

Uma comprovação químico-quântica sobre a formação de ligações de hidrogênio e interações secundárias em sistemas heterocíclicos intermoleculares

Boaz Galdino de Oliveira^{a*}, Regiane de Cássia Maritan Ugulino de Araújo^a, Antônio Bezerra de Carvalho^a, Mozart Neves Ramos^b

^aDepartamento de Química – Universidade Federal da Paraíba. CEP 58036-300, João Pessoa – PB, Brasil.

^bDepartamento de Química Fundamental – Universidade Federal de Pernambuco. CEP 50739-901, Recife – PE, Brasil.

Recebido em 02/02/2009; revisado em 09/03/2009; aceito em 23/03/2009; publicado na internet em 27/04/2009

RESUMO: Realizamos um estudo teórico sobre a topologia da densidade de carga dos complexos $C_2H_4O \cdots C_2H_2$ e $C_2H_4S \cdots C_2H_2$. Através de cálculos da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM – Quantum Theory of Atoms in Molecules), foi observada a formação de ligações de hidrogênio e interações secundárias nestes complexos. Tal análise foi executada mediante determinação das geometrias otimizadas destes complexos no nível de cálculo B3LYP/6-31G(d,p), pelo qual os operadores topológicos QTAIM foram computados, tais como a densidade eletrônica $\rho(r)$, o Laplaciano $\nabla^2\rho(r)$, e a elipicidade ϵ . A caracterização das ligações de hidrogênio ($O \cdots H-C$) e ($S \cdots H-C$) foi feita baseada nos cálculos destes operadores, embora também tenha sido detectada a existência de uma interação secundária entre os átomos de hidrogênio axiais H_a e o carbono do acetileno. Nesta visão, esta interação secundária foi verificada apenas no complexo $C_2H_4S \cdots C_2H_2$ devido ao fato de sua estrutura ser propícia a formar múltiplas interações.

Palavras-chave: QTAIM, ligação de hidrogênio, interação secundária

* Autor de correspondência: e-mail: boazgaldino@gmail.com

Introdução

Muitos dos métodos cristalográficos e espectroscópicos são utilizados no estudo de sistemas formados através da formação de ligações de hidrogênio [1]. A aplicação destes procedimentos experimentais tem por objetivo caracterizar fenômenos físico-químicos decorrentes do contato entre um hidrogênio (H—X) e dois centros contendo alta densidade eletrônica (Y ou X = F, O, N, S, ligações π e pseudo- π) [2-5]. A técnica espectroscópica experimental de microondas com transformada de Fourier [6] é considerada uma das ferramentas mais eficientes na caracterização estrutural de sistemas intermoleculares, dentre os quais, alguns são formados e estabilizados através de ligações de hidrogênio do tipo (Y...H—X) [7-9]. Foi nesta visão que Legon e colaboradores elucidaram dentre muitas outras estruturas moleculares, a geometria do complexo de hidrogênio C₂H₄O...C₂H₂ [10]. Neste sistema, além da determinação das distâncias e ângulos de ligação, foi observado um intrigante fenômeno estrutural: a não linearidade (θ) na ligação de hidrogênio (O...H—C) [11]. Considerando a possibilidade dos átomos de hidrogênio axiais H _{α} dos grupos CH₂ da oxirana (C₂H₄O) interagirem com a densidade eletrônica da ligação π , admiti-se que esta interação secundária (H _{α} ... π) além de provocar a não linearidade na ligação de hidrogênio (O...H—C), também causa uma distorção no eixo internuclear H-C-C-H do acetileno.

Através das determinações experimentais FTMS [12-13], sabe-se que por meio destas são identificadas transições roto-vibracionais e seus respectivos acoplamentos, os quais são utilizados na determinação dos momentos de inércia moleculares [14]. Dessa maneira são calculadas as distâncias entre os átomos e conseqüentemente a geometria do sistema estudado pode ser estimada. Embora a técnica FTMS tenha sido usada para caracterizar a geometria de equilíbrio do complexo C₂H₄O...C₂H₂, como também sua ligação de hidrogênio (O...H—C) e a não linearidade θ , devemos ressaltar que nenhuma análise de natureza experimental foi realizada com o propósito de caracterizar a interação secundária (H _{α} ... π). Todavia, recentemente divulgamos por meio desta revista um estudo que mostra como a interação secundária (H _{α} ... π) pode ser formada nos complexos C₂H₄O...C₂H₂ e C₂H₄S...C₂H₂ [15]. Nesse estudo, os dados FTMS disponíveis foram satisfatoriamente reproduzidos, mas, além disso, foram apresentados novos resultados que abordam a distorção sofrida pelo acetileno decorrente da formação do complexo heterocíclico. Foi debatido que de fato a formação da interação secundária (H _{α} ... π) seria a causa pela perda de linearidade θ , tanto na ligação de hidrogênio (O...H—C) como também na própria molécula de acetileno. Entretanto, nessa análise foram utilizados critérios um tanto subjetivos, como por exemplo, as distâncias entre os átomos H _{α} e a ligação π do acetileno, e obviamente, a medida do ângulo de distorção θ . Nesse sentido, admitimos a necessidade de mais uma vez investigar e caracterizar tanto a

ligação de hidrogênio ($O\cdots H-C$) como a interação secundária ($H_\alpha\cdots n$), mas aplicando teorias químico-quânticas mais específicas do que os tradicionais procedimentos *ab initio* e/ou teoria do funcional de densidade.

Teoria QTAIM: Subsistemas moleculares modelados como “átomos em moléculas”

Pela mecânica quântica, é bem estabelecido que a metodologia QTAIM (do inglês *Quantum Theory of Atoms in Molecules*) [16-17] desenvolvida por Richard Bader tem se mostrado como uma ferramenta clara e eficiente não apenas para identificar e caracterizar interações de natureza intra e/ou intermolecular, mas também no estudo atômico elementar de como os átomos se comportam quando ocorre a formação de ligações covalentes ou insaturadas [18-19]. Revivendo alguns conceitos, sabe-se que toda e qualquer informação relevante a um sistema é contida em uma função de estado observável ψ , pela qual o valor de uma propriedade física é obtido por intermédio da ação de um operador matemático, como, por exemplo, o Hermitiano linear ou o Hamiltoniano total. Segundo os conceitos mecânico-quânticos da metodologia QTAIM, as propriedades observáveis de um sistema químico estão contidas em sua densidade eletrônica molecular, $\rho(r)$. Mesmo sendo uma das primeiras observáveis usadas na ciência, como por exemplo, na implementação da Teoria do Funcional de Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) [20] por Hohenberg, Kohn e Sham [21-22], a densidade eletrônica é também considerada um parâmetro físico-químico bastante polêmico devido à inexistência de uma expressão analítica clara que a descreva e que possa ser usada na interpretação da concentração de carga. Trabalhando nesse sentido, alguns cientistas têm apresentado algumas propostas, como por exemplo, a baseada nos conceitos de Hirshfeld [23], conforme a equação (1).

$$\rho(r) = \int \rho_A(r) \ln\left(\frac{\rho_A(r)}{\rho_A^0(r)}\right) + \int \rho_B(r) \ln\left(\frac{\rho_B(r)}{\rho_B^0(r)}\right) \quad (1)$$

Considerando o contato entre os átomos A e B, a equação de Hirshfeld (1) mostra que a densidade eletrônica na ligação química $\rho(r)$ pode ser estimada através da relação entre as densidades eletrônicas de A e B quando isolados ($\rho(r)A^0$ e $\rho(r)B^0$), e após a formação da molécula A—B ($\rho(r)A$ e $\rho(r)B$). Em se tratando de conceitos da QTAIM [24], a densidade eletrônica é usada como observável mecânico-quântica para execução de integrações numéricas onde o vetor gradiente $\nabla\rho(r)$ é a condição básica para se determinar a topologia molecular [25]. Considerando os átomos como sistemas de camada aberta (Ω) e restringindo condições de contorno na superfície molecular $S_{(\Omega,r)}$, Bader utilizou destes argumentos para mostrar que o fluxo de densidade de carga $\rho(r)$ é nulo em qualquer ponto desta superfície [26]. Como conseqüências, o gradiente $\nabla\rho(r)$ é

perpendicular a um vetor unitário (\mathbf{n}) em cada ponto (r) da densidade eletrônica definida em $S_{(\Omega,r)}$, conforme mostrado pela equação (2):

$$\nabla\rho_{(r)}\cdot\mathbf{n}_{(r)} = 0 \quad (2)$$

Em uma seqüência de vetores gradientes da densidade eletrônica, têm-se, portanto, todas as suas trajetórias e por serem grandezas vetoriais, possuem direção e sentido, as quais podem ser ascendentes ou em declive [27]. Na prática, as trajetórias de $\nabla\rho_{(r)}$ são bem definidas por um ponto específico no espaço, denominado de atrator. Como o gradiente da densidade eletrônica é função de seus atratores, estes são propriamente os núcleos do sistema molecular. Considerando todos os atratores nucleares, o conjunto de trajetórias do gradiente forma uma base atômica ou o próprio sistema de camada aberta Ω . Em termos da teoria QTAIM, o termo Ω recebe uma definição químico-quântica traduzida simplesmente como "átomo" [28].

Não apenas no ambiente atômico, mas a abordagem QTAIM vai além e trata também alguns conceitos de ligação química. Conforme as trajetórias do gradiente da densidade eletrônica se moldam para descrever um sistema químico, estas trajetórias não se originam do infinito, mas de um ponto localizado entre dois atratores, os chamados Pontos Críticos de Ligação (BCP, do inglês *Bond Critical Point*) [29]. Quando duas trajetórias de $\nabla\rho_{(\Omega,r)}$ direcionadas aos núcleos são formadas a partir de um único BCP, estas são chamadas de Linhas Interatômicas (LI) ou Trajetórias de Ligação (BP, do inglês *Bond Path*) [30]. Em outras palavras, quando algum BP interliga dois atratores, admitimos que estes dois núcleos estão ligados formando uma ligação química. Resumidamente, QTAIM proporciona uma simples e eficiente descrição mecânico-quântica de como um átomo se localiza e se comporta em uma ligação química [31]. Conforme objetivo apontado neste trabalho, admitimos que os fundamentos e parâmetros QTAIM possam ser utilizados para caracterizar as ligações de hidrogênio ($O\cdots H-C$) e ($S\cdots H-C$), como também as interações secundárias ($H_\alpha\cdots n$) nos complexos $C_2H_4O\cdots C_2H_2$ e $C_2H_4S\cdots C_2H_2$.

Estratégia computacional

As geometrias otimizadas dos complexos $C_2H_4O\cdots C_2H_2$ e $C_2H_4S\cdots C_2H_2$ foram obtidas através de cálculos executados no programa GAUSSIAN 98W [32]. Para este estudo, foi utilizado o nível de teoria B3LYP/6-31G(d,p), tanto para determinar as geometrias de equilíbrio dos complexos, como para se efetuar os cálculos QTAIM, que foram realizados pelos programas GAUSSIAN 98W e AIM 2000 1.0 [33]. Para este último, foi necessário gerar a fonte WFN (*wave-function*) para que as integrações QTAIM fossem processadas.

Resultados e Discussão

Considerações teóricas

Conforme visto, os conceitos de átomo e ligação química se mostram viáveis de serem compreendidos pela teoria QTAIM [34-36]. Entretanto, as ligações químicas se relacionam com integrações topológicas da densidade eletrônica através da mecânica quântica conforme $\rho_{(\Omega,r)} = \psi\psi^*$ [37]. Como sabemos, para se obter a probabilidade eletrônica $\psi\psi^*$, tal sistema químico deve ter sua geometria modelada em um mínimo global de energia na superfície de energia potencial. Entretanto, alguns autores têm mostrado que a teoria QTAIM não se mostra eficiente para o cálculo de estruturas eletrônicas em condições fora do mínimo global de energia [38]. Por outro lado, outros trabalhos apresentam situações em que regiões de mínimos locais também podem gerar configurações e/ou conformações estruturais propícias para realização dos cálculos QTAIM [39]. Todavia, para os complexos $C_2H_4O \cdots C_2H_2$ (**I**) e $C_2H_4S \cdots C_2H_2$ (**II**) estudados neste trabalho, suas geometrias otimizadas ilustradas na Figura 1 foram obtidas em um mínimo global da superfície de energia potencial, em que os valores dos principais parâmetros estruturais para estes dois sistemas intermoleculares e de seus respectivos monômeros estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros estruturais dos monômeros C_2H_2 , C_2H_4O e C_2H_4S , e dos complexos $C_2H_4O \cdots C_2H_2$ e $C_2H_4S \cdots C_2H_2$. Todos os resultados foram obtidos a partir do cálculo B3LYP/6-31G(d,p).

Parâmetros	Sistemas moleculares e intermoleculares				
	C_2H_2	C_2H_4O	C_2H_4S	$C_2H_4O \cdots C_2H_2$	$C_2H_4S \cdots C_2H_2$
H-C*	1,066 (1,060) ^a	—	—	1,074	1,071
C≡C*	1,205	—	—	1,207	1,206
rC-C*	1,205	1,469 (1,464) ^b	1,482 (1,492) ^c	1,467	1,840
rC-Y*	—	1,430 (1,431) ^b	1,838 (1,81) ^c	1,436	1,480
rC-H ^{2*}	—	1,089 (1,085) ^b	1,086 (1,078) ^c	1,090	1,086
rC-H ^{1*}	—	1,089 (1,085) ^b	1,086 (1,07) ^c	1,088	1,085
R _(H...n) *	—	—	—	2,130 (2,40) ^d	2,801
R _(H²...C³) *	—	—	—	3,108	2,948
R _(H²...C⁴) *	—	—	—	3,931	3,535
θ**	—	—	—	25,08 (30) ^d	42,35
φ**	—	—	—	0,89	1,82
ω**	—	—	—	0,35	0,98

* Valores de r e R em angstroms;

** Valores de θ, φ e ω em graus. Y representa os átomos de oxigênio e enxofre nos complexos $C_2H_4O \cdots C_2H_2$ e $C_2H_4S \cdots C_2H_2$, respectivamente;

^a = Ref. 40; ^b = Ref. 41; ^c = Ref. 42; ^d = Ref. 15; ^e = Ref. 43

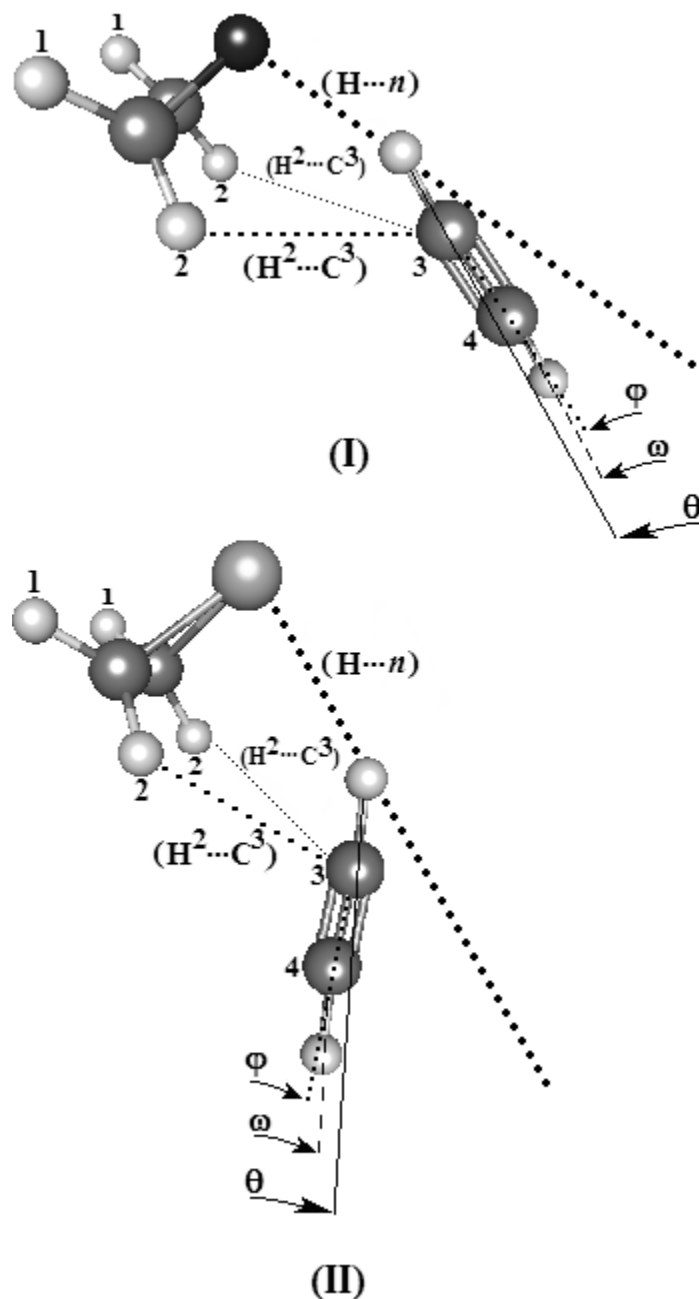


Figura 1. Geometrias otimizadas dos complexos $C_2H_4O \cdots C_2H_2$ (**I**) e $C_2H_4S \cdots C_2H_2$ (**II**) obtidas a partir da realização de cálculos B3LYP/6-31G(d,p).

Parâmetros da geometria otimizada

De acordo com resultados documentados em recentes trabalhos, as geometrias teóricas destes complexos foram discutidas em detalhes e, de acordo com a disponibilidade de dados experimentais, também foi feita uma comparação com dados das análises de microondas [40-43]. Podemos mais uma vez ressaltar que os resultados obtidos do cálculo B3LYP/6-31G(d,p) reproduziram com satisfatório sucesso os dados experimentais de distância das ligações H-C, $C \equiv C$, CC, C-H, e CY, ligação de hidrogênio $R_{(H \cdots n)}$; e desvio na linearidade da ligação de hidrogênio; θ . Sobre a molécula de acetileno, de fato este último será um dos principais focos neste estudo, principalmente na

caracterização por meio dos parâmetros QTAIM sobre a existência ou não da interação secundária. Previamente, podemos assumir que, de acordo com estudos semelhantes envolvendo complexos formados por interações π [7, 44], para os sistemas $C_2H_4O \cdots C_2H_2$ e $C_2H_4S \cdots C_2H_2$, a interação secundária entre os átomos de hidrogênio H^1 e a nuvem eletrônica π da ligação $C \equiv C$ pode estruturalmente ser analisada pela distância entre H^1 e os carbonos C^3 e C^4 do acetileno.

A partir da análise dos resultados teóricos apresentados na Tabela 1, os valores das distâncias para as interações $R_{(H^2 \cdots C^3)}$ e $R_{(H^2 \cdots C^4)}$ são 3,108 Å e 2,948 Å, e 3,931 e 3,535 Å para os complexos $C_2H_4O \cdots C_2H_2$ e $C_2H_4S \cdots C_2H_2$, respectivamente. Se considerarmos os raios de van der Waals de 1,2 Å e 1,7 Å para os átomos de hidrogênio e carbono, temos que a soma de 2,9 Å para estes raios pode ser utilizada com critério estrutural para analisarmos as distâncias $R_{(H^2 \cdots C^3)}$ e $R_{(H^2 \cdots C^4)}$. É claramente perceptível que, o valor de 3,108 Å é 0,208 Å maior do que o valor padrão de 2,9 Å. Isso indica que, de acordo com a soma dos raios de van der Waals, não há contato entre as nuvens eletrônicas dos átomos de hidrogênio e carbono no complexo $C_2H_4O \cdots C_2H_2$. Conseqüentemente, a interação secundária entre oxirana e acetileno não existe. Por outro lado, temos que, no complexo $C_2H_4S \cdots C_2H_2$ as interações secundárias podem ser factíveis, pois a distância de 2,948 Å para $R_{(H^2 \cdots C^3)}$ é muito próximo ao valor de 2,9 Å. Portanto, estamos em uma situação em que critérios geométricos padrões, tais como os raios de van der Waals, não são confiáveis para caracterizar a formação destas interações secundárias. Assim, se faz necessária à aplicação da teoria QTAIM, na qual por meio dos seus operadores moleculares de superfície, toda a estrutura eletrônica dos complexos $C_2H_4O \cdots C_2H_2$ e $C_2H_4S \cdots C_2H_2$ pode ser interpretada através da mecânica-quântica.

Contribuição da análise QTAIM

Pela definição da teoria QTAIM, a densidade eletrônica é obtida através de uma integração numérica, onde os três valores Hessianos (λ_1 , λ_2 e λ_3) de $\rho(r)$ possuem dois valores negativos (λ_1 e λ_2) e um positivo (λ_3).

$$\nabla^2 \rho(r) = \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (3)$$

Esta diagonalização da matrix Hessiana tem como justificativa o campo Laplaciano $\nabla^2 \rho(r)$ no ponto (r) e a elipicidade (ϵ), a qual é definida como $\epsilon = \lambda_1 / \lambda_2 - 1$, que é um valor positivo sempre que $\lambda_1 < \lambda_2 < 0$ e $\lambda_3 > 0$. A elipicidade é um parâmetro usado para descrever o caráter da ligação química, seja sigma ou insaturada. Analisando a Figura 2, temos que λ_1 e λ_2 estão orientados vetorialmente em um plano perpendicular ao eixo internuclear dos átomos A e B.

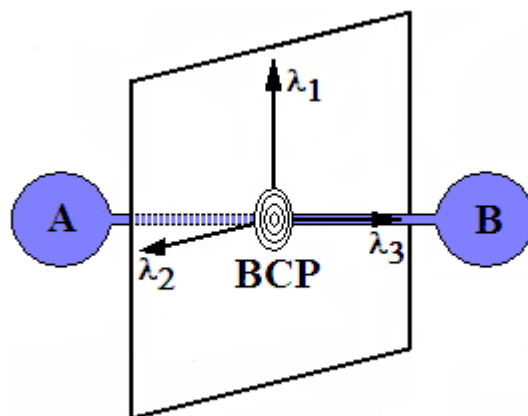


Figura 2. Ilustração esquemática do Ponto Crítico de Ligação (BCP) entre dois átomos A e B e a orientação tridimensional (x, y, z) das elipicidades λ_1, λ_2 e λ_3 .

Considerando que o valor de λ_1 é muito alto, temos, portanto um caráter de ligação π , enquanto que $\lambda_1 = \lambda_2$ indica um formato cilíndrico no que se traduz em uma ligação sigma. Pela teoria QTAIM, este é um dos critérios usados para se determinar estabilidade molecular e ruptura de ligações químicas [45]. Todavia, os campos Laplacianos, ou as segundas derivadas da densidade eletrônica tridimensional trazem informações vitais para a compreensão do sistema químico. Em termos práticos, o Laplaciano $\nabla^2\rho(r)$ tem a propriedade de descrever a concentração de densidade eletrônica em uma determinada zona de ligação. Por exemplo, se $\nabla^2\rho(r) < 0$ temos que a densidade eletrônica se acumula nos BCP das ligações químicas, enquanto se $\nabla^2\rho(r) > 0$ podemos afirmar que os núcleos atômicos suportam toda a concentração de carga. Conforme a equação (4), essa interpretação do Laplaciano é baseada em um teorema *virial* da densidade eletrônica total, o qual diz que, as energias cinéticas (K) e potenciais (U) se relacionam respectivamente com depressões e concentrações de densidade eletrônica [46], ou seja, $\nabla^2\rho(r) > 0$ e $\nabla^2\rho(r) < 0$ caracterizam interações intra ou intermoleculares (ligações de hidrogênio) e ligações σ ou π (hidrocarbonetos ou sistemas biológicos hiperconjugados, como DNA) [47].

$$\frac{1}{4} \nabla^2\rho(r) = 2K + U \quad (4)$$

A partir da densidade eletrônica $\rho(r)$, do seu Laplaciano $\nabla^2\rho(r)$, e por fim da elipicidade ϵ , muitos estudos tem sido desenvolvidos com o propósito de avaliar fenômenos de excelência básica na química, como por exemplo, a teoria ácido/base de Lewis [48]. Com relação aos monômeros C_2H_4O , C_2H_2 e C_2H_4S , e aos complexos heterocíclicos $C_2H_4O \cdots C_2H_2$ e $C_2H_4S \cdots C_2H_2$ estudados neste trabalho, os valores das densidades eletrônicas, Laplacianos e elipicidades das principais ligações químicas desses sistemas são apresentados nas Tabelas 2 e 3, respectivamente.

Tabela 2. Valores de densidade eletrônica $\rho(r)$, Laplaciano $\nabla^2\rho(r)$, e elipicidade ε das principais ligações químicas dos monômeros C_2H_2 , C_2H_4O e C_2H_4S .

Monômeros	BCP	Parâmetros topológicos QTAIM		
		$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$\varepsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1$
C_2H_2	H-C	0,290	-1,140	0,000
	$C\equiv C$	0,401	-1,116	0,000
C_2H_4O	C-Y	0,250	-0,372	0,595
	C-H ²	0,255	-0,976	0,033
C_2H_4S	C-H ¹	0,255	-0,976	0,033
	C-Y	0,158	-0,148	0,390
	C-H ²	0,285	-1,034	0,020
	C-H ¹	0,285	-1,034	0,020

* Todos os valores apresentados são interpretados em unidades eletrônicas (u.e.).

Tabela 3. Valores de densidade eletrônica $\rho(r)$, Laplaciano $\nabla^2\rho(r)$, e elipicidade ε das principais ligações químicas dos complexos $C_2H_4O\cdots C_2H_2$ e $C_2H_4S\cdots C_2H_2$.

Complexos	BCP	Parâmetros topológicos QTAIM		
		$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$\varepsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1$
$C_2H_4O\cdots C_2H_2$	H-C	0,287	-1,159	0,000
	$C\equiv C$	0,402	-1,168	0,002
	C-C	0,259	-0,565	0,241
	C-Y	0,248	-0,380	0,670
	C-H ²	0,288	-1,056	0,036
	C-H ¹	0,287	-1,052	0,0367
	(H...n)	0,019	0,052	0,015
	(H ² ...C ³)	—	—	—
	(H ² ...C ⁴)	—	—	—
$C_2H_4S\cdots C_2H_2$	H-C	0,288	-1,152	0,000
	$C\equiv C$	0,402	-1,165	0,003
	C-C	0,264	-0,608	0,168
	C-Y	0,157	-0,143	0,416
	C-H ²	0,287	-1,044	0,019
	C-H ¹	0,286	-1,037	0,018
	(H...n)	0,009	0,027	0,028
	(H ² ...C ³)	0,004	0,015	0,832
	(H ² ...C ⁴)	—	—	—

* Todos os valores apresentados são interpretados em unidades eletrônicas (u.e.).

Como estamos estudando complexos de hidrogênio formados por interações intermoleculares, os cálculos QTAIM mostram que, de acordo com os valores das

densidades eletrônicas de 0,019 u.e. e 0,009 u.e. e os Laplacianos de 0,052 u.e. e 0,027 u.e. para as ligações de hidrogênio ($H\cdots n$), os complexos $C_2H_4O\cdots C_2H_2$ (**I**) e $C_2H_4S\cdots C_2H_2$ (**II**) são considerados sistemas intermolecularmente ligados. Não apenas pela análise quântica de $\rho(r)$ e $\nabla^2\rho(r)$, mas podemos observar a formação da ligação de hidrogênio ($H\cdots n$) de acordo com a visualização dos BCP apresentados na Figura 3. Conforme reportado em recentes trabalhos [11, 15], a formação de interações secundárias tem sido observada em sistemas heterocíclicos intermoleculares, mas para os complexos $C_2H_4O\cdots C_2H_2$ (**I**) e $C_2H_4S\cdots C_2H_2$ (**II**) os cálculos QTAIM revelam a existência da interação secundária em (**II**), cujos valores $\rho(r)$ e $\nabla^2\rho(r)$ são 0,004 u.e. e 0,015 u.e. Até então esta interação secundária era interpretada, seja teoricamente [15] ou experimentalmente [10], como sendo formada entre os átomos de hidrogênio H_α do grupos CH_2 e a densidade eletrônica da ligação n do acetileno.

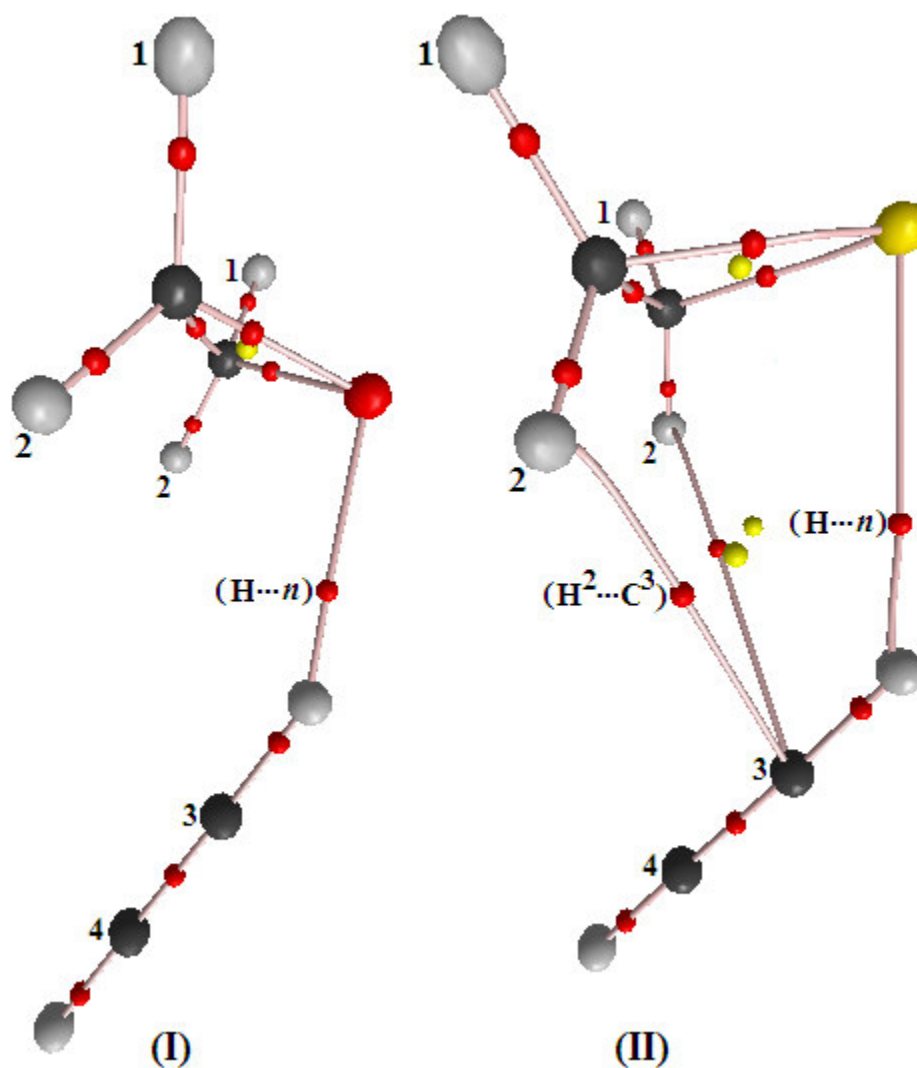


Figura 3. Pontos Críticos de Ligação (BCP) dos complexos $C_2H_4O\cdots C_2H_2$ (**I**) e

$C_2H_4S \cdots C_2H_2$ (**I**) obtidos através de integrações numéricas da densidade eletrônica QTAIM.

Todavia, estes novos resultados, debatidos neste trabalho, mostram uma interação direta entre H_α e o carbono C^3 do acetileno. Dessa maneira, o complexo (**II**) apresenta dois tipos de interações intermoleculares, $(H \cdots n)$ e $(H^2 \cdots C^3)$, enquanto (**I**) apenas uma, $(H \cdots n)$. Isso não significa dizer que o complexo (**II**) é mais fortemente ligado e mais estável que (**I**), mesmo porque as densidades eletrônicas intermoleculares de (**II**) são muito menores e as energias das ligações de hidrogênio (corrigida com BSSE e ZPE) desses sistemas são $6,42 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $4,15 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente [15]. Estruturalmente, mostramos que a formação da interação secundária no complexo (**II**) era mais propícia do que em (**I**), isso porque as distâncias entre H_α e C^3 eram compatíveis com a soma dos raios de van der Waals destes átomos. Além disso, deve-se também ressaltar que a estereoquímica da tiirana favorece a formação da interação secundária, como por exemplo, o ângulo de 180° entre os pares de elétrons desemparelhados do enxofre [49]. De acordo com a Figura 4, na qual está representada os mapas das linhas de contorno da densidade eletrônica dos complexos $C_2H_4O \cdots C_2H_2$ (**a**) e $C_2H_4S \cdots C_2H_2$ (**b**), respectivamente, estas linhas se originam no infinito e findam em um ponto crítico molecular, que em termos de teoria QTAIM, estes podem ser os núcleos (NA, do inglês *Nuclear Attractors*), anéis (RCP, do inglês *Ring Critical Point*), compartimento (CCP, do inglês *Cage Critical Point*) e as ligações, ou os já apresentados BCP [50].

No caso dos complexos $C_2H_4O \cdots C_2H_2$ e $C_2H_4S \cdots C_2H_2$, temos nas Figuras 4 e 5 as linhas que representam o gradiente da densidade eletrônica (veja equação 2), em que os critérios de elipicidade podem ser muito bem entendidos. Em termos da molécula de acetileno, a valor de 0,401 u.e. indica uma alta concentração de densidade eletrônica em sua ligação $\pi C \equiv C$. Entretanto, é bem conhecido que o caráter simétrico do acetileno provoca um valor praticamente nulo de elipicidade em $C \equiv C$ ($\epsilon = 6,6 \cdot 10^{-15}$), sendo este um dos casos excepcionais em que $\rho(r)$ e ϵ se mostram totalmente descorrelacionados [51-52]. Entretanto, de acordo com os resultados de elipicidade calculados para os complexos $C_2H_4O \cdots C_2H_2$ e $C_2H_4S \cdots C_2H_2$, temos que admitir a existência de um aumento nos valores de elipicidade na ligação $\pi C \equiv C$ de 0,002 u.e. e 0,003 u.e., respectivamente. Nesse sentido, podemos considerar que a mudança na linearidade do eixo internuclear H-C-C-H do acetileno seja responsável por esse aumento de ϵ , conforme é conhecido que a elipicidade varia como concentração de carga na ligação C-C de 0,00, 0,23 e 0,45 para etano, benzeno e eteno, respectivamente [16]. Corroborando com este argumento, podemos perceber que a densidade eletrônica na ligação $C \equiv C$ sofre uma pequena variação, de 0,401 u.e. no monômero C_2H_2 para 0,402 u.e. nos complexos $C_2H_4O \cdots C_2H_2$ e $C_2H_4S \cdots C_2H_2$, respectivamente.

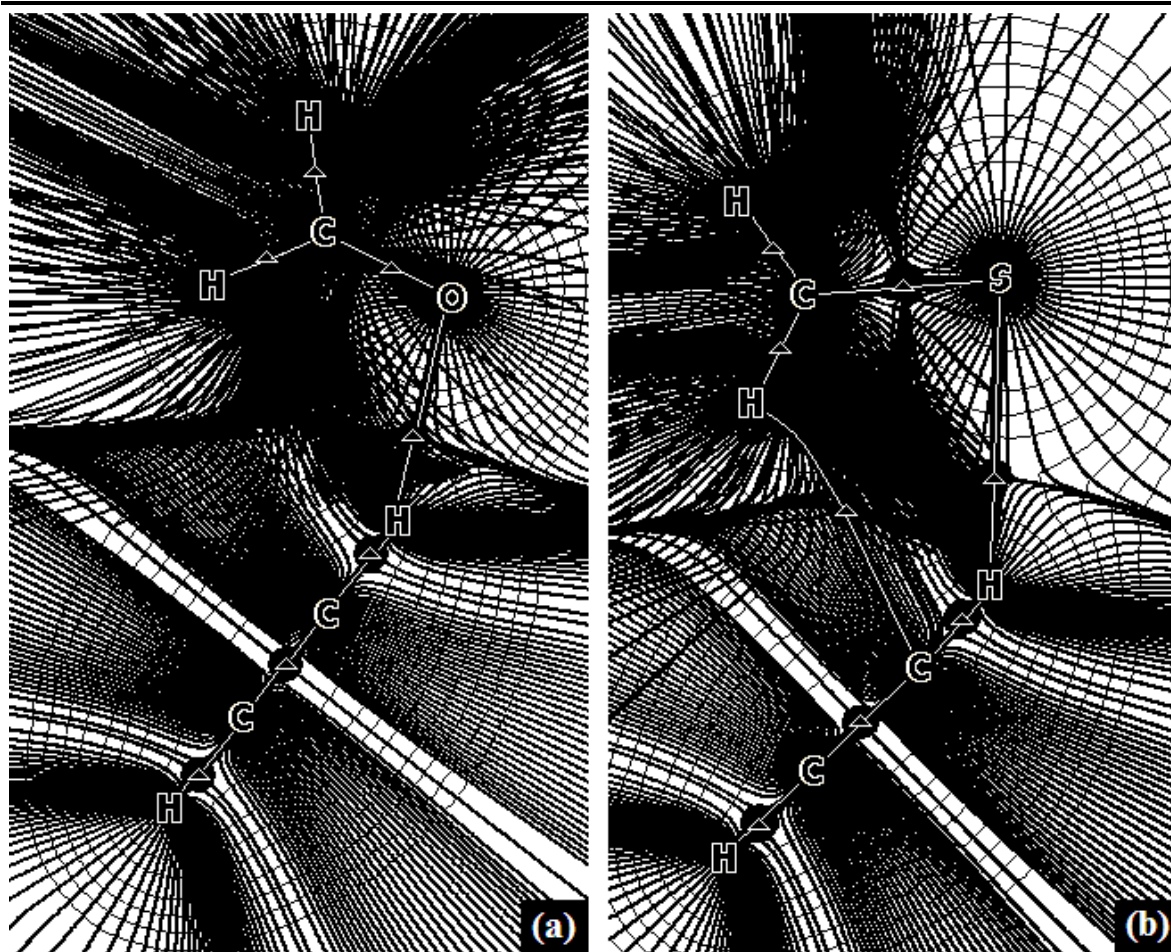


Figura 4. Mapas da superfície de densidade eletrônica indicando os caminhos de interação internuclear e os pontos críticos de ligação (BCP) nos complexos de hidrogênio $C_2H_4O \cdots C_2H_2$ (a) e $C_2H_4S \cdots C_2H_2$ (b).

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho teórico foi apresentado um estudo sobre a comprovação da existência de ligações de hidrogênio e interações secundárias nos complexos $C_2H_4O \cdots C_2H_2$ e $C_2H_4S \cdots C_2H_2$. Nesses sistemas, foi admitido que critérios estruturais como os valores tabelados das distâncias dos raios de van der Waals e os resultados calculados a partir do nível de teoria B3LYP/6-31G(d,p) estavam sendo utilizados para caracterizar a ligação de hidrogênio ($H \cdots n$) e as interações secundárias ($H_\alpha \cdots n$). Entretanto, a partir da aplicação da teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM), tornaram-se possível a caracterização das ligações de hidrogênio ($H \cdots n$), como também as interações secundárias ($H_\alpha \cdots n$). Inicialmente, o cálculo da densidade eletrônica $\rho(r)$ e do seu Laplaciano $\nabla^2\rho(r)$ mostra que a ligação de hidrogênio ($H \cdots n$) é a interação preferencial na formação dos complexos $C_2H_4O \cdots C_2H_2$ e $C_2H_4S \cdots C_2H_2$. Entretanto, os cálculos QTAIM

revelaram que apenas o complexo $C_2H_4S \cdots C_2H_2$ possui interações secundárias ($H_\alpha \cdots n$). Este resultado concorda inteiramente com a análise estrutural, pois apenas o complexo $C_2H_4S \cdots C_2H_2$ possui uma conformação propícia para a formação da interação secundária, como por exemplo, a orientação dos pares de elétrons do enxofre que formam um ângulo de 180° [15]. Nossos resultados teóricos podem ser utilizados como um guia para os pesquisadores experimentais que utilizam a espectroscopia de Microondas e que investigam sistemas moleculares similares aos complexos $C_2H_4O \cdots C_2H_2$ e $C_2H_4S \cdots C_2H_2$. Em outras palavras, a identificação de interações secundárias tipo ($H_\alpha \cdots n$) é um fenômeno aceitável e pode ser utilizado para justificar a estabilidade desses complexos.

Outro importante aspecto teórico está na mudança da estrutura eletrônica do acetileno quando da formação dos complexos $C_2H_4O \cdots C_2H_2$ e $C_2H_4S \cdots C_2H_2$, em que a interação secundária ($H_\alpha \cdots n$) provoca uma distorção no eixo internuclear de C_2H_2 , fato este que, através dos valores de elipicidade, observa-se um acúmulo de concentração de densidade eletrônica na ligação $C \equiv C$. Este aumento de densidade eletrônica pode ser decorrente de uma transferência de carga dos pares de elétrons do oxigênio ou enxofre. Entretanto, devido à interação secundária no complexo $C_2H_4S \cdots C_2H_2$, devemos assumir a existência de uma outra transferência de carga, só que desta vez proveniente da ligação n $C \equiv C$ do acetileno para os átomos de hidrogênio axiais H_α da tirana [7]. Neste contexto, admitimos que esse fenômeno de transferência de carga mereça ser examinado, objetivo que será desempenhado em uma etapa posterior.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio das agências de fomento CAPES, CNPq e FACEPE.

ABSTRACT

A quantum-chemical validation about the formation of hydrogen bonds and secondary interactions in intermolecular heterocyclic systems

We have performed a detailed theoretical study in order to understand the charge density topology of the $C_2H_4O \cdots C_2H_2$ and $C_2H_4S \cdots C_2H_2$ heterocyclic hydrogen-bonded

complexes. Through the calculations derived from Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM), it was observed the formation of hydrogen bonds and secondary interactions. Such analysis was performed through the determination of optimized geometries at B3LYP/6-31G(d,p) level of theory, by which is that QTAIM topological operators were computed, such as the electronic density $\rho(r)$, Laplacian $\nabla^2\rho(r)$, and ellipticity ϵ . The examination of the hydrogen bonds has been performed through the measurement of $\rho(r)$, $\nabla^2\rho(r)$ and ϵ between (O...H—C and (S...H—C), whereas the secondary interaction between axial hydrogen atoms H_a and carbon of acetylene. In this insight, it was verified the existence of secondary interaction only in $C_2H_4S...C_2H_2$ complex because its structure is propitious to form multiple interactions.

Key words: QTAIM, hydrogen bond, secondary interaction

Referências Bibliográficas

- [1] Fuhrmann, C. N.; Daugherty, M. D.; Agard, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9086.
- [2] Lewiński, J.; Zachara, J.; Justyniak, I.; Dranka, M. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1184.
- [3] Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Chagas, F. F.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *J. Mol. Model.* **2008**, 14, 949.
- [4] Grabowski, S. J.; Sokalski, W. A.; Leszczynski, J. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 1806.
- [5] Wojtulewski, S.; Grabowski, S. J. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 378, 388.
- [6] Armstrong, G. *Nature Chem.* doi: **10.1038/nchem.17**.
- [7] Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U. *Quim. Nova* **2007**, 30, 791.
- [8] Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Pereira, F. S.; Lima, E. F.; Silva, W. L. V.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N. *Quim. Nova* **2008**, 31, 1673.
- [9] Oliveira, B. G.; Vasconcellos, M. L. A. A. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2007**, 774, 83.
- [10] Legon, A. C. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 247, 24.
- [11] Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N. *J. Theor. Comp. Chem.* **2007**, 6, 647.
- [12] Peebles, S. A.; Kuczkowski, R. L. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 3884.
- [13] Liu, Y.; Jäger, W. *J. Mol. Spectrosc.* **2001**, 205, 177.
- [14] Levine, I. N. *Molecular Spectroscopy*, John Wiley and Sons, New York, 1975.
- [15] Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N. *Quim. Nova* **2007**, 30, 1167.
- [16] Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 893.
- [17] Bader, R. F. W.; *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon Press: Oxford, UK, 1991.

- [18] Bader, R. F. W.; Hernández-Trujillo, J.; Cortés-Guzmán, F. *J. Comp. Chem.* **2007**, 28, 4.
- [19] Cortés-Guzmán, F.; Bader, R. F. W. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 633.
- [20] Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1793.
- [21] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, 136, 864.
- [22] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133.
- [23] Parr, R. G.; Ayers, P. W.; Nalewajski, R. F. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 3957.
- [24] Matta, C. F.; Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 6365.
- [25] Tal, Y.; Bader, R. F. W.; Nguyen-Dang, T. T.; Ojha, M.; Anderson, S. G. *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 5162.
- [26] Rodríguez, J. I.; Köster, A. M.; Ayers, P. W.; Santos-Valle, A.; Vela, A.; Merino, G. *J. Comp. Chem.* doi: **10.1002/jcc.21134**.
- [27] Bader, R. F. W.; MacDougall, P. J.; Lau, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1594.
- [28] Bader, R. F. W. *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 2871.
- [29] Blanco, M. A.; Pendas, A. M.; Francisco, E. *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, 1, 1096.
- [30] Runtz, G. R.; Bader, R. F. W.; Messer, R. R. *Can. J. Chem.* **1977**, 55, 3040.
- [31] Bader, R. F. W. *Acc. Chem. Res.* **1975**, 8, 34
- [32] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery Jr., J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Rega, N.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J.V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98W*, Revision A.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [33] Pacote computacional AIM 2000 1.0 desenvolvido por Biegler-König, F. Universidade de Ciências Aplicadas, Bielefeld, Alemanha.
- [34] Gomes, T.C.F.; Silva Jr., J.V.; Vidal, L.N.; Vazquez, P.A.M.; Bruns, R.E.; *Theor. Chem. Acc.* **2008**, 121, 173.
- [35] Silva Jr., J. V.; Faria, S. H. D. M.; Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 515.
- [36] Silva Jr., J. V.; Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 4839.
- [37] Bader, R. F. W. *Monatshefte für Chemie* **2005**, 136, 819.

- [38] Hugas, D.; Simon, S.; Duran, M.; *Struct. Chem.* **2005**, 27, 257.
- [39] Roohi, H. *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, 21, 971.
- [40] Hirose, C.; *Bull. Chem. Soc. Japan* **1974**, 47, 976.
- [41] Creswell, R. A.; Schwendeman, R. H. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 27, 521.
- [42] Cunningham Jr., G. L.; Boyd, A. W.; Myers, R. J.; Gwinn, W.D. *J. Chem. Phys.* **1951**, 19, 676.
- [43] Anttila, R.; Hietanen, J.; Kauppinen, J. *Mol. Phys.* **1979**, 37, 925.
- [44] Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Lima, E. F.; Silva, W. L. V.; Ramos, M. N.; Tavares, A. M. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2006**, 775, 39.
- [45] Cremer, D.; Kraka, E.; Slee, T. S.; Bader, R. F. W.; Lau, C. D. H.; Nguyen-Dang, T.; MacDougall, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5069.
- [46] Matta, C. F.; Boyd, R. J. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*, WILEY-VCH Verlag & Co. KgaA, Weinheim, **2007**.
- [47] Popelier, P. L. A.; Aicken, F. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1284.
- [48] Gillespie, R. J.; Popelier, P. L. A. *Chemical Bonding and Molecular Geometry: From Lewis to Electron Densities*, Oxford University Press, Oxford, 2001.
- [49] Gillespie, R. J. *Molecular Geometry*, Van Nostrand-Reinhold, London, 1978
- [50] Popelier, P. L. A. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 197, 169.
- [51] Wojtulewski, S.; Grabowski, S. J. *J. Mol. Struct.* **2002**, 605, 235.
- [52] Krygowski, T. M.; Grabowski, S. J. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 389, 51.