X3LYP/aug-cc-pvDZ	0,968	0,141	0,156	0,849	-0,022	0,015	-0,03706
MP2/6-311++(d,p)	1,074	0,100	0,116	0,989	-0,015	0,016	-0,03124
MP2/cc-pvDZ	1,177	0,122	0,126	1,053	0,002	0,005	-0,00222

* $\Delta q_{\text{C}} - \Delta q_{\text{H}}$

Os valores de Δq são internos aos doadores HCF_3 e HCCl_3 mostram o quanto tem de carga envolvido na ligação através da expressão $\Delta q_{\text{C}} - \Delta q_{\text{H}}$. A tentativa de entender o fluxo de carga envolvida na ligação.

Os valores demonstrado corroboram com interação entre os orbitais mostrados na figura 66, as cargas NBO, considerando pouca mudança nas outras partes das moléculas dos doadores X_3C-H , mostra o recebimento da transferência de carga para a ligação C-H.

As tabelas 49 e 50 apresentam os a variação na população dos orbitais NBO $\sigma C-H$ e $\sigma^* C-H$ na formação dos complexos, reúne os dados sobre a rehibridização do Carbono dos doadores X_3CH e a Energia Hiperconjugativa de segunda ordem na matriz de Fock entre doador – aceitador $nC-C \rightarrow \sigma^* C-H$.

Tabela 49. Valores da ocupação nos orbitais naturais de ligação do tipo sigma ligante e antiligante na ligação C-H do doador de próton. Valores de hibridização do Carbono nos complexos e monômeros e sua variação. Energia de interação hiperconjugativa de segunda ordem.

Método	$C_3H_6 \cdots HCl_3$ (NBO)					
	$\Delta n(\sigma)$	$\Delta n(\sigma^*)$	sp^m_{Mon}	sp^m_{Com}	Δm	$\Delta E^2_{(n \rightarrow \sigma^*)}$
B3LYP/6-311++(d,p)	-0,0003	-0,0026	2,46	2,34	-0,12	0,43
B3LYP/6-311++(2d,2p)	-0,0007	-0,0026	2,36	2,32	-0,04	0,40
B3LYP/6-311++(3d,3p)	-0,0015	-0,0062	2,46	2,35	-0,11	0,35
B3LYP/6-311++(df,pd)	-0,0016	-0,0040	2,27	2,36	0,09	0,40
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	-0,0008	-0,0026	2,46	2,35	-0,11	0,37
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,0016	-0,0040	2,48	2,37	-0,11	0,34
B3LYP/cc-pvDZ	0,0004	-0,0020	2,16	2,11	-0,05	0,42
B3LYP/cc-pvTZ	-0,0006	-0,0041	2,39	2,30	-0,09	0,15
B3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,0001	-0,0009	2,17	2,12	-0,05	0,52
B3LYP/aug-cc-pvTZ	-0,0009	-0,0024	2,45	2,34	-0,11	0,26
X3LYP/6-311++(d,p)	-0,0001	-0,0030	2,46	2,34	-0,12	0,51
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,0015	-0,0042	2,38	2,36	-0,02	0,41
X3LYP/cc-pvDZ	-0,0003	-0,0047	2,10	2,23	-0,13	0,54
X3LYP/aug-cc-pvDZ	0,0001	-0,0010	2,11	2,24	-0,13	0,67
MP2/6-311++(d,p)	0,0002	-0,0034	2,46	2,50	0,04	0,49
MP2/cc-pvDZ	0,0002	-0,1946	2,24	2,20	-0,04	0,78

Tabela 50. Valores da ocupação nos orbitais naturais de ligação do tipo sigma ligante e antiligante na ligação C-H do doador de próton. Valores de hibridização do Carbono nos complexos e monômeros e sua variação. Energia de interação hiperconjugativa de segunda ordem.

Método	$C_3H_6 \cdots HCF_3$ (NBO)					
	$\Delta n(\sigma)$	$\Delta n(\sigma^*)$	sp^m_{Mon}	sp^m_{Com}	Δm	$\Delta E^2_{(n \rightarrow \sigma^*)}$
B3LYP/6-311++(d,p)	-0,0002	-0,0021	2,2500	2,1800	-0,0700	0,3100
B3LYP/6-311++(2d,2p)	-0,0006	-0,0016	2,1900	2,1900	-0,0800	0,2800
B3LYP/6-311++(3d,3p)	-0,0009	-0,0019	2,2700	2,2000	-0,0700	0,2600
B3LYP/6-311++(df,pd)	-0,0006	-0,0016	2,2100	2,4700	-0,2600	0,0500
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	-0,0010	-0,0017	2,2700	2,2100	-0,0600	0,2700
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,0006	-0,0016	2,2800	2,2100	-0,0700	0,2500
B3LYP/cc-pvDZ	0,0011	-0,0011	2,1200	2,0700	-0,0500	0,2100
B3LYP/cc-pvTZ	-0,0006	-0,0013	2,3000	2,2500	-0,0500	0,0500
B3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,0009	-0,0021	2,1200	2,1900	-0,0700	0,4000
X3LYP/6-311++(d,p)	-0,0012	-0,0018	2,3400	2,2600	-0,0800	0,1000
X3LYP/cc-pvDZ	0,0000	-0,0021	2,2600	2,1800	-0,0800	0,3500
X3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,0011	-0,0020	2,2600	2,2100	-0,0500	0,2900
MP2/6-311++(d,p)	0,0013	-0,0032	2,0400	2,1300	-0,0900	0,2600
MP2/cc-pvDZ	-0,0007	-0,0020	2,1900	2,1200	-0,0700	0,4900

$$\Delta n(\sigma) = n^0(\text{ocupação})^{\text{Complexo}} - n^0(\text{ocupação})^{\text{Monômero}}$$

$$\Delta n(\sigma^*) = n^0(\text{ocupação})^{\text{Complexo}} - n^0(\text{ocupação})^{\text{Monômero}}$$

$$\Delta E^2_{(n \rightarrow \sigma^*)} - \text{Unidades de kcal/mol}$$

Nos complexos estudados de fraca energia de hiperconjugação, nas tabelas 49 e 50, tanto houve decréscimo nos complexos com desvios para vermelho, tanto aqueles com desvio para o azul, logo não foi observado o entendimento de Grabowski.

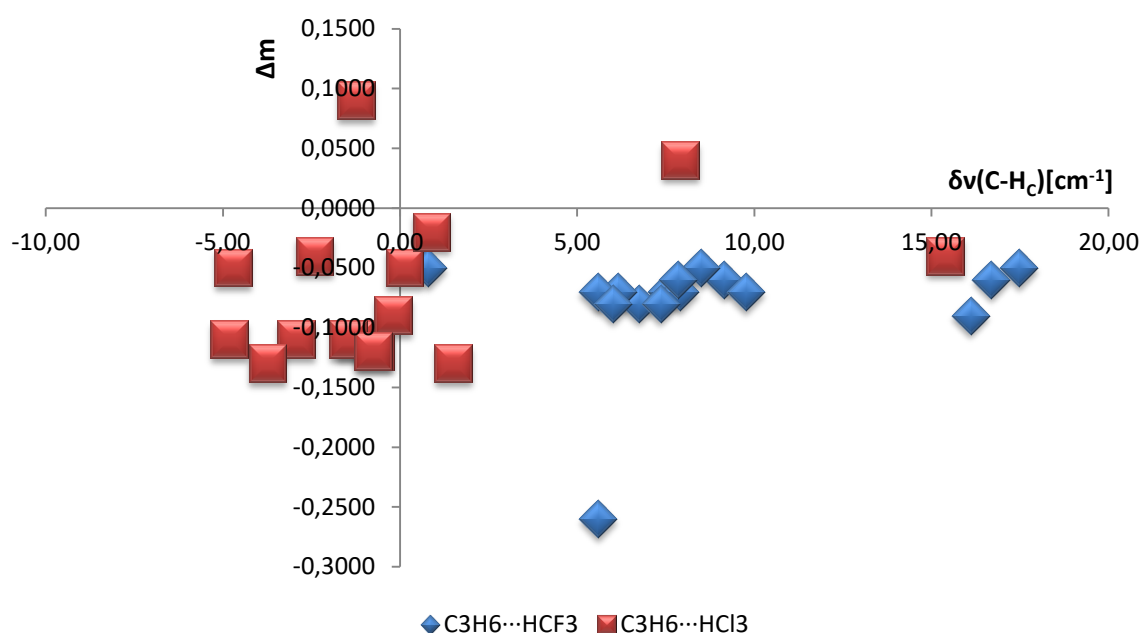
A regra de Bent estabelece que na formação do complexo, o carbono sofre uma rehibridização ou repolarização dos orbitais, o aumento no caráter "s" no orbital híbrido de carbono produz o efeito ligação C-H que indica o encurtamento da ligação, ou seja, desvios blue shift.

O expoente m na hibridização do carbono está apresentado nas tabelas 49 e 50, neste foi feito sua variação na formação do complexo. Os **valores positivos do Δm** indicam **maior percentual "p"** logo **menor caráter "s"**, nesta situação menor eletronegatividade implicando efeito

de alongamento. Por outro lado, os **valores negativos do Δm** indicam **diminuição no peso de "p" e aumento no de "s"**.

Na figura 71 estão relacionados os valores do expoente dos orbitais híbridos sp^m com valores de desvios de frequência em vermelho (red shift) e azul (blue shift).

Figura 71. Gráfico da variação da hibridização do Carbono X_3C-H versus os valores de deslocamento da frequência de estiramento C-H.

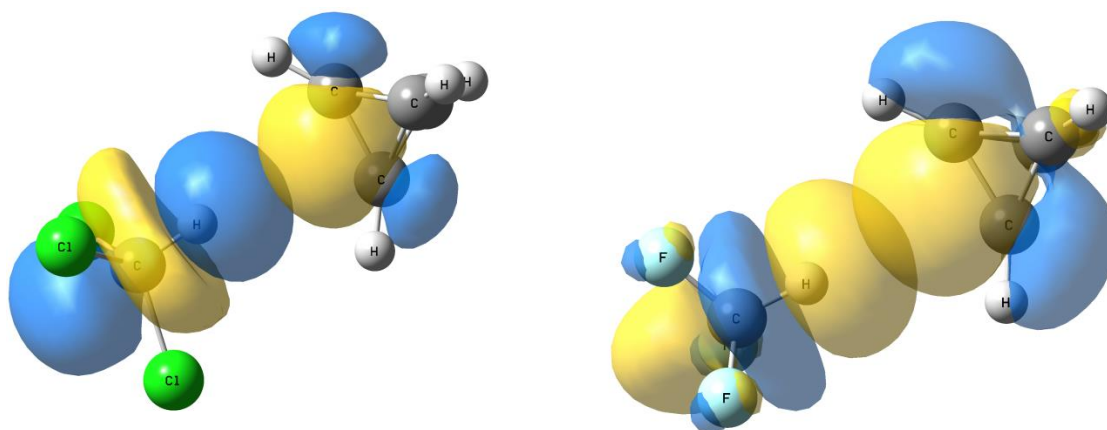


O gráfico mostra que para os complexos estudados, a regra de Bent ou rehibridização se mostra ineficaz, pois **ambos** sistemas evidenciam o aumento do caráter "s" mesmo com desvio espectrais bem distintos.

5.4.5 Os orbitais naturais de ligação ($X_3C-H \cdots C_4H_4$)

A figura 70 ilustra a interação dos orbitais participantes na interação hiperconjugativa dos complexos $Cl_3CH \cdots C_4H_4$ 72(a) e $F_3CH \cdots C_4H_4$ 73 (b). Na obtenção dos orbitais foi feita a escolha pela formação das interações entre orbitais ocupados "i" com orbitais antiligantes desocupados "j".

Figura 72. Ilustração dos Orbitais Naturais de Ligação representando a interação doador –aceitador $nC-C \rightarrow \sigma^*C-H$ dos complexos $X_3CH \cdots C_4H_4$.



As tabelas 51 e 52 mostram as cargas NBO dos átomos de Carbono e Hidrogênio, tanto no complexo como nos monômeros, além disso foi calculado a diferença de cargas nestes entre estes átomos. Na última coluna se obtém a razão destas cargas líquidas na formação dos complexos.

Tabela 51. Valores das carga no átomo de hidrogênio e carbono no Cl_3CH , $q_{\text{H}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{H}}^{\text{Complexo}}$, $q_{\text{C}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{C}}^{\text{Complexo}}$ antes e após a formação dos complexos $\text{C}_4\text{H}_4 \cdots \text{HCCl}_3$. Valores em unidades eletrônicas(e).

Método	$\text{C}_4\text{H}_4 \cdots \text{HCCl}_3$ (NBO)						
	q_{C}^{M}	q_{C}^{C}	q_{H}^{M}	q_{H}^{C}	Δq_{C}	Δq_{H}	$\Delta q(\text{C-H})^*$
B3LYP/6-311++(d,p)	-0,311	-0,316	0,206	0,219	-0,005	0,013	-0,018
B3LYP/6-311++(2d,2p)	-0,311	-0,309	0,207	0,220	0,002	0,013	-0,011
B3LYP/6-311++(df,pd)	-0,308	-0,309	0,203	0,217	-0,001	0,014	-0,015
B3LYP/cc-pvDZ	-0,277	-0,274	0,243	0,257	0,003	0,014	-0,011
B3LYP/cc-pvTZ	-0,225	-0,216	0,208	0,215	0,009	0,007	0,002
B3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,320	-0,319	0,252	0,263	0,001	0,011	-0,010
B3LYP/aug-cc-pvTZ	-0,275	-0,271	0,205	0,215	0,004	0,010	-0,006
X3LYP/6-311++(d,p)	-0,311	-0,316	0,206	0,220	-0,005	0,014	-0,019
X3LYP/cc-pvDZ	-0,277	-0,274	0,244	0,258	0,003	0,014	-0,011
MP2/6-311++(d,p)	-0,236	-0,250	0,192	0,207	-0,014	0,015	-0,029
MP2/cc-pvDZ	-0,199	-0,196	0,229	0,238	0,003	0,009	-0,006

* $\Delta q_{\text{C}} - \Delta q_{\text{H}}$

Tabela 52. Valores das carga no átomo de hidrogênio e carbono no Cl_3CH , $q_{\text{H}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{H}}^{\text{Complexo}}$, $q_{\text{C}}^{\text{Monômero}}$ e $q_{\text{C}}^{\text{Complexo}}$ antes e após a formação dos complexos $\text{C}_4\text{H}_4 \cdots \text{HCF}_3$. Valores em unidades eletrônicas(e).

Método	$\text{C}_4\text{H}_4 \cdots \text{HCF}_3$ (NBO)						
	q_{C}^{M}	q_{C}^{C}	q_{H}^{M}	q_{H}^{C}	Δq_{C}	Δq_{H}	$\Delta q(\text{C-H})^*$
B3LYP/6-311++(d,p)	0,939	0,923	0,115	0,127	-0,016	0,012	-0,028
B3LYP/6-311++(2d,2p)	0,956	0,939	0,113	0,120	-0,017	0,007	-0,024
B3LYP/6-311++(df,pd)	0,952	0,937	0,111	0,120	-0,015	0,009	-0,024
B3LYP/cc-pvDZ	0,995	0,996	0,133	0,139	0,001	0,006	-0,005
B3LYP/cc-pvTZ	0,900	0,894	0,105	0,112	-0,006	0,007	-0,013
B3LYP/aug-cc-pvDZ	0,987	0,965	0,141	0,153	-0,022	0,012	-0,034
B3LYP/aug-cc-pvTZ	0,909	0,891	0,105	0,113	-0,018	0,008	-0,026
X3LYP/6-311++(d,p)	0,941	0,925	0,116	0,128	-0,016	0,012	-0,028
X3LYP/cc-pvDZ	0,998	0,999	0,133	0,139	0,001	0,006	-0,005
MP2/6-311++(d,p)	1,089	1,076	0,100	0,112	-0,013	0,012	-0,025
MP2/cc-pvDZ	1,174	1,179	0,122	0,124	0,005	0,002	0,003

* $\Delta q_{\text{C}} - \Delta q_{\text{H}}$

Os valores de Δq são internos aos doadores HCF_3 e HCCl_3 mostram o quanto tem de carga envolvido na ligação através da expressão $\Delta q_{\text{C}} - \Delta q_{\text{H}}$. A tentativa de entender o fluxo de carga envolvida na ligação.

Os valores demonstrado corroboram com interação entre os orbitais mostrados na figura 66, as cargas NBO, considerando pouca mudança nas

outras partes das moléculas dos doadores X_3C-H , mostra o recebimento da transferência de carga para a ligação C-H.

As tabelas 53 e 54 apresentam os a variação na população dos orbitais NBO $\sigma C-H$ e $\sigma^* C-H$ na formação dos complexos, reúne os dados sobre a rehibridização do Carbono dos doadores X_3CH e a Energia Hiperconjugativa de segunda ordem na matriz de Fock entre doador – aceitador $nC-C \rightarrow \sigma^* C-H$.

Tabela 53. Valores da ocupação nos orbitais naturais de ligação do tipo sigma ligante e antiligante na ligação C-H do doador de próton. Valores de hibridização do Carbono nos complexos e monômeros e sua variação. Energia de interação hiperconjugativa de segunda ordem.

Método	$C_3H_6 \cdots HCCl_3$ (NBO)					
	$\Delta n(\sigma)$	$\Delta n(\sigma^*)$	sp^m_{Mon}	sp^m_{Com}	Δm	$\Delta E^2_{(n \rightarrow \sigma^*)}$
B3LYP/6-311++(d,p)	-0,0010	-0,0033	2,37	2,35	-0,02	0,5
B3LYP/6-311++(2d,2p)	-0,0013	-0,0034	2,36	2,33	-0,03	0,49
B3LYP/6-311++(df,pd)	-0,0010	-0,0031	2,38	2,37	-0,01	0,49
B3LYP/cc-pvDZ	-0,0004	-0,0025	2,16	2,11	-0,05	0,58
B3LYP/cc-pvTZ	-0,0006	-0,0023	2,31	2,3	-0,01	0,18
B3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,0008	-0,0011	2,17	2,12	-0,05	0,78
B3LYP/aug-cc-pvTZ	-0,0014	-0,0026	2,37	2,34	-0,03	0,38
X3LYP/6-311++(d,p)	-0,0008	-0,0032	2,37	2,35	-0,02	0,59
X3LYP/cc-pvDZ	0,0039	-0,0132	2,23	2,1	-0,13	0,66
MP2/6-311++(d,p)	-0,0004	-0,0044	2,46	2,48	0,02	0,15
MP2/cc-pvDZ	-0,0004	-0,0047	2,24	2,18	-0,06	0,24

$$\Delta n(\sigma) = n^o(\text{ocupação})^{\text{Complexo}} - n^o(\text{ocupação})^{\text{Monômero}}$$

$$\Delta n(\sigma^*) = n^o(\text{ocupação})^{\text{Complexo}} - n^o(\text{ocupação})^{\text{Monômero}}$$

$$\Delta E^2_{(n \rightarrow \sigma^*)} - \text{Unidades de kcal/mol}$$

Tabela 54. Valores da ocupação nos orbitais naturais de ligação do tipo sigma ligante e antiligante na ligação C-H do doador de próton. Valores de hibridização do Carbono nos complexos e monômeros e sua variação. Energia de interação hiperconjugativa de segunda ordem.

Método	C ₃ H ₆ ...HCCl ₃ (NBO)					
	$\Delta n(\sigma)$	$\Delta n(\sigma^*)$	sp^m_{Mon}	sp^m_{Com}	Δm	$\Delta E^2_{(n \rightarrow \sigma^*)}$
B3LYP/6-311++(d,p)	0,0000	0,00040	2,27	2,20	-0,07	0,39
B3LYP/6-311++(2d,2p)	0,0000	0,00070	2,27	2,20	-0,07	0,35
B3LYP/6-311++(df,pd)	0,0001	0,00140	2,28	2,22	-0,06	0,37
B3LYP/cc-pvDZ	0,0008	0,00130	2,12	2,07	-0,05	0,27
B3LYP/cc-pvTZ	0,0000	0,00130	2,31	2,26	-0,05	0,19
B3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,0009	0,00040	2,21	2,13	-0,08	0,59
B3LYP/aug-cc-pvTZ	-0,0004	0,00040	2,34	2,27	-0,07	0,21
X3LYP/6-311++(d,p)	0,0002	0,00065	2,27	2,19	-0,08	0,45
X3LYP/cc-pvDZ	0,0051	-0,01970	2,13	2,07	-0,06	0,32
MP2/6-311++(d,p)	0,0001	-0,00124	2,31	2,24	-0,07	0,11
MP2/cc-pvDZ	0,0010	-0,00078	2,18	2,12	-0,06	0,08

$$\Delta n(\sigma) = n^{\circ}(\text{ocupação})^{\text{Complexo}} - n^{\circ}(\text{ocupação})^{\text{Monômero}}$$

$$\Delta n(\sigma^*) = n^{\circ}(\text{ocupação})^{\text{Complexo}} - n^{\circ}(\text{ocupação})^{\text{Monômero}}$$

$$\Delta E^2_{(n \rightarrow \sigma^*)} - \text{Unidades de kcal/mol}$$

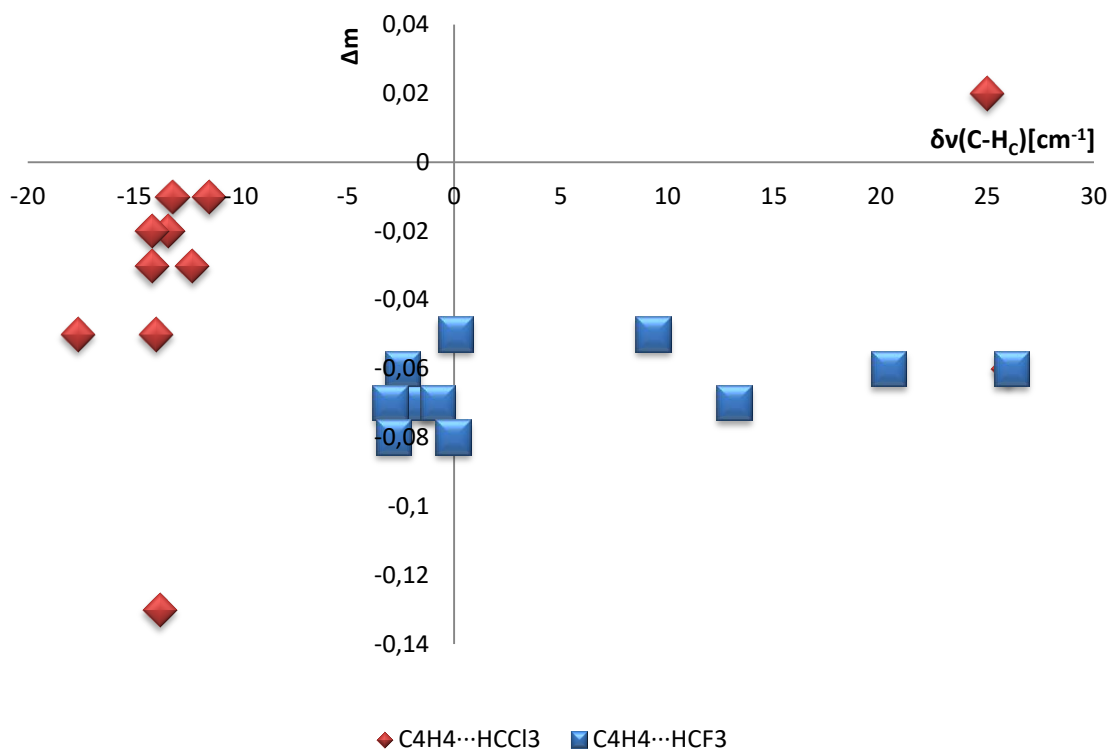
Nos complexos estudados de fraca energia de hiperconjugação, nas tabelas 53 e 54, tanto houve decréscimo nos complexos com desvios para vermelho, tanto aqueles com desvio para o azul, logo não foi observado o entendimento de Grabowski.

A regra de Bent estabelece que na formação do complexo, o carbono sofre uma rehibridização ou repolarização dos orbitais, o aumento no caráter "s" no orbital híbrido de carbono produz o efeito ligação C-H que indica o encurtamento da ligação, ou seja, desvios blue shift.

O expoente m na hibridização do carbono está apresentado nas tabelas 49 e 50, neste foi feito sua variação na formação do complexo. Os **valores positivos do Δm** indicam **maior percentual "p"** logo **menor caráter "s"**, nesta situação menor eletronegatividade implicando efeito de alongamento. Por outro lado, os **valores negativos do Δm** indicam **diminuição no peso de "p" e aumento no de "s"**.

Na figura 71 estão relacionados os valores do expoente dos orbitais híbridos sp^m com valores de desvios de frequência em vermelho (red shift) e azul (blue shift).

Figura 73. Gráfico da variação da hibridização do Carbono X_3C-H versus os valores de deslocamento da frequência de estiramento C-H.



5.5 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^[100].

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.

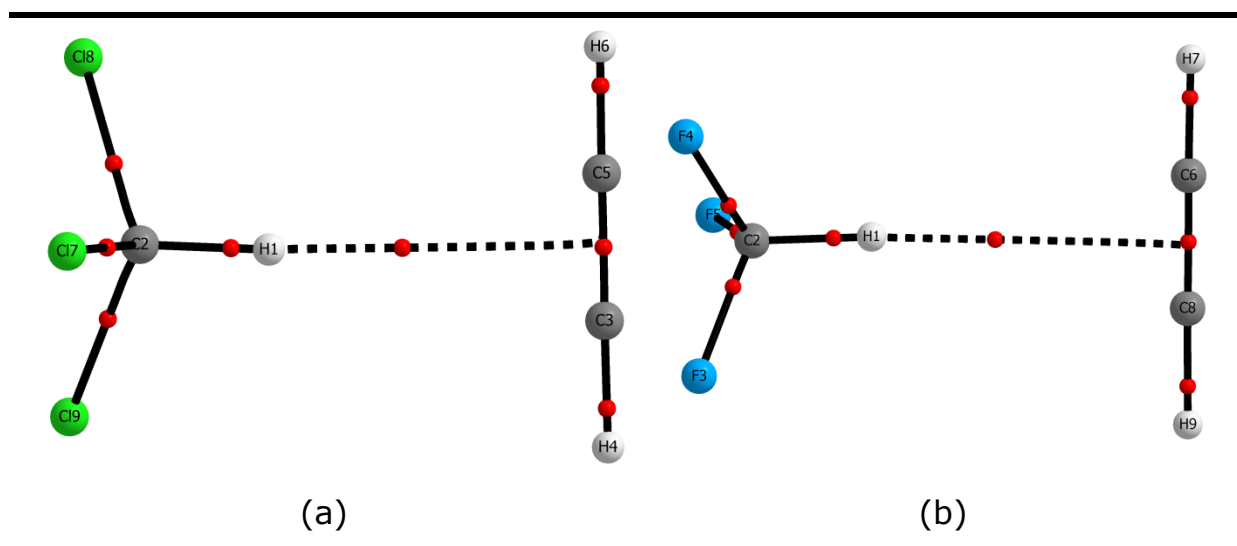
e quando:

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

5.5.1 Análise topológica dos complexos ($X_3C-H\cdots C_2H_2$)

Os complexos de hidrogênio são ilustrados na figura 74, em destaque os pontos críticos de ligação (esferas vermelhas), na formação da ligação de hidrogênio tem-se os atratores nucleares Carbono, Hidrogênio, além do ponto crítico da atribuído ao interação de camada fechada. Este ponto conecta os dois fragmentos do aduto.

Figura 74. Ilustração dos BCP's nos complexos de hidrogênio $Cl_3C-H\cdots C_2H_2$ na figura 74(a) e $F_3C-H\cdots C_2H_2$ figura 74(b) caracterizando a formação da ligação de hidrogênio intermolecular.



Na tabela 55 encontra-se as distâncias entre o núcleo atrator Carbono ao ponto crítico denominado $rC(CH_d)$, na coluna seguinte a distância do núcleo de Hidrogênio ao ponto crítico $rH(CH_d)$. Foi determinado e tabelado as distância entre o hidrogênio e o ponto crítico atribuído a ligação de hidrogênio simbolizado por $rH(H\cdots BCP)$ e na última coluna a distância do hidrogênio ao ponto crítico CC da ligação pi - $rH\cdots n$.

Tabela 55. Valores das distâncias entre os Pontos Críticos da Ligação (BCP's) núcleo atrator do átomo (NA). As unidades em Angstrom Å.

Método	$C_2H_2\cdots HCCl_3$				$C_2H_2\cdots HCF_3$			
	$rC(CH_d)$	$rH(CH_d)$	$rH(H\cdots BCP)$	$rH\cdots n$	$rC(CH_d)$	$rH(CH_d)$	$rH(H\cdots BCP)$	$rH\cdots n$
B3LYP/6-311++(d,p)	0,749	0,345	1,063	2,716	0,733	0,357	1,099	2,837
B3LYP/6-311++(2d,2p)	0,721	0,359	1,047	2,728	0,728	0,359	1,100	2,843
B3LYP/6-311++(3d,3p)	0,706	0,374	1,047	2,732	0,715	0,373	1,101	2,843
B3LYP/6-311++(df,pd)	0,727	0,356	1,059	2,742	0,733	0,357	1,117	2,865
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	0,721	0,360	1,053	2,740	0,729	0,360	1,109	2,863
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	0,709	0,372	1,054	2,743	0,718	0,371	1,110	2,860
B3LYP/cc-pvDZ	0,749	0,345	1,063	2,716	0,743	0,358	1,136	2,871
B3LYP/cc-pvTZ	0,724	0,357	1,045	2,729	0,729	0,360	1,112	2,871
B3LYP/aug-cc-pvDZ	0,742	0,349	1,068	2,728	0,746	0,350	1,118	2,835
B3LYP/aug-cc-pvTZ	0,724	0,357	1,041	2,725	0,732	0,357	1,098	2,844
X3LYP/6-311++(d,p)	0,727	0,356	1,024	2,678	0,733	0,356	1,078	2,792
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	0,706	0,374	1,024	2,679	0,715	0,372	1,079	2,794
X3LYP/cc-pvDZ	0,750	0,344	1,039	2,663	0,744	0,357	1,117	2,827
X3LYP/aug-cc-pvDZ	0,743	0,348	1,049	2,685	0,747	0,349	1,097	2,789
MP2/6-311++(d,p)	0,731	0,353	1,024	2,702	0,747	0,340	1,087	2,856
MP2/6-311++(3df,3pd)	0,716	0,366	0,988	2,726	0,719	0,366	1,044	2,754
MP2/cc-pvDZ	0,743	0,352	1,053	2,686	0,739	0,359	1,122	2,919
MP2/aug-cc-pvDZ	0,746	0,348	1,022	2,639	0,749	0,346	1,058	2,772

Os pontos críticos de ligação e suas distâncias são critérios importantes na caracterização. Os valores vão relacionar a distância entre um núcleo e um ponto específico determinado pelo gradiente da densidade eletrônica. Na determinação da distância a ligação tripla do C_2H_2 é bem compreendida por termos entre os carbonos um ponto

específico. Comparando as distâncias obtidas na QTAIM e as distâncias na geometria de equilíbrio observa-se boa concordância.

Na Tabela 56, pode-se observar que todos os valores de $\nabla^2\rho$ para as interações compartilhadas (C-H) são **negativas** e as densidades de carga nos pontos críticos estão na ordem de 10^{-1} ua., ou seja, são ligações covalentes típicas. Pode-se observar também que para os valores de densidade menores na ordem de 10^{-2} ua, o Laplaciano $\nabla^2\rho$ é **positivo**, caracterizando uma interação de camada fechada.

Tabela 56. Valores 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 $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HCX}_3$ Unidade de $\rho(\vec{r})$ em e/a_0^3 e de $\nabla^2\rho(\vec{r})$ em e/a_0^5 .

Método	$\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HCCl}_3$				$\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HCF}_3$			
	$\rho(\text{CH}_d)$	$\rho(\text{H}\cdots\text{n})$	$\nabla^2\rho(\text{CH}_d)$	$\nabla^2\rho(\text{H}\cdots\text{n})$	$\rho(\text{CH}_d)$	$\rho(\text{H}\cdots\text{n})$	$\nabla^2\rho(\text{CH}_d)$	$\nabla^2\rho(\text{H}\cdots\text{n})$
B3LYP/6-311++(d,p)	0,289	0,008	-1,200	0,0188	0,3033	0,0059	-1,1383	0,0145
B3LYP/6-311++(2d,2p)	0,308	0,007	-1,228	0,0188	0,3126	0,0058	-1,2742	0,0153
B3LYP/6-311++(3d,3p)	0,305	0,007	-1,143	0,0184	0,3097	0,0058	-1,1953	0,0149
B3LYP/6-311++(df,pd)	0,303	0,007	-1,168	0,0180	0,3073	0,0057	-1,2187	0,0144
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	0,309	0,007	-1,262	0,0194	0,3143	0,0056	-1,3225	0,0156
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	0,307	0,007	-1,200	0,0186	0,3125	0,0057	-1,2586	0,0151
B3LYP/cc-pvDZ	0,289	0,008	-1,200	0,0188	0,2948	0,0058	-1,2266	0,0144
B3LYP/cc-pvTZ	0,311	0,007	-1,313	0,0205	0,3162	0,0054	-1,3791	0,0162
B3LYP/aug-cc-pvDZ	0,292	0,007	-1,213	0,0185	0,2989	0,0059	-1,2798	0,0154
B3LYP/aug-cc-pvTZ	0,311	0,007	-1,316	0,0206	0,3159	0,0059	-1,3675	0,0165
X3LYP/6-311++(d,p)	0,298	0,008	-1,092	0,0200	0,3036	0,0064	-1,1427	0,0159
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	0,305	0,008	-1,148	0,0207	0,3100	0,0064	-1,2000	0,0165
X3LYP/cc-pvDZ	0,290	0,008	-1,205	0,0208	0,2950	0,0063	-1,2312	0,0156
X3LYP/aug-cc-pvDZ	0,292	0,008	-1,217	0,0202	0,2992	0,0064	-1,2842	0,0168
MP2/6-311++(d,p)	0,307	0,008	-1,204	0,0208	0,3189	0,0052	-1,3532	0,0154
MP2/6-311++(3df,3pd)	0,315	0,009	-1,299	0,0290	0,3270	0,0069	-1,4237	0,0200
MP2/cc-pvDZ	0,288	0,008	-1,178	0,0208	0,3086	0,0052	-1,3647	0,0136
MP2/aug-cc-pvDZ	0,300	0,009	-1,302	0,0251	0,3096	0,0066	-1,4023	0,0179

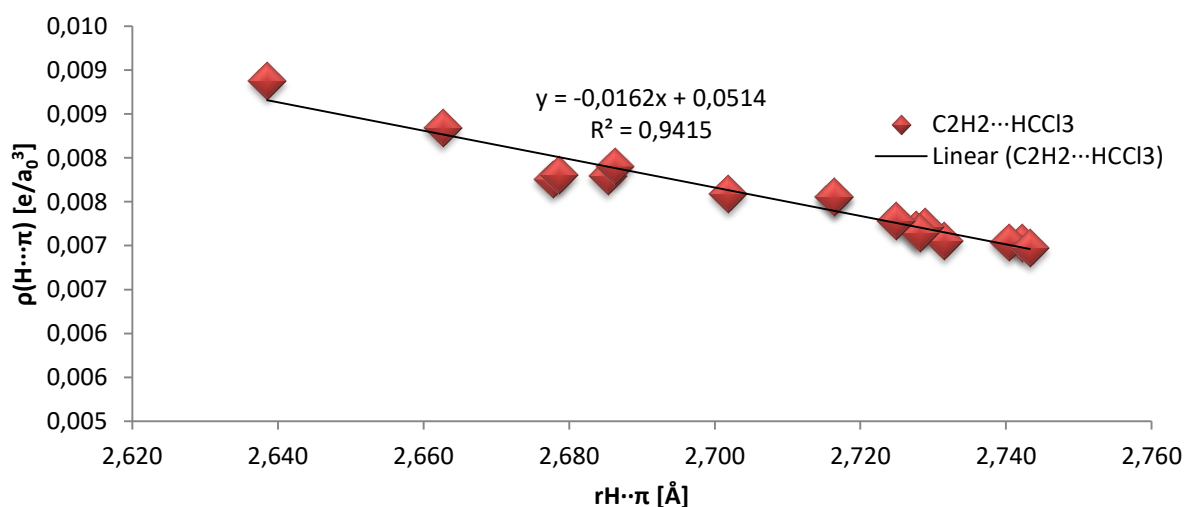
Existem alguns critérios topológicos que podem ser usados para caracterizar ligações hidrogênio. Os três primeiros são mostrados a seguir.

O primeiro critério é associado com a existência de um ponto crítico de ligação envolvendo o hidrogênio que interage na ligação hidrogênio e o heteroátomo ou região de alta densidade eletrônica. Os resultados mostram essa existência visualizada nas estruturas iniciais e quantificadas pelos valores na tabela 56.

O segundo critério é a magnitude da densidade deste ponto crítico (ρ_b). Foi proposta uma variação significativa para ρ_b entre 0,002 e 0,040 ua. O terceiro critério é a Laplaciana da densidade neste ponto crítico^[58], que deve variar entre -0,150 e 0,020 ua. Esses dois critérios estão conjugados entre si, a depleção da densidade eletrônica na região do ponto crítico mostra sua pequena densidade, evidentemente o Laplaciano capta pela sua segunda derivada com valor negativo. A densidade e o Laplaciano do ponto crítico para os complexos em estudo são caracterizados por interação de camada fechada.

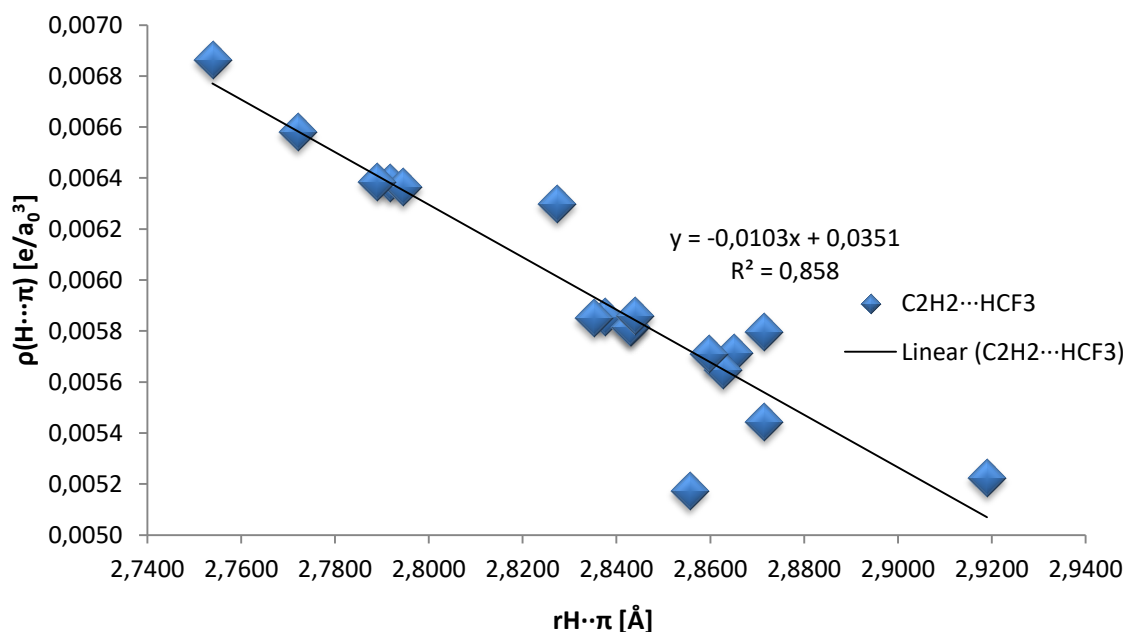
O gráfico abaixo relaciona a densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(H\cdots\pi)$ com a distância do próton para o centro da ligação $C\equiv C$.

Figura 75. Gráfico da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(H\cdots\pi)$ versus a Distância do Núcleo Atrator do Hidrogênio ao Ponto Crítico de Ligação $\pi - r_{H\cdots\pi}$.



O valor de R^2 mostra e demonstra que a densidade no ponto crítico é formada pela aproximação dos fragmentos, evidencia-se que as o vale no grafo de densidade é mais raso ou profundo a depender do distanciamento entre doador e aceitador.

Figura 76. Gráfico da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(H\cdots\pi)$ versus a Distância do Núcleo Atrator do Hidrogênio ao Ponto Crítico de Ligação $\pi - r_{H\cdots\pi}$.



De modo análogo os valores para o complexo **C₂H₂...HCF₃** mantém as mesmas características e linearidade pronunciada para as duas grandezas estudadas.

As figuras 77,78,79 e 80 ilustram os mapas de contorno e relevo da densidade eletrônica nos complexos estudados a partir da QTAIM. É perceptível o detalhamento dos pontos críticos, além compreender a delimitação de cada fragmento, bem como a nítida divisão da interação de camada fechada.

As figuras 77 e 79 respectivamente destacam o ponto crítico da ligação de hidrogênio enquanto as outras figuras 78 e 80 determinam os vales (ligações químicas) e morros que são os núcleos atômicos.

Figura 77. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HCCl}_3$, ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se a densidade nos Atratores Nucleares-NA.

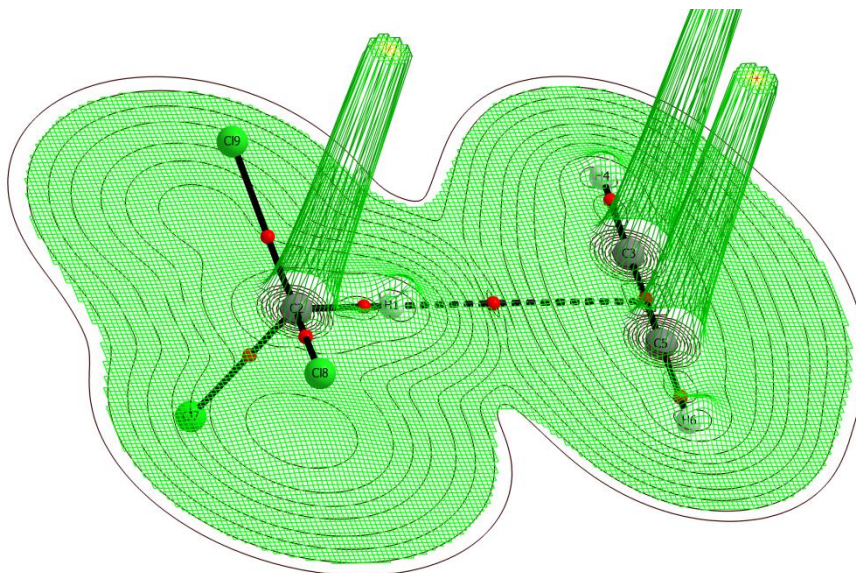


Figura 78. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HCCl}_3$, ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se os locais de máxima concentração de densidade e de depleção eletrônica.

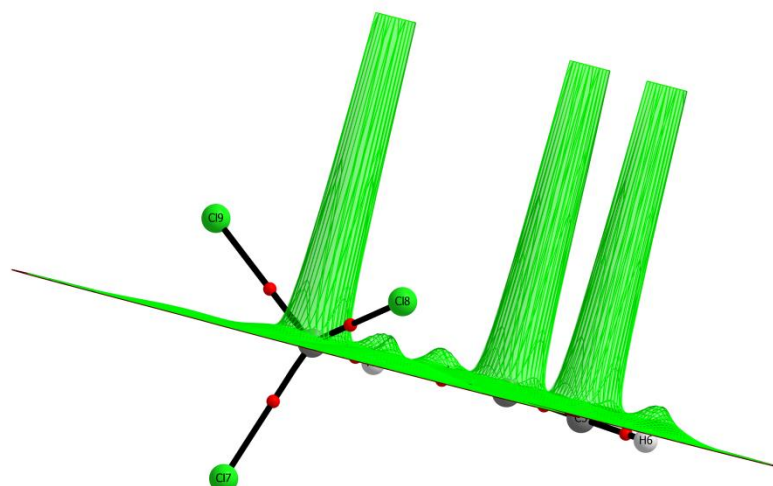


Figura 79. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HCF}_3$, ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se a densidade nos Atratores Nucleares-NA.

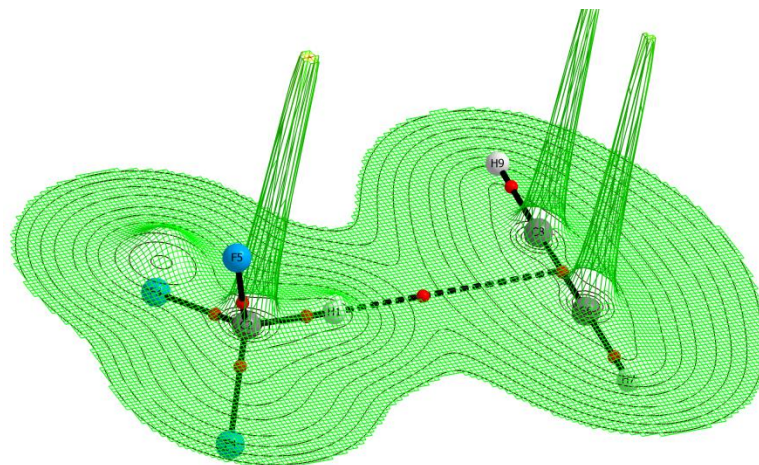
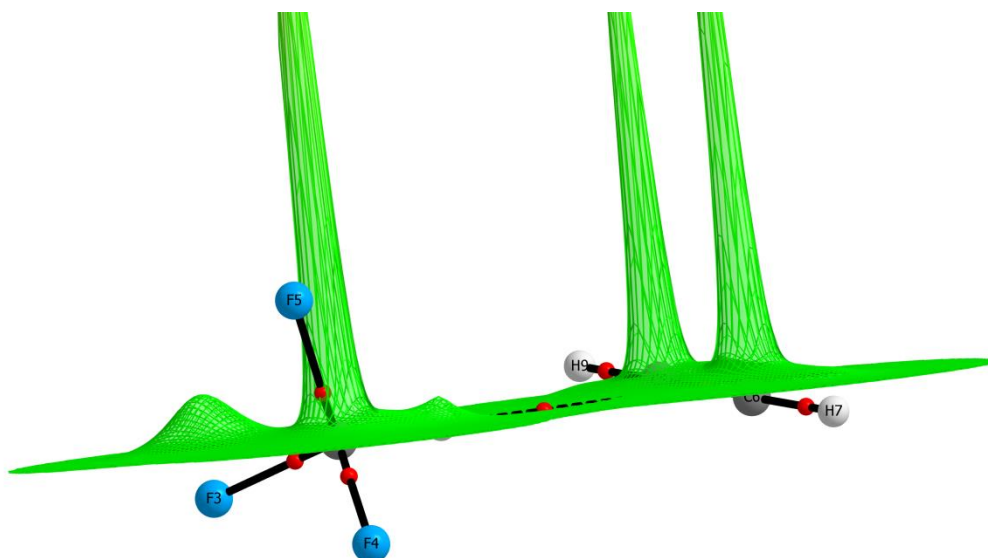


Figura 80. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HCF}_3$, ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se os locais de máxima concentração de densidade e de depleção eletrônica.



As tabelas 57 e 58 apresentam os valores de energia eletrônica atômica e Momento atômico de dipolo, esses dados obtidos fundamentam o quarto critério QTAIM que requer o átomo de hidrogênio seja

desestabilizado no complexo envolvendo a ligação hidrogênio. De acordo com este critério, a energia do hidrogênio que interage na ligação hidrogênio deve ser maior do que a energia do mesmo hidrogênio na molécula isolada, ou seja, $\Delta E(H) > 0$ ^[58].

Bader sugeriu e desenvolvendo a QTAIM fez particionamentos, que descrição do comportamento molécula em um campo elétrico externo devem ter em conta a auto momento elétrico de átomos como fragmentos da função de densidade eletrônica. Assim, por exemplo, o momento dipolar de uma molécula é feita dos momentos dipolares intrínsecos de todos os átomos e o termo responsáveis pelo aparecimento do momento de dipolo no resultado da transferência de carga^[57, 181, 182].

Tabela 57. Valores da Energia eletrônica atômica E_a para o hidrogênio e do momento dipolo atômico do carbono, $M_1(\Omega)$ nos complexos de hidrogênio $C_2H_2 \cdots HCCl_3$ Unidade de E_a e $M_1(\Omega)$ em u.a. .

Método	$C_2H_2 \cdots HCCl_3$					
	$E_a(H)C$	$E_a(H)M$	$\Delta E_a(H)$	$M_1(\Omega)^C$	$M_1(\Omega)^M$	$\Delta M_1(\Omega)$
B3LYP/6-311++(d,p)	-0,5765	-0,5862	0,0097	0,2115	0,1782	0,0333
B3LYP/6-311++(2d,2p)	-0,5864	-0,5959	0,0094	0,2302	0,1960	0,0342
B3LYP/6-311++(3d,3p)	-0,6012	-0,6099	0,0087	0,2191	0,1859	0,0332
B3LYP/6-311++(df,pd)	-0,5767	-0,5866	0,0099	0,2041	0,1713	0,0328
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	-0,5877	-0,5973	0,0096	0,2208	0,1846	0,0361
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,5989	-0,6084	0,0095	0,2121	0,1798	0,0323
B3LYP/cc-pvDZ	-0,5487	-0,5638	0,0151	0,2044	0,1679	0,0366
B3LYP/cc-pvTZ	-0,5823	-0,5938	0,0115	-	-	0,0000
B3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,5591	-0,5711	0,0119	0,2219	0,1883	0,0337
B3LYP/aug-cc-pvTZ	-0,5823	-0,5920	0,0098	-	-	0,0000
X3LYP/6-311++(d,p)	-0,5750	-0,5850	0,0100	0,2111	0,1772	0,0340
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,5999	-0,6088	0,0089	0,2171	0,1850	0,0321
X3LYP/cc-pvDZ	-0,5468	-0,5625	0,0157	0,2052	0,1665	0,0388
X3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,5572	-0,5696	0,0124	0,2225	0,1870	0,0356
MP2/6-311++(d,p)	-0,5729	-0,5853	0,0124	0,2113	0,1794	0,0319
MP2/6-311++(3df,3pd)	-0,5834	-0,6129	0,0295	0,1269	0,1956	-0,0688
MP2/cc-pvDZ	-0,5688	-0,5792	0,0104	0,1816	0,1752	0,0064
MP2/aug-cc-pvDZ	-0,5608	-0,5772	0,0164	0,1820	0,1965	-0,0145

Tabela 58. Valores da Energia eletrônica atômica E_a para o hidrogênio e do momento dipolo atômico do carbono, $M_1(\Omega)$ nos complexos de hidrogênio $C_2H_2 \cdots HCF_3$ Unidade de E_a e $M_1(\Omega)$ em u.a. .

Método	$C_2H_2 \cdots HCF_3$					
	$E_a(H)C$	$E_a(H)M$	$\Delta E_a(H)$	$M_1(\Omega)^C$	$M_1(\Omega)^M$	$\Delta M_1(\Omega)$
B3LYP/6-311++(d,p)	-0,5829	-0,5908	0,0078	0,0255	0,0503	-0,0248
B3LYP/6-311++(2d,2p)	-0,5963	-0,6036	0,0073	0,0179	0,0431	-0,0253
B3LYP/6-311++(3d,3p)	-0,6067	-0,6137	0,0070	0,0053	0,0298	-0,0245
B3LYP/6-311++(df,pd)	-0,5859	-0,5938	0,0079	0,0449	0,0683	-0,0233
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	-0,5967	-0,5885	0,0082	0,0315	0,0577	-0,0262
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,6066	-0,6141	0,0075	0,0267	0,0513	-0,0246
B3LYP/cc-pvDZ	-0,5774	-0,5875	0,0101	0,0369	0,0435	-0,0066
B3LYP/cc-pvTZ	-0,6008	-0,6070	0,0062	0,0223	0,0623	-0,0400
B3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,5679	-0,5771	0,0092	0,0102	0,0291	-0,0189
B3LYP/aug-cc-pvTZ	-0,6107	-0,6005	0,0102	-	-	-
X3LYP/6-311++(d,p)	-0,5815	-0,5897	0,0082	0,0248	0,0505	-0,0258
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,6055	-0,6131	0,0077	0,0054	0,0312	-0,0258
X3LYP/cc-pvDZ	-0,5757	-0,5867	0,0110	0,0383	0,0663	-0,0280
X3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,5663	-0,5759	0,0097	0,0108	0,0383	-0,0275
MP2/6-311++(d,p)	-0,5838	-0,5938	0,0100	0,0135	0,0672	-0,0537
MP2/6-311++(3df,3pd)	-0,6108	-0,6211	0,0103	0,0138	0,0458	-0,0320
MP2/cc-pvDZ	-0,5914	-0,6049	0,0134	0,0145	0,0518	-0,0373
MP2/aug-cc-pvDZ	-0,5691	-0,5846	0,0155	0,0152	0,0292	-0,0139

Os valores da variação de Energia Eletrônica do átomo de Hidrogênio caracterizam a sua estabilização na formação do complexo. Todos os métodos e bases apontam neste sentido para os dois complexos.

Ao analisar os valores de momento dipolo atômico do Carbono, mostra um fato interessante, os valores da variação tem tendências contrárias nos complexos $C_2H_2 \cdots HCl_3$ e $C_2H_2 \cdots HCF_3$. A possibilidade aceita por Bushmarinov e colaboradores é que o aumento no volume na bacia atômica produza incremento em $M_1(\Omega)$ do Carbono no HCl_3 e de forma diametralmente oposta para HCF_3 .

As figuras 81 e 82 demonstram a relação da energia eletrônica como o ponto crítico da ligação de hidrogênio.

Figura 81. Gráfico da energia eletrônica atômica, ΔE_a , versus a da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(H\cdots\pi)$.

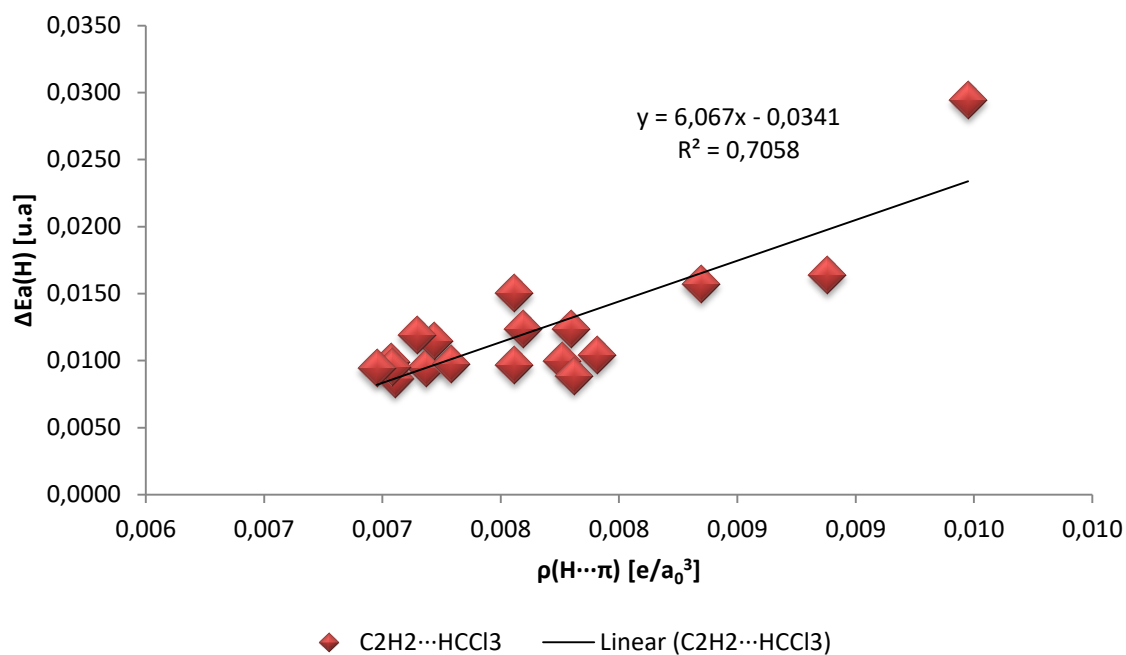
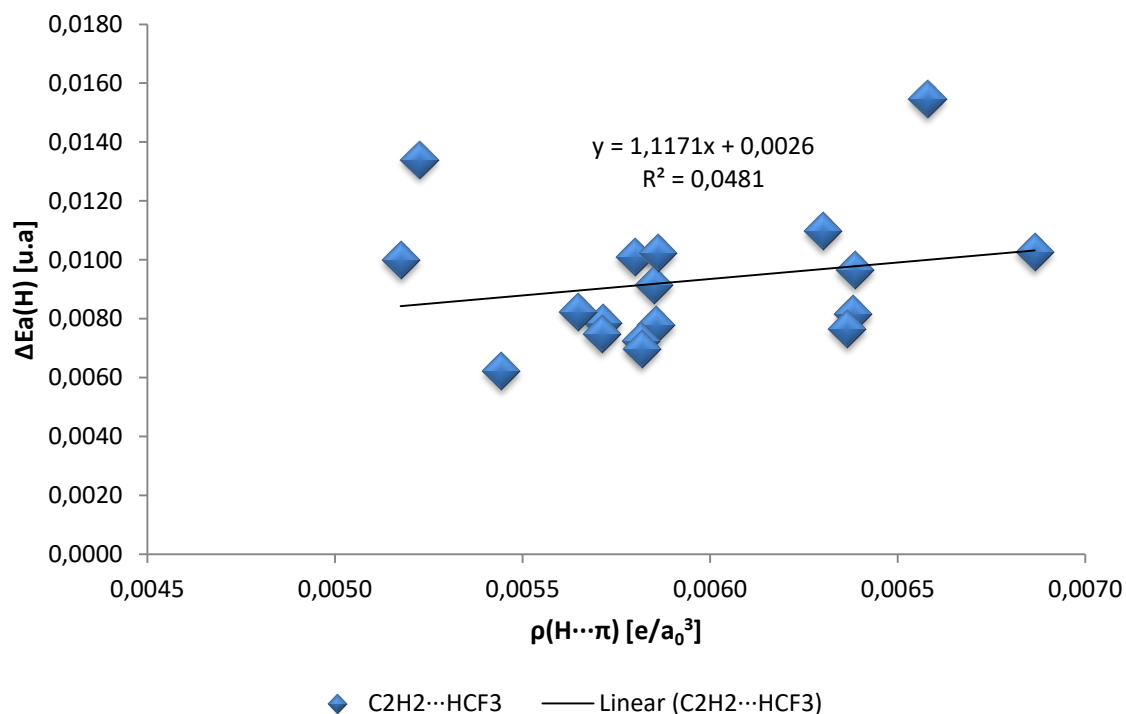


Figura 82. Gráfico da energia eletrônica atômica, ΔE_a , versus a da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(H\cdots\pi)$.



A análise dos valores de R^2 mostram boa linearidade com complexos com doador Cl_3CH e pouca correlação para o doador Fluorfórmio.

As figuras 83 e 84 ilustram as mudanças nos volumes através do compartilhamento das regiões de densidade eletrônica dos fragmentos, nas figuras 83 (a) e 83 (b) observa a dispersão da densidade eletrônica na região do hidrogênio, mostrando os átomos nas moléculas. Analogamente tem-se as figuras 84(a) e 84(b) como antes e depois da formação do complexo.

Figura 83. Superfície da partição da densidade eletrônica particionada na molécula do **Cl₃CH (a)** e no Complexo de hidrogênio **C₂H₂...HCCl₃ (b)**.

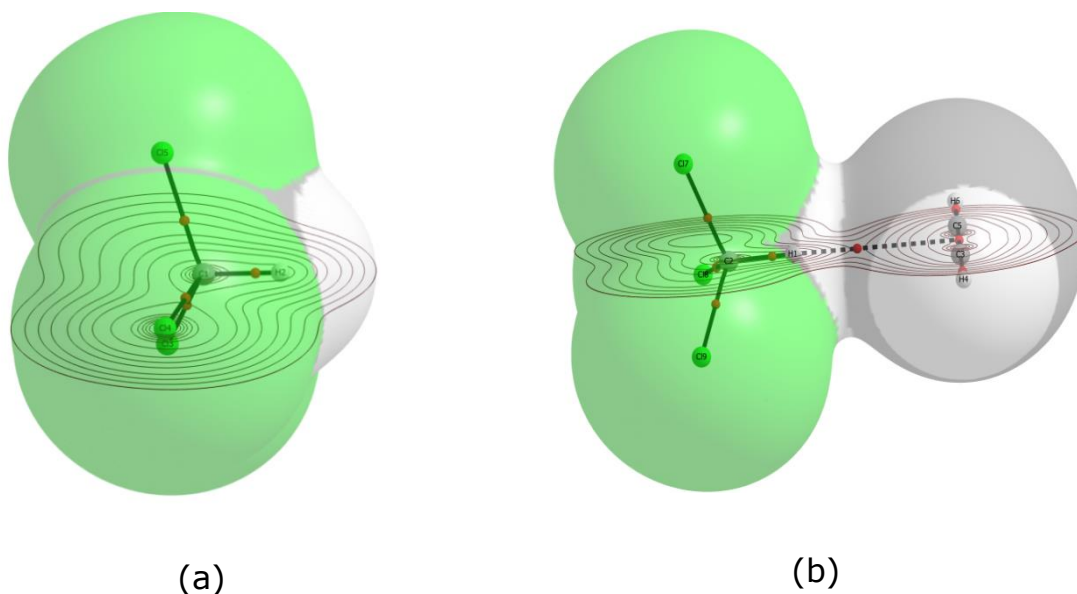
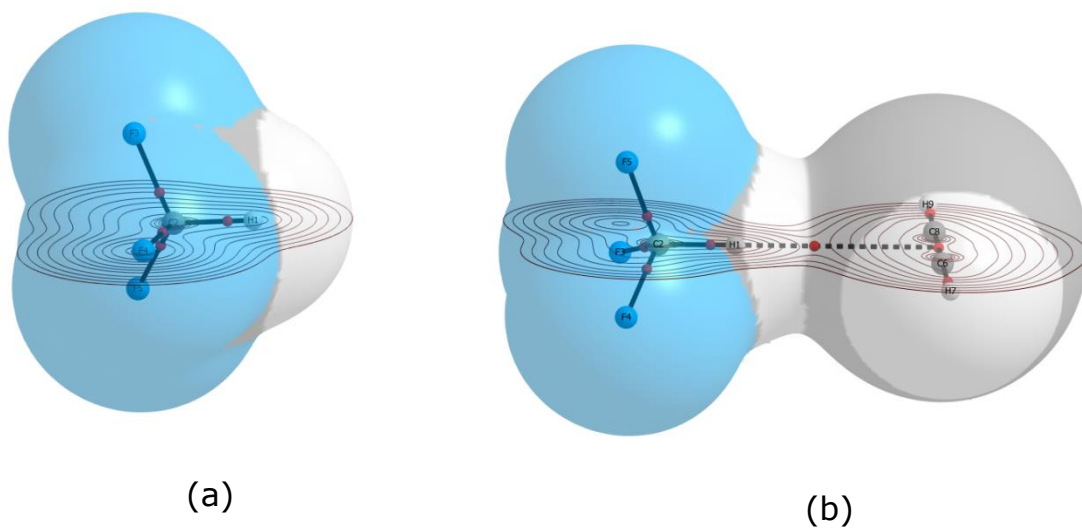


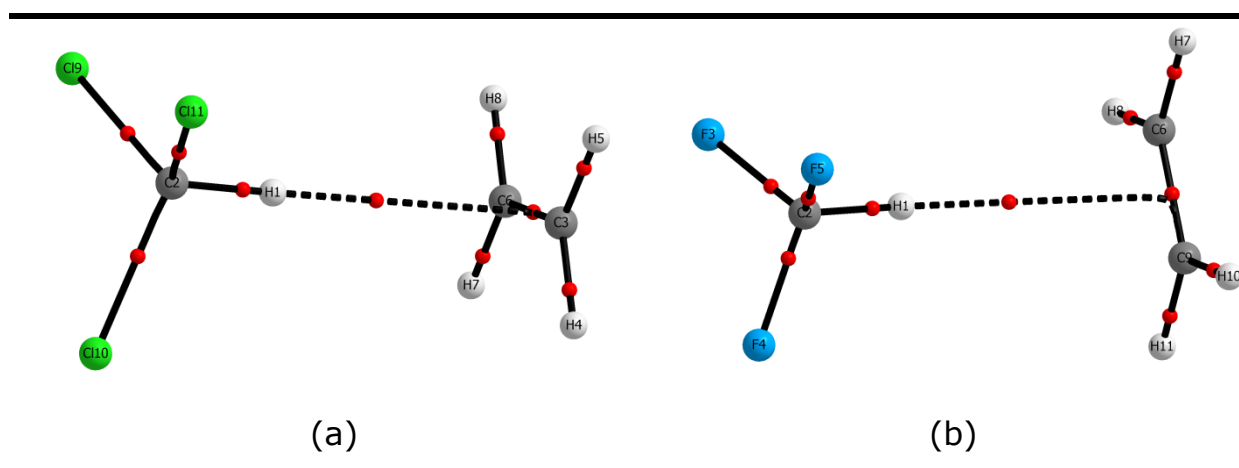
Figura 84. Superfície da partição da densidade eletrônica particionada na molécula do **F₃CH (a)** e no Complexo de hidrogênio **C₂H₂...HCF₃ (b)**.



5.5.2 Análise topológica dos complexos ($X_3C-H\cdots C_2H_4$)

Os complexos de hidrogênio são ilustrados na figura 85, em destaque os pontos críticos de ligação (esferas vermelhas), na formação da ligação de hidrogênio tem-se os atratores nucleares Carbono, Hidrogênio, além do ponto crítico da atribuído ao interação de camada fechada. Este ponto conecta os dois fragmentos do aduto.

Figura 85. Ilustração dos BCP's nos complexos de hidrogênio do tipo $X_3C-H\cdots C_2H_4$ caracterizando a formação da ligação de hidrogênio intermolecular.



Na tabela 59 encontra-se as distâncias entre o núcleo atrator Carbono ao ponto crítico denominado $rC(CH_d)$, na coluna seguinte a distância do núcleo de Hidrogênio ao ponto crítico $rH(CH_d)$. Foi determinado e tabelado as distância entre o hidrogênio e o ponto crítico atribuído a ligação de hidrogênio simbolizado por $rH(H\cdots BCP)$ e na última coluna a distância do hidrogênio ao ponto crítico CC da ligação pi - $rH(H\cdots n)$.

Tabela 59. Valores das distâncias entre os Pontos Críticos da Ligação (BCP's) núcleo atrator do átomo (NA). As unidades em Angstrom Å.

Método	C ₂ H ₄ ...HCCl ₃				C ₂ H ₄ ...HCF ₃			
	rC(CHd)	rH(CHd)	rH(H...BCP)	rH...n	rC(CHd)	rH(CHd)	rH(H...BCP)	rH...n
B3LYP/6-311++(d,p)	0,727	0,357	1,069	2,784	0,733	0,357	1,123	2,903
B3LYP/6-311++(2d,2p)	0,722	0,359	1,069	2,784	0,728	0,359	1,126	2,913
B3LYP/6-311++(3d,3p)	0,706	0,374	1,067	2,786	0,715	0,373	1,125	2,913
B3LYP/6-311++(df,pd)	0,727	0,356	1,082	2,801	0,734	0,357	1,139	2,930
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	0,721	0,360	1,076	2,801	0,729	0,360	1,131	2,929
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	0,710	0,372	1,075	2,799	0,729	0,360	1,131	2,929
B3LYP/cc-pvDZ	0,749	0,346	1,094	2,776	0,718	0,371	1,134	2,929
B3LYP/cc-pvTZ	0,724	0,357	1,071	2,789	0,743	0,358	1,156	2,938
B3LYP/aug-cc-pvDZ	0,742	0,349	1,086	2,785	0,729	0,360	1,140	2,946
B3LYP/aug-cc-pvTZ	0,724	0,357	1,065	2,780	0,746	0,351	1,138	2,905
X3LYP/6-311++(d,p)	0,727	0,356	1,043	2,723	0,733	0,356	1,103	2,856
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	0,707	0,373	1,041	2,724	0,715	0,372	1,104	2,864
X3LYP/cc-pvDZ	0,750	0,344	1,062	2,723	0,743	0,357	1,138	2,893
MP2/cc-pvDZ	0,749	0,348	1,022	2,698	0,739	0,359	1,128	2,961
MP2/aug-cc-pvDZ	0,747	0,347	1,037	2,680	0,750	0,346	1,062	2,808

Os pontos críticos de ligação e suas distâncias são critérios importantes na caracterização. Os valores vão relacionar a distância entre um núcleo e um ponto específico determinado pelo gradiente da densidade eletrônica. Na determinação da distância a ligação dupla do C₂H₄ é bem compreendida por termos entre os carbonos um ponto específico. Comparando as distâncias obtidas na QTAIM e as distâncias na geometria de equilíbrio observa-se boa concordância.

Na Tabela 60, pode-se observar que todos os valores de $\nabla^2\rho$ para as interações compartilhadas (C-H) são **negativas** e as densidades de carga nos pontos críticos estão na ordem de 10^{-1} ua., ou seja, são ligações covalentes típicas. Pode-se observar também que para os valores de densidade menores na ordem de 10^{-2} ua, o Laplaciano $\nabla^2\rho$ é **positivo**, caracterizando uma interação de camada fechada.

Tabela 60. Valores 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 $\text{C}_2\text{H}_4\cdots\text{HCX}_3$. Unidade de $\rho(\vec{r})$ em e/a_0^3 e de $\nabla^2\rho(\vec{r})$ em e/a_0^5 .

Método	$\text{C}_2\text{H}_4\cdots\text{HCCl}_3$				$\text{C}_2\text{H}_4\cdots\text{HCF}_3$			
	$\rho(\text{CH}_d)$	$\rho(\text{H}\cdots\text{n})$	$\nabla^2\rho(\text{CH}_d)$	$\nabla^2\rho(\text{H}\cdots\text{n})$	$\rho(\text{CH}_d)$	$\rho(\text{H}\cdots\text{n})$	$\nabla^2\rho(\text{CH}_d)$	$\nabla^2\rho(\text{H}\cdots\text{n})$
B3LYP/6-311++(d,p)	0,298	0,007	-1,086	0,015	0,303	0,006	-1,137	0,012
B3LYP/6-311++(2d,2p)	0,308	0,007	-1,227	0,016	0,312	0,005	-1,273	0,013
B3LYP/6-311++(3d,3p)	0,305	0,007	-1,141	0,016	0,310	0,005	-1,194	0,012
B3LYP/6-311++(df,pd)	0,303	0,007	-1,167	0,015	0,307	0,005	-1,218	0,012
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	0,309	0,007	-1,261	0,016	0,314	0,005	-1,321	0,013
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	0,307	0,007	-1,200	0,016	0,314	0,005	-1,321	0,013
B3LYP/cc-pvDZ	0,289	0,007	-1,198	0,016	0,312	0,005	-1,258	0,013
B3LYP/cc-pvTZ	0,311	0,007	-1,311	0,017	0,295	0,005	-1,225	0,012
B3LYP/aug-cc-pvDZ	0,292	0,007	-1,211	0,016	0,316	0,005	-1,378	0,013
B3LYP/aug-cc-pvTZ	0,311	0,007	-1,314	0,017	0,299	0,005	-1,278	0,013
X3LYP/6-311++(d,p)	0,298	0,007	-1,090	0,017	0,303	0,006	-1,141	0,013
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	0,305	0,008	-1,146	0,018	0,310	0,006	-1,199	0,014
X3LYP/cc-pvDZ	0,289	0,008	-1,202	0,017	0,295	0,006	-1,229	0,013
MP2/cc-pvDZ	0,298	0,008	-1,293	0,018	0,308	0,005	-1,364	0,012
MP2/aug-cc-pvDZ	0,299	0,009	-1,300	0,022	0,310	0,007	-1,402	0,016

Existem alguns critérios topológicos que podem ser usados para caracterizar ligações hidrogênio. Os três primeiros são mostrados a seguir.

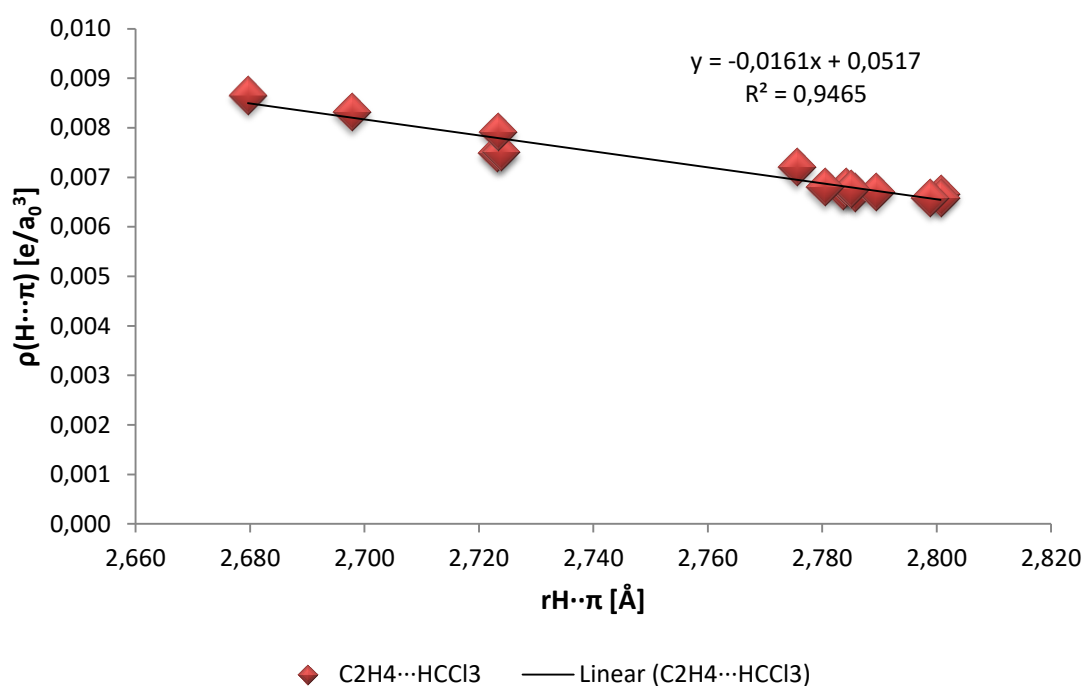
O primeiro critério é associado com a existência de um ponto crítico de ligação envolvendo o hidrogênio que interage na ligação hidrogênio e o heteroátomo ou região de alta densidade eletrônica. Os resultados mostram essa existência visualizada nas estruturas iniciais e quantificadas pelos valores na tabela 60.

O segundo critério é a magnitude da densidade deste ponto crítico (ρ_b). Foi proposta uma variação significativa para ρ_b entre 0,002 e 0,040 ua. O terceiro critério é a Laplaciana da densidade neste ponto crítico^[58], que deve variar entre -0,150 e 0,020 ua. Esses dois critérios estão conjugados entre si, a depleção da densidade eletrônica na região do ponto crítico mostra sua pequena densidade, evidentemente o Laplaciano capta pela sua segunda derivada com valor negativo. A densidade e o

Laplaciano do ponto crítico para os complexos em estudo são caracterizados por interação de camada fechada.

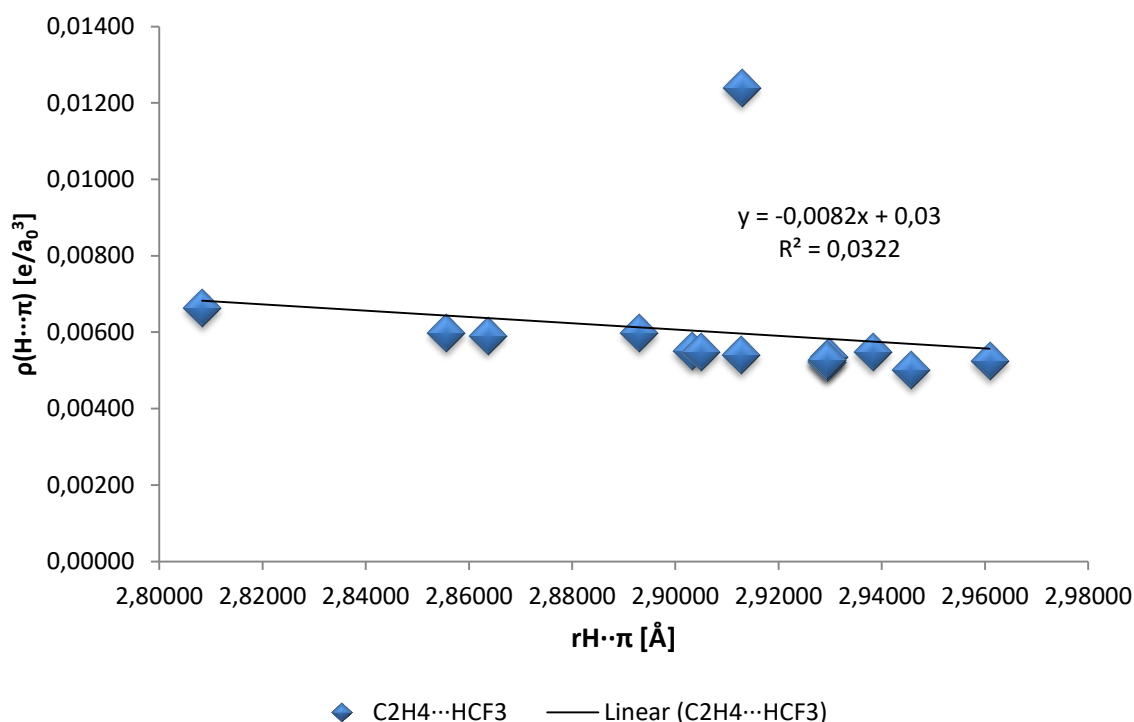
O gráfico abaixo relaciona a densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(H\cdots\pi)$ com a distância do próton para o centro da ligação $C=C$.

Figura 86. Gráfico da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(H\cdots\pi)$ versus a Distância do Núcleo Atrator do Hidrogênio ao Ponto Crítico de Ligação π - $r_{H\cdots\pi}$.



O valor de R^2 mostra e demonstra que a densidade no ponto crítico é formada pela aproximação dos fragmentos, evidenciando-se que o valor no gráfico de densidade é mais raso ou profundo a depender do distanciamento entre doador e aceitador.

Figura 87. Gráfico da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(\text{H}\cdots\pi)$ versus a Distância do Núcleo Atrator do Hidrogênio ao Ponto Crítico de Ligação $\pi - r_{\text{H}\cdots\pi}$.



De modo análogo os valores para o complexo **C₂H₂...HCF₃** mantém as mesmas características e linearidade pronunciada para as duas grandezas estudadas.

As figuras 88,89,90 e 91 ilustram os mapas de contorno e relevo da densidade eletrônica nos complexos estudados a partir da QTAIM. É perceptível o detalhamento dos pontos críticos, além compreender a delimitação de cada fragmento, bem como a nítida divisão da interação de camada fechada.

As figuras 88 e 90 respectivamente destacam o ponto crítico da ligação de hidrogênio enquanto as outras figuras 89 e 91 determinam os vales (ligações químicas) e morros que são os núcleos atômicos.

Figura 88. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo $\text{C}_2\text{H}_4 \cdots \text{HCCl}_3$, ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se a densidade nos Atratores Nucleares-NA.

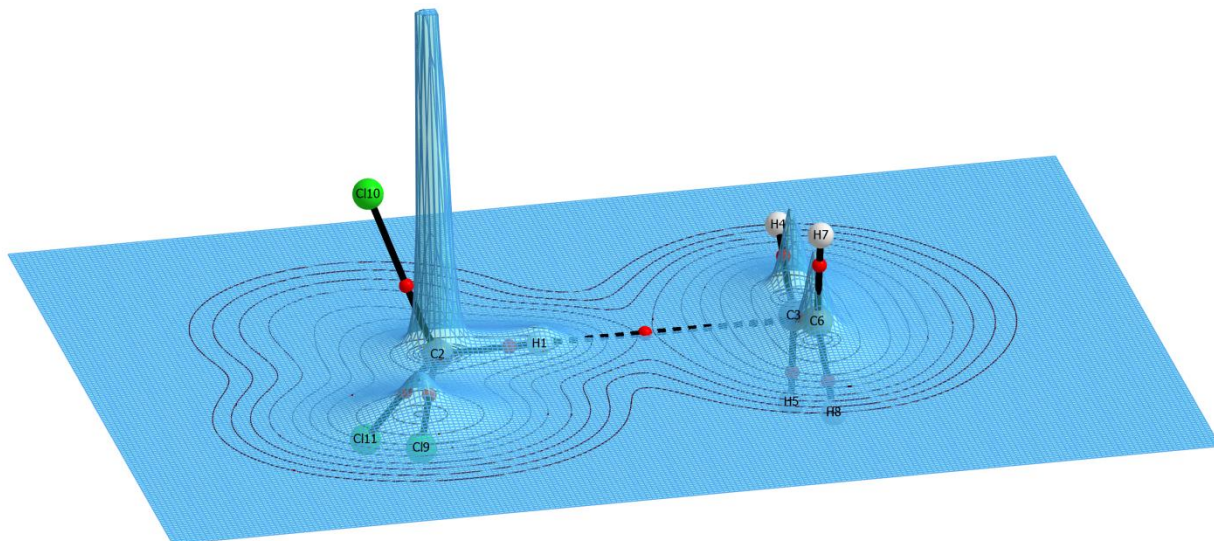


Figura 89. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo $\text{C}_2\text{H}_4 \cdots \text{HCCl}_3$, ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se os locais de máxima concentração de densidade e de depleção eletrônica.

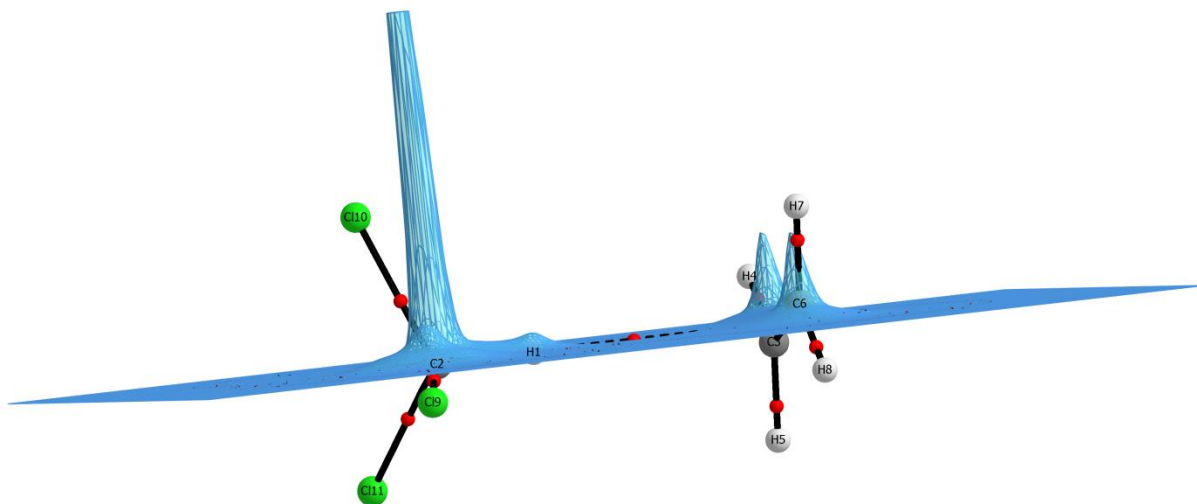


Figura 90. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo $\text{C}_2\text{H}_4\cdots\text{HCF}_3$, ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se a densidade nos Atratores Nucleares-NA.

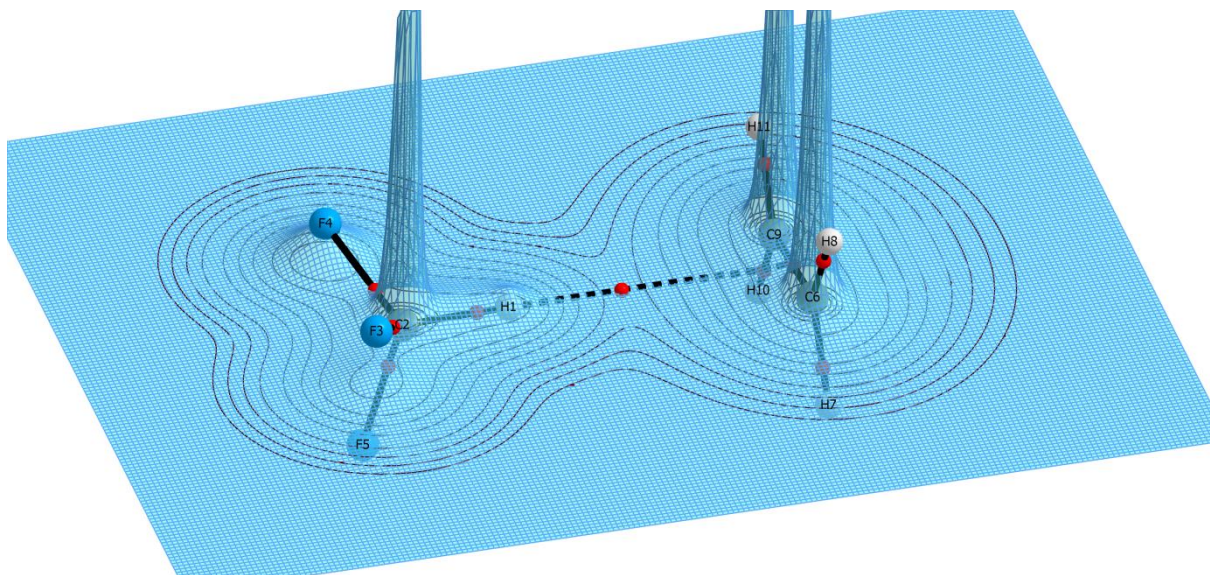
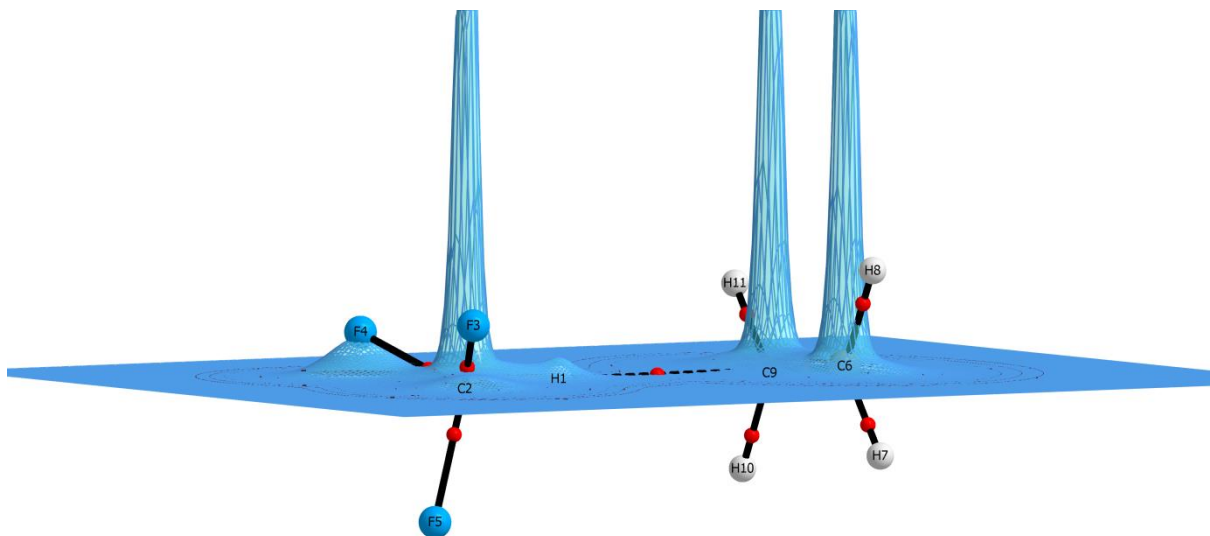


Figura 91. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo $\text{C}_2\text{H}_4\cdots\text{HCF}_3$, ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se os locais de máxima concentração de densidade e de depleção eletrônica.



As tabelas 61 e 62 apresentam os valores de energia eletrônica atômica e Momento atômico de dipolo, esses dados obtidos fundamentam o quarto critério QTAIM que requer o átomo de hidrogênio seja desestabilizado no complexo envolvendo a ligação hidrogênio. De acordo com este critério, a energia do hidrogênio que interage na ligação

hidrogênio deve ser maior do que a energia do mesmo hidrogênio na molécula isolada, ou seja, $\Delta E(H) > 0$ ^[58].

Bader sugeriu e desenvolvendo a QTAIM fez particionamentos, que descrição do comportamento molécula em um campo elétrico externo devem ter em conta a auto momento elétrico de átomos como fragmentos da função de densidade eletrônica. Assim, por exemplo, o momento dipolar de uma molécula é feita dos momentos dipolares intrínsecos de todos os átomos e o termo responsáveis pelo aparecimento do momento de dipolo no resultado da transferência de carga^[57, 181, 182].

Tabela 61. Valores da Energia eletrônica atômica E_a para o hidrogênio e do momento dipolo atômico do carbono, $M_1(\Omega)$ nos complexos de hidrogênio $C_2H_4 \cdots HCCl_3$ Unidade de E_a e $M_1(\Omega)$ em u.a. .

Método	$C_2H_4 \cdots HCCl_3$					
	$E_a(H)C$	$E_a(H)M$	$\Delta E_a(H)$	$M_1(\Omega)^C$	$M_1(\Omega)^M$	$\Delta M_1(\Omega)$
B3LYP/6-311++(d,p)	-0,576	-0,586	0,010	0,210	0,178	0,032
B3LYP/6-311++(2d,2p)	-0,586	-0,596	0,010	0,233	0,196	0,037
B3LYP/6-311++(3d,3p)	-0,601	-0,610	0,009	0,221	0,186	0,035
B3LYP/6-311++(df,pd)	-0,577	-0,587	0,010	0,206	0,171	0,034
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	-0,588	-0,597	0,010	0,220	0,185	0,035
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,599	-0,608	0,010	0,214	0,180	0,034
B3LYP/cc-pvDZ	-0,549	-0,564	0,014	0,202	0,168	0,034
B3LYP/cc-pvTZ	-0,584	-0,594	0,010	0,225	0,190	0,035
B3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,559	-0,571	0,012	0,223	0,188	0,035
B3LYP/aug-cc-pvTZ	-0,583	-0,592	0,009	0,229	0,194	0,036
X3LYP/6-311++(d,p)	-0,575	-0,585	0,010	0,215	0,177	0,038
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,599	-0,609	0,009	0,223	0,185	0,038
X3LYP/cc-pvDZ	-0,548	-0,563	0,015	0,206	0,166	0,039
MP2/cc-pvDZ	-0,559	-0,579	0,020	0,214	0,175	0,039
MP2/aug-cc-pvDZ	-0,560	-0,577	0,018	0,237	0,197	0,041

Tabela 62. Valores da Energia eletrônica atômica E_a para o hidrogênio e do momento dipolo atômico do carbono, $M_1(\Omega)$ nos complexos de hidrogênio $C_2H_4 \cdots HCF_3$ Unidade de E_a e $M_1(\Omega)$ em u.a. .

Método	$C_2H_4 \cdots HCF_3$					
	$E_a(H)C$	$E_a(H)M$	$\Delta E_a(H)$	$M_1(\Omega)^C$	$M_1(\Omega)^M$	$\Delta M_1(\Omega)$
B3LYP/6-311++(d,p)	-0,583	-0,591	0,008	0,026	0,056	-0,029
B3LYP/6-311++(2d,2p)	-0,596	-0,604	0,007	0,014	0,043	-0,030
B3LYP/6-311++(3d,3p)	-0,607	-0,614	0,007	0,030	0,003	0,027
B3LYP/6-311++(df,pd)	-0,586	-0,594	0,008	0,044	0,068	-0,024
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	-0,597	-0,589	0,008	0,029	0,058	-0,029
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,607	-0,614	0,008	0,024	0,051	-0,027
B3LYP/cc-pvDZ	-0,578	-0,587	0,009	0,037	0,043	-0,006
B3LYP/cc-pvTZ	-0,600	-0,607	0,007	0,041	0,062	-0,021
B3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,568	-0,577	0,009	0,010	0,029	-0,019
B3LYP/aug-cc-pvTZ	-0,593	-0,600	0,008	0,034	0,057	-0,023
X3LYP/6-311++(d,p)	-0,581	-0,590	0,008	0,022	0,051	-0,028
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,605	-0,613	0,008	0,005	0,031	-0,027
X3LYP/cc-pvDZ	-0,576	-0,587	0,010	0,036	0,066	-0,031
MP2/cc-pvDZ	-0,591	-0,605	0,013	0,037	0,052	-0,014
MP2/aug-cc-pvDZ	-0,568	-0,585	0,016	0,013	0,029	-0,016

Os valores da variação de Energia Eletrônica do átomo de Hidrogênio caracterizam a sua estabilização na formação do complexo. Todos os métodos e bases apontam neste sentido para os dois complexos.

Ao analisar os valores de momento dipolo atômico do Carbono, mostra um fato interessante, os valores da variação tem tendências contrárias nos complexos $C_2H_4 \cdots HCl_3$ e $C_2H_4 \cdots HCF_3$. A possibilidade aceita por Bushmarinov e colaboradores é que o aumento no volume na bacia atômica produza incremento em $M_1(\Omega)$ do Carbono no HCl_3 e de forma diametralmente oposta para HCF_3 .

As figuras 91 e 92 demonstram a relação da energia eletrônica como o ponto crítico da ligação de hidrogênio.

Figura 92. Gráfico da energia eletrônica atômica, ΔE_a , versus a da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(\text{H}\cdots\text{n})$.

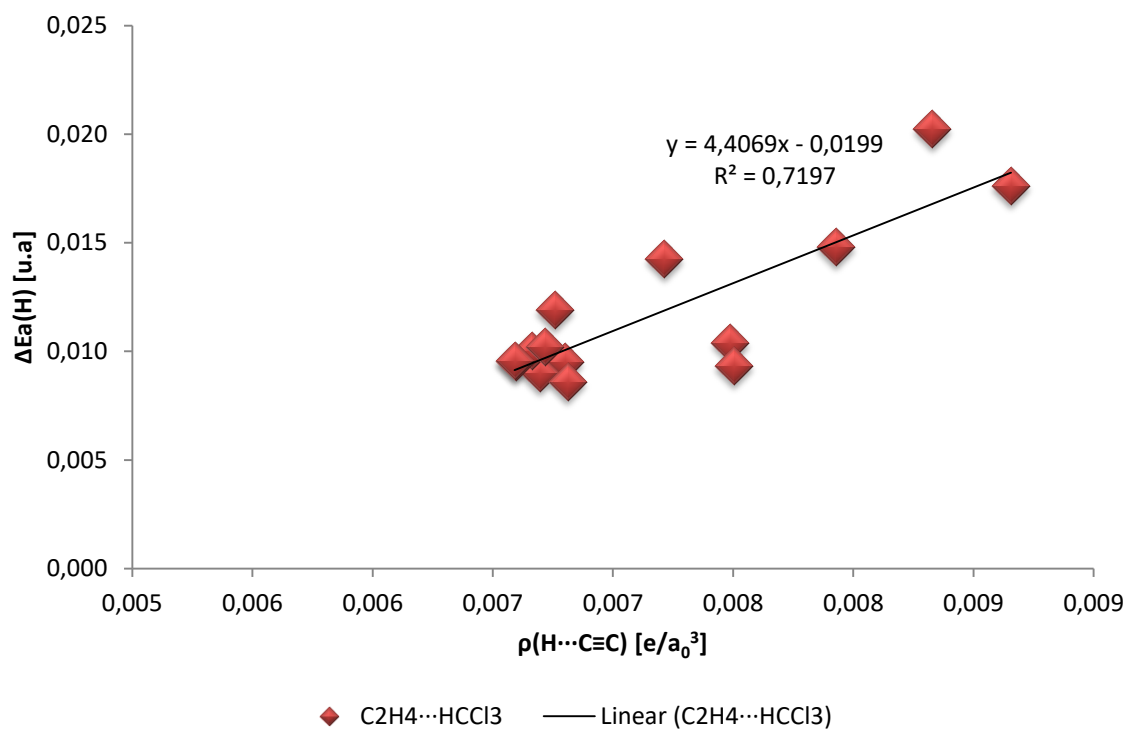
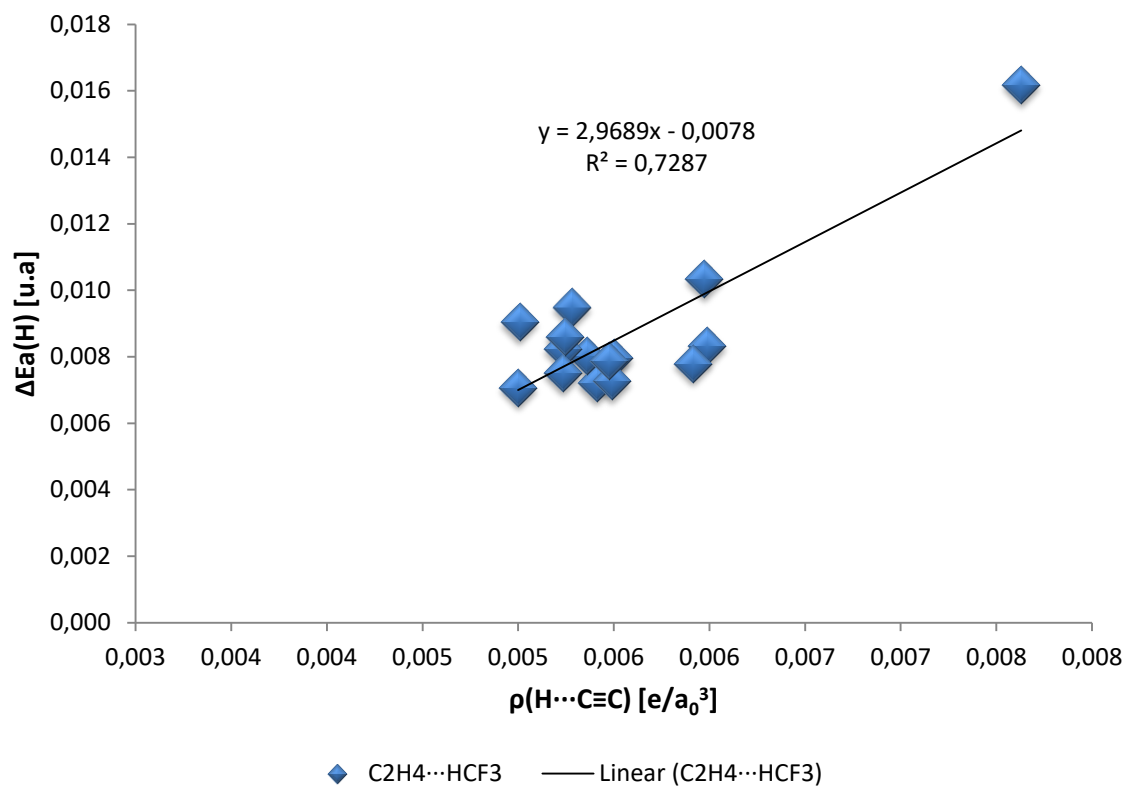


Figura 93. Gráfico da energia eletrônica atômica, ΔE_a , versus a da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(\text{H}\cdots\text{n})$.



A análise dos valores de R^2 mostram boa linearidade com complexos com doador Cl_3CH e pouca correlação para o doador Fluorfórmio.

As figuras 94 e 95 ilustram as mudanças nos volumes através do compartilhamento das regiões de densidade eletrônica dos fragmentos, nas figuras 94 (a) e 94 (b) observa a dispersão da densidade eletrônica na região do hidrogênio, mostrando os átomos nas moléculas. Analogamente tem-se as figuras 95(a) e 95(b) como antes e depois da formação do complexo.

Figura 94. Superfície da partição da densidade eletrônica particionada na molécula do **Cl_3CH** (a) e no Complexo de hidrogênio **$\text{C}_2\text{H}_4 \cdots \text{HCCl}_3$** (b).

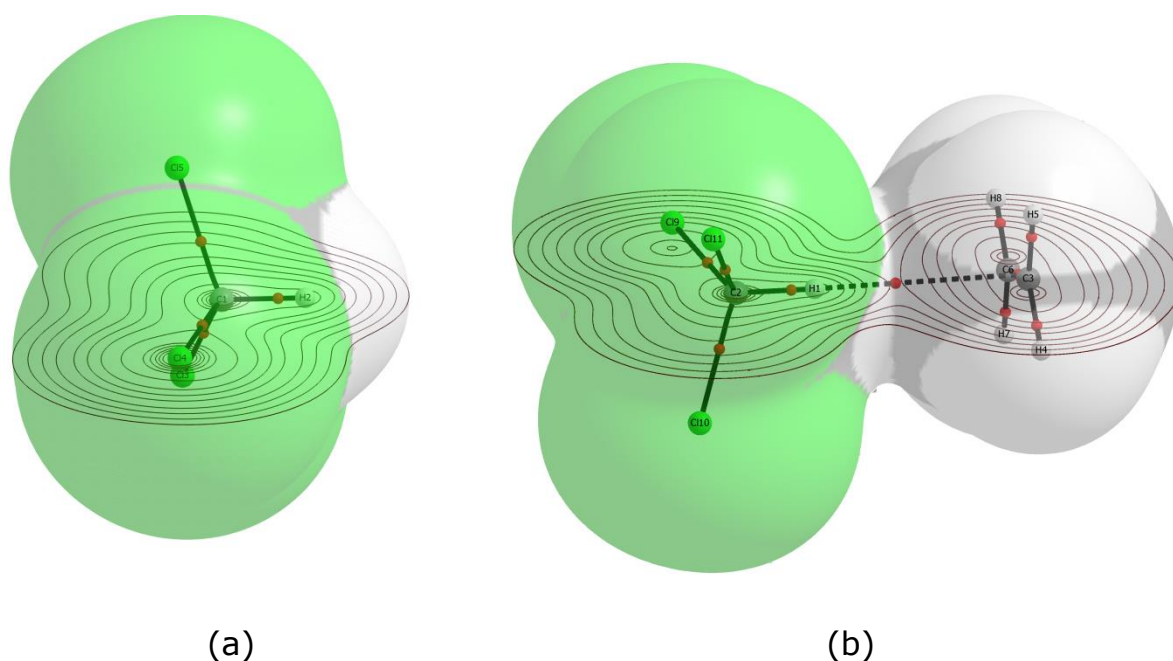
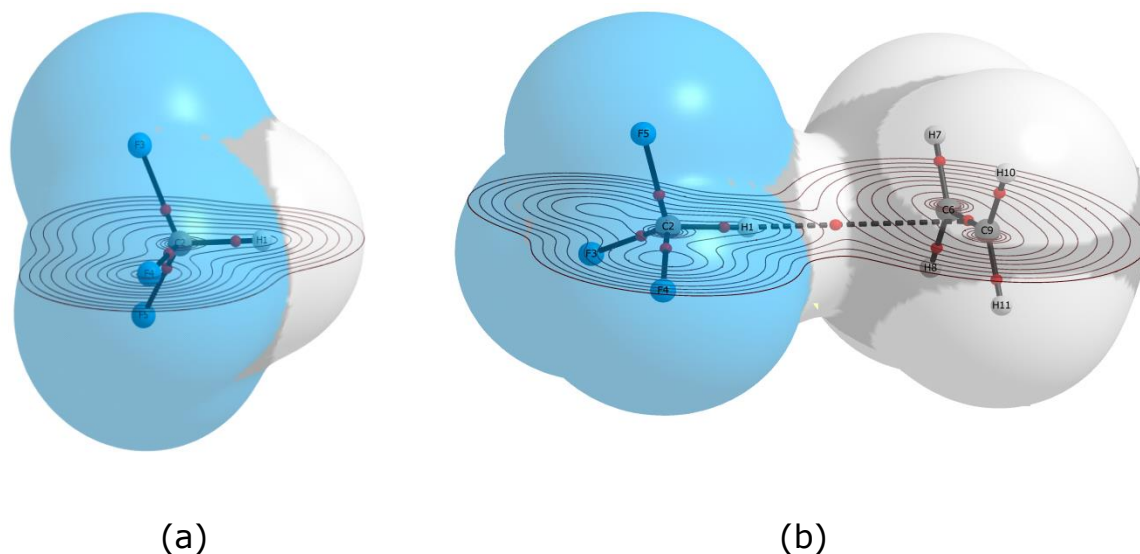


Figura 95. Superfície da partição da densidade eletrônica particionada na molécula do **F₃CH** (a) e no Complexo de hidrogênio **C₂H₄...HCF₃** (b).



5.5.3 Análise topológica dos complexos (X₃C-H...C₃H₄)

Os complexos de hidrogênio são ilustrados na figura 74, em destaque os pontos críticos de ligação (esferas vermelhas), na formação da ligação de hidrogênio tem-se os atratores nucleares Carbono, Hidrogênio, além do ponto crítico da atribuído ao interação de camada fechada. Este ponto conecta os dois fragmentos do aduto.

Figura 96. Ilustração dos BCP's nos complexos de hidrogênio do tipo X₃C-H...C₃H₄ caracterizando a formação da ligação de hidrogênio intermolecular.

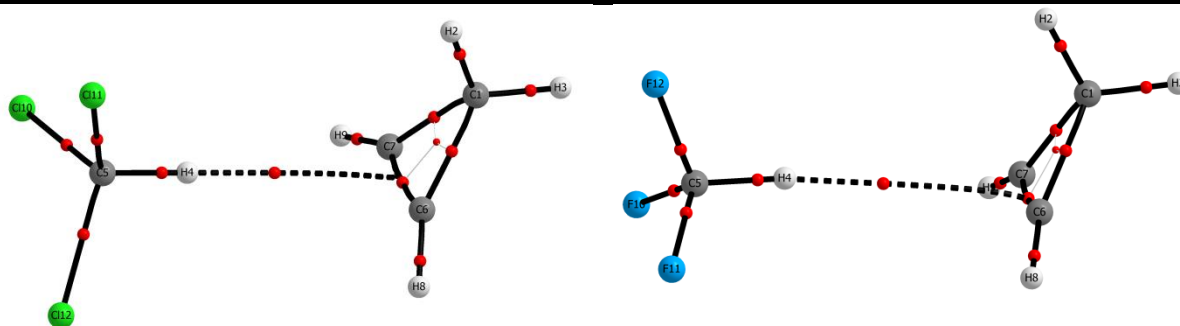


Tabela 63. Valores das distâncias entre os Pontos Críticos da Ligação (BCP's) núcleo atrator do átomo (NA). As unidades em Angstrom Å.

Método	C ₃ H ₄ ...HCCl ₃				C ₃ H ₄ ...HCF ₃			
	rC(CHd)	rH(CHd)	rH(H...BCP)	rH...n	rC(CHd)	rH(CHd)	rH(H...BCP)	rH...n
B3LYP/6-311++(d,p)	0,726	0,358	1,069	2,748	0,732	0,358	1,131	2,886
B3LYP/6-311++(2d,2p)	0,721	0,360	1,072	2,757	0,727	0,360	1,134	2,900
B3LYP/6-311++(3d,3p)	0,705	0,375	1,069	2,758	0,714	0,374	1,129	2,893
B3LYP/6-311++(df,pd)	0,726	0,357	1,087	2,776	0,733	0,359	1,154	2,942
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	0,720	0,361	1,077	2,767	0,728	0,361	1,142	2,923
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	0,708	0,373	1,087	2,815	0,717	0,372	1,143	2,922
B3LYP/cc-pvDZ	0,746	0,348	1,098	2,761	0,741	0,360	1,171	2,926
B3LYP/cc-pvTZ	0,723	0,358	1,072	2,755	0,728	0,343	1,166	2,942
B3LYP/aug-cc-pvDZ	0,740	0,351	1,090	2,754	0,745	0,352	1,140	2,873
X3LYP/6-311++(d,p)	0,726	0,341	1,055	2,698	0,732	0,357	1,107	2,832
X3LYP/cc-pvDZ	0,747	0,313	1,106	2,733	0,741	0,359	1,152	2,892
X3LYP/aug-cc-pvDZ	0,742	0,349	1,091	2,688	0,745	0,351	1,122	2,839
MP2/6-311++(d,p)	0,731	0,354	1,085	2,668	0,734	0,354	1,079	2,829
MP2/cc-pvDZ	0,744	0,314	1,035	2,638	0,737	0,361	1,119	2,906

Tabela 64. Valores 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 C₃H₄...HCX₃. Unidade de $\rho(\vec{r})$ em e/a₀³ e de $\nabla^2\rho(\vec{r})$ em e/a₀⁵.

Método	C ₃ H ₄ ...HCCl ₃				C ₃ H ₄ ...HCF ₃			
	$\rho(\text{CH}_d)$	$\rho(\text{H}\cdots\text{n})$	$\nabla^2\rho(\text{CH}_d)$	$\nabla^2\rho(\text{H}\cdots\text{n})$	$\rho(\text{CH}_d)$	$\rho(\text{H}\cdots\text{n})$	$\nabla^2\rho(\text{CH}_d)$	$\nabla^2\rho(\text{H}\cdots\text{n})$
B3LYP/6-311++(d,p)	0,298	0,007	0,230	-1,088	0,303	0,006	-1,137	0,012
B3LYP/6-311++(2d,2p)	0,308	0,007	0,230	-1,227	0,312	0,005	-1,273	0,013
B3LYP/6-311++(3d,3p)	0,305	0,007	0,231	-1,140	0,310	0,005	-1,194	0,012
B3LYP/6-311++(df,pd)	0,303	0,007	0,235	-1,167	0,307	0,005	-1,218	0,012
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	0,309	0,007	0,235	-1,262	0,314	0,005	-1,321	0,013
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	0,307	0,007	0,235	-1,201	0,314	0,005	-1,321	0,013
B3LYP/cc-pvDZ	0,289	0,007	0,230	-1,195	0,312	0,005	-1,258	0,013
B3LYP/cc-pvTZ	0,311	0,007	0,238	-1,313	0,295	0,005	-1,225	0,012
B3LYP/aug-cc-pvDZ	0,292	0,007	0,229	-1,207	0,316	0,005	-1,378	0,013
X3LYP/6-311++(d,p)	0,298	0,008	0,351	-1,088	0,299	0,005	-1,278	0,013
X3LYP/cc-pvDZ	0,289	0,007	0,340	-1,198	0,303	0,006	-1,141	0,013
X3LYP/aug-cc-pvDZ	0,292	0,008	0,342	-1,211	0,310	0,006	-1,199	0,014
MP2/6-311++(d,p)	0,307	0,008	0,345	-1,199	0,295	0,006	-1,229	0,013
MP2/cc-pvDZ	0,299	0,010	0,331	-1,294	0,308	0,005	-1,364	0,012

Figura 97. Gráfico da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(\text{H}\cdots\pi)$ versus a Distância do Núcleo Atrator do Hidrogênio ao Ponto Crítico de Ligação π - $r_{\text{H}\cdots\pi}$.

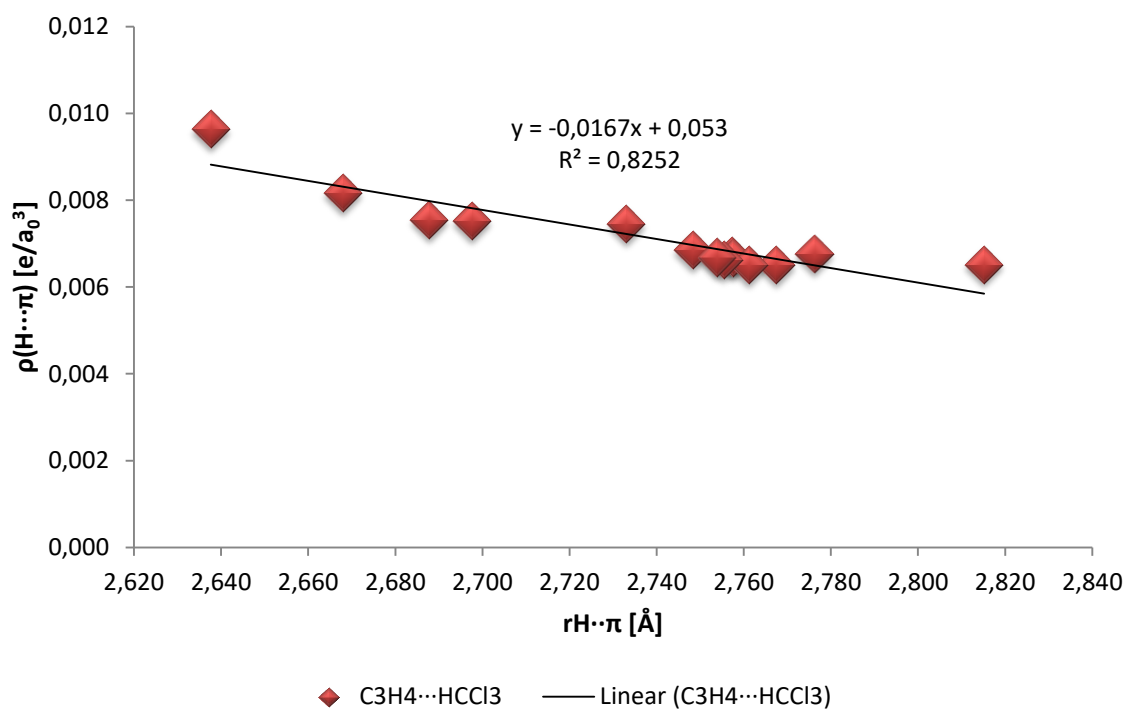


Figura 98. Gráfico da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(\text{H}\cdots\pi)$ versus a Distância do Núcleo Atrator do Hidrogênio ao Ponto Crítico de Ligação π - $r_{\text{H}\cdots\pi}$.

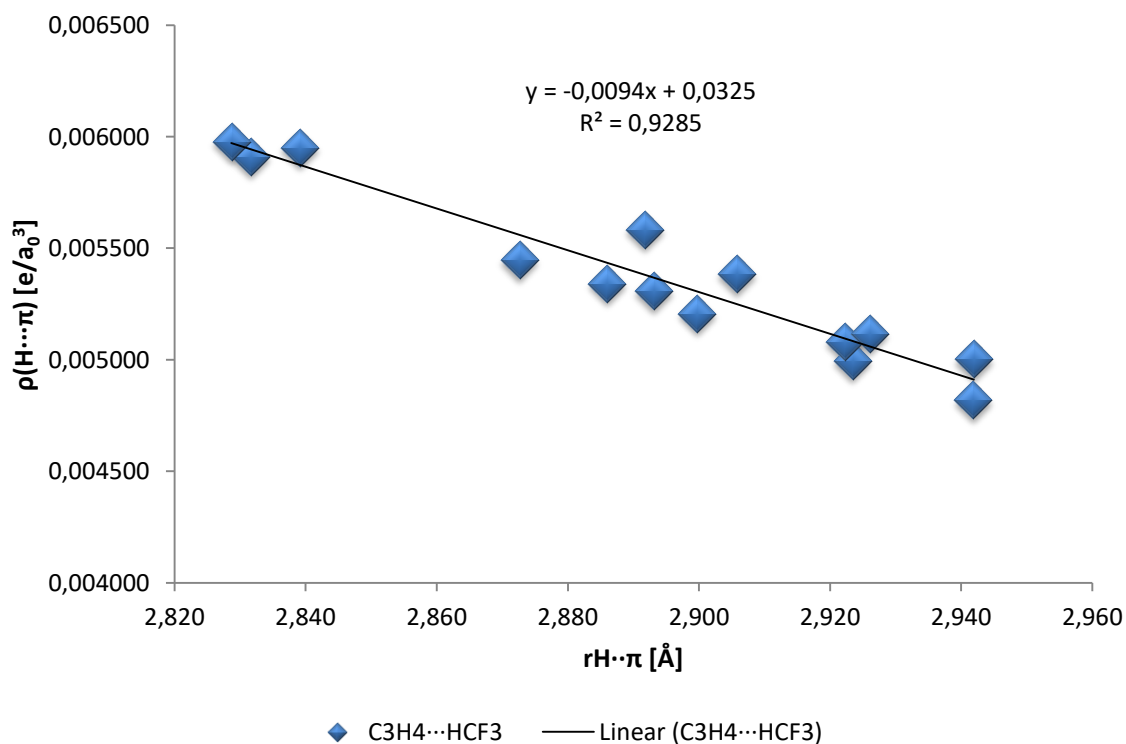


Figura 99. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo $\text{C}_3\text{H}_4 \cdots \text{HCCl}_3$, ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se a densidade nos Atratores Nucleares-NA.

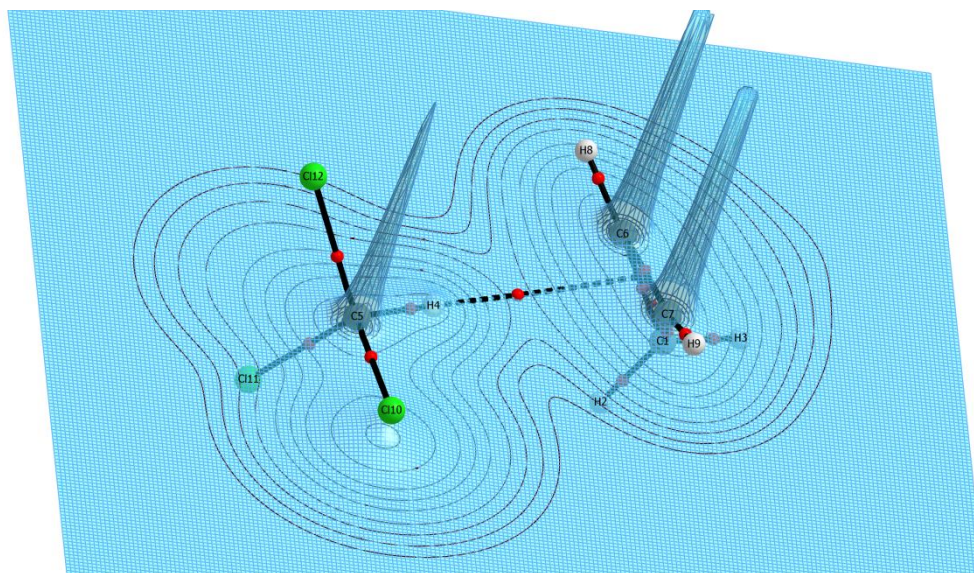


Figura 100. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo $\text{C}_3\text{H}_4 \cdots \text{HCCl}_3$, ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se os locais de máxima concentração de densidade e de depleção eletrônica.

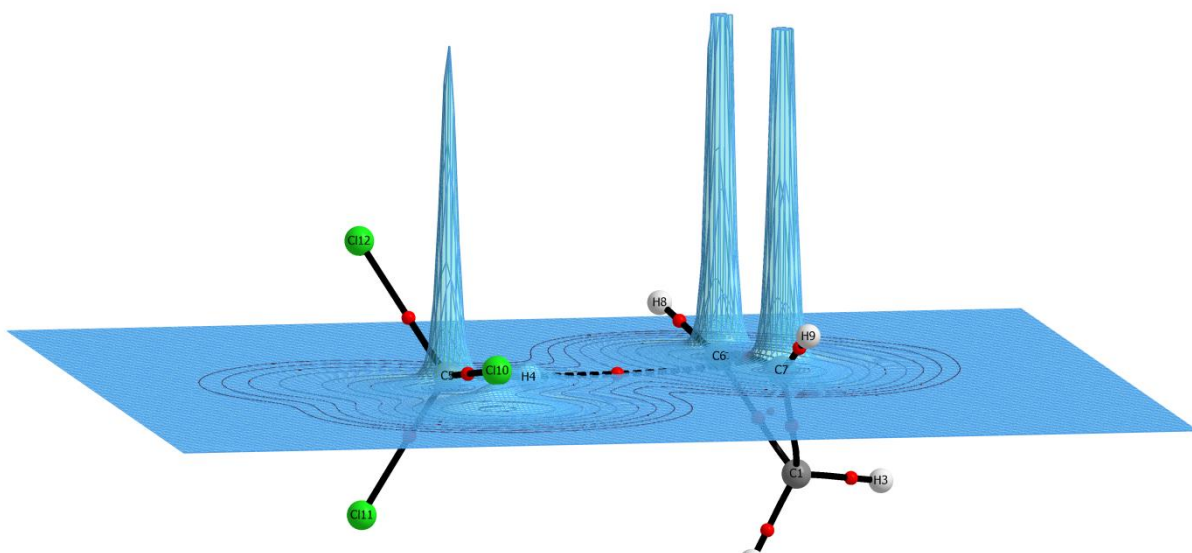


Figura 101. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo $\text{C}_3\text{H}_4\cdots\text{HCF}_3$, ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se a densidade nos Atratores Nucleares-NA.

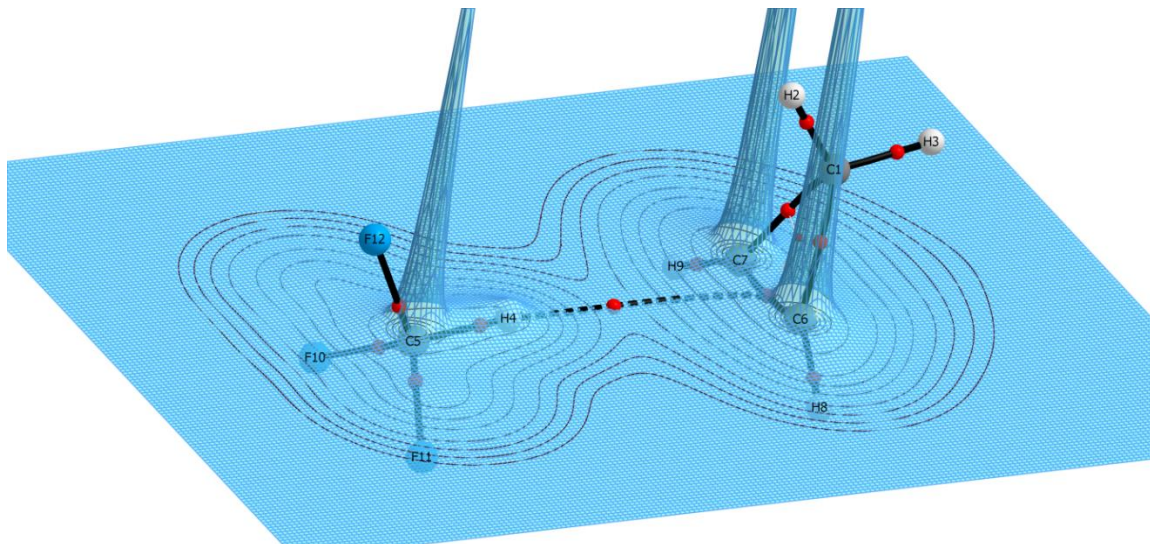


Figura 102. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo $\text{C}_3\text{H}_4\cdots\text{HCF}_3$, ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se os locais de máxima concentração de densidade e de depleção eletrônica.

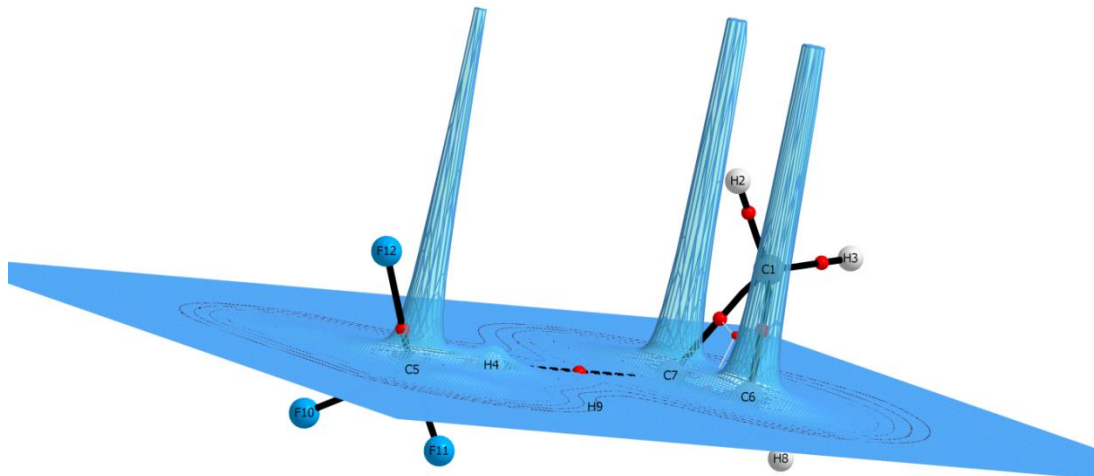


Tabela 65. Valores da Energia eletrônica atômica E_a para o hidrogênio e do momento dipolo atômico do carbono, $M_1(\Omega)$ nos complexos de hidrogênio $C_3H_4 \cdots HCCl_3$ Unidade de E_a e $M_1(\Omega)$ em u.a. .

Método	$C_3H_4 \cdots HCCl_3$					
	$E_a(H)C$	$E_a(H)M$	$\Delta E_a(H)$	$M_1(\Omega)^C$	$M_1(\Omega)^M$	$\Delta M_1(\Omega)$
B3LYP/6-311++(d,p)	-0,579	-0,586	0,007	0,202	0,178	0,024
B3LYP/6-311++(2d,2p)	-0,589	-0,596	0,007	0,222	0,196	0,026
B3LYP/6-311++ /////////(3d,3p)	-0,603	-0,610	0,007	0,212	0,186	0,026
B3LYP/6-311++(df,pd)	-0,579	-0,587	0,008	0,196	0,171	0,024
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	-0,590	-0,597	0,007	0,211	0,185	0,026
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,601	-0,608	0,007	0,203	0,180	0,023
B3LYP/cc-pvDZ	-0,553	-0,563	0,010		0,168	-0,168
B3LYP/cc-pvTZ	-0,586	-0,594	0,008	0,203	0,190	0,013
B3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,562	-0,571	0,009	0,223	0,188	0,035
X3LYP/6-311++(d,p)	-0,577	-0,585	0,008	0,205	0,177	0,028
X3LYP/cc-pvDZ	-0,554	-0,563	0,009		0,166	-0,166
X3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,560	-0,570	0,009	0,205	0,187	0,018
MP2/6-311++(d,p)	-0,576	-0,585	0,010	0,380	0,179	0,201
MP2/cc-pvDZ	-0,564	-0,579	0,016	0,003	0,175	-0,172

Tabela 66. Valores da Energia eletrônica atômica E_a para o hidrogênio e do momento dipolo atômico do carbono, $M_1(\Omega)$ nos complexos de hidrogênio $C_3H_4 \cdots HCF_3$ Unidade de E_a e $M_1(\Omega)$ em u.a. .

Método	$C_3H_4 \cdots HCF_3$					
	$E_a(H)C$	$E_a(H)M$	$\Delta E_a(H)$	$M_1(\Omega)^C$	$M_1(\Omega)^M$	$\Delta M_1(\Omega)$
B3LYP/6-311++(d,p)	-0,585	-0,591	0,006	0,029	0,056	-0,027
B3LYP/6-311++(2d,2p)	-0,598	-0,604	0,005	0,024	0,043	-0,019
B3LYP/6-311++(3d,3p)	-0,609	-0,614	0,005	0,012	0,003	0,010
B3LYP/6-311++(df,pd)	-0,588	-0,594	0,005	0,053	0,068	-0,015
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	-0,599	-0,604	0,005	0,036	0,058	-0,021
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,609	-0,614	0,005	0,031	0,051	-0,020
B3LYP/cc-pvDZ	-0,581	-0,587	0,006	0,042	0,043	-0,002
B3LYP/cc-pvTZ	-0,602	-0,607	0,005	0,049	0,062	-0,014
B3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,571	-0,577	0,006	0,017	0,029	-0,012
X3LYP/6-311++(d,p)	-0,584	-0,590	0,006	0,003	0,051	-0,047
X3LYP/cc-pvDZ	-0,580	-0,587	0,007	0,005	0,066	-0,062
X3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,570	-0,576	0,006	0,016	0,038	-0,022
MP2/6-311++(d,p)	-0,586	-0,594	0,008	0,046	0,067	-0,021
MP2/cc-pvDZ	-0,600	-0,605	0,005	0,042	0,052	-0,010

Figura 103. Gráfico da energia eletrônica atômica, ΔE_a , versus a da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(\text{H}\cdots\text{n})$.

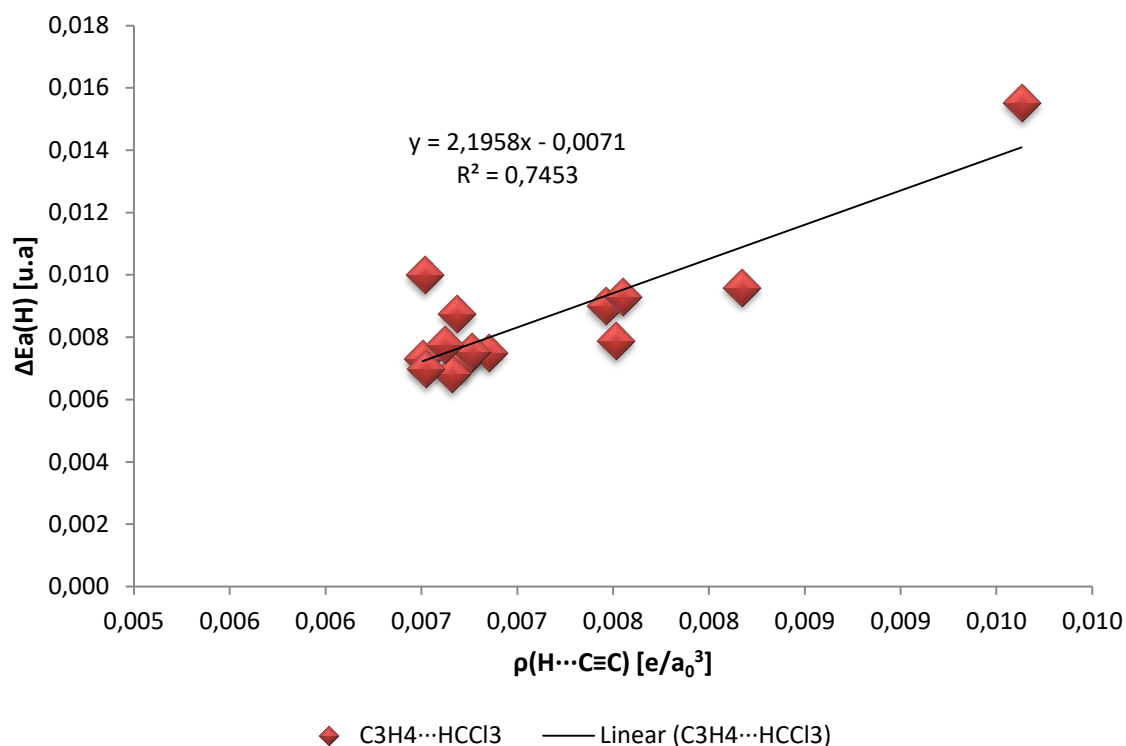


Figura 104. Gráfico da energia eletrônica atômica, ΔE_a , versus a da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(\text{H}\cdots\text{n})$.

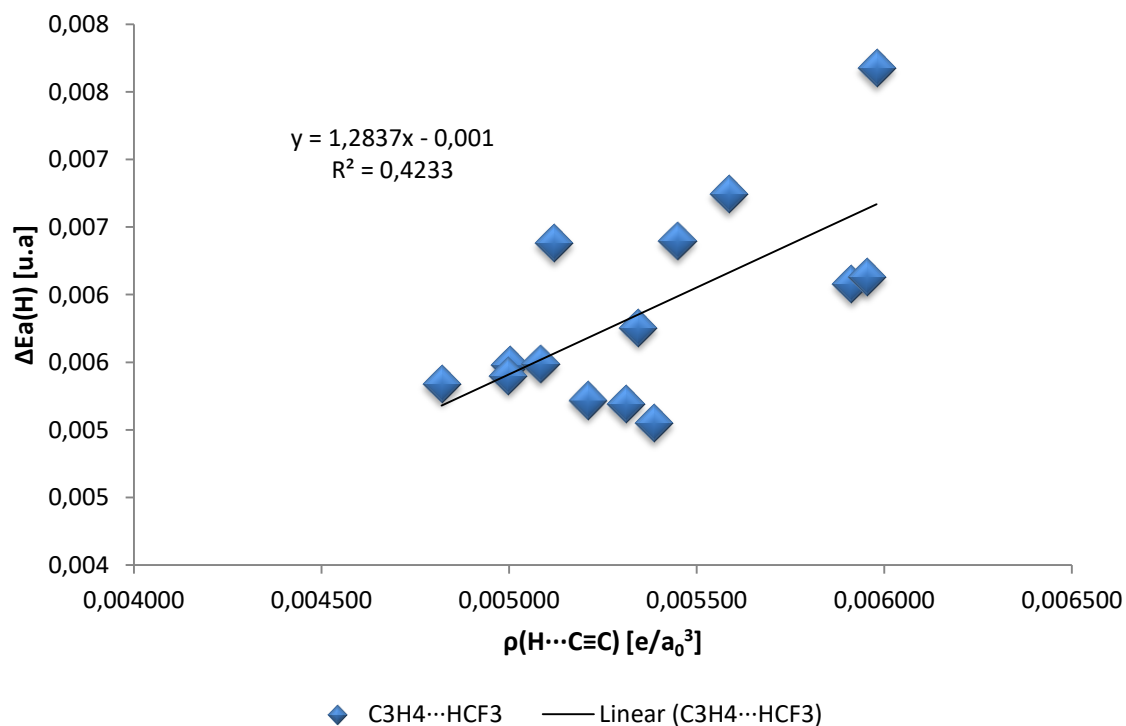


Figura 105. Superfície da partição da densidade eletrônica particionada na molécula do **Cl₃CH** (a) e no Complexo de hidrogênio **C₃H₄⋯HCCl₃** (b).

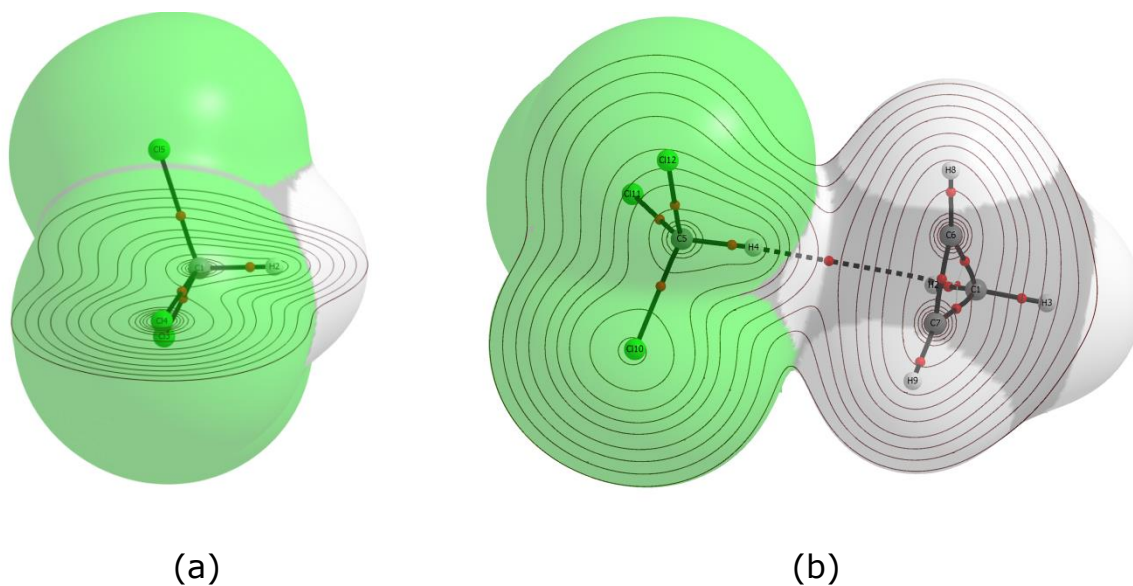
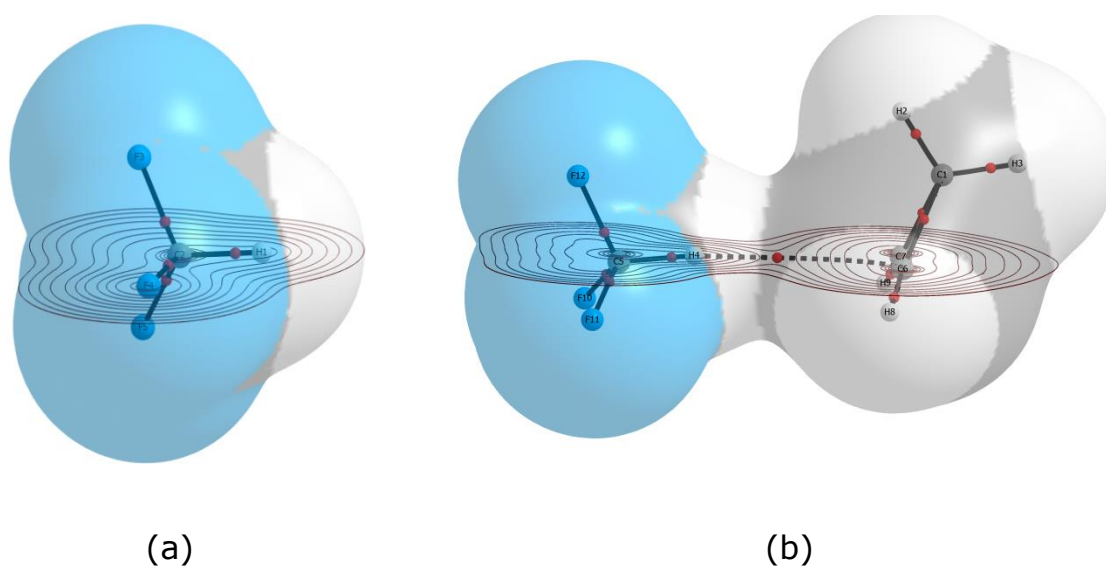


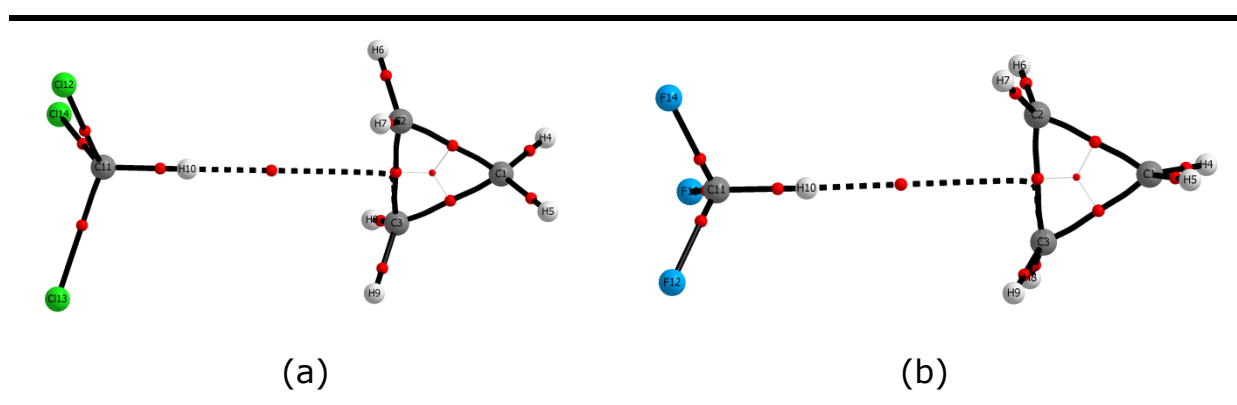
Figura 106. Superfície da partição da densidade eletrônica particionada na molécula do **F₃CH** (a) e no Complexo de hidrogênio **C₃H₄⋯HCF₃** (b).



5.5.4 Análise topológica dos complexos ($X_3C-H\cdots C_3H_6$)

Os complexos de hidrogênio são ilustrados na figura 107, em destaque os pontos críticos de ligação (esferas vermelhas), na formação da ligação de hidrogênio tem-se os atratores nucleares Carbono, Hidrogênio, além do ponto crítico da atribuído ao interação de camada fechada. Este ponto conecta os dois fragmentos do aduto.

Figura 107. Ilustração dos BCP's nos complexos de hidrogênio do tipo $X_3C-H\cdots C_3H_6$ caracterizando a formação da ligação de hidrogênio intermolecular.



Na tabela 67 encontra-se as distâncias entre o núcleo atrator Carbono ao ponto crítico denominado $rC(CH_d)$, na coluna seguinte a distância do núcleo de Hidrogênio ao ponto crítico $rH(CH_d)$. Foi determinado e tabelado as distância entre o hidrogênio e o ponto crítico atribuído a ligação de hidrogênio simbolizado por $rH(H\cdots BCP)$ e na última coluna a distância do hidrogênio ao ponto crítico CC da ligação pi - $rH\cdots n$.

Tabela 67. Valores das distâncias entre os Pontos Críticos da Ligação (BCP's) núcleo atrator do átomo (NA). As unidades em Angstrom Å.

Método	$C_3H_6 \cdots HCCl_3$				$C_3H_6 \cdots HCF_3$			
	rC(CHd)	rH(CHd)	rH(H...BCP)	rH...n	rC(CHd)	rH(CHd)	rH(H...BCP)	rH...n
B3LYP/6-311++(d,p)	0,725	0,357	1,046	2,607	0,732	0,357	1,079	2,670
B3LYP/6-311++(2d,2p)	0,720	0,359	1,055	2,617	0,727	0,360	1,089	2,686
B3LYP/6-311++(3d,3p)	0,704	0,375	1,050	2,621	0,714	0,373	1,084	2,683
B3LYP/6-311++(df,pd)	0,726	0,357	1,060	2,629	0,733	0,358	1,097	2,702
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	0,720	0,361	1,063	2,642	0,728	0,360	1,097	2,713
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	0,708	0,373	1,060	2,604	0,717	0,372	1,095	2,707
B3LYP/cc-pvDZ	0,746	0,348	1,091	2,642	0,741	0,360	1,143	2,747
B3LYP/cc-pvTZ	0,722	0,358	1,057	2,633	0,728	0,360	1,105	2,729
B3LYP/aug-cc-pvDZ	0,740	0,351	1,071	2,618	0,744	0,352	1,101	2,677
B3LYP/aug-cc-pvTZ	0,722	0,358	1,050	2,625	0,731	0,357	1,088	2,696
X3LYP/6-311++(d,p)	0,726	0,356	1,014	2,536	0,726	0,356	1,014	2,536
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	0,709	0,372	1,025	2,562	0,709	0,372	1,025	2,562
X3LYP/cc-pvDZ	0,747	0,346	1,056	2,566	0,747	0,346	1,056	2,566
X3LYP/aug-cc-pvDZ	0,741	0,349	1,039	2,546	0,741	0,349	1,039	2,546
MP2/6-311++(d,p)	0,731	0,336	0,998	2,473	0,734	0,353	1,040	2,595
MP2/cc-pvDZ	0,745	0,314	1,033	2,505	0,737	0,360	1,095	2,687

Os pontos críticos de ligação e suas distâncias são critérios importantes na caracterização. Os valores vão relacionar a distância entre um núcleo e um ponto específico determinado pelo gradiente da densidade eletrônica. Na determinação da distância a ligação tripla do C_2H_2 é bem compreendida por termos entre os carbonos um ponto específico. Comparando as distâncias obtidas na QTAIM e as distâncias na geometria de equilíbrio observa-se boa concordância.

Na Tabela 68, pode-se observar que todos os valores de $\nabla^2\rho$ para as interações compartilhadas (C-H) são **negativas** e as densidades de carga nos pontos críticos estão na ordem de 10^{-1} ua., ou seja, são ligações covalentes típicas. Pode-se observar também que para os valores de densidade menores na ordem de 10^{-2} ua, o Laplaciano $\nabla^2\rho$ é **positivo**, caracterizando uma interação de camada fechada.

Tabela 68. Valores 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 $\text{C}_3\text{H}_6\cdots\text{HCX}_3$. Unidade de $\rho(\vec{r})$ em e/a_0^3 e de $\nabla^2\rho(\vec{r})$ em e/a_0^5 .

Método	$\rho(\text{CH}_d)$	$\rho(\text{H}\cdots\text{n})$	$\nabla^2\rho(\text{CH}_d)$	$\nabla^2\rho(\text{H}\cdots\text{n})$	$\rho(\text{CH}_d)$	$\rho(\text{H}\cdots\text{n})$	$\nabla^2\rho(\text{CH}_d)$	$\nabla^2\rho(\text{H}\cdots\text{n})$
B3LYP/6-311++(d,p)	0,298	0,007	-1,084	0,015	0,303	0,006	-1,137	0,017
B3LYP/6-311++(2d,2p)	0,308	0,007	-1,224	0,016	0,312	0,006	-1,273	0,018
B3LYP/6-311++(3d,3p)	0,305	0,007	-1,139	0,016	0,310	0,006	-1,193	0,018
B3LYP/6-311++(df,pd)	0,303	0,006	-1,165	0,015	0,307	0,006	-1,218	0,017
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	0,309	0,006	-1,258	0,016	0,314	0,006	-1,321	0,018
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	0,307	0,006	-1,197	0,015	0,312	0,006	-1,258	0,018
B3LYP/cc-pvDZ	0,289	0,007	-1,193	0,016	0,295	0,005	-1,220	0,015
B3LYP/cc-pvTZ	0,311	0,007	-1,310	0,018	0,316	0,005	-1,377	0,018
B3LYP/aug-cc-pvDZ	0,292	0,007	-1,207	0,016	0,299	0,006	-1,275	0,018
B3LYP/aug-cc-pvTZ	0,311	0,007	-1,315	0,022	0,316	0,006	-1,367	0,019
X3LYP/6-311++(d,p)	0,298	0,008	-1,092	0,023	0,304	0,007	-1,142	0,020
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	0,308	0,008	-1,206	0,023	0,313	0,007	-1,263	0,020
X3LYP/cc-pvDZ	0,290	0,008	-1,201	0,021	0,295	0,006	-1,225	0,017
X3LYP/aug-cc-pvDZ	0,292	0,008	-1,212	0,022	0,299	0,007	-1,280	0,020
MP2/6-311++(d,p)	0,307	0,009	-1,203	0,028	0,316	0,007	-1,290	0,020
MP2/cc-pvDZ	0,298	0,009	-1,290	0,025	0,308	0,006	-1,358	0,017

Existem alguns critérios topológicos que podem ser usados para caracterizar ligações hidrogênio. Os três primeiros são mostrados a seguir.

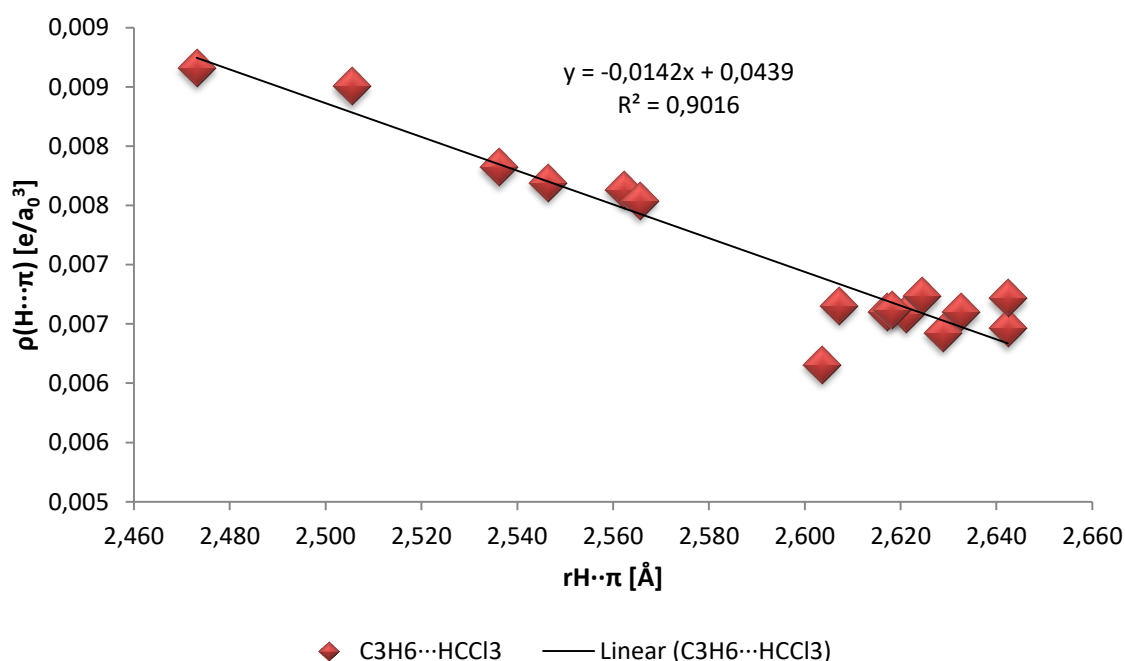
O primeiro critério é associado com a existência de um ponto crítico de ligação envolvendo o hidrogênio que interage na ligação hidrogênio e o heteroátomo ou região de alta densidade eletrônica. Os resultados mostram essa existência visualizada nas estruturas iniciais e quantificadas pelos valores na tabela 56.

O segundo critério é a magnitude da densidade deste ponto crítico (ρ_b). Foi proposta uma variação significativa para ρ_b entre 0,002 e 0,040 ua. O terceiro critério é a Laplaciana da densidade neste ponto crítico^[58], que deve variar entre -0,150 e 0,020 ua. Esse dois critérios estão conjugados entre si, a depleção da densidade eletrônica na região do ponto crítico mostra sua pequena densidade, evidentemente o Laplaciano capta pela sua segunda derivada com valor negativo. A densidade e o

Laplaciano do ponto crítico para os complexos em estudo são caracterizados por interação de camada fechada.

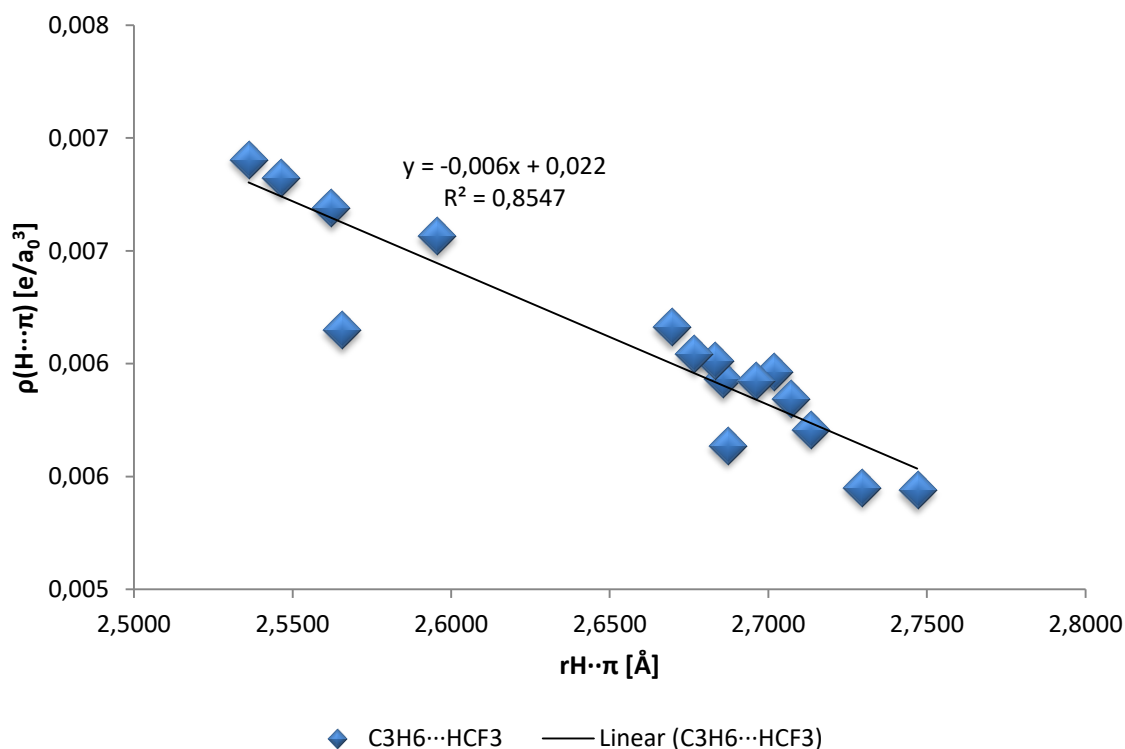
O gráfico abaixo relaciona a densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(H\cdots\pi)$ com a distância do próton para o centro da ligação $C=C$ no ciclopropeno.

Figura 108. Gráfico da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(H\cdots\pi)$ versus a Distância do Núcleo Atrator do Hidrogênio ao Ponto Crítico de Ligação π - $r_{H\cdots\pi}$.



O valor de R^2 mostra e demonstra que a densidade no ponto crítico é formada pela aproximação dos fragmentos, evidencia-se que os vales no grafo de densidade é mais raso ou profundo a depender do distanciamento entre doador e aceitador.

Figura 109. Gráfico da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(\text{H}\cdots\pi)$ versus a Distância do Núcleo Atrator do Hidrogênio ao Ponto Crítico de Ligação $\pi - r_{\text{H}\cdots\pi}$.



De modo análogo os valores para o complexo **C₃H₄...HCF₃** mantém as mesmas características e linearidade pronunciada para as duas grandezas estudadas.

As figuras 110,111,112 e 113 ilustram os mapas de contorno e relevo da densidade eletrônica nos complexos estudados a partir da QTAIM. É perceptível o detalhamento dos pontos críticos, além compreender a delimitação de cada fragmento, bem como a nítida divisão da interação de camada fechada.

As figuras 110 e 112 respectivamente destacam o ponto crítico da ligação de hidrogênio enquanto as figuras 111 e 113 determinam os vales (ligações químicas) e morros que são os núcleos atômicos.

Figura 110. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo $\text{C}_3\text{H}_6 \cdots \text{HCCl}_3$, ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se a densidade nos Atratores Nucleares-NA.

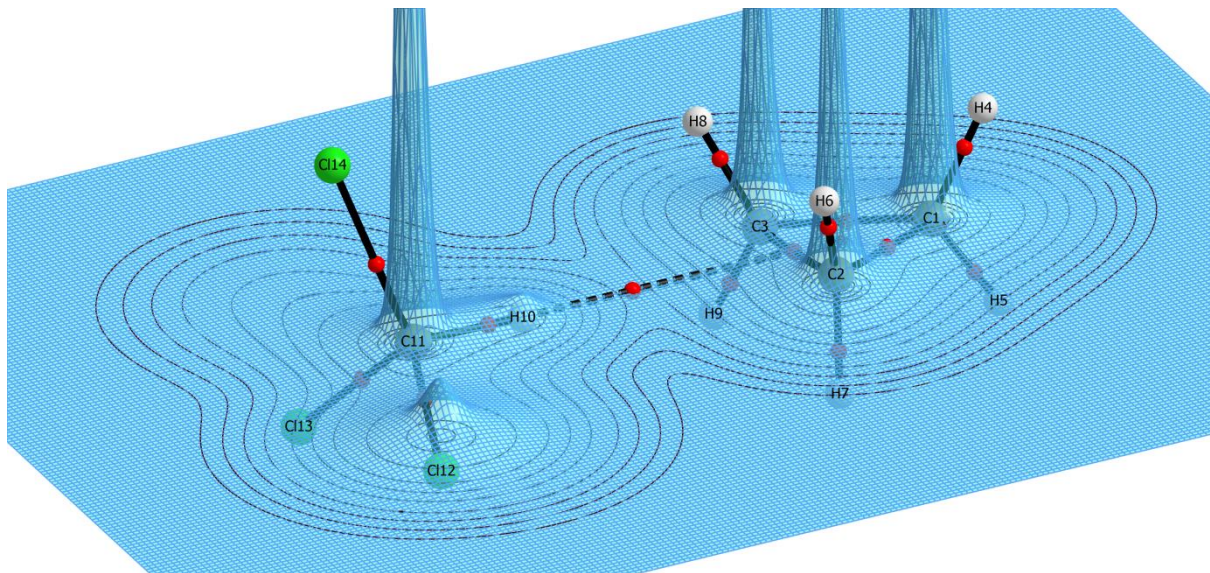


Figura 111. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo $\text{C}_3\text{H}_6 \cdots \text{HCCl}_3$, ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se os locais de máxima concentração de densidade e de depleção eletrônica.

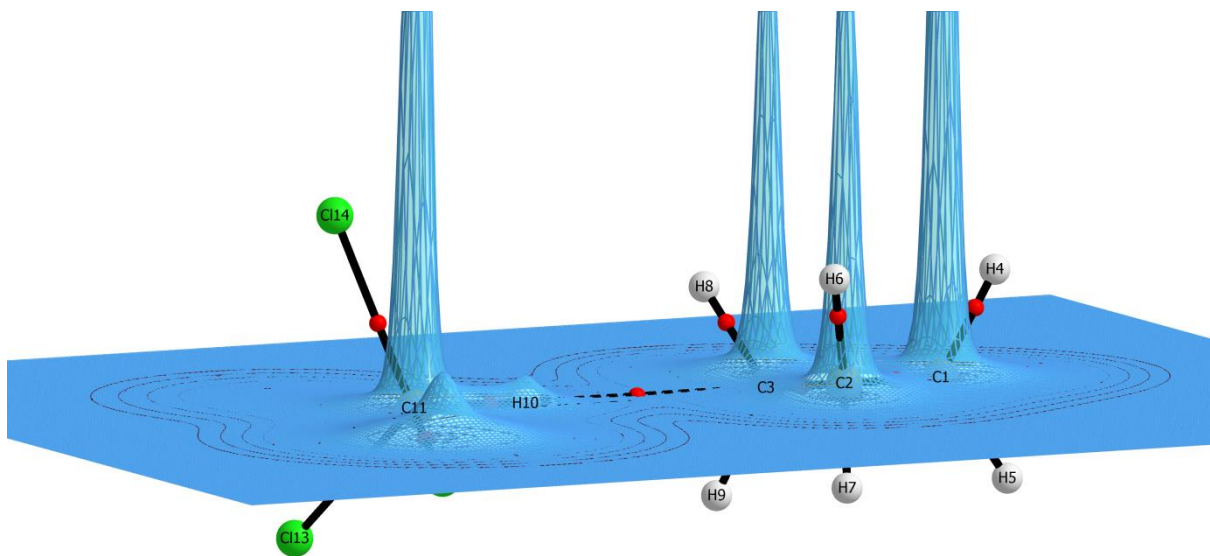


Figura 112. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo $\text{C}_3\text{H}_6\cdots\text{HCF}_3$, ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se a densidade nos Atratores Nucleares-NA.

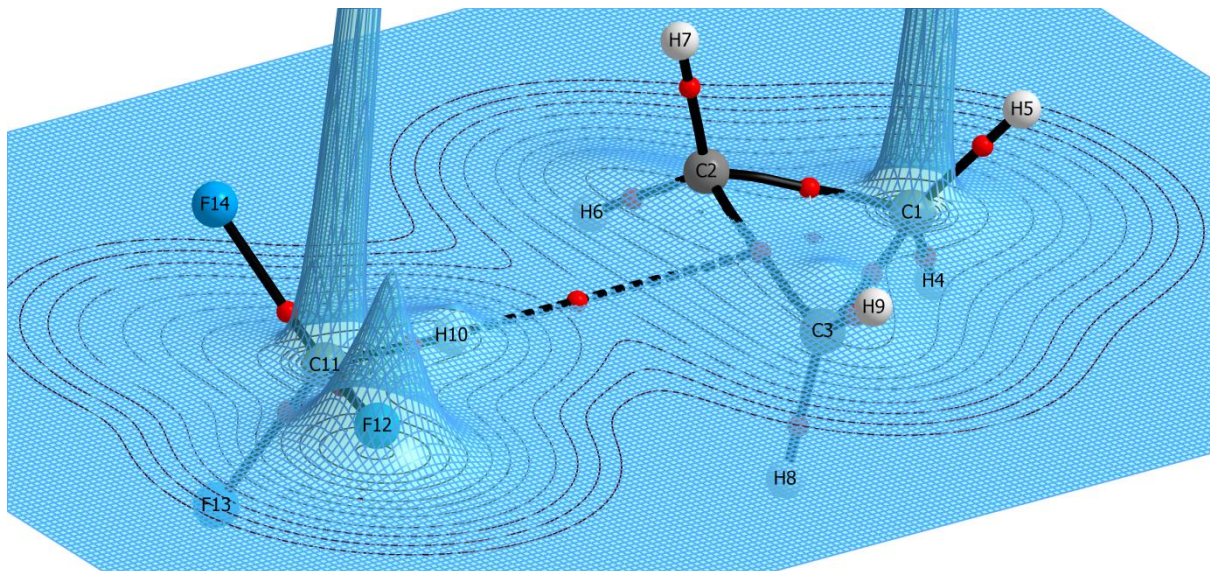
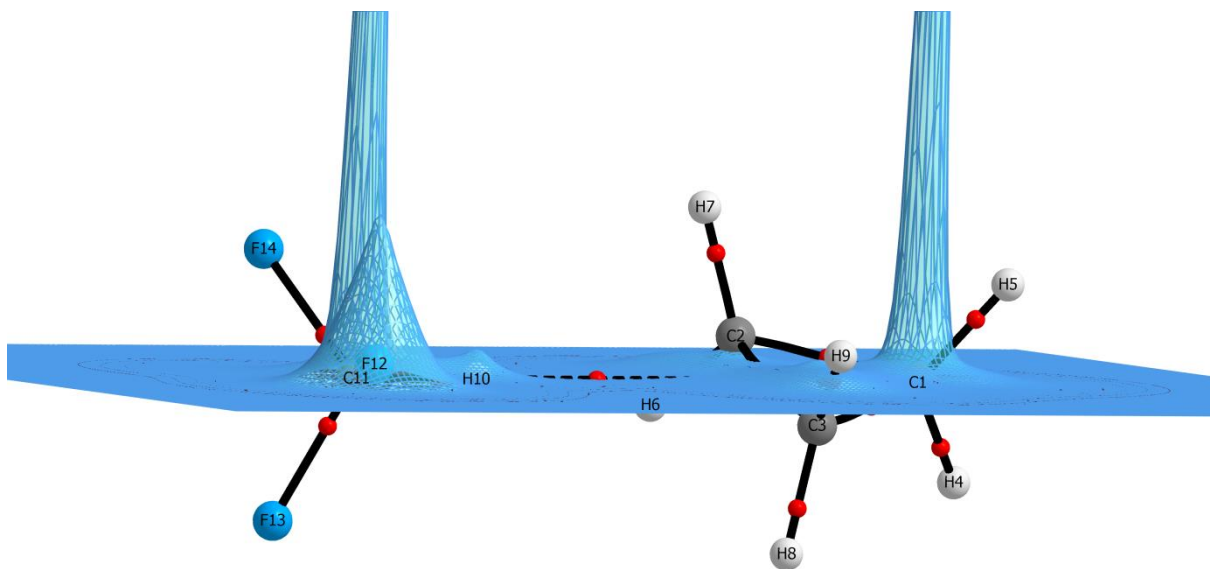


Figura 113. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo $\text{C}_3\text{H}_6\cdots\text{HCF}_3$, ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se os locais de máxima concentração de densidade e de depleção eletrônica.



As tabelas 69 e 70 apresentam os valores de energia eletrônica atômica e Momento atômico de dipolo, esses dados obtidos fundamentam o quarto critério QTAIM que requer o átomo de hidrogênio seja desestabilizado no complexo envolvendo a ligação hidrogênio. De acordo

com este critério, a energia do hidrogênio que interage na ligação hidrogênio deve ser maior do que a energia do mesmo hidrogênio na molécula isolada, ou seja, $\Delta E(H) > 0$ ^[58].

Bader sugeriu e desenvolvendo a QTAIM fez particionamentos, que descrição do comportamento molécula em um campo elétrico externo devem ter em conta a auto momento elétrico de átomos como fragmentos da função de densidade eletrônica. Assim, por exemplo, o momento dipolar de uma molécula é feita dos momentos dipolares intrínsecos de todos os átomos e o termo responsáveis pelo aparecimento do momento de dipolo no resultado da transferência de carga^[57, 181, 182].

Tabela 69. Valores da Energia eletrônica atômica E_a para o hidrogênio e do momento dipolo atômico do carbono, $M_1(\Omega)$ nos complexos de hidrogênio $C_3H_6 \cdots HCCl_3$ Unidade de E_a e $M_1(\Omega)$ em u.a. .

Método	$C_3H_6 \cdots HCCl_3$					
	$E_a(H)C$	$E_a(H)M$	$\Delta E_a(H)$	$M_1(\Omega)^C$	$M_1(\Omega)^M$	$\Delta M_1(\Omega)$
B3LYP/6-311++(d,p)	-0,578	-0,586	0,008	0,207	0,178	0,029
B3LYP/6-311++(2d,2p)	-0,588	-0,596	0,008	0,224	0,196	0,028
B3LYP/6-311++(3d,3p)	-0,603	-0,610	0,007	0,214	0,186	0,028
B3LYP/6-311++(df,pd)	-0,578	-0,587	0,008	0,199	0,171	0,028
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	-0,590	-0,597	0,008	0,212	0,185	0,028
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,601	-0,608	0,008	0,206	0,180	0,026
B3LYP/cc-pvDZ	-0,553	-0,564	0,010	0,206	0,168	0,038
B3LYP/cc-pvTZ	-0,585	-0,594	0,008	0,216	0,190	0,026
B3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,562	-0,571	0,009	0,217	0,188	0,028
B3LYP/aug-cc-pvTZ	-0,585	-0,592	0,007	0,209	0,194	0,015
X3LYP/6-311++(d,p)	-0,576	-0,585	0,009	0,208	0,177	0,031
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,599	-0,609	0,010	0,209	0,185	0,024
X3LYP/cc-pvDZ	-0,551	-0,563	0,011	0,197	0,166	0,031
X3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,560	-0,570	0,009	0,217	0,187	0,030
MP2/6-311++(d,p)	-0,575	-0,585	0,011	0,208	0,179	0,029
MP2/cc-pvDZ	-0,565	-0,579	0,014	0,206	0,175	0,031

Tabela 70. Valores da Energia eletrônica atômica E_a para o hidrogênio e do momento dipolo atômico do carbono, $M_1(\Omega)$ nos complexos de hidrogênio $C_3H_6 \cdots HCF_3$ Unidade de E_a e $M_1(\Omega)$ em u.a. .

Método	$C_3H_6 \cdots HCF_3$					
	$E_a(H)C$	$E_a(H)M$	$\Delta E_a(H)$	$M_1(\Omega)^C$	$M_1(\Omega)^M$	$\Delta M_1(\Omega)$
B3LYP/6-311++(d,p)	-0,584	-0,591	0,007	0,029	0,056	-0,027
B3LYP/6-311++(2d,2p)	-0,597	-0,604	0,006	0,022	0,043	-0,021
B3LYP/6-311++(3d,3p)	-0,608	-0,614	0,006	0,010	0,003	0,007
B3LYP/6-311++(df,pd)	-0,587	-0,594	0,007	0,050	0,068	-0,018
B3LYP/6-311++(2df,2pd)	-0,598	-0,604	0,006	0,035	0,058	-0,022
B3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,608	-0,614	0,006	0,031	0,051	-0,021
B3LYP/cc-pvDZ	-0,581	-0,587	0,007	0,045	0,043	0,001
B3LYP/cc-pvTZ	-0,601	-0,607	0,006	0,040	0,062	-0,022
B3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,570	-0,577	0,007	0,011	0,029	-0,018
B3LYP/aug-cc-pvTZ	-0,594	-0,600	0,007	0,035	0,057	-0,022
X3LYP/6-311++(d,p)	-0,582	-0,590	0,007	0,039	0,051	-0,011
X3LYP/6-311++(3df,3pd)	-0,606	-0,613	0,007	0,027	0,031	-0,004
X3LYP/cc-pvDZ	-0,579	-0,587	0,008	0,045	0,066	-0,021
X3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,569	-0,576	0,007	0,011	0,038	-0,027
MP2/6-311++(d,p)	-0,584	-0,594	0,009	0,047	0,067	-0,020
MP2/cc-pvDZ	-0,595	-0,605	0,010	0,039	0,052	-0,012

Os valores da variação de Energia Eletrônica do átomo de Hidrogênio caracterizam a sua estabilização na formação do complexo. Todos os métodos e bases apontam neste sentido para os dois complexos.

Ao analisar os valores de momento dipolo atômico do Carbono, mostra um fato interessante, os valores da variação tem tendências contrárias nos complexos $C_3H_6 \cdots HCl_3$ e $C_3H_6 \cdots HCF_3$. A possibilidade aceita por Bushmarinov e colaboradores é que o aumento no volume na bacia atômica produza incremento em $M_1(\Omega)$ do Carbono no HCl_3 e de forma diametralmente oposta para HCF_3 .

As figuras 114 e 115 demonstram a relação da energia eletrônica como o ponto crítico da ligação de hidrogênio.

Figura 114. Gráfico da energia eletrônica atômica, ΔE_a , versus a da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(\text{H}\cdots\text{n})$.

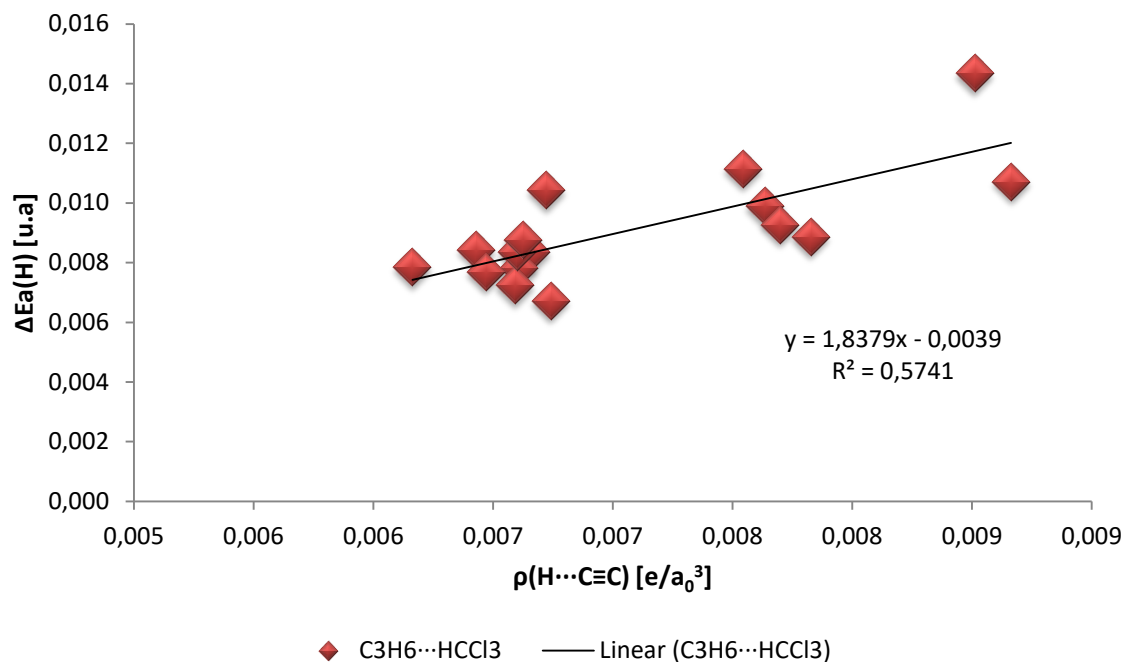
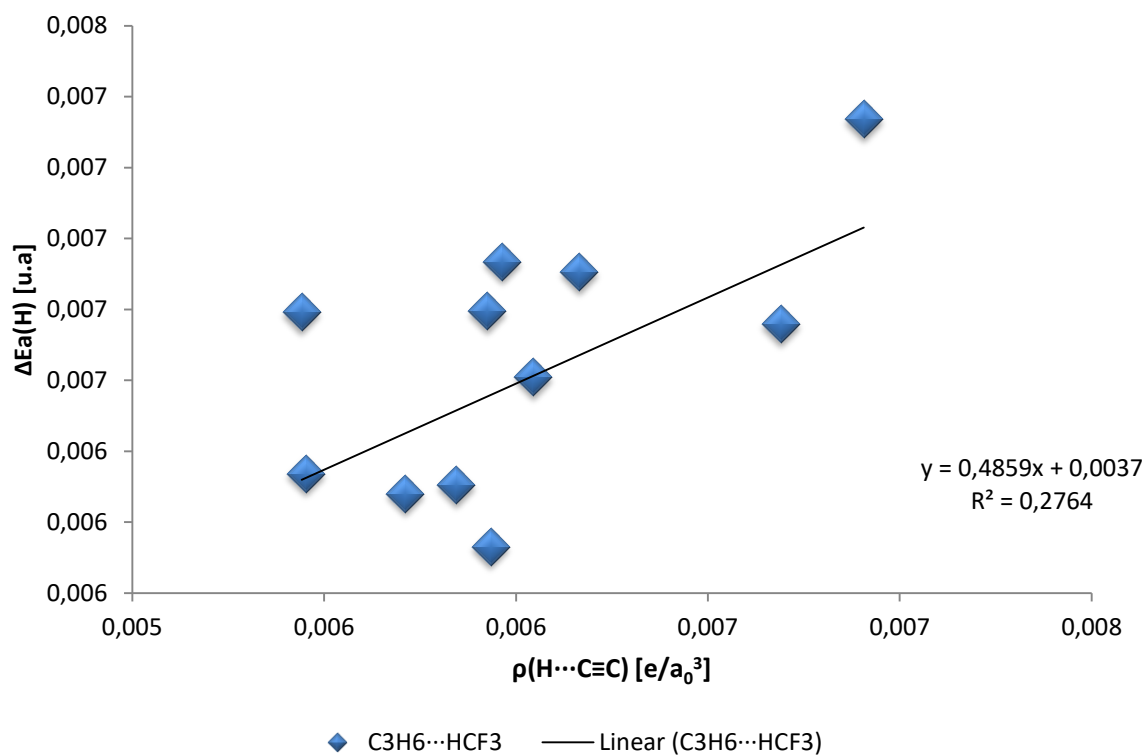


Figura 115. Gráfico da energia eletrônica atômica, ΔE_a , versus a da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(\text{H}\cdots\text{n})$.



A análise dos valores de R^2 mostram boa linearidade com complexos com doador Cl_3CH e pouca correlação para o doador Fluorfórmio.

As figuras 116 e 117 ilustram as mudanças nos volumes através do compartilhamento das regiões de densidade eletrônica dos fragmentos, nas figuras 116 (a) e 116 (b) observa a dispersão da densidade eletrônica na região do hidrogênio, mostrando os átomos nas moléculas. Analogamente tem-se as figuras 117(a) e 117(b) como antes e depois da formação do complexo.

Figura 116. Superfície da partição da densidade eletrônica particionada na molécula do **Cl_3CH** (a) e no Complexo de hidrogênio **$\text{C}_3\text{H}_6\cdots\text{HCCl}_3$** (b).

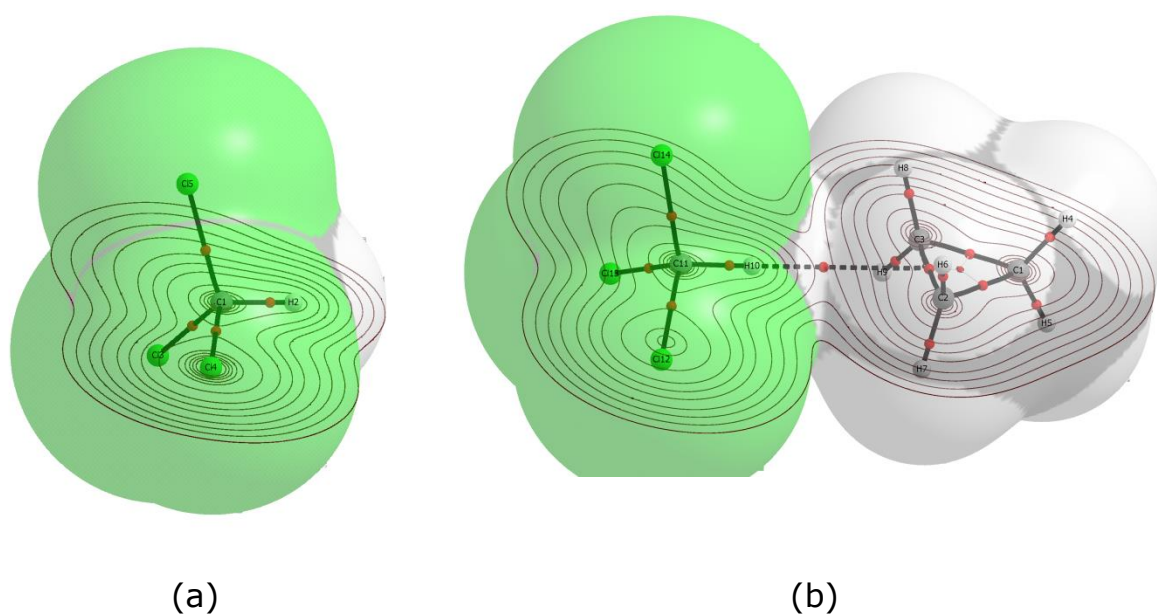
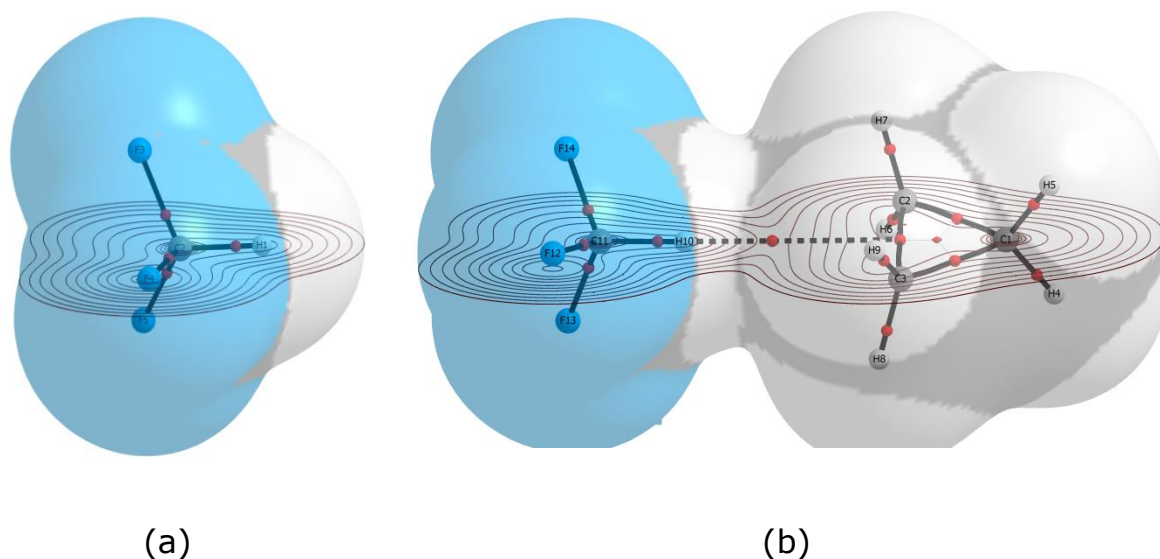


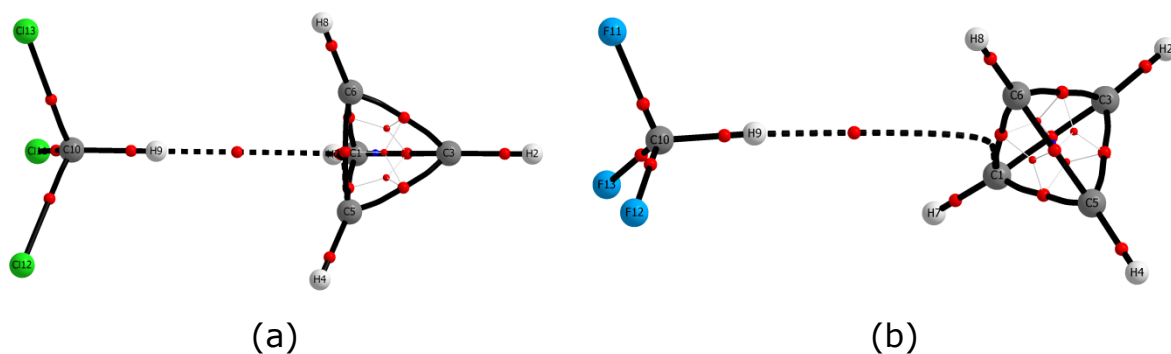
Figura 117. Superfície da partição da densidade eletrônica particionada na molécula do **F₃CH** (a) e no Complexo de hidrogênio **C₃H₆...HCF₃** (b).



5.5.5 Análise topológica dos complexos (X₃C-H...C₄H₄)

Os complexos de hidrogênio são ilustrados na figura 74, em destaque os pontos críticos de ligação (esferas vermelhas), na formação da ligação de hidrogênio tem-se os atratores nucleares Carbono, Hidrogênio, além do ponto crítico da atribuído ao interação de camada fechada. Este ponto conecta os dois fragmentos do aduto.

Figura 118. Ilustração dos BCP's nos complexos de hidrogênio do tipo X₃C-H...C₄H₄ caracterizando a formação da ligação de hidrogênio intermolecular.



Na tabela 71 encontra-se as distâncias entre o núcleo atrator Carbono ao ponto crítico denominado $rC(CH_d)$, na coluna seguinte a distância do núcleo de Hidrogênio ao ponto crítico $rH(CH_d)$. Foi determinado e tabelado as distância entre o hidrogênio e o ponto crítico atribuído a ligação de hidrogênio simbolizado por $rH(H\cdots BCP)$ e na última coluna a distância do hidrogênio ao ponto crítico CC da ligação pseudo pi - $rH\cdots n$.

Tabela 71. Valores das distâncias entre os Pontos Críticos da Ligação (BCP's) núcleo atrator do átomo (NA). As unidades em Angstrom Å.

Método	$C_2H_4\cdots HCl_3$				$C_2H_4\cdots HCF_3$			
	$rC(CH_d)$	$rH(CH_d)$	$rH(H\cdots BCP)$	$rH\cdots n$	$rC(CH_d)$	$rH(CH_d)$	$rH(H\cdots BCP)$	$rH\cdots n$
B3LYP/6-311++(d,p)	0,726	0,342	1,085	2,684	0,732	0,342	1,134	2,780
B3LYP/6-311++(2d,2p)	0,721	0,342	1,087	2,687	0,719	0,349	1,133	2,785
B3LYP/6-311++(df,pd)	0,727	0,340	1,096	2,697	0,733	0,342	1,149	2,805
B3LYP/cc-pvDZ	0,747	0,314	1,127	2,692	0,741	0,328	1,190	2,825
B3LYP/cc-pvTZ	0,723	0,340	1,092	2,702	0,728	0,343	1,150	2,822
B3LYP/aug-cc-pvDZ	0,742	0,318	1,071	2,583	0,744	0,320	1,161	2,784
B3LYP/aug-cc-pvTZ	0,723	0,340	1,089	2,702	0,731	0,340	1,138	2,797
X3LYP/6-311++(d,p)	0,726	0,341	1,059	2,623	0,733	0,341	1,102	2,708
X3LYP/cc-pvDZ	0,748	0,312	1,106	2,645	0,742	0,327	1,168	2,772
MP2/6-311++(d,p)	0,729	0,336	0,985	2,371	0,747	0,320	1,061	2,473
MP2/cc-pvDZ	0,743	0,316	1,016	2,387	0,736	0,326	1,129	2,613

Os pontos críticos de ligação e suas distâncias são critérios importantes na caracterização. Os valores vão relacionar a distância entre um núcleo e um ponto específico determinado pelo gradiente da densidade eletrônica. Na determinação da distância a ligação tripla do C_2H_2 é bem compreendida por termos entre os carbonos um ponto específico. Comparando as distâncias obtidas na QTAIM e as distâncias na geometria de equilíbrio observa-se boa concordância.

Na Tabela 72, pode-se observar que todos os valores de $\nabla^2\rho$ para as interações compartilhadas (C-H) são **negativas** e as densidades de carga nos pontos críticos estão na ordem de 10^{-1} ua., ou seja, são ligações

covalentes típicas. Pode-se observar também que para os valores de densidade menores na ordem de 10^{-2} ua, o Laplaciano $\nabla^2\rho$ é **positivo**, caracterizando uma interação de camada fechada.

Tabela 72. Valores 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 $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HCX}_3$ Unidade de $\rho(\vec{r})$ em e/a_0^3 e de $\nabla^2\rho(\vec{r})$ em e/a_0^5 .

Método	$\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HCCl}_3$				$\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{HCF}_3$			
	$\rho(\text{CH}_d)$	$\rho(\text{H}\cdots\text{n})$	$\nabla^2\rho(\text{CH}_d)$	$\nabla^2\rho(\text{H}\cdots\text{n})$	$\rho(\text{CH}_d)$	$\rho(\text{H}\cdots\text{n})$	$\nabla^2\rho(\text{CH}_d)$	$\nabla^2\rho(\text{H}\cdots\text{n})$
B3LYP/6-311++(d,p)	0,298	0,007	-1,083	0,016	0,303	0,006	-1,134	0,013
B3LYP/6-311++(2d,2p)	0,308	0,007	-1,224	0,017	0,311	0,006	-1,233	0,014
B3LYP/6-311++(df,pd)	0,302	0,007	-1,163	0,016	0,307	0,005	-1,214	0,013
B3LYP/cc-pvDZ	0,289	0,007	-1,193	0,016	0,294	0,005	-1,219	0,013
B3LYP/cc-pvTZ	0,311	0,007	-1,309	0,018	0,316	0,005	-1,374	0,015
B3LYP/aug-cc-pvDZ	0,292	0,008	-1,204	0,020	0,299	0,006	-1,272	0,014
B3LYP/aug-cc-pvTZ	0,311	0,007	-1,312	0,018	0,315	0,005	-1,362	0,015
X3LYP/6-311++(d,p)	0,298	0,007	-1,087	0,018	0,303	0,006	-1,138	0,015
X3LYP/cc-pvDZ	0,289	0,008	-1,198	0,018	0,308	0,006	-1,358	0,024
MP2/6-311++(d,p)	0,308	0,009	-1,204	0,038	0,316	0,006	-1,288	0,028
MP2/cc-pvDZ	0,300	0,011	-1,298	0,046	0,308	0,006	-1,358	0,024

Existem alguns critérios topológicos que podem ser usados para caracterizar ligações hidrogênio. Os três primeiros são mostrados a seguir.

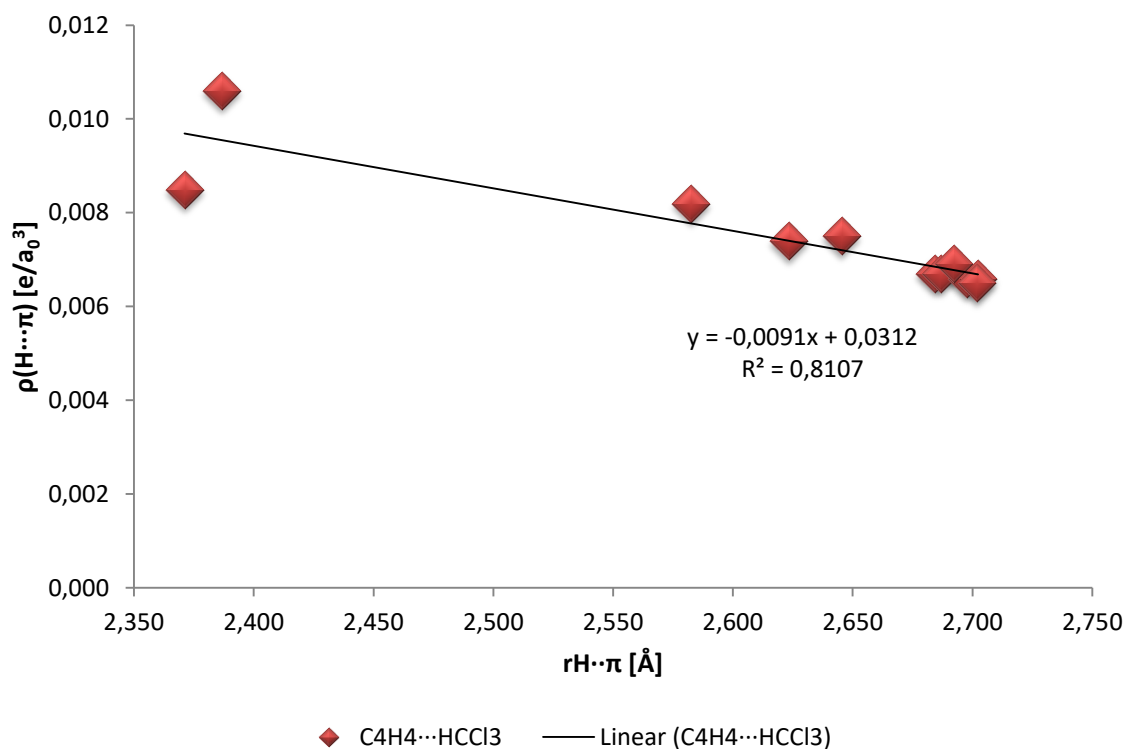
O primeiro critério é associado com a existência de um ponto crítico de ligação envolvendo o hidrogênio que interage na ligação hidrogênio e o heteroátomo ou região de alta densidade eletrônica. Os resultados mostram essa existência visualizada nas estruturas iniciais e quantificadas pelos valores na tabela 56.

O segundo critério é a magnitude da densidade deste ponto crítico (ρ_b). Foi proposta uma variação significativa para ρ_b entre 0,002 e 0,040 ua. O terceiro critério é a Laplaciana da densidade neste ponto crítico^[58], que deve variar entre -0,150 e 0,020 ua. Esses dois critérios estão conjugados entre si, a depleção da densidade eletrônica na região do ponto crítico mostra sua pequena densidade, evidentemente o Laplaciano

capta pela sua segunda derivada com valor negativo. A densidade e o Laplaciano do ponto crítico para os complexos em estudo são caracterizados por interação de camada fechada.

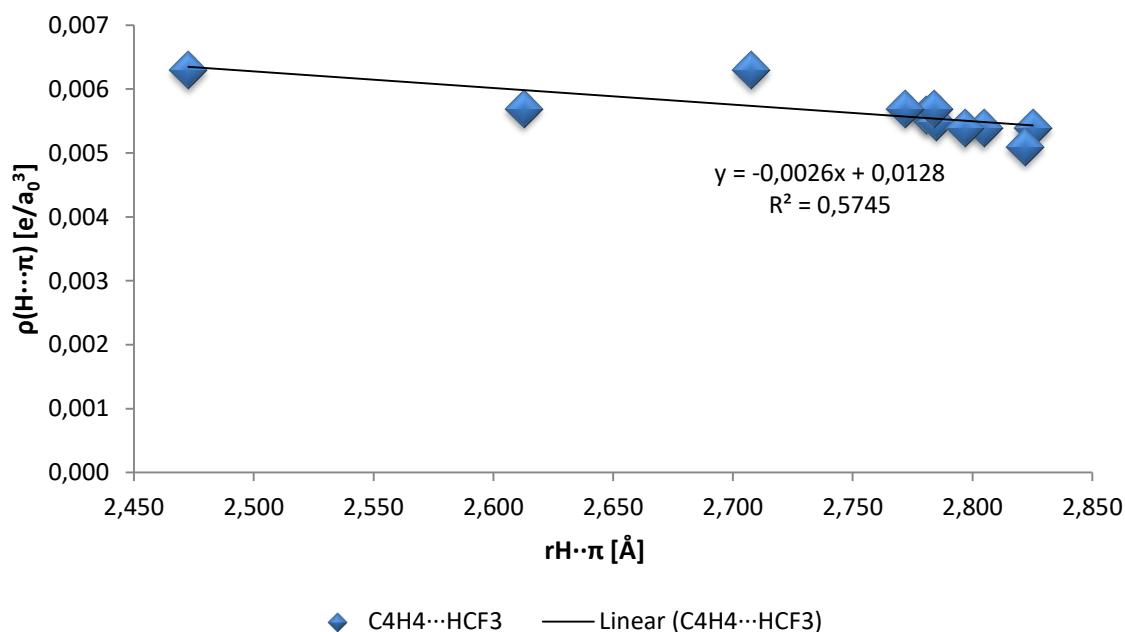
O gráfico abaixo relaciona a densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(H\cdots\pi)$ com a distância do próton para o centro da ligação C-C.

Figura 119. Gráfico da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(H\cdots\pi)$ versus a Distância do Núcleo Atrator do Hidrogênio ao Ponto Crítico de Ligação $\pi - r_{H\cdots\pi}$.



O valor de R^2 mostra e demonstra que a densidade no ponto crítico é formada pela aproximação dos fragmentos, evidencia-se que a variação da densidade é mais raso ou profundo a depender do distanciamento entre doador e aceitador.

Figura 120. Gráfico da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(\text{H}\cdots\pi)$ versus a Distância do Núcleo Atrator do Hidrogênio ao Ponto Crítico de Ligação $\pi - r_{\text{H}\cdots\pi}$.



De modo análogo os valores para o complexo **C₂H₂...HCF₃** mantém as mesmas características e linearidade pronunciada para as duas grandezas estudadas.

As figuras 121,122,123 e 124 ilustram os mapas de contorno e relevo da densidade eletrônica nos complexos estudados a partir da QTAIM. É perceptível o detalhamento dos pontos críticos, além compreender a delimitação de cada fragmento, bem como a nítida divisão da interação de camada fechada.

As figuras 121 e 123 respectivamente destacam o ponto crítico da ligação de hidrogênio enquanto as outras figuras 122 e 124 determinam os vales (ligações químicas) e morros que são os núcleos atômicos.

Figura 121. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo $\text{C}_4\text{H}_4 \cdots \text{HCCl}_3$, ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se a densidade nos Atratores Nucleares-NA.

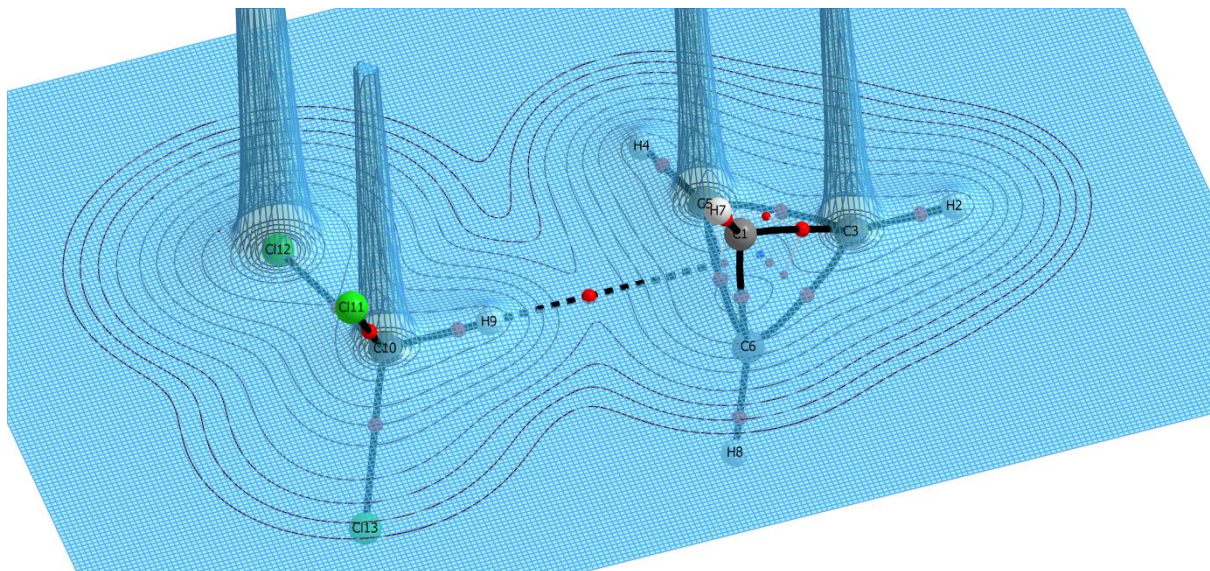


Figura 122. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo $\text{C}_4\text{H}_4 \cdots \text{HCCl}_3$, ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se os locais de máxima concentração de densidade e de depleção eletrônica.

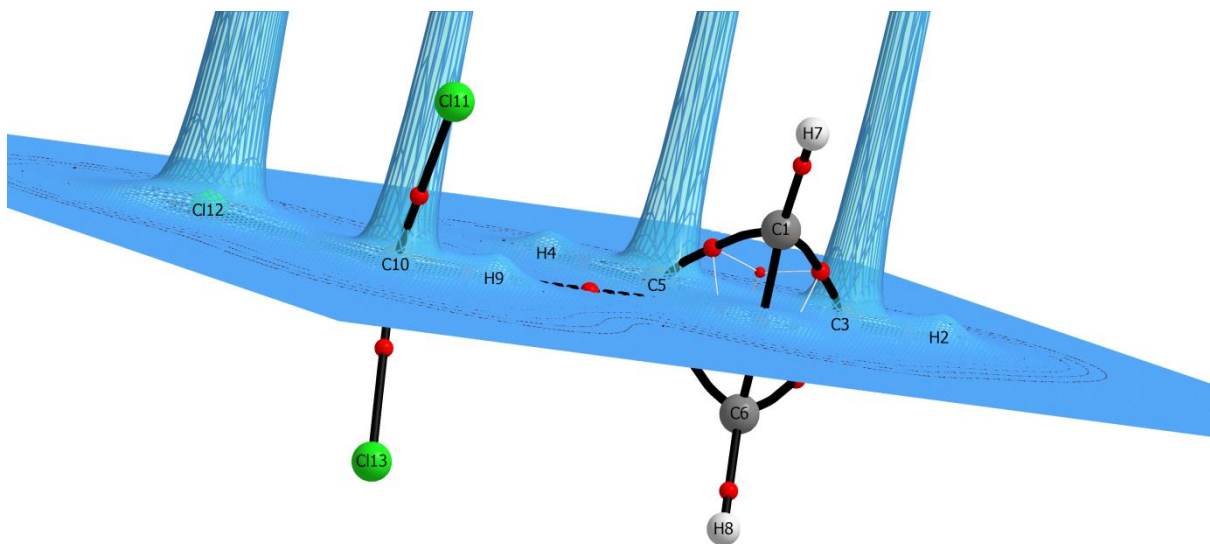


Figura 123. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo $\text{C}_4\text{H}_4 \cdots \text{HCF}_3$, ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se a densidade nos Atratores Nucleares-NA.

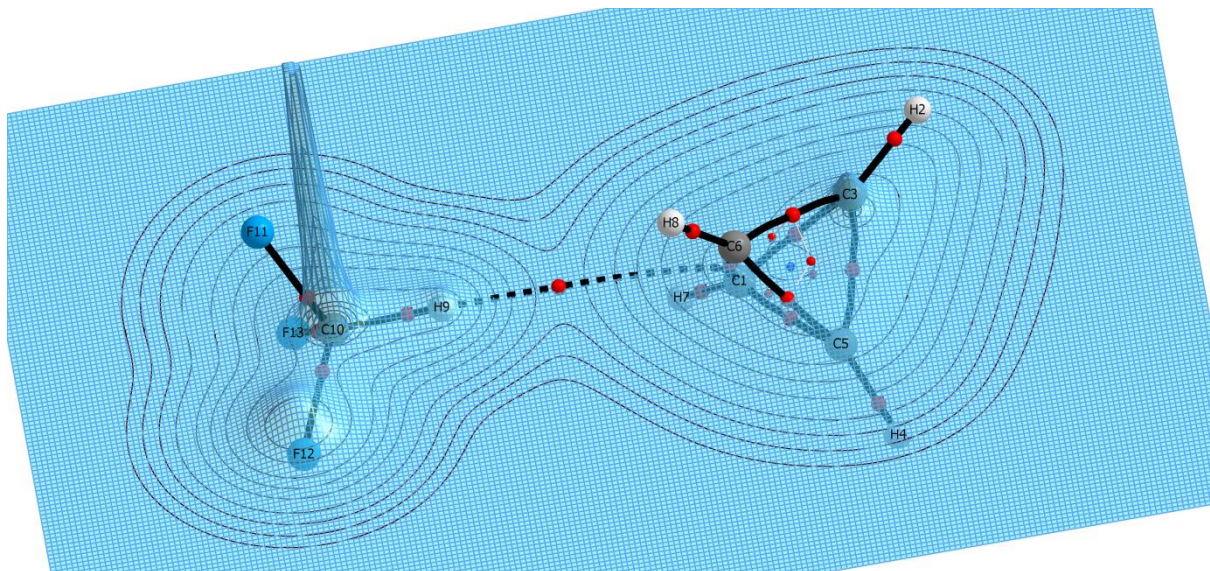
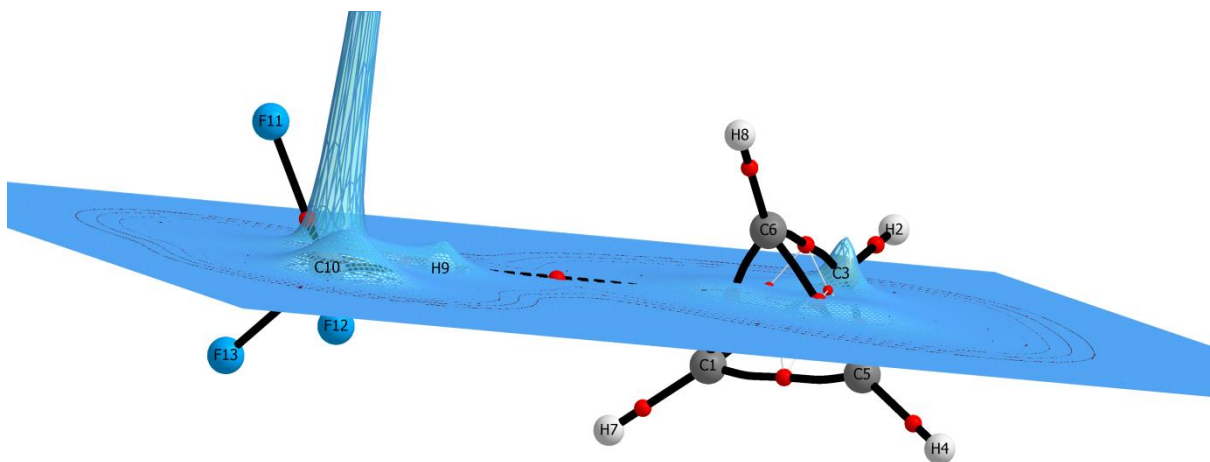


Figura 124. Mapa de contorno sobreposto ao mapa de relevo no complexo $\text{C}_4\text{H}_4 \cdots \text{HCF}_3$, ilustrando a densidade eletrônica mínima em forma de linhas no plano da ligação de hidrogênio. Destaca-se os locais de máxima concentração de densidade e de depleção eletrônica.



As tabelas 73 e 74 apresentam os valores de energia eletrônica atômica e Momento atômico de dipolo, esses dados obtidos fundamentam o quarto critério QTAIM que requer o átomo de hidrogênio seja desestabilizado no complexo envolvendo a ligação hidrogênio. De acordo

com este critério, a energia do hidrogênio que interage na ligação hidrogênio deve ser maior do que a energia do mesmo hidrogênio na molécula isolada, ou seja, $\Delta E(H) > 0$ ^[58].

Bader sugeriu e desenvolvendo a QTAIM fez particionamentos, que descrição do comportamento molécula em um campo elétrico externo devem ter em conta a auto momento elétrico de átomos como fragmentos da função de densidade eletrônica. Assim, por exemplo, o momento dipolar de uma molécula é feita dos momentos dipolares intrínsecos de todos os átomos e o termo responsáveis pelo aparecimento do momento de dipolo no resultado da transferência de carga^[57, 181, 182].

Tabela 73. Valores da Energia eletrônica atômica E_a para o hidrogênio e do momento dipolo atômico do carbono, $M_1(\Omega)$ nos complexos de hidrogênio $C_4H_4 \cdots HCCl_3$ Unidade de E_a e $M_1(\Omega)$ em u.a. .

Método	$C_3H_6 \cdots HCCl_3$					
	$E_a(H)C$	$E_a(H)M$	$\Delta E_a(H)$	$M_1(\Omega)^C$	$M_1(\Omega)^M$	$\Delta M_1(\Omega)$
B3LYP/6-311++(d,p)	-0,572	-0,586	0,014	0,207	0,178	0,029
B3LYP/6-311++(2d,2p)	-0,588	-0,596	0,008	0,221	0,196	0,025
B3LYP/6-311++(df,pd)	-0,565	-0,587	0,022	0,200	0,171	0,029
B3LYP/cc-pvDZ	-0,552	-0,564	0,012	0,197	0,168	0,029
B3LYP/cc-pvTZ	-0,575	-0,594	0,019	0,220	0,190	0,030
B3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,564	-0,571	0,008	0,223	0,188	0,035
B3LYP/aug-cc-pvTZ	-0,573	-0,592	0,019	0,224	0,194	0,030
X3LYP/6-311++(d,p)	-0,570	-0,585	0,015	0,206	0,177	0,028
X3LYP/cc-pvDZ	-0,550	-0,563	0,012	0,129	0,166	-0,037
MP2/6-311++(d,p)	-0,563	-0,585	0,023	0,208	0,179	0,029
MP2/cc-pvDZ	-0,568	-0,579	0,011	0,208	0,175	0,033

Tabela 74. Valores da Energia eletrônica atômica E_a para o hidrogênio e do momento dipolo atômico do carbono, $M_1(\Omega)$ nos complexos de hidrogênio $C_4H_4 \cdots HCF_3$ Unidade de E_a e $M_1(\Omega)$ em u.a. .

Método	$C_3H_6 \cdots HCCl_3$					
	$E_a(H)C$	$E_a(H)M$	$\Delta E_a(H)$	$M_1(\Omega)^C$	$M_1(\Omega)^M$	$\Delta M_1(\Omega)$
B3LYP/6-311++(d,p)	-0,585	-0,591	0,006	0,031	0,056	-0,025
B3LYP/6-311++(2d,2p)	-0,605	-0,604	-0,001	0,025	0,043	-0,018
B3LYP/6-311++(df,pd)	-0,588	-0,614	0,026	0,051	0,068	-0,017
B3LYP/cc-pvDZ	-0,588	-0,594	0,006	0,043	0,043	-0,001
B3LYP/cc-pvTZ	-0,581	-0,589	0,008	0,045	0,062	-0,018
B3LYP/aug-cc-pvDZ	-0,601	-0,614	0,013	0,012	0,029	-0,017
B3LYP/aug-cc-pvTZ	-0,571	-0,588	0,017	0,034	0,057	-0,023
X3LYP/6-311++(d,p)	-0,583	-0,590	0,006	0,032	0,051	-0,019
X3LYP/cc-pvDZ	-0,579	-0,613	0,034	0,013	0,066	-0,054
MP2/6-311++(d,p)	-0,562	-0,587	0,025	0,045	0,067	-0,022
MP2/cc-pvDZ	-0,597	-0,605	0,007	0,035	0,052	-0,017

Os valores da variação de Energia Eletrônica do átomo de Hidrogênio caracterizam a sua estabilização na formação do complexo. Todos os métodos e bases apontam neste sentido para os dois complexos.

Ao analisar os valores de momento dipolo atômico do Carbono, mostra um fato interessante, os valores da variação tem tendências contrárias nos complexos $C_4H_4 \cdots HCCl_3$ e $C_4H_4 \cdots HCF_3$. A possibilidade aceita por Bushmarinov e colaboradores é que o aumento no volume na bacia atômica produza incremento em $M_1(\Omega)$ do Carbono no $HCCl_3$ e de forma diametralmente oposta para HCF_3 .

As figuras 81 e 82 demonstram a relação da energia eletrônica como o ponto crítico da ligação de hidrogênio.

Figura 125. Gráfico da energia eletrônica atômica, ΔE_a , versus a da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(\text{H}\cdots\text{n})$.

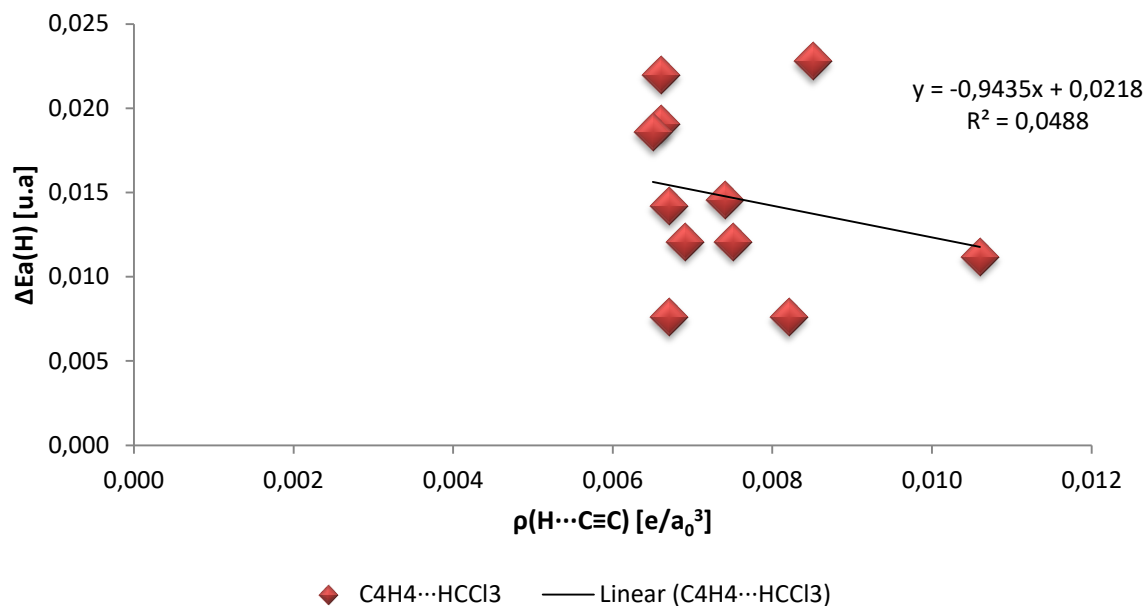
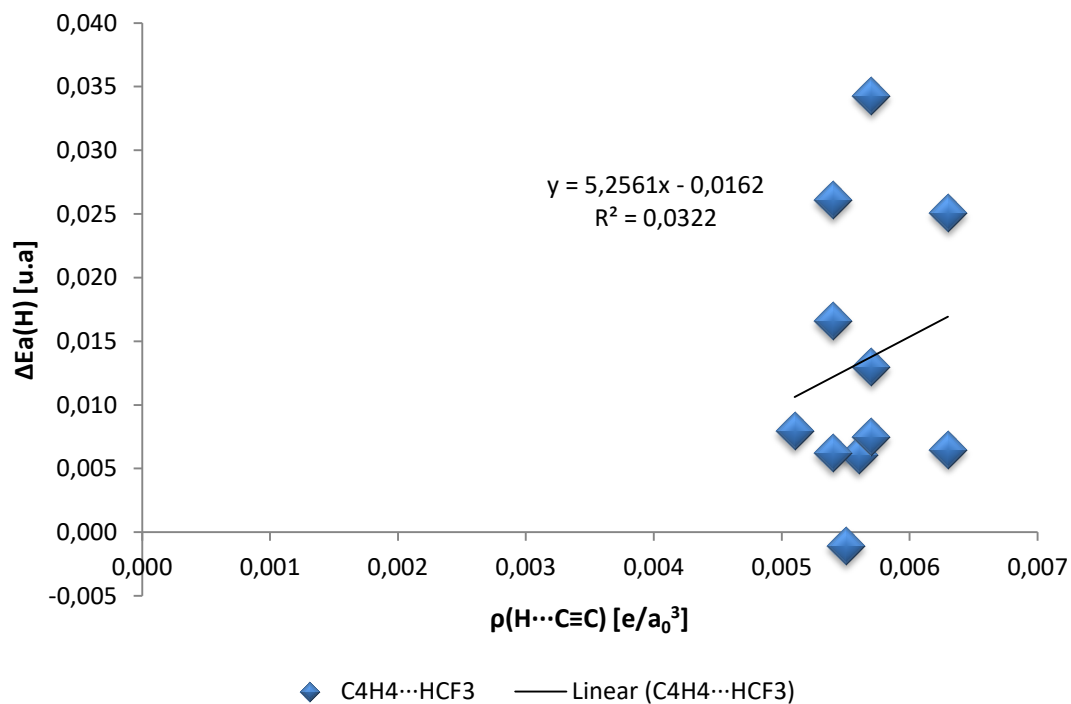


Figura 126. Gráfico da energia eletrônica atômica, ΔE_a , versus a da densidade do Ponto Crítico da Ligação de Hidrogênio $\rho(\text{H}\cdots\text{n})$.



A análise dos valores de R^2 mostram péssima relação linear entre as grandezas, uma interpretação pode ser a possibilidade de interação com vários orbitais pseudo-pi do tetraedrano.

As figuras 126 e 127 ilustram as mudanças nos volumes através do compartilhamento das regiões de densidade eletrônica dos fragmentos, nas figuras 126 (a) e 126 (b) observa a dispersão da densidade eletrônica na região do hidrogênio, mostrando os átomos nas moléculas. Analogamente tem-se as figuras 127(a) e 127(b) como antes e depois da formação do complexo.

Figura 127. Superfície da partição da densidade eletrônica particionada na molécula do **Cl₃CH (a)** e no Complexo de hidrogênio **C₄H₄...HCCl₃ (b)**.

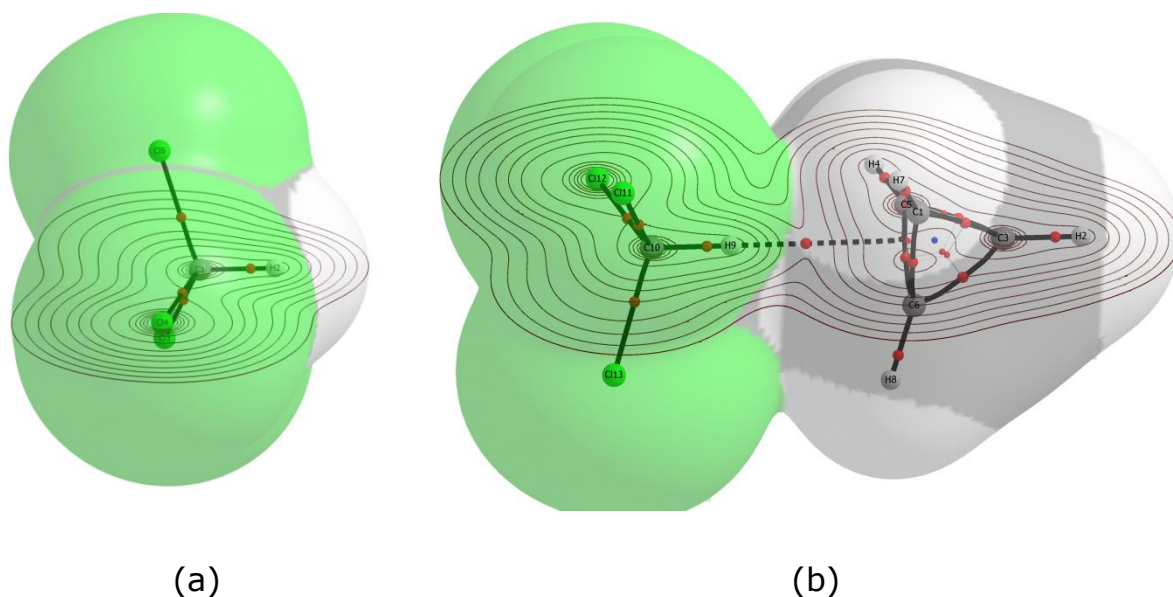
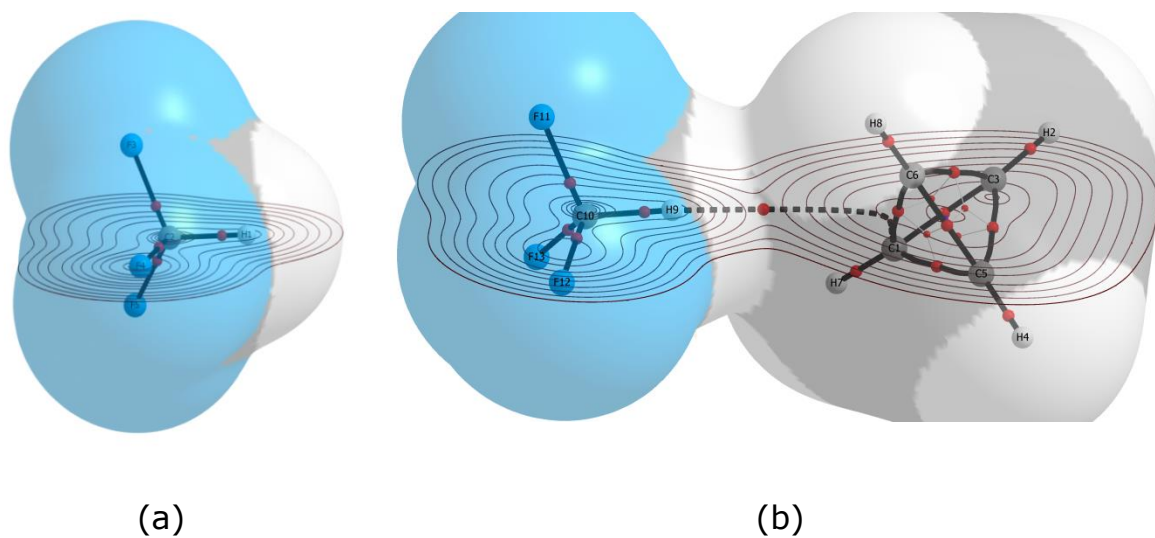


Figura 128. Superfície da partição da densidade eletrônica particionada na molécula do **F₃CH (a)** e no Complexo de hidrogênio **C₄H₄...HCF₃ (b)**.



6 CONCLUSÕES

A seguir serão apresentados os aspectos mais importantes referentes aos parâmetros estruturais, energéticas, vibracionais, análise dos orbitais naturais de ligação e por fim 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 de espécies doadoras de próton, CX_3H : onde o $X = Cl$ e F , devidas à formação dos complexos de hidrogênio intermoleculares não usuais envolvendo as espécies C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_4 , C_3H_6 e C_4H_4 .

Após a formação da ligação de hidrogênio, as propriedades estruturais, energéticas e vibracionais das espécies formadoras dos complexos de hidrogênio sofrem mudanças.

As mudanças estruturais foram obtidas com mudanças de parâmetros estruturais, tais como o incremento no comprimento da ligação X_3CH , $\delta r(C-H)$, devido à formação dos complexos de hidrogênio. Os valores inserem os complexos estudados no intervalo de ligações de hidrogênio fracas.

As mudanças foram acompanhadas por aparecimento de novos modos normais de vibração e também foram estudados os desvios de frequência de estiramento.

Determinou-se que os doadores $CHCl_3$ apresentam desvios na frequência de estiramento com tendências a valores menores denominado *red-shift*, enquanto os doadores CHF_3 apresentam tendências ao deslocamento para valores maiores chamado *blue-shift* no espectro da Infravermelho.

Os valores de energia mostram estabilização para a grande maioria dos complexos estudados. As energias atendem critérios estabelecidos entre o novo modo de frequência da ligação de hidrogênio. Os valores da Energia foram corrigidos pelo BSSE e ZPVE.

Os métodos computacionais se mantem coerentes nos estudo, os resultados no DFT/B3LYP e DFT/X3LYP apresentam valores próximos em todos os complexos. Os valores MP2 superestimam valores de energia. Os métodos utilizados mostram que comparativamente as mudanças nas bases influenciam os valores de energia. No entanto os gráficos de correlação mostram que os parâmetros estruturais pouco variam no mesmo método e bases diferentes.

Os orbitais naturais de ligação - NBO caracterizaram a formação da interação intermolecular, devido aos valores da energia hiperconjugativa demonstram o efeito da estabilização de segunda ordem entre os orbitais doadores e receptores.

Os valores da mudança do caráter "s" nos orbitais do Carbono no CH/pi demonstram uma ineficácia na regra de Bent para complexos fracamente ligados por hidrogênio.

As cargas NBO demonstram que existe a contribuição da transferência de carga na estabilização dos complexos, mas sem uma correlação direta, possivelmente por contribuições não covalentes da interação.

Outra importante conclusão é que nos complexos desta categoria os valores da população nos orbitais participantes variam da mesma maneira, contrariando o entendimento para composto que apresentam desvios distintos para o azul ou vermelho.

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 AIMALL 14, 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.

Além dos critérios de pontos críticos foram determinada variação da energia eletrônica do próton $\Delta E_a > 0$, mantendo essa assertiva na maioria absoluta dos complexos e métodos estudados.

O momento de dipolo atômico mostra-se um dado importante na avaliação do incremento na ligação C-H, os compostos com Cl_3CH apresentam alongamento da ligação tem variação do dipolo atômico positiva, ou seja, incremento de dipolo, enquanto o dipolo atômico do doador F_3CH apresentou diminuição na grandeza.

Os critérios na caracterização da ligação de hidrogênio definidos pela IUPAC, foram todos atendidos no escopo de cálculos de estrutura eletrônica, tais como modificação do comprimento da ligação, surgimento de novos modos normais de vibração, desvios no espectro do infravermelho foram conclusas. Além de critérios adicionais como Energia Hiperconjugativa e transferência de carga entre orbitais envolvidos no NBO. Análise da topologia densidade eletrônica de sistemas de ligados por hidrogênio mostraram um caminho de ligação entre H e Y(nuvem pi ou pseudo pi) e um ponto crítico na ligação de hidrogênio entre H e Y.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Como proposta de continuidade deste trabalho, propomos o estudo dos sistemas com os métodos DFT/B3LYP e MP2 usando a correção do efeito da anarmonicidade nos cálculos dos espectros vibracionais.

Nos estudos dos métodos propõe-se o uso dos funcionais híbridos B3LYP-D* com implementação de termos de dispersão ($f(R)C_6/R^6$) demonstrando melhores descrições de cálculo vibracional.

Usando as atualizações do software *NBO 6* far-se-á avaliação baseada da população natural nas contribuições do tipo Lewis e não-Lewis fornecendo uma estimativa do efeitos "eletrostáticos" para complementar os estudos dos complexos.

Aprofundar as correlações com Volume Atômico na QTAIM e os valores de deslocamento do tipo *Blue-shift* ou *Red-shift*. Determinar os índices de Localização LIS e deslocalização DIS dos receptores e suas influências na ligação de hidrogênio.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Jeffrey, G. A.; Saenger, W., *Hydrogen bonding in biological structures*, Springer-Verlag: Berlin ; New York, (1991); pp xiv.
- [2] Pimentel, G. C.; McClellan, A. L., *The hydrogen bond*, W.H. Freeman; trade distributor: Reinhold Pub. Corp., New York: San Francisco,, (1960); p 475 p.
- [3] Latimer, W. M.; Rodebush, W. H., *Journal of the American Chemical Society*, (1920) **42**, 1419.
- [4] Lewis, G. N., *Journal of the American Chemical Society*, (1916) **38**, 762.
- [5] Atkins, P., *Physical chemistry for the life sciences*, W. H. Freeman: New York, NY, (2011).
- [6] Chang, R.; Goldsby, K. A., *Chemistry*, McGraw-Hill: New York, (2013).
- [7] Hadži, D., *Hydrogen bonding; papers presented*, Symposium Publications Division: New York,, (1959); pp xii.
- [8] Moore, T. S.; Winmill, T. F., *Journal of the Chemical Society, Transactions*, (1912) **101**, 1635.
- [9] Needham, P., *Studies in History and Philosophy of Science Part A*, (2013) **44**, 51.
- [10] Holloway, J. H., *Inorganic chemistry*, Springer-Verlag: Berlin ; New York, (1984); p 138 p.
- [11] Maréchal, Y., *The hydrogen bond and the water molecule : the physics and chemistry of water, aqueous and bio media*, Elsevier: Amsterdam ; Boston, (2007); pp xiii.
- [12] Jeffrey, G. A.; Saenger, W., *Hydrogen bonding in biological structures*, Springer-Verlag: (1991).
- [13] Jeffrey, G. A., *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press: (1997).
- [14] Desiraju, G. R.; Steiner, T., *The weak hydrogen bond : in structural chemistry and biology*, Oxford University Press: Oxford ; New York, (1999); pp xiv.
- [15] Schermann, J. P.; Desfrancois, C.; Carles, S., *Chem Rev*, (2000) **100**, 3943.
- [16] Kauffman, G. B., *Alfred Werner: Founder of Coordination Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg: (2013).
- [17] Huggins, M. L., *The Journal of Physical Chemistry*, (1935) **40**, 723.

- [18] Huggins, M. L., *The Journal of organic chemistry*, (1936) **01**, 407.
- [19] Scheiner, S., *Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective*, Oxford University Press: (1997).
- [20] Gilli, G.; Gilli, P., *The Nature of the Hydrogen Bond: Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory*, OUP Oxford: (2009).
- [21] Hilbert, G. E.; Wulf, O. R.; Hendricks, S. B.; Liddel, U., *Journal of the American Chemical Society*, (1936) **58**, 548.
- [22] Badger, R. M.; Bauer, S. H., *The Journal of chemical physics*, (1937) **5**, 605.
- [23] Collins, J. R., *Physical Review*, (1925) **26**, 771.
- [24] Legon, A. C.; Millen, D. J., *Chem Rev*, (1986) **86**, 635.
- [25] Legon, A.; Millen, D., *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, (1986) **404**, 89.
- [26] Steiner, T., *Angew Chem Int Edit*, (2002) **41**, 48.
- [27] Marechal, Y., *The Journal of chemical physics*, (1987) **87**, 6344.
- [28] Pei, K. M.; Li, Y. M.; Li, H. Y., *J Mol Struct*, (2003) **660**, 113.
- [29] Huse, N.; Bruner, B. D.; Cowan, M. L.; Dreyer, J.; Nibbering, E. T. J.; Miller, R. J. D.; Elsaesser, T., *Phys Rev Lett*, (2005) **95**,
- [30] Coulson, C. A., *Valence*, by C. A. Coulson, Clarendon Press: (1952).
- [31] Bellamy, L. J.; Pace, R. J., *Spectrochimica Acta*, (1963) **19**, 435.
- [32] Redington, R. L.; Redington, T. E., *J Mol Struct*, (1978) **48**, 165.
- [33] Jeffrey, G. A., *An introduction to hydrogen bonding*, Oxford University Press: New York, (1997); pp vii.
- [34] Maycock, R. L., *Infrared studies of hydrogen bonding; the effect of polar solutes on the infrared spectrum of liquid water*, Urbana, Ill., (1941); pp 8 p.
- [35] Nesbitt, D. J., *Chem Rev*, (1988) **88**, 843.
- [36] Wofford, B. A.; Bevan, J. W.; Olson, W. B.; Lafferty, W. J., *Chem Phys Lett*, (1986) **124**, 579.
- [37] Puranik, P. G.; Kumar, V., *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A*, **58**, 29.
- [38] Puranik, P. G.; Kumar, V., *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A*, **58**, 327.
- [39] Ratajczak, H.; Orville-Thomas, W. J., *Molecular interactions*, J. Wiley: (1982).
- [40] Ratajczak, E., (1973),

- [41] Ratajczyk, T.; Szymanski, S., *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2009) **11**, 2335.
- [42] Liu, Y.; Liu, W.; Yang, Y.; Liu, J., *Int J Quantum Chem*, (2006) **106**, 2122.
- [43] Liu, G. Q.; Wang, H. F.; Li, W. Z., *J Mol Struc-Theochem*, (2006) **772**, 103.
- [44] Li, A. Y., *Journal of Physical Chemistry A*, (2006) **110**, 10805.
- [45] Joseph, J.; Jemmis, E. D., *Journal of the American Chemical Society*, (2007) **129**, 4620.
- [46] Oliveira, B. G.; Araujo, R. C., *Journal of molecular modeling*, (2012) **18**, 2845.
- [47] Oliveira, B. G.; de Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N., *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, (2010) **944**, 168.
- [48] Oliveira, B. G.; Lima, M. C. A.; Pitta, I. R.; Galdino, S. L.; Hernandez, M. Z., *Journal of molecular modeling*, (2010) **16**, 119.
- [49] Hobza, P., *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2001) **3**, 2555.
- [50] Reimann, B.; Buchhold, K.; Vaupel, S.; Brutschy, B.; Havlas, Z.; Spirko, V.; Hobza, P., *Journal of Physical Chemistry A*, (2001) **105**, 5560.
- [51] van der Veken, B. J.; Herrebout, W. A.; Szostak, R.; Shchepkin, D. N.; Havlas, Z.; Hobza, P., *Journal of the American Chemical Society*, (2001) **123**, 12290.
- [52] Hermansson, K., *Journal of Physical Chemistry A*, (2002) **106**, 4695.
- [53] Alabugin, I. V.; Manoharan, M.; Peabody, S.; Weinhold, F., *Journal of the American Chemical Society*, (2003) **125**, 5973.
- [54] Hobza, P.; Havlas, Z., *Chem Rev*, (2000) **100**, 4253.
- [55] Gu, Y.; Kar, T.; Scheiner, S., *Journal of the American Chemical Society*, (1999) **121**, 9411.
- [56] Scheiner, S.; Kar, T., *Journal of Physical Chemistry A*, (2002) **106**, 1784.
- [57] Bader, R. F. W., *Atoms in molecules : a quantum theory*, Clarendon Press ; Oxford University Press: Oxford England New York, (1994); pp xviii.
- [58] Popelier, P. L. A., *Atoms in Molecules: An Introduction*, Prentice Hall: (2000).
- [59] Cubero, E.; Orozco, M.; Hobza, P.; Luque, F. J., *Journal of Physical Chemistry A*, (1999) **103**, 6394.

- [60] Parish, C. A.; Dykstra, C. E., *The Journal of Physical Chemistry*, (1993) **97**, 9374.
- [61] Masunov, A.; Dannenberg, J. J.; Contreras, R. H., *The Journal of Physical Chemistry A*, (2001) **105**, 4737.
- [62] Hermansson, K., *The Journal of chemical physics*, (1993) **99**, 861.
- [63] Li, X. S.; Liu, L.; Schlegel, H. B., *Journal of the American Chemical Society*, (2002) **124**, 9639.
- [64] Qian, W.; Krimm, S., *The Journal of Physical Chemistry A*, (2002) **106**, 6628.
- [65] Alabugin, I. V.; Manoharan, M.; Weinhold, F. A., *Journal of Physical Chemistry A*, (2004) **108**, 4720.
- [66] 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 and Applied Chemistry*, (2011) **83**, 1637.
- [67] McNaught, A. D.; Wilkinson, A.; Pure, I. U. o.; Chemistry, A., *Compendium of Chemical Terminology: IUPAC Recommendations*, Blackwell Science: (1997).
- [68] Desiraju, G. R., *Angew Chem Int Ed Engl*, (2011) **50**, 52.
- [69] Arunan, E.; Desiraju Gautam, R.; Klein Roger, A.; Sadlej, J.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary David, C.; Crabtree Robert, H.; Dannenberg Joseph, J.; Hobza, P.; Kjaergaard Henrik, G.; Legon Anthony, C.; Mennucci, B.; Nesbitt David, J., Defining the hydrogen bond: An account (IUPAC Technical Report), In *Pure and Applied Chemistry*, (2011); Vol. 83, p 1619.
- [70] Møller, C.; Plesset, M. S., *Physical Review*, (1934) **46**, 618.
- [71] KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C., *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley: New York, (2001).
- [72] Carpenter, J. E.; Weinhold, F., *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, (1988) **169**, 41.
- [73] FOSTER, J. P.; WEINHOLD, F., Natural Hybrid Orbitals, In *Journal American Chemical Society*, (1980); pp 7211.
- [74] Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F., *Chem Rev*, (1988) **88**, 899.
- [75] Szabo, A.; Ostlund, N. S., *Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory*, Dover Publications: Mineola, N.Y., (1996); pp xiv.
- [76] McQuarrie, D. A., *Quantum Chemistry*, University Science Books: (2008).
- [77] Born, M.; Oppenheimer, R., *Annalen der Physik*, (1927) **389**, 457.

- [78] Leach, A. R., *Molecular Modelling: Principles and Applications*, Prentice Hall: (2001).
- [79] Davidson, E. R.; Feller, D., *Chem Rev*, (1986) **86**, 681.
- [80] Hehre, W. J., *AB INITIO Molecular Orbital Theory*, Wiley: (1986).
- [81] Levine, I. N., *Quantum chemistry*, Pearson Prentice Hall: Upper Saddle River, N.J., (2009); pp x.
- [82] Roothaan, C. C. J., *Reviews of Modern Physics*, (1951) **23**, 69.
- [83] Roothaan, C. C. J., *Reviews in Modern Physics* 1960, 32, 179., In (32, 179, 1960.).
- [84] Raghavachari, K.; Anderson, J. B., *The Journal of Physical Chemistry*, (1996) **100**, 12960.
- [85] Kramers, H. A., *Quantum mechanics*, Dover Publications: Mineola, N.Y., (2003); pp xvi.
- [86] March, N. H.; Young, W. H.; Sampanthar, S., *The many-body problem in quantum mechanics*, Dover Publications: New York, (1995); pp ix.
- [87] Parr, R. G.; Yang, W., *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1989.
- [88] Baerends, E. J.; Ros, P., *Chem Phys Lett*, (1973) **23**, 391.
- [89] Parr, R. G.; Weitao, Y., *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press: (1994).
- [90] Ziegler, T., *Canadian journal of chemistry*, (1995) **73**, 743.
- [91] Dirac, P. A. M., *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, (1930) **26**, 376.
- [92] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M., *Can J Phys*, (1980) **58**, 1200.
- [93] Perdew, J. P.; Zunger, A., *Phys Rev B*, (1981) **23**, 5048.
- [94] Becke, A. D., *Phys Rev A*, (1988) **38**, 3098.
- [95] Perdew, J. P., *Phys Rev B*, (1986) **33**, 8822.
- [96] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., *Phys Rev B*, (1988) **37**, 785.
- [97] Perdew, J. P.; Burke, K.; Wang, Y., *Phys Rev B*, (1996) **54**, 16533.
- [98] Xu, X.; Goddard, W. A., 3rd, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, (2004) **101**, 2673.
- [99] Xu, X.; Zhang, Q.; Muller, R. P.; Goddard, W. A., *The Journal of chemical physics*, (2005) **122**, 014105.
- [100] 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. J.; Heyd, J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; 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 09, In Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, (2009).

[101]Jensen, F., *Introduction to computational chemistry*, John Wiley & Sons: Chichester, England ; Hoboken, NJ, (2007); pp xx.

[102]REED, A. E.; CURTISS, L. A.; WEINHOLD, F., Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint, In *Chem Rev*, (1988); Vol. 88, pp 889.

[103]REED, A. E.; WEINSTOCK, R. B.; WEINHOLD, F., Natural Localized Molecular Orbitals, In *Journal Chemical Physics*, (1985); Vol. 83, pp 1736.

[104]Weinhold, F.; Landis, C. R., *Valency and bonding : a natural bond orbital donor-acceptor perspective*, Cambridge University Press: Cambridge, UK ; New York, (2005); pp ix.

[105]Weinhold, F., *Advances in protein chemistry*, (2005) **72**, 121.

[106]E. D. Glendening, J., K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, and F. Weinhold, NBO 5 Program, (2013).

[107]Landis, C. R.; Weinhold, F., *Inorganic chemistry*, (2013) **52**, 5154.

[108]Weinhold, F., *Journal of computational chemistry*, (2012) **33**, 2363.

[109]Srebnrenik, S.; Bader, R. F. W., *The Journal of chemical physics*, (1975) **63**, 3945.

[110]Bader, R. F. W., *Atoms in Molecules a Quantum Theory*, Oxford: Oxford, (1994).

[111]Bader, R. F. W.; Essen, H., *J. Chem. Phys.*, (1984) **80**, 1943.

[112]Bader, R. F. W., *Atoms in Molecules a Quantum Theory*, Oxford: Oxford, (1994); pp p.43.

[113]Gibbs, G. V.; Spackman, M. A.; Jayatilaka, D.; Rosso, K. M.; Cox, D. F., *J. Phys. Chem. A*, (2006) **110**, 12259.

[114]Popelier, P. L. A., *Atoms in Molecules An Introduction*, Prentice Hall: Manchester, (2000).

- [115] Cooper, D. L., *Nature*, (1994) **371**, 651.
- [116] Espinosa, E.; Alkorta, I.; Elguero, J.; Molins, E., *J. Chem. Phys.*, (2002) **117**, 5529.
- [117] Matta, C. F.; Hernandez-Trujillo, J., *J. Phys. Chem. A*, (2003) **107**, 7496.
- [118] Silvi, B.; Savin, A., *Nature*, (1994) **371**, 683.
- [119] Hofmann, K.; Prosenc, M. H.; Albert, B. R., *Chemical Communications*, (2007), 3097.
- [120] Kestner, N. R., *The Journal of chemical physics*, (1968) **48**, 252.
- [121] Boys, S. F.; Bernardi, F., *Mol Phys*, (1970) **19**, 553.
- [122] Buckingham, A. D.; Fowler, P. W.; Hutson, J. M., *Chem Rev*, (1988) **88**, 963.
- [123] HOHENBERG, P.; KOHN, W., In *Phys Rev B*, (1964); Vol. 136, pp 864.
- [124] Hariharan, P. C.; Pople, J. A., *Theoretica chimica acta*, (1973) **28**, 213.
- [125] Dunning, T. H., *The Journal of chemical physics*, (1989) **90**, 1007.
- [126] Frisch, A. E.; Dennington, R. D.; Keith, T. A., *GaussView Reference*, Gaussian, Incorporated: (2003).
- [127] Latajka, a.; Mielke, Z.; Olbert-Majkut, A.; Wieczorek, R.; Tokhadze, K. G., *Physical Chemistry Chemical Physics*, (1999) **1**, 2441.
- [128] Bader, R. F. W., *Chem Rev*, (1991) **91**, 893.
- [129] Todd A. Keith, T. G., AIMALL, In (2014).
- [130] Glendening, E. D.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Weinhold, F., NBO Version 5.0, In.
- [131] Nguyen, H. M. T.; Peeters, J.; Zeegers-Huyskens, T., *J Mol Struct*, (2006) **792**, 16.
- [132] Zhou, G.; Zhang, J. L.; Wong, N. B.; Tian, A., *J Mol Struc-Theochem*, (2003) **639**, 43.
- [133] Grabowski, S. J., *The Journal of Physical Chemistry A*, (2011) **115**, 12789.
- [134] Nishio, M.; Hirota, M.; Umezawa, Y., *The CH/ n Interaction: Evidence, Nature, and Consequences*, Wiley: (1998).
- [135] Kim, K. S.; Tarakeshwar, P.; Lee, J. Y., *Chem Rev*, (2000) **100**, 4145.
- [136] Oliveira, B. G.; de Araújo, R. d. C. M. U.; Ramos, M. N., *Orbital - The Electronic Journal of Chemistry; Orbital - Vol. 1 No. 2 - April-June 2009*, (2009),

- [137] Rutkowski, K. S.; Melikova, S. M.; Rospenk, M.; Koll, A., *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2011) **13**, 14223.
- [138] Ito, F., *Journal of Chemical Physics*, (2012) **137**,
- [139] Oliveira, B. G.; de Araújo, R. d. C. M. U.; Ramos, M. N., *A PBE hybrid functional study of blue-shifting and red-shifting hydrogen bonds in pi hydrocarbons*, (2009).
- [140] Jemmis, E. D.; Subramanian, G.; Nowek, A.; Gora, R. W.; Sullivan, R. H.; Leszczynski, J., *J Mol Struct*, (2000) **556**, 315.
- [141] SEAN A. PEEBLES, M. M. S., REBECCA A. PEEBLES, , C-H...pi and C-F...H-C INTERACTIONS IN THE ACETYLENE-FLUOROFORM DIMER
In *61st International Symposium on Molecular Spectroscopy*, Columbus, Ohio, (2006).
- [142] Hobza, P.; Spirko, V.; Havlas, Z.; Buchhold, K.; Reimann, B.; Barth, H. D.; Brutschy, B., *Chem Phys Lett*, (1999) **299**, 180.
- [143] Oliveira, B. G.; Araújo, R. C.; Pereira, F. S.; Lima, E. F.; Silva, W. L.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N., *Química Nova*, (2008) **31**, 1673.
- [144] Sundararajan, K.; Ramanathan, N.; Viswanathan, K. S.; Vidya, K.; Jemmis, E. D., *J Mol Struct*, (2013) **1049**, 69.
- [145] Jemmis, E. D.; Giju, K. T.; Sundararajan, K.; Sankaran, K.; Vidya, V.; Viswanathan, K. S.; Leszczynski, J., *J Mol Struct*, (1999) **510**, 59.
- [146] Dean, P. A. W., *Journal of Chemical Education*, (2014) **91**, 154.
- [147] Oliveira, B. G., *Química Nova*, (2015) **38**, 1313.
- [148] Saito, K.; Ishikita, H., *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, (2013) **1827**, 387.
- [149] Perrin, C. L., *Accounts of chemical research*, (2010) **43**, 1550.
- [150] Mateus, M. P.; Galamba, N.; Cabral, B. J., *The journal of physical chemistry. A*, (2011) **115**, 13714.
- [151] Everaert, G. P.; Herrebout, W. A.; van der Veken, B. J., *J Mol Struct*, (2000) **550-551**, 399.
- [152] Zhang, Y.-H.; Hao, J.-K.; Wang, X.; Zhou, W.; Tang, T.-H., *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, (1998) **455**, 85.
- [153] Greenberg, A.; Liebman, J. F.; Wasserman, H. H., *Strained Organic Molecules: Organic Chemistry: A Series of Monographs*, Elsevier Science: (2013).
- [154] Coulson, C. A.; Moffitt, W. E., *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, (1949) **40**, 1.
- [155] Zaleski, D. P.; Mullaney, J. C.; Bittner, D. M.; Tew, D. P.; Walker, N. R.; Legon, A. C., *The Journal of chemical physics*, (2015) **143**, 164314.

- [156] Buxton, L. W.; Aldrich, P. D.; Shea, J. A.; Legon, A. C.; Flygare, W. H., *The Journal of chemical physics*, (1981) **75**, 2681.
- [157] Legon, A. C.; Aldrich, P. D.; Flygare, W. H., *Journal of the American Chemical Society*, (1982) **104**, 1486.
- [158] Kukolich, S. G., *The Journal of chemical physics*, (1983) **78**, 4832.
- [159] Dewar, M. J. S., *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, (1979) **88**, 957.
- [160] Cremer, D., *Tetrahedron*, (1988) **44**, 7427.
- [161] Heilbronner, E.; Jones, T. B.; Krebs, A.; Maier, G.; Malsch, K. D.; Pocklington, J.; Schmelzer, A., *Journal of the American Chemical Society*, (1980) **102**, 564.
- [162] Oliveira, B. G.; Araujo, R.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N., *Química Nova*, (2007) **30**, 1167.
- [163] Kryachko, E. S.; Zeegers-Huyskens, T., *The Journal of Physical Chemistry A*, (2001) **105**, 7118.
- [164] Oliveira, B. G.; Santos, E. C.; Duarte, E. M.; Araujo, R. C.; Ramos, M. N.; Carvalho, A. B., *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, (2004) **60**, 1883.
- [165] Sinnokrot, M. O.; Valeev, E. F.; Sherrill, C. D., *Journal of the American Chemical Society*, (2002) **124**, 10887.
- [166] Hisaki, I.; Hiraishi, E.; Sasaki, T.; Orita, H.; Tsuzuki, S.; Tohnai, N.; Miyata, M., *Chemistry, an Asian journal*, (2012) **7**, 2607.
- [167] Tsuzuki, S.; Honda, K.; Uchimaru, T.; Mikami, M.; Tanabe, K., *The Journal of Physical Chemistry A*, (2002) **106**, 4423.
- [168] Cao, L. J.; Li, A. Y.; Xu, L.; Zhang, Y., *Int J Quantum Chem*, (2012) **112**, 498.
- [169] Lopes, K. C.; Pereira, F. S.; Ramos, M. N.; de Araújo, R. C. M. U., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, (2001) **57**, 1339.
- [170] Katsyuba, S. A.; Vener, M. V.; Zvereva, E. E.; Fei, Z.; Scopelliti, R.; Laurenczy, G.; Yan, N.; Paunescu, E.; Dyson, P. J., *The journal of physical chemistry. B*, (2013) **117**, 9094.
- [171] Zabardasti, A.; Sharifi-Rad, A.; Kakanejadifard, A., *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, (2015) **151**, 746.
- [172] Oliveira, B. G.; Araujo, R., *Can J Chem*, (2012) **90**, 368.
- [173] Oliveira, B. G.; Costa, T. F.; Araujo, R., *Journal of molecular modeling*, (2013) **19**, 3551.
- [174] Oliveira, B. G.; Araujo, R., *Monatsh Chem*, (2012) **143**, 695.
- [175] Oliveira, B. G.; Alencar, E. B.; Vasconcellos, M., *Crystals*, (2016) **6**,

- [176] Gopi, R.; Ramanathan, N.; Sundararajan, K., *The journal of physical chemistry. A*, (2014) **118**, 5529.
- [177] de Oliveira, B. G., *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, (2013) **15**, 37.
- [178] Pinchas, S., *Analytical chemistry*, (1955) **27**, 2.
- [179] Schuster, P.; Zundel, G.; Sandorfy, C., *The Hydrogen bond : recent developments in theory and experiments*, North-Holland Pub. Co. ; distributor, American Elsevier Pub. Co.: Amsterdam New York, (1976).
- [180] Shubina, E. S.; Bakhmutova, E. V.; Saitkulova, L. N.; Epstein, L. M., *Mendeleev Communications*, (1997) **7**, 83.
- [181] Bader, R. F. W.; Larouche, A.; Gatti, C.; Carroll, M. T.; MacDougall, P. J.; Wiberg, K. B., *The Journal of chemical physics*, (1987) **87**, 1142.
- [182] Bader, R. F. W.; Carroll, M. T.; Cheeseman, J. R.; Chang, C., *Journal of the American Chemical Society*, (1987) **109**, 7968.