UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
CURSO DE MESTRADO EM QUÍMICA

RODOLFO ANDRÉ DOS SANTOS

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE RECOBRIMENTO EM LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO ENVOLVENDO DÍMEROS E HETERODÍMEROS FORMADOS COM ÁGUA

CAMPINA GRANDE
2023

RODOLFO ANDRÉ DOS SANTOS

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE RECOBRIMENTO EM LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO ENVOLVENDO DÍMEROS E HETERODÍMEROS FORMADOS COM ÁGUA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química teórica e computacional.

Orientador: Prof. Dr. Renaldo Tenório de Moura Júnior.

CAMPINA GRANDE
2023

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

S237e Santos, Rodolfo André dos.
Estudo das propriedades de recobrimento em ligações de hidrogênio envolvendo dímeros e heterodímeros formados com água [manuscrito] / Rodolfo André dos Santos. - 2023.
46 p. : il. colorido.

Digitado.
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2023.
"Orientação : Prof. Dr. Renaldo Tenório de Moura Júnior, UFPB - Universidade Federal da Paraíba."

1. Ligação de hidrogênio. 2. Ligações químicas. 3. Propriedades de recobrimento. 4. Teoria Quântica de Átomos em Moléculas - QTAIM. I. Título

21. ed. CDD 541.22

Elaborada por Talita M. A. Tavares - CRB - CRB 15/971 BC/UEPB

RODOLFO ANDRÉ DOS SANTOS

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE RECOBRIMENTO EM LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO ENVOLVENDO DÍMEROS E HETERODÍMEROS FORMADOS COM ÁGUA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química teórica e computacional.

Aprovada em: 28/07/2023

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Renaldo Tenório de Moura Júnior
(Orientador)
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

Prof. Dr. Albano Neto Carneiro Neto
(Membro externo)
Universidade de Aveiro - Portugal

Prof. Juracy Régis de Lucena Júnior
(Membro interno)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Aos meus pais, Rubens e Norma, meus irmãos Romeilton e Rubenilton, minha esposa Larissa e meu filho Samuel por todo amor, incentivo e paciência, DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus a quem tudo devo e a quem todas as minhas conquistas dedico. À Sua Mãe Nossa Senhora, Santa Teresinha e a todos os santos que intercedem e sempre intercederam por mim.

Agradeço aos meus pais, Rubens Camilo e Norma Suely, que nunca me deixaram faltar absolutamente nada, me proporcionaram um ambiente cheio de afeto amor, sempre me impulsionando e vibrando a cada conquista. O menininho de vocês está se tornando mestre graças a Deus e a todo apoio que sempre deram.

Agradeço aos meus irmãos Romeilton e Rubenilton e suas respectivas esposas, Danielle e Adriana e meus sobrinhos, Izabelly e Raphael que sempre me cercaram de amor e proteção. Perto de vocês, sempre me senti mais seguro. Vocês são exemplos de humanidade e integridade.

Agradeço à minha esposa Larissa que é exemplo de amor, dedicação e companheirismo. Que nunca mediu esforços para me ajudar e me apoiar na conquista dos meus objetivos e que é a companheira ideal para toda e qualquer situação.

Agradeço ao meu filho Samuel José que mesmo tão pequeno, é minha motivação diária para buscar ser sempre minha melhor versão e que me deu o título mais lindo que eu poderia receber: pai.

Agradeço ao PPGQ - UEPB e a todos os professores pela oportunidade e por todo conhecimento e amizades adquiridos durante a etapa da pós-graduação, em especial ao Professor Juracy Régis e à Professora Simone Simões, minha tia científica, por todo carinho, gentileza e incentivo de sempre. Estendo meu agradecimento ao amigo David Jr. por sua atenção e dedicação ao seu ofício de secretário e por sua solicitude irreparável.

Agradeço ao professor Dr. Renaldo Tenório, meu orientador, por todo suporte onde, mesmo estando distante fisicamente, nunca deixou de se fazer presente durante todo o processo de construção desse trabalho. Aproveito a oportunidade para agradecer também ao amigo Carlos Vital, pela paciência, apoio e disponibilidade incondicional, seja tirando dúvidas, aconselhando ou simplesmente ouvindo. Agradeço também à minha amiga Shirlene Albuquerque, parceira de pesquisa e grande suporte nas minhas dúvidas e angústias. Estendo o agradecimento a todo o Grupo de Pesquisa

em Química Teórica e Computacional da Universidade Federal da Paraíba - GPQTC/UFPB do qual me sinto honrado em ser integrante.

Agradeço aos meus professores desde o início de minha formação escolar, que sempre me ajudaram e me inspiraram a, além de buscar crescer em conhecimento e pensamento crítico, ser um ser humano melhor e um cidadão mais comprometido.

Agradeço aos meus amigos Bruno Herbet, Lucilene Freitas, Edson Diego, Rayssa Regina, Egberto Guillermo, André Jambo, Alfredo Guilherme, Malu Nóbrega, Thiago Fernandes, Sabrina Almeida, Georgiano Ferreira, Anderson Thiago, Alécio Rodrigues Cícero Pereira e Lidiane Gomes por toda amizade, por todo incentivo e pelo exemplo de dedicação aos estudos desde sempre. Sem o apoio de vocês, a caminhada certamente seria mais árdua.

Agradeço aos amigos professores, Ezequiel Fragoso, Maria Betania Hermenegildo, Kalline Almeida, Deydeby Illan, Luzia Castro e André Freires por todo suporte intelectual e emocional desde a construção do projeto inicial para a seleção deste programa de pós graduação, assim como às professoras Astrogilda Farias, Cristina Cândido e Sara Hanelly, gestoras da EEEFM Carlota Barreira por todo carinho e compreensão desde sempre e sobretudo durante esta etapa de pós-graduação.

“Então Samuel tomou uma pedra, e a pôs entre Mizpá e Sem, e lhe chamou Ebenézer; e disse: Até aqui nos ajudou o Senhor”.
I Samuel 7,12

RESUMO

A dissertação investiga as ligações de hidrogênio, importantes para diversas funções químicas e biológicas, como a estrutura do DNA. Diferentes metodologias de análise, como Teoria Quântica de Átomos em Moléculas – QTAIM e Modos Vibracionais Locais – LVM, são comuns para estudar essas ligações. Este trabalho se concentra na abordagem das propriedades de recobrimento, uma alternativa de análise de ligações químicas, que inclui a polarizabilidade de recobrimento (α_{OP}), repulsões intra-recobrimento ($\mathrm{J}_{\mathrm{OP}}^{intra}$) e densidade eletrônica de recobrimento (ρ_{OP}) como descritores de ligações químicas. Foram analisados 13 sistemas, incluindo um dímero de água e heterodímeros com água como doadora de prótons, divididos em quatro grupos: (R,R')−O···H_2O; (R,R')C=O···H_2O; (R,R',R'')−N···H_2O; (R''')C≡N···H_2O, em que R, R' e R'' = H, CH_3, e R''' = H, CH_3. CH_2CH_3. Desta forma, a substituição gradual de hidrogênios por grupos metila, com efeito doador de elétrons, foi considerada. Utilizando a teoria do funcional da densidade no nível ωB97X-D/Def2-TZVP e o software ChemBOS, desenvolvido pelo Grupo de Pesquisa em Química Computacional da Universidade Federal da Paraíba (GPQTC – UFPB), os cálculos foram comparados com a QTAIM. A análise das propriedades revelou tendências de comportamento e ressaltou o potencial do método de análise de ligações químicas emergente. Observou-se que a densidade de recobrimento da ligação O-H doadora de prótons aumenta com cada substituição nos heterodímeros, refletindo efeito *Push-pull* no ácido de Brönsted de cada sistema. Isso leva ao encurtamento da ligação O-H passiva à medida que o hidrogênio doado se torna mais positivo. Este trabalho explora a análise computacional das ligações de hidrogênio, usando o modelo de recobrimento e comparando os resultados com QTAIM. As descobertas mostram tendências e o efeito *Push-pull* em cada sistema heterodímero analisado. Isso contribui para a compreensão das ligações químicas e a validação de uma abordagem promissora para estudos futuros.

Palavras chave: ligação de hidrogênio; ligações químicas; propriedades de recobrimento; Teoria Quântica de Átomos em Moléculas - QTAIM.

ABSTRACT

The dissertation investigates hydrogen bonds, important for several chemical and biological functions, such as the structure of DNA. Different analysis methodologies, such as Quantum Theory of Atoms in Molecules – QTAIM and Local Vibrational Mode – LVM, are common to study these connections. This work focuses on the approach of the overlap properties, as an alternative analysis of chemical bonds, which includes the overlap polarizability (α_{OP}), intra-overlap repulsions (J_{OP}^{intra}) and overlap electron density (ρ_{OP}) as bond descriptors chemicals. Thirteen systems were analyzed, including a water dimer and heterodimers with water as a proton donor, divided into four groups: (R,R')−O···H_2O; (R,R')C=O···H_2O; (R,R',R'')−N···H_2O; (R''')C≡N···H_2O, where R, R' and R'' = H, CH_3, and R''' = H, CH_3. CH_2CH_3. Thus, the gradual replacement of hydrogens by methyl groups, with an electron-donating effect, was considered. Using the density functional theory at the ωB97X-D/Def2-TZVP level and the ChemBOS software, developed by Computational Chemistry Research Group at the Federal University of Paraíba (GPQTC – UFPB), the calculations were compared with the QTAIM. Analysis of the properties revealed behavioral trends and highlighted the potential of the emerging chemical bond analysis method. It was observed that the density of overlap of the proton-donor O-H bond increases with each substitution in the heterodimers, reflecting the Push-pull effect on the Brönsted acid of each system. This leads to shortening of the passive O-H bond as the donated hydrogen becomes more positive. This work explores the computational analysis of hydrogen bonds, using the overlap model and comparing the results with QTAIM. The findings show trends and the push-pull effect in each heterodimer system analyzed. This contributes to the understanding of chemical bonds and the validation of a promising approach for future studies.

Keywords: hydrogen bonding; chemical bonds; overlap properties; Quantum Theory of Atoms in Molecules - QTAIM.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01 – Representação dos BCP's (em laranja) do dímero de água 22

Figura 02 – Heterodímeros estudados classificados por grupos 26

Figura 03 – Diagrama simplificado dos passos seguidos no procedimento experimental 27

Figura 04 – Ilustração do efeito de Push-Pull na molécula de água doadora de prótons 30

Figura 05 – Valores para as propriedades de recobrimento e QTAIM das ligações O-H (P), O-H de prótons (D) e das ligações O···H respectivamente dos sistemas do Grupo Oxi, onde: a. Densidade de energia no ponto crítico, b. Laplaciano de densidade no ponto crítico, c. Densidade eletrônica no ponto crítico, d. polarizabilidade de recobrimento, e. densidade de recobrimento e f. repulsão intra-recobrimento 33

Figura 06 – Valores para as propriedades de recobrimento e QTAIM das ligações O-H (P), O-H de prótons (D) e das ligações O···H respectivamente dos sistemas do Grupo Cetonas, onde: a. Densidade de energia no ponto crítico, b. Laplaciano de densidade no ponto crítico, c. Densidade eletrônica no ponto crítico, d. polarizabilidade de recobrimento, e. densidade de recobrimento e f. repulsão intra-recobrimento 35

Figura 07 – Valores para as propriedades de recobrimento e QTAIM das ligações O-H (P), O-H de prótons (D) e das ligações O···H respectivamente dos sistemas do Grupo Aminas, onde: a. Densidade de energia no ponto crítico, b. Laplaciano de densidade no ponto crítico, c. Densidade eletrônica no ponto crítico, d. polarizabilidade de recobrimento, e. densidade de recobrimento e f. repulsão intra-recobrimento 36

Figura 08 – Valores para as propriedades de recobrimento e QTAIM das ligações O-H (P), O-H de prótons (D) e das ligações O···H respectivamente dos sistemas do Grupo Cianetos, onde: a. Densidade de energia no ponto crítico, b. Laplaciano de densidade no ponto crítico, c. Densidade eletrônica no ponto crítico, d. polarizabilidade de recobrimento, e. densidade de recobrimento e f. repulsão intra-recobrimento 38

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BCP – Bond Critical Point (Ponto Crítico de Ligação)

ChemBOS – Chemical Bond Overlap Software

CMO – Canonical Molecular Orbital (Orbital Molecular Canônico)

CP – Critical Point (Ponto Crítico)

DFT – Density Functional Theory (Teoria do Funcional da Densidade)

DZV – Double-zeta Valence

E_{XC} – Exchange-Correlation Energy (Energia de Troca e Correlação)

GPQTC – Grupo de Pesquisa em Química Teórica e Computacional

HF – Hartree-Fock

ISV – Ionic Specific Valence (Valência Iônica Específica)

LMO – Localized Molecular Orbital (Orbital Molecular Localizado)

LVM – Local Vibrational Mode (Modos Vibracionais Locais)

O···H – Ligação de Hidrogênio

O-H (D) – Ligação O-H doadora de prótons

O-H (P) – Ligação O-H passiva

OP – Overlap Properties (Propriedades de Recobrimento)

QTAIM – Quantum Theory of Atoms in Molecules (Teoria Quântica de Átomos em Moléculas)

QZV – Quadruple-zeta Valence

STO – Slater Type Orbitals (Orbitais do Tipo Slater)

SV – Split Valence

TZV – Triple-zeta Valence

XC – Exchange-Correlation (Troca-Correlação)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 12
2 OBJETIVOS 14
2.1 Objetivo Geral 14
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 15
3.1 Ligações de Hidrogênio 15
3.2 Teoria do Funcional da Densidade – DFT 16
3.3 Funcionais Híbridos 17
3.4 Funções de Base 18
3.5 Modelo de Recobrimento de Ligações Químicas (OP) 20
3.5.1 Polarizabilidade de Recobrimento (α_{OP}) 21
3.5.2 Densidade Eletrônica de Recobrimento (ρ_{OP}) 21
3.5.3 Repulsão Intra-Recobrimento (J_{OP}^{intra}) 21
3.6 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) 22
3.6.1 Ligações de Hidrogênio e QTAIM 23
4 METODOLOGIA 25
4.1 Sistemas de Interesse 25
4.2 Procedimento Computacional 26
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 28
5.1 Relações entre Propriedades de Recobrimento (OP) e Descritores QTAIM 31
5.1.1 Grupo Oxi 32
5.1.2 Grupo Cetonas 34
5.1.3 Grupo Aminas 36
5.1.4 Grupo Cianetos 37
6 CONCLUSÕES 40
7 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS 42
REFERÊNCIAS 43

1 INTRODUÇÃO

As ligações de hidrogênio constituem um tipo de interação inter ou intramolecular de natureza eletrostática bastante forte onde o hidrogênio, estando ligado covalentemente à um átomo de eletronegatividade elevada, interage de forma simultânea com outro eletronegativo constituinte de outra molécula (na grande maioria das vezes, F, O ou N) estabelecendo uma espécie de ponte entre eles. O fato de o elemento ligado ao hidrogênio ter alta eletronegatividade atrai o par eletrônico da ligação para si, conferindo-lhe carga parcial negativa, fazendo, dessa forma, com que o hidrogênio fique com a carga parcial positiva. Um dos pares eletrônicos isolados do átomo mais eletronegativo da outra molécula de um eventual dímero é responsável por atrair esse hidrogênio. Essa atração acontece com força suficiente para que a interação intermolecular se estabeleça. (DESIJARU, 2011; ATKINS e JONES, 2012, FOKOUE 2020)

As ligações de hidrogênio constituem um tipo de interação bastante influente nas propriedades físicas, químicas e biológicas das substâncias, como por exemplo, os pontos de fusão e ebulição, sendo determinante na organização estrutural de moléculas importantes na manutenção dos organismos vivos, como as proteínas e os diversos outros processos biológicos (DESIJARU, 2011; MOURA JÚNIOR, 2013; MACHADO, 2016, FOKOUE, 2020).

Atualmente além existem formas experimentais e teóricas para caracterizar e avaliar as interações de hidrogênio. As análises teóricas são baseadas em modelos químico quânticos desenvolvidos para tornar a mecânica quântica aplicável a química. Isto pode ser feito com o auxílio da computação, logo é de extrema importância o desenvolvimento de modelos e softwares, e, além disso, a aplicação desses métodos a sistemas de interesse a fim de validá-los. Nessa perspectiva, surge o modelo baseado nas Propriedades de Recobrimento (OP – do inglês, Overlap Properties) com alternativa para essa finalidade. O modelo de recobrimento de ligações químicas utiliza orbitais moleculares localizados (LMOs – do inglês Localized Molecular Orbitals), obtidos a partir da conversão de orbitais moleculares canônicos (CMOs – do inglês, Canonical Molecular Orbitals). Desta forma é possível se obter de forma qualitativa e quantitativa as propriedades das ligações a partir das contribuições individuais e de recobrimento de cada átomo que as constituem (SANTOS JR e MOURA JR, 2019; MOURA Jr, et al, 2020).

Partindo do pressuposto que, de acordo com Batista (2017), a química quântica computacional, sendo uma área da química em constante desenvolvimento, além de servir de apoio à química experimental, tem a capacidade de analisar e prever as mais diversas propriedades, este trabalho traz como proposta a análise das ligações de hidrogênio em sistemas compostos por dímeros e heterodímeros formados com água sob a ótica das propriedades de recobrimento permitindo que os resultados obtidos, por sua vez, sejam comparados com os obtidos através de outros métodos de análise de ligações químicas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo, aplicar o método de análise das ligações com base nas propriedades de recobrimento para o estudo das interações intermoleculares do tipo *Ligação de Hidrogênio* e comparar com os resultados obtidos através do método QTAIM.

2.2 Objetivos Específicos

- Obter as geometrias otimizadas de cada sistema e suas respectivas propriedades vibracionais;
- Obter as propriedades de recobrimento das interações entre cada monômero e dímero através do modelo de recobrimento;
- Fazer a análise da aplicação do modelo de recobrimento para as ligações de hidrogênio de cada monômero e dímero;
- Obter as propriedades das ligações de hidrogênio através do modelo QTAIM;
- Realizar o estudo comparativo entre os dois modelos de análise de ligações químicas.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Ligações de Hidrogênio

A ligação de hidrogênio é um tipo de interação majoritariamente não covalente mais forte que as ligações de Van der Waals e as interações dipolo-dipolo. Estima-se que sua energia corresponde à, aproximadamente 10% da energia de uma ligação covalente comum, muito embora existam casos onde estas sejam mais fortes do que as ligações covalentes mais fracas (DESIJARU *apud* REIS, 2008; DESIJARU, 2011).

Segundo as recomendações da IUPAC (Arunan *et al*, 2011):

> A ligação de hidrogênio é uma interação atrativa entre um átomo de hidrogênio de uma molécula ou um fragmento molecular X–H, no qual X é mais eletronegativo que H, e um átomo ou um grupo de átomos na mesma molécula ou em uma molécula diferente, na qual existe evidência de formação de ligação.

Nessa perspectiva, Desiraju (2011) complementa esta definição afirmando que, neste tipo de interação, o hidrogênio é atraído por dois átomos e não por apenas um, agindo como um tipo de ponte entre eles. Apesar da natureza eletrostática, a interação possui caráter covalente parcial e se torna mais forte na medida em que aumenta a eletronegatividade de qualquer dos átomos. Um critério importante a ser observado é que este tipo de interação possui no mínimo quatro átomos ou grupos de átomos de modo que a forma generalizada seja X-H···YZ, onde X-H é a parte doadora de prótons e YZ é a parte aceitadora de prótons, ou seja, uma molécula ou fragmento rico em densidade eletrônica. Desta forma, é possível afirmar que as três partes da interação (X-H, H···Y e YZ) influenciam e são influenciadas entre si mostrando uma interdependência entre os átomos participantes (ARUNAN *et al*, 2011, DESIJARU, 2011).

Intensificada pelo pequeno raio atômico do hidrogênio, este tipo de interação é específico para moléculas que contém determinados tipos de átomos, ou seja, quando um átomo de hidrogênio interage com átomos pequeno e de elevada eletronegatividade, geralmente pertencentes ao primeiro período da Tabela Periódica (mais especificamente, N, O ou F), é atraído pelos pares de elétrons isolados de outro átomo de N, O ou F. De forma geral, quando acontece esse tipo de interação, o átomo de maior eletronegatividade atrai fortemente os elétrons da ligação, deixando o átomo de hidrogênio praticamente desprotegido, conferindo-lhe uma carga parcial positiva. Devido seu pequeno tamanho, este pode se aproximar de um dos pares isolados de

elétrons outro átomo de elevada eletronegatividade, de forma que essa atração acontece com força suficiente para configurar uma nova ligação - a ligação de hidrogênio. (DESIJARU, 2011; ATKINS; JONES, 2012)

As ligações de hidrogênio possuem um papel relevante na natureza uma vez que esta, mesmo não sendo tão forte como a maioria das ligações covalentes comuns, é responsável pela alteração de diversas propriedades físicas, químicas e biológicas em diversos compostos quando comparadas com os sistemas isolados. Pode-se citar como exemplo o ponto de ebulição da água que, sem esse tipo de interação, seria bem abaixo do que se conhece. Outro exemplo relevante da influência das ligações de hidrogênio é o desenvolvimento de compostos com atividade biológica, a estrutura das proteínas e também da dupla hélice do DNA que é mantida graças a esse tipo de interação entre as bases nitrogenadas (MOURA JÚNIOR, 2013; MACHADO, 2016; FOKOUE, 2020).

3.2 Teoria do Funcional da Densidade – DFT

A Teoria do Funcional da Densidade - DFT surgiu como uma forma alternativa de grande eficiência para o estudo de propriedades do estado fundamental em sistemas moleculares que anteriormente eram tratados pelos Métodos *ab initio*, Hartree-Fock. Em relação à metodologia *ab initio*, a DFT possui a vantagem do baixo custo computacional e da ocupação de menos espaço em memória, uma vez que os métodos *ab initio* são limitados quanto à dificuldade na realização de cálculos com grande precisão utilizando conjuntos de base grandes em sistemas contendo muitos átomos. Em comparação com os métodos semiempíricos, a DFT possui a vantagem de se relacionar com a solução exata do problema de muitos elétrons (MORGON e CUSTÓDIO, 1995; VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004; DUARTE; ROCHA, 2007; ARRUDA, 2009).

Enquanto outros métodos em química quântica utilizam uma função de onda multi eletrônica para a resolução da equação de Schrödinger, a DFT defende como ideia básica, que é possível se obter todas as informações de um sistema de N elétrons a partir da sua densidade eletrônica, ou seja, sem que haja a necessidade de realizar o cálculo da função de onda eletrônica do sistema ($\Psi(r)$). A densidade eletrônica - $\rho(r)$, por sua vez, descreve a distribuição de carga na molécula. Em termos de mecânica quântica, o produto $\Psi(r)\Psi^*(r)$ é interpretado como a Densidade de

Probabilidade de se encontrar um elétron em uma região particular (r) que seja descrito pela função de onda $\Psi(r)$. Nessa perspectiva, a densidade eletrônica pode ser descrita pela expressão: $\rho(r) = e\Psi(r)\Psi(r)$.

Considerando-se um sistema de N elétrons, tem-se a expressão:

$$\rho(r) = N\int \Psi^*(r, r2, r3, \dots, rN)\Psi(r, r2, r3, \dots, rN)\, dr, dr2, dr3, \dots, drN \quad (1)$$

onde a integral representa a densidade de probabilidade de se encontrar qualquer elétron na posição r independentemente da posição dos demais elétrons.

A densidade eletrônica demanda, por sua vez, um baixo custo computacional em comparação a outros métodos que consideram a correlação eletrônica. Nessa perspectiva, a DFT também apresenta resultados próximos aos obtidos experimentalmente, sendo por isso considerado como o método mais eficiente para cálculos de propriedades eletrônicas e estruturais do estado fundamental (MORGON e CUSTÓDIO, 1995; VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004; ARRUDA, 2009, PEDROZA, 2016).

3.3 Funcionais Híbridos

A elaboração de funcionais híbridos constitui uma área de grande interesse para os pesquisadores, considerando-se que, dentre todos os tipos de funcionais, os híbridos de troca e correlação são os mais utilizados no âmbito dos cálculos da química teórica. (VAZ, 2014; PEREIRA, 2016; MENDONÇA, 2019)

Através da resolução das equações de Kohn-Sham, é possível se encontrar o estado fundamental de um sistema a partir da minimização da energia de um funcional. Considerando-se que a forma analítica exata do potencial de troca e correlação é desconhecida, percebe-se a existência de dificuldade na determinação de E_{XC}. Na tentativa de solucionar esse impasse, surgiram os funcionais híbridos como uma forma de se obter o valor aproximado. (CHAI; HEAD-GORDON, 2008; SILVA FILHO, 2014; VAZ, 2014)

Formulado a partir dos termos exatos de troca de Hartree-Fock e do termo de troca e correlação de um funcional que pode ser obtido de forma empírica, o funcional híbrido, a partir dos estudos de Becker (Becke, 1993), passou a ser visto como uma vantajosa mesclagem entre os Métodos HF e DFT, conforme a equação:

$$E^{XC}_{Híbrido} = (1-\propto)\, E^{XC}_{DFT} + \propto E^{X}_{Hartree-Fock} \quad (2)$$

Partindo do pressuposto que energia de troca e correlação é um funcional da densidade eletrônica, é correto afirmar que esta inclui todos os termos não clássicos, como a correção eletrônica que, por sua vez, inclui o termo de troca e a diferença entre a energia cinética exata e a dos elétrons não interagentes. (SILVA FILHO, 2014; VAZ, 2014; PEREIRA, 2016; MENDONÇA, 2019)

Na busca por melhores resultados em relação às interações intermoleculares, foram acrescentados parâmetros correspondentes à correção de dispersão conforme a equação:

$$E_{DFT} = E_{KS-DFT} + E_{disp} \tag{3}$$

onde E_{KS-DFT} é a energia de Kohn-Sham auto consistente e E_{disp} é o termo de correção de dispersão. Os funcionais DFT não corrigidos por dispersão apresentam valores de qualidades muito variáveis para ligação de hidrogênio. (DILABIO, 2013; MENDONÇA, 2019)

As correções de dispersão tornam o funcional ωB97X-D significativamente superior para interações não ligadas, uma vez que o acréscimo desse parâmetro corrige uma clara limitação de seus predecessores. O funcional ωB97X-D mostra um desempenho visivelmente melhor em relação a outros funcionais corrigidos por dispersão empírica para interações não covalentes. (CHAI; HEAD-GORDON, 2008)

3.4 Funções de Base

As funções de base podem ser definidas como a combinação de funções atômicas que representam os orbitais moleculares. Para que um cálculo seja efetuado com sucesso, é essencial que seja escolhida a função de base adequada, uma vez que esta delimita o espaço ocupado pelos elétrons (SILVA FILHO, 2014; BATISTA, 2017).

Para a realização de cálculos teóricos, existem dois tipos de função de base. Essas funções de base são as do tipo STO (Orbitais do Tipo Slater) e as do tipo GTO (Orbitais do Tipo Gaussianos). O conjunto de funções de base STO, é centrada no núcleo atômico. Este tipo de função é representado pelo decaimento exponencial de *r* de acordo com a expressão:

$$\phi_{abc}^{STO}(x, y, z) = N\, x^a y^b z^c e^{-\zeta r} \tag{4}$$

onde N é a constante de normalização, x, y e z são as coordenadas e os expoentes a, b e c correspondem ao momento angular e r é a distância elétron-núcleo. As GTOs são muito utilizadas para cálculos que envolvem moléculas. Este tipo de função é representado pelo decaimento exponencial do quadrado da distância elétron-núcleo conforme a expressão:

$$\phi_{abc}^{GTO}(x,y,z) = N\, x^a y^b z^c e^{-\zeta r^2} \tag{5}$$

As duas bases apresentam uma diferença essencial em relação à dependência da distância elétron-núcleo onde na STO, representada através da expressão (4) se tem uma descrição correta da densidade eletrônica no núcleo exceto quando r = 0, o que torna indefinida a derivada segunda da função. Na GTO, representada através da expressão (5), quando r = 0, a derivada segunda é bem definida (SILVA FILHO, 2014; MACHADO, 2016; BATISTA, 2017).

Partindo do pressuposto que as STO são muito eficientes na representação dos orbitais moleculares e tem como foco o núcleo atômico, estas encontram obstáculos quando se deparam com cálculos de muitos centros, uma vez que são inadequadas para a resolução de um grande número de integrais. Nessa perspectiva, as funções tipo Slater foram substituídas pelas gaussianas, onde, para se desenvolver uma metodologia que unisse a representação da densidade de uma STO com o custo computacional de uma GTO, foi feita a aplicação de combinações lineares de orbitais GTO (uma só gaussiana seria insuficiente) com objetivo de reproduzir uma STO (TOLEDO, 2011; SILVA FILHO, 2014; BATISTA, 2017).

A nomenclatura dos conjuntos de base varia de acordo seu tamanho, ou seja, com o número de funções de base que os compõe para cada orbital atômico. Uma base que apresente apenas uma função para cada orbital é chamada de base mínima ou *split-valence* (SV). Uma base que possua duas funções para cada orbital é chamada de *double-zeta* (DZV). Quando são três funções, é chamada de *triple-zeta* (TZV), quando são quatro, *quadruple-zeta* (QZV). De forma geral, o ambiente molecular influencia pouco nas camadas internas, o que permite que se use um conjunto mínimo, mas, quando, nos sistemas estudados, a parte analisada se situa nas camadas de valência, ou seja, mais distantes do núcleo, a análise deve ser feita com dois ou mais conjuntos (TOLEDO, 2011; BATISTA, 2017).

Dentre as diversas classes de funções de base, para o desenvolvimento desse trabalho foi escolhida a Def2-TZVP, do conjunto de funções de bases Ahlrichs,

considerando-se que esta função tem erros médios e desvios padrão menores que a média das funções de base DFT. Outro aspecto importante é o fato de que, ao ser testado para moléculas que representaram quase todos os elementos – exceto os lantanídeos - esta função de base demonstrou resultados bastante precisos quantitativamente para quase todos os tipos de sistemas (exceto para compostos iônicos e compostos de gases raros). Este conjunto de base também é menor que seu predecessor, o Def2-TZVPP. (WEIGEND; AHLRICHS, 2005).

3.5 Modelo de Recobrimento de Ligações Químicas (OP)

De acordo com Moura Jr. e colaboradores (2020), o estudo das propriedades de recobrimento surgiu como uma forma de melhorar a teoria do campo ligante aplicada a compostos de lantanídeos a partir das propriedades de polarizabilidade de recobrimento e valência iônica específica (ISV) que, posteriormente, associadas às contribuições de dois centros foram expandidas e passaram a formar as chamadas Propriedades de Recobrimento de Ligações Químicas (OP – do inglês, Overlap Properties). Essas propriedades foram exploradas e aplicadas a sistemas diatômicos, pequenos sistemas moleculares, sistemas sólidos e sistemas contendo metais do bloco d da tabela periódica, de forma que se estabeleceu uma nova escala de covalência em termos de recobrimento cujos resultados concordam com a escala de Pauling, o que mostrou o grande potencial do modelo emergente.

No geral, as propriedades de recobrimento surgem como uma abordagem alternativa acerca dos métodos de análise de ligações químicas. Os Orbitais Moleculares Canônicos (CMOs) obtidos a partir dos mais diversos métodos de análise de ligações químicas tem, na grande maioria das vezes um caráter deslocalizado, o que dificultaria a aplicação do modelo de recobrimento graças à sua natureza localizada e levaria à inconsistências químicas e/ou problemas de convergência. Nessa perspectiva, o modelo de recobrimento propõe a análise dos LMOs obtidos após a combinação via operação unitária desses CMOs, considerando que permanecem inalteradas a densidade eletrônica e a energia total do sistema. Esse processo de localização dos orbitais moleculares permite a obtenção qualitativa e quantitativa das propriedades das ligações químicas, bem como análise desses dados obtidos a partir da decomposição das contribuições individuais de cada átomo. (MOURA Jr *et al*, 2020)

3.5.1 Polarizabilidade de Recobrimento (α_{OP})

A polarizabilidade é descrita como sendo a facilidade de deformação da densidade eletrônica sob efeito da aplicação de um campo elétrico, forçando ao sistema a formação de um dipolo induzido. Em um sistema com alta polarizabilidade, o núcleo exerce pouca influência sobre suas nuvens eletrônicas. Nesse contexto, surge a polarizabilidade de recobrimento como uma parcela de contribuição para a polarizabilidade molecular (podendo inclusive assumir valores negativos). Nessa perspectiva, o conceito de polarizabilidade de recobrimento foi introduzido como uma forma de compreender o conceito de covalência, uma vez que a análise quantitativa dessa propriedade permite uma avaliação eficiente da natureza da ligação química. Em outras palavras, a polarizabilidade de recobrimento pode ser considerada um parâmetro bastante eficaz na descrição do grau de covalência de uma ligação química uma vez que, valores elevados de α_{OP} são indicativos de ligações químicas mais covalentes. Em contrapartida, valores baixos de α_{OP} indicam ligações químicas menos covalentes (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004; ATKINS; JONES, 2012; MOURA JÚNIOR, 2013; SANTOS JÚNIOR, 2019; MOURA JR *et al*, 2020; SILVA, 2021).

3.5.2 Densidade Eletrônica de Recobrimento (ρ_{OP})

A densidade eletrônica de recobrimento corresponde à disposição dos elétrons na região do recobrimento. Se trata de uma propriedade determinante para o cálculo das propriedades de uma ligação química e, por ser uma seção da densidade total, é obtida através da partição, ou seja, da separação de uma fração da densidade eletrônica de um LMO associado a uma ligação química específica, sendo possível discriminar as contribuições tanto de cada átomo participante da referida ligação de forma individual como dos demais átomos da molécula (MOURA JÚNIOR, 2013; SANTOS JÚNIOR, 2019; MOURA JR *et al*, 2020; SANTOS; SILVA, 2021).

3.5.3 Repulsão Intra-Recobrimento (J_{OP}^{intra})

Segundo Moura Júnior (2013), a repulsão intra-recobrimento pode ser interpretada como uma propriedade que, dependendo da análise feita, é possível estimar o grau de compactação da densidade eletrônica compartilhada (se está mais compactada ou mais espalhada), bem como a quantidade de carga na região de

recobrimento. A repulsão intra-recobrimento descreve a energia potencial de auto repulsão, ou seja, calcula a repulsão entre os próprios elétrons dispostos na região de recobrimento. Nessa perspectiva, é possível concluir que valores altos para J_{OP}^{intra} podem estar associados a recobrimentos mais compactos ou a valores menores de polarizabilidade (SANTOS JÚNIOR, 2019; MOURA JR *et al*, 2020; SANTOS JÚNIOR, 2021; SILVA, 2021).

3.6 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM)

Proposto no início da década de 1990 por Richard Bader, o método QTAIM faz análise da topologia da densidade eletrônica com a finalidade de obter informações determinantes na caracterização de ligações químicas. Nessa perspectiva, a topologia de ρ(r) (onde r é um ponto no espaço de densidade ρ), é descrita por uma série de pontos críticos (CP's), definidos como pontos no espaço onde o valor para a primeira derivada da densidade eletrônica, ou seja, o gradiente da densidade eletrônica é nulo ($\nabla\rho(r) = 0$). (SANTOS JUNIOR, 2021; SILVA, 2021)

Através do cálculo da derivada segunda da densidade eletrônica, ou seja, do laplaciano da densidade eletrônica ($\nabla\rho^2(r)$) é que é feita a caracterização dos CP's. Através de $\nabla\rho^2(r)$ é possível associar o CP à região do sistema a ser analisada bem como localizá-lo, de forma que, sistemas em que a análise é feita a partir de ligações químicas exploram os pontos críticos de ligação (BCP – do inglês, bond critical point), que, por sua vez, se estabelece na região entre dois núcleos conectados por uma ligação química conforme mostrado na figura 01 (TOLEDO, 2011; SANTOS JÚNIOR, 2021).

Figura 01 – Representação dos BCP's (em laranja) do dímero de água

Fonte: Elaborada pelo autor, 2023.

A partir dos BCP's é que se consegue calcular as propriedades que descrevem (descritores) a referida ligação. De acordo com Bader (1994) apud Santos Júnior (2021), a densidade eletrônica no pontocrítico (ρ_{BCP}) é o descritor mais importante por estar relacionado com a altura do ponto de sela e por descrever o compartilhamento da densidade eletrônica na região interatômica.

O laplaciano da densidade no ponto crítico ($\nabla\rho^2_{BCP}$) está relacionado com a curvatura do ponto de sela e, através de seu sinal, ajuda a caracterizar através da região em que se concentra a densidade eletrônica, a natureza da ligação química, ou seja, $\nabla\rho^2_{BCP} > 0$ indica uma curvatura aguda no ponto de sela, ou seja, a densidade eletrônica se concentra nas regiões próximas dos núcleos apontando uma maior contribuição da energia cinética, o que caracteriza uma interação de camada fechada (ligações iônicas ou ligações de hidrogênio). Se $\nabla\rho^2_{BCP} < 0$, a curvatura no ponto de sela é mais sutil de forma que a densidade eletrônica se concentra na região do BCP, o que é associado à uma maior contribuição da energia potencial, o que é característico de interações compartilhadas (ligações covalentes) (TOLEDO, 2011; SILVA, 2015; OLIVEIRA, 2015; PEREIRA, 2016, SANTOS JÚNIOR, 2021).

De acordo com Cremer e Kraka (1984a e 1984b), a densidade de energia no ponto crítico (H_{BCP}) é considerado o principal critério na caracterização da natureza de uma ligação química. Seu valor é obtido a partir da soma entre as densidades de energia cinética (G_{BCP}) e densidade de energia potencial (V_{BCP}). Nessa perspectiva, $H_{BCP} > 0$ apontam indicam interações de natureza eletrostática e $H_{BCP} < 0$ indicam interações covalentes, de forma que há um acúmulo de carga no BCP (MATTA; BOYD, 2007; GRABOWSKI, 2011; BATISTA, 2017; SANTOS JÚNIOR, 2021).

3.6.1 Ligações de Hidrogênio e QTAIM

As ligações de hidrogênio podem ser classificadas como fracas, médias ou fortes com base na sua energia de ligação. Com base nisso, considerando-se que análise topológica QTAIM é uma das formas de maior credibilidade na caracterização teórica das ligações de hidrogênio, estudos posteriores propuseram uma definição baseada na topologia de densidade eletrônica ao invés de somente usar a energia de ligação. Restringindo aos dados topológicos, ligações de hidrogênio fracas apresentam valores positivos para a densidade de energia e o laplaciano da densidade no ponto crítico. Interações médias, apresentam $\nabla^2\rho_{BCP}>0$ e $H_{BCP}<0$,

enquanto para interações consideradas fortes, $\nabla^2\rho_{BCP}$ e H_{BCP} apresentam valores negativos (ROZAS; ALKORTA; ELGUERI, 2000; GRABOWSKI, 2011; OLIVEIRA, 2015; SILVA, 2020).

Nessa perspectiva, muito embora valores negativos de $\nabla^2\rho_{BCP}$ apontem ligações covalentes, de acordo com Cremer e Kraka (1984a, 1984b), esse parâmetro sozinho não é suficientemente para caracterizar esse tipo de interação, sendo necessário nessa determinação associá-los à valores negativos de H_{BCP}. Essa necessidade de associação de valores está relacionada com o fato de H_{BCP} determinar se a densidade eletrônica possui efeito estabilizante (baixa energia) ou desestabilizante (alta energia) e se, no BCP predomina a energia cinética ou potencial. Logo, considerando-se que a densidade de energia potencial sempre assume valores negativos em qualquer ponto do espaço, valores negativos indicam predomínio da energia potencial sobre a energia cinética. Partindo do pressuposto que as interações de hidrogênio possuem caráter parcialmente eletrostático e parcialmente covalente, o valor do grau de covalência pode ser associado diretamente à intensidade da interação (MATTA; BOYD, 2007; GRABOWSKI, 2011; BATISTA, 2017; SILVA, 2020).

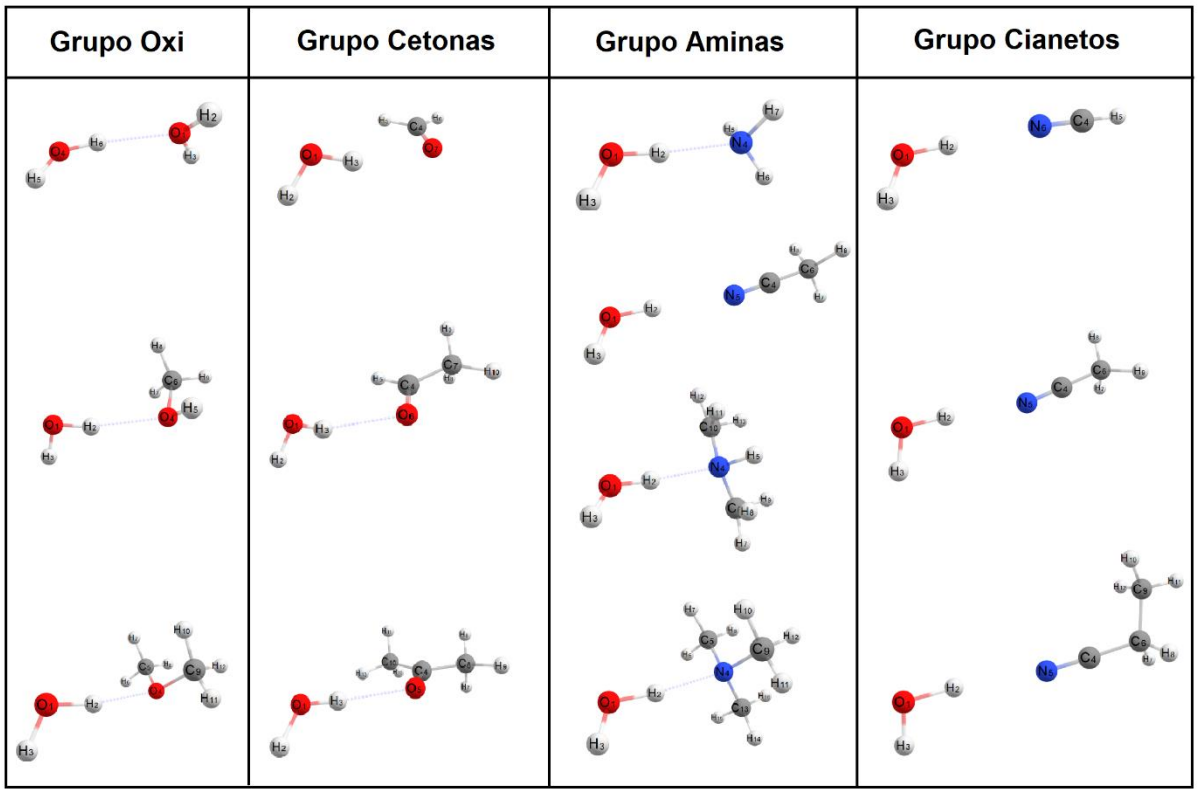
4 METODOLOGIA

4.1 Sistemas de Interesse

O grupo de interesse do presente trabalho, além do monômero da água, é composto por 13 sistemas divididos em quatro grupos distintos. Em geral, os sistemas são constituídos por heterodímeros formados por uma molécula de água interagindo com uma outra molécula cujo átomo central está ligado unicamente a hidrogênios e pelos heterodímeros formados a partir da interação entre a molécula de água e as moléculas originadas a partir da substituição gradativa desses hidrogênios por grupos metila. Com base nisso, o grupo Oxi é composto pelo dímero da água $H_2O\cdots H_2O$ e os heterodímeros de metanol com água $CH_3HO\cdots H_2O$ e dimetil éter com água $(CH_3)_2O\cdots H_2O$. O grupo Cetonas é composto pelos heterodímeros de metanal com água $H_2CO\cdots H_2O$, etanal com água $CH_3HCO\cdots H_2O$ e propanona com água $(CH_3)_2CO\cdots H_2O$. O grupo denominado Aminas é composto pelos heterodímeros de amônia com água $NH_3\cdots H_2O$ e as sucessivas substituições dos hidrogênios da amônia por grupos metila, resultando nos heterodímeros de metilamina $(CH_3)NH_2\cdots H_2O$, dimetilamina $(CH_3)_2NH\cdots H_2O$ e trimetilamina $(CH_3)_3N\cdots H_2O$. O quatro grupo, intitulado Cianetos é composto pelos heterodímeros de cianeto de hidrogênio e água $HCN\cdots H_2O$, cianeto de metila e água $CH_3CN\cdots H_2O$, cianeto de etila com água $CH_3CH_2CN\cdots H_2O$. Para todos os sistemas nas condições descritas, a água se comporta como ácido de Brönsted, considerando devido sua tendência a ser doadora de prótons e a outra porção de cada heterodímero se comporta como base de Brönsted por ser aceptora de prótons (nesses casos, também poderá ser usada a definição de ácido e base de Lewis, uma vez que o hidrogênio da molécula de água participa da interação atraído pela densidade eletrônica da porção onde ocorre as substituições de H por CH_3).

A seguir, a Figura 02 mostra os sistemas de interesse deste trabalho separados em seus respectivos grupos.

Figura 02 - Heterodímeros estudados classificados por grupos



Fonte: Elaborada pelo autor, 2023.

4.2 Procedimento Computacional

Foi utilizado o pacote Gaussview 4.2.1 (DENNINGTON; KEITH; MILLAM, 2016) para o desenho das estruturas analisadas, bem como para a geração dos inputs a partir dos quais foram submetidos no Gaussian 09 (FRISCH *et al*, 2009) os cálculos de otimização de geometria e frequência, sob a formalidade da DFT, utilizando o funcional ωB97X-D (CHAI; HEAD-GORDON, 2008) aproveitando-se de sua eficiência para interações não covalentes e de longo alcance graças à correção de dispersão e a função de base Def2-TZVP (WEIGEND; AHLRICHS, 2005) considerando também o sucesso dessa combinação na determinação de estruturas como descrito em Machado (2016). Em seguida, a partir das coordenadas obtidas através do processo de otimização, sendo estas validadas pelos modos vibracionais obtidos, foi possível se chegar à uma estrutura molecular de menor energia e, consequentemente, maior estabilidade (estado mínimo global de energia), bem como determinar os comprimentos de ligação. A partir da obtenção desses dados, os sistemas foram submetidos aos cálculos de aplicação de campos também utilizando o Gaussian 09,

onde a ação de um campo elétrico possibilitou a obtenção de CMOs perturbados e não perturbados.

Após o procedimento da aplicação de campos, foram efetuados os cálculos de localização de orbitais moleculares, usando o software Multiwfn (LU; CHEN, 2012). Em seguida, utilizou-se o software ChemBOS (disponível em http://www.chembos.website/) para o cálculo das propriedades de recobrimento nas interações entre os dímeros nos sistemas analisados. Em seguida, os dados retirados foram submetidos ao cálculo no software Multiwfn para obtenção dos LMOs através do método Pipek-Mezey (PIPEK; MEZEY, 1989). Após essa etapa, através do software ChemBOS, foi possível determinar, mediante dados obtidos na etapa anterior, as propriedades: polarizabilidade de recobrimento (α_{OP}), a densidade eletrônica (ρ_{OP}) e repulsão intra-recobrimento (J_{OP}^{intra}) para as interações nos sistemas estudados.

Para posterior comparação dos resultados obtidos através do software ChemBOS, foram realizados os cálculos para obtenção dos descritores QTAIM utilizando o software Multiwfn 3.8, afim de obter para os pontos críticos envolvidos nas ligações estudadas, os valores da densidade de energia, laplaciano de densidade e densidade eletrônica. O esquema apresentado na Figura 03 descreve os passos citados nesse tópico.

Figura 03 – Diagrama simplificado do processo metodológico seguido neste trabalho.

Fonte: SANTOS JÚNIOR, 2019 (adaptada).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seção dos resultados e discussão está dividida em 2 partes principais de forma que inicialmente sejam apresentadas as tendências gerais independentes dos métodos de análise de ligações químicas aplicados. A seguir, em tópicos específicos são apresentadas as discussões acerca das tendências gerais nos descritores QTAIM e nas propriedades de recobrimento para os sistemas abordados. Por fim, este tópico se divide em subtópicos onde são discutidos os comportamentos específicos de cada grupo.

Neste trabalho, utilizando o nível de teoria ωB97X-D/Def2-TZVP, foram feitos os cálculos referentes à aplicação do Modelo de Recobrimento através do software *ChemBOS* e à aplicação do Modelo QTAIM através do software *Multiwfn* para as ligações químicas nos sistemas estudados. De acordo com os dados apresentados na Tabela 01 em consonância com o que afirma Moura Júnior (2013) e SILVA (2021), o processo de dimerização provoca alterações sistemáticas nas propriedades do monômero. Essas alterações podem ser observadas para os diferentes sistemas em relação tanto à espécie isolada como aos demais do mesmo grupo, nos quais o ambiente químico experimentado pelas ligações varia de acordo com a capacidade de carga dos grupos substituintes.

Tabela 01 – Propriedades OP e QTAIM das ligações químicas analisadas de cada sistema. Comprimento de ligação (R em Å), polarizabilidade de recobrimento (α_{OP} em Å^3), densidade eletrônica de recobrimento (ρ_{OP} em *e*), repulsão intra-recobrimento (J_{OP}^{intra} em eV), densidade de energia no ponto crítico (H_{BCP} em E_h/a_0^3), laplaciano da densidade ($\nabla^2\rho_{BCP}$ em e/a_0^5), densidade eletrônica no ponto crítico (ρ_{BCP} em e/a_0^3), onde e é a carga do elétron e $a_0 \approx 0{,}529$ Å é o raio de Bohr. O-H (P), O-H (D) e H···O são as ligações ilustradas na Figura 04.

(continua)

				Propriedades de Recobrimento			Descritores QTAIM		
Sistemas	**Ligação**		***R***	α_{OP}	ρ_{OP}	J_{OP}^{intra}	H_{BCP}	$\nabla^2\rho_{BCP}$	ρ_{BCP}
H_2O	O-H (P)	(O_1 - H_1)	0,960	0,072	0,712	11,037	-0,687	-2,463	0,363
	O-H (D)	(O_1 - H_2)	0,960	0,074	0,713	11,108	-0,687	-2,463	0,363
H_2O···H_2O	O-H (P)	(O_2 - H_3)	0,957	0,121	0,724	11,349	-0,694	-2,476	0,367
	O-H (D)	(O_2 - H_4)	0,966	-0,095	0,718	11,273	-0,677	-2,432	0,354
	H···O	(O_2 - H_4)	1,939	-0,093	0,023	0,007	0,001	0,089	0,025
CH_3HO···H_2O	O-H (P)	(O_1 - H_2)	0,957	0,182	0,715	11,134	-0,694	-2,476	0,367
	O-H (D)	(O_1 - H_1)	0,968	-0,125	0,717	11,209	-0,674	-2,419	0,352
	H···O	(O_2 - H_1)	1,906	0,001	0,043	0,027	0,001	0,095	0,027
$(CH_3)_2O$···H_2O	O-H (P)	(O_1 - H_2)	0,957	0,263	0,712	11,036	-0,694	-2,477	0,367
	O-H (D)	(O_1 - H_1)	0,968	-0,146	0,725	11,409	-0,673	-2,412	0,352
	H···O	(O_2 - H_1)	1,889	0,020	0,052	0,040	0,000	0,098	0,029

Tabela 01 – Propriedades OP e QTAIM das ligações químicas analisadas de cada sistema. Comprimento de ligação (R em Å), polarizabilidade de recobrimento (α_{OP} em Å^3), densidade eletrônica de recobrimento (ρ_{OP} em *e*), repulsão intra-recobrimento (J_{OP}^{intra} em eV), densidade de energia no ponto crítico (H_{BCP} em E_h/a_0^3), laplaciano da densidade ($\nabla^2\rho_{BCP}$ em e/a_0^5), densidade eletrônica no ponto crítico (ρ_{BCP} em e/a_0^3), onde e é a carga do elétron e $a_0 \approx 0{,}529$ Å é o raio de Bohr. O-H (P), O-H (D) e H···O são as ligações ilustradas na Figura 04.

(conclusão)

				Propriedades de Recobrimento			Descritores QTAIM		
Sistemas	**Ligação**		***R***	α_{OP}	ρ_{OP}	J_{OP}^{intra}	H_{BCP}	$\nabla^2\rho_{BCP}$	ρ_{BCP}
H_2CO···H_2O	O-H (P)	(O_1 - H_1)	0,957	0,195	0,709	10,982	-0,696	-2,487	0,367
	O-H (D)	(O_1 - H_2)	0,966	-0,051	0,717	11,190	-0,679	-2,439	0,355
	H···O	(O_2 - H_2)	2,001	-0,007	0,024	0,009	0,002	0,085	0,022
CH_3HCO···H_2O	O-H (P)	(O_1 - H_1)	0,957	0,253	0,707	10,877	-0,695	-2,482	0,367
	O-H (D)	(O_1 - H_2)	0,967	-0,097	0,717	11,158	-0,675	-2,423	0,353
	H···O	(O_2 - H_2)	1,953	0,027	0,028	0,012	0,001	0,091	0,025
$(CH_3)_2CO$···H_2O	O-H (P)	(O_1 - H_1)	0,957	0,285	0,711	11,028	-0,694	-2,479	0,367
	O-H (D)	(O_1 - H_2)	0,969	-0,180	0,715	11,136	-0,671	-2,413	0,351
	H···O	(O_2 - H_2)	1,914	0,042	0,034	0,017	0,001	0,093	0,027
NH_3···H_2O	O-H (P)	(O_1 - H_2)	0,957	0,121	0,727	11,410	-0,693	-2,466	0,368
	O-H (D)	(O_1 - H_1)	0,972	-0,131	0,722	11,360	-0,661	-2,368	0,347
	H···N	(N_1 - H_1)	1,971	-0,177	0,044	0,031	-0,001	0,076	0,028
$(CH_3)NH_2$···H_2O	O-H (P)	(O_1 - H_2)	0,957	0,193	0,713	11,016	-0,693	-2,465	0,368
	O-H (D)	(O_1 - H_1)	0,975	-0,155	0,723	11,291	-0,653	-2,335	0,343
	H···N	(N_1 - H_1)	1,929	0,181	0,091	0,121	-0,002	0,080	0,032
$(CH_3)_2NH_2$···H_2O	O-H (P)	(O_1 - H_2)	0,957	0,244	0,708	10,881	-0,693	-2,467	0,368
	O-H (D)	(O_1 - H_1)	0,976	-0,153	0,727	11,332	-0,649	-2,316	0,342
	H···N	(N_1 - H_1)	1,906	0,356	0,135	0,259	-0,003	0,083	0,034
$(CH_3)_3NH_2$···H_2O	O-H (P)	(O_1 - H_2)	0,957	0,259	0,722	11,317	-0,692	-2,464	0,368
	O-H (D)	(O_1 - H_1)	0,977	-0,282	0,720	11,217	-0,647	-2,306	0,341
	H···N	(N_1 - H_1)	1,900	0,408	0,179	0,499	-0,003	0,082	0,035
HCN···H_2O	O-H (P)	(O_1 - H_2)	0,957	0,093	0,734	11,657	-0,694	-2,477	0,367
	O-H (D)	(O_1 - H_1)	0,963	-0,187	0,706	10,952	-0,688	-2,475	0,359
	H···N	(N_1 - H_1)	2,138	0,022	0,035	0,017	0,003	0,060	0,016
CH_3CN···H_2O	O-H (P)	(O_1 - H_2)	0,957	0,114	0,735	11,683	-0,694	-2,473	0,368
	O-H (D)	(O_1 - H_1)	0,964	-0,351	0,699	10,864	-0,684	-2,463	0,357
	H···N	(N_1 - H_1)	2,082	0,166	0,042	0,025	0,002	0,067	0,019
CH_3CH_2CN···H_2O	O-H (P)	(O_1 - H_2)	0,957	0,120	0,738	11,738	-0,693	-2,473	0,368
	O-H (D)	(O_1 - H_1)	0,964	-0,446	0,697	10,821	-0,684	-2,462	0,357
	H···N	(N_1 - H_1)	2,079	0,257	0,043	0,025	0,002	0,067	0,019

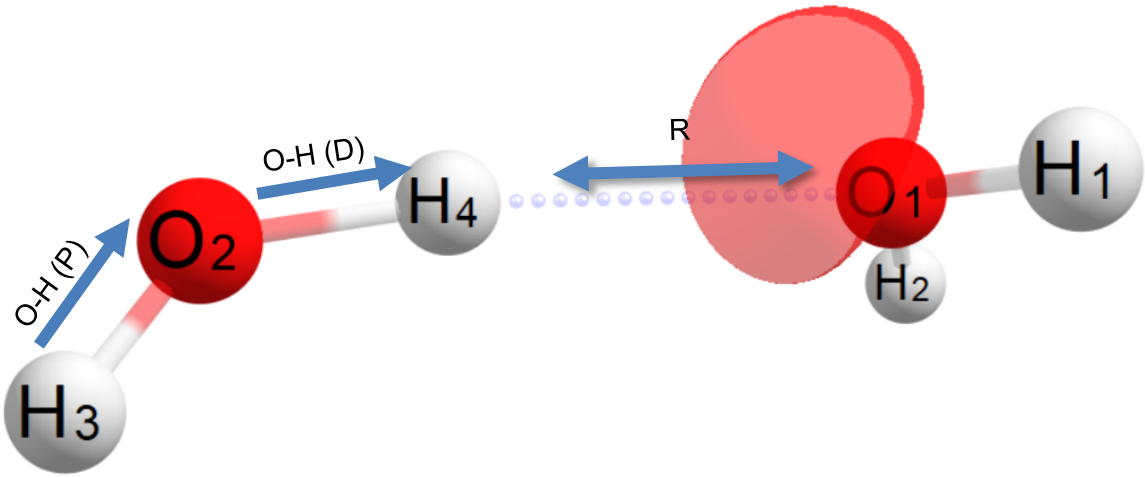
Fonte Elaborada pelo autor, 2023.

Observa-se na Tabela 01 que para cada grupo, na medida em que ocorrem as substituições de hidrogênio por metila, há um aumento gradativo na força da interação e, conforme Arunan *et al.* (2011), consequentemente a distância da ligação de hidrogênio tende a diminuir. Essa diminuição está associada ao aumento da carga positiva no hidrogênio da ligação O-H (D) atraído pelo aumento da carga negativa no

átomo central da porção aceitadora de prótons dos heterodímeros. Esse aumento na carga negativa é um indicativo do efeito indutivo doador de elétrons característico dos radicais alquila, grupo ao qual pertence o substituinte metila.

O aumento da carga negativa na porção aceptora de prótons é provocado pelo aumento da densidade eletrônica no átomo central, que por sua vez, possui uma elevada eletronegatividade. A diminuição no comprimento da ligação de hidrogênio provoca o alongamento da ligação O-H (D) na molécula da água doadora de prótons (ARUNAN *et al*, 2011). Esse alongamento em O-H (D), consequentemente, provoca o encurtamento da ligação O-H (P). Esse comportamento foi observado para todos os sistemas estudados e pode ser explicado a partir do grau de exposição da referida ligação. Em outras palavras, para os sistemas de interesse deste trabalho, quanto mais exposta à influência da base de Lewis a ligação O-H (D) da molécula de água estiver, mais alongada no sentido dessa densidade eletrônica esta será. Em contrapartida, quanto menos exposta estiver (conforme ocorre com O-H (P)), mais contraída será a referida ligação. Observa-se nesse contexto, um fenômeno conhecido como efeito push-pull (TAO; ZOU; KRAKA, 2017), em que a água doadora de prótons apresenta a distância de ligação O-H passiva diminuída em consequência do aumento da distância da ligação O-H doadora de prótons, conforme ilustrado na figura 04.

Figura 04 – Ilustração do efeito de Push-Pull na molécula de água doadora de prótons.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2023.

Na Figura 04 é possível visualizar a variação dos comprimentos de ligação de O-H (P) e O-H (D) na medida em que os átomos de hidrogênio H_1 e H_2 da molécula

receptora de prótons são substituídos pelos grupos metila aumentando a densidade eletrônica em torno do oxigênio O_1 e, consequentemente, na região entre os átomos envolvidos na interação (O_1 e H_4). Nessa perspectiva, de acordo com a substituição gradual de -H por CH_3, se observa a contração de O-H (P) em detrimento do alongamento de O-H (D).

5.1 Relações entre Propriedades de Recobrimento (OP) e Descritores QTAIM

Este tópico apresenta a discussão acerca do comportamento das ligações químicas analisadas a partir das condições propostas para cada grupo no que diz respeito aos descritores QTAIM e às propriedades de recobrimento.

Como afirma Grabowski (2011), os valores da densidade de energia no ponto críticzo constituem um fator determinante na classificação de uma ligação química sobretudo quando associado ao valor do laplaciano da densidade no ponto crítico de forma que, em sistemas onde ambos apresentam valores negativos, a interação é mais forte e o grau de covalência é elevado. Outro fator determinante constante na literatura diz respeito à diminuição da densidade eletrônica no ponto crítico durante a formação da ligação de hidrogênio.

Sobre às propriedades de recobrimento, de acordo com Moura Júnior (2013, 2020), a polarizabilidade de recobrimento é um descritor confiável na caracterização da natureza química de uma ligação, uma vez que o α_{OP} e a covalência estão intimamente relacionados de forma que essa propriedade, bem como essa relação podem ser consideradas como um importante parâmetro na análise do comportamento das ligações químicas.

As ligações de hidrogênio, como afirma Moura Júnior (2013), são conhecidas por apresentarem baixo grau de covalência. Com base nisso, os dados da Tabela 01 apontam para este tipo de ligação, um aumento gradativo de ρ_{OP} e J_{OP}^{intra} em cada grupo na medida em que ocorrem as substituições dos hidrogênios pelos grupos metila. Nesse contexto, espera-se que um aumento na carga negativa da porção receptora de prótons (graças ao efeito indutivo doador de elétrons dos radicais alquila), represente também um aumento na disponibilidade de carga para compartilhamento entre os átomos da referida ligação, muito embora essa não seja uma relação direta, considerando que é possível uma ligação com alta polarizabilidade pode apresentar baixo compartilhamento de elétrons. Com isso, de acordo com

Arunan *et al* (2011), é possível afirmar, baseado na correlação entre o comprimento de ligação e as propriedades estudadas, que substituintes mais doadores de carga levam à formação de ligações de hidrogênio com graus de covalência mais elevados.

Outro comportamento previsto e confirmado na maioria dos sistemas é a relação proporcional entre a densidade de recobrimento e a repulsão intra-recobrimento e relação inversamente proporcional destas com a polarizabilidade de recobrimento, uma vez que Moura Júnior (2013) afirma que uma densidade de recobrimento mais dura deve apresentar baixos valores de polarizabilidade e altos valores de repulsão intra-recobrimento.

Esse comportamento se restringe às ligações classificadas como covalentes, uma vez que, para as ligações do tipo O···H, se observa uma tendência diferente. Nos casos específicos desse tipo de interação para todos os grupos se estabelece uma relação onde as propriedades de recobrimento se comportam de forma diretamente proporcional.

No que diz respeito à relação entre os dois modelos, Mendonça (2019) evidencia uma relação de proporcionalidade entre ρ_{BCP} e ρ_{OP}. Neste mesmo trabalho foi evidenciada uma relação inversamente proporcional entre α_{OP} e $\nabla^2\rho_{BCP}$, o que se confirma para as ligações O-H (P) e O-H (D) de todos os sistemas, uma vez que são ligações covalentes. A esta relação, acrescenta-se a informação de que, no caso da ligação O···H, por ser uma interação de baixa covalência, como define Grabowski (2011), o laplaciano assume valores positivos, tornando α_{OP} e $\nabla^2\rho_{BCP}$ proporcionais exclusivamente neste tipo de interação.

5.1.1 Grupo Oxi

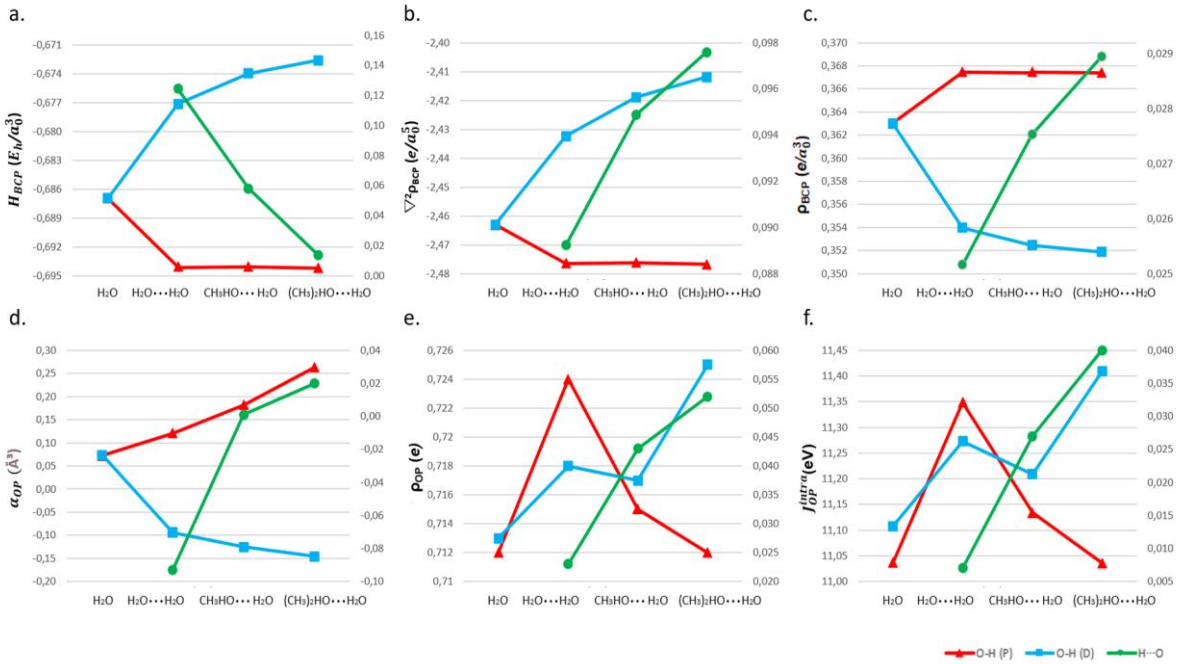
O grupo Oxi, representado pelos sistemas $H_2O\cdots H_2O$, $CH_3HO\cdots H_2O$, $(CH_3)_2O\cdots H_2O$, apresenta para os descritores QTAIM (Figura 05a, 05b e 05c), resultados consonantes com já disponíveis na literatura. As tendências esperadas para esse grupo foram observadas, como por exemplo, a diminuição dos valores para a densidade de energia e o laplaciano da densidade nos pontos críticos correspondentes à ligação O-H (P) no processo de dimerização, o que configura uma estabilização da densidade eletrônica e indica o fortalecimento da ligação covalente, muito embora, as substituições, para essa ligação, não resultem em variações significativas. Na região da ligação O-H (D), os resultados apontam o crescimento de

H_{BCP} e $\nabla^2\rho_{BCP}$, o que, associado à diminuição de ρ_{BCP}, aponta a diminuição do caráter covalente. A diminuição da densidade eletrônica em O-H (D) durante formação do heterodímero aponta para a desestabilização da carga na região do BCP a partir de quando o H da referida ligação passa a ser atraído pela parte aceptora de prótons, confirmando uma tendência mostrada em estudos anteriores e influenciando, inclusive no aumento de ρ_{BCP} em O-H (P).

Em relação à ligação O···H, a diminuição na densidade de energia e o aumento na densidade eletrônica no ponto crítico confirma o aumento do caráter covalente, muito embora o aumento no laplaciano da densidade mostre que, mesmo com a crescente covalência, a ligação de hidrogênio ainda é considerada média.

No que diz respeito às propriedades de recobrimento (Figura 05d, 05e e 05f), os resultados apontam, conforme previsto, a relação de proporcionalidade mencionada para as ligações O-H (P) e O-H (D), diferindo apenas para O···H onde as três propriedades se comportam de forma proporcional entre si.

Figura 05 – Valores para as propriedades de recobrimento e QTAIM das ligações O-H (P), O-H de prótons (D) e das ligações O···H respectivamente dos sistemas do Grupo Oxi, onde: a. Densidade de energia no ponto crítico, b. Laplaciano de densidade no ponto crítico, c. Densidade eletrônica no ponto crítico, d. polarizabilidade de recobrimento, e. densidade de recobrimento e f. repulsão intra-recobrimento.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2023.

Para a ligação O-H (P), se observa um aumento gradativo nos valores de α_{OP}, o que, conforme mostra Moura Júnior (2013), configura um aumento no grau de

covalência. Para a ligação O-H (D), o decréscimo de α_{OP} indica a diminuição do grau de o que é confirmado pelo comportamento de H_{BCP} e $\nabla^2\rho_{BCP}$, os principais descritores de natureza de ligação entre os descritores QTAIM.

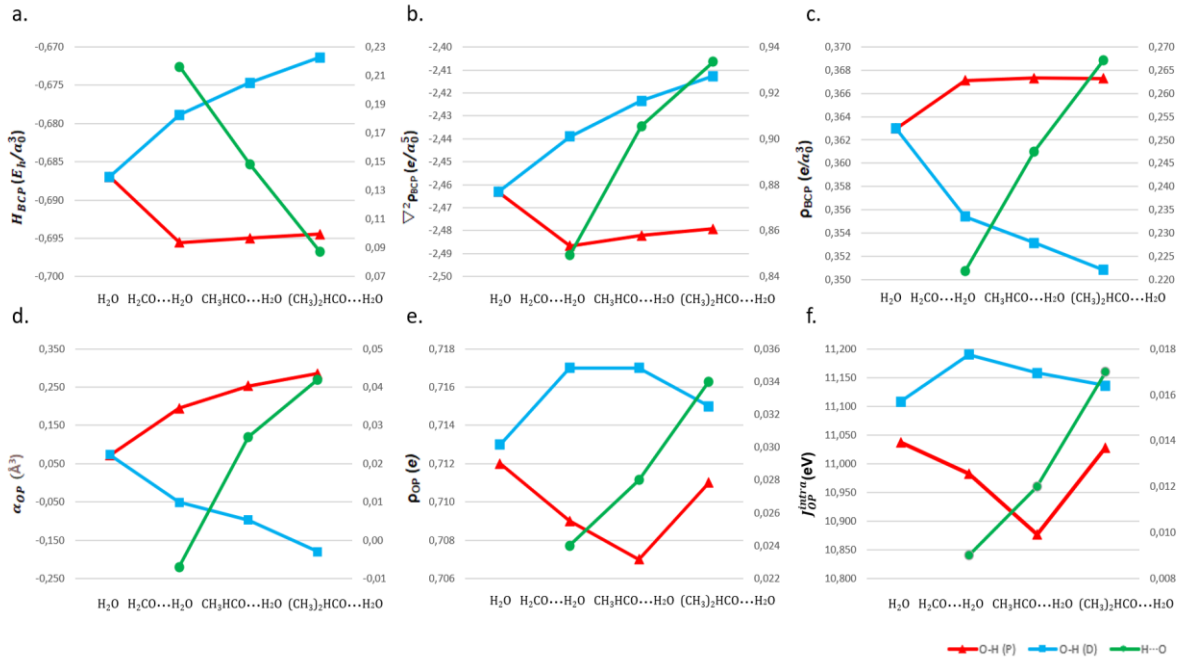
A ligação O···H no grupo oxi possui um α_{OP} crescente, indicando um aumento no grau de covalência, o que está em consonância com os resultados de QTAIM, onde H_{BCP} diminui e $\nabla^2\rho_{BCP}$ aumenta, reforçando o seu caráter parcialmente covalente (ligação covalente média). Neste caso específico, foi observado que as propriedades de recobrimento, apesar do comportamento de α_{OP} ser suficiente para caracterizar a ligação de hidrogênio, crescem proporcionalmente diferentemente do que se esperava em relação à proporcionalidade entre si. Nessa perspectiva, uma possível explicação para esse fenômeno de certa forma, atípico pode estar associado ao aumento na carga negativa da porção receptora de prótons de cada sistema e/ou ao encurtamento da distância de ligação entre O···H.

5.1.2 Grupo Cetonas

O grupo das Cetonas, representada pelos heterodímeros $H_2CO\cdots H_2O$, $CH_3HCO\cdots H_2O$ e $(CH_3)_2CO\cdots H_2O$, tem em seus descritores QTAIM (Figura 06a, 06b e 06c) tendências que apontam para o aumento do caráter covalente na ligação O-H (P), uma vez que, logo após o processo de dimerização houve uma diminuição nos valores da densidade de energia e do laplaciano da densidade e um aumento nos valores da densidade eletrônica no BCP, o que significa o aumento na carga negativa e sua estabilização nas regiões em torno do BCP. No que diz respeito à ligação O-H (D), a diminuição no caráter covalente é justificada peça diminuição nos valores de H_{BCP} e $\nabla^2\rho_{BCP}$ associada ao aumento de ρ_{BCP}, significando uma concentração de carga em regiões mais próximas dos núcleos dos átomos envolvidos na ligação. Para a ligação O···H, se observa o aumento do caráter covalente apontado a partir da diminuição de H_{BCP} e do aumento de $\nabla^2\rho_{BCP}$ (indicativo deste tipo de interação) e do aumento de ρ_{BCP}, uma vez que as substituições proporcionam a estabilização da carga negativa em torno do BCP.

As propriedades de recobrimento (Figura 06d, 06e e 06f) demonstram a relação de proporcionalidade mencionada na seção 5.1 deste trabalho para as ligações O-H (P) e O-H (D), modificando apenas para O···H, onde a polarizabilidade de recobrimento passa também a ser diretamente proporcional às demais propriedades.

Figura 06 – Valores para as propriedades de recobrimento e QTAIM das ligações O-H (P), O-H de prótons (D) e das ligações O···H respectivamente dos sistemas do Grupo Cetonas, onde: a. Densidade de energia no ponto crítico, b. Laplaciano de densidade no ponto crítico, c. Densidade eletrônica no ponto crítico, d. polarizabilidade de recobrimento, e. densidade de recobrimento e f. repulsão intra-recobrimento.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2023.

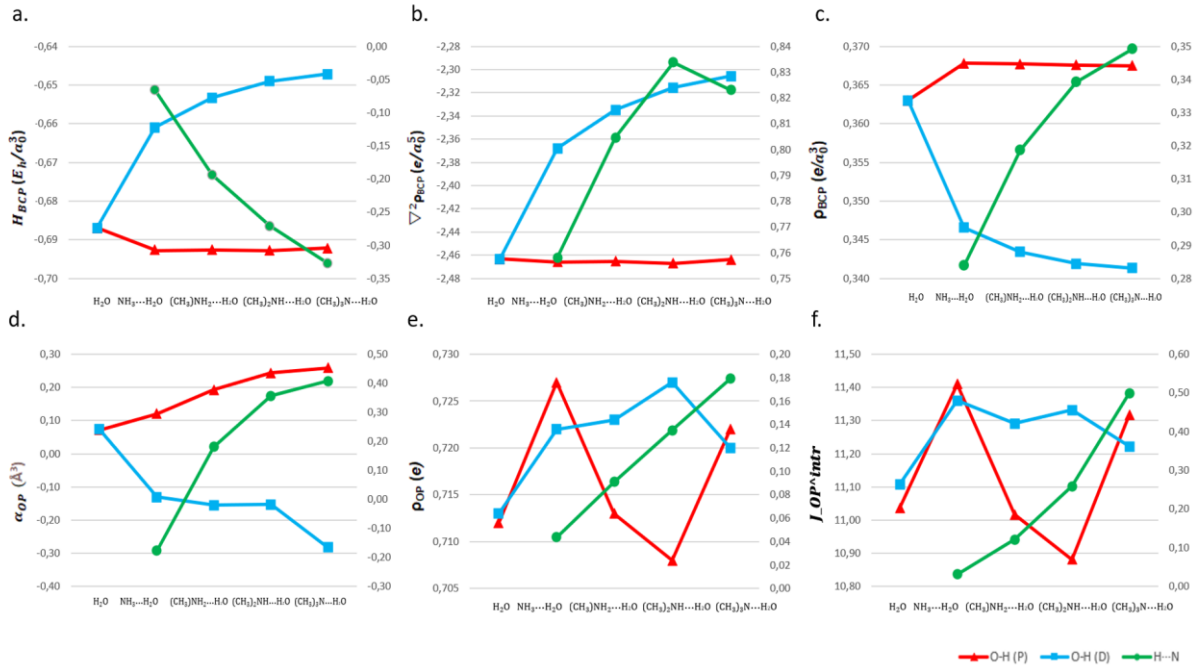
A ligação O-H (P) apresenta um aumento no caráter covalente a partir da formação do dímero e na medida em que ocorrem as substituições, justificado pelo aumento gradativo de α_{OP}, e confirmado pelo comportamento observado para H_{BCP} e $\nabla^2\rho_{BCP}$ por serem esses respectivamente, os descritores OP e QTAIM determinantes para esse tipo de caracterização. A ligação O-H (D), pelos mesmos critérios apresenta uma diminuição na sua covalência, uma vez que α_{OP} diminui (confirmado pelo aumento de H_{BCP} e de $\nabla^2\rho_{BCP}$). A diminuição gradativa, embora discreta, nos valores de ρ_{OP} e J_{OP}^{intra} a partir da primeira substituição pode estar relacionada com o efeito indutivo retirador de elétrons do grupo carbonila como também, com o efeito estérico considerando-se o volume dos substituintes e a repulsão entre si.

Os resultados para O···H apontam um crescimento em α_{OP}, o que, associado à H_{BCP}, confirmam um aumento no grau de covalência na medida em que ocorrem as substituições, bem como o comportamento de $\nabla^2\rho_{BCP}$ confirma o tipo de interação a que se referem os dados, ou seja, uma ligação de hidrogênio que, embora de caráter covalente crescente, ainda é parcialmente iônica.

5.1.3 Grupo Aminas

O grupo das Aminas, representado por $NH_3 \cdots H_2O$, $(CH_3)NH_2 \cdots H_2O$, $(CH_3)_2NH \cdots H_2O$ e $(CH_3)_3N \cdots H_2O$, de acordo com a Figura 07a, 07b e 07c, apresenta tendências para os descritores QTAIM que apontam para um discreto aumento do caráter covalente da ligação O-H (P) na medida em que ocorrem as substituições, uma vez que os valores da densidade de energia e o laplaciano da densidade no ponto crítico diminuem e a densidade eletrônica aumenta. O aumento pode ser considerado discreto uma vez que as variações observadas são da ordem de 10^{-4} para cada propriedade. Em relação às ligações O-H (D), o aumento de H_{BCP} e $\nabla^2\rho_{BCP}$ e a diminuição de ρ_{BCP} demonstram um enfraquecimento no caráter covalente, uma vez que ocorre a desestabilização da densidade eletrônica. A ligação O···H se comporta de forma que a diminuição H_{BCP} e o aumento de $\nabla^2\rho_{BCP}$ reforcem se tratar de uma interação de camada fechada e apontem para um crescimento no grau de covalência. A diminuição no $\nabla^2\rho_{BCP}$ na última substituição demonstra um grau de covalência um pouco mais acentuado nesse sistema em relação aos demais do mesmo grupo.

Figura 07 – Valores para as propriedades de recobrimento e QTAIM das ligações O-H (P), O-H de prótons (D) e das ligações O···H respectivamente dos sistemas do Grupo Aminas, onde: a. Densidade de energia no ponto crítico, b. Laplaciano de densidade no ponto crítico, c. Densidade eletrônica no ponto crítico, d. polarizabilidade de recobrimento, e. densidade de recobrimento e f. repulsão-intra recobrimento.



Fonte: Elaboração Própria.

O comportamento das propriedades de recobrimento (Figura 07d, 07e e 07f) sugerem um aumento no caráter covalente em O-H (P), justificado pelo aumento gradativo na polarizabilidade de recobrimento a partir da formação do dímero. A densidade de recobrimento e a repulsão intra-recobrimento se comportam proporcionalmente de forma que na última substituição apresentem um crescimento diferente da tendência observada para os outros sistemas do grupo (decréscimo até a penúltima substituição). A ligação O-H (D) se comporta de forma que seja possível observar desde a formação do dímero, a diminuição gradativa no seu grau de covalência, uma vez que α_{OP} diminui. Para esse tipo de ligação, se observa, que ρ_{OP} e J_{OP}^{intra} se comportam proporcionalmente e, na última substituição, ao contrário do que ocorre em O-H (P), apresentam uma diminuição, o que pode estar associado ao efeito indutivo retirador de elétrons do grupo amino, como também ao efeito estérico provocado pela presença de três grupos metila ligados a um átomo de nitrogênio ou pela repulsão entre as nuvens eletrônicas forçando um deslocamento da densidade fazendo com que essa se concentre ao longo de O-H (P). Os resultados para a ligação O···H indicam, a partir do crescimento de α_{OP}, o aumento da covalência nas ligações de hidrogênio e a obediência à tendência observada para este tipo de interação e descrita no tópico 5.1 deste trabalho. Nessa perspectiva, se conclui que os dados obtidos para as variações nos resultados propriedades de recobrimento, no que diz respeito à caracterização de ligações químicas estão de acordo com o que mostram os dados dos descritores QTAIM.

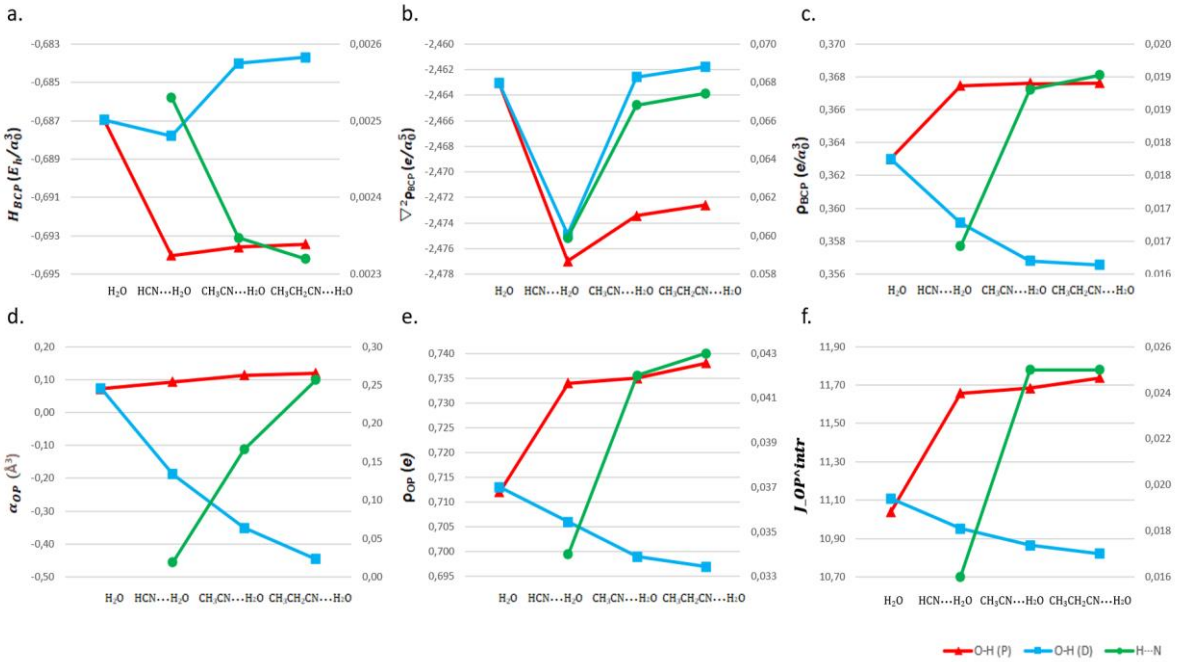
5.1.4 Grupo Cianetos

Os resultados grupo dos Cianetos, representado por HCN**…**H_2O, CH_3CN···H_2O e CH_3CH_2CN···H_2O, em relação às propriedades dos descritores QTAIM apontam para um aumento na covalência nas ligações O-H (P) durante o processo de dimerização, uma vez que, nesta etapa, ocorre a diminuição de H_{BCP} e $\nabla^2\rho_{BCP}$. Na medida em que ocorrem as substituições, esses valores aumentam muito discretamente como mostrado nas Figuras 08a, 08b e 08c, o que configura uma diminuição sutil na covalência desta ligação. As ligações O-H (D) se comportam de forma que é possível observar a diminuição no caráter covalente dado o aumento nos valores de H_{BCP} e $\nabla^2\rho_{BCP}$, muito embora, o processo de formação do dímero demonstre uma covalência maior do que o monômero da água. Os resultados para a ligação O···H indicam um

crescimento no grau de covalência durante primeira substituição, sendo possível classificar esta interação como ligação de hidrogênio a partir da diminuição do H_{BCP} e sua relação com os valores positivos para $\nabla^2\rho_{BCP}$.

É importante ressaltar que o tamanho do grupo substituinte, no caso dos radicais alquila, exerce uma influência intensificando o efeito provocado de acordo com o sentido H → met → et, muito embora, para o grupo dos cianetos, essa influência tenha provocando sutis alterações.

Figura 08 – Valores para as propriedades de recobrimento e QTAIM das ligações O-H (P), O-H de prótons (D) e das ligações O···H respectivamente dos sistemas do Grupo Cianetos, onde: a) Densidade de energia no ponto crítico, b) Laplaciano de densidade no ponto crítico, c) Densidade eletrônica no ponto crítico, d) polarizabilidade de recobrimento, e) densidade de recobrimento e f) repulsão-intra recobrimento.



Fonte: Elaboração Própria.

As propriedades de recobrimento (Figura 08d, 08e e 08f) revelam um aumento discreto no grau de covalência para a ligação O-H (P), dado o discreto aumento de α_{OP}. Esse aumento é evidenciado pela diminuição de H_{BCP} na formação do heterodímero e, provavelmente pelas pequenas variações durante as substituições (aumentos discretos na ordem de 10^{-3}). A ligação O-H (D), mediante diminuição do α_{OP}, apresenta uma considerável diminuição no caráter covalente. Em relação a ρ_{OP} e J_{OP}^{intra}, para esse grupo, a tendência é contrária ao que se espera para ligações do tipo covalentes, o seja, são diretamente proporcionais ao α_{OP}. Os resultados para O···H mostram, um aumento no grau de covalência na medida em que as substituições

ocorrem de acordo com o que se observa no comportamento de α_{OP}. As propriedades ρ_{OP} e J_{OP}^{intra} obedecem, para as ligações de hidrogênio, a tendência observada para o mesmo tipo de ligação nos demais grupos e enunciada no tópico 5.1 deste trabalho.

Nessa perspectiva, é possível concluir que, exclusivamente para este grupo, das propriedades de recobrimento analisadas, apenas a polarizabilidade de recobrimento seguiu a tendência esperada, muito embora, conforme afirma Moura Júnior (2013), entre ρ_{OP}, J_{OP}^{intra} e α_{OP}, seja α_{OP} o melhor descritor para caracterizar a natureza das ligações químicas.

6 CONCLUSÕES

No presente trabalho foram feitas diversas análises partindo da otimização de geometria sob nível ωB97X-D/Def2-TZVP atestando, para cálculos de distância de ligação, a concordância entre os dados obtidos nesta metodologia e os resultados obtidos com a metodologia MP2/aug-cc-pVDZ mostrados em Moura Jr. (2013) tendo eficácia superior (principalmente por ter sido usada uma função de base do tipo triple-zeta neste trabalho), inclusive, quando comparados aos valores obtidos através da metodologia BLYP/aug-cc-pVDZ.

A comparação entre os valores encontrados para as propriedades do monômero da água e para os sistemas de interesse apontam para a influência do processo de dimerização na modificação dessas propriedades conforme observado por Moura Júnior (2013) e Silva (2021).

A respeito da influência das substituições subsequentes de H por CH_3 e suas respectivas alterações na densidade eletrônica na base de Brönsted do ponto de vista estrutural, foi possível observar o efeito Push-Pull onde o aumento na atração provocada no hidrogênio da ligação doadora de prótons provoca um aumento na sua carga positiva e um alongamento nesta ligação. Consequentemente, isso provoca uma diminuição na ligação O-H passiva. Nessa perspectiva, também foi possível observar que, nessas mesmas condições, esse aumento na carga positiva do hidrogênio envolvido na região da interação provoca uma diminuição no comprimento de ligação em O···H e, consequentemente um aumento na sua covalência.

Através das análises das propriedades de recobrimento foi possível evidenciar a relação inversamente proporcional entre comprimento de ligação e polarizabilidade de recobrimento e, considerando a íntima relação mencionada por Moura Júnior (2013), permite concluir que, quanto menor o comprimento da ligação, maior o grau de covalência. Outra relação verificada foi a proporcionalidade entre densidade eletrônica na de recobrimento e a repulsão intra-recobrimento, uma vez que essas propriedades dizem respeito à quantidade e o índice de auto-repulsão entre os elétrons na região do recobrimento.

A respeito da comparação entre os resultados das propriedades de recobrimento (OP) e do modelo QTAIM, os dados apontam convergência quanto à caracterização no comportamento das ligações bem como confirma relações entre propriedades dos dois métodos, como por exemplo, a relação inversamente

proporcional entre a polarizabilidade de recobrimento e a densidade de energia no ponto crítico (ambas determinantes na caracterização da natureza das ligações).

Sobre a aplicação do software ChemBOS, foi possível apontar convergência entre seus resultados e os obtidos para QTAIM através do software Multiwfn. Também foi possível evidenciar para as ligações O-H (P) em todos os grupos, situações em que o ChemBOS apresentou maior sensibilidade na apresentação dos resultados.

Em outras palavras, através deste trabalho, foi possível evidenciar mediante comparação com o método QTAIM, a viabilidade das propriedades de recobrimento calculadas através do software ChemBOS, bem como o potencial do Modelo de Recobrimento como método de análise de ligações químicas capaz de extrair informações importantes dos mais variados tipos de sistemas nos mais variados tipos de ambientes químicos partindo de uma outra perspectiva, fazendo deste, quando não um modelo complementar aos já utilizados, um modelo alternativo nos cálculos de química computacional.

7 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Afim de investigar supostos desvios de tendência nos resultados deste trabalho, coloca-se como perspectiva a análise das propriedades de recobrimento em outras regiões dos sistemas de interesse.

Para reforço dos resultados obtidos, propõe-se como perspectiva a inclusão dos cálculos dos modos locais de vibração através do método LMV.

Outra perspectiva diz respeito à aplicação do modelo de recobrimento a outros tipos de sistemas envolvendo ligações de hidrogênio.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, José Roberto. **Estudo Quântico Computacional da Reação de Dissociação do Hidrogênio na Ligação S-H em Tiofenóis Clorados**. 2018. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2018.

ARRUDA, Priscilla Mendes. **Algumas considerações sobre conjuntos de bases para cálculos de propriedades elétricas**. 2009. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Espírito Santo, 2009.

ARUNAN, Elangannan, *et al*. Definitions of the Hydrogen Bond: (IUPAC Recommendations 2011). **Pure Appl. Chem.**, [s. l.], v. 83, n. 8, p. 1637-1641, 2011.

ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2012.

BATISTA, Patrick Rodrigues. **Efeito da Ligação de Hidrogênio Intramolecular na Estabilidade Conformacional de Amino Álcoois Acílicos 1,3-Dissubstituídos por Cálculos DFT, RMN e IV.** 2017. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

BECKE, Axel D.. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchang. **THe Journal os the Chemical Physics**, Estados Unidos: American Institute of Physics (AIP), ed. 7, p. 5648-5652, 1 abr. 1993. Semanal.

CABRAL BATISTA, C. S. **Estudo Computacional das Propriedades Eletrônicas de Corantes Indólicos Substituídos por Grupos NO2 e NHAc.** 2020. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2020.

CHAI, J. DA; HEAD-GORDON, M. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. **Journal of Chemical Physics**, v. 128, n. 8, 2008.

CREMER, D.; KRAKA, E. Chemical Bonds without Bonding Electron Density — Does the 62 Difference Electron-Density Analysis Suffice for a Description of the Chemical Bond? **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 23, n. 8, p. 627–628, 1984a.

CREMER, D.; KRAKA, E. A Description of the Chemical Bond in Terms of Local Properties of Electron Density and Energy. **Croatica Chemica Acta**, v. 57, n. 6, p. 1259–1281, 1984b.

DENNINGTON, R.; KEITH, T, A.; MILLAM, J. **GaussView**, Version 4.1.2. Shanwnee: Semichem Inc, 2016.

DESIRAJU, Gautam R.. Bond by Any Other Name. **Angewandte Chemie**: International Edition, Alemanha, v. 50, n. 1, p. 52-59, 3 jan. 2011

DILABIO, Gino A.; JOHNSON, Erin R.; OTERO-DE-LA-ROZA, Alberto. Performance of conventional and dispersion-corrected density-functional theory methods for hydrogen bonding interaction energies. **Physical Chemistry Chemical Physics**

(PCCP), Reino Unido: The Royal Society of Chemistry, n. 31, p. 12821-12828. 2013. Semanal.

DUARTE, Hélio Anderson; ROCHA, Willian Ricardo. Teoria do Funcional da Densidade. *In*: MORGON, Nelson H.; COUTINHO, Kaline. (Org.). **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular.** 1 ed. São Paulo: Livraria da Física, 2007. p. 73-111.

FOKOUE, Harild H. *et al*. Há Algo Novo no Reconhecimento Molecular Aplicado à Química Medicinal?. **Química Nova**, São Paulo, v. 43, p. 78-89, 2020.

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, J. A., Jr.; 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, J. M.; 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.

GRABOWSKI, Sławomir Janusz. What Is the Covalency os the Hydrogen Bonding?. **Chemical Reviews**, Estados Unidos: American Chemical Society, ed. 111, p. 2597-2625, 15 fev. 2011. Quinzenal.

LIMA PEREIRA, Tamires. **Utilização da Teoria do Funcional da Densidade no Estudo das Propriedades Eletrônicas e Ópticas de Diferentes Ftalocianinas.** 2018. Tese (Doutorado em Física) - Universidade de Brasília, Brasília, 2018.

LU, T.; CHEN, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. **Journal of Computational Chemistry**, v. 33, n. 5, p. 580–592, 2012.

MACHADO, Camila Maria Benevides. **Configuração Absoluta e Deslocamentos Químicos de Moléculas Orgânicas por GIAO-DFT.** 2016. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

MATTA, Chérif F.; BOYD, Russell J.. An Introduction to the Quantum Theory of Atoms in Molecules. *In*: MATTA, Chérif F.; BOYD, Russel J.. (Org.). **The Quantum Theory of Atoms in Molecules:** From Solid State to DNA and Drug Design. Alemanha: Wiley-VCH, 2007. p. 1-34,

MENDONÇA, José Gutembergue de. **Propriedades de Recobrimento de Ligações Químicas em Mecanismos de Reações Orgânicas SN2.** 2019. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2019.

MORGON, Nelson H.; CUSTODIO, Rogerio. Teoria Funcional da Densidade. **Química Nova**, São Paulo, v. 8, n 1, p-49-55, jul. 1994.

MOURA JÚNIOR, R.T. **Propriedades da Região de Recobrimento da Ligação Química - Aplicação em Moléculas e Métodos de Embedding do Estado Sólido.** 2013. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

MOURA Jr, R.T., et al, Overlap properties of chemical bonds in generic systems including unusual bonding situations, J. Mol. Model. 26 (2020).

OLIVEIRA, Boaz G.. O Estado da Arte da Ligação de Hidrogênio. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, n. 10, p. 1313-1322, 2015.

PEDROZA, A. C. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE Uma Possível Solução para o Problema de Muitos Elétrons da Mecânica Quântica. Physicae Organum - Revista dos Estudantes de Física da UnB, *[S. l.]*, v. 2, n. 1, 2016. Disponível em:

PEREIRA, Arquimedes Mariano. **Ligação de Hidrogênio Intermolecular Entre Cl_3CH e F_3CH e as Espécies Receptoras de Próton: C_2H_2, C_2H_4, C_3H_4, C_3H_6 e C_4H_4**. 2016. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

PIPEK, J.; MEZEY, P. G. A fast intrinsic localization procedure applicable for ab initio and semiempirical linear combination of atomic orbital wave functions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 9, p. 4916–4926, 1989.

REIS, Adriano de Souza. **Ligações de Hidrogênio no Cotidiano:** Uma Contribuição para o Ensino de Química. 2008. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Departamento de Química Inorgânica, Unicamp, Campinas, 2008.

ROZAS, Isabel; ALKORTA, Ibon; ELGUERO, José. Behavior of Ylides Containing N, O, and C Atoms as Hydrogen Bond Acceptors. **J. Am. Chem. Soc.**, Estados Unidos, v. 122, n. 45, p. 11154-11161, 1 nov. 2000

SANTOS, F. C. M.; MOURA JR. R. T. Análise das propriedades de recobrimento de ligações inter/intramoleculares em sistemas TH5+. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 59. João Pessoa, 2019.

SANTOS JÚNIOR, Carlos Vital dos. **ChemBOS *Software*: Implementações Computacionais e Aplicação no Estudo de Ligações Químicas em Metais Hexacarbonil Isoeletrônicos**. 2019. TCC (Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal da Paraíba, Areia, 2019.

SANTOS JÚNIOR, Carlos Vital dos. **Estrutura Eletrônica e Ligações Químicas em Mecanismos de Reações de Substituição Nucleofílica: Análises Topológicas da Densidade Eletrônica Total e de Recobrimento.** 2021. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal,2021.

SILVA, Diego Eduardo da. **Estudo Computacional de Ligações Químicas Tetrel em Tetrafluoretos.** 2021. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2021.

SILVA, Jefferson José Soares da. **Ligação de Hidrogênio Intermolecular entre o benzeno e as espécies doadoras de próton: HF, HCl, HCN, H_2O, NH_3, CH_4 e C_2H_6.** 2015. Tese (Doutorado) – Curso de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2015.

SILVA, Natieli Alves da. **Aplicação da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas em Estudos de Complexação, Aromaticidade e Excitação Eletrônica.** 2020. Tese (Doutorado em ciências) – Curso de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

SILVA FILHO, Antônio João da. **Ligações de Hidrogênio Intermoleculares:** Um Estudo Teórico da Interação Entre os HeteroCíclicos (RC_2H_4N), R = -H, -OH e CH_3 e Ácidos Monopróticos HX, com X - F, Cl e CN. 2014. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

TAO, Yunwen; ZOU, Wenli; KRAKA, Elfi. Strengthening of hydrogen bonding with the push-pull effect. **Chemical Physics Letters**, Reino Unido: Elsevier, p. 251-258, 1 out. 2017. Semanal.

TOLEDO, Evelyn Jeniffer de Lima. **Aplicação do Campo Elétrico em Dímeros de Água.** 2011. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

VAZ, Wesley Fonseca. **Estudo Teórico da Cloro Ftalocianina de Alumínio por PM6 e DFT.** 2014. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2014.

VIANNA, José David M.; FAZZIO, Adalberto; CANUTO, Sylvio. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos.** São Paulo: Livraria da Física, 2004.

WEIGEND, Florian; AHLRICHS, Reinhart. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, Reino Unido: The Royal Society of Chemistry, n. 18, p. 3297-3305, 4 ago. 2005.