

ESTUDO DAS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO PARA DÍMEROS FORMADOS PELAS MOLÉCULAS DE H₂O, NH₃, HF, HCl E HBr ATRAVÉS DE CÁLCULOS BASEADOS EM PRIMEIROS PRINCÍPIOS

Sergio Duvoisin Jr. e Ighor Cunha Vieira Lima*

Curso de Engenharia Química, Escola Superior de Tecnologia, Universidade do Estado do Amazonas, Av. Darcy Vargas, 1200, 69065-020 Manaus - AM, Brasil

Carlos Alberto Kuhnen

Departamento de Física, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, CP 476, 88040-970 Florianópolis - SC, Brasil

Recebido em 6/3/11; aceito em 13/4/11; publicado na web em 12/7/11

HYDROGEN BOND STUDY BY *AB INITIO* CALCULATIONS FOR DIMERS FORMED FROM H₂O, NH₃, HF, HCl AND HBr MONOMERS. Hydrogen bond energies of fifteen dimers were calculated using the large basis set 6-311++G(3df,3pd), at Hartree-Fock (HF) level including Møller-Plesset (MP2) calculations. The procedure for obtaining such energies were based on the dimer's energy rise provoked by increasing in intermolecular distance of the system component units. Deviations from a strictly linear hydrogen bond were investigated and rotational barriers were also computed allowing the calculation of the second order attractive interactions. In order to provide a more objective definition of hydrogen bond, a lower energy limit was proposed in place of the merely empirical parameters employed in the classical definition.

Keywords: hydrogen bond; *ab initio*; electron correlation.

INTRODUÇÃO

A ligação de hidrogênio é uma interação química que possui grande influência na estrutura e reatividade dos compostos. A forma clássica deste tipo de interação é definida como uma força atrativa entre um átomo Y receptor de prótons e um hidrogênio ligado a um átomo doador de prótons X-H, em que X e Y são elementos com alta eletronegatividade (F, O ou N).^{1,2} Existe na literatura, entretanto, um amplo intervalo no qual estão situadas energias associadas às ligações de hidrogênio.

Há uma série de estudos baseados em métodos computacionais *ab initio*¹⁻¹⁸ e em métodos semiempíricos e DFT (*Density Functional Theory*),¹⁸⁻²¹ que visam compreender de forma mais clara e objetiva as ligações de hidrogênio. Desses estudos computacionais, vários se referem às interações químicas existentes na estrutura dos dímeros que contêm moléculas de água,^{1-3,19,20,22-24} amônia^{20,21} e haletos de hidrogênio (exceto iodetos)^{1,18,20,25-28} em sua estrutura. Em um trabalho acerca de sistemas com interações de hidrogênio, Dannenberg²⁹ comparou descrições, destes sistemas, fornecidas por três métodos semiempíricos (AM1, PM3 e SAM1) com dados provenientes de métodos *ab initio* e dados experimentais.

Existe outra abordagem dos métodos *ab initio* também empregada no estudo das interações entre dímeros, conhecida por Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM - *Quantum Theory of Atoms in Molecules*).^{30,31} Desenvolvida por Bader, esta teoria objetiva caracterizar ligações químicas baseando-se na topologia da densidade de carga eletrônica. Neste sentido, Wojtulewsky e Grabowki²⁵ investigaram a correlação entre a energia das ligações de hidrogênio de complexos que contêm fluoreto de hidrogênio (HF) e parâmetros topológicos da QTAIM.

Os conjuntos de base empregados nos cálculos computacionais são bastante diversos. Frequentemente são adicionadas funções

difusas aos conjuntos de base utilizados nos cálculos computacionais que envolvem ligações de hidrogênio. Este procedimento parece bastante coerente, uma vez que funções difusas auxiliam na acomodação de cargas eletrônicas em regiões distantes dos núcleos atômicos, fenômeno que se observa nas ligações de hidrogênio. A esse respeito, uma análise do efeito causado pela modificação do conjunto de base na energia de ligação de hidrogênio foi realizada por Araújo e colaboradores.³² Nesta referência encontra-se também um modelo para estimar a energia de ligação de hidrogênio em complexos formados por uma molécula de acetileno ou HCN e outra de HX (X=F,NC,CN,Cl ou CCH). O modelo em questão foi derivado a partir de análise quimiométrica.

Diversos parâmetros geométricos,^{18,21,24} energéticos^{1-3,18,24} e vibracionais^{3,27} têm sido calculados através de métodos computacionais variados, para os dímeros que contêm H₂O, NH₃ e HX (X=F, Cl, Br). Cabe destacar também a notável semelhança descrita em diversos trabalhos entre os valores teóricos e experimentais¹⁸ para as energias de interação dos dímeros em questão.

Outro aspecto que merece destaque é o grande interesse atual na elucidação de ligações de hidrogênio de natureza pouco comum, tais como ligações de hidrogênio bifurcadas,³ cíclicas,¹ formadas por ao menos um composto eletricamente carregado^{1,24} e ligações do tipo X-H...π.^{1,2,20,24,25} Neste sentido, vários trabalhos vêm reportando as interações existentes entre dímeros em que um dos monômeros é H₂O, NH₃ ou HX (X=F, Cl, Br) e o outro é um íon^{1,24} ou composto orgânico^{1,3,24} contendo sistemas π.

Quanto à forma convencional da ligação de hidrogênio, sua conformação típica, conforme observado em dados experimentais,^{10,11,13,15} é aproximadamente linear e representa um mínimo global na superfície de energia. Este tipo de interação descreve a estrutura de dímeros simples, apesar do grande interesse existente na compreensão dos motivos que levam ou não à linearidade de ligações de hidrogênio presentes em macromoléculas como ácidos nucleicos ou proteínas.³³

*e-mail: ighor.cvl@hotmail.com

O estudo dos dímeros formados por H_2O , NH_3 e HX ($X=F$, Cl , Br) tem levado pesquisadores a adotarem novas abordagens na escolha de modelos para a realização dos cálculos computacionais. Legon,^{34,35} levando em conta estudos espectroscópicos rotacionais de uma série de dímeros nos quais se manifestavam ligações de hidrogênio, destacou a importância do papel das interações secundárias no direcionamento de pares isolados para discutir a não linearidade de ligações de hidrogênio em termos destes tipos de interações.

Zhi-Ru e colaboradores,¹⁷ por sua vez, seguindo as ideias de Legon e baseando-se em cálculos *ab initio* para os dímeros $(H_2O)_2$, $(HF)_2$ e $H_2O - HF$ sugeriram um modelo de ligações de hidrogênio de longo alcance do tipo π para interações secundárias, explicando a não linearidade das ligações de hidrogênio em sistemas que apresentem interações intermoleculares do tipo van der Waals. Eles postularam que estas interações de longo alcance ocorrem entre o(s) par(es) isolado(s) e a(s) região(ões) eletrofílica(s) da ligação $X-H$, e que esta ligação do tipo π (interação secundária) segue a ligação (tipo σ) de hidrogênio $X \cdots H-Y$ (interação de primeira ordem). Os autores concluíram que a existência de ligações simples ou duplas de hidrogênio do tipo π induz a ligação de hidrogênio de primeira ordem ($X \cdots H-Y$) a se curvar, enquanto a existência de triplas ligações do tipo π induz a linearidade da ligação de hidrogênio de primeira ordem.

Ainda com relação às interações secundárias, Oliveira e colaboradores³⁶ investigaram a não linearidade das ligações de hidrogênio em complexos formados por uma molécula de óxido (AcO) ou sulfeto (AcS) de acetileno e outra de acetileno (Ac). Os autores observaram, através de cálculos computacionais, a existência de desvios da linearidade causados por interações secundárias no sistema $AcO \cdots Ac$, previamente reportados em estudos de espectroscopia para este dímero. Previram também a existência de desvios da linearidade no sistema $AcS \cdots Ac$ e de distorções estruturais na molécula de acetileno, também decorrentes de interações secundárias.

No presente trabalho calcularam-se as energias das estruturas de equilíbrio de 15 dímeros formados por combinações entre moléculas de água, amônia e haletos de hidrogênio (exceto iodetos). O conjunto de funções de base 6-311++G(3df,3pd), próximo ao limite de Hartree-Fock, incluindo correlação eletrônica, foi utilizado nos cálculos computacionais, que se basearam em métodos *ab initio* Hartree-Fock-Roothaan (HF) de Campo Autoconsistente (SCF - *Self Consistent Field*) e MP2 (perturbações de Møller-Plesset de ordem 2).^{2,37,38}

É importante esclarecer que o método de Campo Autoconsistente (SCF) representa um algoritmo matemático iterativo que se aplica à Teoria Quântica na solução de problemas envolvendo sistemas de muitos corpos (*many body systems*). Neste método é assumido um conjunto de valores para os coeficientes da expansão LCAO (Roothaan) e, com isto, resolve-se as equações seculares de Hartree-Fock-Roothaan obtendo-se, assim, um novo conjunto de coeficientes. Em geral, este conjunto de coeficientes difere daquele assumido anteriormente, a partir destes resultados faz-se uma composição entre os coeficientes assumidos e aqueles obtidos da solução da equação. Tem-se então um novo conjunto de orbitais moleculares para o cálculo dos diferentes termos do operador de Fock. Com este operador resolve-se novamente a equação secular. Este processo continua até que os coeficientes da n -ésima solução e os da $(n-1)$ -ésima solução concorram dentro de um critério de convergência pré-estabelecido na matriz de densidade. Tanto o modelo de Hartree-Fock-Roothaan (HF) quanto o de perturbações de Møller-Plesset ou mesmo a Teoria de Funcional de Densidade (DFT) recorrem a este algoritmo em seus respectivos procedimentos computacionais.

Outros parâmetros energéticos também foram calculados para as 15 estruturas selecionadas. Estes parâmetros correspondem à energia de estabilização e às energias das interações de primeira e segunda ordem, esta última obtida a partir das rotações internas dos dímeros ao redor do eixo das ligações de hidrogênio correspondentes.

A partir dos dados obtidos surge a seguinte indagação: poderia a existência de interações de segunda ordem do tipo π explicar as constatações feitas com base nos cálculos *ab initio* procedidos? Esta hipótese fundamenta a discussão dos resultados deste trabalho. É certo, entretanto, que este tema merece ser objeto de investigações mais detalhadas.

DETALHES COMPUTACIONAIS

A geometria de equilíbrio para os 15 dímeros estudados foi calculada utilizando como conjunto de funções de base: 6-311++G(3df,3pd), suficientemente estendido (próximo ao limite Hartree-Fock)¹⁵ para que erros devido à sobreposição do conjunto de funções de base (*basis sets superposition error* – BSSE)^{23,39} pudessem ser desprezados, já que as correções de compensação ou *counterpoise correction* (CP) para este tipo de conjunto de base são muito pequenas.^{5,40}

Os cálculos foram realizados por meio do software computacional Gaussian 98W.⁴¹ O procedimento para obtenção das energias de interação entre os monômeros foi diferente daquele tradicionalmente utilizado no cálculo de correção de compensação (CP). A energia de interação foi obtida a partir do estado de menor energia do dímero e então foi promovida a separação das moléculas que compõem o dímero, até que não houvesse mais variações na energia total do sistema. Isto feito, a energia de interação foi calculada como a diferença entre a energia encontrada para o dímero de menor energia (mais estável) e o complexo separado.

A escolha do conjunto 6-311++G(3df,3pd) foi devida à melhor descrição gerada por funções triplo-zeta na região de valência. A inclusão de duas funções de polarização, bem como funções difusas, deve-se ao fato de que o sistema em estudo possui densidade eletrônica afastada dos núcleos atômicos. Cálculos do tipo MP2/6-311++G(3df,3pd) foram realizados para os dímeros $(H_2O)_2$, $HOH - NH_3$ e para os seis dímeros envolvendo as moléculas de HF , HCl e HBr com o objetivo de incluir o efeito de correlação eletrônica na energia de interação e determinar parâmetros estruturais destes dímeros.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Parâmetros geométricos dos dímeros com água em sua composição

O cálculo dos parâmetros estruturais para os dímeros analisados foi feito com o objetivo de demonstrar que a descrição proposta para os sistemas em estudo é adequada. Os resultados obtidos pelo método HF-SCF para o dímero $(H_2O)_2$ (Tabela 1) mostraram-se superestimados em comparação com resultados encontrados na literatura,¹⁷ onde para um cálculo MP2/6-311+G(2df,2p) foi obtido o valor de 1,952 Å para o comprimento da ligação de hidrogênio (r_2), e um desvio da linearidade (Δa) da ligação $X \cdots H-Y$ (Figura 1) de 7°. Com a inclusão da correlação eletrônica, os parâmetros geométricos otimizados para o dímero $(H_2O)_2$ estão de acordo com outros resultados teóricos em que foram usados conjuntos de funções de base extensos.^{8,17} O resultado obtido a partir do modelo MP2 para a distância entre os dois átomos de oxigênio foi de 2,904 Å, muito próximo ao valor obtido por Frisch e colaboradores¹⁵ (2,911 Å) quando da utilização do modelo proposto por Møller-Plesset.

O modelo MP2 não foi utilizado em todos os dímeros em estudo devido ao fato de que os resultados obtidos através do modelo HF-SCF, a partir de conjunto de funções de base suficientemente estendidas, estavam de acordo com resultados previamente calculados e dados experimentais. Este fato pode ser confirmado pelo resultado obtido a partir do modelo HF-SCF referente ao desvio da linearida-

de do dímero $\text{H}_2\text{O} - \text{HF}$, que está em concordância com resultados teóricos ($2,1^\circ$ e $2,5^\circ$) encontrados na literatura.^{10,17,42} Da mesma forma, a distância entre os átomos $\text{O} \cdots \text{F}$ ($2,710 \text{ \AA}$) calculada através do método HF-SCF encontra-se muito próxima ao valor encontrado experimentalmente ($2,664 \text{ \AA}$).⁴³

Para o dímero $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$, resultados prévios⁴² indicam a distância entre os átomos $\text{O} \cdots \text{Cl}$ de $3,37 \text{ \AA}$ para o cálculo HF-SCF, e $3,19 \text{ \AA}$ para o MP2. O resultado obtido pelo método HF-SCF para este

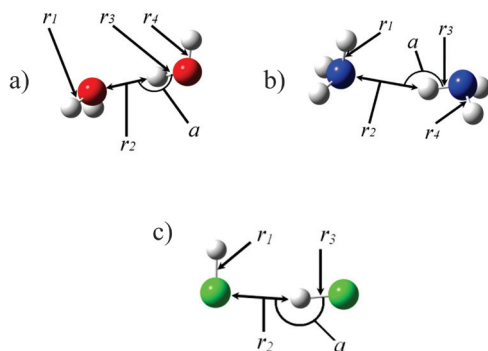


Figura 1. Definição dos parâmetros estruturais listados na Tabela 1. As figuras apresentam dímeros de: a) $(\text{H}_2\text{O})_2$, ($\bullet = \text{O}$; $\circ = \text{H}$) b) $(\text{NH}_3)_2$, ($\bullet = \text{N}$; $\circ = \text{H}$); e c) $(\text{HF})_2$, ($\bullet = \text{F}$; $\circ = \text{H}$)

parâmetro foi de $3,35 \text{ \AA}$, próximo ao valor experimental,³⁴ em torno de $3,21 \text{ \AA}$. No caso deste dímero, o resultado de Δa (Figura 1) esteve dentro do esperado, mas poderia ser refinado através da inclusão da correlação eletrônica no sistema, já que Szczesniak e colaboradores⁴² obtiveram os valores de $2,8^\circ$ para HF-SCF, e $0,9^\circ$ quando utilizado o modelo MP2.

Por outro lado, observou-se que a substituição de HCl por HBr pouco influencia no desvio da linearidade da ligação de hidrogênio, já que os valores se mostraram muito próximos, $1,8^\circ$ e $1,7^\circ$, respectivamente. Estes resultados para os dímeros de água-ácido estão de acordo com medidas realizadas por espectroscopia no infravermelho, em matriz sólida, feitas por Engdahl e Nelander.⁴⁴ Cabe ainda salientar que segundo Zhi-Ru e colaboradores,¹⁷ os dímeros $(\text{H}_2\text{O})_2$ e $\text{HOH} - \text{HX}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) possuem uma dupla ligação do tipo π entre as suas regiões eletrofílicas (prótons) e os pares isolados do sistema. Os resultados referentes ao desvio da linearidade, que variam de 7° a $1,7^\circ$, estão aparentemente relacionados com a natureza do átomo Y na ligação.

Parâmetros geométricos dos dímeros com amônia em sua composição

Para o dímero $(\text{NH}_3)_2$ a estrutura de equilíbrio encontrada possui simetria C_s , com as duas unidades NH_3 eclipsadas. Esta conformação e os valores referentes ao cálculo HF-SCF obtidos para o dímero

Tabela 1. Parâmetros estruturais (conforme definidos na Figura 1) obtidos através do método HF-SCF/6-311++G(3df,3pd) para os quinze dímeros investigados

Dímero	r_1	r_2	r_3	r_4	Δa
$\text{H}_2\text{O} - \text{HOH}$	0,941 (0,960)	2,080 (1,940) [2,02] ⁵⁰	0,940 (0,960)	0,930 (0,950)	4,4 (6,8) [6] ⁵¹
$\text{H}_2\text{O} - \text{HF}$	0,940	1,800 [1,74] ⁵²	0,900	-	2,3
$\text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$	0,941	2,080	1,270	-	1,8
$\text{H}_2\text{O} - \text{HBr}$	0,940	2,180	1,410	-	1,7
$\text{NH}_3 - \text{NH}_3$	0,999	2,520	1,000	0,990	16,7
$\text{HOH} - \text{NH}_3$	1,000 (1,013)	2,140 (1,950)	0,940 (0,970)	0,930 (0,950)	6,8 (8,9)
$\text{FH} - \text{NH}_3$	0,990	1,810	0,910	-	0
$\text{ClH} - \text{NH}_3$	0,999	2,040	1,280	-	0
$\text{BrH} - \text{NH}_3$	0,990	2,120	1,420	-	0
$\text{HF} - \text{HF}$	0,899 (0,920) [0,9171] ⁵³	1,910 (1,840)	0,900 (0,920) [0,9171] ⁵³	-	7,0 (3,0) [7±3] ⁵⁴
$\text{HCl} - \text{HCl}$	1,260 (1,273)	3,000 (2,530)	1,260 (1,270)	-	21,5 (18,8) [16] ⁵⁴
$\text{HBr} - \text{HBr}$	1,408 (1,414)	3,310 (2,710)	1,400 (1,410)	-	12,1 (9,2) [0 - 15] ⁵⁵
$\text{HBr} - \text{HF}$	1,400 (1,415)	2,750 (2,460)	0,890 (0,920)	-	7,8 (5,6) [3,4] ⁵⁶
$\text{HCl} - \text{HF}$	1,266 (1,274)	2,540 (2,300) [2,240] ⁵⁰	0,890 (0,920)	-	7,3 (5,4) [6,5±2,5] ⁵⁴
$\text{HBr} - \text{HCl}$	1,400 (1,414)	3,190 (2,650)	1,260 (1,270)	-	21,5 (7,7)

Valores entre parênteses calculados através do modelo MP2/6-311++G(3df,3pd). Entre colchetes, valores experimentais reportados na literatura. Comprimentos de ligação em Ångströms ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) e desvio da linearidade (Δa) em graus.

(NH₃)₂ (Tabela 1) estão em concordância com os dados encontrados por Hassett e colaboradores.⁹ Por exemplo, foram encontrados, para a distância entre os átomos de nitrogênio e o ângulo formado pelos átomos H–N···N, 3,490 Å e 83,93° respectivamente. Segundo Hassett e colaboradores,⁹ estes valores são 3,271 Å e 83,64° para cálculos MP2/6-311+G(3d,2p), e 3,318 Å e 85,32° para cálculos realizados através do método de Interações de Configuração Quadrática desenvolvido por John Pople (*Quadratic Configuration Interaction – QCISD*), utilizando-se o conjunto de base 6-311+G(2d,p).

Existe considerável desvio da linearidade na ligação de hidrogênio do dímero (NH₃)₂, embora o resultado obtido neste trabalho (16,7°) seja maior do que os encontrados por Hassett e colaboradores,⁹ de 13,46° para o cálculo MP2/6-311+G(3d,2p) e 12,88° para cálculos QCISD/6-311+G(2d,p). As diferenças entre os dados HF-SCF deste trabalho e os outros resultados obtidos a partir de modelos mais precisos podem ser explicadas com base no fato de que, para o dímero da amônia, o papel da energia de dispersão aumenta de maneira acentuada, significando que no caso deste dímero existe uma carência muito maior com relação ao conjunto de funções de base do que para o caso de dímeros como (H₂O)₂ e (HF)₂.⁴

A curvatura da ligação de hidrogênio para o dímero H₂O – NH₃ foi de 6,8° (HF-SCF). Em cálculos incluindo a correlação eletrônica, este valor aumenta para 8,9° devido ao encurtamento apreciável da ligação de hidrogênio (cerca de 0,19 Å). No caso do dímero de água ocorre este mesmo aumento quando o modelo MP2 é utilizado (Tabela 1). Todavia, o desvio da linearidade encontrado para o dímero HOH – NH₃ é da mesma ordem do encontrado para o dímero (H₂O)₂, enquanto os dímeros amônia-ácidos (que apresentariam tripla ligação do tipo π, segundo Zhi-Ru e colaboradores¹⁷) possuem ligações de hidrogênio lineares. Os parâmetros estruturais calculados também estão de acordo com resultados experimentais e teóricos^{45,46} no caso dos dímeros ClH – NH₃ e FH – NH₃. Para o dímero FH – NH₃, entretanto, a distância obtida experimentalmente⁴⁵ entre os átomos de flúor e nitrogênio é de 2,66 Å e o resultado obtido neste trabalho foi 0,07 Å maior, o que representa um desvio percentual de 2,5%.

Além disso, para o dímero ClH – NH₃ utilizando-se o método HF-SCF/6-311+G(3df,3pd) foi obtido o valor de 3,330 Å para a distância entre cloro e nitrogênio, praticamente o mesmo encontrado por Latajka e Scheiner com a inclusão de correlação eletrônica (MP2). Nenhum dado teórico referente aos dímeros HOH – NH₃ e BrH – NH₃ foi encontrado na literatura com o uso de conjunto de funções de base tão estendidas quanto os utilizados neste trabalho. Os resultados acima apresentados, porém, reforçam a ideia de que os parâmetros estruturais calculados através dos métodos HF-SCF e MP2 são confiáveis.

Parâmetros geométricos dos dímeros com apenas ácidos na sua composição

No caso dos dímeros contendo apenas ácidos, a sensibilidade dos parâmetros geométricos (Figura 1) à inclusão da correlação eletrônica é muito evidente. Resultados obtidos com o modelo MP2 para o dímero (HF)₂ estão de acordo com os resultados previamente reportados¹⁷ utilizando o modelo MP2/6-311+G(2df,2p). A distância calculada entre os átomos de flúor para este dímero foi de 2,810 Å (HF-SCF) e 2,760 Å com o modelo MP2. O valor obtido no cálculo MP2 também está em concordância com resultados teóricos¹⁵ e experimentais obtidos por Howard e colaboradores,⁴⁷ segundo os quais o limite para a distância F···F seria de 2,76 Å. Dados experimentais^{47,48} revelam que o desvio da linearidade para o dímero (HF)₂ seria de 7° e 10° ± 6°. Conforme se vê na Tabela 1, o valor obtido no cálculo HF-SCF foi de 7,0° e utilizando-se o modelo MP2, diminui para 3,0°.

Este valor, apesar de menor, é relativamente próximo ao obtido por Frisch e colaboradores¹⁵ (5,5°) em um cálculo MP2/6-311++G(2d,2p).

Foi constatado decréscimo na curvatura da ligação de hidrogênio e subsequente diminuição em seu comprimento em todos os dímeros contendo apenas ácidos, nos cálculos em que se incluiu a correlação eletrônica. Conforme visto anteriormente, ocorre efeito inverso no caso dos dímeros (H₂O)₂ e H₂O – NH₃, nos quais é observado aumento no desvio da linearidade devido à diminuição no comprimento da ligação de hidrogênio, quando se altera o método de cálculo de HF-SCF para MP2.

O valor obtido para o desvio da linearidade em um cálculo HF-SCF para o dímero (HCl)₂ foi de 21,5°, e utilizando-se o método MP2, este diminui levemente para 18,8°, apesar de que ainda assim são valores maiores que o encontrado por Tao e Klemperer,¹² que foi de 8°, usando o modelo de Møller-Plesset. A curvatura prevista para a ligação de hidrogênio no dímero HBr – HCl é menor que a curvatura obtida para o dímero (HBr)₂ em um cálculo MP2. Por fim, para os dímeros HBr – HF e HCl – HF a curvatura da ligação de hidrogênio obtida em cálculos HF-SCF é da mesma ordem daquela obtida para o dímero (HF)₂, isto é, 7,0°. Quando o modelo de cálculo é MP2, este valor é reduzido para cerca de 5,5° para o caso dos dois primeiros dímeros e sofre uma redução para 3,0° para o dímero (HF)₂.

Os parâmetros geométricos calculados mostram, portanto, que a descrição dos sistemas químicos em análise é confiável, servindo como embasamento para a discussão dos parâmetros energéticos, que representa o objetivo principal deste trabalho.

Energias das ligações de hidrogênio presentes nos dímeros

A dificuldade em determinar as energias de interação para sistemas que contenham ligações fracas reside, primariamente, na aplicabilidade dos modernos métodos computacionais *ab initio*, os quais não foram projetados para descrever ligações fracas de longo alcance, como aquelas que ocorrem entre moléculas de van der Waals. Para muitos sistemas, as energias de interação são melhor entendidas em termos de suas componentes, ou seja, energias eletrostáticas, de indução, de dispersão e de troca.⁴⁻⁷ Por exemplo, a energia de indução requer o uso de valência difusa e de funções de polarização. Na busca por contornar esta deficiência, atualmente são empregados conjuntos cada vez maiores de funções de base. A influência do conjunto de base na energia de ligação de vários dímeros pode ser encontrada na literatura^{9,10,13-15,45,49} com resultados muito precisos. A partir deste conhecimento, fica claro que o conjunto de funções de base a ser usado necessita ser estendido.

Para a energia de interação do dímero (H₂O)₂, os valores encontrados foram de -4,03 kcal mol⁻¹ (HF-SCF) e -5,37 kcal mol⁻¹ (MP2), os quais estão de acordo com resultados encontrados na literatura.^{11,13,15-17,49} As energias de ligação para os dímeros H₂O – HF e H₂O – HCl estão muito próximas de resultados prévios.^{16,17,42} Por exemplo, a energia de ligação para o dímero H₂O – HF foi de -7,88 kcal mol⁻¹ em um cálculo MP2/6-311++G(2df,2p) (utilizando-se CP) realizado por Zhi-Ru e colaboradores¹⁷ e o valor encontrado no presente trabalho foi de -7,66 kcal mol⁻¹ (HF-SCF). O dímero HBr – HBr apresentou a menor energia de interação dentre todos os que foram estudados (-0,56 kcal mol⁻¹), e não foram encontrados dados na literatura a respeito deste dímero que tenham sido obtidos utilizando-se conjunto de funções de base tão extenso. A energia de interação para o dímero amônia está em concordância com resultados prévios obtidos por Hassett e colaboradores⁹ (-1,92 kcal mol⁻¹, HF-SCF/6-311+G(2df,2p)), mas inquestionavelmente a inclusão da correlação eletrônica melhora estes resultados, conforme demonstrado por Tao e Klemperer¹⁴ (-2,86 kcal mol⁻¹ usando MP2/[7s5p3d,4s1p]-{3s3p} e correções do tipo CP).

A inclusão da correlação eletrônica nos cálculos referentes ao dímero água-amônia fornece uma energia de interação muito próxima daquela encontrada por Reed e colaboradores¹⁶ (-6,47 kcal mol⁻¹), que empregam a análise dos orbitais NBO (*Natural Bond Orbitals*) nas interações intermoleculares. Por outro lado, os resultados referentes à energia de ligação para o dímero FH – NH₃ mostraram-se apreciavelmente diferentes quando comparados à mesma referência (-12,19 kcal mol⁻¹). As energias de interação obtidas através do método HF-SCF para os dímeros FH – NH₃ e ClH – NH₃ mostraram alguns desvios em relação a resultados prévios obtidos utilizando o modelo MP2, realizados por Latajka e Scheiner.^{45,46} Estes desvios podem ser atribuídos ao aumento na participação da componente de dispersão para a energia de interação destes dímeros.

Nos dímeros contendo H₂O em sua composição, a energia de interação é dominada pela componente eletrostática, enquanto que para os dímeros (NH₃)₂ e (HCl)₂ a contribuição da componente dispersiva aumenta sensivelmente,⁴ assim como para o dímero (HBr)₂, e em menor intensidade para os dímeros HBr – HF, HCl – HF, HBr – HCl e os dímeros que possuem amônia em sua formação. Desta forma, era de se esperar que em dímeros compostos apenas por ácidos os valores obtidos para as energias de interação entre as moléculas fossem mais precisos com a inclusão da correlação eletrônica, o que foi constatado, conforme pode ser visto nos resultados da Tabela 2.

Tabela 2. Energias (em kcal mol⁻¹) calculadas para os quinze dímeros através do método HF-SCF/6-311++G(3df,3pd)

Dímero	$\Delta E_{\text{Int.}}$	$\Delta E_{\text{Estab.}}$	$\Delta E_{\text{Rot.}}$	$\Delta E_{\text{ISO.}}$
H ₂ O – HOH	-4,0285 (-5,3672)	-0,0130 (-0,0437)	0,725 (0,816)	-0,738 (-0,860)
H ₂ O – HF	-7,6606	-0,0052	0,035	-0,040
H ₂ O – HCl	-4,0604	-0,0001	0,008	-0,008
H ₂ O – HBr	-3,1539	-0,0001	0,007	-0,007
NH ₃ – NH ₃	-1,9470	-0,0856	1,014	-1,100
HOH – NH ₃	-4,7978 (-6,8227)	-0,0690	0,424	-0,549
FH – NH ₃	-10,5478	0,0	-	-
ClH – NH ₃	-5,8077	0,0	-	-
BrH – NH ₃	-4,4967	0,0	-	-
HF – HF	-4,1133 (-4,9455)	-0,0409	0,186	-0,227
HCl – HCl	-0,9428 (-2,3624)	-0,0415	0,28	-0,322
HBr – HBr	-0,5553 (-1,9880)	-0,0116	0,075	-0,087
HBr – HF	-1,9265 (-2,9744)	-0,0104	0,084	-0,094
HCl – HF	-1,8996 (-3,3403)	-0,0216	0,114	-0,136
HBr – HCl	-0,7593 (-2,2302)	-0,0170	0,223	-0,24

Valores entre parênteses calculados através do modelo MP2/6-311++G(3df,3pd). $\Delta E_{\text{Int.}}$ é a energia de interação (energia de dimerização); $\Delta E_{\text{Estab.}}$ é a energia de estabilização; $\Delta E_{\text{Rot.}}$ é a energia envolvida na barreira rotacional em torno da ligação de hidrogênio; $\Delta E_{\text{ISO.}}$ é a energia envolvida em interações secundárias.

Considerando a linearidade ou não da ligação de hidrogênio, a Tabela 2 fornece a diferença entre a energia do dímero curvado (mais estável) e a energia do complexo linear. Esta diferença foi definida como a energia de estabilização ($\Delta E_{\text{Estab.}}$) para a curvatura da ligação de hidrogênio,¹⁷ composta pela energia oriunda da interação atrativa entre as regiões nucleofílica e eletrofílica dos monômeros que compõem o dímero, e também pela interação repulsiva entre regiões nucleofílicas destes monômeros ($\Delta E_{\text{Estab.}} \cong \Delta E_{\text{ISO}} + \Delta E_{\text{Repulsivo}}$; ΔE_{ISO} = Energia de interação de segunda ordem). Para a obtenção da energia da estrutura linear, a otimização da estrutura foi feita fixando-se o ângulo em questão ($\angle X \cdots H - Y$) em 180°. A energia de estabilização calculada para todos os dímeros analisados foi consideravelmente baixa, sendo que somente para os dímeros (NH₃)₂ e HOH – NH₃ os valores desta energia alcançam centésimos de kcal mol⁻¹. Estes pequenos valores para a energia de estabilização podem ser entendidos como uma competição entre duas energias: uma atrativa, que surge a partir de uma interação secundária entre as regiões eletrofílica e nucleofílica do dímero, e outra energia repulsiva devida às interações secundárias entre regiões nucleofílicas nos átomos X e Y das moléculas.

Uma maneira de estimar a energia de interação secundária foi proposta por Zhi-Ru e colaboradores,¹⁷ segundo os quais, por meio de rotações internas ao redor das ligações de hidrogênio de cada dímero, é possível obter as barreiras rotacionais. Os autores demonstraram que a energia de interação repulsiva secundária entre as regiões nucleofílicas dos monômeros é aproximadamente igual à barreira rotacional obtida nestas rotações internas ($\Delta E_{\text{Repulsivo}} \cong \Delta E_{\text{Rot.}}$). Esta consideração foi feita para todos os dímeros em análise, sendo os resultados obtidos para as barreiras rotacionais relacionados na Tabela 2 ($\Delta E_{\text{Rot.}}$). As curvas correspondentes à barreira rotacional foram obtidas mantendo-se as estruturas rígidas e variando-se apenas os ângulos diedros correspondentes à rotação ao redor da ligação de hidrogênio.

Para o dímero (H₂O)₂ (Figura 2), o pico referente à barreira rotacional apresentou uma microestrutura, dividindo-se em dois submáximos, o que foi observado tanto nos cálculos HF-SCF, quanto nos MP2. A inclusão da correlação eletrônica causa um aumento nas energias relativas do sistema, relacionado ao encurtamento da ligação de hidrogênio em cálculos utilizando o modelo MP2 (no qual se observa a microestrutura de modo mais proeminente na curva). Estes dois pequenos picos estão associados à grande repulsão existente entre as regiões eletrofílicas (hidrogênios) das moléculas que compõem o sistema, quando estão suficientemente alinhadas durante os passos da rotação de uma das moléculas do dímero.

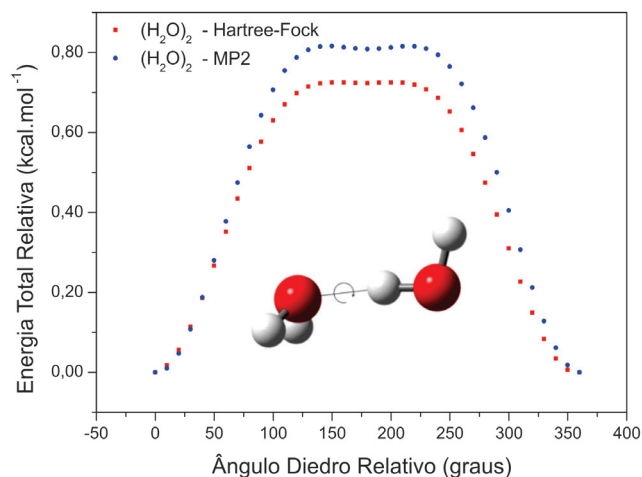


Figura 2. Barreira energética rotacional da ligação de hidrogênio para o dímero (H₂O)₂. Energia total relativa em kcal mol⁻¹ obtida através dos métodos (HF ou MP2)/6-311++G(3df,3pd)

A análise dos resultados obtidos para densidade de carga do dímero (H_2O)₂ em seu estado de equilíbrio revelou a existência de duas regiões eletrofílicas proeminentes na subunidade acceptora de prótons e uma extensa região nucleofílica na outra subunidade (doadora de prótons) (Figura 3a). Com a rotação interna de uma das moléculas do dímero, as duas regiões eletrofílicas do acceptor de prótons acabam por alinhar-se com a região nucleofílica da subunidade doadora. Como isto ocorre em um intervalo regular e a uma distância apropriada, pode-se explicar o aparecimento desta microestrutura na curva referente ao dímero (H_2O)₂. Assim, para o dímero da água, a curvatura da ligação de hidrogênio ocorre devido à interação secundária atrativa entre as duas regiões eletrofílicas e a extensa região nucleofílica localizada em cada subunidade do dímero. Conforme mencionado anteriormente, estas interações secundárias atrativas foram interpretadas como uma dupla ligação de longo alcance do tipo π .¹⁷

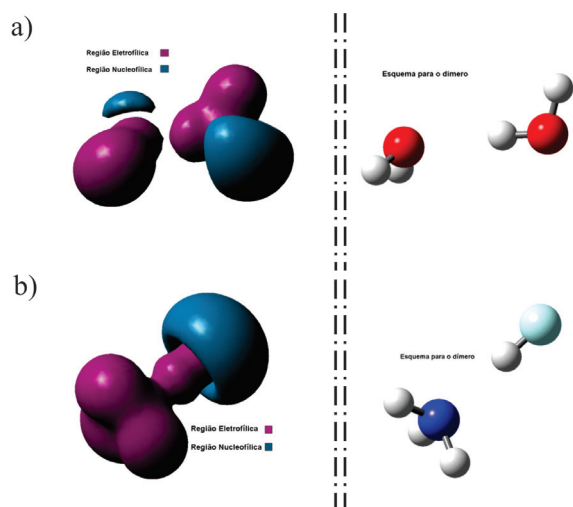


Figura 3. Regiões nucleofílica e eletrofílica dos dímeros: a) (H_2O)₂ e b) NH_3 -HF. As figuras à esquerda representam as distribuições de densidade eletrônica das respectivas estruturas localizadas à direita

Por outro lado, nota-se que estes pequenos picos, nas curvas referentes às barreiras rotacionais ocorrem apenas no dímero (H_2O)₂. Verificou-se que os outros dímeros apresentam apenas um máximo em suas curvas, e que os demais complexos contendo água exibem barreiras rotacionais muito pequenas. Em situação oposta ao dímero (H_2O)₂, para estes outros dímeros a densidade de carga na subunidade próton doadora consiste em uma única região nucleofílica hemisférica, e as duas regiões eletrofílicas na subunidade acceptora de prótons mostram-se mais difusas, o que justifica a presença de apenas um máximo nas curvas referentes à barreira rotacional destes dímeros.

A distribuição hemisférica da densidade de carga na unidade próton doadora, que pode ser visualizada claramente na Figura 3b, explica também a presença de apenas um pico nas demais curvas de barreiras rotacionais. Mesmo nos casos de (NH_3)₂ e HOH - NH_3 , os quais apresentam uma distribuição eletrônica das regiões nucleofílica e eletrofílica (mais localizada) semelhante ao caso do dímero da água, a região eletrofílica apresenta-se, nestes casos, mais difusa, resultando então em curvas com um único máximo. Por isso, para estes dímeros pode-se afirmar que existe uma única interação secundária entre uma região nucleofílica e uma região eletrofílica das moléculas, o que justifica a curvatura na ligação de hidrogênio existente nestes dímeros. Baseando-se na ausência dos dois pequenos máximos nas curvas de barreira rotacional que foram observados apenas para o caso do dímero da água, conclui-se que o modelo de dupla ligação de longo alcance do tipo π não é

adequado para descrever as interações secundárias observadas para os dímeros H_2O - (HF ou HCl ou HBr).

Para os dímeros FH - NH_3 , ClH - NH_3 e BrH - NH_3 , que apresentam ligação de hidrogênio linear, a densidade de carga consiste basicamente em uma região nucleofílica hemisférica para a subunidade próton-doadora e três regiões eletrofílicas no grupo NH_3 (Figura 3b). Considerando que estes complexos são lineares, a rotação do grupo NH_3 irá fornecer conformações fisicamente idênticas, revelando assim o motivo da ausência de barreira rotacional para estes complexos. Isto não significa que não existam interações secundárias atrativas entre as diferentes regiões destes sistemas. Estas interações são comprovadas através de cálculos simples em que se observa o ângulo $\text{H-N}\cdots\text{H}$ em dois sistemas distintos, um deles com átomo de flúor presente e o outro sem este átomo. Verifica-se que a linearidade destes dímeros é explicada devido à simetria obtida pela distribuição da densidade eletrônica para estes sistemas.

As barreiras rotacionais para os dímeros contendo somente ácidos em sua composição (Figura 4) encontram-se em uma posição intermediária, em termos energéticos, entre os dímeros (H_2O)₂, (NH_3)₂ e HOH - NH_3 e os dímeros contendo água-ácido. Os sistemas contendo apenas ácidos em sua composição possuem desvios da linearidade maiores. Entretanto, as barreiras rotacionais e, consequentemente, os valores de interação observados são menores. Este fato pode ser explicado, pois nota-se que os comprimentos de ligação, no caso de dímeros contendo apenas ácidos, têm um acréscimo considerável.

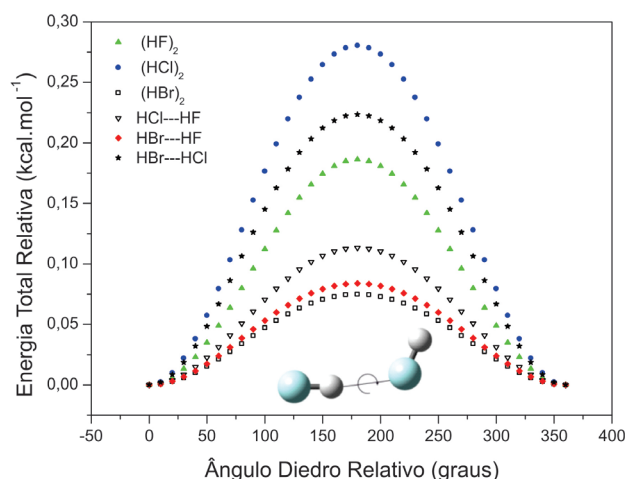


Figura 4. Barreiras energéticas rotacionais das ligações de hidrogênio para os dímeros formados por haletos de hidrogênio (exceto iodetos). Energia total relativa em kcal mol^{-1} obtida através do método $\text{HF}/6-311+\text{G}(3\text{df},3\text{pd})$

As energias de interações secundárias (ΔE_{ISO}) para os dímeros foram obtidas a partir das energias de estabilização (ΔE_{Estab}) e das energias associadas às barreiras rotacionais (ΔE_{Rot}), estas últimas estimam as energias repulsivas entre as regiões nucleofílicas de cada subunidade dos sistemas, de acordo com Zhi Ru e colaboradores.¹⁷ Os resultados para os dímeros (H_2O)₂, (HF)₂ e H_2O -HF estão muito próximos aos valores obtidos por Zhi Ru e colaboradores,¹⁷ que encontraram para o dímero da água $\Delta E_{\text{ISO}} = -0,853 \text{ kcal mol}^{-1}$; enquanto $\Delta E_{\text{ISO}} = -0,226 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $\Delta E_{\text{ISO}} = -0,039 \text{ kcal mol}^{-1}$ foram obtidos para os dímeros (HF)₂ e H_2O -HF, respectivamente, usando $\text{MP2}/6-311+\text{G}(2\text{df},2\text{p})$ incluindo correções do tipo CP. Esta excelente concordância com os resultados de Zhi Ru e colaboradores¹⁷ indica que as energias de interações secundárias obtidas para os demais dímeros investigados neste trabalho são confiáveis.

Os resultados mostram que existem três níveis de intensidade de energia de interações secundárias (Tabela 2). Em valores absolutos, o

primeiro grupo (energias mais altas) é formado pelos dímeros $(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{HOH} - \text{NH}_3$ e $(\text{NH}_3)_2$, com valores acima de $0,549 \text{ kcal mol}^{-1}$; um segundo grupo com energias intermediárias composto pelos dímeros contendo apenas ácidos em sua formação e com energias entre $0,094$ e $0,322 \text{ kcal mol}^{-1}$ e um terceiro grupo (energias mais baixas) onde estão reunidos os dímeros da água com os diferentes ácidos, e com energias abaixo de $0,040 \text{ kcal mol}^{-1}$. Entre os dímeros dos ácidos, o que possui a maior energia de interação é o dímero de $(\text{HCl})_2$ ($-0,322 \text{ kcal mol}^{-1}$), apresentando também uma grande curvatura da ligação de hidrogênio em sua estrutura (Tabela 1).

Estes resultados mostram claramente a importância de serem consideradas as interações secundárias no correto entendimento da ligação de hidrogênio (curva ou linear) nestes sistemas. Além disso, fica evidente que não se pode classificar estes tipos de interações de uma só maneira (como um único tipo de interações do tipo π , por exemplo), pois existem classes completamente diferentes em termos de energia de interação.

Outra constatação que pode ser feita a partir deste trabalho foi de que, se o objetivo de estudos baseados em métodos computacionais *ab initio* é descrever precisamente os sistemas, não convém, por exemplo, representar a região nucleofílica dos átomos Y presentes nos dímeros como pares isolados, já que na descrição do sistema todos os elétrons são considerados em termos dos respectivos orbitais moleculares onde se localizam. A região nucleofílica ao redor do átomo Y corresponde a uma região onde se encontra uma densidade eletrônica elevada, e esta região é formada pela contribuição de vários orbitais moleculares. Conforme já postulado anteriormente, a ideia de pares isolados restringe muito a descrição do que realmente ocorre nestes sistemas, sob o ponto de vista da teoria quântica.

A partir destes resultados pode-se ainda questionar uma informação bastante difundida tanto ao nível de ensino médio bem como no ensino superior, a qual estipula que entre duas ou mais moléculas que contenham átomos de flúor, oxigênio e nitrogênio ligados diretamente a pelo menos um átomo de hidrogênio haverá a formação de uma ligação de hidrogênio (interação intermolecular), podendo isto ocorrer também internamente em uma só molécula (interação intramolecular). Esta é, contudo, uma informação empírica. O que pode ser afirmado em termos de energia? Qual o limite de energia contida em uma interação de van der Waals para que esta seja considerada uma ligação de hidrogênio?

O primeiro aspecto que deve ser levado em conta ao se analisar o conceito vigente de ligação de hidrogênio é que em vários trabalhos científicos tem se observado, há algum tempo, o uso do termo “ligação de hidrogênio” em sentido amplo,¹ de modo a abranger tipos de interações inter ou intramoleculares que não poderiam tradicionalmente ser classificados de acordo com esta definição. Conforme exposto anteriormente, têm sido reportadas pesquisas a respeito de ligações de hidrogênio bifurcadas,³ cíclicas,¹ existentes em compostos eletricamente carregados^{1,24} e ligações do tipo $\text{X}-\text{H}\cdots\pi$.^{1,2,20,24,25} Esta flexibilidade no uso do conceito em questão indica que “ligação de hidrogênio” é uma classificação que pode ser usada para designar um conjunto mais abrangente de interações, ao contrário do que se poderia imaginar tendo em vista apenas a definição tradicional deste tipo de interação.

Desta forma, é de grande importância, segundo nosso entendimento, que o conceito de “ligação de hidrogênio” tenha embasamento em critérios mais objetivos, principalmente em termos energéticos. Para fundamentar esta hipótese, cabe aqui a análise da Figura 5, que apresenta em ordem crescente as energias de interação de cada um dos 15 dímeros analisados neste trabalho. Seguindo a definição tradicional, se poderia argumentar que apenas 6 dos dímeros em questão ($\text{HF} - \text{HF}$; $\text{NH}_3 - \text{NH}_3$; $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{HF} - \text{NH}_3$; $\text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ e $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$) apresentariam efetivamente uma “ligação de hidrogênio” que,

relembrando, só poderia existir quando o átomo doador de densidade eletrônica e o átomo ligado ao hidrogênio fossem flúor, oxigênio ou nitrogênio. Entretanto, fica evidente a ausência de parâmetros quantitativos para esta definição, se for considerado que a energia de interação do dímero $\text{HF} - \text{HF}$, a qual seria autenticamente uma “ligação de hidrogênio”, possui valor próximo àqueles das energias dos dímeros $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$ e $\text{HBr} - \text{NH}_3$ que por sua vez não poderiam, a rigor, receber tal classificação.

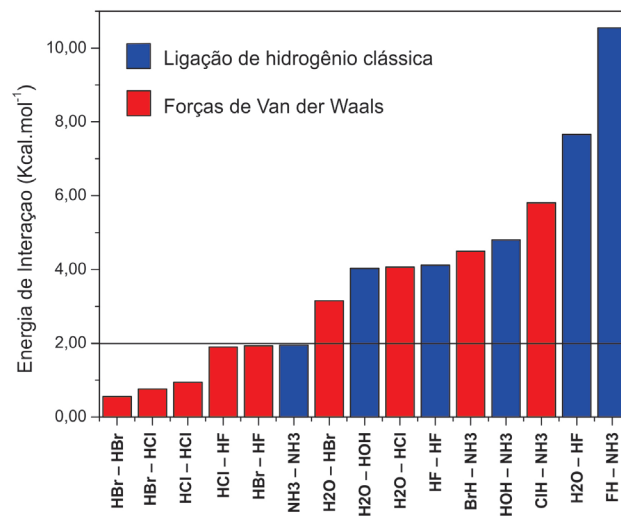


Figura 5. Energias relativas em kcal mol^{-1} associadas à interação de primeira ordem (ligação de hidrogênio) de cada um dos quinze dímeros investigados, em ordem crescente de intensidade. O tipo de interação (ligação de hidrogênio, forças de van der Waals) existente em cada dímero, segundo a definição clássica também foi apresentado. A linha traçada na coordenada de 2 kcal mol^{-1} representa o limite inferior sugerido à energia que pode ser associada a uma ligação de hidrogênio

Fato semelhante ocorre com o dímero $(\text{NH}_3)_2$, que possui energia de interação relativamente baixa, próxima às apresentadas pelos dímeros $\text{HBr} - \text{HF}$ e $\text{HCl} - \text{HF}$, os quais não atendem aos requisitos para a existência de uma ligação de hidrogênio clássica. Considerando que as interações moleculares são essencialmente descritas em termos de energia, é razoável sugerir a existência de um limite energético mínimo que permita diferenciar ligações de hidrogênio das demais interações de van der Waals.

Assim sendo, o título de ligação de hidrogênio poderia se limitar a interações que apresentassem energia correspondente dentro de um determinado intervalo ou faixa. A partir da análise da Figura 5, poderia ser sugerido como limite inferior do referido intervalo o valor de energia igual a $2,0 \text{ kcal mol}^{-1}$.

É importante observar que o estabelecimento de um parâmetro energético associado ao conceito de ligação de hidrogênio representa um avanço no modo de compreender este tipo de interação, tendo em vista que esta quantificação implica em tornar mais objetivos os critérios aplicados na utilização do termo ligação de hidrogênio para designar interações químicas.

CONCLUSÕES

Empregando-se um conjunto de funções de base estendido, foram obtidas as estruturas de equilíbrio para 15 dímeros formados pelas moléculas de H_2O , NH_3 , HF , HCl e HBr , sendo que a questão pertinente à linearidade ou não da ligação de hidrogênio pôde ser discutida a partir destes resultados. Os parâmetros geométricos obtidos mostraram-se de acordo com resultados prévios obtidos na literatura,

quando esta comparação foi possível, uma vez que estes são os primeiros resultados obtidos a partir de conjunto de base tão estendido, incluindo-se correlação eletrônica para os dímeros HOH – NH₃, BrH – NH₃, H₂O – HBr, HCl – HF, (HBr)₂, HBr – HF e HBr – HCl.

Os resultados mostram que todos os dímeros apresentam ligação de hidrogênio curvada, com exceção dos dímeros NH₃ – HF, NH₃ – HCl e NH₃ – HBr, os quais possuem conformação linear, estruturas estas que estão em pleno acordo com resultados experimentais e teóricos provenientes da literatura.

Por intermédio das rotações internas das subunidades que compõem os dímeros e pelo cálculo das energias de estabilização, foi possível obter as energias envolvidas nas interações secundárias, que resultam da interação entre as regiões eletrofílicas e nucleofílicas encontradas nas diferentes subunidades que compõem os dímeros. A partir destes resultados é possível classificar os dímeros em três grupos, de acordo com as suas energias de interação secundárias: interações secundárias mais fortes (0,549-1,099 kcal mol⁻¹), presentes nos dímeros (H₂O)₂, (NH₃)₂ e HOH – NH₃; um grupo com energias intermediárias (0,086-0,322 kcal mol⁻¹), composto pelos dímeros formados apenas por ácidos e, finalmente, um conjunto de sistemas que apresentam energias de interação muito baixas (0,007-0,040 kcal mol⁻¹), formados por dímeros contendo água e ácidos em sua composição.

Os resultados das rotações internas para os dímeros contendo amônia e ácidos em sua composição foram analisados sob o ponto de vista conformacional, o que proporcionou uma justificativa para a ausência de barreira rotacional para estes dímeros.

A sugestão do limite inferior de energia que justifique o uso do termo ligação de hidrogênio proposta no presente trabalho, por sua vez, objetiva minimizar as incoerências decorrentes da definição tradicional, conforme expostas anteriormente. Buscou-se aqui também tornar mais objetiva a definição desta interação de tamanha importância e interesse científico que é a ligação de hidrogênio.

Os resultados expostos mostram que as atuais propostas para a interpretação das interações secundárias como sendo interações de longo alcance do tipo π para ligações de hidrogênio não são completamente adequadas e devem ser vistas como uma representação pictórica ou convencional para simplificar este tema de significativa relevância.

AGRADECIMENTOS

Ao Curso de Engenharia Química da EST pela oportunidade de realizar o estudo apresentado, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas - FAPEAM e ao CNPq pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- Buckingham, A. D.; Del Bene, J. E.; McDowell, S. A. C.; *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *463*, 1.
- Tarakeshwar, P.; Kim, K. S.; *J. Mol. Struct.* **2002**, *615*, 227.
- Campen, R. K.; Kubicki, J. D.; *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 963.
- Chalasiniski, G.; Szczesniak, M. M.; *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1994**, *94*, 1723.
- Hobza, P.; Zahradnik, R.; *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1988**, *88*, 871.
- Buckingham, A. D.; Fowler, P. W.; Hutson, J. M.; *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1988**, *88*, 963.
- Chalasiniski, G.; Gutowski, M.; *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1988**, *88*, 943.
- Smith, B. J.; Swanton, D. J.; Pople, J. A.; Schaefer, H. F.; Radom, L.; *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 1240.
- Hasset, D. M.; Marsden, C. J.; Smith, B. J.; *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *183*, 449.
- Novoa, J. J.; Planas, M.; Whangbo, M. H.; *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *225*, 240.
- De Oliveira, G.; Dykstra, C. E.; *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1995**, *337*, 1.
- Tao, F. M.; Klemperer, W.; *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 950.
- Wang, Y. B.; Tao, F. M.; Pan, Y. K.; *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1994**, *309*, 235.
- Tao, F. M.; Klemperer, W.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 5976.
- Frisch, M. J.; Del Bene, J. E.; Binkley, J. S.; Schaefer, H. F., III.; *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 2279.
- Reed, A. E.; Weinhold, F.; Curtiss, L. A.; Pochatko, D. J.; *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 5687.
- Zhi-Ru, L.; Di, W.; Ze-Sheng, L.; Xu-Ri, H.; Tao, F. M.; Chia-Chung, S.; *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 1163.
- Rankin, K. N.; Boyd, R. J.; *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 1590.
- Mattsson, A. E.; Mattsson, T. R.; *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 887.
- Johnson, E. R.; DiLabio, G. A.; *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *419*, 333.
- Kieninger, M.; Suhai, S.; *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 1508.
- Bartha, F.; Kapuy, O.; Kozmutza, C.; van Alsenoy, C.; *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2003**, *666*, 117.
- Thar, J.; Hovorka, R.; Kirchner, B.; *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 1510.
- Min, S. K.; Lee, E. C.; Lee, H. M.; Kim, D. Y.; Kim, D.; Kim, K. S.; *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 1208.
- Wojtulewski, S.; Grabowski, S. J.; *J. Mol. Struct.* **2002**, *605*, 235.
- Skwara, B.; Kaczmarek, A.; Góra, R. W.; Bartkowiak, W.; *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *461*, 203.
- Mladenović, M.; Lewerenz, M.; *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *321*, 135.
- Volobuev, Y.; Necochea, W. C.; Truhlar, D. G.; *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *330*, 471.
- Dannenberg, J. J.; *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1997**, *401*, 279.
- Bader, R. F. W.; *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 9.
- Bader, R. F. W.; *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1991**, *91*, 893.
- Araújo, R. C. M. U.; da Silva, J. B. P.; de Barros Neto, B.; Ramos, M. N.; *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2002**, *62*, 37.
- Pranata, J.; Wierschke, S. G.; Jorgensen, W. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2810.
- Legon, A. C.; *Chem. Soc. Rev.* **1990**, *19*, 197.
- Legon, A. C.; *Faraday Discuss.* **1994**, *97*, 19.
- Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1167.
- Duvoisin Junior, S.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2003.
- Levine, I. N.; *Quantum Chemistry*, 5th ed., Prentice Hall: New Jersey, 1999.
- van Duijneveldt, F. B.; van Duijneveldt-van de Rijdt, J. G. C. M.; van Lenthe, J. H.; *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1994**, *94*, 1873.
- Alagona, G.; Ghio, C.; Cammi, R.; Tomasi, J.; *Int. J. Quantum Chem.* **1987**, *32*, 207.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery Jr., J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Rega, N.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A.; *Gaussian 98W, Revision A.1*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.

42. Szcześniak, M. M.; Scheiner, S.; Bouteiller, Y.; *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 5024.
43. Carnovale, F.; Peel, J. B.; Rothwell, R. G.; *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 6261.
44. Engdhal, A.; Nelander, B.; *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 1981.
45. Latajka, Z.; Scheiner, S.; *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 4014.
46. Latajka, Z.; Scheiner, S.; *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 4131.
47. Howard, B. J.; Dyke, T. R.; Klemperer, W.; *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 5417.
48. Gutowsky, H. S.; Chuang, C.; Keen, J. D.; Klots, T. D.; Emilsson, T.; *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 2070.
49. van Duijneveldt-van de Rijdt, J. G. C. M.; van Duijneveldt, F. B.; *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 5019.
50. Janda, K. C.; Steed, J. M.; Novick, S. E.; Klemperer, W.; *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 5162.
51. Odutola, A.; Dyke, T. R.; *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5062.
52. Bevan, J. W.; Kisiel, Z.; Legon, A. C.; Millen, D. J.; Rogers, S. C.; *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **1980**, *372*, 441.
53. Dyke, T. R.; Howard, B. J.; Klemperer, W.; *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2442.
54. Schuder, M. D.; Lovejoy, C. M.; Lascola, R.; Nesbitt, D. J.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4346.
55. Castillo-Chará, J.; McIntosh, A. L.; Wang, Z.; Lucchese, R. R.; Bevan, J. W.; *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 10426.
56. Latajka, Z.; Scheiner, S.; *Chem. Phys.* **1997**, *216*, 37.