

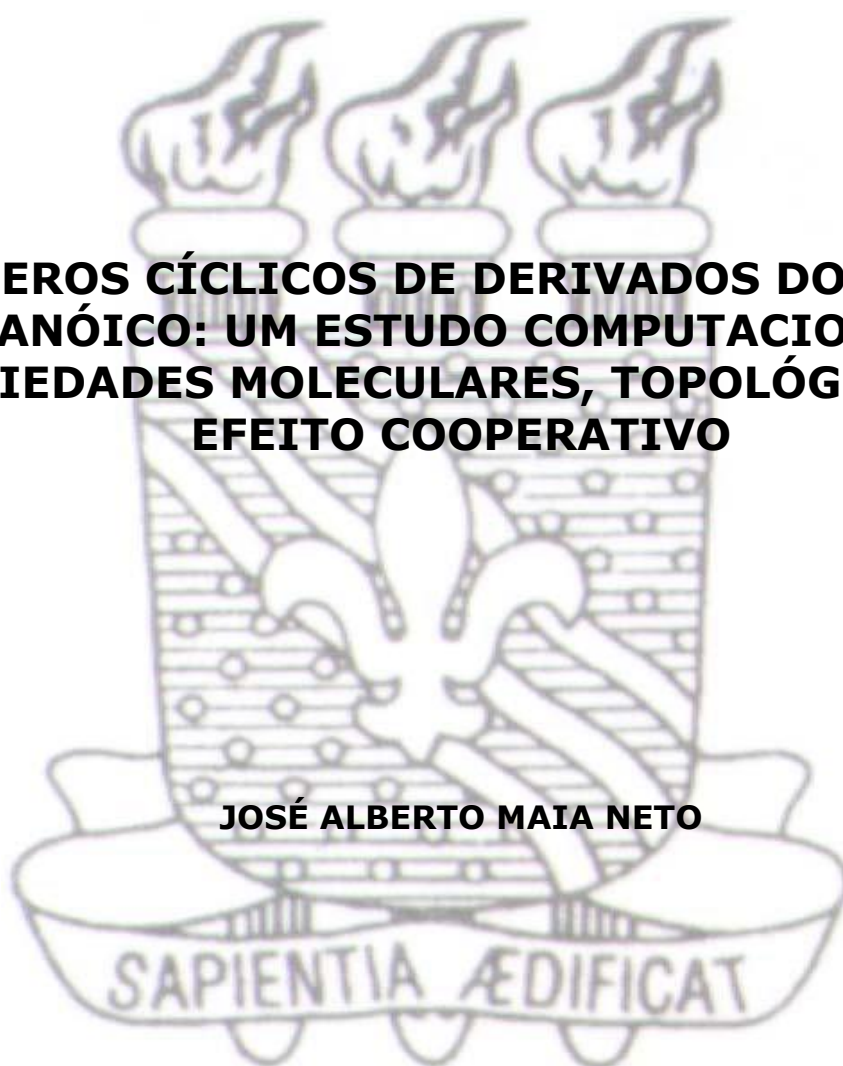


**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DÍMEROS CÍCLICOS DE DERIVADOS DO ÁCIDO METANÓICO: UM ESTUDO COMPUTACIONAL DE PROPRIEDADES MOLECULARES, TOPOLÓGICAS E DO EFEITO COOPERATIVO

JOSÉ ALBERTO MAIA NETO



**João Pessoa – PB – Brasil
AGOSTO/2015**



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DÍMEROS CÍCLICOS DE DERIVADOS DO ÁCIDO METANÓICO: UM ESTUDO COMPUTACIONAL DE PROPRIEDADES MOLECULARES, TOPOLÓGICAS E DO EFEITO COOPERATIVO

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

JOSÉ ALBERTO MAIA NETO

**João Pessoa – PB – Brasil
AGOSTO/2015**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Regiane de Cássia M. U. de Araújo

M217d Maia Neto, José Alberto.

Dímeros cíclicos de derivados do ácido metanoico: um estudo computacional de propriedades moleculares, topológicas e do efeito cooperativo / José Alberto Maia Neto.- João Pessoa, 2015.

92f. : il.

Orientadora: Regiane de Cássia M. U. de Araújo

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN

1. Química. 2. Ligação de hidrogênio intermolecular. 3. Efeito cooperativo. 4. DFT/B3LYP. 5. MP2. 6. QTAIM. 7. NBO.

UFPB/BC

CDU: 54(043)

**Dímeros cíclicos de derivados do ácido metanóico:
um estudo computacional de propriedades
moleculares, topológicas e do efeito cooperativo.**

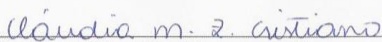
Dissertação de Mestrado apresentada pelo aluno José Alberto
Maia Neto e aprovada pela banca examinadora em 11 de agosto de
2015.



Profa. Dra. Regiane de Cássia Maritan Ugulino de Araújo
Orientadora/Presidente



Prof. Dr. Kelson Carvalho Lopes
Examinador



Profa. Dra. Claudia Menegaz Zaccaron Cristiano
Examinadora

À Prof.^a Dr.^a Regiane de Cássia
Maritan Ugulino de Araújo que
sempre acreditou no meu potencial.
Pela orientação e amizade ao longo
desses anos. Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus por estar sempre ao meu lado tanto nos momentos mais felizes e mais difíceis da minha vida.

Aos meus pais José Alberto Maia Filho e Maria Eliane Maia, pelo incansável incentivo dado para eu alcançar todos os meus sonhos.

Aos meus irmãos Lígia e Renato por serem exemplos de irmãos.

A Prof.^a Regiane, por toda orientação na pesquisa e na vida ao longo destes anos, e por sempre acreditar no meu potencial.

Aos amigos de laboratório, Kelson, Arquimedes, Henrique, Marco, Amarílio, Eduardo, Jefferson, por todos os momentos que passamos juntos, seja discutindo ciência, seja nos momentos de fraternidade.

Aos amigos de que iniciaram comigo essa jornada, Peu, Urtiga, Caio, Luis Eduardo, Gordinho, Guedz, Pedro, Milton, Birimbau, Lagatixa, João Paulo, Egberto, André, Zé Neto, Mateus, Anderson, Laís, Suelen, Candido, que estão sempre comigo.

À minha equipe das EJNS, Frei Amilton, Angela e Zezildo, Raquel, Delmo, Dyego, Hévila, Aninha, Ramon, Jr, Lucas, Hugo, Rharon, Karine, Diego, Maribondo e Jéssica, que sempre me motivam a ser uma pessoa melhor e pela amizade em Cristo.

À minha equipe de SN, Tio Beto e Tia Lêda, Melca, Pe. Sérgio, Hévila, Raquel, Jéssica, Gustavo, Gleyssinho, Bia e Pacú, que nos últimos anos estamos formando uma grande família.

Ao meu círculo do EJC, R.E.D.'s, que me ensinam a cada dia ser um jovem mais próximo de Deus.

Aos amigos de 5x1, BBPC, MFS, #alhooleo e do surf, Jr, Phyllipe, Tomate, Vitú, Ives, Freitas, Gordo Giba, Gleni, Marcelo, Bidu, Bruno Gaiofa, Tamy, Sheep, Zé das Gotas, Cobemark, Warlem, Croco, Tarcísio, J. Neto, Zulu, Lucas, Éwerton, Nerivaldo, Felipe, João, Alex, Vitinho, Laysa. Zilda, Félix, Jairo, Angela Jadson, Tahiná, Luíza, pelos momentos alegres no dia a dia.

RESUMO

O principal objetivo do presente trabalho é elucidar o efeito cooperativo ocasionado pela formação de dímeros de ácidos carboxílicos, $R\text{-COOH}$, com $R = \text{-H}$, -CH_3 e -OH , pela formação de duas ligações de hidrogênio intermoleculares. Em complemento ao estudo do efeito cooperativo, mudanças nas propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e topológicas das espécies envolvidas devido à interação intermolecular foram avaliadas. Os métodos quântico-computacionais empregados foram MP2 e DFT/B3LYP, ambos com o conjunto de base 6-311++G(d,p). Os métodos QTAIM e NBO foram empregados para avaliar a topologia da densidade eletrônica e os orbitais de maior contribuição para a interação intermolecular, respectivamente. Os resultados não mostraram diferenças significativas entre os dois métodos correlacionados empregados, nos levando a sugerir o emprego do método DFT/B3LYP para estudos de sistemas semelhantes aos investigados aqui, devido a menor demanda computacional desses. Os valores de incremento no comprimento de ligação do grupo doador de próton são mais acentuados nos dímeros com $R = \text{-CH}_3$, em ambos os níveis de cálculo. Os valores de comprimento de ligação intermolecular nos dímeros com $R = \text{-OH}$ são os menores observados, em ambos os métodos MP2 e DFT/B3LYP. Os dímeros dos ácidos carboxílicos com $R = \text{-CH}_3$ foram os mais estabilizados pela formação das ligações de hidrogênio. Com respeito ao efeito *redshift* para o modo de estiramento harmônico dos grupos doadores de próton nos ácidos carboxílicos, estes foram bem acentuados, podendo ser observados em todos os dímeros. Foram ainda destacados os novos modos vibracionais, dando ênfase ao modo de estiramento da ligação intermolecular. Dos estudos empregando a QTAIM foi possível obter os valores da densidade eletrônica e do Laplaciano da densidade eletrônica e avaliar os valores desses parâmetros nos pontos críticos de ligação em O-H e na ligação de hidrogênio intermolecular, comprovando dessa forma a formação dos dímeros de hidrogênio. Com os estudos empregando o método NBO foram avaliadas as variações de ocupação do orbital do par de elétrons não compartilhado do oxigênio (doador de próton) e a energia de interação dos orbitais envolvidos na ligação de hidrogênio intermolecular.

Palavras-chave: Ligação de hidrogênio intermolecular, Efeito Cooperativo, DFT/B3LYP, MP2, QTAIM e NBO.

ABSTRACT

The main objective of this study is to elucidate the cooperative effect caused by the formation of dimers of carboxylic acids, $R\text{-COOH}$, with $R = \text{-H}$, -CH_3 e -OH , by the formation of two intermolecular hydrogen bonds. In order to complement the study of cooperative effect, changes in structural, electronic, vibrational and topological of the species involved due to the intermolecular interaction were analyzed. The quantum-computational methods employed were MP2 and DFT/B3LYP, both together with the base 6-311++G(d,p). The QTAIM and NBO methods were used to assess the topology of the electron density and the greatest contribution to the orbital intermolecular interaction, respectively. The results showed no significant differences between the two methods correlated, leading us to suggest the use of DFT / B3LYP method to study similar systems to the investigated here due to their lower computational requirements. The increment values in bond length of the proton donor group are enhanced in dimers $R = \text{-CH}_3$ in both calculating levels. The values of intermolecular bond length in dimers $R = \text{-OH}$ were the smallest observed in both MP2 and DFT / B3LYP methods. The carboxylic acids dimers with $R = \text{-CH}_3$ were the most stabilized by the formation of hydrogen bonds. Regarded to the harmonic effect *redshift* stretching mode of proton donating groups to carboxylic acids, they were well pronounced and could be observed in all dimers. The new vibrational modes were also pronounced, emphasizing the stretch of the intermolecular bond method. From the studies employing QTAIM was possible to obtain the values of the electron density and the Laplacian of the electron density and evaluate these parameters at critical points in OH bond and intermolecular hydrogen bond, demonstrating the formation of hydrogen dimers. With studies employing the NBO method were evaluated pair of orbital occupancy variations not shared electrons of oxygen (proton donor) and the interaction energy of the orbital involved in intermolecular hydrogen bond.

keywords: Intermolecular hydrogen bond, Cooperative effect, MP2, QTAIM and NBO.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	14
1.1 – Ligação Química	15
1.2 – Interações Intermoleculares	15
1.3 – Ligação de Hidrogênio	17
1.4 – Ácidos Carboxílicos	22
2 – OBJETIVOS	23
2.1 – Objetivo Geral	24
2.2 – Objetivo Específico	25
3 – METODOLOGIA	27
4 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	29
4.1 - A Equação de Schrödinger	30
4.2 - Aproximação de Born-Oppenheimer	31
4.3 - Aproximações De Hartree-Fock (HF)	34
4.4 - Correlação Eletrônica	35
4.5 - Teoria De Perturbação De Moller-Plesset (Mpn)	36
4.6 – Conjuntos De Funções De Base	39
4.7 – Teoria Do Funcional Da Densidade (DFT)	41
4.8 – Teoria Quântica De Átomos em Moléculas (QTAIM)	44
4.9 – Orbital Natural de Ligação (NBO)	47
4.10 – Efeito Cooperativo	49
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1 – Propriedades Estruturais	54
5.2 – Propriedades Eletrônicas	60
5.3 – Propriedades Vibracionais	63
5.4 – Análise QTAIM	70
5.5 – Análise NBO	74
6 – CONCLUSÕES	80
7 – PERSPECTIVAS FUTURAS	82
REFERÊNCIAS	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Interação dipolo induzido–dipolo induzido entre as moléculas de Cl_2 .	16
Figura 2.	Interação dipolo-dipolo entre moléculas de HI .	17
Figura 3.	Exemplos de ligação de hidrogênio usual. (a) Ligações de hidrogênio entre moléculas da água; (b) Ligações de hidrogênio entre moléculas de ácidos carboxílicos; (c) Ligações de hidrogênio entre moléculas de fenol; (d) Ligação de hidrogênio entre a oxirana e HF ; (e) Ligação de hidrogênio presentes no DNA.	20
Figura 4.	Exemplos de ligação de hidrogênio não-usual. (a) Ligação de hidrogênio entre a ligação pseudo- π do ciclopropano e HF ; (b) Ligação de hidrogênio entre elétrons π do butino e o HCN ; (c) Ligação de hidrogênio entre os elétrons π deslocalizados do benzeno e o HF .	21
Figura 5.	Ilustração dos dímeros de ácidos carboxílicos objetos de estudo neste trabalho. R_{H1} e R_{H2} os parâmetros relativos aos comprimentos de ligação de hidrogênio nos dímeros e R os substituintes.	24
Figura 6.	Ilustração da densidade eletrônica na forma de linhas de contorno para a molécula de etino.	45
Figura 7.	Ilustração dos BCP's para a molécula de água.	46
Figura 8.	Interação hiperconjugativa doador-receptor, envolvendo um orbital ocupado i e um orbital desocupado j .	47
Figura 9.	Trímero formado por ligações de hidrogênio entre três moléculas de HCN .	50
Figura 10.	Geometrias otimizadas DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p) para os monômeros R-COOH . ^a Ref. [93]	54
Figura 11.	Geometrias otimizadas DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p) para os dímeros $\text{R-COOH} \cdots \text{R-COOH}$.	55
Figura 12.	Valores DFT/B3LYP e MP2 para os incrementos no comprimento da ligação C=O devido a formação dos dímeros de ácidos carboxílicos $\text{R-COOH} \cdots \text{R-COOH}$. Valores em Angströms.	56

- Figura 13.** Valores DFT/B3LYP e MP2 para os incrementos no comprimento da ligação O-H devido a formação dos dímeros de ácidos carboxílicos $R-COOH \cdots R-COOH$. Valores em Angströms. 57
- Figura 14.** Comprimento da ligação de hidrogênio $R \cdots H$ nos dímeros D1, D2 e D3, empregando os métodos DFT/B3LYP e MP2, com conjunto de base 6-311++G(d,p). Valores em Angströms. 59
- Figura 15.** Gráfico dos valores DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p) da energia da ligação de hidrogênio, $E^{Lig. H.}$ versus os dímeros D1, D2 e D3. 62
- Figura 16.** Gráfico dos valores DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p) da energia da ligação de hidrogênio, $E^{Lig. H.}$, versus $\Delta \nu_{O-H}$. 62
- Figura 17.** Gráfico da ligação de hidrogênio, ΔE , versus o efeito *redshift* nos valores da frequência de estiramento O-H, $\Delta \nu^{O-H}$, empregando o método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). 66
- Figura 18.** Gráfico da ligação de hidrogênio, ΔE , versus o efeito *redshift* nos valores da frequência de estiramento O-H, $\Delta \nu^{O-H}$, empregando o método MP2/6-311++G(d,p). 66
- Figura 19.** Esquema do modo vibracional de estiramento simétrico da ligação de hidrogênio para dímeros formados por ácidos carbixílicos com $R = H$, CH_3 e OH . 67
- Figura 20.** Esquema do modo vibracional de estiramento assimétrico da ligação de hidrogênio para dímeros formados por ácidos carbixílicos com $R = H$, CH_3 e OH . 67
- Figura 21.** Espectro IV para os monômeros e dímeros formados por ácidos carboxílicos com $R = H$, CH_3 e OH , pelo método DFT/B3LYP. 69
- Figura 22.** Gráficos moleculares, linhas de contorno e mapas de relevo dos dímeros de ácido metanoico, ácido etanoico e ácido carbônico pelo método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). 72
- Figura 23.** Valores de energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus valores da densidade eletrônica no BCP da ligação de hidrogênio, ρ_{Lig-H} , para os dímeros de ácidos carboxílicos em estudo, no método DFT/B3LYP e MP2 com conjunto de base 6-311++G(d,p). 73

- Figura 24.** Valores do incremento do comprimento da ligação O-H, Δr_{O-H} , *versus* 73
valores da variação da densidade eletrônica no BCP da ligação O-H,
 $\Delta \rho_{O-H}$, , para os dímeros de ácidos carboxílicos em estudo, no método
DFT/B3LYP e MP2 com conjunto de base 6-311++G(d,p).
- Figura 25.** Valores de energia de ligação de hidrogênio, ΔE , *versus* valores da 74
variação da densidade eletrônica no BCP da ligação O-H, $\Delta \rho_{O-H}$, , para
os dímeros de ácidos carboxílicos em estudo, no método DFT/B3LYP e
MP2 com conjunto de base 6-311++G(d,p).
- Figura 26.** Ilustração do dímero de ácido carboxílico e das ligações de hidrogênio 75
intermoleculares para os dímeros de ácidos carboxílicos estudados. O
par de elétrons não compartilhado do oxigênio da carbonila atua como
receptor de próton, enquanto o hidrogênio da hidroxila atua como
doador de próton.
- Figura 27.** Valores DFT/B3LYP da energia de interação $PL_O \rightarrow \sigma_H^*(E^2)$ em kcal 76
 mol^{-1} *versus* comprimento da ligação de hidrogênio ($R_{O\cdots H}$) em
Angströms.
- Figura 28.** Valores MP2 da energia de interação $PL_O \rightarrow (E^2)$ em kcal mol^{-1} *versus* 77
comprimento da ligação de hidrogênio ($R_{O\cdots H}$) em Angströms.
- Figura 29.** Ilustração dos orbitais NBO obtidos pelo método MP2 para a interação 78
entre o par de elétrons não compartilhado do oxigênio (espécie receptora
de próton) e o orbital *sigma* anti-ligante da molécula doadora de próton
(σ_H^*) para os dímeros D1, D2 e D3.
- Figura 30.** Esquema de dímeros de ácidos carboxílicos. 83

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Valores DFT/B3LYP, 6-311++(d,p), para os comprimentos de ligação nas moléculas livres M1, M2 e M5, para os dímeros D1, D2 e D3, e os correspondentes incrementos de ligação em O-H, C=O, C-X e X-Y, devido a formação das ligações de hidrogênio intermoleculares e os correspondentes valores experimentais. Valores experimentais entre parênteses e valores de comprimento de ligação em Angströms. 58
- Tabela 2.** Valores MP2, 6-311++(d,p), para os comprimentos de ligação nas moléculas livres M1, M2 e M5, para os dímeros D1, D2 e D3, e os correspondentes incrementos de ligação em O-H, C=O, C-X e X-Y, devido a formação das ligações de hidrogênio intermolecular e os correspondentes valores experimentais. Valores experimentais entre parênteses e valores de comprimento de ligação em Angströms. 58
- Tabela 3.** Valores DFT/B3LYP e MP2, 6-311++(d,p), para os comprimentos de ligação. Valores experimentais entre parênteses e valores de comprimento de ligação em Angströms. 59
- Tabela 4.** Energia DFT/B3LYP/3-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p) para os dímeros R-COOH...R-COOH, D1, D2 e D3, e os monômeros M1, M2 e M3, e as correção do Erro de Superposição do Conjunto de Base, BSSE, e Energia Vibracional do Ponto Zero, ZPVE. 61
- Tabela 5.** Valores DFT/B3LYP com o conjunto de base 6-311++G(d,p) das frequências de estiramento harmônicas O-H e C=O, para as moléculas dos ácidos RCOOH livres e dimerizadas, ν_i , o deslocamento *redshift* em O-H e C=O, $\Delta\nu$, a intensidade do O-H livre, A_i^{O-H} , e a razão entre as intensidades de O-H nos dímeros e monômeros $A_i^{D/M}$. 64
- Tabela 6.** Valores MP2 com o conjunto de base 6-311++G(d,p) das frequências de estiramento harmônicas O-H e C=O, para as moléculas dos ácidos RCOOH livres e dimerizadas, ν_i , o deslocamento *redshift* em O-H e C=O, $\Delta\nu$, a intensidade do O-H livre, A_i^{O-H} , e a razão entre as intensidades de O-H nos dímeros e monômeros $A_i^{D/M}$. 65

- Tabela 7.** Valores DFT/B3LYP e MP2 com conjunto de base 6-311++G(d,p) dos 67
novos modos vibracionais que surgem devido à formação da ligação de
hidrogênio.
- Tabela 8.** Valores DFT/B3LYP e MP2 com conjunto de base 6-311++G(d,p) para 70
a densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, e para o Laplaciano da densidade
eletrônica, $\nabla^2\rho(\vec{r})$, no BCP da ligação de hidrogênio para os dímeros
D1, D2 e D3. Unidade de $\rho(\vec{r})$ em e/a_0^3 e de $\nabla^2\rho(\vec{r})$ em e/a_0^5 .
- Tabela 9.** Valores DFT/B3LYP e MP2 com o conjunto de base 6-311++G(d,p) 75
para os parâmetros obtidos dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO): o
par de elétrons livre do oxigênio (PL_O), sua variação (ΔPL_O), ocupação
do orbital sigma antiligante do hidrogênio (σ_H^*), sua variação ($\Delta\sigma_H^*$), em
unidade de elétrons, distância da ligação de hidrogênio ($R_{O\cdots H}$) em
Angströms e energia de interação $PL_O \rightarrow \sigma_H^* (E^2)$ em kcal mol^{-1} , para os
monômeros M1, M2, M3 e dímeros D1, D2, D3.

LISTA DE ABREVIATURAS

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

MP2 – Second-order Möller-Plesset Perturbation Theory

DFT – Density-Functional Theory

QTAIM – Quantum Theory of Atoms in Molecules

NBO – Natural Bond Orbital

BCP – Bond Critical Point

ABO – Born-Oppenheimer Approximation

HF – Hartree-Fock

MO – Molecular Orbital

STO – Slater Type Orbitals

GTO – Gaussian Type Orbitals

BSSE – Basis Set Superposition Error

ZPVE – Zero Point Vibrational Energy

DNA – Desoxirriboncleic Acid

RNA – Riboncleic Acid

MOT – Molecular Orbital Theory

MPPT – Moller-Plesset Pertubation Theory

STO – Slater Type Orbital

GTF – Gaussian later Type Function

GGA – Aproximação do Gradiente Generalizado

LYP – Funcional de Lee-Yan-Parr

DFT/B3LYP

MP2

AIMALL

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1 – Ligação Química¹

Quando dois átomos se aproximam pode haver formação de compostos moleculares ou aglomerados iônicos através de ligações químicas devido a uma diminuição na energia do sistema, ocasionando uma maior estabilidade.

Quando há a formação de compostos iônicos, ou aglomerados iônicos, eles estão ligados através das ligações iônicas, que tem por fundamento a doação de elétrons, por consequência a formação de íons. Esses compostos iônicos estão ligados através de forças eletrostáticas e formam compostos com altos pontos de fusão e ebulição.

Já os átomos ligados através do compartilhamento de elétrons, estão unidos por uma ligação denominada covalente e formam os compostos moleculares. Quando duas moléculas interagem entre si, há o aparecimento de interações intermoleculares, que podem ser mais fortes ou mais fracas, dependendo da natureza da molécula, se é polar ou apolar, isso será uma das variáveis que modificará seus pontos de fusão e ebulição, dependendo do tipo de interação intermolecular que elas estejam exercendo.

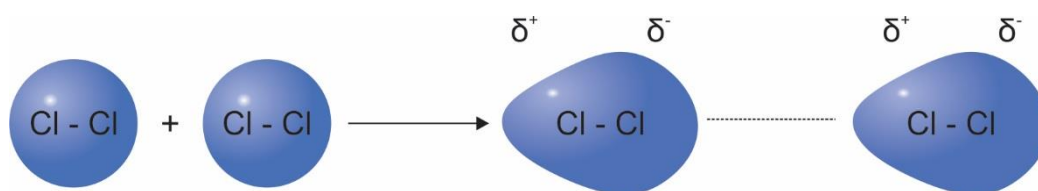
1.2 – Interações Intermoleculares²

Há um grande interesse na Física, Química e Biologia comprovado pelos inúmeros estudos em sólidos, líquidos e em sistemas biológicos, tais como o DNA, RNA e proteínas, com o intuito de elucidar cada vez mais essas interações que fazem com que moléculas energeticamente estáveis ainda consigam interagir entre si, ocasionando modificações em suas propriedades físicas e químicas. Mas como se classificam essas interações? Qual a natureza delas?

Existem dois tipos de interações intermoleculares, a interação entre moléculas apolares, classificada como dipolo induzido–dipolo induzido, e a interação entre moléculas polares, conhecidas como dipolo–dipolo. A força dipolo induzido–dipolo induzido, também conhecida como força de Van der Waals, ou até mesmo de Dispersões de London, é classificada como a interação intermolecular mais fraca, pelo fato de ocorrer

entre as moléculas apolares e essas não apresentarem momentos de dipolo permanente. Levando em consideração uma molécula apolar, onde seu momento de dipolo é nulo, por possuir uma distribuição de carga simétrica em toda a molécula, é possível uma movimentação de elétrons ocasionando em um determinado espaço de tempo o aparecimento momentâneo de um dipolo, conhecido como dipolo instantâneo ou transiente, que afeta a distribuição de carga de sua molécula vizinha. Acontece uma atração de cargas opostas entre as moléculas vizinhas, acarretando uma interação intermolecular dipolo induzido–dipolo induzido, que pode ser ilustrado através da Figura 1. Esses momentos de dipolo variam, tendo como resultante a interação intermolecular.

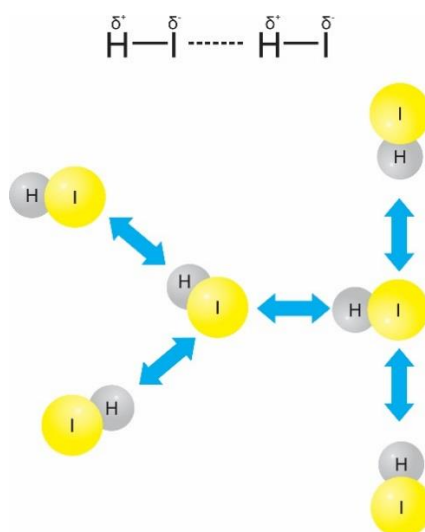
Figura 1: Interação dipolo induzido–dipolo induzido entre as moléculas de Cl_2 .



Fonte: Próprio autor

O outro tipo de força intermolecular é a dipolo–dipolo que acontece entre as moléculas polares, sendo mais fortes que as interações dipolo induzido–dipolo induzido. Acontece entre o polo positivo de uma molécula com o polo negativo da outra molécula. No iodeto de hidrogênio, por exemplo, o hidrogênio correspondendo à parte positiva da molécula é atraído pelo iodo, relativamente negativo, de outra molécula, conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2: Interação dipolo-dipolo entre moléculas de HI.



Fonte: Próprio autor

Em consequência desta interação, as moléculas polares são mais fortemente ligadas umas às outras, do que as moléculas apolares de mesmo peso molecular. Como consequência dessas interações ocorrerá mudanças nas propriedades físicas dos compostos. Um tipo de interação dipolo–dipolo é a ligação de hidrogênio, muito estudada por diversos grupos de pesquisa, que será explanado no tópico a seguir por ser o alvo deste trabalho.

1.3 – Ligação de Hidrogênio

As primeiras discussões sobre o fenômeno da ligação de hidrogênio são de longa data. Em 2012, Goymer³ estabeleceu os 100 anos de estudos deste fenômeno a partir do trabalho publicado em 1912 por Moore e Winmill⁴. Ainda muitos consideram o trabalho de Lewis⁵ em 1916, o qual tinha os pares de elétrons da ligação de valência para explicar as interações entre ácidos e bases. Também foi considerado o trabalho de Latimer e Rodebush⁶ em 1920 como o marco inicial na elucidação da ligação de hidrogênio.

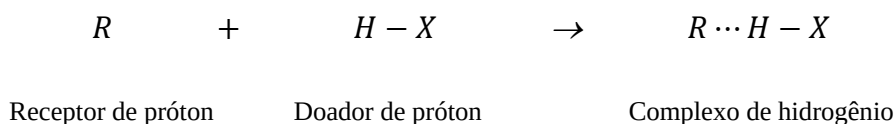
A Teoria Eletrostática da ligação de hidrogênio proposta por Pauling⁷ foi a primeira teoria formulada para explicar o fenômeno da ligação de hidrogênio, mas se

tornou limitada. Com o passar dos anos a aceitação da ligação de hidrogênio ganhou força⁸⁻¹⁰. Em 1954, houve o primeiro estudo quântico envolvendo ligações de hidrogênio proposto por Coulson e Danielson¹¹.

Nas últimas décadas houveram vários grupos de pesquisa teórica e experimental em diversas áreas da ciência como: Química¹²⁻¹⁵ (interações entre complexos químicos, como amina, amida e seus derivados), Física^{16,17} (hidratação de íons em soluções aquosas de cloreto de magnésio), Biologia^{18,19} (ligação de hidrogênio em sistemas orgânicos biológicos), Espectroscopia^{20,21} e dentre outras²²⁻²⁶. A ligação de hidrogênio tornou-se vital para a ciência e para a elucidação de diversas pesquisas como reações químicas²⁷⁻³⁰, transporte de sais minerais em membranas celulares³¹⁻³³, e entre outras várias aplicações.

No início desta década a IUPAC³⁴ publicou um artigo de revisão onde se define ligação de hidrogênio como “*A ligação de hidrogênio é uma interação atrativa e não covalente entre um átomo de hidrogênio deficiente de elétrons, presente em uma molécula HX ou em um fragmento molecular, e um receptor de próton, R, presente na mesma molécula ou em uma molécula diferente*”. As espécies doadoras de próton apresentam um átomo eletronegativo ligado ao hidrogênio e tornando seu orbital molecular *sigma* antiligante, σ^* , deficiente em elétrons. Por sua vez, as espécies receptoras de próton correspondem à regiões moleculares de alta densidade eletrônica, que podem ser pares de elétrons não compartilhados, elétrons π em ligações insaturadas localizadas ou não (por exemplo, acetileno e benzeno, respectivamente) e elétrons pseudo- π (como, por exemplo, nas ligações CC do ciclopropano).

As ligações de hidrogênio são geralmente indicadas nas fórmulas por uma linha interrompida, sendo hoje uma convenção que essa linha corresponde aos três pontos ($\cdots$):

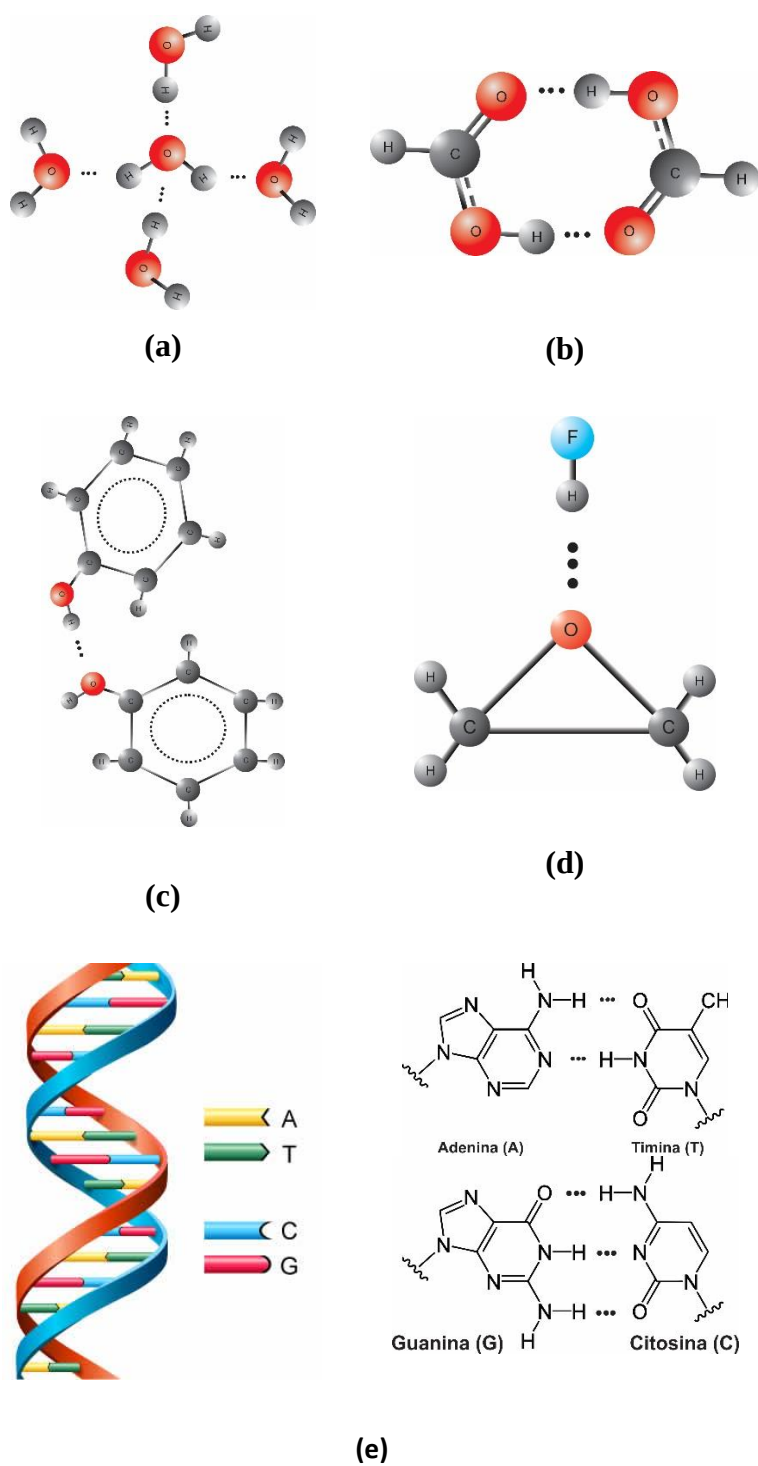


A ligação de hidrogênio intermolecular ocorre quando o grupo doador de próton em HX se associa a um grupo receptor de próton em R, sendo a estrutura resultante denominada de “complexo de hidrogênio”, $R \cdots HX$.

Podemos dividir as ligações de hidrogênio intermoleculares em dois grupos: a ligação de hidrogênio usual e a ligação de hidrogênio não-usual.

- ✓ Ligação de hidrogênio usual: é a ligação de hidrogênio formada pelo hidrogênio com átomos mais eletronegativos, tipo N, O e F. Na Figura 3 são apresentados alguns exemplos desse tipo de ligação de hidrogênio.

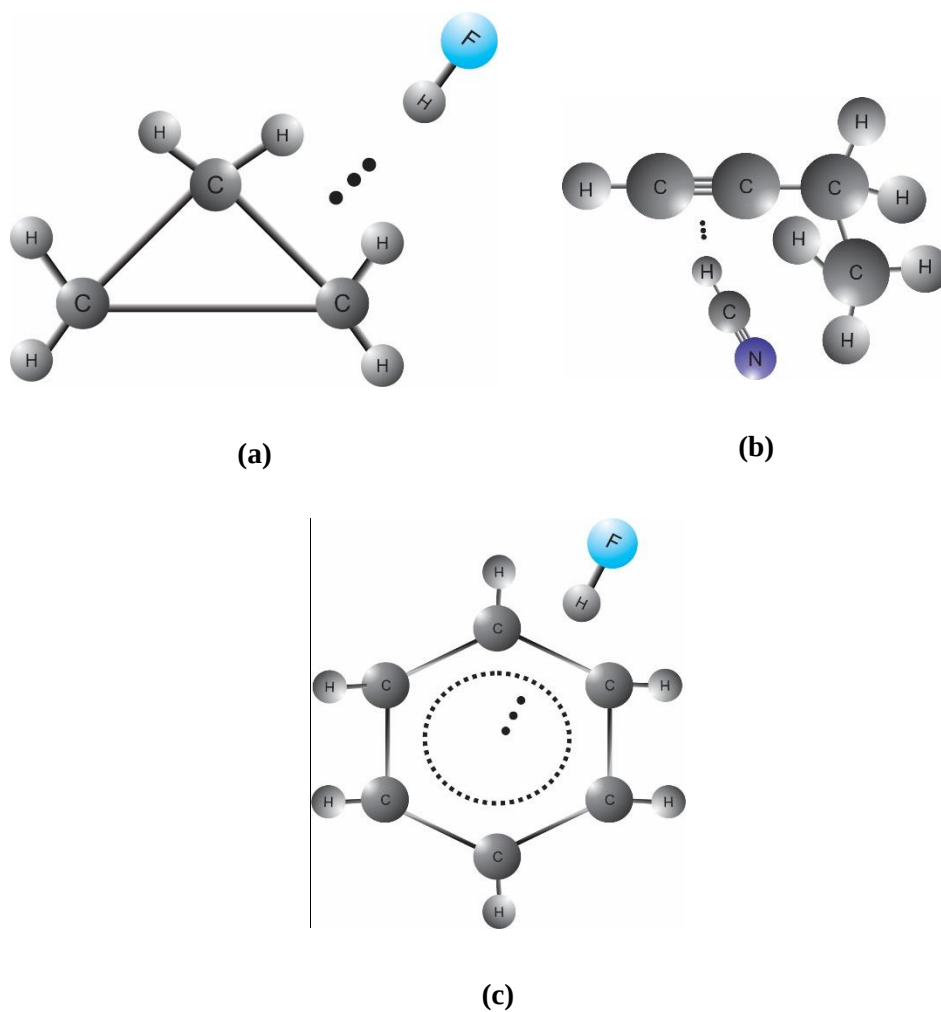
Figura 3: Exemplos de ligação de hidrogênio usual. (a) entre moléculas da água; (b) entre moléculas de ácidos carboxílicos; (c) entre moléculas de fenol; (d) entre a oxirana e HF; (e) presentes no DNA.



Fonte:Próprio autor

- ✓ Ligação de hidrogênio não-usual: é a ligação de hidrogênio formada entre moléculas que contêm átomos de hidrogênio deficientes de elétrons de regiões de densidade eletrônica do tipo π , localizadas ou não, e pseudo- π . Alguns exemplos podem ser visualizados nas estruturas da Figuras 4.

Figura 4: Exemplos de ligação de hidrogênio não-usual. (a) entre a ligação pseudo- π do ciclopropano e HF; (b) entre elétrons π do butino e o HCN; (c) entre os elétrons π deslocalizados do benzeno e o HF.



Fonte: Próprio autor

Vale destacar que muitos exemplos destacados acima foram alvo de estudos pelo nosso grupo de pesquisa, que vêm elucidando este fenômeno através de cálculos quânticos computacionais.

1.4 – Ácidos Carboxílicos

Os ácidos estão presentes em nosso cotidiano e entre eles, os mais comuns, são em sua grande maioria é constituída por ácidos orgânicos, e dentre eles a maior parte é constituída de ácidos carboxílicos³⁵, onde está presente o grupamento carboxílico, constituído de uma carbonila e uma hidroxila no mesmo carbono formando o grupamento - COOH ou - CO₂H. São ácidos fracos, e com exceção do ácido carbônico (H₂CO₃), que é um ácido instável, apresentam elevados pontos de ebulição, por apresentarem a possibilidade de formação de ligação de hidrogênio entre eles e com a água. Considerando-se os compostos orgânicos de massas moleculares aproximadas.

O ácido carbônico (H₂CO₃), pode ser formado pela dissolução do dióxido de carbono presente na atmosfera pela água precipitada nas nuvens, causando uma leve diminuição no pH da chuva, tornando-a levemente ácida, não existindo, portanto, chuva com pH neutro. No entanto, por se tratar de um ácido fraco, não causa danos prejudiciais ao meio ambiente. Este ácido, também está presente nas bebidas gaseificadas, como refrigerantes, cervejas e águas tônica. No sangue humano, participa do equilíbrio químico, formando um sistema tamponado, evitando variações no pH sanguíneo e impedindo a acidose e alcalose metabólica, o que poderia levar o indivíduo a morte³⁶. O ácido fórmico (HCOOH) é o ácido carboxílico responsável pelo ardor da picada das formigas, seu nome tem origem latina (*formica*) e significa, para formiga. Já o ácido acético é o principal componente do vinagre e seu nome deriva da palavra latina *acetum*, cujo o significado é azedo, usado para temperar saladas e conservar alimentos.

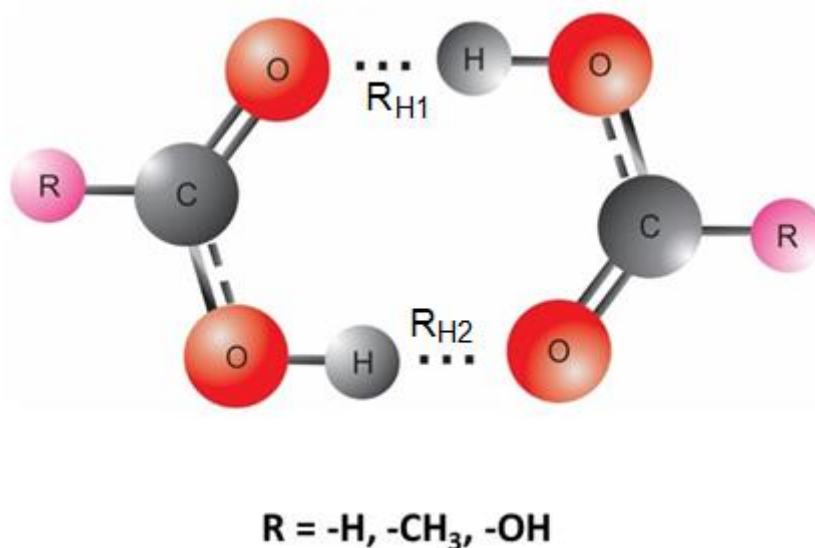
Os ácidos carboxílicos podem ser obtidos³⁷ por oxidação de alcenos, aldeído e álcoois primários, alquilbenzeno, metilcetona, por hidrólise de nitrilas e por carbonatação dos reagentes de Grignard.

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

2.1 – Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é estudar as ligações de hidrogênio intermolecular presentes em dímeros de ácidos carboxílicos. Para isso são empregados cálculos quântico-computacionais a fim de analisar as propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e topológicas, além de seus orbitais naturais de ligação e efeito cooperativo. Os sistemas investigados correspondem aos dímeros de ácidos carboxílicos $R\text{-COOH}$, com $R = \text{H}$, CH_3 e OH . Questões como o efeito cooperativo, devido a formação de duas ligações de hidrogênio em um mesmo sistema, como o efeito dos diferentes substituintes R sobre as propriedades intermoleculares, além da análise topológica nos pontos críticos de ligação, são de fundamental importância para a caracterização destas interações intermoleculares.

Figura 5: Ilustração dos dímeros de ácidos carboxílicos objetos de estudo neste trabalho. R_{H1} e R_{H2} são parâmetros relativos aos comprimentos de ligação de hidrogênio nos dímeros e R os substituintes.



2.2 – Objetivos Específicos

Com respeito aos parâmetros estruturais:

- ✓ calcular os valores do comprimento das ligações de hidrogênio R_{H1} e R_{H2} ;
- ✓ comparar os valores dos comprimentos das ligações de hidrogênio R_{H1} e R_{H2} nos diferentes dímeros investigados;
- ✓ calcular o alongamento ou encurtamento dos comprimentos de ligação das espécies diretamente envolvidas na formação das ligações de hidrogênio (grupos doadores e receptores de próton) devido a formação dos dímeros.

Com respeito aos parâmetros eletrônicos:

- ✓ calcular os valores da energia de estabilização dos dímeros com as respectivas correções do erro de superposição do conjunto de base, BSSE, e da energia vibracional do ponto zero, ZPVE;
- ✓ calcular os valores do efeito cooperativo para a energia de estabilização dos dímeros (neste caso, verificar se a expressão usada para calcular o efeito cooperativo de dímeros convencionais (não cíclicos) é válida para os dímeros cíclicos aqui investigados).

Com respeito aos parâmetros vibracionais:

- ✓ avaliar os efeitos causados nos modos vibracionais nas moléculas livres, devido a formação das interações intermoleculares, ou seja, avaliar os efeitos *redshift* ou *blueshift*;
- ✓ avaliar os novos modos vibracionais.

Com respeito a QTAIM:

- ✓ realizar a análise topológica da densidade eletrônica através da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas para os dímeros investigados, caracterizando os Pontos Críticos de Ligação (*Bond Critical Point*, BCP).

Com respeito a NBO:

- ✓ realizar uma análise da transferência de carga eletrônica a partir do par de elétrons livres do oxigênio, devido a formação dos dímeros em estudo;
- ✓ realizar a análise das interações dos orbitais envolvidos nas ligações de hidrogênio.

CAPÍTULO 3: METODOLOGIA

Neste trabalho, foi analisado as principais mudanças estruturais, eletrônicas e vibracionais dos derivados de ácidos carboxílicos com R= H, CH₃ e OH, antes e após a dimerização via ligações de hidrogênio, utilizando dois cálculos computacionais, o DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e o MP2/6-311++G(d,p).

Utilizando o GaussView05³⁷ foram desenhadas as estruturas e escolhidos os métodos e conjuntos de base para as moléculas sob estudo. Utilizando os métodos quânticos computacionais DFT/B3LYP³⁸ e MP2³⁹ e com o conjunto de base de Pople⁴⁰, 6-311++G(d,p), foram realizados via Gaussian09⁴¹ os cálculos de otimização completa de geometria e dos espectros harmônicos vibracionais.

Foram também analisados os valores de energia da ligação de hidrogênio, ΔE , com a finalidade de elucidar o efeito cooperativo que ocorre devido a formação desses dímeros. Também foram realizadas duas correções importantes nesses valores de energia, a primeira foi a correção do erro de superposição de base, BSSE^{42,43}, empregando o método “counterpoise” de Boys e Bernardi⁴⁴ e a segunda foi a correção da energia vibracional do ponto zero, ZPVE⁴⁵.

Pela Teoria Quântica de Átomos e Moléculas, QTAIM⁴⁶, a ligação de hidrogênio foi caracterizada pela análise da densidade eletrônica nos pontos críticos envolvidos na formação da ligação de hidrogênio. Para isso foi utilizando o AIMALL⁴⁷ que forneceu todas as ferramentas para a caracterização da ligação de hidrogênio, pelos cálculos dos orbitais naturais de ligação, NBO⁴⁸, foram determinados os parâmetros NBO para o sistema em estudo utilizando o programa NBO 6.0⁴⁹.

CAPÍTULO 4: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 - A Equação De Schrödinger

Para descrever sistemas físicos e químicos recorreremos à Química Quântica, através da resolução da equação de Schrödinger⁵⁰, dada pela equação 1.

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}, t) = E \Psi(\vec{r}, t) \quad (01)$$

onde, Ψ é a função de onda, do sistema multi-eletrônico, $\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano e E corresponde a energia total do sistema. A função de onda pode ser escrita como o produto entre uma função espacial e uma função de onda dependente do tempo. A equação de Schrödinger independente do tempo pode ser escrita como mostrado na equação 2:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (02)$$

O operador Hamiltoniano ($\hat{H}$) corresponde à soma dos operadores energia cinética e energia potencial e pode ser expresso pela equação 3:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (03)$$

Resolver a equação de Schrödinger (equação 2) implica encontrar a função de onda Ψ que contém todas as informações necessárias para o estudo das propriedades do sistema. No entanto, quando se trata de sistemas multi-eletrônicos, a equação de Schrödinger necessita de métodos aproximados que possibilitem uma maior flexibilidade matemática para a descrição dos sistemas.

Algumas aproximações são necessárias para facilitar a resolução da equação de Schrödinger quando se trata de sistemas multieletrônicos, são elas a Aproximação de Born-Oppenheimer e as Aproximações de Hartree-Fock.

4.2 - Aproximação De Born-Oppenheimer

Podemos separar os movimentos eletrônicos e nucleares e, dessa forma, obter os operadores Hamiltonianos eletrônico e nuclear de acordo com a aproximação Born-Oppenheimer⁵¹. Para isso, levamos em consideração que a massa nuclear do sistema é muito maior que sua massa eletrônica, consequentemente a energia cinética é muito superior a energia cinética dos núcleos. Podemos, então, considerar os núcleos atômicos em uma posição fixa em relação ao movimento eletrônico. A partir daí, então, podemos escrever o Hamiltoniano do sistema total e depois separá-los da seguinte forma:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{1}{r_{AB}} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (04)$$

onde $\hat{T}_e$ é o operador energia cinética dos elétrons, $\hat{T}_n$ é o operador energia cinética dos núcleos, $\hat{V}_{e-n}$ o operador energia potencial de atração elétron e núcleo, $\hat{V}_{e-e}$ o operador energia potencial de repulsão elétron e elétron e $\hat{V}_{n-n}$ o operador energia potencial de repulsão núcleo e núcleo, Z_A carga nuclear total, r_{iA} a distância entre o elétron i e o núcleo A , r_{AB} corresponde a distância entre os núcleos A e B e r_{ij} a distância entre os elétrons i e j .

A partir da aproximação de Born-Oppenheimer, podemos escrever a função de onda total de duas maneiras:

$$\psi(r_i, r_A) = \psi_e(r_i; \{r_A\}) X_n(r_A) \quad (05)$$

onde, $\psi_e(r_i/r_A)$ é a parte eletrônica de função de onda que descreve o movimento eletrônico e depende explicitamente das coordenadas eletrônicas r_i e, parametricamente das coordenadas nucleares, r_A . No entanto, essa aproximação considera os seguintes pontos a respeito no Hamiltoniano:

- i. a energia cinética do núcleo, $\hat{T}_n$ pode ser desprezada;
- ii. A repulsão núcleo-núcleo, $\hat{V}_{n-n}$ é considerada constante. Com isso, os termos $\hat{T}_n$ e $\hat{V}_{n-n}$ podem ser removidos do Hamiltoniano total (Eq. 04) dando origem à expressão para o Hamiltoniano eletrônico:

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (06)$$

Fazendo-se esta aproximação, a equação de Schödinger eletrônico independente do tempo, pode ser escrita como:

$$\hat{H}_e \Psi_e(r_i; \{r_A\}) = E_e \Psi_e(r_i; \{r_A\}) \quad (07)$$

onde, E_e é a energia eletrônica do sistema, que também depende parametricamente das coordenadas nucleares, ou seja, $E_e \equiv E_e(\{r_A\})$.

Podemos agora obter a energia total E_T , considerando a energia eletrônica acrescida da energia potencial de interação núcleo-núcleo constante, V_{n-n} . Como V_{n-n} é um termo constante incluída na expressão do Hamiltoniano eletrônico, seu valor será somado ao autovalor e não deve alterar a autofunção. Assim, podemos escrever:

$$E_T(\{r_A\}) = E_e(\{r_A\}) + \hat{V}_{n-n} = E_e(\{r_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{1}{r_{AB}} \quad (08)$$

A aproximação de Born-Oppenheimer nos permite resolver a equação de Schrödinger, para o movimento eletrônico em relação aos núcleos de uma molécula, considerando estes últimos fixos. Subsequentemente podemos resolver a equação de Schrödinger para o movimento nuclear considerando-se a influência eletrônica como um potencial dependente das posições nucleares. Logo, o Hamiltoniano para o movimento nuclear pode ser escrito de acordo com a equação 9:

$$H_n = \hat{T}_n + (E_e + \hat{V}_{n-n}) = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_T(\{r_A\}) \quad (09)$$

A solução, $\psi_n(r_A)$, da equação de Schrödinger nuclear,

$$H_n \psi_n(r_a) = E_n \psi_n(r_a) \quad (10)$$

Descreve a vibração, a rotação e a translação da molécula, enquanto $E_n \equiv E$ é a aproximação de Born-Oppenheimer para a energia total da equação 08 inclui as energias eletrônica, vibracional, rotacional e translacional. A função $E_e(\{r_A\})$, por outro lado, constitui a superfície da energia potencial sobre o qual os núcleos se movimentam.

4.3 - Aproximações De Hartree-Fock⁵² (HF)

Para evitar a repulsão inter-eletrônica presente na equação de Schrödinger, uma aproximação da densidade de probabilidade para os elétrons de um determinado sistema ($\Psi\Psi^*d\tau$) foi proposto. A Teoria do Orbital Molecular (MOT), descreve a função de onda multi-eletrônica e multinuclear ou função de Hartree, Ψ , a partir da combinação linear de orbitais mono-eletrônicos e multicêntricos. Feito isto, é possível transformar sistemas multi-eletrônicos na soma de sistemas mono-eletrônicos.

$$\Psi(1, 2, 3, \dots, n) = \varphi_1(1) \varphi_2(2) \varphi_3(3) \dots \varphi_n(n) \quad (11)$$

Com a resolução desta função, Hartree encontrou soluções numéricas satisfatórias, no entanto este método não leva em consideração dois aspectos importantes, a anti-simetria das funções de onda e a indistinguibilidade do elétron.

Fez-se necessário considerar o momento de spin eletrônico, o qual não tinha sido feito até então, uma vez que, o mesmo não fazia parte da resolução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. A importância de incluir este número quântico se dá devido o mesmo estar associado as propriedades magnéticas dos elétrons.

A função assimétrica foi proposta por Vladimir Fock, que propôs a combinação dos orbitais moleculares como um determinante.

$$\begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_2(1) & \dots & \Psi_N(1) \\ \Psi_1(2) & \Psi_2(2) & \dots & \Psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(N) & \Psi_2(N) & \dots & \Psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (12)$$

N é o número total de elétrons ocupando N spin-orbitais e $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ é o fator normalização da função de onda, conhecido como determinante de Slater, que não especifica qual elétron está em qual orbital. A troca de coordenada de dois elétrons quaisquer, o que corresponde à troca de duas linhas do determinante, tem como resultado a troca do sinal da função de onda, satisfazendo deste modo a anti-simetria da função de onda.

4.4 - Correlação Eletrônica

De acordo com o princípio da exclusão de Pauli, as posições de todos os elétrons de um sistema, apresentam uma tendência de correlacionar seu movimento, mantendo-se o mais distante possível, devido as repulsões eletrostáticas⁵³.

Embora muito útil, o método Hartree-Fock, apresenta certas limitações, como descrever o sistema molecular através de um único determinante de Slater enquanto uma função de onda anti-simétrica geral deve ser escrita em termo de um conjunto completo de determinantes. Dentro desta aproximação, cada elétron está sujeito a um potencial efetivo, que considera as interações elétron-elétron como um valor médio, desconsiderando-se os detalhes de interações entre cada par de elétrons, ou seja, a interação entre os elétrons é tratada de forma média. Sendo assim, uma pequena parte da energia total não é obtida dentro do método de HF, mesmo com o melhor determinante de Slater.

A energia de correlação corresponde então a esta pequena parte da energia total não calculada. Podemos então definir a energia de correlação (E_{corr}), como sendo a diferença entre a energia exata (E_{exata}) e a melhor energia capaz de ser obtida com o método de HF (E_{HF}), ou seja, energia de HF usando uma base completa que contém um número infinito de funções de base⁵⁴:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exata}} - E_{\text{HF}} \quad (13)$$

A energia de correlação é frequentemente pequena em comparação a energia total do sistema, porém, ela é essencial para a descrição dos processos eletrônicos e a sua exclusão pode levar a resultados irreais⁵⁵. A obtenção da energia de correlação de forma sistemática é consequentemente a descrição correta do processo físico e químico e o desafio central dos cálculos “*ab initio*” atômicos e moleculares para o estado estacionário.

Existem alguns métodos para determinar a energia de correlação, conhecidos em geral como métodos pós-HF.

4.5 - Teoria De Perturbação De Moller-Plesset (MPn)

Uma abordagem muito usada pelos químicos para incluir a correlação eletrônica, é incluir a teoria de perturbação de Moller-Plesset (MPPT)⁵⁶ ao método Hartree-Fock, adicionando ordens maiores de excitações à teoria de HF como uma correção não iterativa através do conceito de determinantes substituídos, usando as técnicas da teoria de perturbação de muitos corpos.

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

$$\hat{H}|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle \quad (14)$$

A teoria de perturbação de Moller-Plesset, procura obter uma auto função, aperfeiçoando-se os autovalores e autovetores conhecidos de um sistema semelhante ao sistema sob investigação⁵⁷. A auto função de um operador Hamiltoniano ($\hat{H}$) qualquer com auto valores (φ_i) é dada pela equação 22.

$$\hat{H} |\varphi_i\rangle = (\hat{H}_0 + \lambda V) \varphi_i = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle \quad (15)$$

onde λ , corresponde ao parâmetro de perturbação e $\hat{H}_0$, e o operador Hamiltoniano do sistema. Podemos escrever a função de onda Ψ_i de uma equação de auto valor e auto vetor da seguinte forma:

$$\hat{H}_0 |\Psi_{\varphi_i}\rangle = E_i |\Psi_i\rangle \quad (16)$$

A teoria de perturbação consistem em expandir em uma série de Taylor, segundo a potência de perturbação λ .

$$\varepsilon_i = E_j + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \lambda^3 E_3 + \dots \quad (17)$$

$$|\varphi_i\rangle = |\Psi_j\rangle + \lambda |\Psi_1\rangle + \lambda^2 |\Psi_2\rangle + \lambda^3 |\Psi_3\rangle + \dots \quad (18)$$

onde E_1 é a correção de primeira ordem para a energia ($E = E_j + E_1$), E_2 é a correção de segunda ordem e, assim por diante. A energia E_1 corresponde a energia de Hartree-Fock e cada ordem acrescentada visa melhorar a correção da energia.

Normalizando φ_1 , ($\langle \varphi_1 | \Psi_j \rangle = 1$), separando os termos λ^n e substituindo na equação 18, obtemos expressões para n-ésimas energias, de acordo com o conjunto de expressões 19, abaixo:

$$\begin{aligned}
E_j &= \langle \Psi_j | \hat{H}_0 | \Psi_j \rangle \\
E_1 &= \langle \Psi_j | \hat{V}_0 | \Psi_j \rangle \\
E_3 &= \langle \Psi_j | \hat{V}_0 | \Psi_j \rangle
\end{aligned} \tag{19}$$

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

$$E_2 = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \Psi_j | \hat{V} | \Psi_n \rangle|^2}{E_j - E_n} \tag{20}$$

Considerando-se a energia molecular como $E_0 + E_1 + E_2 = E_{HF} + E_2$, obtém-se o cálculo denominado MP2, a representação da inclusão de correção de energia de segunda ordem, pela excitação dupla de elétrons é identificada pelo número 2. As correções de energia de ordens maiores ($n > 2$) já foram desenvolvidas, para $n=3$ e $n=4$, terceira e quarta ordem, respectivamente⁵⁸.

Na prática o aumento da ordem, não reflete obrigatoriamente uma melhora significativa na correção da energia, desta forma não compensando a demanda computacional⁵⁹.

4.6 – Conjuntos de Funções de Base

A escolha de um conjunto de base, é de extrema importância para a obtenção de resultados satisfatórios a partir dos cálculos quânticos para o sistema sob estudo. Muitas linhas de pesquisa já foram realizadas para elaborar e testar vários tipos de bases para cálculos *ab initio*.

Existe hoje dois tipos de funções para representar um conjunto de base para os cálculos de sistemas atômicos e moleculares. Um dos conjuntos de funções, são funções centradas no núcleo atômico e é conhecido como Orbital Tipo Slater (STO)⁶⁰, que representa um decaimento exponencial do tipo $e^{-\xi r}$ onde r é a distância ao núcleo:

$$\phi_{abc}^{STO}(x, y, z) = Nx^a y^b z^c e^{-\xi r} \quad (21)$$

onde, ξ é um parâmetro que deverá ser ajustado em função de algum critério previamente definido. Esse parâmetro define a largura dos orbitais (quando o valor de ξ for grande significa uma função localizada, enquanto para ξ de valor pequeno significa uma função difusa). Os expoentes a , b e c definem o momento angular: $L = a + b + c$.

A outra classe de funções muito utilizada em cálculos moleculares que decai com o quadrado da distância do núcleo atômico, $e^{-\xi r^2}$, chamada Função Tipo Gaussiana (GTF):

$$\phi_{abc}^{STO}(x, y, z) = Nx^a y^b z^c e^{-\xi r^2} \quad (22)$$

O uso de cada um desses tipos de orbitais depende muito da natureza do problema e de sua abordagem. Para funções do tipo STO não é permitida uma solução analítica rápida das integrais de dois elétrons de mais de um centro que é comum em sistemas moleculares. Por outro lado, o produto de duas ou mais funções gaussianas é sempre uma

única função gaussiana, assim, a utilização de função gaussiana facilita muito a resolução de integrais multidimensionais nos cálculos de estrutura eletrônica das moléculas. Com isso, para sistemas atômicos ou para cálculos moleculares semi-empíricos são utilizadas bases STO, enquanto para cálculos *ab initio* de moléculas poliatômicas, em geral, são utilizadas bases GTO⁶¹.

O conjunto de funções de base desenvolvido no ambiente atômico não leva em consideração distorções da nuvem eletrônica, característica de sistemas multicêntricos. Uma prática frequente para a descrição mais adequada de propriedades moleculares é o acréscimo de funções extras aos conjuntos de funções de base primitivas. Estas funções são de dois tipos:

- i. Funções de polarização: para um dado átomo são funções gaussianas com momento angular acima de momento angular máximo do referido átomo livre. Por exemplo, para o átomo de hidrogênio uma função de base convencional incluiria somente funções do tipo *s* ($l=0$), para o átomo de carbono, ($l=1$). A inclusão de funções de polarização para hidrogênio e carbono corresponderia à inclusão de funções do tipo *p* e *d*, respectivamente. 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 auxiliam na descrição das distorções das nuvens eletrônicas em moléculas ou aglomerados moleculares.
- ii. Funções difusas: são as funções gaussianas acrescentadas na base original, que são do mesmo tipo das funções já existentes na região de valência do átomo, mas com os valores de expoente menores do que os de qualquer função já presente na base. Este tipo de função é necessário para o cálculo de propriedades de ânions, moléculas com pares de elétrons não compartilhados, formação de ligação de hidrogênio, estados excitados, entre outros. 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.

O conjunto de funções de base geralmente estão concentrados sobre os átomos que os originam, e cada átomo pode ser representado por um conjunto de funções idênticas ou diferentes entre si. A proximidade entre as espécies envolvidas na formação do complexo intermolecular leva a um erro na energia de interação devido a superposição de base, chamado BSSE⁴². O valor do BSSE é obtido pela diferença entre a energia corrigida e a calculada inicialmente, ΔE :

$$\text{BSSE} = \Delta E' - \Delta E \quad (23)$$

Neste trabalho, empregamos os conjuntos de funções-base: 6-11++G(d,p), que significa:

- **6** - seis funções gaussianas contraídas para descrever os orbitais de caroço;
- **11** - funções gaussianas expandidas para descrever a parte de valência externa;
- **++** - são incluídas funções difusas para todos os átomos do sistema, inclusive os átomos de hidrogênio;
- **3** - três funções gaussianas expandidas para descrever a parte de valência interna
- **(d,p)** – são sendo incluídos orbitais “d” nos heteroátomos e orbitais “p” nos átomos de hidrogênio.

4.7 – Teoria Do Funcional Da Densidade (DFT)

O objetivo desta teoria é obter as propriedades do estado fundamental das moléculas sem a necessidade da função de onda multieletrônica. Para isso, Hohenberg e Kohn⁶² demonstraram a importância da densidade eletrônica para esse propósito. 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: $E = E[\rho(\mathbf{r}, \mathbf{x})]$. O segundo teorema estabelece que, semelhantemente ao que acontece com a teoria dos orbitais moleculares para a função de onda, o funcional da densidade eletrônica também obedece ao formalismo do princípio variacional, ou seja, para uma densidade eletrônica aproximada $\rho'(\mathbf{r}, \mathbf{x})$ obtida pela integração sobre o número total de elétrons, $(\int \rho'(\mathbf{r}, \mathbf{x}) d\mathbf{r} = N)$, a energia dada por essa densidade é sempre maior ou igual à energia obtida usando o funcional de densidade exato: $E_0[\rho'(\mathbf{r}, \mathbf{x})] \geq E_0[\rho(\mathbf{r}, \mathbf{x})]$, onde a notação “x” corresponde a um conjunto de configurações nucleares, uma vez que a densidade eletrônica na região de núcleo tende a zero.

A equação geral de Kohn-Sham para a energia eletrônica do estado fundamental obtida segundo a DFT pode ser escrita segundo a equação 24:

$$E[\rho(\mathbf{r}, \mathbf{x})] = \int \hat{U}^{\text{ext}} d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r}, \mathbf{x})] \quad (24)$$

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

O potencial externo pode ser determinado a partir da densidade para, então, definir o Hamiltoniano e, a partir deste, a função de onda. Aparentemente o formalismo DFT é tão complicado quanto o formalismo utilizando orbitais moleculares para sistemas multieletrônicos. O sucesso do formalismo DFT provém da proposta de Kohn-Sham onde o funcional da energia cinética passou a ser calculado usando o mesmo formalismo do método Hartree-Fock. Dessa forma, de maneira semelhante ao método Hartree-Fock, aproximadamente 95% da energia exata é incluída na energia total, sendo a energia de correlação eletrônica considerada nos termos da DFT como sendo a energia de troca e correlação. Daí a expressão geral para a energia DFT ser a seguinte:

$$E_{\text{DFT}}[\rho(\vec{r}, x)] = \underbrace{T[\rho(\vec{r}, x)] + U_{ne}[\rho(\vec{r}, x)] + U_{ee}[\rho(\vec{r}, x)]}_{\text{clássicos}} + \underbrace{U_{xc}[\rho(\vec{r}, x)]}_{\text{quântico}} \quad (25)$$

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 (25) podem ser obtidos classicamente, enquanto que o potencial de troca e correlação é definido, no formalismo de Kohn-Sham, como a derivada funcional da energia de troca e correlação:

$$U_{xc}[\rho(\vec{r}, x)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r}, x)]}{\partial \rho(\vec{r}, x)} \quad (26)$$

A maior limitação da 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, o mais empregado é o método de Hartree-Fock-Slater⁶³. Uma vez conhecido o termo de troca e correlação, o procedimento para obtenção da energia é semelhante ao utilizando pelo método Hartree-Fock, ou seja, os coeficientes de um conjunto de orbitais ortogonais, chamado de orbitais de Kohn-Sham, 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 Hartree-Fock.

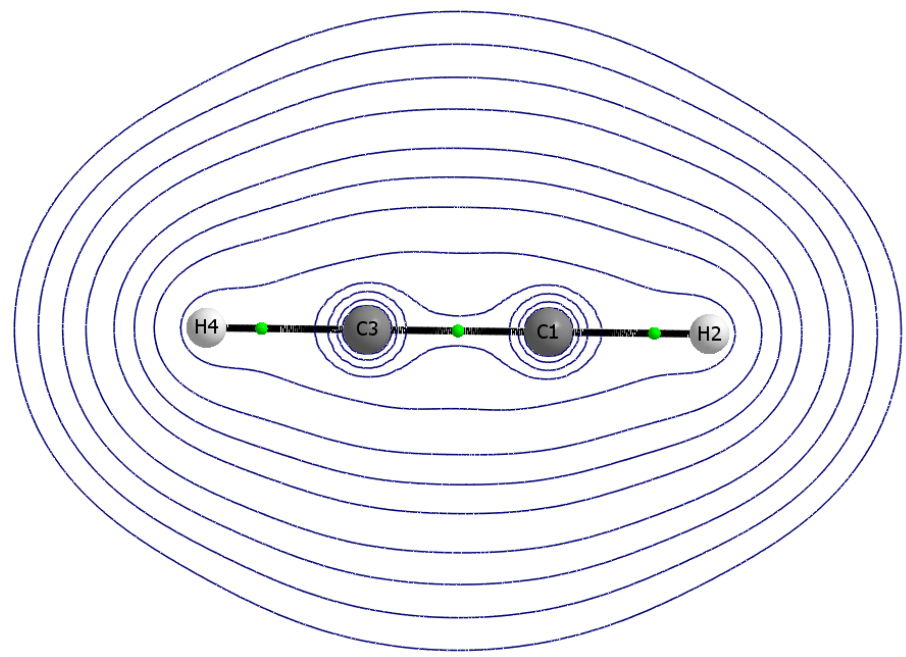
Uma das correções mais apropriada consiste na determinação da energia de troca e correlação através do gradiente da densidade eletrônica $\rho(\vec{r}, x)$, denominada de Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)⁶⁴, a qual gerou alguns funcionais bem conhecidos e utilizados, como o B88⁶⁵ e o funcional de Lee-Yan-Parr (LYP)⁶⁶, os quais

são utilizados para parametrização de funcionais híbridos, tais como o B3LYP⁶⁷, empregado neste trabalho.

4.8 – Teoria Quântica De Átomos E Moléculas (QTAIM)

A QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules) proposta por Bader⁶⁸⁻⁷⁰, foi desenvolvido para ser utilizado no estudo da ligação química e na interpretação de fenômenos moleculares e tem como definição que um átomo em uma molécula é dado pela função da densidade eletrônica molecular. Esta teoria, tem como fundamento definir a ligação química em termos da distribuição da densidade eletrônica. Esta densidade eletrônica que descreve como a carga eletrônica está ao redor do núcleo, pode ser medida através da técnica de Difração de Raios-X. A densidade eletrônica pode ser representada por linhas de contorno como ilustra a figura 6, onde podemos observar a distribuição da densidade eletrônica para a molécula de etino.

Figura 6: Ilustração da densidade eletrônica na forma de linhas de contorno para a molécula de etino.

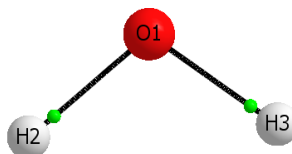


Fonte: Próprio autor

Podemos observar pela Figura 6 que a densidade eletrônica é máxima nos núcleos ao se distanciar e vai diminuindo. Ela é mais densa na região nuclear. A densidade eletrônica por ser uma grandeza escalar, pode ser compilada no espaço tridimensional. Deste modo, é necessário a utilização do vetor campo gradiente, $\nabla\rho(\vec{r})$, que é a primeira derivada da densidade eletrônica e está associado a um valor e a uma direção.

A QTAIM tem como principal fundamento a topologia da densidade eletrônica por meio da ligação química. Esta ligação química é caracterizada pelo ponto crítico de ligação (Bond Critical Point, BCP). O BCP é um ponto onde o vetor campo gradiente é nulo, ou seja, $\nabla\rho(\vec{r}) = 0$. Um BCP é descrito entre dois núcleos, o qual é ligado por um caminho de ligação. Na figura 7, podemos observar os BCP's de cor verde, entre dois núcleos na molécula de água.

Figura 7: Ilustração dos BCP's para a molécula de água.



Fonte: Próprio autor

Vários critérios baseados na QTAIM têm sido propostos para investigar o fenômeno de interações por ligações de hidrogênio usuais e não-usuais⁷¹. Esses critérios utilizam basicamente o caminho de ligação, onde está localizado o BCP adequado para investigação, a densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, e o Laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho(\vec{r})$, que é a segunda derivada da densidade eletrônica, neste BCP, para caracterizar também ligações iônicas e covalentes.

Como o alvo do nosso estudo é caracterizar a ligação de hidrogênio, baseado nos critérios a partir da densidade eletrônica e do Laplaciano da densidade eletrônica, devemos seguir os seguintes critérios:

- ✓ Um BCP proveniente da existência da ligação de hidrogênio deve ser topologicamente encontrado;
- ✓ No BCP a densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, deve ser pequena e seu Laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho(\vec{r})$, deve ser positivo;

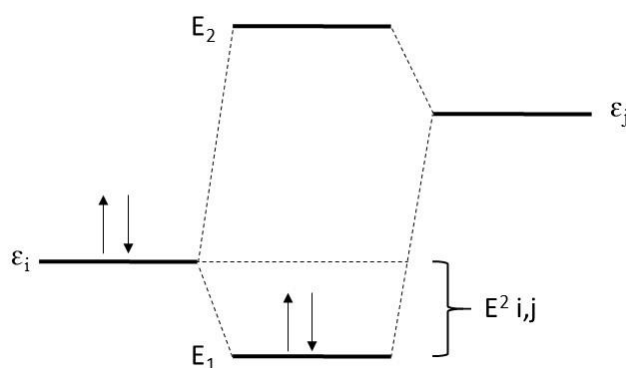
Vários pesquisadores nos últimos anos têm se esforçado ao máximo para utilizar o formalismo da QTAIM para elucidar ligações químicas em sistemas, seja ligação de hidrogênio usual ou não-usual, ou até mesmo ligações de halogênio. Grabowski e colaboradores, têm utilizando a QTAIM para caracterizar ligação de hidrogênio em diversos tipos de sistemas⁷²⁻⁷⁸. Popelier e colaboradores também têm investigado a ligação de hidrogênio segundo o formalismo QTAIM⁷⁹⁻⁸⁰. Já o Jablonski e colaboradores⁸¹ e o Esrafili⁸² vêm utilizando a QTAIM para descrever sistemas formados por ligações de halogênio.

4.9 – Orbital Natural de Ligação (NBO)

O uso da ferramenta NBO (Natural Bond Orbitals) pode fornecer informações a respeito dos efeitos eletrônicos de um sistema é de muita relevância para o enriquecimento do trabalho. Os NBO's são orbitais localizados nas moléculas que se estendem por toda ela. A análise dos dados NBO foca no tratamento do caráter doador-receptor existente entre diversos orbitais: sigma ligante (σ), sigma anti-ligante (σ^*), pi ligante (π), pi anti-ligante (π^*), pares de elétrons livres (PL), além de outros de menor importância tais como os orbitais de Rydberg⁸³ (RY) e os orbitais que envolvem elétrons mais internos (CR).

As interações podem ocorrer do doador-receptor através de orbitais localizados entre átomos ligados⁸⁴, ou entre orbitais localizados em átomos não ligados. A figura abaixo descreve a interação de um orbital ocupado σ com um orbital desocupado σ^* para fornecer a energia perturbacional de segunda ordem, $E^2_{i,j}$.

Figura 8: Interação hiperconjugativa doador-receptor, envolvendo um orbital ocupado i e um orbital desocupado j.



Fonte: Pereira, Arquimedes Mariano. Dissertação de Mestrado (2008).

Podemos observar a partir na figura anterior cada NBO doador (i) e receptor (j), a energia de estabilização $E^2_{i,j}$ associada com a deslocalização $i \rightarrow j$ é estimada segundo a expressão:

$$E^2_{i,j} = q_i \frac{F(i,j)^2}{\epsilon_j - \epsilon_i} \quad (27)$$

onde q_i é a ocupação do orbital doador, ϵ_i e ϵ_j são as energias dos orbitais i e j e $F(i, j)$ é o elemento fora da diagonal da matriz de Fock⁸⁵.

O grande mérito dessa teoria é ter a possibilidade de investigar as interações existentes nos orbitais em sistemas que possuam ligações de hidrogênio, formação de complexos e em sistemas de estabilização eletrônica. Essa descrição se assemelha muito com a teoria de Lewis, estruturas com ligações por pares de elétrons e pares de elétrons não ligantes. Desta forma, fica mais fácil estudar efeitos eletrônicos do que por meio dos orbitais moleculares.

Os orbitais naturais atômicos, servem de análise para a população natural, corrigindo a análise populacional de Mulliken, onde a diagonal da matriz densidade na base dos orbitais atômicos do átomo A, nos fornece a população natural $q_i^{(A)}$ do orbital $\phi_i^{(A)}$, que pode ser representado pela equação xx, abaixo.

$$q_i^{(A)} = \langle \phi_i^{(A)} | \hat{r} | \phi_i^{(A)} \rangle \quad (28)$$

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

$$q^{(A)} = \sum_i q_i^{(A)}, \quad N^{total\ de\ e-} = \sum_J^{\text{átomos}} q^{(J)} \quad (29)$$

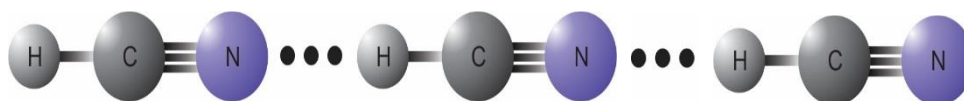
Esta teoria tem sido empregada com sucesso em muitos trabalhos que investiga interações desta natureza⁸⁶.

4.10 – Efeito Cooperativo

O conceito de efeito cooperativo em sistemas com ligações de hidrogênio já vem sendo estudado há bastante tempo. Os primeiros estudos com esse tema foram realizados por Frank e Wen⁸⁷, e se estendem até os dias atuais, por ser crucial para o entendimento de uma variedade de processos químicos e bioquímicos, uma vez que, este fenômeno é primordial para o controle e regulação teórica dos mais diversos processos que ocorrem em organismos vivos⁸⁸.

O efeito cooperativo em sistemas formados por ligações de hidrogênio é perceptível, devido a forma variável do acoplamento entre duas moléculas quando uma nova ligação de hidrogênio é formada no mesmo sistema⁸⁹, isso gera o fortalecimento da primeira ligação de hidrogênio com o doador de próton H-X, por exemplo, ligado a um receptor de próton B, devido à formação de uma segunda ligação de hidrogênio entre mais um grupo H-X e o H-X (doador de próton) já envolvido na primeira ligação já formada. Como podemos observar na Figura 9, há o início de formação de uma supermolécula a partir da formação de uma segunda ligação de hidrogênio.

Figura 9: Trímero formado por ligações de hidrogênio entre três moléculas de HCN.



Fonte: Próprio autor

O efeito cooperativo do trímero do HCN é entendido como um aumento não-aditivo de uma ligação de hidrogênio pela formação de outra ligação de hidrogênio idêntica com uma outra molécula do reagente inicial⁴⁹. Este fenômeno é denominado não-aditivo, pelo fato que, por exemplo, a ligação intermolecular no complexo $\text{HCN} \cdots \text{HCN}$ será acumulativa caso ocorra a formação do *cluster* $\text{HCN} \cdots \text{HCN} \cdots \text{HCN}$. Assim, o valor da energia de estabilização cresce com o aumento do número de moléculas do *cluster* para valores mais negativos. É importante observar que a energia de estabilização devido a formação da primeira ligação de hidrogênio é referente à sua própria energia de ligação, calculada como sendo a energia do complexo menos o somatório dos monômeros, de acordo com a equação 30.

$$\Delta E = E_{A \cdots B} - \sum E_{(A,B)} \quad (30)$$

No caso de n monômeros, a energia de de ligação de hidrogênio será calculada como a energia total do *cluster* menos a soma das energias dos monômeros, compreendendo assim que, a energia de estabilização está distribuída em função das ligações de hidrogênio, representando com um todo a energia necessária para a formação do *cluster*. Os valores intermediários formados na extensão do complexo são interpretados devido à combinação interativa das espécies monoméricas envolvidas na formação do *cluster*, cuja soma representa a energia total ligante do sistema. Tais frações são observadas nas equações 31, 32 e 33.

$$E_{AB} = E_A + E_B + \Delta E_{AB} \quad (31)$$

$$E_{ABC} = E_A + E_B + E_C + \Delta E_{AB} + \Delta E_{BC} + \Delta E_{AC} + \Delta E_{ABC} \quad (32)$$

$$E_{ABCD} = E_A + E_B + E_C + E_D + \Delta E_{AB} + \Delta E_{AC} + \Delta E_{AD} + \Delta E_{BC} + \Delta E_{BD} + \Delta E_{CD} + \Delta E_{ABC} + \Delta E_{ABD} + \Delta E_{ACD} + \Delta E_{BCD} + \Delta E_{ABCD} \quad (33)$$

Vários grupos de pesquisa não têm medido esforços para investigar os efeitos cooperativos em cadeias de ligações de hidrogênio, com considerável atenção dada para o estudo destes efeitos em clusters moleculares contendo dois centros simétricos convencionais de ligações de hidrogênio, que envolve um doador e um receptor de próton⁵⁰. King e Weinhold⁹⁰ mostraram ainda que, doadores de próton relativamente fracos, como o HCN, possuem efeito cooperativo considerável apenas com o aumento da cadeias lineares (HCN)_n, com conveniente medida da energia de cooperatividade expressa segundo Parra e Bulusu⁹¹, desenvolvido para o cluster de diformamida, de acordo com a equação 34:

$$\text{Cooperatividade} = \frac{[\Delta E_n - (n - 1) \Delta E_2]}{(n - 2)} \quad (34)$$

onde, ΔE_n é a energia de dissociação (energia de estabilização) do *cluster* de tamanho n e ΔE_2 é a energia do dímero referente ao *cluster*.

Por exemplo, no caso do cluster HCN...HCN...HCN⁹², as distâncias relativa às duas ligações de hidrogênio são 2,212Å e 2,223Å, respectivamente, em nível de cálculo MP2/6-311++G(d,p), foram consideradas praticamente iguais, sugerindo que a energia que envolve as duas ligações de hidrogênio conduz ao mesmo valor, tomando-se como referência a energia do dímero HCN...HCN de valor 19,49kJmol⁻¹, que passa a valer 17,72 kJ mol⁻¹ ao incluir a correção do BSSE,. Então, para o *cluster* em questão, temos n=3, e a cooperatividade aplicada pela equação 34 se torna em $\Delta E_3 - 2 \Delta E_2$. Logo ΔE_2 representa a energia do dímero no *cluster* HCN...HCN...HCN, isso permite escrever uma bipartição

energética relativa a dois dímeros no cluster. Desse modo, o efeito cooperativo sem correção do trímero isolado será dado pela expressão:

$$EC = \left[\begin{array}{c} \text{energia de estabilização} \\ \text{do cluster} \end{array} \right] - \left[2 \left(\begin{array}{c} \text{energia do} \\ \text{dímero HCN} \end{array} \right) \right] \quad (35)$$

onde, EC é o efeito cooperativo ou cooperatividade. Sendo a energia de estabilização do referido *cluster* 43,27 kJ mol⁻¹, o efeito cooperativo será [43,27 – 2(19,49)] = 4,29kJmol⁻¹, portanto, sem correção. A cooperatividade com correção respectiva do dímero e da energia de estabilização (Δ BSSE + Δ ZPE) será [39,47 – 2(17,72)] = 4,03kJmol⁻¹. Note que o efeito cooperativo depende da energia total de estabilização do *cluster* sendo subtraída, efetivamente, das energias dos dímeros envolvidos na sua formação.

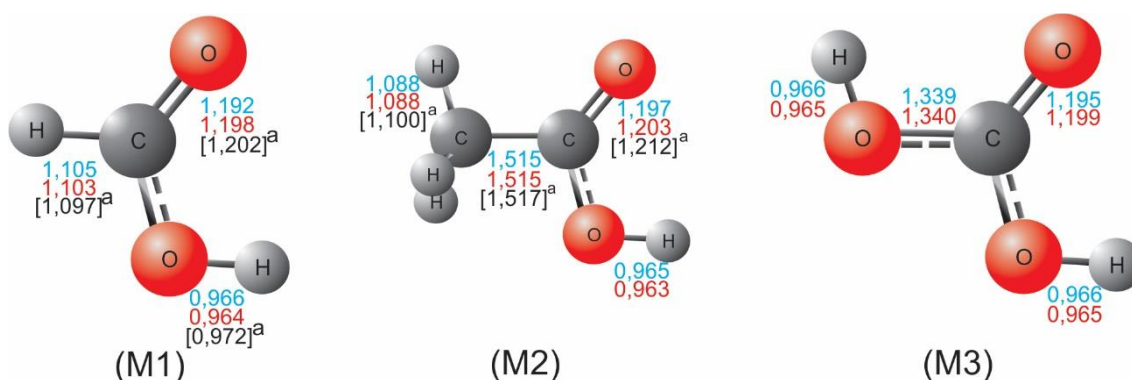
CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Propriedades Estruturais

Partindo-se dos métodos DFT/B3LYP e MP2 com o conjunto de base 6-311++G(d,p), foram determinados os comprimentos de ligação interatômica e de ligação intermolecular, para os monômeros: ácido metanóico (M1), ácido etanóico (M2) e ácido carbônico (M3), e também para os dímeros: ácido metanóico...ácido metanóico (D1), ácido etanóico...ácido etanóico (D2) e ácido carbônico...ácido carbônico (D3).

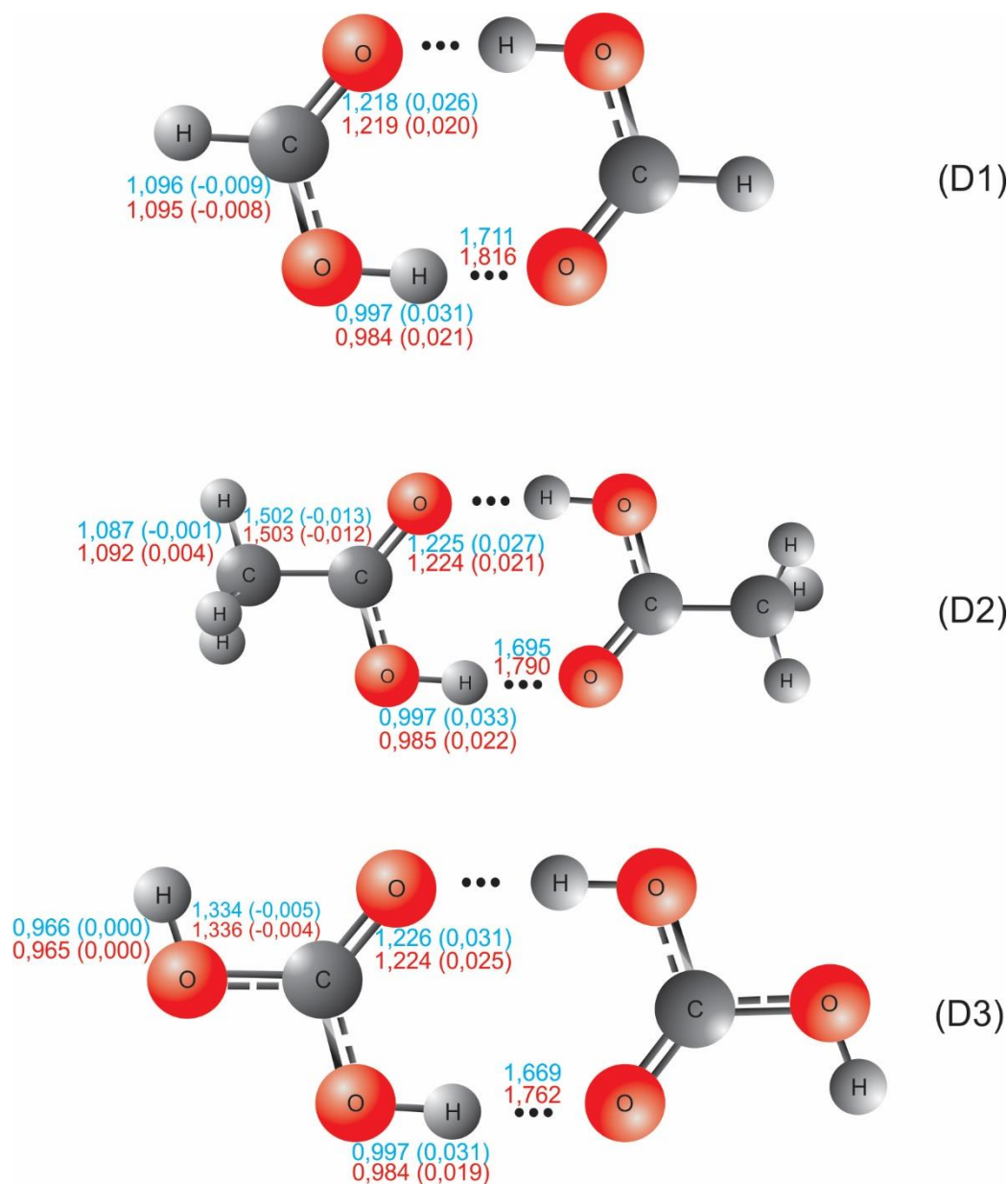
Na Figura 10, podemos observar as estruturas otimizadas dos monômeros junto com seus valores de comprimento de ligação. Em azul, estão os valores DFT/B3LYP, em vermelho, os valores MP2 e entre colchetes os valores experimentais⁹³.

Figura 10: Ilustração das geometrias otimizadas DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), em azul, e MP2/6-311++G(d,p), em vermelho, para os monômeros ácido metanoico, ácido etanoico e ácido carbônico. Unidade de comprimento de ligação em Angströms.



Na Figura 11 são ilustradas as estruturas dos dímeros D1, D2 e D3, com a mesma legenda de cores utilizada na Figura 10, sendo acrescentado, entre parênteses, os valores correspondentes aos incrementos nos comprimentos de ligação dos monômeros M1, M2 e M3, devido à formação dos dímeros.

Figura 11: Estruturas otimizadas DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), em azul, e MP2/6-311++G(d,p), em vermelho, para os dímeros ácido metanóico...ácido metanoico (D1), ácido etanóico...ácido etanoico (D2) e ácido carbônico... ácido carbônico(D3). Unidade de comprimento de ligação em Angströms.



Podemos observar a partir dos valores expressos nas estruturas da Figura 11 que o substituinte $-OH$ contribui mais para o enfraquecimento da carbonila e, menos para o enfraquecimento da hidroxila, em ambos os níveis de cálculos, sendo seguido pelos substituintes $-CH_3$ e $-H$. Por exemplo, para o dímero D2, quando $R=-CH_3$, o incremento do comprimento de ligação da carbonila (receptora de próton), em nível DFT/B3LYP, é 0,027 Å, sendo o valor correspondente para a hidroxila (doador de próton) igual a 0,033

Å. Por sua vez, para o dímero D3, quando R=-OH, o incremento do comprimento de ligação da carbonila, em nível DFT/B3LYP, é 0,031 Å, sendo o valor correspondente para a hidroxila (doador de próton) igual a 0,031 Å. Os resultados obtidos com o método MP2 seguem a mesma tendência, para D1 e D2, com exceção do resultado para a ligação -OH doadora de próton em D3.

Nos gráficos das Figuras 12 e 13 podemos observar que, ambos os métodos mostram a mesma tendência, com os valores DFT sendo mais pronunciados do que os valores MP2.

Figura 12: Valores DFT/B3LYP e MP2 para os incrementos no comprimento da ligação C=O devido a formação dos dímeros de ácidos carboxílicos.

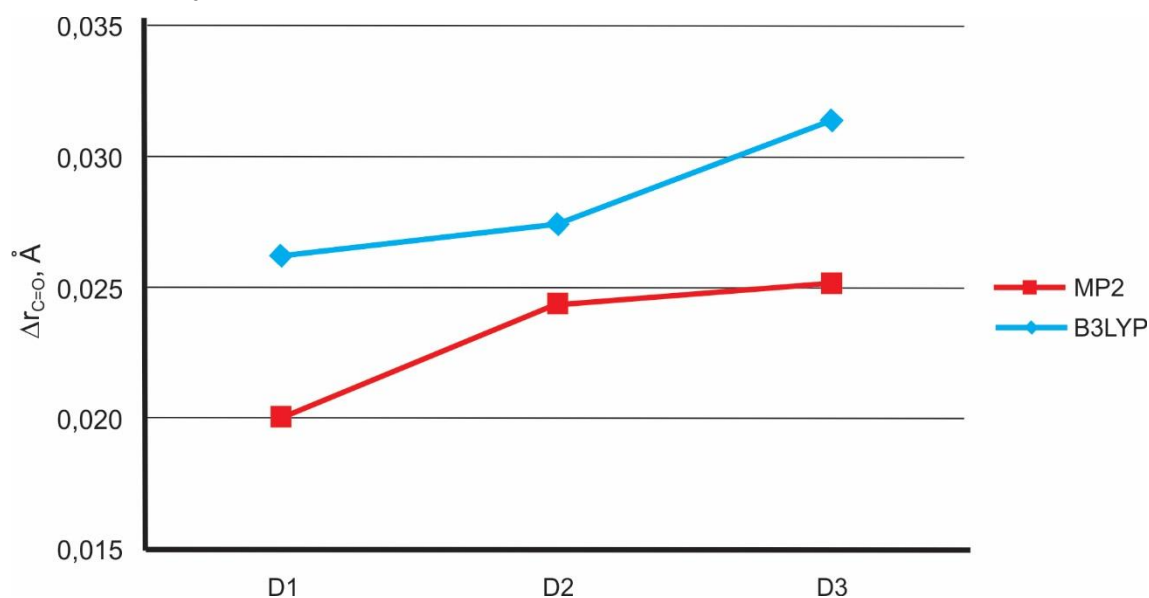
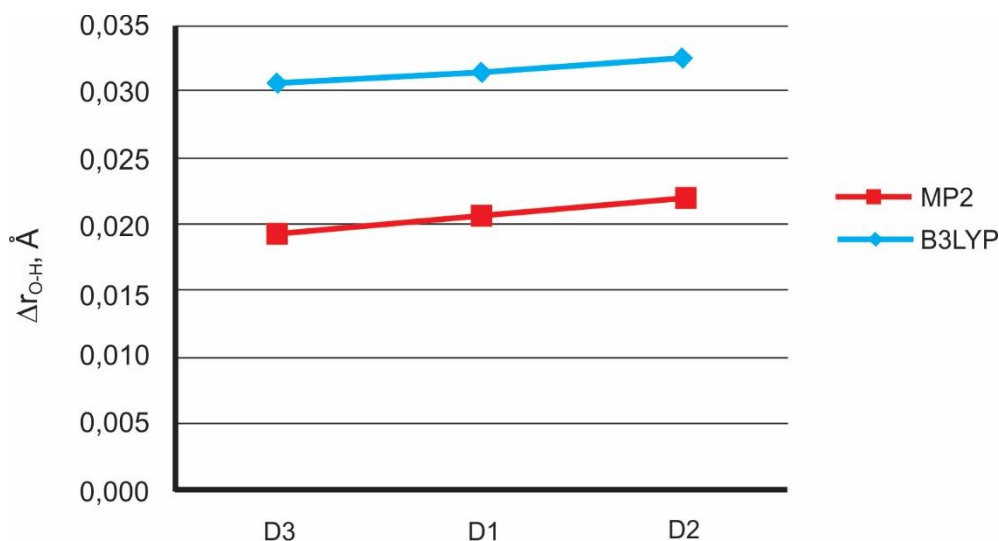


Figura 13: Valores DFT/B3LYP e MP2 para os incrementos no comprimento da ligação O-H devido a formação dos dímeros de ácidos carboxílicos.



O incremento do comprimento de ligação OH é causado pela transferência de carga do par de elétrons livres do oxigênio da carbonila para o orbital *sigma* antiligante da hidroxila, $\sigma_{H(O-H)}^*$. Os valores do incremento no comprimento de ligação da carbonila são da ordem de 0,02 Å – 0,03 Å para os métodos DFT/B3LYP e MP2, conforme as Figuras 12 e 13 e Tabelas 1 e 2. Com respeito aos valores dos incrementos no comprimento de ligação da hidroxila são da ordem de 0,03 Å e 0,02 Å, respectivamente, para os métodos DFT/B3LYP e MP2.

Podemos resumir a tendência no aumento dos valores de comprimento de ligação para a carbonila em ambos os métodos da seguinte forma: OH > CH₃ > H. E para os valores de comprimento de ligação da hidroxila, segue a tendência: CH₃ > H > OH.

Tabela 1: Valores DFT/B3LYP, 6-311++(d,p), para os comprimentos de ligação nas moléculas livres M1, M2 e M3, para os dímeros D1, D2 e D3, e os correspondentes incrementos de ligação em O-H, C=O, C-X e X-Y, devido a formação das ligações de hidrogênio intermoleculares e os correspondentes valores experimentais. Valores experimentais entre parênteses e valores de comprimento de ligação em Angströms.

	DFT/B3LYP							
	r _{O-H}	δr _{O-H}	r _{C=O}	δr _{C=O}	r _{C-X}	δ r _{C-X}	r _{X-Y}	δ r _{X-Y}
M1	0,966 (0972) ^a	---	1,192 (1,199) ^a	---	1,105 (1,097) ^a	---	---	---
M2	0,965	---	1,197 (1,212) ^a	---	1,515 (1,517) ^a	---	1,088 (1,1) ^a	---
M3	0,966	---	1,195	---	1,339	---	0,966	---
D1	0,997	0,031	1,218	0,026	1,096	-0,009	---	---
D2	0,997	0,033	1,225	0,027	1,502	-0,013	1,087	-0,001
D3	0,997	0,031	1,226	0,031	1,334	-0,005	0,966	0

^aRef.[93]

Tabela 2: Valores MP2, 6-311++(d,p), para os comprimentos de ligação nas moléculas livres M1, M2 e M3, para os dímeros D1, D2 e D3, e os correspondentes incrementos de ligação em O-H, C=O, C-X e X-Y, devido a formação das ligações de hidrogênio intermolecular e os correspondentes valores experimentais. Valores experimentais entre parênteses e valores de comprimento de ligação em Angströms.

	MP2							
	r _{O-H}	δr _{O-H}	r _{C=O}	δr _{C=O}	r _{C-X}	δ r _{C-X}	r _{X-Y}	δ r _{X-Y}
M1	0,964 (0972) ^a	---	1,198 (1,199) ^a	---	1,103 (1,097) ^a	---	---	---
M2	0,963	---	1,203 (1,212) ^a	---	1,515 (1,517) ^a	---	1,088 (1,1) ^a	---
M3	0,965	---	1,199	---	1,340	---	0,965	---
D1	0,984	0,021	1,219	0,02	1,095	-0,008	---	---
D2	0,985	0,022	1,224	0,021	1,503	-0,012	1,092	0,004
D3	0,984	0,019	1,224	0,025	1,336	-0,004	0,965	0

^aRef.[93]

Os valores dos comprimentos de ligação intermolecular, R_H , correspondem à distância entre o átomo de hidrogênio (doador de próton) na hidroxila e o átomo de oxigênio (receptor de próton) na carbonila, dos ácidos dimerizados. Como estamos estudando dímeros formados por dois monômeros do mesmo ácido, sendo R_1 igual a R_2 , podemos afirmar que as distâncias $O\cdots H$ e $H\cdots O$ são iguais. Na Figura 14 e na Tabela 3, podemos observar que o maior comprimento da ligação de hidrogênio ocorre para o dímero D1, e o menor comprimento para o dímero D3, em ambos os métodos empregados.

Figura 14: Comprimento da ligação de hidrogênio $R_{O\cdots H}$ nos dímeros D1, D2 e D3, empregando os métodos DFT/B3LYP e MP2, com conjunto de base 6-311++G(d,p).

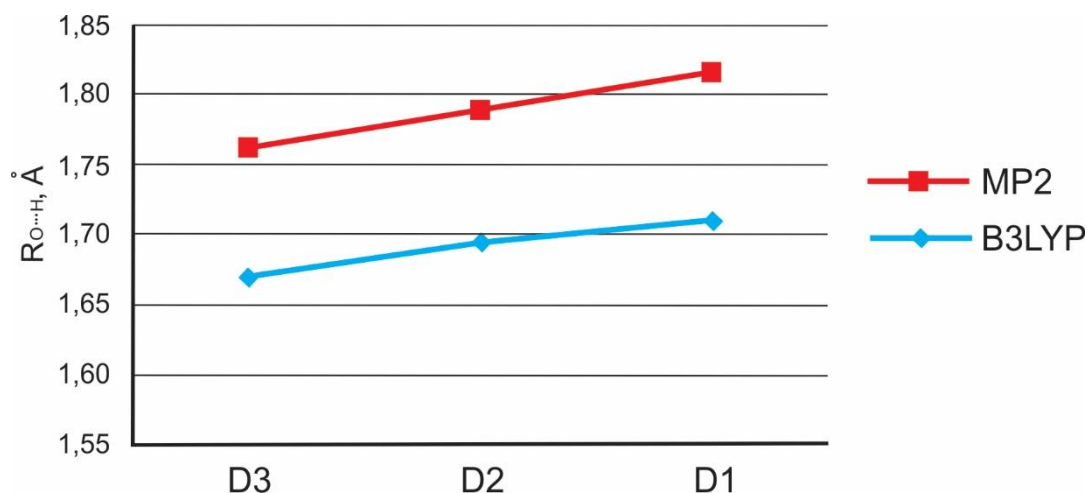


Tabela 3: Valores DFT/B3LYP e MP2, 6-311++G(d,p), para os comprimentos de ligação. Valores experimentais entre parênteses.

	$R_{O\cdots H} (\text{\AA})$	
	DFT/B3LYP	MP2
D1	1,711	1,816
D2	1,695	1,79
D3	1,669	1,762

5.2 – Propriedades Eletrônicas

Os valores da energia de ligação de hidrogênio intermolecular foram obtidos a partir da expressão matemática 36 e corresponde à diferença de energia entre o complexo de hidrogênio (X-H...Y-Z) e a soma das energias das moléculas livres (monômeros):

$$\Delta E = \frac{E_{\text{complexo de hidrogênio}} - \sum E_{\text{monômeros}}}{2} \quad (36)$$

Os métodos DFT/B3LYP⁹⁴ e MP2⁹⁵ com o conjunto de base de Pople 6-311++G(d,p)⁹⁶ foram empregados para a otimização de geometria das moléculas livres e dos complexos de hidrogênio. Os valores de energia da ligação de hidrogênio para os dímeros D1, D2 e D3 foram obtidos considerando as correções do Erro de Superposição de Base (BSSE)^{97,98} e da Energia Vibracional do Ponto Zero (ZPVE)⁹⁹. Esses valores, com e sem as correções ZPVE e BSSE, são apresentados na Tabela 4:

Tabela 4: Valores de energia DFT/B3LYP/3-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p) para os dímeros do ácido carboxílico, D1, D2 e D3, para os monômeros M1, M2 e M3, e as correções do Erro de Superposição do Conjunto de Base, BSSE, e da Energia Vibracional do Ponto Zero, ZPVE.

Dímeros	D1		D2		D3	
	DFT/B3LYP	MP2	DFT/B3LYP	MP2	DFT/B3LYP	MP2
$E_{\text{dímero}}^*$	-379,6795378	-378,7474159	-458,3546028	-457,1607927	-530,2214393	-528,9611476
$E_{\text{monômeros}}^*$	-189,753870	-189,287414	-229,033241	-228,435091	-265,015814	-264,385095
ΔE^*	-0,171798	-0,172588	-0,288121	-0,290611	-0,189811	-0,190958
$E_{\text{dímero}}^{\text{ZPVE}*}$	0,070314	0,071368	0,125252	0,126958	0,081329	0,082431
$E_{\text{monômeros}}^{\text{ZPVE}*}$	0,033319	0,033744	0,061075	0,06177	0,039202	0,039557
$E_{\text{dímero}}^{\text{BSSE}*}$	0,001041906	0,003805602	0,001181711	0,004313821	0,001336515	0,004598561
$\Delta E^{\text{CORR}*}$	-0,033804	-0,029926	-0,039537	-0,035799	-0,028742	-0,024814
$ \Delta E^{\text{CORR}} ^{**}$	88,752	78,571	103,804	93,990	75,461	65,149
$ E_{\text{Lig-H}} ^{**}$	44,376	39,286	51,902	46,995	37,731	32,574

*Energias em Hartree

**Valores de $|\Delta E^{\text{CORR}}|$ e $E_{\text{Lig-H}}$ em unidades kJ mol^{-1}

$\Delta E = E_{\text{dímero}} - 2 E_{\text{monômeros}}$, sem as correções BSSE e ZPVE

$\Delta E^{\text{CORR}} = E_{\text{dímero}} - 2 E_{\text{monômeros}}$, com as correções BSSE e ZPVE

$E_{\text{Lig-H}}$ corresponde ao valor por energia de ligação de hidrogênio no dímero

Os valores da energia da ligação de hidrogênio¹⁰⁰⁻¹⁰², com e sem correções (BSSE e ZPVE), comprovam que a contribuição da correção da Energia Vibracional do Ponto Zero (ZPVE) é relevante para a estabilidade desses dímeros. Os valores de BSSE se mostram, para ambos os métodos, bem inferiores aos valores de ZPVE.

Os gráficos nas Figuras 15 e 16 demonstram que os valores dos incrementos no comprimento da ligação O-H nos dímeros apresentam a mesma tendência. Sendo que, o dímero de maior energia é o dímero D2 que tem como substituinte o grupo $R = \text{CH}_3$, o qual apresentou valores de incremento iguais a 0,033 Å e 0,022 Å nos níveis DFT e MP2, respectivamente. Por sua vez, o dímero D3 apresentou o menor incremento da ligação OH, com valores iguais a 0,031 Å e 0,019 Å para os correspondentes níveis DFT e MP2. Os gráficos das figuras a seguir comprovam que o maior enfraquecimento da ligação O-H, doadora de próton, contribui para uma maior estabilização da ligação de hidrogênio, sendo os valores obtidos em nível DFT/B3LYP mais elevados dos que os correspondentes valores MP2.

Figura 15: Gráfico dos valores DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p) para a energia da ligação de hidrogênio, E_{Lig-H} para os dímeros D1, D2 e D3.

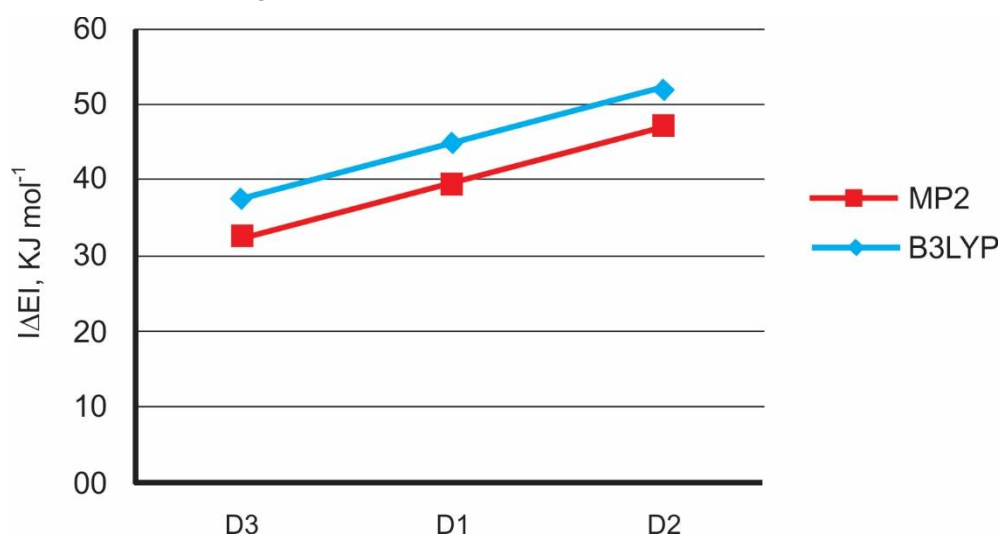
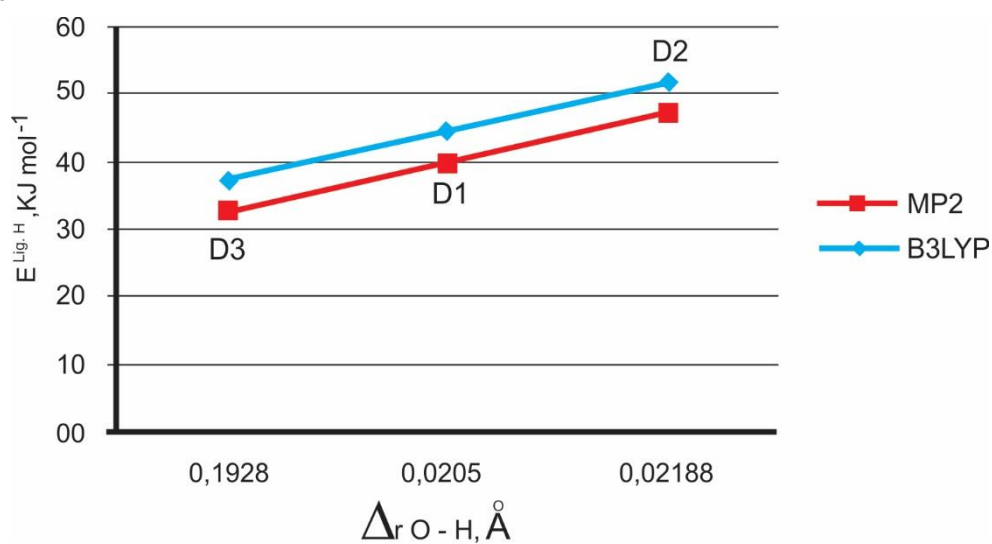


Figura 16: Gráfico dos valores DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p) para a energia da ligação de hidrogênio, E_{Lig-H} versus os valores de incremento no comprimento da ligação O-H, δr_{OH} .



5.3 – Propriedades Vibracionais

O fenômeno da ligação de hidrogênio causa mudanças no espectro vibracional das moléculas envolvidas. A mudança mais pronunciada ocorre com o modo de estiramento da ligação HX, no nosso caso, com o modo de estiramento da ligação O-H. Essa mudança ocorre geralmente com o deslocando desse modo vibracional para valores de menores frequências, reforçando o enfraquecimento da ligação O-H e é conhecido como efeito *redshift*. Este fenômeno corrobora com o alongamento do comprimento de ligação O-H discutido no tópico de Propriedades Estruturais, além de ser uma evidência experimental sobre a formação da ligação de hidrogênio.

Além das mudanças no espectro vibracional, ocorre ainda o surgimento de novos modos vibracionais devido a formação da ligação de hidrogênio intermolecular. Neste contexto, foi realizado também, um estudo dos novos modos vibracionais que surgiram após a dimerização dos ácidos carboxílicos devido à formação das ligações de hidrogênio. Em sua maioria, esses novos modos surgem em regiões de baixos valores de frequência e apresentam fracas intensidades.

As Tabelas 5 e 6, abaixo mostram os valores das frequências harmônicas das ligações O-H e C=O para os monômeros, M1, M2 e M3, e para os dímeros formados, D1, D2 e D3, como também as intensidades da ligação O-H, e sua razão antes e após a dimerização. Observa-se que ao formar os dímeros, os estiramentos das ligações O-H e C=O deslocam-se para valores de menor frequência.

Tabela 5: Valores DFT/B3LYP com o conjunto de base 6-311++G(d,p) das frequências de estiramento harmônicas O-H e C=O, em cm^{-1} , para as moléculas dos ácidos RCOOH livres e dimerizadas, sendo ν_i a frequência do modo de estiramento O-H no monômero, $\Delta\nu$ o deslocamento *redshift* em O-H e C=O, $A_i^{\text{O-H}}$ a intensidade do O-H no monômero, em km mol^{-1} , $A_i^{\text{D/M}}$ a razão entre as intensidades de estiramento O-H nos dímeros e monômeros e os valores experimentais entre parênteses.

	Modo Vibracional	DFT/B3LYP			
		ν_i	$\Delta\nu$	$A_i^{\text{O-H}}$	$A_i^{\text{D/M}}$
M1	Estiramento O-H	3799,9 (3550,5) ^a	---	59,8	--
	Estiramento C=O	1861,2 (1767,2) ^a	---	--	--
M2	Estiramento O-H	3811,6	---	119,6	--
	Estiramento C=O	1852,6	---	--	--
M3	Estiramento O-H	3799,8	---	101,1	--
	Estiramento C=O	1881,8	---	--	--
D1	Estiramento O-H	3271,0	-528,9	2143,1	35,7
	Estiramento C=O	1774,8	-86,4	--	--
D2	Estiramento O-H	3255,2	-556,4	2971,8	63,2
	Estiramento C=O	1762,6	-89,9	--	--
D3	Estiramento O-H	3261,4	-538,5	2893,8	28,6
	Estiramento C=O	1780,4	-101,4	--	--

^aRef[93];

Tabela 6: Valores MP2 com o conjunto de base 6-311++G(d,p) das frequências de estiramento harmônicas O-H e C=O, em cm^{-1} , para as moléculas dos ácidos RCOOH livres e dimerizadas, sendo ν_i a frequência do modo de estiramento O-H no monômero, $\Delta\nu$ o deslocamento *redshift* em O-H e C=O, $A_i^{\text{O-H}}$ a intensidade do O-H no monômero, em km mol^{-1} , $A_i^{\text{D/M}}$ a razão entre as intensidades de estiramento O-H nos dímeros e monômeros e os valores experimentais entre parênteses.

	Modo Vibracional	MP2			
		ν_i	$\Delta\nu$	$A_i^{\text{O-H}}$	$A_i^{\text{D/M}}$
M1	Estiramento O-H	3862,9 (3550,5) ^a	---	78,2	--
	Estiramento C=O	1845,6 (1767,2) ^a	---	--	--
M2	Estiramento O-H	3870,0	---	60,7	--
	Estiramento C=O	1847,8	---	--	--
M3	Estiramento O-H	3859,3	---	109,9	--
	Estiramento C=O	1898,4	---	--	--
D1	Estiramento O-H	3519,3	-343,6	1534,6	19,6
	Estiramento C=O	1794,2	-54,4	--	--
D2	Estiramento O-H	3495,1	-374,9	2059,1	33,9
	Estiramento C=O	1795,2	-52,7	--	--
D3	Estiramento O-H	3513,5	-345,8	2092,4	19,0
	Estiramento C=O	1821,6	-76,8	--	--

^aRef.[93];

Observa-se que para todos os dímeros em estudo, houve um deslocamento para regiões *redshift* tanto para o estiramento O-H quanto para o estiramento C=O. Entretanto, é importante ressaltar que o deslocamento do modo de estiramento O-H sofre a mudança mais pronunciada. Este fenômeno corresponde a um dos critérios de identificação da ligação de hidrogênio segundo Arunan et. Al³². Podemos relacionar esse deslocamento com os valores da ligação de hidrogênio, ΔE . Esta relação pode ser visualizada nas Figuras 17 e 18, abaixo.

Figura 17: Gráfico da ligação de hidrogênio, ΔE , em kJ mol^{-1} , versus o efeito *redshift* nos valores da frequência de estiramento O-H, $\Delta \nu^{\text{O-H}}$, em cm^{-1} , empregando o método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

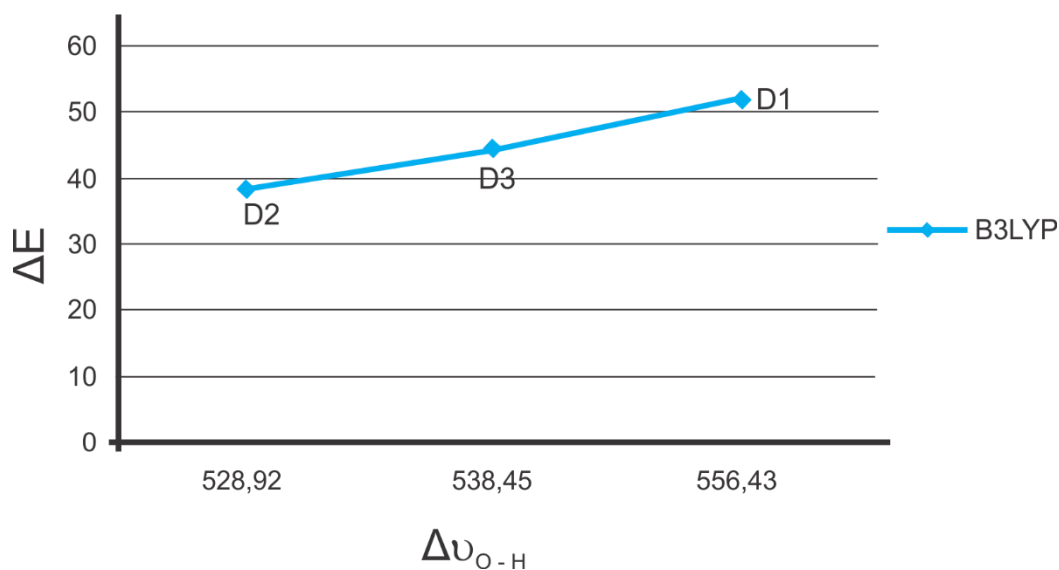
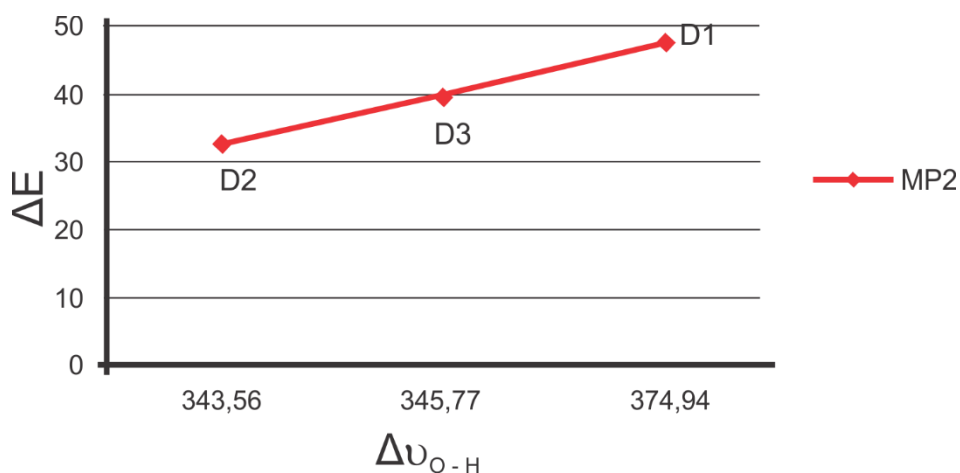


Figura 18: Gráfico da ligação de hidrogênio, ΔE , em kJ mol^{-1} , versus o efeito *redshift* nos valores da frequência de estiramento O-H, $\Delta \nu^{\text{O-H}}$, em cm^{-1} , empregando o método MP2/6-311++G(d,p).



O fenômeno da ligação de hidrogênio ocasiona também o aparecimento de novos modos vibracionais. Destes novos modos, destacaremos abaixo o modo vibracional de estiramento da ligação de hidrogênio, simétrico e assimétrico. Estes modos podem ser visualizados a partir das Figuras 19 e 20 e Tabela 7, abaixo, que esquematiza o movimento simétrico e assimétrico das moléculas.

Figura 19: Ilustração do modo de estiramento simétrico da ligação de hidrogênio para os dímeros formados por ácidos carboxílicos com R= H, CH₃ e OH.

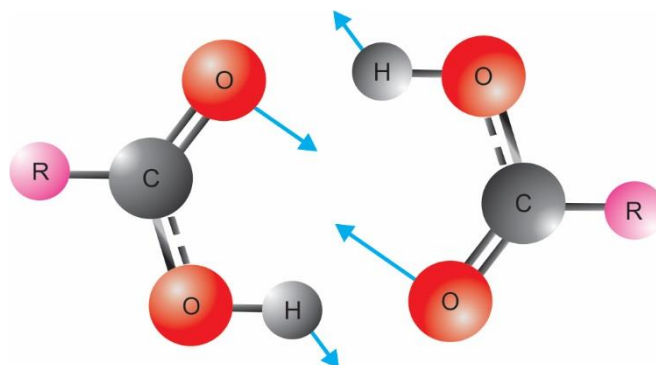


Figura 20: Ilustração do modo vibracional de estiramento assimétrico da ligação de hidrogênio para dímeros formados por ácidos carboxílicos com R= H, CH₃ e OH.

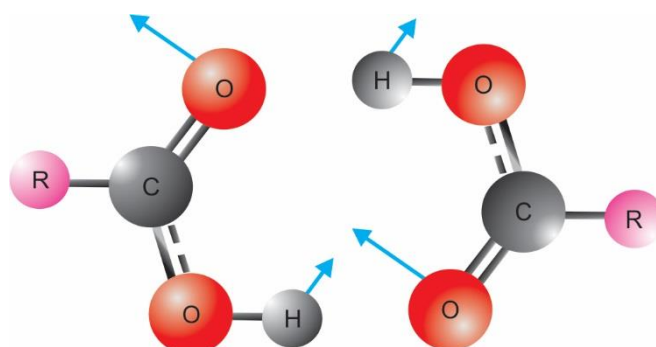
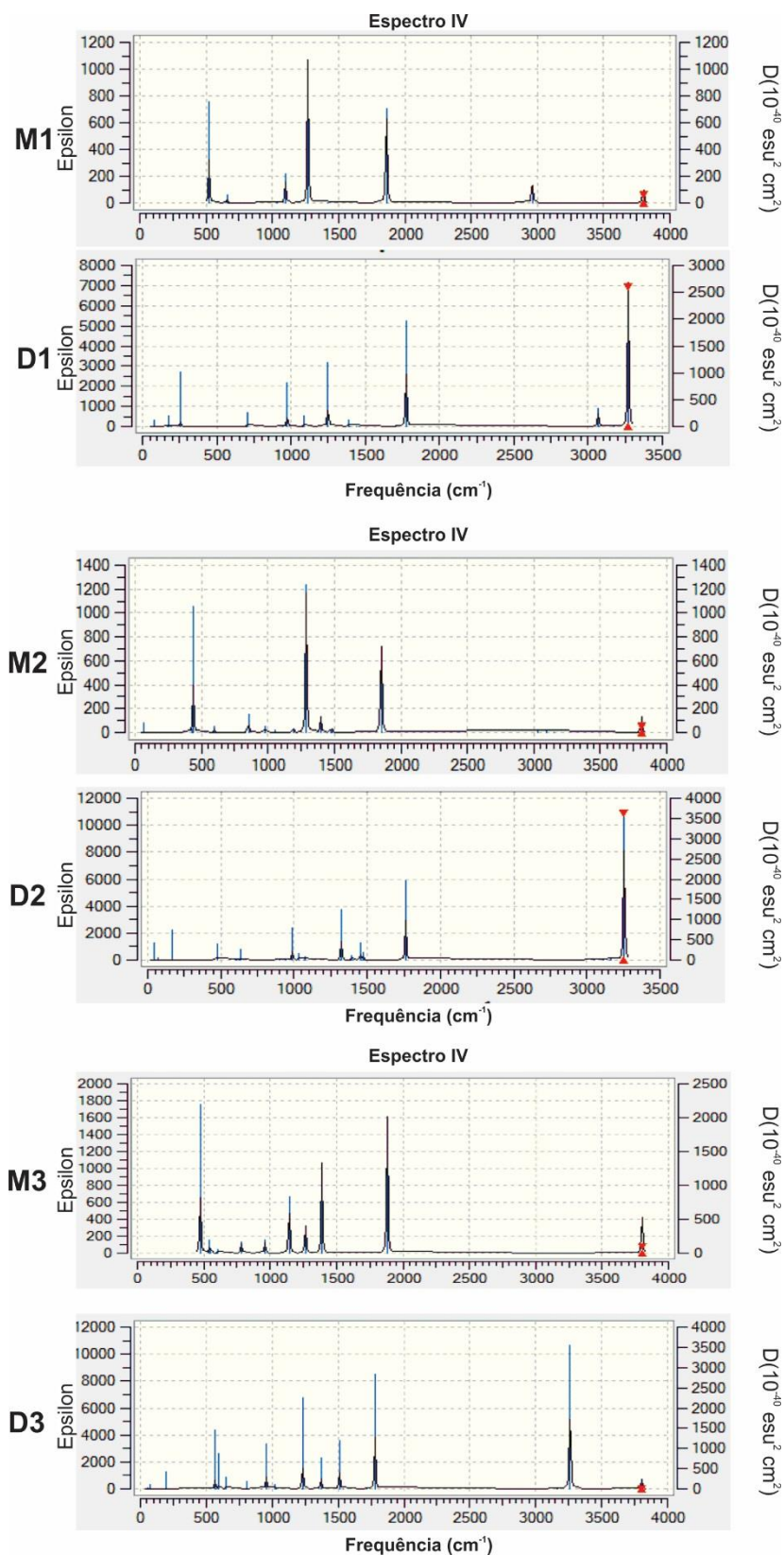


Tabela 7: Valores DFT/B3LYP e MP2 com conjunto de base 6-311++G(d,p) para os novos modos vibracionais que surgem devido à formação dos dímeros de ácido carboxílico. Valores de frequência em cm⁻¹.

	Modo Vibracional			
	DFT/B3LYP		MP2	
	$\nu_{\text{lig-H}}^{\text{simétrico}}$	$\nu_{\text{lig-H}}^{\text{assimétrico}}$	$\nu_{\text{lig-H}}^{\text{simétrico}}$	$\nu_{\text{lig-H}}^{\text{assimétrico}}$
D1	192,5	255,36	171,74	212,10
D2	171,82	477,11	140,69	465,76
D3	178,68	193,90	148,18	167,15

Podemos também observar, através da Figura 21 estes modos vibracionais, outros novos modos vibracionais que não foram especificados além do deslocamento para valores de frequências menores da ligação de estiramento de O-H e após a formação da ligação de hidrogênio, analisando os espectros de IV dos monômeros e seus respectivos dímeros.

Figura 21: Espectro IV para os monômeros e dímeros de ácidos carboxílicos com R= H, CH₃ e OH, pelo método DFT/B3LYP.



5.4 – Análise QTAIM

Segundo a QTAIM, para investigar a formação da ligação de hidrogênio é preciso considerar a topologia do Vetor Campo Gradiente (*Gradient Vector Field*), que é constatada pelo surgimento do Ponto Crítico de Ligação, BCP (*Bond Critical Point*), no caminho entre o átomo de hidrogênio do ácido carboxílico em questão. Esses pontos críticos de ligação (BCP's) possuem propriedades de camada fechada, onde o valor da densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, é pequeno e o valor do Laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho(\vec{r})$, é positivo, indicando a presença de ligação de hidrogênio nos dímeros formados.

A densidade eletrônica no BCP da ligação de hidrogênio está diretamente relacionada com a força da ligação de hidrogênio. Desta forma, quanto maior a densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, maior será a energia da ligação de hidrogênio.

Os valores de densidade eletrônica e do laplaciano da densidade eletrônica no BCP do caminho de ligação intermolecular obtidos pelo método DFT/B3LYP e MP2, com conjunto de base 6-311++G(d,p), utilizando o programa AIM ALL são apresentados na Tabela 8.

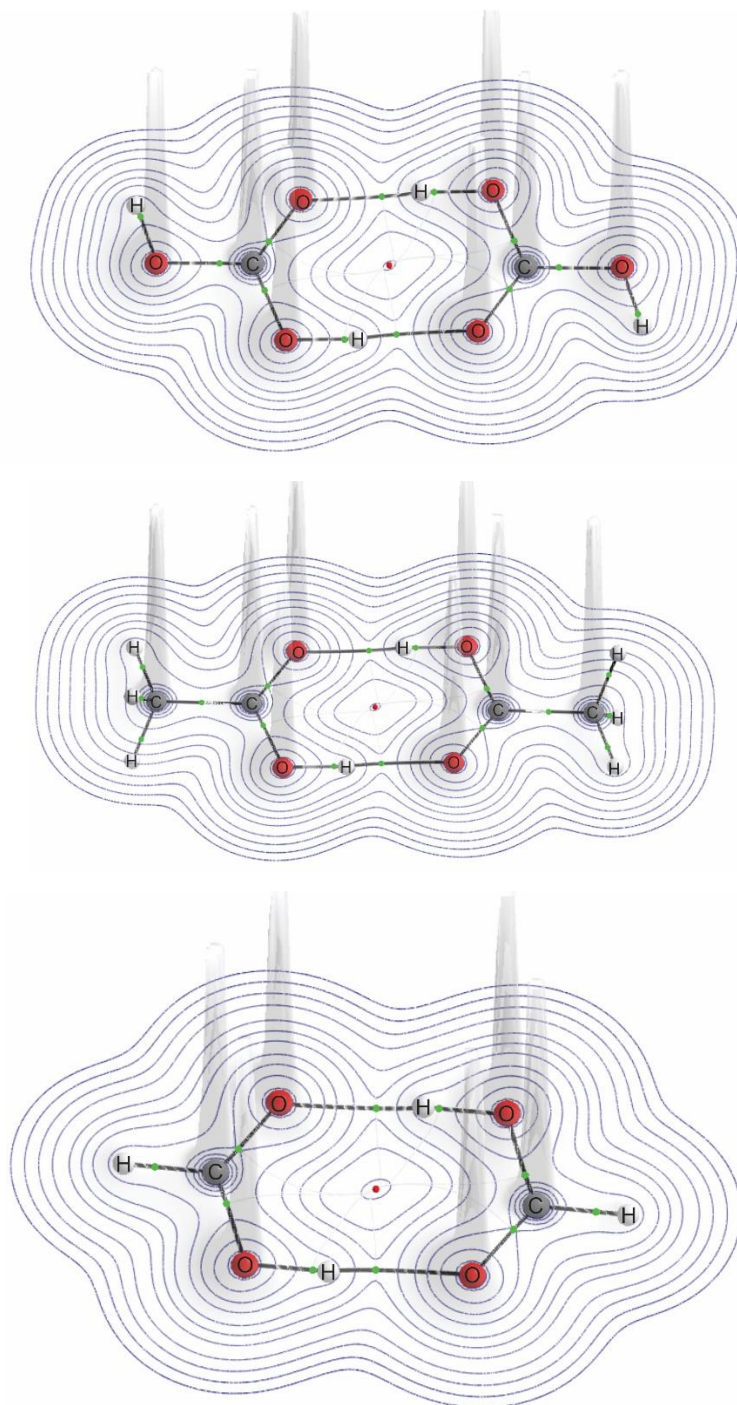
Tabela 8: Valores DFT/B3LYP e MP2 com conjunto de base 6-311++G(d,p) para a densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, e para o Laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho(\vec{r})$, no BCP da ligação de hidrogênio para os dímeros D1, D2 e D3. Unidade de $\rho(\vec{r})$ em e/a_0^3 e de $\nabla^2\rho(\vec{r})$ em e/a_0^5 .

	DFT/B3LYP		MP2	
	$\rho(\vec{r})$	$\nabla^2\rho(\vec{r})$	$\rho(\vec{r})$	$\nabla^2\rho(\vec{r})$
D1	0,043	0,128	0,029	0,118
D2	0,044	0,132	0,031	0,124
D3	0,046	0,138	0,033	0,132

Os baixos valores de densidade eletrônica, acompanhados de valores positivos do Laplaciano da densidade eletrônica no BCP do caminho da ligação intermolecular para os dímeros em questão confirmam a formação da ligação de hidrogênio intermolecular para D1, D2 e D3. Além disso, pode ser confirmado através dos gráficos moleculares gerados pelo programa AIM ALL onde, a partir desses gráficos, apresentados na Figura 22, é possível verificar o surgimento do BCP das interações intermoleculares dos dímeros

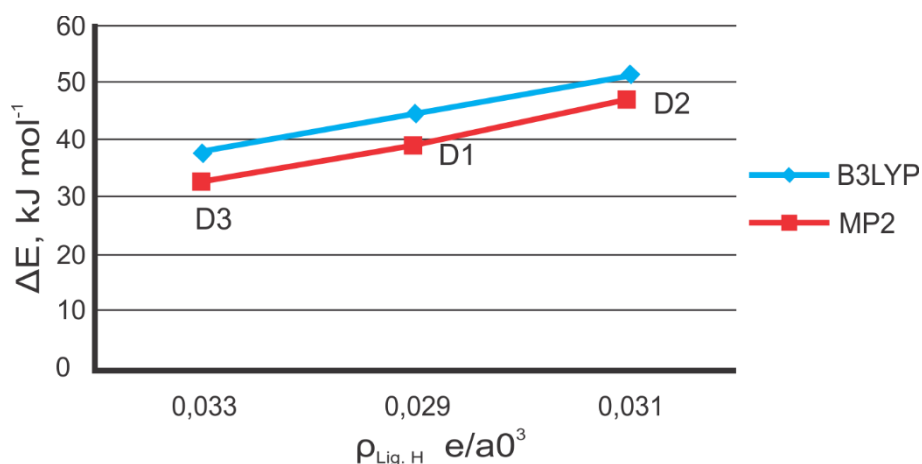
em questão. A região de baixa densidade eletrônica evidenciada pelos mapas de contorno, além do Laplaciano da densidade eletrônica no BCP da ligação de hidrogênio ser positivo, constatados nos mapas de relevo e na tabela 8 confirmam a formação desses dímeros através de ligações de hidrogênio, segundo o formalismo da QTAIM.

Figura 22: Gráficos moleculares, linhas de contorno e mapas de relevo dos dímeros de ácido metanoico, ácido etanoico e ácido carbônico pelo método DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).



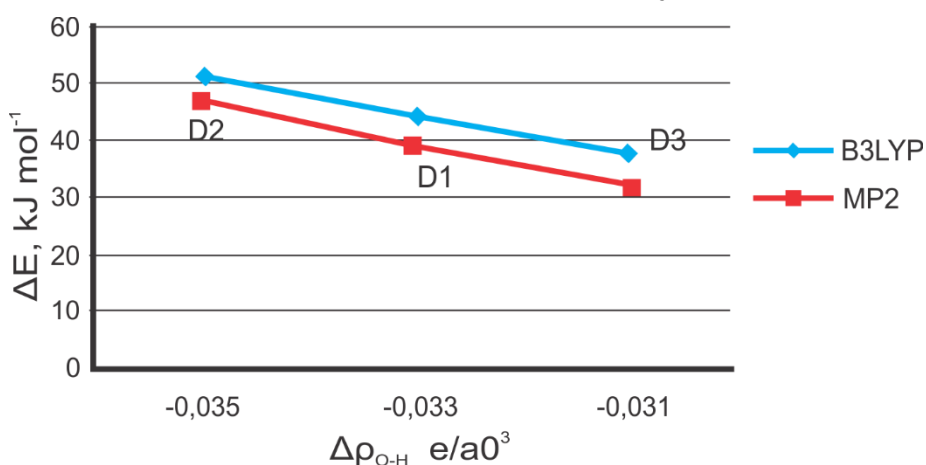
Podemos relacionar a densidade eletrônica no BCP do caminho da ligação intermolecular com os valores da energia da ligação de hidrogênio, percebemos que quanto maior a densidade eletrônica no BCP, maior é a energia da ligação de hidrogênio. Isso pode ser observado através do gráfico da figura 23, abaixo.

Figura 23: Valores de energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus valores da densidade eletrônica no BCP da ligação de hidrogênio, $\rho_{\text{Lig-H}}$, para os dímeros de ácidos carboxílicos em estudo, no método DFT/B3LYP e MP2 com conjunto de base 6-311++G(d,p).



Além disso, podemos ainda analisar o efeito da variação da densidade eletrônica no BCP da ligação covalente O-H, com o incremento do comprimento de ligação devido à formação de seu dímero via ligações de hidrogênio. Quanto maior for o incremento do comprimento da ligação O-H, maior será a variação na densidade eletrônica no BCP desta ligação. Isso pode ser visualizado através do gráfico da Figura 24, abaixo.

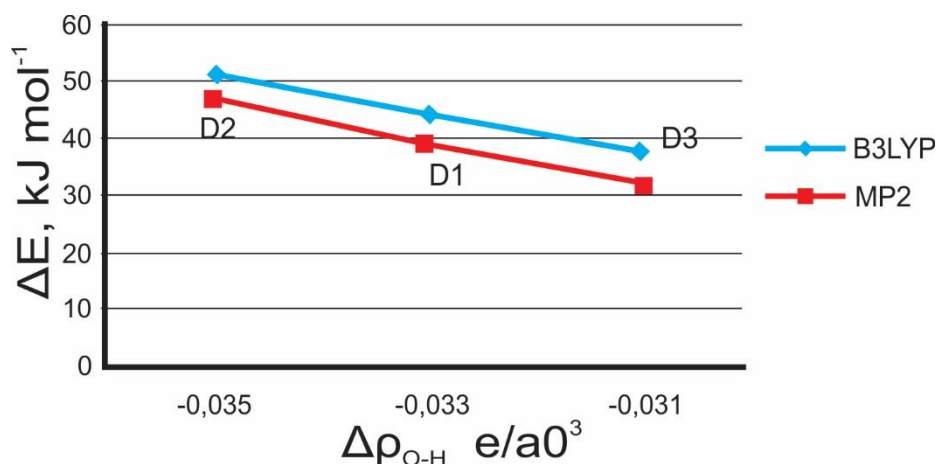
Figura 24: Valores do incremento do comprimento da ligação O-H, $\Delta r_{\text{O-H}}$, versus valores da variação da densidade eletrônica no BCP da ligação O-H, $\Delta \rho_{\text{O-H}}$, para os dímeros de ácidos carboxílicos em estudo, no método DFT/B3LYP e MP2 com conjunto de base 6-311++G(d,p).



Como já discutido anteriormente, quanto maior é o incremento no comprimento da ligação O-H maior o valor da ligação de hidrogênio. O incremento do comprimento

desta ligação está associado à variação da densidade eletrônica no seu BCP. Então, podemos associar energia da ligação de hidrogênio com esta variação. Esta associação pode ser observada na Figura 25, abaixo.

Figura 25: Valores de energia de ligação de hidrogênio, ΔE , versus valores da variação da densidade eletrônica no BCP da ligação O-H, $\Delta\rho_{O-H}$, para os dímeros de ácidos carboxílicos em estudo, no método DFT/B3LYP e MP2 com conjunto de base 6-311++G(d,p).



5.5 – Análise NBO

A partir do emprego do método dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO²³), a formação da ligação de hidrogênio intermolecular nos dímeros de ácidos carboxílicos foi analisada através da ocupação do orbital que contém o par de elétrons não compartilhado do oxigênio carbonílico, receptor de próton (PL_O) e, sua respectiva variação após a formação do dímero (ΔPL_O), assim como, pela ocupação do orbital *sigma* anti-ligante do hidrogênio hidroxílico, da molécula doadora de próton (σ_H^*) e de sua respectiva variação ($\Delta\sigma_H^*$), e, ainda, da energia de interação existente entre estes orbitais envolvidos na ligação intermolecular (E^2).

Figura 26: Ilustração do dímero de ácido carboxílico e das ligações de hidrogênio intermoleculares para os dímeros de ácidos carboxílicos estudados.

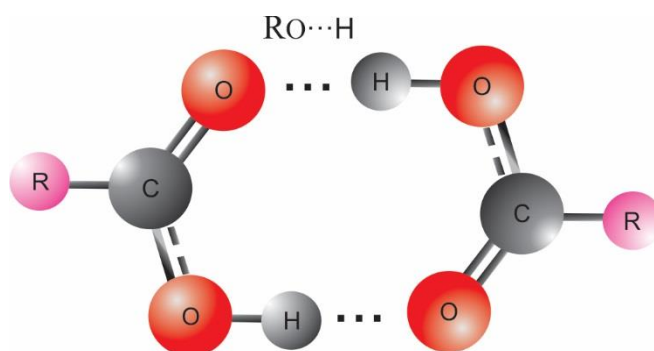


Tabela 9: Valores DFT/B3LYP e MP2 com o conjunto de base 6-311++G(d,p) para os parâmetros obtidos dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO): o par de elétrons livre do oxigênio (PL_O), sua variação (ΔPL_O), ocupação do orbital sigma antiligante do hidrogênio (σ_H^*), sua variação ($\Delta \sigma_H^*$), em unidade de elétrons, distância da ligação de hidrogênio ($R_{O\cdots H}$) em Angströms e energia de interação $PL_O \rightarrow \sigma_H^*$ (E^2) em kcal mol⁻¹, para os monômeros M1, M2, M3 e dímeros D1, D2, D3.

		DFT/B3LYP	MP2
M1	PL_O	1,825	1,872
	σ_H^*	0,008	0,004
D1	$R_{O\cdots H}$	1,711	1,816
	PL_O	1,848	1,886
	E^2	16,77	16,64
	ΔPL_O	0,023	0,014
	$\Delta \sigma_H^*$	0,055	0,028
M2	PL_O	1,842	1,883
	σ_H^*	0,007	0,004
D2	$R_{O\cdots H}$	1,695	1,797
	PL_O	1,855	1,885
	E^2	19,02	19,97
	ΔPL_O	0,013	0,001
	$\Delta \sigma_H^*$	0,040	0,057
M3	PL_O	1,840	1,860
	σ_H^*	0,006	0,004
D3	$R_{O\cdots H}$	1,669	1,762
	PL_O	1,842	1,877
	E^2	20,570	19,720
	ΔPL_O	0,002	0,017
	$\Delta \sigma_H^*$	0,054	0,038

Podemos observar na Tabela 9 que em todos os casos de formação dos dímeros D1, D2 e D3, houve aumento da ocupação do orbital sigma anti-ligante do hidrogênio da molécula doadora de próton ($\Delta\sigma_H^*$), evidenciando deste modo a interação via ligação de hidrogênio com formação dos dímeros. Por exemplo, para o dímero D2, esse aumento foi na ordem de 0,057 unidades de elétron.

Através dos gráficos das Figuras 27 e 28, verificamos a existência de uma relação inversa entre a energia de interação dos orbitais envolvidos (E^2) e o valor do comprimento de ligação $O\cdots H$ ($R_{O\cdots H}$), ou seja, quanto mais forte a interação entre os orbitais envolvidos, menor o comprimento da ligação de hidrogênio.

Figura 27: Valores DFT/B3LYP da energia de interação $PL_O \rightarrow \sigma_H^*(E^2)$ em kcal mol^{-1} versus comprimento da ligação de hidrogênio ($R_{O\cdots H}$) em Angströms.

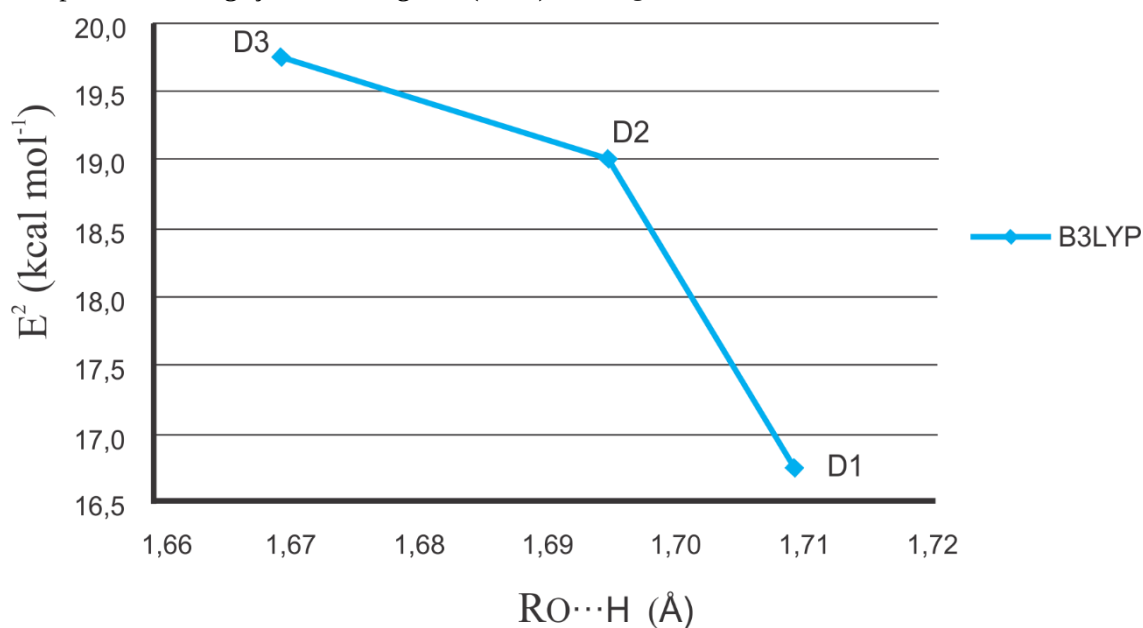
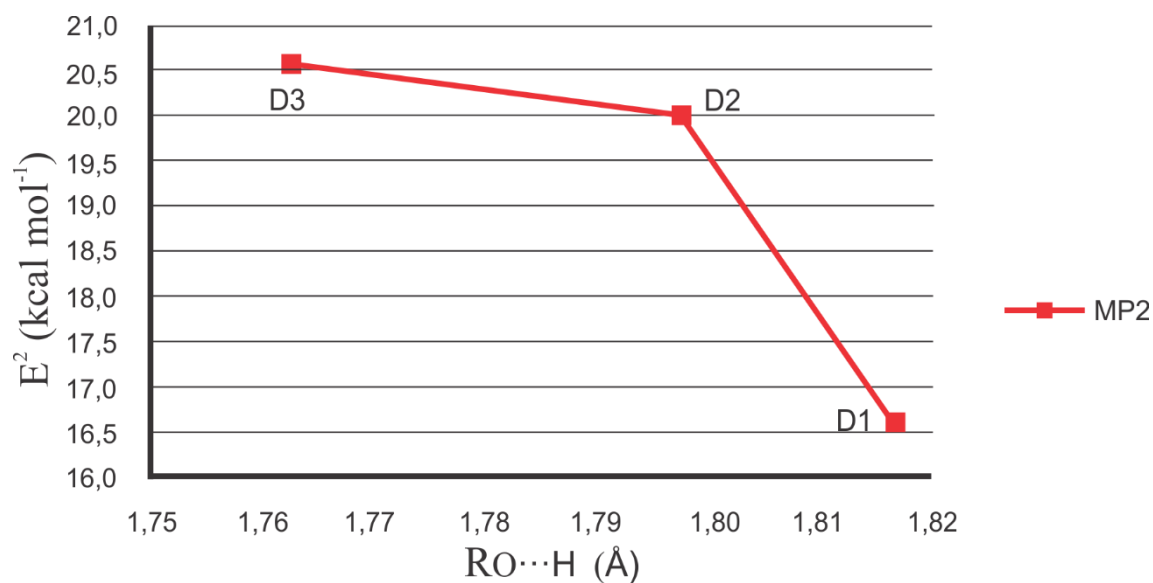
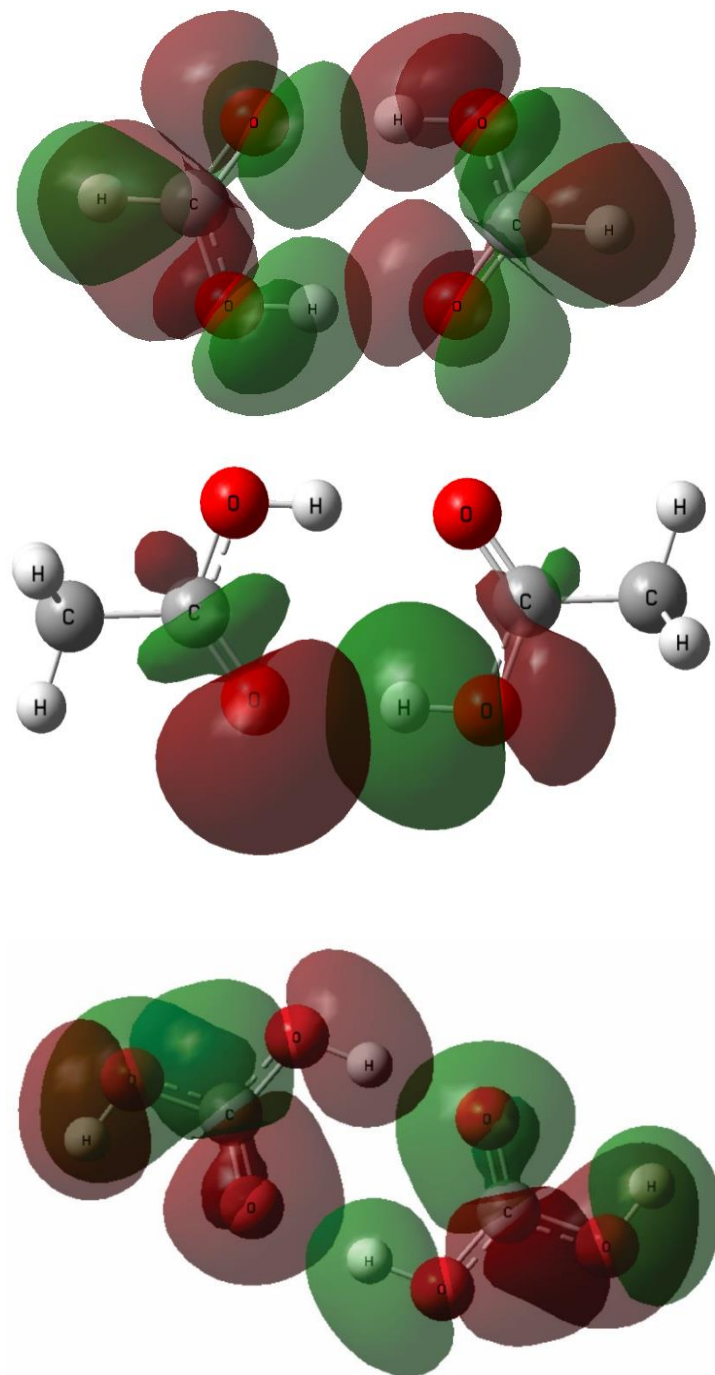


Figura 28: Valores MP2 da energia de interação $PL_O \rightarrow (E^2)$ em kcal mol^{-1} versus comprimento da ligação de hidrogênio ($R_{O\cdots H}$) em Angströms.



A partir da Figura 29, podemos observar a formação da ligação de hidrogênio, pela interação entre o par de elétrons livre do oxigênio (orbitais na cor vermelha) e do orbital σ^* do hidrogênio da molécula doadora de próton (orbitais na cor verde) para o dímero D2.

Figura 29: Ilustração dos orbitais NBO obtidos pelo método MP2 para a interação entre o par de elétrons não compartilhado do oxigênio (espécie receptora de próton) e o orbital *sigma* anti-ligante da molécula doadora de próton (σ_H^*) para os dímeros D1, D2 e D3.



CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES

Após a realização dos cálculos *teóricos* com os métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p) para os dímeros de ácidos carboxílicos, com a otimização completa de geometria, foi possível obter as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais dos monômeros e dos complexos de hidrogênio. Verificamos a mudança do valor da frequência de estiramento das moléculas HX para valores mais baixos, acompanhada de um aumento pronunciado da correspondente intensidade, sendo este efeito atribuído ao enfraquecimento da ligação HX. Este fenômeno observado nos espectros vibracionais dos dímeros se deve ao aumento do comprimento da ligação HX devido à formação da ligação de hidrogênio intermolecular. Foi ainda observado um pequeno aumento do comprimento da ligação C=O, atribuído à transferência de carga do par de elétrons livre do oxigênio para o orbital sigma antiligante do receptor de próton H-O, sendo esta transferência evidenciada posteriormente pela diminuição da ocupação do orbital do par de elétrons livre, segundo estudos NBO. Foi verificado a existência de uma relação inversa entre a energia de interação dos orbitais envolvidos e o valor do comprimento de ligação de hidrogênio, ou seja, quanto mais forte a interação entre os orbitais envolvidos, menor o comprimento da ligação de hidrogênio.

Usando os métodos DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p), obtivemos um bom resultado quando comparado com valores experimentais das propriedades estudadas neste trabalho, energia de ligação de hidrogênio, ΔE , propriedades vibracionais.

A teoria quântica de átomos em moléculas teve relevante importância neste trabalho, identificando regiões de máximos e mínimos de densidade eletrônica e do laplaciano da densidade eletrônica no ponto crítico de ligação das ligações de hidrogênio do dímero, observando-se baixos valores para a densidade eletrônica e valores negativos para o laplaciano da densidade eletrônica, critérios que evidenciam a formação da ligação de hidrogênio.

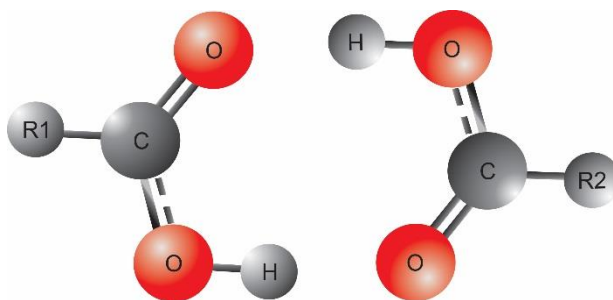
Os métodos MP2 e DFT/B3LYP forneceram resultados semelhantes para os sistemas estudados, nos levando a sugerir o uso do método DFT, por ser este menos dispendioso computacionalmente. Com respeito aos sistemas escolhidos para estudo, o dímero com R=CH₃ foi aquele de maior estabilização dentre os três sistemas, devido a formação das ligações de hidrogênio, podendo esta estabilização ser atribuída ao efeito indutivo do grupo -CH₃. Por sua vez, o grupo -OH, ao contrário do -CH₃, possui a

tendência de retirar elétrons do sistema desestabilizando, assim, as ligações de hidrogênio do correspondente dímero.

CAPÍTULO 7: PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas futuras, sugerimos a formação de dímeros, com monômeros diferentes, ou seja: $R1 \neq R2$, para o estudo do efeito cooperativo, conforme ilustrado na figura 30:

Figura 30: Esquema de dímeros de ácidos carboxílicos com $R1$ diferente de $R2$.



Fonte: Próprio autor.

Além disso, sugerimos o estudo da espectroscopia da ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-H) e o uso da espectroscopia terahertz para caracterizar a ligação de hidrogênio e do aumento do conjunto de base para realizar um estudo comparativo em relação ao conjunto de base utilizado neste trabalho.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

- [1] Atkins, P.; Loretta, J. *Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 5a ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- [2] Pauling, L., and Corey, R. B., *Nature*, 171, 346 (1953); *Proc. U.S. Nat. Acad. Sci.*, 39, 84 (1953).
- [3] Goymer, P.; *Nat. Chem.* 2012, 4, 863.
- [4] Moore, T. S.; Winmill, T. F.; *J. Chem. Soc., Trans.* 1912, 101, 1635.
- [5] Lewis, G. N.; *J. Am. Chem. Soc.* 1916, 38, 762.
- [6] Latimer, W. M.; Rodebush, W. H.; *J. Am. Chem. Soc.* 1920, 42, 1419.
- [7] Pauling L., *Proc. Nat. Acad. Sci., USA*, 1928, 14, 349
- [8] Quane, D.; *Bull. Hist. Chem.* 1990, 7, 10.
- [9] Pauling, L.; Brockway, L.; *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 1934, 20, 336.
- [10] Martin, T. W.; Derewenda, Z. S.; *Nat. Struc. Mol. Bio.* 1999, 6, 403.
- [11] Coulson, C. A.; Danielson, U.; *Ark. Fys.* 1954, 8, 239
- [12] Meot-Ner (Mautner), M.; *Chem. Rev.* 2012, 112, PR22.
- [13] Oliveira, B. G.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 37.
- [14] Hunt, P. A.; Ashworth, C. R.; Matthews, R. P.; *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 1257.
- [15] Kuhn, B.; Mohr, P.; Stahl, M.; *J. Med. Chem.* 2010, 53, 2601.
- [16] Sonoda, M. T.; Moreira, N. H.; Martínez, L.; Favero, F. W.; Vecchi, S. M.; Martins, L. R.; Skaf, M. S.; *Braz. J. Phys.* 2004, 34, 3.
- [17] Baul, U.; Vemparala, S.; *Phys. Rev. E* 2015, 91, 012114.
- [18] Głowacki, E. D.; Irimia-Vladu, M.; Bauer, S.; Sariciftcia, N. S.; *J. Mater. Chem. B*, 2013, 1, 3742.
- [19] Wang, Z.; Luecke, H.; Yao, M.; Quirocho, F. A.; *Nat. Struc. Bio.* 1997, 4, 519.
- [20] Kimm Y. S.; Hochstrasser, R. M.; *J. Phys. Chem. B* 2009, 113, 8231.
- [21] Huang, J.; Meuwly, M.; *J. Chem. Theory Comput.* 2010, 6, 467.

- [22] Palumbo, M. E.; Baratta, G. A.; Leto, G.; Strazzulla, G.; J. Mol. Struct. 2010, 972, 64.
- [23] Silva, A. M.; Chakraborty, S.; Chaudhuri, P.; Int. J. Quantum Chem. 2012, 112, 2822.
- [24] Galek, P. T. A.; Chisholm, J. A.; Pidcock, E.; Wood, P. A.; Acta Cryst. 2014, B70, 91.
- [25] Sun, C. Q.; Prog. Mat. Sci. 2003, 48, 521.
- [26] Long, Y.; Hui, J. -F.; Wang, P. -P.; Xiang, G. -L.; Xu, B.; Hu, S.; Zhu, W. -C.; Lü, X. -Q.; Zhuang, J.; Wang, X.; Nat: Sci. Rep. 2012, 2, 1.
- [27] Bueno, M. A.; Oliveira, B. G.; Quim. Nova 2015, 38, 1.
- [28] Atkinson, M. B. J.; Sokolov, A. N.; Bučar, D. -K.; Mariappan, S. V. S.; Mwangi, M. T.; Tiedmana, M. C.; MacGillivray, L. R.; Photochem. Photobio. Sci. 2011, 10, 1384.
- [29] Ishikita, H.; Saito, K.; Interface 2014, 11, 1.
- [30] Boero, M.; Ikeshoji, T.; Liew, C. C.; Terakura, K.; Parrinello, M.; J. A. Chem. Soc. 2004, 126, 6280.
- [31] Adamian, L.; Liang, J.; Cell Biochem. Biophys. 2003, 39, 1.
- [32] Bondar, A. -N.; White, S. H.; Biochim. Biophys. Acta - Membrane 2012, 1818, 942.
- [33] Rothbard, J. B.; Jessop, T. C.; Lewis, R. S.; Murray, B. A.; Wender, P. A.; J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 9506.
- [34] IUPAC. Arunan, E.; Desiraju, G. R.; Klein, R. A.; Sadlej, J.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary, D. C.; Crabtree, R. H.; Dannenberg, J. J.; Hobza, P.; Kjaergaard, H. G.; Legon, A. C.; Mennucci, B.; Nesbitt, D. J.; **Pure Appl. Chem.** 2011, 83, 1619
- [34] Fiorucci, A. R., Soares, M. H. F. B., Cavaleiro, E. T. G., Química Nova na escola, 2002, 15, 06.
- [35] Fiorucci, A. R., Soares, M. H. F. B., Cavaleiro, E. T. G., Química Nova na escola, 2001, 13, 18.
- [36] Solomons, T.W.G. & Fryhle, C.B. **Química Orgânica**. Ácidos carboxílicos e seus derivados, Cap 18. vol. 2, 7ª ed., Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 2010.
- [37] GaussView Program, Version 5, Dennington R., Keith T., Millam J., Semichem Inc., Shawnee Mission KS, 2009.

- [38] DFT=Hohenberg P. e Kohn W.; Phys. Rev. B., 1964, 136, 864. Politzer P., Modern Density Functional Theory: A tool for Chemistry, Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1995. B3LYP= Becke A. D., J. Chem. Phys., 1993, 98, 1372. ; Lee C., Yang W. e Parr R. G., Phys. Rev., 1988, 37, 785.
- [39] Møller C. e Plesset M.S., Note on the Approximation Treatment for Many-electron Systems, Phys. Rev., 1934, 46, 618.
- [40] Hariharan, P.C. e Pople, J.A., Influence of Polarization Functions on MO Hydrogenation Energies, Theor. Chim. Acta, 1973, 28, 213.
- [41] Gaussian 09, Revision A.1, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [42] Latajka Z. and Bouteiller Y. , J. Chem.Phys., 1994, 101, 9793.
- [43] Kestner N.R., J.Chem.Phys.,1968, 48, 252.
- [44] Boys S.F. and Bernardi F. , Mol. Phys., 1970, 19, 553.
- [45] D.A. McQuarrie, "*Statistical Thermodynamics*", Harper and Row, New York, 1973.
- [46] Bader R. F. W., Atoms in Molecules: A Quantum Theory, Clarendon Press: Oxford, 1990. Bader R.F.W., Larouche A., Gatti C., Carrol M.T., MacDougall P.J. e Wiberg K.B., J. Chem. Phys., 87 (1987) 1142. Bader R.F.W. e Matta C.F., J. Phys. Chem. A, 2004, 108, 8385.
- [47] AIMAll (Version 15.05.18), Todd A. Keith, TK Gristmaill Software, Overland Park KS< USA< 2015 (aim.tkgristmill.com)
- [48] JENSEN, FRANK. *Introduction to Computational Chemistry*. New York : Jonh Wiley & Sons, 1999.
- [49] NBO 6.0: Natural Bond Orbital Analysis Program, Glendening E. D., Landis C. R. e Weinhold F., J. Comp. Chem.,2013, 34, 1429.

- [50] Slater, J.C. *Quantun Theory of Atomic Estructure*: McGraw- Hill Book Company, Vol. 2, New York, 1960.
- [51] Szabo, A. e Ostlund, N.S. *Modern Quantun Chemistry.*: Ed. Dover, New York, 1996.
- [52] Dewar, M.J.S., Zoebisch, E.G. e Healy, E.F., 1985, 107,3902.
- [53] Castro M. A. e S. Canuto, *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Ed. N. H. Morgon e K. Coutinho, Editora Livraris da Física, São Paulo, 2007.
- [54] Szabo A. e Ostlund N. S., *Modern Quantun Chemistry. Introdution to Advanced Eletronic Structure Theory*, Dover, New York, 1982.
- [55] Castro M. A. e S. Canuto, *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Ed. N. H. Morgon e K. Coutinho, Editora Livraris da Física, São Paulo, 2007
- [56] Cramer A., C. J. *Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models*, John Wiley & Sons, Chichester, 2002.
- [57] Johnson, G. L. and Andrews, L.; *Phys J.. Chem.* 87, 1852, 1983.
- [58] Szabo A., A. and Ostlund, N. S; *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, Ney York, 1989.
- [59] Castro M. A. e Canuto S., *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular* , Ed. Morgon N. H. e Coutinho K., Editora Livraris da Física, São Paulo, 2007.
- [60] M. A. Castro e Canuto S., *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular* , Ed. Morgon N. H. e Coutinho K., Editora Livraris da Física, São Paulo, 2007.
- [61] Nelson H. Morgon, Kaline Coutinho, *Livraria da fisica.* Pag. 2007, 122.
- [62] Szabo A., A. and Ostlund, N. S; *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, Ney York, 1989.
- [63] Castro M. A. e Canuto S., *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular* , Ed. Morgon N. H. e Coutinho K., Editora Livraris da Física, São Paulo, 2007
- [64] Vreven T.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1997, 119: 12687.
- [65] Boys, S. F; Bernadi, F. *molecular phys.* 1970, 19, 553-9.
- [66] Hohenberg, P. e Kohn, W. *Phys. Rev. B.* 1964, 136: 864.
- [67] E.J. Baerends, D.E. Ellis e P. Ros, *Chem.Phys.Lett.*, 1973, 2, 41.
- [68] Bader R. F. W., *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press: Oxford, 1990.

- [69] Bader R.F.W., Larouche A., Gatti C., Carrol M.T., MacDougall P.J. e Wiberg K.B., *J. Chem. Phys.*, 1987,87, 1142.
- [70] Bader R.F.W. e Matta C.F., *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 8385.
- [71] Parra R.D., Bulusu S. and Zeng X.C., *J.Chem.Phys.*, 2003, 118, 8.
- [72] Rivelino R., Chaudhuri P. and Canuto S., *J.Chem.Phys.*, 2003, 118, 23.
- [73] GaussView Program, Version 5, Dennington R., Keith T., Millam J., Semichem Inc., Shawnee Mission KS, 2009.
- [74] DFT=Hohenberg P. e Kohn W.; *Phys. Rev. B.*, 1964, 136, 864. Politzer P., *Modern Density Functional Theory: A tool for Chemistry*, Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1995. B3LYP= Becke A. D., *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 1372. ; Lee C., Yang W. e Parr R. G., *Phys. Rev.*, 1988, 37, 785.
- [75] Møller C. e Plesset M.S., *Note on the Approximation Treatment for Many-electron Systems*, *Phys. Rev.*, 1934, 46, 618.
- [76] Hariharan, P.C. e Pople, J.A., *Influence of Polarization Functions on MO Hydrogenation Energies*, *Theor. Chim. Acta*, 1973, 28, 213.
- [77] Latajka Z. and Bouteiller Y. , *J. Chem.Phys.*, 1994, 101, 9793.
- [78] Boys S.F. and Bernardi F. , *Mol. Phys.*, 1970, 19, 553.
- [79] Karpfer A. and Yanovitskil O., *J.Mol.Struct.*, 1994, 314, 211.
- [80] King B.F. and Weinhold F., *J.Chem.Phys.*,1995, 103, 333.
- [81] Jablonski M. and Palusiak M., *J, Phys. Chem. A.*, 2012, 116, 2322.
- [82] Esrafil M. D., *J Mol Model*, 2012, 18, 5005.
- [83] Prichard D.G., Nandi R.N. and Muentner J.S., *J.Chem.Phys.*, 1988, 89, 115.
- [84] Legon A.C., Millen D.J. and Rogers S.C., *Proc.R.Soc.Lond.*, 1980, A370, 213 .
- [85] Svein S., Tong W. and Pulay P., *J.Phys.Chem.*,1993, 98, 2170.
- [86] ScheineS. r, Grabowski S. J., T. Kar, *Phys J.. Chem. A* 2001, 105: 10607.
- [87] H.S. Frank and W.Y. Wen, *Far.Diss.Soc.*, 1957, 24, 133.
- [88] Hohenberg, P. e Kohn, W. *Phys. Rev. B.* 1964, 136, 864.
- [89] E.J. Baerends, D.E. Ellis e P. Ros, *Chem.Phys.Lett.*, 1973, 2, 41.

-
- [90] Lee C., Yang W. e Parr R. G., Phys. Rev. B., 1988,37, 785.
- [91] Becke A. D., J. Chem. Phys.,1997,107, 8554.
- [92] Prichard D.G., Nandi R.N. and Muentner J.S., J.Chem.Phys., 1988, 89, 115.
- [93] Herzberg, G., Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules, Van Nostrand, New York, 1966.
- [94] DFT=Hohenberg P. e Kohn W.; Phys. Rev. B., 136 (1964) 864. Politzer P., Modern Density Functional Theory: A tool for Chemistry, Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1995. B3LYP= Becke A. D., J. Chem. Phys.,1993, 98, 1372. ; Lee C., Yang W. e Parr R. G., Phys. Rev., 1988, 37, 785.
- [95] Møller C. e Plesset M.S., Note on the Approximation Treatment for Many-electron Systems, Phys. Rev., 1934, 46, 618.
- [96] Hariharan, P.C. e Pople, J.A., Influence of Polarization Functions on MO Hydrogenation Energies, Theor. Chim. Acta,1973, 28, 213.
- [97] Latajka Z. and Bouteiller Y. , J. Chem.Phys., 1994, 101, 9793.
- [98] Kestner N.R., J.Chem.Phys.,1968, 48, 252.
- [99] Boys S.F. and Bernardi F. , Mol. Phys., 1970, 19, 553.
- [100] Read W.G. and Flygare W.H., J.Chem.Phys., 1982, 76, 2238.
- [101] Legon A.C., Aldrich P.D. and Flygare W.H., J.Chem.Phys., 1981, 75, 625.
- [102] Aldrich P.D., Kukolich S.G. and Campbell E.J., J.Chem.Phys., 1983, 78, 3521.