

Universidade de Brasília
Instituto de Química

**UMA ABORDAGEM SOBRE OS ÍNDICES DE LIGAÇÃO E SUA
APLICAÇÃO NO ESTUDO DAS LIGAÇÕES DIHIDROGÊNIO**

Dissertação apresentada ao
programa de pós-graduação do
Instituto de Química da
Universidade de Brasília como
requisito parcial para obtenção do
título de Mestre.

Fernando Cesário Rangel

Orientador: Kleber Carlos Mundim

Brasília, 2006

Dedico este trabalho à minha família, pelo apoio e pela solidariedade e ao meu grande amigo Sergio Britto(*in memoriam*) vitimado por um câncer aos 34 anos de idade.

Folha de Aprovação

Meus sinceros agradecimentos à todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho;

Aos meus pais e a minha noiva Veruska donde sempre obtive um apoio incondicional e que sempre estiveram presentes;

Aos colegas de trabalho Adão, Alexandre, Aretha, Breno, Cristiano, Daniel, Edimar, Heibbe, Jocilene, Luciano Pinho e Luciano Ribeiro com os quais compartilhei grandes momentos de descontração e que também contribuíram na discussão de alguns tópicos muito importantes para a execução deste trabalho;

Aos amigos distantes Carlos Renato, Cristina, Cristiane, Fábio, Gustavo, João Paulo, Juliana, Neru, Ullisses pela fé e pelo incentivo;

Aos professores Edgardo Garcia, Fernando Coutinho, Inês Resck, Marcos Juliano e pela colaboração e pelos esclarecimentos de alguns temas discutidos;

Ao meu orientador, prof. Dr. Kleber Carlos Mundim, pela grande disposição em transmitir seus conhecimentos e experiências profissionais e me guiar no sentido da interdisciplinaridade.

A CAPES e à UnB pelo auxílio financeiro na execução do projeto;

SUMÁRIO

1	Introdução.....	I
2	Breve história do desenvolvimento de algumas teorias da ligação química.....	3
2.1	Origem do conceito e ligação química	3
2.2	A teoria de valência e a teoria do orbital molecular	4
3	Fundamentos da teoria quântica	6
3.1	A equação de Schrödinger e os sistemas moleculares.....	6
4	A ligação química numa abordagem da mecânica-quântica.....	13
4.1	A matriz densidade	13
4.2	As cargas atômicas.....	14
4.3	Os índices de ligação.....	18
4.4	Valência atômica e valência de grupo.....	20
5	Ligações de muitos centros.....	21
5.1	Ligações do tipo 3c-2e	21
5.2	Ligações do tipo 3c-4e	23
6	A origem do sinal dos índices de ligação.....	25
7	Dependência das bases	29
8	As ligações dihidrogênio e os índices de ligação.....	30
8.1	O blue shift e os índices do tipo $I_{HH'M}$	31
8.2	A relação entre energia de ligação e os índices de três centros para as ligações dihidrogênio	35
8.3	A relação entre a energia de ligação e os índices de grupo nas ligações dihidrogênio	44
9	Conclusões.....	50
10	Considerações finais e perspectivas	52
11	Referências bibliográficas.....	54

LISTA DE SÍMBOLOS E ACRÔNIMOS

2c-2e - dois centros dois elétrons.

3c-2e - três centros dois elétrons.

3c-4e - três centros quatro elétrons.

5c-2e - cinco centros e dois elétrons.

5c-4e - cinco centros e quatro elétrons.

5c-6e - cinco centros e seis elétrons.

6-31G - Seis gaussianas para o orbital 1s, 3 gaussianas para os orbitais mais internos 2s e 2p, uma gaussiana para os orbitais mais externos 2s e 2p.

6-31++g(d,p) Seis gaussianas para o orbital 1s, 3 gaussianas para os orbitais mais internos 2s e 2p, uma gaussiana para os orbitais mais externos 2s e 2p, uma função difusa para os átomos pesados, uma função difusa para os hidrogênios, uma função polarização para os átomos mais pesados e uma função polarização para os hidrogênios.

AIM - *Atoms in Molecules*.

EPP - *Effective pair population*.

ESP - *Electrostatic surface potential*.

HF - Hartree-Fock.

I_{AB} - Índice de ligação de dois centros referentes aos átomos A e B.

I_{ABC} - Índice de ligação de três centros referentes aos átomos A, B e C.

LCAO - *Linear Combination of Atomic Orbitals*.

MP - Møller-Plesset.

MP2 - Møller-Plesset *second order perturbation*.

NPA - *Natural population analysis*.

RHF - *Restrict Hartree Fock*.

ROHF - *Restrict Open Hartree-Fock*.

UHF - *Unrestrict Hartree Fock*.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variação dos índices de ligação em relação as bases atômicas para diferentes moléculas. Geometrias otimizadas no nível RHF/6-31G.	29
Tabela 2 - Distâncias r_{XH} (Å), índices de ligação de dois centros I_{XH} , índices de ligação de três centros I_{XHH} , distâncias $r_{H'M}$ (Å), índices de ligação de dois centros $I_{H'M}$, auto carga da ligação H-M, $(I_{H'H'M} + I_{MMH'})/2$, e os índices de ligação de três centros $I_{HH'M}$, para alguns sistemas de ligação dihidrogênio. Os valores em parênteses correspondem aos monômeros.	32
Tabela 3 - Distâncias $r_{H'M}$ e frequências de vibração.	33
Tabela 4 - Distâncias $r_{H'H}$, índices de três centros I_{XHH} , índices de três centros... ..	36
Tabela 5 - Distâncias $r_{H'H}$, índices de três centros I_{XHH} , índices de três centros $I_{HH'M}$, energia da ligação dihidrogênio e índices de dois centros $I_{HH'}$	41
Tabela 6 - Índices de dois centros $I_{HH'}$, índices de grupo I_{G1G2} e energia da ligação dihidrogênio.	44
Tabela 7 - Índices de dois centros $I_{HH'}$, índices de grupo I_{G1G2} e energia da ligação dihidrogênio.	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Função de onda de Heitler e London	4
Figura 2 - Representação da combinação de orbitais atômicos formando os orbitais moleculares σ e σ^*	5
Figura 3 - Representação de um sistema de dois núcleos e dois elétrons.....	7
Figura 4 - Estruturas idealizadas para ligações de três centros.	21
Figura 5 - Superfície 3D do Orbital molecular participante na ligação de 3c-2e para a molécula H_3^+ calculada no nível HF/6-31G. O índice de ligação foi gerado com base na análise de população de Löwdin.	22
Figura 6 - Superfícies 3D dos principais Orbitais moleculares participantes na ligação de 3c-2e para B_2H_6 calculadas no nível HF/6-31G. O índice de ligação foi gerado com base na análise de população de Löwdin.....	22
Figura 7 - Modelo orbital para ligação do tipo 3c-4e.....	24
Figura 8 - Contribuições orbitais para ligações do tipo 5c-4e e 5c-6e.	27
Figura 9 – Gráfico das energias de ligação dihidrogênio em kcal/mol em função das distâncias interatômicas.	37
Figura 10 - Gráfico das energias de ligação dihidrogênio em kcal/mol em função dos índices I_{XHH}	38
Figura 11 - Gráfico das energias de ligação dihidrogênio em kcal/mol em função dos índices $I_{HH'M}$	39
Figura 12 - Gráfico das energias de ligação dihidrogênio em kcal/mol em função da soma dos índices I_{XHH} e $I_{HH'M}$	40
Figura 13 - Gráfico das energias de ligação dihidrogênio em kcal/mol em função das distâncias interatômicas em sistemas com átomos de eletronegatividade elevada ligados ao hidrogênio.....	41
Figura 14 - Gráfico das energias de ligação dihidrogênio em kcal/mol em função dos índices $I_{HH'M}$ em sistemas com átomos de eletronegatividade elevada ligados ao hidrogênio.....	42
Figura 15 - Gráfico das energias de ligação dihidrogênio em kcal/mol em função dos índices I_{XHH} em sistemas com átomos de eletronegatividade elevada ligados ao hidrogênio.....	43
Figura 16 - Gráfico das energias de ligação dihidrogênio em kcal/mol em função dos índices I_{HH} . R é o coeficiente de correlação.	45
Figura 17 - Gráfico das energias de ligação dihidrogênio em kcal/mol em função dos índices I_{G1G2} em sistemas com átomos de elevada ligados ao hidrogênio.	46
Figura 18 - Gráfico das energias de ligação dihidrogênio em kcal/mol em função dos índices I_{G1G2} em sistemas contendo átomos de elevada eletronegatividade ligados ao hidrogênio.	47
Figura 19 - Gráfico das energias de ligação dihidrogênio em kcal/mol em função dos índices I_{G1G2}	48

RESUMO

Alguns conceitos relacionados à ligação química como hipervalência, a natureza de algumas ligações multicêntricas com três centros e quatro elétrons (*3c-4e*) ou a própria interpretação dos índices de ligação como indicadores de ligações multicêntricas, têm gerado controvérsias. Uma outra importante questão, em termos de interações intermoleculares e intramoleculares, são as ligações de hidrogênio. A medida da força deste tipo de ligação é um tanto quanto complicada, devendo-se levar em consideração os ângulos, as distâncias e as espécies atômicas envolvidos neste tipo de interação.

Neste contexto, este trabalho teve como objetivo principal os seguintes aspectos:

- foi realizado um estudo da evolução do conceito de ligação desde sua origem até sua descrição quântica atual representada pelos índices de ligação;
- no caso da interpretação dos índices de ligação, acreditamos que seus valores efetivos são resultado das contribuições parciais de localização e delocalização de densidade eletrônica, onde destas resultam sinais negativos e positivos respectivamente;
- foram feitas algumas aplicações destes índices no estudo das ligações de hidrogênio não convencionais do tipo dihidrogênio. Nesse último caso, utilizando-se dos índices de ligação do tipo I_{HH^*M} , foi proposta uma explicação para o deslocamento para o azul (*blue shift*) observado neste tipo de interação.

Finalmente foi feito um estudo da correlação entre os índices de três centros e as energias de ligação dihidrogênio.

ABSTRACT

Some concepts related to the chemical bond as hypervalence, the nature of some three centers and four electrons (*3c-4e*) multicenter bonds or the proper interpretation of the bond indices as indicating of multicenter bonds, have generated controversies. Another important question, in terms of intermolecular and intramolecular interactions, is the hydrogen bond. The measure of the force of this type of bonding is one in such a way complicated, having to consider the involved angles, distances and atomic species in this kind of interaction.

In this context, this work has had as main objective the following aspects;

- It was a study of the evolution of the bonding concept, since its origin until its current quantum description represented by the bond indices;
- in the case of the interpretation of the bond indices, we believe that its effective values are results of the partial contributions of localization and delocalization of electronic density, where of these negative and positive signals result respectively;
- was carried out some applications of these indices in the study of the non conventional hydrogen bonds of dihydrogen kind. In this later case that using of the bond indices of kind I_{HH}^M , an explanation for the blue shift, observed in this kind of interaction, was proposal.

Finally, a study of the correlation was made between indices of three centers and the energies of dihydrogen bond.

1 Introdução

O desenvolvimento de novos fármacos para o tratamento de doenças, os avanços tecnológicos na produção de novos materiais, assim como muitas outras virtudes ocasionadas pela ciência são fruto da evolução de conceitos e teorias. Tanto o desenvolvimento das técnicas experimentais produz resultados que conduzem a novas teorias, quanto evoluções teóricas acarretam o desenvolvimento de novos experimentos.

Para os químicos, a principal ferramenta de auxílio no estudo de sistemas orgânicos ou inorgânicos é o conceito de ligação química. A forma como os átomos estão ligados, assim como a força que os mantêm unidos na formação de estruturas metálicas, covalentes, iônicas ou moleculares, são informações de extrema relevância no que diz respeito à compreensão da natureza da matéria bem como a proposição de alterações em sua estrutura.

O modelo clássico de Lewis foi o principal protagonista na evolução do conceito de ligação química. Este modelo se baseia no compartilhamento do par eletrônico para a formação da ligação química. Entretanto, existem casos onde a classificação da ligação como dois centros e dois elétrons ($2c-2e$) se torna inadequada. Alguns compostos hipovalentes, ou deficientes em elétrons, como hidretos de boro, carbocátions, haletos metálicos, ou compostos hipervalentes¹, como polihaletos, não podem ser descritos com base no modelo de Lewis.

Com o advento da mecânica quântica, tornou-se possível propor teorias como a Teoria de Valência e a Teoria do Orbital Molecular as quais são muito mais abrangentes e eficientes do que as teorias até então conhecidas na descrição das estruturas eletrônicas de átomos e moléculas. A partir daí, a descrição das ligações químicas e as cargas eletrônicas têm se baseado nos tipos de análise populacional². Dessa forma os casos mais complexos de ligação, os

quais não poderiam ser descritos pelo modelo de Lewis, como por exemplo as ligações multicêntricas, podem ser representados pelos índices de ligação. Desde então, várias aplicações dos índices de ligação no estudo de sistemas moleculares têm sido feitas³⁻⁹.

As representações das ligações multicêntricas podem ser feitas pelo modelo clássico dos índices de ligação, baseado na matriz densidade de primeira ordem, ou pelo modelo EPP (*Effective Pair Population*), o qual é baseado na matriz densidade de segunda ordem. Este último se assemelha ao modelo de Lewis por se basear na expansão geminal das densidades dos pares eletrônicos¹⁰. Dessa forma, haverá uma relação entre os valores dos índices obtidos através desses modelos apenas no nível de cálculo Hartree-Fock, ou seja, quando não for incluída a correlação eletrônica nos cálculos efetivos.

No entanto, interpretações dos sinais dos índices de ligação têm gerado certa polêmica. Giambiagi e colaboradores¹¹⁻¹³ propõem que os sinais dos índices estão correlacionados apenas com as flutuações das cargas atômicas nos centros envolvidos na ligação, não havendo, dessa forma, distinção entre índices positivos e negativos. Enquanto Ponec, Kar e Sannigrahi¹⁴⁻¹⁷ defendem que, para o caso de ligações de três centros, índices positivos estariam associados a ligações de $3c-2e$ e negativos seriam indicativos de ligações do tipo $3c-4e$ sendo o inverso, neste último caso, nem sempre verdadeiro.

Outro fato importante é que, da mesma forma que a ordem de ligação entre dois centros é atribuída ao compartilhamento de um par eletrônico, alguns valores limites devem ser estabelecidos para identificação da ligação como sendo genuinamente multicêntrica¹⁸⁻²⁰. Entretanto, diferentemente do modelo de Lewis, os elétrons estão distribuídos entre os átomos de forma fracionária, donde seria mais adequado falar de densidade eletrônica. Dessa forma, para os valores de ligação que descrevessem uma densidade menor do que os pares eletrônicos entre os centros envolvidos, poder-se-ia atribuir a esses valores como sendo contribuições do tipo multicêntricas.

A descrição eletrônica dada pelos índices não se limita a interações intramoleculares, mas também a interações intermoleculares. Dessa forma, algumas ligações do tipo hidrogênio, as quais têm sido intensamente estudadas²¹⁻²³, podem ser aparentemente descritas através dos índices de ligação.

2 Breve história do desenvolvimento de algumas teorias da ligação química

2.1 Origem do conceito de ligação química

O grande impulso no desenvolvimento da química ocorreu no século XIX com a descoberta de novos elementos e com uma das mais importantes observações da química moderna, a lei das proporções definidas.

Por volta de 1808 Dalton propõe sua teoria atômica a qual explica, de forma razoável, várias leis empíricas já conhecidas na época, as chamadas leis ponderais.

Frankland (1825-1899) em suas pesquisas com organometálicos percebeu que cada metal combinava unicamente com um número fixo de grupos orgânicos. Esta propriedade foi primeiramente definida por Frankland como Potência de Combinação sendo posteriormente chamada de valência. Este foi um dos primeiros conceitos utilizados tanto na descrição das ligações quanto das afinidades químicas.

Em 1897 Thomson descobre o elétron e propõe um novo modelo atômico, superando, então, o modelo atômico de Dalton, que não explica a natureza elétrica da matéria.

Em 1911 Rutherford descobriu que o átomo não era uma esfera maciça, mas sim formada por uma região central denominada núcleo e uma região externa ao núcleo, a eletrosfera.

Em 1913 Bohr propõe um modelo de órbitas estacionárias. Foi neste modelo que G. N. Lewis se baseou para a elaboração de sua teoria. A teoria de Lewis propunha o emparelhamento eletrônico e a consecução da configuração eletrônica de gás nobre dos átomos componentes da molécula²⁴.

Com o advento destas teorias, tornou-se possível propor regras químicas, formuladas a partir de observações experimentais, que pudessem explicar algumas propriedades moleculares como estrutura, estabilidade, bem como sua reatividade com outros átomos e moléculas.

2.2 A Teoria de Valência e a Teoria do Orbital Molecular

A ligação química na perspectiva de Lewis, de que os pares eletrônicos eram de fundamental importância na descrição da ligação química, despertou o interesse da comunidade científica em descobrir o mecanismo responsável por esse fenômeno. A resposta a este enigma só veio com um trabalho realizado em Zurique por Heitler, London e Schrödinger, o qual recebeu o título *Interaction Between Neutral Atoms and Homopolar Binding*. Neste trabalho, foi proposto que a ligação no H₂ poderia ser representada pela sobreposição de duas formas covalentes, a e b, representadas na figura 1, baseando-se na indistinguibilidade eletrônica.

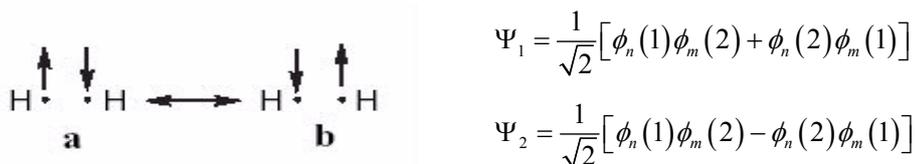


Figura 1 - Função de onda de Heitler e London

sendo ϕ as funções orbitais e m e n os números quânticos.

Tentar descrever a ligação química com base na teoria de Lewis e no formalismo da mecânica quântica foi, com certeza, um grande salto no que diz respeito à compreensão do fenômeno da ligação.

A inspiração de Pauling para propor uma teoria química quântica geral veio do sucesso do modelo de Heitler e London e de sua relação com o modelo de Lewis.

Ao mesmo tempo em que Pauling e Slater desenvolviam sua teoria de valência, Mulliken e Hund desenvolviam a teoria do orbital molecular. No caso da teoria do orbital molecular, os elétrons ocupam orbitais delocalizados formados pela combinação linear de orbitais atômicos, figura 2, onde c são os coeficientes orbitais e Φ_a e Φ_b são as funções de onda dos orbitais atômicos dos átomos de hidrogênio a e b , respectivamente.

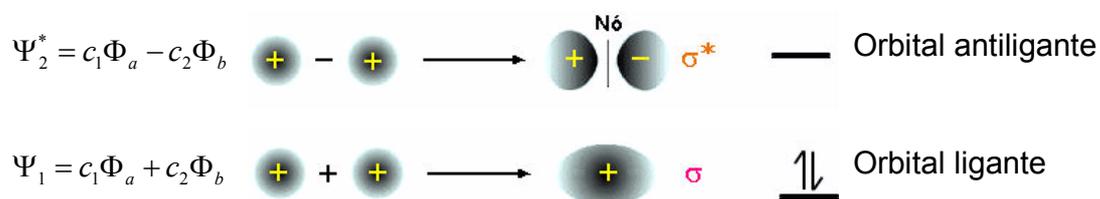


Figura 2 - Representação da combinação de orbitais atômicos formando os orbitais moleculares σ e σ^* .

A Teoria de Valência e a Teoria do Orbital Molecular foram desenvolvidas na mesma época, donde surgiram grupos rivais os quais divergiam em defesa de uma ou outra teoria. A Teoria de Valência predominou sobre a teoria do Orbital Molecular até meados de 1950. Entretanto, logo após esta data, começou a entrar em decadência sendo quase abandonada, ressurgindo então na década de 80.

3 Fundamentos da teoria quântica

3.1 A equação de Schrödinger e os sistemas moleculares

O cálculo de propriedades eletrônicas em átomos e moléculas só foi possível após o surgimento da mecânica quântica. Todas as informações contidas em um sistema podem ser obtidas resolvendo-se a equação de Schrödinger²⁵. Sua forma dependente do tempo é descrita da seguinte maneira:

$$\hat{H}\Psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, y, z, t) \quad (1)$$

Em casos onde a energia do sistema não varia com o tempo, estes são chamados de estados estacionários do sistema. A descrição eletrônica desses estados pode ser feita separando-se as variáveis tempo e posição.

Assim, a equação de Schrödinger na sua forma independente do tempo pode ser escrita como:

$$\hat{H}\Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z) \quad (2)$$

sendo

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (3)$$

onde \hat{H} é o operador hamiltoniano, \hat{T} é o operador da energia cinética, \hat{V} é o operador da energia potencial, Ψ é a autofunção a qual representa o sistema e E é a energia total do sistema.

O operador energia cinética pode ser separado nas contribuições dos núcleos e dos elétrons da seguinte forma:

$$\hat{T} = \hat{T}_M + \hat{T}_e \quad (4)$$

onde \hat{T}_M é o operador energia cinética dos núcleos e \hat{T}_e o operador energia cinética dos elétrons.

O operador energia potencial também pode ser separado nas contribuições de energia potencial entre núcleo-núcleo, núcleo-elétron e elétron-elétron as quais dependem das distancias R_{AB} , r_{iA} e r_{ij} , respectivamente, conforme descrito na figura 3.

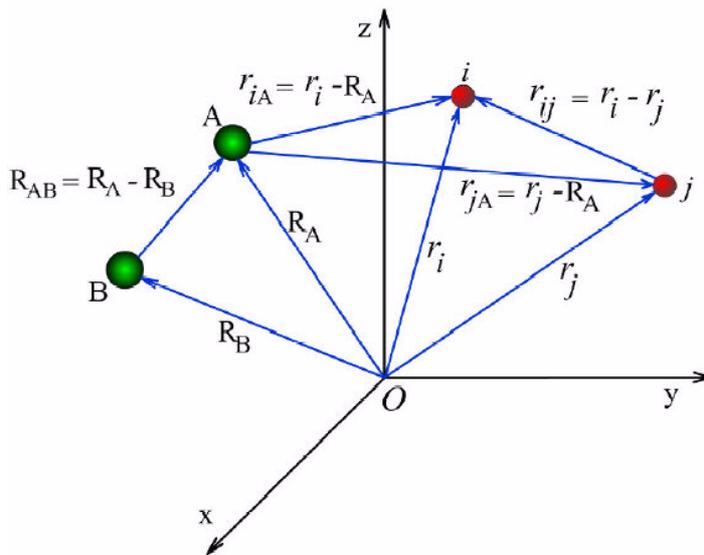


Figura 3 - Representação de um sistema de dois núcleos e dois elétrons.

Sendo assim o operador hamiltoniano pode ser escrito da seguinte forma:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (5)$$

onde os primeiros dois termos da equação correspondem às energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos e os três últimos às energias potenciais elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo respectivamente. A é o centro atômico, M é o número de núcleos, N é o número de elétrons, Z os números atômicos, R_{iA} a distância entre o elétron i e o núcleo A , r_{ij} a distância entre os elétrons i e j e R_{AB} a distância entre os núcleos A e B .

Como dito anteriormente, o sistema é representado pela função de onda Ψ a qual depende das coordenadas eletrônicas e nucleares, ou seja, $\Psi = \Psi(r; R)$, onde r representa as coordenadas dos elétrons e R as coordenadas nos núcleos.

A equação (2) toma a seguinte forma:

$$\hat{H}\Psi(r; R) = E\Psi(r, R) \quad (6)$$

Há uma certa dificuldade na solução desta equação devido ao acoplamento entre o movimento nuclear e eletrônico. Uma alternativa para a solução deste problema é a aproximação de Born-Oppenheimer²⁶. Essa aproximação consiste no desacoplamento do movimento eletrônico do movimento nuclear.

Dessa forma a função Ψ pode ser escrita como um produto de duas funções:

$$\Psi(r; R) = \psi(r; R)\phi(R) \quad (7)$$

sendo $\psi(r; R)$ dependente exclusivamente das coordenadas dos elétrons e parametrizada em relação às coordenadas dos núcleos, e $\phi(R)$ depende unicamente das coordenadas nucleares.

Efetuando-se a separação temos as seguintes equações:

$$\hat{H}_{el}\psi_{el}(r;R) = E_{el}(r,R)\psi_{el}(r;R) \quad (8)$$

$$\hat{H}_M\phi_M(R) = E_M(R)\phi_M(R) \quad (9)$$

onde \hat{H}_M e \hat{H}_{el} são os hamiltonianos nuclear e eletrônico os quais podem ser escritos da seguinte forma:

$$\hat{H}_M = \hat{T}_M + \hat{V}_{Me} \quad (10)$$

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_{ee} + \hat{V}_{Me} + \hat{V}_{ee} \quad (11)$$

No entanto, a solução da parte eletrônica da equação de Schrödinger, equação (8), torna-se inexecutável para sistemas multieletrônicos devido às limitações impostas pelo termo de repulsão intereletrônica. A grande quantidade de integrais requeridas e o tempo computacional despendido para a solução deste termo levam à inviabilidade do cálculo. Uma solução para este problema foi proposta por Hartree²⁷ em 1928.

Hartree sugeriu que a parte eletrônica da equação de Schrödinger poderia ser resolvida se o termo de repulsão eletrônica pudesse ser dividido em componentes monoelétrônicos, ou seja, a solução da equação de Schrödinger para um sistema de N elétrons seria descrita por N equações do tipo:

$$\left(\hat{t}_i + \sum_{A=1}^N \hat{v}_{Ai}(Me) + \hat{v}_i(ee) \right) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (12)$$

onde ϕ_i são as funções orbitais monoelétrônicas e representam o i -ésimo elétron com energia ε_i , \hat{t}_i é o operador de energia cinética no i -ésimo elétron, $\hat{v}_{A_i}(Me)$ o operador de energia potencial entre os M núcleos e o i -ésimo elétron e $\hat{v}_i(ee)$ o operador de energia potencial de repulsão eletrônica.

Dessa forma a energia eletrônica total poderia ser descrita como a soma das energias orbitais:

$$E_{el} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (13)$$

e a função de onda total, $\Psi(1,2,3,\dots,N)$ seria o produto de todas as funções orbitais monoelétrônicas ϕ_i , ou seja:

$$\Psi(1,2,3,\dots,N) = \phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)\dots\phi_{N-1}(N-1)\phi_N(N) \quad (14)$$

Esta função é conhecida como produto de Hartree ou modelo das partículas independentes, devido ao fato das funções que descrevem os elétrons serem completamente independentes umas das outras.

Hartree desenvolveu então uma expressão para o termo de repulsão eletrônica efetiva no qual a energia de repulsão eletrônica era representada pela soma das interações entre cada elétron do sistema e um campo médio gerado por um segundo elétron. Dessa forma o termo de repulsão proposto por Hartree é o seguinte:

$$\hat{v}_i(ee) = \sum_{j \neq i} \int \frac{\phi_i \phi_j}{r_{ij}} d\tau_j \quad (15)$$

Como a somatória ocorre em todos os elétrons, as interações e_i-e_j e e_j-e_i são a mesma contribuição contada duas vezes. Assim, para que as contribuições de repulsão eletrônica não sejam consideradas dobradas, a equação (13) deve ser escrita na forma:

$$E_{el} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \sum_{i=1}^N \int \frac{\phi_i \phi_j}{r_{ij}} d\tau_j \quad (16)$$

No entanto, as propostas de Hartree não levam em consideração dois requisitos muito importantes para a descrição do sistema, a indistinguibilidade eletrônica e a anti-simetria. Dessa forma, o produto de Hartree, equação (14), possibilita ter elétrons com as mesmas propriedades, ou seja, os mesmos números quânticos, o que contraria o princípio da exclusão de Pauli.

Uma alternativa para a solução deste problema foi apresentada em 1930 por Fock e Slater na qual propuseram que a função de onda Ψ deveria ser escrita na forma de um determinante. A função de onda escrita desta forma atenderia os critérios de anti-simetria e indistinguibilidade eletrônica exigidos para descrição do sistema.

Teríamos então a função de onda representada da seguinte forma:

$$\Psi_{el}(1,2,3,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{(N)!}} \begin{vmatrix} \phi'_1(1) & \phi'_1(2) & \dots & \phi'_1(N) \\ \phi'_2(1) & \phi'_2(2) & \dots & \phi'_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi'_N(1) & \phi'_N(2) & \dots & \phi'_N(N) \end{vmatrix} \quad (17)$$

onde $\phi'(x_i, y_i, z_i, i)$ é uma função orbital dependente das coordenadas espaciais x , y e z das coordenadas de spin i .

Esse método tornou-se bastante difundido devido às qualidades dos resultados obtidos no cálculo de propriedades atômicas e moleculares. Entretanto, a solução das equações de Hartree-Fock só poderia ser realizada numericamente para átomos, sendo inviável o cálculo para moléculas devido a limitações computacionais. O problema agora se resumia em encontrar a fórmula matemática das funções orbitais.

Uma alternativa foi proposta por Roothaan²⁸, o qual sugeriu a utilização da combinação linear de orbitais atômicos, método desenvolvido por Lennard-Jones em 1929, nas equações de Hartree-Fock.

O método de Lennard-Jones consiste na utilização das funções de ondas orbitais atômicas para gerar as funções orbitais moleculares. Este método aplicado nas equações de Hartree-Fock ficou conhecido como LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*). Sendo assim, os orbitais moleculares resultantes são soluções aproximadas da equação de Schrödinger molecular. Dessa forma, assim como a distribuição eletrônica em átomos pode ser descrita através de orbitais atômicos o mesmo pode ser feito para moléculas.

Conhecendo-se a forma como os elétrons estão distribuídos na molécula fica fácil o cálculo de propriedades moleculares como momento de dipolo, energia de ionização, afinidade eletrônica, geometria entre outras propriedades.

4 A ligação química numa abordagem da mecânica-quântica

4.1 A matriz densidade

Do ponto de vista da química quântica a distribuição eletrônica molecular pode ser descrita usando tanto a Teoria de Valência quanto a Teoria do Orbital Molecular. No caso desta última, os orbitais moleculares são descritos através da combinação linear de orbitais atômicos como foi proposto por Lennard-Jonnes e depois formalizado por Clemens C.J. Roothaan:

$$\Psi_i = \sum_{j=1}^n C_{ji} \phi_j \quad (8)$$

onde n é o número de funções base, C_{ij} são os coeficientes de expansão do orbital atômico, ϕ_j são as funções de base e Ψ_i é a função de onda do i -ésimo orbital molecular.

As cargas atômicas e as distribuições eletrônicas interatômicas são obtidas da matriz densidade reduzida de primeira ordem (\mathbf{P}), sendo esta gerada a partir dos coeficientes de expansão dos orbitais atômicos:

$$P_{\lambda\sigma} = \sum_i n C_{\lambda i} C_{\sigma i} \quad n = 0, 1 \text{ ou } 2 \quad (19)$$

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & \cdots & P_{1m} \\ P_{21} & P_{22} & \cdots & P_{2m} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ P_{m1} & P_{m2} & \cdots & P_{mm} \end{pmatrix} \quad (20)$$

onde n é o número de ocupação do i -ésimo orbital molecular e m é o número de funções base.

Cada elemento P é o somatório dos produtos dos coeficientes de expansão multiplicados pelo número de ocupação orbital.

4.2 As cargas atômicas

A matriz densidade \mathbf{P} não leva em consideração as sobreposições dos orbitais atômicos, o que é de fundamental importância para a descrição da configuração eletrônica na molécula.

As cargas atômicas são geradas a partir de métodos de análises de população. Devido a sua simplicidade, a análise de população de Mulliken²⁹ tem se tornado um dos métodos mais familiares, para a descrição da distribuição eletrônica em uma espécie química.

Considerando-se um sistema de camada fechada, o número total de elétrons N é dado pela integral sobre a densidade eletrônica:

$$N = \int \rho(r) d(r) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \int \psi_i^*(r) \psi_i(r) d(r) \quad (21)$$

$$N = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{\lambda}^K \sum_{\sigma}^K C_{\lambda i}^* C_{\sigma i} \int \phi_{\lambda}^*(r) \phi_{\sigma}(r) d(r) \quad (22)$$

$$N = 2 \sum_{\lambda}^K \sum_{\sigma}^K \sum_{i=1}^{N/2} C_{\lambda i}^* C_{\sigma i} S_{\lambda \sigma} \quad (23)$$

como cada elemento da matriz densidade é definido da forma:

$$P_{\lambda\sigma} = \sum_{i=1}^{N/2} C_{\lambda i}^* C_{\sigma i} \quad (24)$$

tem-se,

$$N = \sum_{\lambda}^K \sum_{\sigma}^K P_{\sigma\lambda} S_{\sigma\lambda} \quad (25)$$

Sendo Z_A a carga atômica nuclear do átomo A , sua carga é obtida pela diferença entre a carga atômica nuclear e o somatório dos elementos P S referentes ao átomo A :

$$Q_A = Z_A - \left(\sum_{K \in A} P_{\lambda\lambda} + (1/2) \sum_{\sigma \neq \lambda} P_{\lambda\sigma} S_{\lambda\sigma} + (1/2) \sum_{\lambda \neq \sigma} P_{\sigma\lambda} S_{\sigma\lambda} \right) \quad (26)$$

onde Q_A é a carga parcial de Mulliken para o átomo A . As cargas também podem ser obtidas considerando-se que

$$N = \sum_{\mu=1}^K \sum_{\nu=1}^K P_{\nu\mu} S_{\mu\nu} = \sum_{\mu=1}^K (PS)_{\mu\mu} = Tr(PS) \quad (27)$$

sendo

$$\rho_M(A) = \sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu} \quad (28)$$

onde $\rho_M(A)$ é a densidade eletrônica no átomo A . A carga é então descrita como

$$Q_A = Z_A - \rho_M(A). \quad (29)$$

Existem algumas deficiências nesse método, as quais são citadas a seguir:

1 - As populações nos orbitais podem ter valores negativos, o que não possui significado físico. O número de ocupação orbital, neste tipo de análise, pode também exceder o valor 2, o que viola o princípio de exclusão de Pauli.

2 - Como este é um método de análise de população dependente da função de onda, as populações de Mulliken se tornam muito sensíveis às bases atômicas.

3 - Os elétrons compartilhados na ligação são igualmente distribuídos, ou seja, não se leva em consideração a diferença de eletronegatividade entre os átomos envolvidos.

Löwdin propôs uma análise de população baseada na ortogonalização das bases atômicas³⁰, ou seja,

$$\Pi = S^{1/2} P S^{1/2} \quad (30)$$

onde S é a matriz de sobreposição e P a matriz densidade de primeira ordem.

A vantagem de uma análise de população baseada neste formalismo é que a distribuição da densidade eletrônica leva em consideração a diferença de eletronegatividade entre os átomos.

As cargas atômicas podem ser calculadas a partir dos elementos da matriz de Löwdin da seguinte forma;

Tomando-se N como o número total de elétrons e K o número de camadas tem-se que:

$$N = \text{Tr}(S^{1/2}PS^{1/2}) = \sum_{\mu=1}^K (S^{1/2}PS^{1/2})_{\mu\mu} \quad (31)$$

Assim, a densidade de carga sobre cada átomo será então:

$$\rho_L(A) = \sum_{\mu \in A} (S^{1/2}PS^{1/2})_{\mu\mu} \quad (32)$$

Dessa forma, a carga atômica gerada pela população de Löwdin será dada por:

$$Q_A = Z_A - \rho_L(A). \quad (33)$$

Atualmente existem muitos métodos propostos para análise de população como, por exemplo: NPA (*Natural Population Analysis*), ESP (*Electrostatic Potential Surface*), AIM (*Atoms in Molecules*), etc, os quais têm demonstrado maior precisão na determinação das cargas atômicas.

4.3 Os índices de ligação

Os índices de ligação foram primeiro propostos heurísticamente por Wiberg³¹, em 1968, para dois centros:

$$W_{AB} = \sum_{\substack{a \in A \\ b \in B}} P_{ab}^2 \quad (34)$$

onde A e B são os centros atômicos. Estes índices são sempre positivos e levam a números próximos a 1, 2 e 3 para ligações simples, duplas e triplas.

Foi demonstrado posteriormente por Armstron e Perkins³² que estes índices surgem da seguinte relação:

$$Tr(P^2) = 2N \quad (35)$$

sendo P a matriz densidade de primeira ordem e N o número de elétrons.

Dessa forma, para a representação dos índices de ligação para os casos de camada fechada, RHF, e camada aberta, UHF e ROHF, são necessárias as seguintes relações, para k inteiro:

$$P^k = 2^{k-1} P \quad \text{Camada fechada (RHF)} \quad (36)$$

$$2^{k-1} \sum_{\sigma} (P^{\sigma})^k = 2^{k-1} \quad ; \quad \sigma = \alpha, \beta \quad \text{Camada aberta (UHF)} \quad (37)$$

$$(P^c)^k + 2^{k-1} (P^o)^k = 2^{k-1} P \quad \text{Camada aberta (ROHF)} \quad (38)$$

sendo c referente a parte de camada fechada e o referente a parte de camada aberta da matriz densidade.

A partir do traço das matrizes geradas pelo lado esquerdo das equações (36), (37) e (38), obtém-se os índices de ligação:

$$I_{AB\dots K}(RHF) = \sum_a^A \sum_b^B \dots \sum_k^K P_{ab} P_{bc} \dots P_{ka} \quad \text{Camada fechada (RHF)} \quad (39)$$

$$I_{AB\dots K}(UHF) = 2^{k-1} \sum_{\sigma} I_{AB\dots K}^{\sigma} \quad \text{Camada aberta (UHF)} \quad (40)$$

$$I_{AB\dots K}(ROHF) = I_{AB\dots K}^c + 2^{k-1} \sum_{\sigma} I_{AB\dots K}^o \quad \text{Camada aberta (ROHF)} \quad (41)$$

Dessa forma, a partição do número total de elétrons pode ser expressa da seguinte maneira:

$$2^{k-1} \sum_A \sum_B \dots \sum_K I_{AB\dots K} = N \quad (42)$$

É importante ressaltar que os valores dos índices, na representação das ligações multicêntricas, podem ser positivos ou negativos, o que é diferente do caso dos índices de dois centros onde se obtém unicamente valores positivos.

A partir destas generalizações torna-se possível, então, identificar ligações químicas multicêntricas que será tratada mais detalhadamente na seção 5.

4.4 Valência atômica e valência de grupo

A valência de um átomo pode ser definida como o somatório dos índices de ligação de dois centros entre o átomo o qual se atribui a valência e todos os outros no sistema em consideração. Dessa forma a valência atômica pode ser representada da seguinte maneira:

$$V_A = \sum_{B \neq A} I_{AB} \quad (43)$$

O conceito de valência foi generalizado para valência de grupo. Mundim e colaboradores³³, utilizando-se da álgebra de Grassmann, demonstrou que se partindo da distribuição eletrônica molecular poder-se-ia calcular o quanto um grupo de átomos estava ligado a outro grupo:

$$V_G = \sum_{\substack{A \in G \\ B \notin G}} I_{AB} \quad (44)$$

Assim sendo, torna-se possível quantificar, em termos de ordem de ligação, o quanto um grupo de átomos está ligado a outro grupo de átomos. Um bom exemplo é um estudo feito das propriedades eletrônicas do antiepiléptico Lamotrigina. Neto e colaboradores³⁴ mostraram através da valência de grupo os sítios mais prováveis de protonação da Lamotrigina e de seus análogos.

5 Ligações de muitos centros

5.1 Ligações do tipo 3c-2e

No caso de ligações de três centros, valores limites ideais foram calculados em modelos de três-centros três-orbitais^{18,20,35} os quais são 0,250 para as estruturas Ia, Ib e Ic e 0,296 para as estruturas IIa e IIb figura 4.

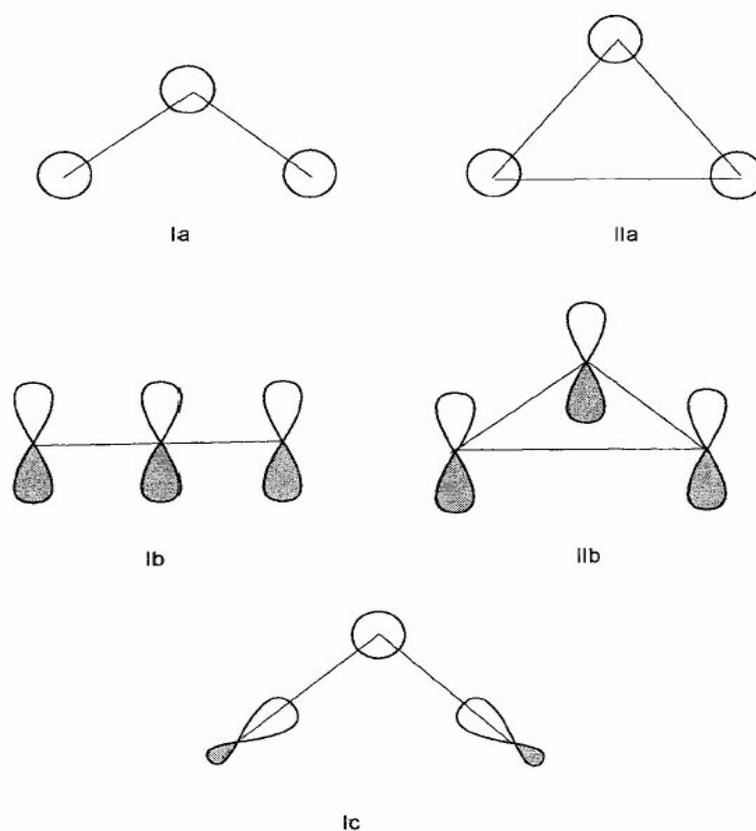
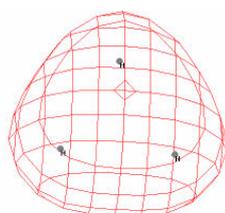


Figura 4 - Estruturas idealizadas para ligações de três centros.

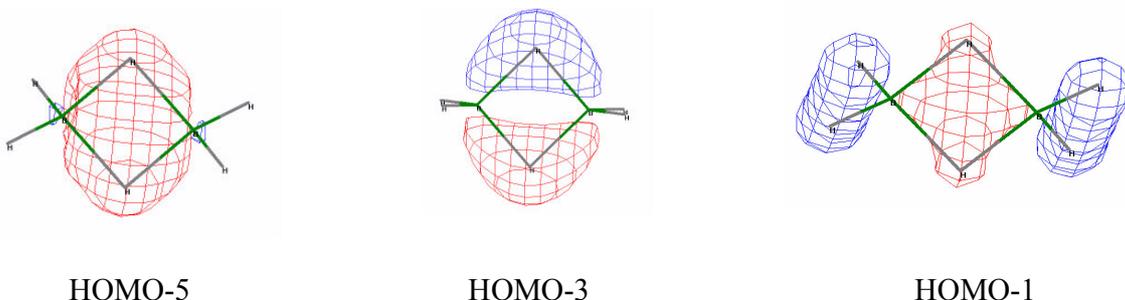
Casos clássicos como H_3^+ e B_2H_6 são bons exemplos de ligações do tipo 3c-2e. Nestes tipos de sistemas ocorre uma delocalização da densidade eletrônica acentuada entre os centros envolvidos na ligação.



HOMO-1

$$I_{\text{HHH}} = 0,296$$

Figura 5 - Superfície 3D do orbital molecular participante na ligação de 3c-2e para a molécula H_3^+ calculada no nível HF/6-31G. O índice de ligação foi gerado com base na análise de população de Löwdin.



HOMO-5

HOMO-3

HOMO-1

$$I_{\text{BHB}} = 0,2671$$

Figura 6 - Superfícies 3D dos principais orbitais moleculares participantes na ligação de 3c-2e para B_2H_6 calculadas no nível HF/6-31G. O índice de ligação foi gerado com base na análise de população de Löwdin.

Percebe-se que, para o H_3^+ , o índice de ligação é idêntico ao valor idealizado, correspondente à estrutura IIa, figura 4, enquanto que para o diborano

existe uma aparente superestimação dos índices em relação ao valor idealizado, correspondente à estrutura Ic.

Sendo o modelo idealizado feito com base numa estrutura de três centros e três orbitais, é razoável de se esperar que haja uma concordância entre os valores dos índices e os valores idealizados para a molécula H_3^+ , já que a molécula é formada pela combinação dos orbitais 1s dos três hidrogênios, figura 5.

No caso do diborano, a superestimação do valor do índice pode ser atribuída a dois fatores. O primeiro é que os valores idealizados são baseados numa estruturas simples de três centros e três elétrons, dessa forma, algumas contribuições orbitais importantes na formação da ligação deixam de ser consideradas. Uma análise dos orbitais HOMO-5 e HOMO-1, figura 6, mostra que existe uma delocalização de densidade eletrônica gerada pelas interações orbitais entre os átomos de boro, as quais não são computadas no modelo idealizado. O segundo fator pode ser atribuído à natureza simétrica e ortogonalizada dos orbitais de Löwdin, os quais contribuem para um aumento da delocalização da densidade eletrônica entre os centros envolvidos na ligação química em consideração.

5.2 Ligações do tipo 3c-4e

Na literatura também são conhecidos casos onde a regra do octeto de Lewis é violada como PCl_5 , BrF_3 , XeF_2 , SF_4 , etc, os quais são sistemas com dez elétrons de valência e XeF_4 , XeF_5^+ , ClF_5 , SF_6 , etc, com doze elétrons de valência.

Estes sistemas são descritos por orbitais híbridos do tipo dsp e d^2sp , respectivamente. Entretanto, cálculos *ab-initio* mostraram que a ocupação dos orbitais d para alguns destes sistemas é considerada desprezível. Nesse trabalho Novoa e colaboradores³⁶, através do estudo da estrutura e estabilidade de alguns

ânions trihaletos, mostraram que as populações dos orbitais *d* para estes íons também eram consideradas desprezíveis. Rundle³⁷ e Pimentel³⁸ atribuem a estes casos como sendo estruturas com ligações do tipo *3c-4e*.

Em seu estudo da molécula XeF₂ Rundle propôs que, nos sistemas com ligações *3c-4e*, o uso dos orbitais *d* seria pouco provável sendo mais favorável considerar uma delocalização dos elétrons nos orbitais *p* de valência. A representação da ligação *3c-4e* pelo modelo orbital é apresentada na figura 7.

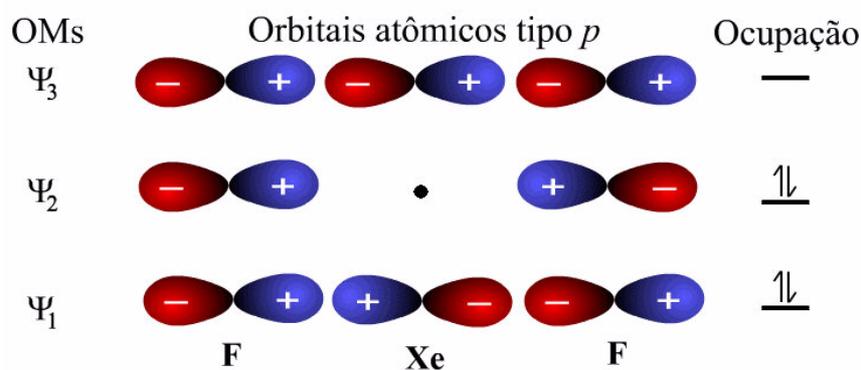


Figura 7 - Modelo orbital para ligação do tipo *3c-4e*.

Pode-se observar na figura 7 que o par eletrônico ocupando o orbital molecular ligante Ψ_1 estará delocalizado entre os três centros, enquanto os elétrons no orbital molecular Ψ_2 estão localizados nos átomos de flúor. Dessa forma, uma ligação do tipo *3c-4e* requer que as distâncias interatômicas, neste tipo de ligação, sejam maiores que a distância interatômica em uma ligação do tipo entre *2c-2e* para os mesmos elementos e que as cargas dos átomos terminais sejam negativas.

Entretanto, a interpretação de alguns compostos hipervalentes como sendo casos de ligações do tipo *3c-4e*, assim como o próprio conceito de hipervalência, continua gerando polêmica e ocasionando vários estudos de revisão sobre este conceito e a natureza deste tipo de ligação³⁹⁻⁴⁰.

6 A origem do sinal dos índices de ligação

Como mencionado anteriormente, existe uma polêmica a respeito dos sinais dos índices de ligação no que diz respeito à descrição das ligações multicêntricas.

Uma explicação razoável para a origem do sinal dos índices de ligação de três centros torna-se complicado quando há mais de um orbital atômico por átomo envolvido na ligação de três centros.

Os índices são positivos em ligações 3c-2e e valores negativos estão associados à presença de elétrons não ligantes. Uma explicação foi proposta por Kar³⁵ baseado num modelo de três centros e três orbitais, figura 4, com as topologias adequadas a cada tipo de ligação. É importante ressaltar que, neste modelo, os cálculos consideram apenas um único orbital de cada átomo, diferentemente do caso convencional onde é levada em consideração a soma sobre todos os orbitais moleculares.

Considerando-se então o caso de uma molécula triatômica formada pelos átomos A,B e C e que os índices de dois centros podem ser escritos como uma somatória dos índices de três centros tem-se:

$$I_{AC} = \frac{1}{2} \sum_B I_{ABC} \quad (45)$$

$$I_{AC} = \frac{1}{2} (I_{AAC} + I_{ACC} + I_{ABC}) \quad (46)$$

Para o caso de uma molécula simétrica com $A = C$, tem-se que $I_{AAC} = I_{CCA}$ e obtemos então da equação (46) que:

$$I_{ABC} = 2(I_{AC} - I_{AAC}). \quad (47)$$

Considerando-se que os índices podem ser gerados pelos elementos da matriz de Löwdin Π , equação (30), tem-se que $I_{AAC} = \Pi_a^a \Pi_a^c \Pi_c^a$ e $\Pi_a^a = Q_A$. Fazendo-se as substituições na equação (47), esta toma então a seguinte forma:

$$I_{ABC} = 2I_{AC}(1 - Q_A) \quad (48)$$

onde Q_A é o número de elétrons em A.

Considerando-se o modelo de três centros e três orbitais, a carga no átomo A pode ser escrita na forma $q_A = 1 - Q_A$.

A equação (48) toma então a seguinte forma:

$$I_{ABC} = 2I_{AC}q_A \quad (49)$$

A equação (49) mostra que os índices de três centros têm uma relação com os índices de dois centros e a carga em A.

Como os índices de dois centros têm sempre sinais positivos, o sinal dos índices de três centros dependerá das cargas nos átomos terminais as quais são sempre negativas nos casos de $3c-4e$.

Para o caso de ligações do tipo $5c-4e$ e $5c-6e$, outros modelos analíticos foram propostos para a determinação do sinal e dos valores limite para estas ligações⁴¹.

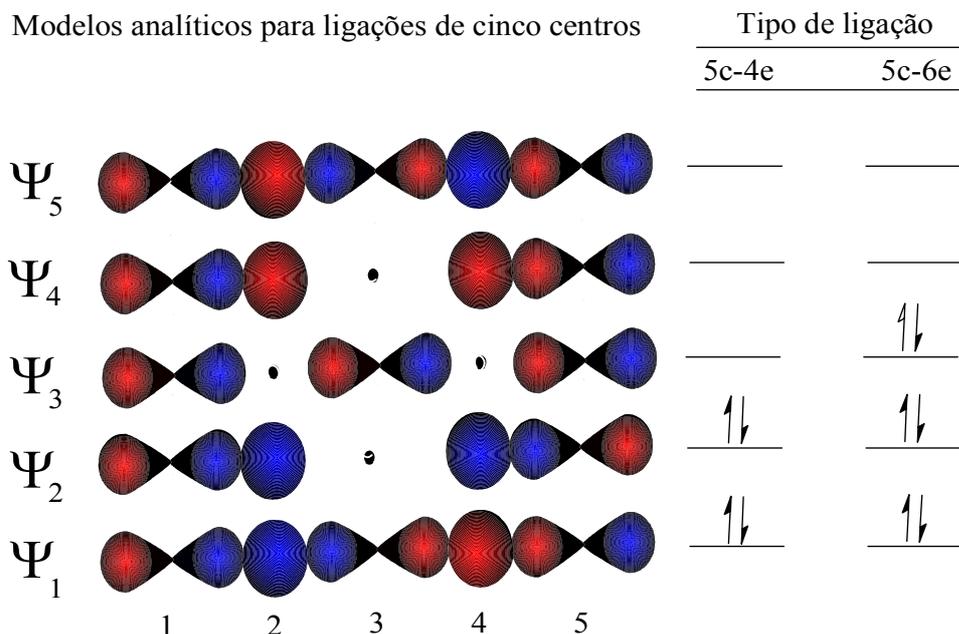


Figura 8 - Contribuições orbitais para ligações do tipo 5c-4e e 5c-6e.

Considerando-se que as análises de populações propostas para a geração dos índices de ligação são baseadas na matriz densidade e que a construção da matriz densidade depende dos coeficientes de expansão orbital, ou seja, $P_{\lambda\sigma} = \sum_i n C_{\lambda i} C_{\sigma i}$ para $n=0,1$ ou 2 , sendo n o número de ocupação orbital, i o índice do orbital molecular em consideração e λ e σ os índices dos coeficientes orbitais, tem-se para a situação hipotética de somente o orbital molecular Ψ_1 estar preenchido, que o produto dos elementos da matriz densidade será um valor positivo, ou seja, P_{12}, P_{34} e P_{51} serão positivos e P_{23} e P_{45} terão valores negativos obtendo-se assim um produto dos elementos da matriz densidade $P_{12}P_{23}P_{34}P_{45}P_{51}$ positivo. Assim sendo, uma ligação do tipo 5c-2e gerará índices positivos. Se for acrescentado mais um par eletrônico o orbital molecular Ψ_2 será preenchido, e, dessa forma, cada elemento $P_{\lambda\sigma}$ será dado pela soma do produto dos coeficientes

dos orbitais atômicos correspondentes, ou seja, o elemento P_{12} da matriz densidade será dado pela soma de $C_{11}C_{21}$, que é o produto dos coeficientes dos orbitais atômicos dos átomos 1 e 2 no orbital molecular Ψ_1 , mais o produto dos coeficientes dos orbitais atômicos dos átomos 1 e 2, $C_{12}C_{22}$ no orbital molecular Ψ_2 . Levando-se em consideração que cada orbital molecular é normalizado e que o coeficiente orbital do átomo 3 no orbital molecular Ψ_2 é zero, os coeficientes dos orbitais atômicos dos átomos 1,2,4 e 5 no orbital molecular Ψ_2 serão maiores em módulo que os respectivos coeficientes no orbital molecular Ψ_1 . Assim, os valores dos elementos P_{12} e P_{34} serão positivos e P_{23} , P_{45} e P_{51} serão negativos obtendo-se um produto $P_{12}P_{23}P_{34}P_{45}P_{51}$ negativo. Dessa forma, uma ligação do tipo 5c-4e gerará índices negativos. Tratando-se da mesma forma para o caso de seis elétrons, 5c-6e, o sinal obtido do produto $P_{12}P_{23}P_{34}P_{45}P_{51}$ será positivo, já que os elementos P_{12} , P_{34} e P_{51} terão valores positivos e os elementos P_{23} e P_{45} terão valores negativos.

Em relação ao que foi descrito, percebe-se que os sinais dos índices estão diretamente relacionados com o preenchimento dos orbitais moleculares em consideração, figura 8.

De acordo com a nossa interpretação, os valores efetivos dos índices de ligação são resultados das contribuições parciais de localização e delocalização de densidade eletrônica das quais resultam sinais negativos e positivos, respectivamente.

7 Dependência das bases

A tabela 1 relaciona alguns cálculos realizados em nosso laboratório que demonstram que os índices de ligação apresentam considerável variação com diferentes bases.

Tabela 1- Variação dos índices de ligação em relação as bases atômicas para diferentes moléculas. Geometrias otimizadas no nível RHF/6-31G.

Molécula	AM1	RHF/6-31G	RHF/6-31G++**
H_3^+	0,296296	0,296296	0,296297
B_2H_6	0,210835	0,267100	0,277485
$ClFCl^-$	-0,244934	-0,250110	-0,268120
FHF^-	-0,149207	-0,114086	- 0,017606

No caso do H_3^+ , não há variação considerável nos índices com diferentes tipos de bases, o que é explicado pelas contribuições orbitais equivalentes de todos os átomos na molécula para a ligação química.

O crescimento no valor dos índices para o diborano acompanha um aumento na qualidade da base utilizada. Esse aumento do índice de ligação indica uma forte dependência do nível de cálculo utilizado. Este comportamento deve-se ao acréscimo de funções difusas e de polarização, as quais conduzem à uma melhor descrição da delocalização da densidade eletrônica entre os centros (BHB) envolvidos.

O sinal negativo e os valores consideravelmente altos dos índices de ligação para o $ClFCl^-$ evidenciam uma ligação do tipo $3c-4e$ para esta molécula.

A diminuição no valor dos índices de ligação com o aumento da qualidade da base, para o caso do FHF^- , mostra uma drástica dependência destes índices em função da base utilizada. Neste caso, o acréscimo de funções difusas,

adequadas para descrever sistemas aniônicos, leva a um índice de ligação baixo o que evidencia uma contribuição do tipo $3c-4e$ pouco acentuada. Ou seja, com o acréscimo das funções difusas e de polarização há uma maior concorrência entre as contribuições de delocalização de carga, representadas por índices parciais de sinal positivo, e de contribuições de polarização, de forma a aumentar a densidade eletrônica dos átomos nas extremidades. Dessa forma, a soma dos índices parciais leva à um baixo valor de índice de ligação.

Assim, podemos concluir que, para o cálculo dos índices, é importante destacar a influência da qualidade da base. Ou seja, acreditamos que, no nível Hartre-Fock e com base na análise de população de Löwdin, o acréscimo de funções de base geram índices que descrevem melhor as ligações multicêntricas.

Entretanto, é importante ressaltar, que cálculos realizados em nível MP2, para alguns destes sistemas, levam ao questionamento da própria natureza da ligação do tipo $3c-4e$ ⁴⁰.

8 As ligações dihidrogênio e os índices de ligação.

A ligação hidrogênio é uma das mais importantes interações intermoleculares conhecidas em áreas como química e biologia.

Este tipo de interação é de extrema relevância nas contribuições que definem as características e propriedades de sistemas moleculares tais como o pareamento entre ácidos nucleicos, a conformação espacial de proteínas, e a seletividade de catalisadores entre inúmeras outras.

As ligações hidrogênio⁴²⁻⁴⁶ típicas são interações envolvendo um átomo eletronegativo doador de próton X, um átomo de hidrogênio e um átomo eletronegativo receptor de próton Y do tipo $XH\cdots Y$.

Entretanto, desde a década de 50, já são conhecidas interações do tipo XH/ π , ou seja, interações entre os elétrons π de um anel aromático e um grupo XH próton-doador⁴⁷⁻⁵¹.

Essa interação é mais fraca do que as ligações hidrogênio convencionais devido aos elétrons serem menos básicos que o par eletrônico isolado. Da mesma forma, poder-se-ia imaginar que uma ligação do tipo sigma não poderia se comportar como um sítio próton-receptor muito efetivo. Entretanto, nos últimos dez anos, um novo tipo de ligações envolvendo hidrogênio vem sendo estudado, as quais são denominadas ligações de dihidrogênio⁵²⁻⁵³.

Este tipo de ligação é descrita como uma interação entre dois átomos de hidrogênio opostamente carregados, ou seja, interações do tipo X–H...H'–M, onde X é um átomo mais eletronegativo e M um átomo menos eletronegativo que o hidrogênio.

Nas pontes hidrogênio usuais X–H...Y, a frequência correspondente à ligação X–H está deslocada em direção ao vermelho (*red shift*), sendo a distância X–H maior que a do monômero.

Entretanto em muitas das ligações dihidrogênio, a frequência correspondente à ligação H'–M está deslocada em direção ao azul (*blue shift*)⁵⁴, enquanto é controverso se a distância H'–M pode ser menor que a do monômero. Efeitos deste tipo têm sido atribuídos à deficiência do conjunto de funções gaussianas utilizado no cálculo⁵⁵.

8.1 O blue shift e os índices do tipo $I_{HH'M}$

O interessante, para o estudo teórico desses sistemas, seria a proposição de um método que descrevesse a densidade eletrônica sobre os

centros envolvidos nas interações intermoleculares em consideração e a correlação com as energias dessas interações.

Para isso foi realizado um estudo, utilizando os índices de ligação de três centros, no intuito de descrever sistemas com interações dihidrogênio.

A otimização das geometrias e o cálculo das energias de ligação dihidrogênio foram feitos no nível M2/6 -311++g(d,p). As energias de ligação dihidrogênio foram obtidas pela diferença entre a energia total do dímero e as energias totais dos monômeros constituintes do sistema. O cálculo dos índices de ligação de três centros foram feitos com HF/6-31g(d) com base nos orbitais de Löwdin.

Tabela 2: Distâncias r_{XH} (Å), índices de ligação de dois centros I_{XH} , índices de ligação de três centros $I_{XHH'}$, distâncias $r_{H'M}$ (Å), índices de ligação de dois centros $I_{H'M}$, auto carga da ligação H-'M, $(I_{H'H'M} + I_{MMH'})/2$, e os índices de ligação de três centros $I_{HH'M}$, para alguns sistemas de ligação dihidrogênio. Os valores em parênteses correspondem aos monômeros.

Sistemas Moleculares	r_{XH}	I_{XH}	$I_{XHH'}$	$r_{H'M}$	$I_{H'M}$	$(I_{H'H'M} + I_{MMH'})/2$	$I_{HH'M}$
HCCH--HLi	1,0745 (1,0650)	0,8695 (0,9091)	-0,0063	1,5955 (1,5990)	0,9781 (0,9842)	0,9660	0,0169
FCCH--HLi	1,0731 (1,0621)	0,8606 (0,9035)	-0,0069	1,5960	0,9755	0,9624	0,0183
CICCH--HLi	1,0750 (1,0639)	0,8610 (0,9049)	-0,0073	1,5955	0,9737	0,9600	0,0192
NCH HLi	1,0853 (1,0680)	0,8427 (0,9012)	-0,0125	1,5962	0,95325	0,9316	0,0285
NCCCH--HLi	1,0810 (1,0661)	0,8429 (0,8989)	-0,0105	1,5968	0,9592	0,9398	0,0266
H3CCCH--HLi	1,0730 (1,0645)	0,8430 (0,9088)	-0,0054	1,5962	0,9592	0,9719	0,0147
H ₃ SiCCH--HLi	1,0769 (1,0667)	0,8624 (0,9050)	-0,0070	1,5977	0,9748	0,9615	0,0187
(LiNCH) ⁺ --HLi	1,1639 (1,0740)	0,6825 (0,8674)	-0,0450	1,6196	0,8143	0,7488	0,0838
(NaNCH) ⁺ --HLi	1,1330 (1,0728)	0,7332 (0,8725)	-0,0346	1,6142	0,8595	0,8070	0,0666
FH--HLi	0,9510 (0,9166)	0,6965 (0,8155)	-0,0224	1,5825	0,8844	0,8377	0,0780
FH--HNa	0,9585	0,6763	-0,0282	1,8963 (1,9085)	0,8309 (0,9997)	0,7743	0,0950
FH--HBeH	0,9223	0,7491	-0,0051	1,3238 (1,3297)	0,9079 (1,0020)	0,9395	0,0320
HOH--HLi	0,9617 (0,9593)	0,8310 (0,8790)	-0,0088	1,6332	0,9634	0,9459	0,0293
HOH--HNa	1,0187	0,6751	-0,0402	2,0381	0,8034	0,7540	0,0876
CNH HLi	1,0412 (1,0007)	0,7145 (0,8228)	-0,0232	1,5907	0,9000	0,8581	0,0601
CNH--HNa	1,0530	0,6885	-0,0314	1,9057	0,8425	0,7885	0,0777
CNH--HBeH	1,0068	0,7967	-0,0052	1,3303	0,9721	0,9543	0,0227

Com base nos cálculos apresentados na tabela 2, percebe-se que os comprimentos de ligação r_{XH} aumentam em relação aos comprimentos r_{XH} dos respectivos monômeros, como esperado em todos os dímeros analisados. Os índices de ligação I_{XH} , demonstram uma diminuição da densidade eletrônica na ligação X-H o que está de acordo com o alongamento desta ligação. Este alongamento da ligação deve-se à interação de atração entre os hidrogênios carregados com cargas opostas, $H^{\sigma+}$ e $H^{\sigma-}$, e as contribuições do tipo $3c-4e$ representada pelos índices de ligação $I_{XHH'}$. O sinal negativo destes índices mostra uma localização de carga nos átomos das extremidades da ligação de três centros e, dessa forma, esse aumento de densidade caracteriza um leve caráter iônico na ligação, o que seria responsável pelo alongamento da ligação X H.

Já no caso dos hidretos metálicos, percebe-se um encurtamento da ligação H'-M para todos os sistemas exceto os casos $(LiNCH)^+--HLi$, $(NaNCH)^+--HLi$ e $CNH--HBeH$, o que corresponde ao deslocamento para o azul (*blue shift*). Entretanto, embora se perceba um alongamento no comprimento da ligação H'-M nestes sistemas, os cálculos mostram um aumento nas frequências de vibração de estiramento H'-M do dímero em relação às frequências nos monômeros, tabela 3.

Tabela 3 – Distancias $r_{H'M}$ e frequências de vibração.

Sistemas Moleculares	$r_{H'M}$ (Å)	Frequência (cm^{-1}) $\nu(H'-M)$
$(LiNCH)^+--HLi$	1,6196 (1,5990)	1810,8 ^b (1432)
$(NaNCH)^+--HLi$	1,6142	1925,95 ^b
$CNH--HBeH$	1,3303 (1,3297)	2094,84 ^c (2066,81)

a Os valores relativos aos monômeros estão em parênteses. b vibrações altamente acopladas. c Estiramento simétrico H'-M.

Desta forma, o deslocamento para o azul pode ser atribuído á todos os sistemas estudados. Entretanto a atribuição deste deslocamento à ligação H'-M

nos dímeros (LiNCH)⁺--HLi e (NaNCH)⁺--HLi é um tanto quanto complicado visto que estas vibrações estão altamente acopladas à outros modos de vibração.

É interessante notar que todos os índices $I_{H'M}$ demonstram uma menor densidade eletrônica na ligação H'-M no dímero do que no monômero. Isto está aparentemente em desacordo com o deslocamento para o azul, já que um aumento de densidade eletrônica entre os centros envolvidos na ligação implicaria num aumento da frequência de vibração. No entanto, os índices de dois centros podem ser descritos como uma soma de índices de três centros:

$$I_{AB} = \frac{1}{2}(I_{AAB} + I_{ABB}) + \frac{1}{2} \sum_{C \neq A, B} I_{ABC} \quad (50)$$

onde os dois primeiros termos do lado direito da equação (50) são a carga própria da ligação e a valência ativa da ligação respectivamente. Dessa forma, estes dois primeiros termos representam a contribuição eletrônica referente aos dois átomos, A e B, envolvidos na ligação, enquanto o terceiro termo representa a delocalização eletrônica entre estes mesmos átomos e um terceiro centro.

Pode-se então observar na tabela 2 que as cargas próprias das ligações H'-M diminuem consideravelmente com relação ao aumento dos índices de três centros $I_{HH'M}$, os quais descrevem a delocalização da densidade eletrônica entre os centros HH'M, o que aparentemente seria o fator responsável pelo encurtamento da ligação H'-M.

Entendemos, então, que as contribuições de dois e três centros, descritas pelos índices de ligação, estivessem correlacionadas com densidade de cargas e energias diferentes. De forma mais clara, o que esperávamos era que com uma redução no comprimento da ligação H'-M, ou aumento das frequências vibracionais, houvesse um aumento da ordem de ligação $I_{H'M}$ nos dímeros em relação aos monômeros. Porém os dados apresentados na tabela 2 mostram uma redução na ordem de ligação. Entendemos que o fator responsável pelo encurtamento da ligação H'-M pode ser atribuído à contribuição do tipo 3c-2e representada pelos índices $I_{HH'M}$. Como o sinal positivo destes índices indica uma delocalização de densidade eletrônica entre os três centros envolvidos, o que se esperaria era uma maior atração entre estes centros, o que ocasionaria uma redução na ligação H'-M.

8.2 A relação entre energia de ligação e os índices de três centros para as ligações dihidrogênio

Uma correlação entre os índices de ligação e a energia de ligação seria de extrema valia no estudo das interações do tipo dihidrogênio. No entanto, a correlação entre a energia de interação e as distâncias $H^{\sigma+} \cdots H'^{-}$ nas ligações não convencionais do tipo dihidrogênio deve ser feita com certa precaução.

As comparações de energia e distâncias de ligação, entre diferentes sistemas, devem ser realizadas somente nos casos em que os efeitos gerados pelas diferentes eletronegatividades dos átomos ligados aos hidrogênios

carregados positivamente forem relativamente próximos. Isto é necessário devido a efeitos de polarização dos grupos de interação, que podem contribuir para a intensificação da ligação do tipo dihidrogênio.

A seguir são apresentados os valores das distâncias H-H', os índices de ligação de três centros e as energias das ligações dihidrogênio para alguns sistemas.

Tabela 4 – Distâncias $r_{\text{H'H}}$, índices de três centros I_{XHH} , índices de três centros energia da ligação dihidrogênio.

Sistemas Moleculares	$r_{\text{H'H}}$ (Å)	I_{XHH}	$I_{\text{HH'M}}$	-E (Kcal/mol)
HCCH--HLi	2,0486	-0,0063	0,0169	4,2
FCCH--HLi	2,0166	-0,0069	0,0183	4,5
CICCH--HLi	2,0018	-0,0073	0,0192	4,7
NCH--HLi	1,8233	-0,0125	0,0285	8,2
NCCCH--HLi	1,8719	-0,0105	0,0266	7,6
H3CCCH--HLi	2,1081	-0,0054	0,0147	3,2
H ₃ SiCCH--HLi	2,0123	-0,0070	0,0187	4,6
(LiNCH) ⁺ --HLi	1,3463	-0,0450	0,0838	26,0
(NaNCH) ⁺ --HLi	1,4584	-0,0346	0,0666	22,7

O gráfico da figura 9 demonstra um decréscimo monotônico da energia de ligação em função do aumento das distâncias H-H' com coeficiente de correlação $R^2 = 0,996$. Esse decréscimo já era esperado, visto que a força da ligação hidrogênio depende das densidades eletrônicas compartilhadas, como também, das interações eletrostáticas entre as espécies químicas envolvidas.

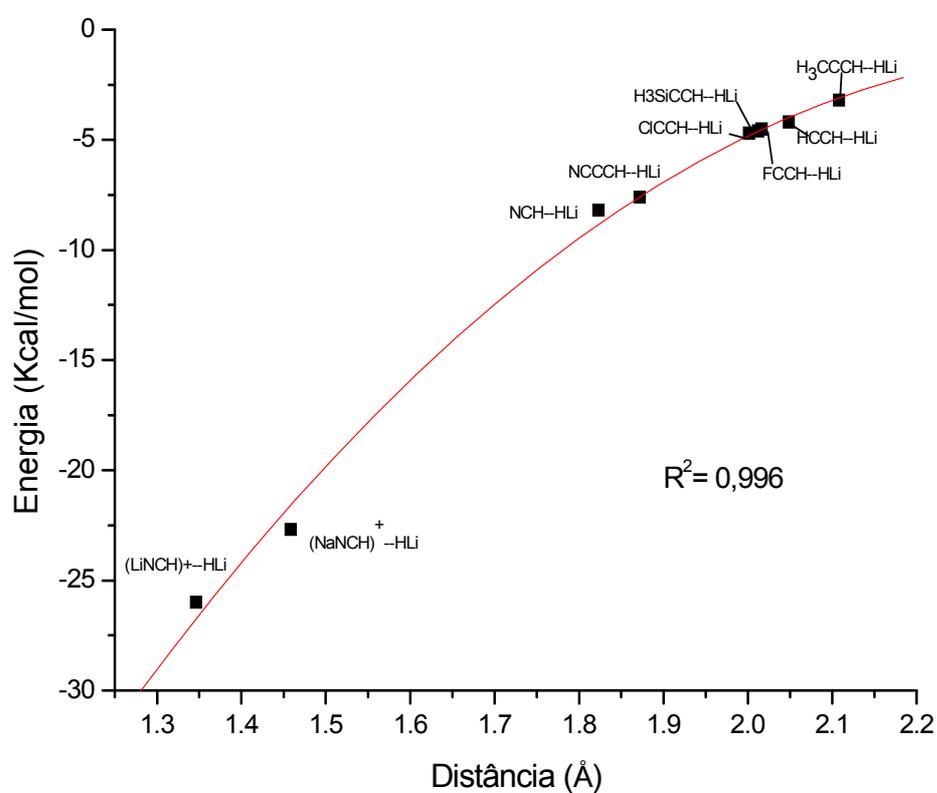


Figura 9 – Gráfico das energias de ligação dihidrogênio em Kcal/mol em função das distâncias interatômicas.

No gráfico da figura 10, as energias demonstram uma melhor correlação ($R^2 = 0,998$) com os índices de três centros ($I_{XHH'}$) do que com as distâncias H-H' (figura 9). Aparentemente, isso demonstra que este tipo de interação tende a se estabilizar no sentido da formação das ligações do tipo 3c-4e.

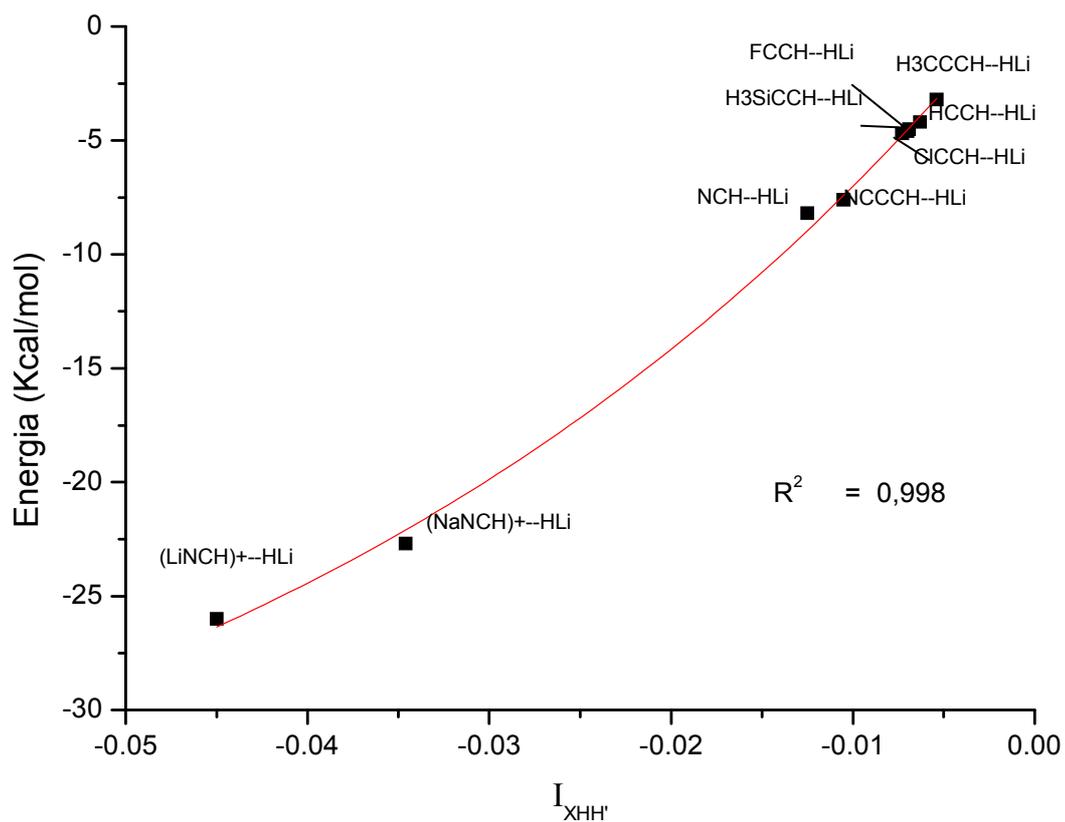


Figura 10 – Gráfico das energias de ligação dihidrogênio em Kcal/mol em função dos índices $I_{XHH'}$.

Já a correlação da energia da ligação dihidrogênio ($R^2 = 0,997$) com os índices de três centros ($I_{HH'M}$), mostrado na figura 11, é maior do que com a distância, porém pouco menor que a correlação da energia com os índices ($I_{XHH'}$), figura 10.

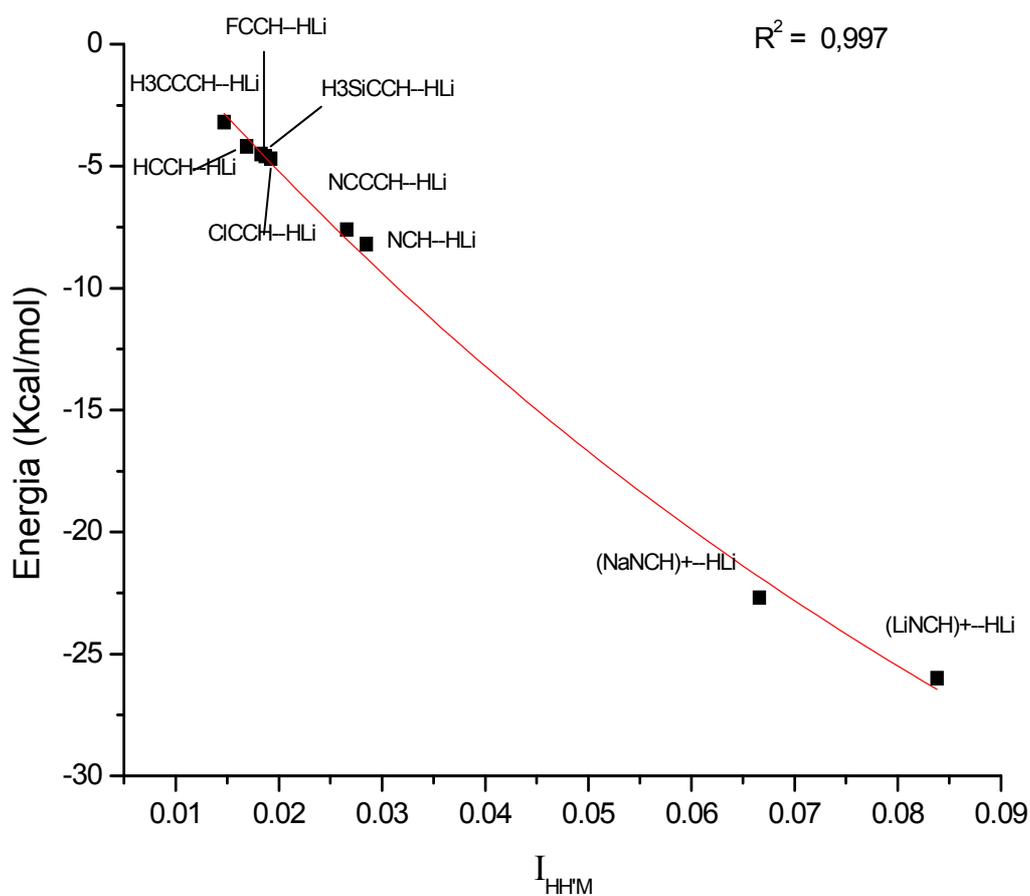


Figura 11 – Gráfico das energias de ligação dihidrogênio em Kcal/mol em função dos índices $I_{HH'M}$.

As somas dos índices $I_{XHH'}$ e $I_{HH'M}$ também mantêm uma relação com a energia de ligação, com coeficiente de correlação $R^2 = 0,994$ (figura 12). Isto sugere que as contribuições do tipo $3c-4e$ e $3c-2e$ se compensam eletronicamente.

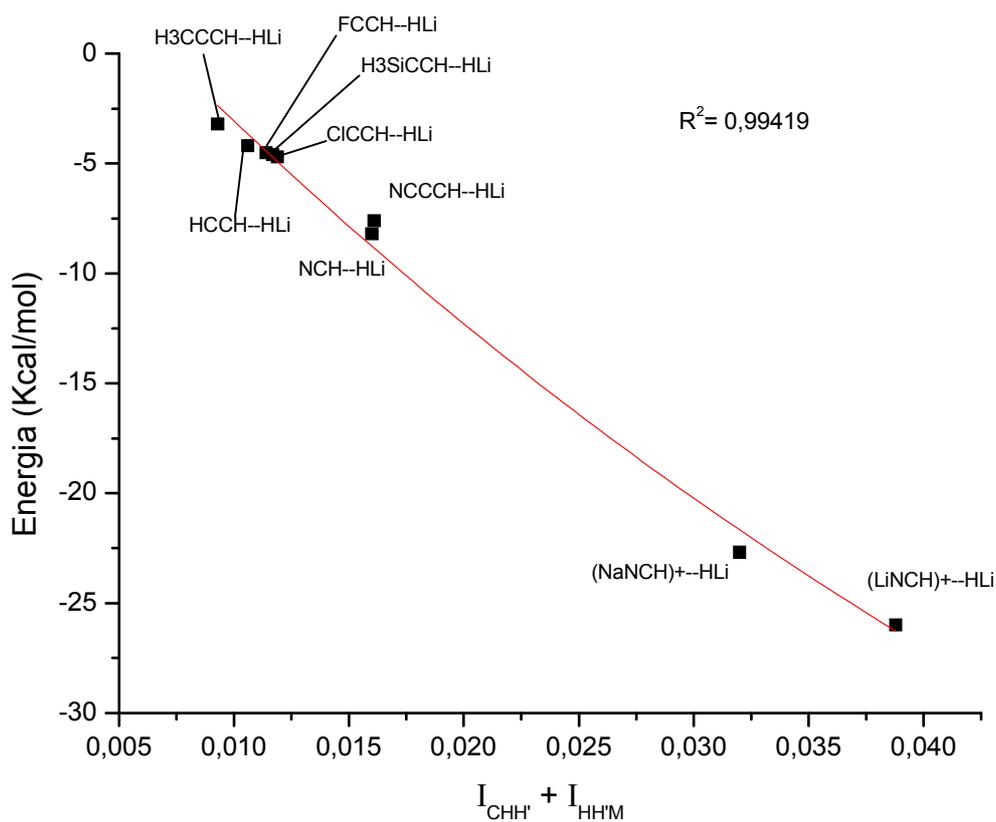


Figura 12– Gráfico das energias de ligação dihidrogênio em Kcal/mol em função da soma dos índices $I_{XHH'}$ e $I_{HH'M}$.

Nos casos de ligações dihidrogênio envolvendo átomos eletronegativos ligados diretamente ao hidrogênio, (X-H), ter-se-ia um deslocamento das energias de ligação devido aos efeitos eletrostáticos. Os dados são apresentados na tabela 5.

Tabela 5 – Distâncias $r_{H'H}$, índices de três centros I_{XHH} , índices de três centros $I_{HH'M}$, energia da ligação dihidrogênio e índices de dois centros $I_{HH'}$.

Sistemas Moleculares	$r_{H'H}$ (Å)	I_{XHH}	$I_{HH'M}$	-E (Kcal/mol)	$I_{HH'}$
FH--HLi	1,396	-0,0224	0,0780	13,4	0,1026
FH--HNa	1,370	-0,0282	0,0950	14,6	0,1425
FH-- HBeH	1,704	-0,0051	0,0320	3,3	0,0381
HOH--HLi	1,502	-0,0088	0,0293	7,3	0,0307
HOH--HNa	1,491	-0,0402	0,0876	162	0,1113
CNH--HLi	1,489	-0,0232	0,0601	13,6	0,0753
CNH--HNa	1,446	-0,0314	0,0777	15,1	0,1128
CNH--HBeH	1,819	-0,0052	0,0227	3,3	0,0262

Não se observa correlação entre distância e energia quando existem átomos de elevada eletronegatividade ligados aos hidrogênios, figura 13.

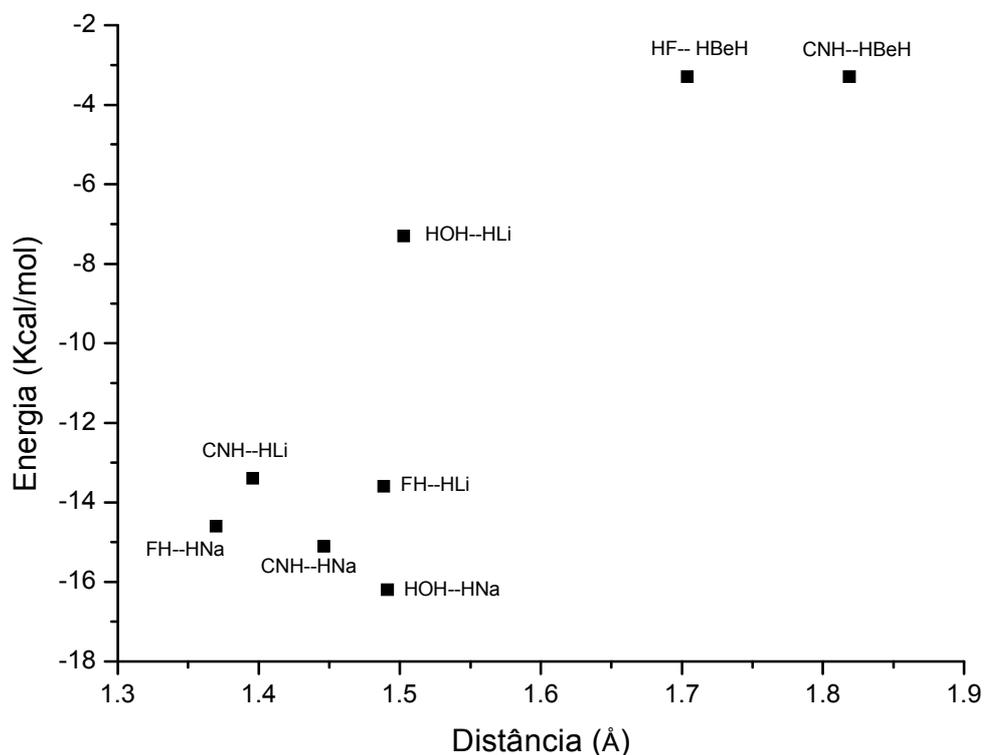


Figura 13 – Gráfico das energias de ligação dihidrogênio em Kcal/mol em função das distâncias interatômicas em sistemas com átomos de eletronegatividade elevada ligados ao hidrogênio.

No gráfico da figura 14, são mostrados os valores das energias de ligação dihidrogênio em função dos índices de ligação do tipo $I_{HH'M}$.

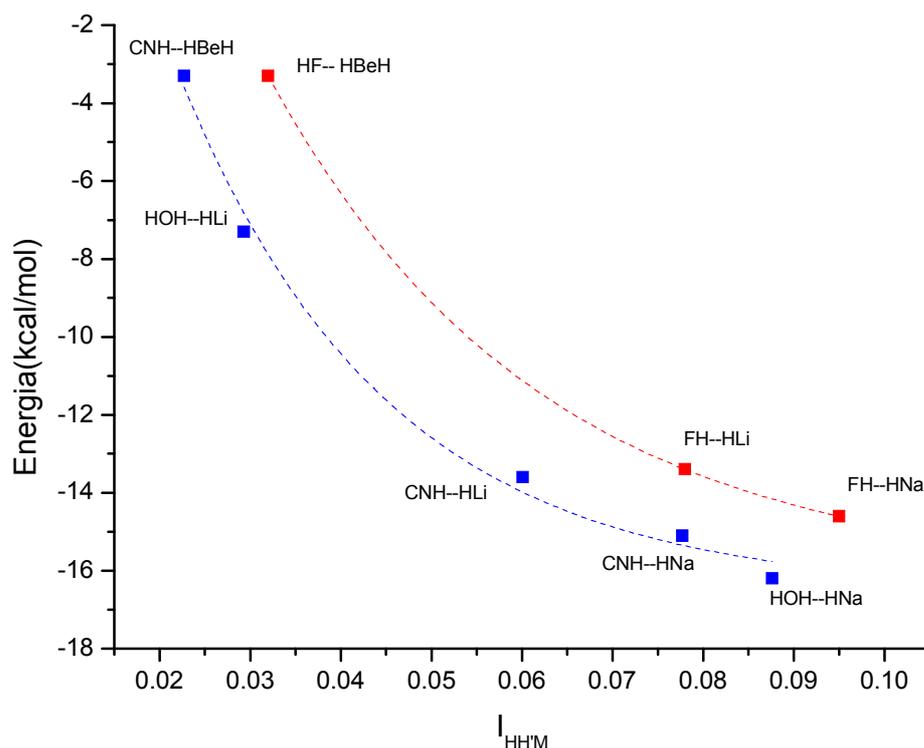


Figura 14 – Gráfico das energias de ligação dihidrogênio em Kcal/mol em função dos índices $I_{HH'M}$ em sistemas com átomos de eletronegatividade elevada ligados ao hidrogênio.

A primeira vista não haveria uma relação entre a energia e estes índices. Entretanto, é interessante notar que, embora não exista uma correlação entre energias e índices de ligação do tipo $I_{HH'M}$ o que se percebe é um aparente deslocamento da curva exponencial relativa aos sistemas com oxigênio e nitrogênio em relação aos sistemas com flúor. Este deslocamento demonstra que na configuração eletrônica no sistema estabilizado existe uma densidade eletrônica maior nos centros $HH'M$ dos sistemas os quais contêm o átomo de flúor do que naqueles envolvendo oxigênio e nitrogênio.

O que se percebe é que esse deslocamento deve-se à elevada eletronegatividade do átomo de flúor, a qual levaria a uma alta polarização da ligação F-H. Esta alta polarização ocasionaria uma transferência de carga para a ligação H-H', o que levaria a um aumento da densidade eletrônica nessa região. Isso pode ser observado através dos índices de ligação $I_{HH'}$ tabela 5. Em todos os sistemas a densidade eletrônica na ligação HH' é maior nos dímeros que contêm o monômero HF, em comparação com os outros monômeros interagindo com os mesmo hidretos metálicos.

No caso dos índices do tipo $I_{XHH'}$, existe uma boa correlação entre estes índices e a energia de ligação dihidrogênio, figura 15.

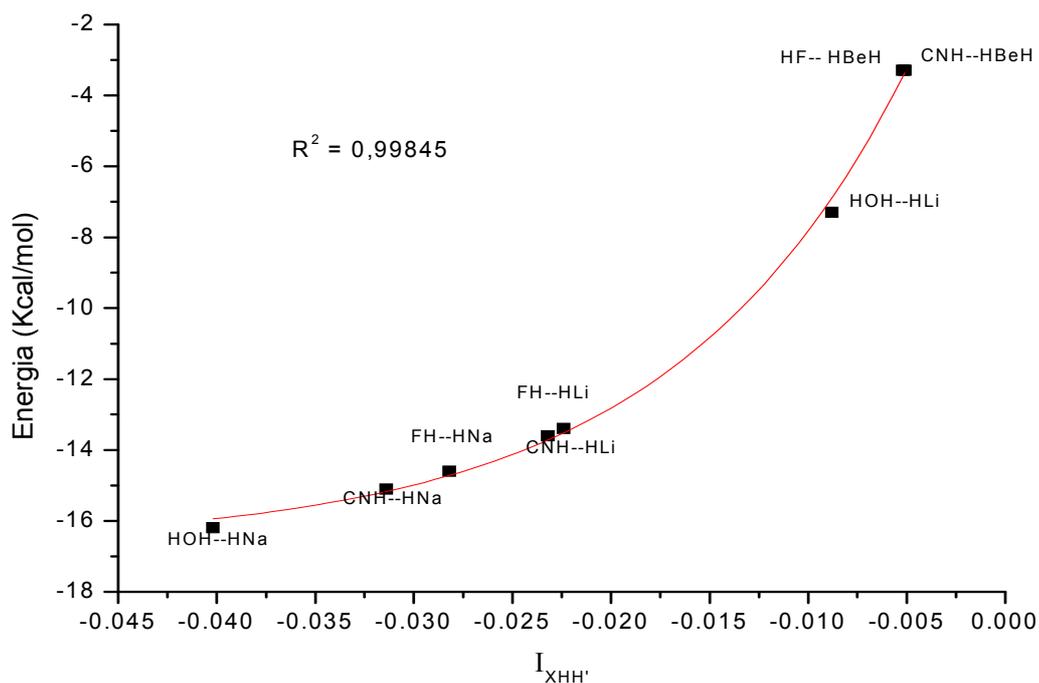


Figura 15 – Gráfico das energias de ligação dihidrogênio em Kcal/mol em função dos índices $I_{XHH'}$ em sistemas com átomos de eletronegatividade elevada ligados ao hidrogênio

Este resultado é muito importante, visto que os índices de ligação de três centros $I_{XHH'}$ medem as contribuições do tipo *3c-4e*. Isto sugere que as ligações dihidrogênio se estabilizam no sentido das contribuições do tipo *3c-4e*. Ou seja, a boa correlação entre energias de ligação e os índices $I_{XHH'}$ demonstram que as contribuições descritas pelos índices $I_{HXX'}$ são aparentemente predominantes nas ligações dihidrogênio.

8.3 A relação entre a energia de ligação e os índices de grupo nas ligações dihidrogênio

A seguir são apresentados os nossos cálculos dos índices $I_{HH'}$ e $I_{G_1G_2}$ e suas correlações com a energia de ligação dihidrogênio.

Os índices $I_{HH'}$ representam a ordem de ligação entre os hidrogênios envolvidos na ligação dihidrogênio. Já os índices de grupo $I_{G_1G_2}$ representam a ordem de ligação entre os grupos G_1 e G_2 , os quais contêm as moléculas e os hidretos metálicos, respectivamente.

Tabela 6 – Índices de dois centros $I_{HH'}$, índices de grupo $I_{G_1G_2}$ e energia da ligação dihidrogênio.

Sistemas (G_1 -- G_2)	$I_{HH'}$	$I_{G_1G_2}$	-E (Kcal/mol)
HCCH--HLi	0,0173	0,0681	4,2
FCCH--HLi	0,0188	0,0729	4,5
CICCH--HLi	0,0199	0,0758	4,7
NCH--HLi	0,0314	0,1124	8,2
NCCCH--HLi	0,0288	0,1010	7,6
H ₃ CCCH--HLi	0,0147	0,0602	3,2
H ₃ SiCCH--HLi	0,0193	0,0737	4,6
(LiNCH) ⁺ --HLi	0,1219	0,3309	26,0
(NaNCH) ⁺ --HLi	0,0897	0,2599	22,7

O gráfico da figura 16 mostra a correlação dos índices $I_{HH'}$ e as energias de ligação.

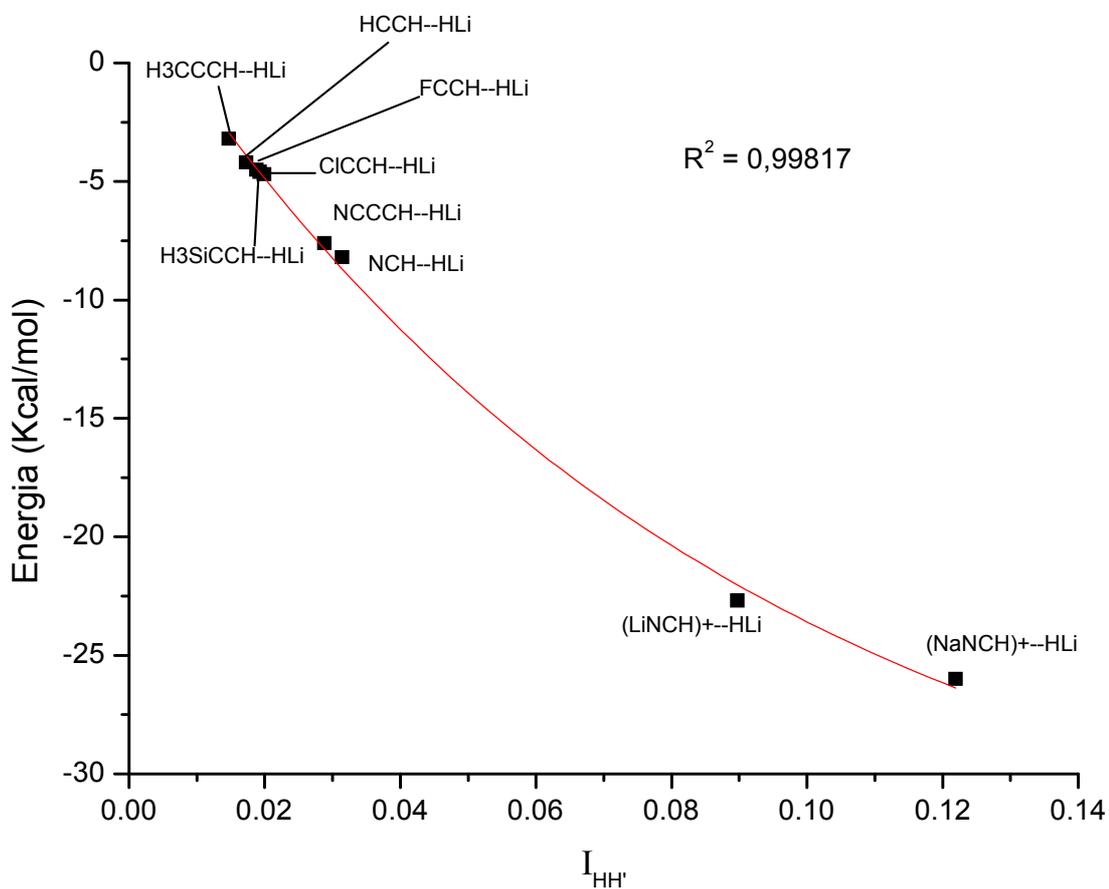


Figura 16 – Gráfico das energias de ligação dihidrogênio em Kcal/mol em função dos índices $I_{HH'}$. R é o coeficiente de correlação.

Nestes casos de ligação do tipo CH--H'M existe uma boa correlação entre as energias de ligação e os índices $I_{HH'}$, podendo-se atribuir as principais contribuições às interações HH', onde existe compartilhamento de densidade eletrônica.

Em relação aos índices de grupo I_{G1G2} , os quais medem todas as contribuições de compartilhamento de densidade eletrônica entre os monômeros G1 e G2 componentes dos sistemas, também se observa uma boa correlação entre energia e índices, figura 17.

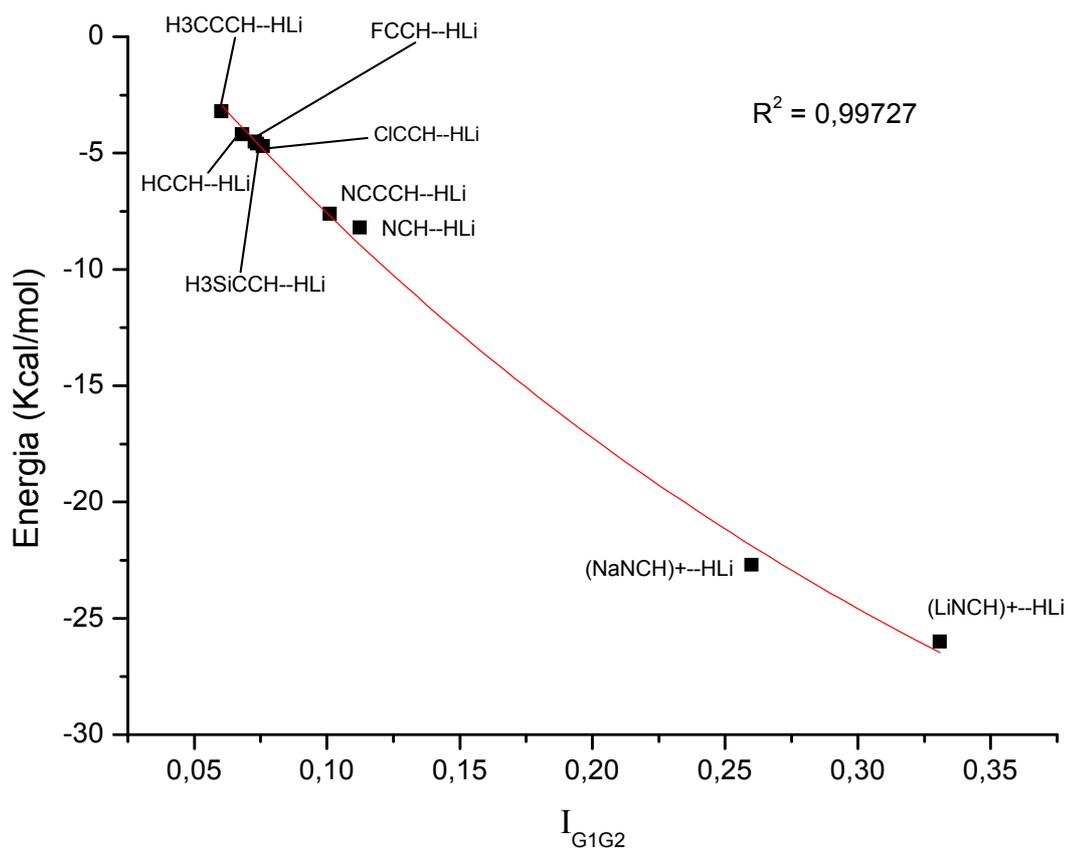


Figura 17 – Gráfico das energias de ligação dihidrogênio em Kcal/mol em função dos índices I_{G1G2} em sistemas com átomos de elevada ligados ao hidrogênio.

Na tabela a seguir são apresentados os índices de ligação $I_{HH'}$ e I_{G1G2} e as energias de ligação.

Tabela 7—Índices de dois centros $I_{HH'}$, índices de grupo I_{G1G2} e energia da ligação dihidrogênio.

Sistemas	$I_{HH'}$	I_{G1G2}	-E (Kcal/mol)
FH--HLi	0,1026	0,2366	13,4
FH--HNa	0,1425	0,2970	14,6
HBeH--HF	0,0381	0,0921	3,3
HOH--HLi	0,0307	0,0967	7,3
HOH--HNa	0,1113	0,7082	16,2
CNH--HLi	0,0753	0,2108	13,6
CNH--HNa	0,1128	0,2784	15,1
CNH--HBeH	0,0262	0,0672	3,3

O gráfico dos índices $I_{HH'}$ em função da energia de ligação é apresentado abaixo:

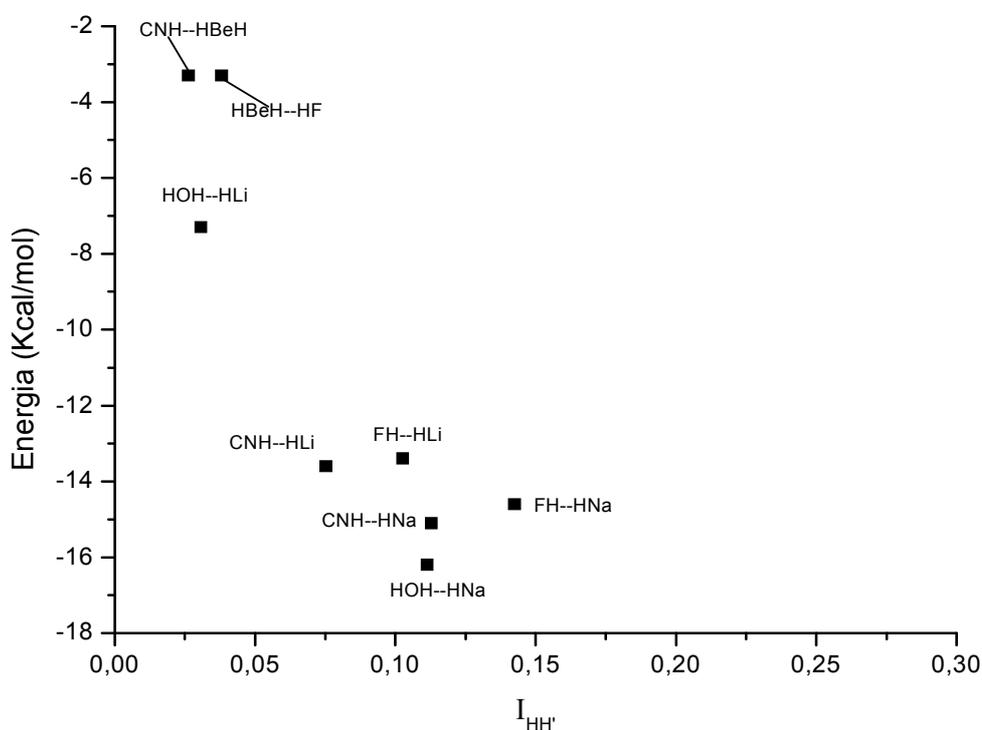


Figura 18 – Gráfico das energias de ligação dihidrogênio em Kcal/mol em função dos índices I_{G1G2} em sistemas contendo átomos de elevada eletronegatividade ligados ao hidrogênio.

Nota-se claramente que a análise da força da ligação dihidrogênio não pode ser feita tendo unicamente como base a densidade eletrônica entre os hidrogênios da ligação HH', nos casos onde se têm átomos de elevada eletronegatividade envolvidos.

Uma boa aproximação seria a utilização dos índices de grupo, os quais levam em consideração algumas contribuições de compartilhamento de densidade eletrônica, principalmente dos átomos adjacentes aos hidrogênios, não computada nos índices $I_{HH'}$.

Os índices de grupo I_{G1G2} em função da energia são apresentados na figura 19.

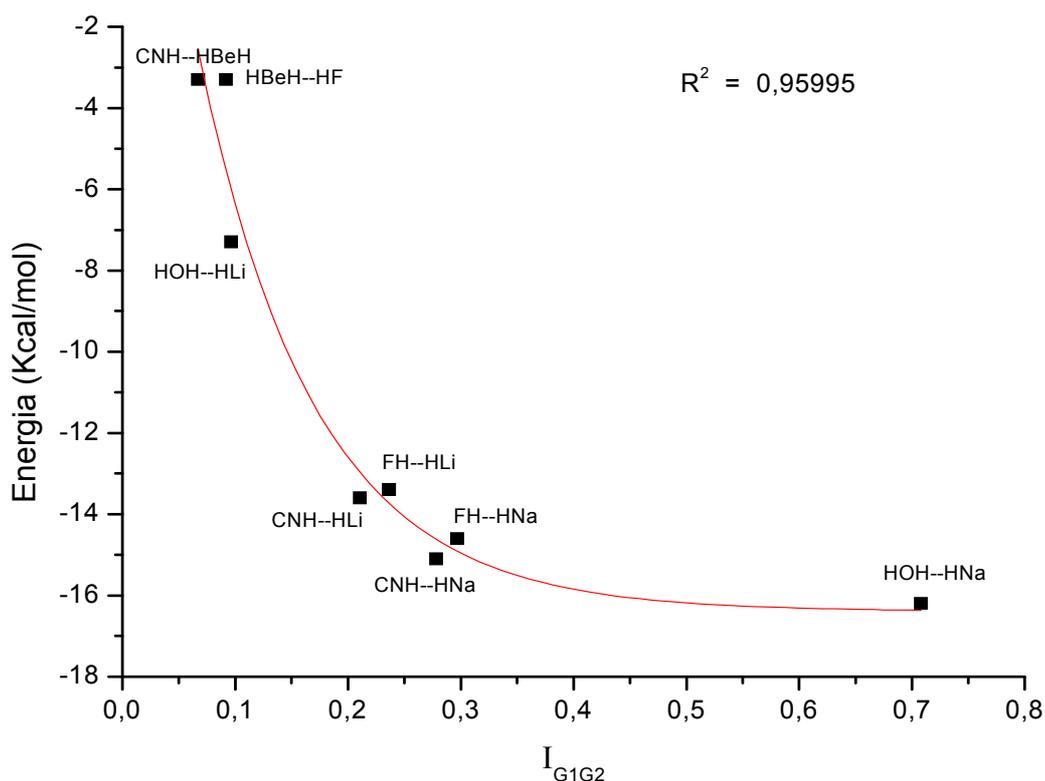


Figura 19 – Gráfico das energias de ligação dihidrogênio em Kcal/mol em função dos índices I_{G1G2} .

Nota-se que há uma melhor correlação com a energia quando estas contribuições dos átomos adjacentes são levadas em consideração nos índices de ligação. Além disso, é importante ressaltar que existe aparentemente uma maior correlação com a energia ao se separar os sistemas contendo flúor dos demais. Novamente, poderia-se aqui atribuir este deslocamento, dos sistemas contendo flúor dos sistemas contendo oxigênio e nitrogênio, à polarização da ligação e um eventual aumento da densidade eletrônica na ligação HH' ocasionada pela alta eletronegatividade do átomo de flúor.

9 Conclusões

Neste trabalho foi apresentada, de forma sucinta, a evolução do conceito de ligação desde sua origem até sua representação atual. Foi feita uma aplicação dos índices na descrição da estrutura eletrônica e o tipo de ligação envolvida nos casos observados de *blue shift*. Finalmente foi realizado um estudo de correlação entre energia de ligação e os índices de ligação de três centros em sistemas moleculares até então estudados dentro desta abordagem.

No primeiro caso, foram apresentadas as controvérsias, em relação à interpretação dos sinais dos índices de ligação e um estudo sobre a origem dos sinais dos índices. Em relação a essas controvérsias, entendemos que os valores efetivos dos índices são resultado das contribuições parciais de localização e delocalização de densidade eletrônica, das quais resultam sinais negativos e positivos respectivamente. Com base nisto concluímos que estes são indicadores de ligações multicêntricas.

Em relação ao estudo das ligações dihidrogênio, $XH-H'M$, observou-se um alongamento no comprimento das ligações XH com respectiva diminuição nos valores dos índices de dois centros I_{XH} . Os resultados obtidos mostram que este alongamento advém do caráter iônico da ligação $X-H$. Este caráter é gerado pelas contribuições do tipo $3c-4e$, representadas pelos índices $I_{XHH'}$, as quais descrevem um aumento de densidade eletrônica nos átomos da extremidade da ligação de três centros em questão.

O encurtamento da ligação $H'-M$, responsável pelo *blue shift*, é gerado pela contribuição do tipo $3c-2e$ representada pelos índices $I_{HH'M}$. Dessa forma, a redução no comprimento da ligação $H'-M$ estaria relacionado com a delocalização de carga eletrônica entre os centros $HH'M$.

Nos sistemas do tipo CH--H'M as energias de ligação dihidrogênio demonstram uma melhor correlação com os índices de três centros do tipo $I_{XHH'}$, ($R^2 = 0,998$) do que com os índices de três centros do tipo $I_{HH'M}$ ($R^2 = 0,997$), assim como com as distâncias H -H' ($R^2 = 0,996$). A soma dos índices $I_{XHH'}$ e $I_{HH'M}$ também demonstram uma boa correlação com as energias de ligação ($R^2 = 0,994$). Isso indica uma compensação em relação a distribuição eletrônica entre as contribuições do tipo $3c-2e$ e $3c-4e$.

Nos sistemas do tipo XH--H'M as energias de ligação dihidrogênio demonstram uma ótima correlação com os índices do tipo $I_{XHH'}$ ($R^2 = 0,9985$). Por outro lado, não observamos qualquer correlação entre as energias de ligação dihidrogênio com as distâncias H-H'. Isso demonstra que este tipo de interação tende a se estabilizar no sentido da formação das ligações do tipo $3c-4e$. Já no caso dos índices $I_{HH'M}$, existe um deslocamento da curva dos sistemas contendo flúor em relação aos sistemas contendo nitrogênio e oxigênio. Este deslocamento demonstra que a configuração eletrônica no sistema estabilizado apresenta uma densidade eletrônica maior nos centros HH'M dos sistemas, os quais contêm o átomo de flúor que aqueles envolvendo oxigênio e nitrogênio. O que se percebe é que esse deslocamento deve-se à elevada eletronegatividade do átomo de flúor a qual levaria a uma alta polarização da ligação F-H. Esta alta polarização ocasionaria uma transferência de carga para a ligação H-H', o que levaria a um aumento da densidade eletrônica nessa região. Dessa forma, em todos os sistemas a densidade eletrônica na ligação HH' é maior nos dímeros que contêm o monômero HF, quando comparados com os outros monômeros interagindo com os mesmo hidretos metálicos.

Os índices de grupo I_{G1G2} demonstraram uma boa correlação com energia nos sistemas do tipo CH--H'M ($R^2 = 0,99727$), porém, um pouco menor do que com os índices $I_{HH'}$ ($R^2 = 0,99817$). Nos sistemas do tipo XH--H'M obtivemos uma melhor correlação com a energia quando utilizamos os índices de grupo I_{G1G2} ($R^2 = 0,95995$) do que com os índices $I_{HH'}$, onde não obtivemos correlação com

energia devido ao sistema HOH--HNa, o qual não se integrou à curva. Entretanto, é importante ressaltar que embora a curva de correlação entre a energia e os índices de grupo tenha sido traçada diretamente, para os casos de sistemas envolvendo flúor, nitrogênio e oxigênio, o que existe, na verdade, é a formação de duas curvas. Uma descreve o comportamento dos índices em função da energia de ligação nos sistemas contendo flúor. A outra descreve o comportamento dos índices de ligação em função da energia nos sistemas contendo nitrogênio e oxigênio. Isso, mais uma vez, pode ser atribuído à elevada eletronegatividade do átomo de flúor. Dessa forma, haveria uma alta polarização da ligação F-H. Esta polarização ocasionaria uma transferência de carga para a ligação H-H', o que levaria a um aumento da densidade eletrônica entre as moléculas envolvidas na ligação.

10 Considerações Finais e Perspectivas

Embora os índices de ligação mostrem-se bastantes eficientes nas descrições das ligações químicas nos sistemas moleculares, deve-se considerar sua utilização com cautela, levando-se sempre em conta os efeitos causados pelas diferenças de eletronegatividade dos átomos envolvidos, bem como os efeitos eletrostáticos sempre presentes nas interações intra e intermoleculares.

Outra consideração muito importante refere-se às inconsistências existentes nos métodos de análise de população. De um lado, métodos como os de Mulliken e Löwdin demonstram uma extrema dependência das funções de base, levando a valores que nem sempre representam adequadamente os sistemas em estudo. Por outro lado, métodos como AIM, ESP e NPA geram valores de carga eletrônicas superestimados.

A compreensão das ligações multicêntricas é de fundamental importância no que diz respeito a uma intuição de reatividade e estabilidade do sistema em estudo. Isso tem levado a diversos grupos, em varias partes do mundo, como

Bultinck na Bélgica, Ponec na República Tcheca, Mayer na Hungria, Giambiagi no Brasil, entre outros, a trabalhar no sentido de identificar e caracterizar estes tipos de ligação.

Enfim, o conceito de ligação química é um instrumento muito poderoso nas mãos dos químicos e o seu entendimento, de forma geral, é o que possibilita a compreensão e a elucidação de alguns dos constantes desafios confrontados pela ciência. Neste sentido pretendemos implementar os índices de ligações multicêntricas na Teoria de Valência, assim como buscar uma abordagem equivalente para os índices de ligações em termos das energias eletrônicas.

11 Referências Bibliográficas

1. Shriver, D. F; Atkins, P. W.; *Inorganic Chemistry*, 3th ed., **1999**, pg.70.
2. Martin, F.; Zipse, H.; *J. Comput. Chem*, **2005**, 26(1), 97.
3. Kar, T.; Scheiner, S.; *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1996**, 370, 45.
4. Kar, T.; Ponec, R.; Sannigrahi, A.B.; *J. Phys. Chem. A* , **2001**, 105, 7737.
5. Bultinck, P.; Ponec, R.; Van Damme, S. ; *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, 18, 706.
6. Ponec, R.; Bultinck, P.; Salinger A.G.; *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109 (29), 6606.
7. Ponec, R.; Yuzhakov, G., Tantillo, D.J.; *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, 69(9), 2992.
8. Giambiagi, M.S.; Giambiagi, M. D.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2, 3381.
9. Neto, M.D.; Giambiagi, M.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 3, 5059.
10. Ponec, R.; Strnad, M.; *Int. J. Quantum Chem.*, **1994**, 50, 43.
11. Giambiagi, M.; Giambiagi, M. S.; *Trends Chem Phys.* , **1996**, 4, 111.
12. Giambiagi, M. S.; Giambiagi, M.; *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1997**, 391, 141.
13. de Giambiagi, M. S.; Neto, M. D.; *J. Math. Chem.*, **2005**, 38(4), 519.
14. Bochicchio, R.C.; Ponec, R.; *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 7176.
15. Ponec, R.; Mayer, I.; *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 1738.
16. Sannigrahi, A. B.; Kar, T.; *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, 173, 569.
17. Kar, T.; Marcos, E. S.; *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, 192, 14.
18. Mayer, I.; *J. Mol. Struct. (Theochem)* , **1989**, 186, 43.
19. Ponec, R.; Mayer, I.; *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 1738.
20. Ponec, R.; Roithová, J.; Sannigrahi, A. B.; Lain L., Torre A.; Bochicchio R.C.; *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **2000**, 505, 283.
21. Grabowski, S. J.; *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 5551.
22. Grabowski, S. J.; Leszczynski, J.; *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 6514.
23. Puah, C.M.; Chen, K. X.; *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 426.
24. Lewis, G.N.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1916**, 38, 762.
25. Schrödinger, E.; *Annalen der Physik* **1926**, 79, 361.
26. Born, M; Oppenheimer, J.R.; *Annalen der Physik* **1927**, 84, 457.
27. Hartree, D. R.; *Proc. Cambridge Phill. Soc.*, **1928**, 24, 89.
28. Roothaan, C. C. J.; *Rev Mod Phys* **1951**, 23, 69.

29. Mulliken, R. S.; *J. Chem. Phys.*, **1955**, 23(10), 1833.
30. Löwdin, P.O.; *Adv. Quantum Chem.*, **1970**, 5, 185.
31. Wiberg, K. A.; *Tetrahedron*, **1968**, 24, 1083.
32. Armstrong, D.R.; Perkins, P.G.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1973**, (8)838.
33. Mundim, K. C.; Giambiagi, M.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1992**, 88, 2995.
34. Neto, MD.; Giambiagi, M.; *Structural Chemistry*, **1998**, 9(5), 339.
35. Sannigrahi, A. B.; Kar, T.; *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 496, **2000**, 1.
36. Novoa, J. J.; Mota, F.; *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 6561.
37. Rundle, R. E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85 (1), 112.
38. Pimentel, G. C.; *J. Chem. Phys.*, **1951**, 19(4), 446.
39. Molina, J.M.; Dobado, J.Á.; *Theor. Chem Acc.*, **2001**, 105, 328.
40. Ponec, R.; Yuzhakov, G.; Cooper, D.L.; *Theor Chem Acc*, **2004**, 112, 419.
41. Ponec, R.; Gleb, Yuzhakov; *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 8284.
42. Huggins, M. L., *Science*, **1922**, 55, 459.
43. Pauling, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 1367.
44. Scheiner, S. *Hydrogen Bonding*; Oxford University Press: New York, **1997**.
45. Jeffrey, G. A. *An Introduction to Hydrogen Bond*; Oxford University Press: New York, **1997**.
46. Desiraju, G.; Steiner, T.; *The Weak Hydrogen Bond*; Oxford University Press: New York, **1999**.
47. Josien, M. L.; et al.; *Bull. Soc. Chim., Fr.* **1955**, 1539.
48. Josien, M. L.; Sourisseau, G.; *Bull. Soc. Chim., Fr.* **1955**, 178.
49. Oki, M.; Iwamura, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 576.
50. Suzuki, S.; et al; *Science* **1992**, 257, 942.
51. Kim, K. S.; *J. Molec. Struct.*; **2002**, 615, 227.
52. Rheingold, A. L.; Koetzle, T. F.; *Acc. Chem. Res.*, **1996**, 29(7), 348.
53. Robertson, K. N.; Knop O.; Cameron T.S.;
Can. J. Chem./Rev. can. chim., **2003**, 81(6), 727.
54. Alkorta, I.; Elguero, J.; *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 106, 9325
55. Domagala, M.; Grabowski S.J.; *J. Phys. Chem.*, **2005**, A109, 5683.