Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**“As ligações de hidrogênio e o efeito do substituinte - Influência
na ressonância e aromaticidade de cátions e ácidos orgânicos”**

Renato Luis Tâme Parreira

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
USP, como parte das exigências para a obtenção do
título de Doutor em Ciências, Área: Química

RIBEIRÃO PRETO -SP

2006

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

FFCLRP - DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“As ligações de hidrogênio e o efeito do substituinte - Influência
na ressonância e aromaticidade de cátions e ácidos orgânicos”**

Renato Luis Tâme Parreira

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
USP, como parte das exigências para a obtenção do
título de Doutor em Ciências, Área: Química

RIBEIRÃO PRETO -SP

2006

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS DE RIBEIRÃO PRETO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

“As ligações de hidrogênio e o efeito do substituinte - Influência na ressonância e aromaticidade de cátions e ácidos orgânicos”

Renato Luis Tâme Parreira

Tese de Doutorado

Prof. Dr. Sérgio Emanuel Galembeck

Orientador

Patrocínio: FAPESP

RIBEIRÃO PRETO-SP

-2006-

FICHA CATALOGRÁFICA

Parreira, Renato Luis Tâme

As ligações de hidrogênio e o efeito do substituinte -
Influência na ressonância e aromaticidade de cátions e ácidos
orgânicos. Ribeirão Preto, 2006.

241 p. : il. ; 30cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de
concentração: Química

Orientador: Galembeck, Sérgio Emanuel.

1. Química Teórica. 2. Ligações de hidrogênio. 3.
Ressonância. 4. Aromaticidade.

“A ciência não pode resolver o mistério definitivo da natureza, porque em última análise, nós mesmos somos parte do mistério que estamos tentando resolver.”

(Max Planck)

“Existe uma coisa que uma longa existência me ensinou: toda a nossa ciência, comparada à realidade, é primitiva e inocente e, portanto, é o que temos de mais valioso.”

(Albert Einstein)

“Não devemos exigir que a ciência nos revele a verdade. Num sentido corrente, a palavra verdade é uma concepção muito vasta e indefinida. Devemos compreender que só podemos visar a descoberta de realidades relativas. Além disso, no pensamento científico existe sempre um elemento poético.”

(Albert Einstein)

“Sempre me pareceu estranho que todos aqueles que estudam seriamente esta ciência acabam tomados de uma espécie de paixão pela mesma. Em verdade, o que proporciona o máximo de prazer não é o conhecimento e sim a aprendizagem, não é a posse, mas a aquisição, não é a presença, mas o ato de atingir a meta.”

(Carl Friedrich Gauss)

“Resultados? Mas é claro que eu já consegui um monte de resultados! Hoje, sei de mil coisas que não funcionam.”

(Thomas A. Edison)

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Sérgio Emanuel Galembeck, por transmitir seus conhecimentos e experiências profissionais, por acreditar sempre e valorizar meus esforços e por me guiar pelos fascinantes caminhos da ciência.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Borin, pela dedicação e interesse no papel de co-orientador.

A Deus, por tudo em minha vida.

Aos meus pais, pelo amor incomensurável que excede os limites do sacrifício e me faz prosseguir sempre adiante. Às minhas irmãs (Renata, Fabiana e Andréa), meus avós (José Parreira, Sabina, José Elias e Nair), à minha tia Cida e aos meus doces sobrinhos Pedro e Júlia pelo zelo e força.

À Alessandra pelo amor, compreensão, carinho e conforto incessantes.

Aos meus amigos e companheiros de laboratório: Giovanni, Renato Freitas (Mineiro), Valéria, Ali, Paulão, Sílvio, Odonório, Hamilton, Josiana, Augusto Sabbatini, Ana Glória, Enrico, Laiani, Davi, Vessecchi, Fábio Vinhado, Fábio Doro, Rubens, Ricardo (Bonecão), Anderson (Pé), Luciano (Cabeça), Marcos (Xaveco) e tantos outros que fazem parte de minha vida, pelo apoio e pelos inesquecíveis momentos de alegria.

À Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto que promoveu meu desenvolvimento acadêmico.

À FAPESP, pelo apoio financeiro e competência.

Ao LCCA, pelos recursos computacionais.

RESUMO

A natureza das ligações de hidrogênio e a influência destas interações na estrutura eletrônica de complexos neutros, catiônicos, aniônicos e radicalares foi estudada utilizando-se análises geométricas, energéticas, eletrônicas e topológicas.

Inicialmente, verificaram-se alterações na aromaticidade do cátion pirílio após a complexação com uma a três moléculas de água. Tais complexos foram ainda estudados em meio reacional com constante dielétrica igual a da água com o emprego do modelo PCM (Polarizable Continuum Model). Adicionalmente, os efeitos da hidroxilação na estrutura eletrônica dos cátions benzopirílio e flavílio foram considerados.

Posteriormente, analisaram-se os efeitos das fortes ligações de hidrogênio na ressonância do grupo carboxila em complexos formados entre o radical hidroperoxil e os ácidos fórmico, acético e trifluoroacético. Como extensão desse trabalho, estudos envolvendo complexos obtidos com e sem restrições na otimização de geometria possibilitaram obter informações a respeito da ressonância dos grupos carboxila e carboxilato quando o fluoreto de hidrogênio interage linear ou perpendicularmente com todos os átomos do ácido fórmico e do ânion formiato.

O desenvolvimento das atividades supracitadas compreendeu a análise da função de onda pelos métodos NBO (Natural Bond Orbital), NSA (Natural Steric Analysis), NRT (Natural Resonance Theory) e AIM (Atoms in Molecules). As alterações em parâmetros geométricos e nas cargas atômicas foram consideradas. Uma análise energética foi realizada com o emprego do método de decomposição de energia proposto por Xantheas. As frequências vibracionais e a intensidade das bandas do estiramento do grupo X-H, doador da ligação de hidrogênio, foram analisadas. As densidades de spin para os complexos radicalares também foram obtidas. A influência das ligações de hidrogênio e o efeito do substituinte na aromaticidade dos cátions foram verificados com o emprego dos métodos e índices NICS (Nucleus Independent Chemical Shifts), HOMA (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity), HOSE (Harmonic Oscillator Stabilization Energy) e PDI (*para*-Delocalization Index). Os cálculos foram efetuados com os modelos B3LYP/6-31+G(d,p), B3LYP/6-311++G(3df,3pd) e UB3LYP/6-311++G(3df,3pd). Ocasionalmente, outras funções de base (EPR-III e cc-pVDZ), assim como o método MP2, foram utilizados para testar a confiabilidade dos resultados obtidos.

As interações intermoleculares pouco alteraram a estrutura eletrônica e a aromaticidade do cátion pirílio. Analogamente, a substituição de um átomo de hidrogênio por um grupo hidroxila em diversas posições dos cátions benzopirílio e flavílio também não provocou modificações muito significativas na estrutura eletrônica desses cátions, embora tenha se verificado uma dependência da aromaticidade com a posição da hidroxila. Por outro lado, a distorção geométrica associada às ligações de hidrogênio foram responsáveis pelo incremento ou diminuição da ressonância do grupo carboxila nos ácidos fórmico, acético, trifluoroacético e do grupo carboxilato no ânion formiato. Os efeitos dos grupos doador e sacador de elétrons na estabilização dos complexos radicalares foram evidenciados. Adicionalmente, pode-se atribuir um caráter covalente parcial em algumas ligações de hidrogênio.

ABSTRACT

The nature of hydrogen bonds and their influence on electronic structure of neutral, cationic, anionic, and radical complexes was studied by using geometric, energetic, electronic, and topological analysis.

The changes in aromaticity of the pyrylium cation upon complexation with one up to three water molecules were investigated. The PCM (Polarizable Continuum Model) model was employed to study the pyrylium-water complexes in a water reaction medium. In addition, the effects of hydroxylation on electronic structure of the benzopyrylium and flavilium cations were also considered.

In addition, the effects of strong hydrogen bonds on carboxyl group resonance in the complexes formed between the hydroperoxyl radical and formic, acetic, and trifluoroacetic acids were analyzed. In extension of this work, studies including complexes, obtained with and without geometric restrictions, provided information about the resonance of the carboxyl and carboxylate groups when the hydrogen fluoride interacts, linear or perpendicularly, with all atoms of formic acid and formate anion.

The analysis of the wavefunction by using NBO (Natural Bond Orbital), NSA (Natural Steric Analysis), NRT (Natural Resonance Theory), and AIM (Atoms in Molecules) methods was necessary to the development of the above mentioned activities. The changes in geometric parameters and atomic charges were also considered. An energetic analysis of complexes was done with the energy decomposition method proposed by Xantheas. The vibrational frequencies and the intensity of the X-H (hydrogen bond donor group) stretching bands were studied. The spin densities for the radical complexes were also obtained. The Nucleus Independent Chemical Shifts (NICS), Harmonic Oscillator Model of Aromaticity (HOMA), HOSE (Harmonic Oscillator Stabilization Energy), and PDI (*para*-Delocalization Index) aromaticity criteria were employed to verify the hydrogen bond influence and the effect of hydroxylation in the aromaticity of the cations. The calculations were carried out by using B3LYP/6-31+G(d,p), B3LYP/6-311++G(3df,3pd), and UB3LYP/6-311++G(3df,3pd) models. Occasionally, other basis set (EPR-III and cc-pVDZ), as well as the MP2 method, were applied to test the accuracy of the results.

The intermolecular interactions lead to small alterations in the electronic structure and aromaticity of pyrylium cation. Similarly, the substitution at different positions of the benzopyrylium and flavilium cations by a hydroxyl group does not

cause significant changes in the electronic structure of these cations. However, a dependence of the hydroxyl group position on aromaticity was observed. On the other hand, for formic, acetic, trifluoroacetic acids, as well as for the formate anion, the resonance of the carboxyl and carboxylate groups is affected not only by the geometric distortions but also by the hydrogen bonds. The effects of the electron-donating and electron-withdrawing groups in the stabilization of radical complexes were characterized. Furthermore, a partial covalent character can be attributed to some hydrogen bonds.

ÍNDICE

1. Introdução.....	1
1.1. Um breve histórico sobre as ligações de hidrogênio e sua natureza.....	1
1.2. Apresentação da tese e objetivos.....	7
2. Métodos Computacionais.....	8
3. Resultados e Discussão.....	11
3.1. Capítulo 1: Influência das ligações de hidrogênio e efeitos de substituinte na aromaticidade dos cátions pirílio, benzopirílio e flavílio.....	11
3.1.1. Algumas considerações sobre os cátions pirílio, benzopirílio e flavílio: sistemas constituintes das antocianinas e antocianidinas.....	11
3.1.2. Estudo computacional dos complexos cátion pirílio-água: ligações de hidrogênio, efeitos de ressonância e aromaticidade.....	18
A. Geometrias.....	19
B. Frequências vibracionais	21
C. Cargas atômicas.....	23
D. Análise energética.....	27
E. NBO (Natural Bond Orbital).....	29
F. NSA (Natural Steric Analysis).....	33
G. NRT (Natural Resonance Theory).....	38
H. Harmonic Oscillator Stabilization Energy (HOSE).....	39
I. Harmonic Oscillator Model of Aromaticity (HOMA).....	40
J. Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS).....	42
K. Deslocamentos químicos – RMN.....	43
L. Análise AIM (Atoms in Molecules).....	44
M. Solvatação do pirílio com o modelo discreto/SCRF.....	55
N. Espectros eletrônicos.....	58
O. Conclusões.....	66
3.1.3. Estudo computacional da hidroxilação dos cátions benzopirílio e flavílio.....	68
3.1.4. Hidroxilação do cátion benzopirílio.....	68
A. Geometrias.....	68
B. Cargas atômicas.....	71
C. Análise energética.....	74

D. Harmonic Oscillator Stabilization Energy (HOSE).....	74
E. Harmonic Oscillator Model of Aromaticity (HOMA).....	76
F. Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS).....	77
G. Análise AIM (Atoms in Molecules).....	78
H. Espectros eletrônicos.....	86
3.1.5. Hidroxilação do cátion flavílio.....	97
A. Geometrias.....	97
B. Cargas atômicas.....	100
C. Análise energética.....	103
D. Harmonic Oscillator Stabilization Energy (HOSE).....	103
E. Harmonic Oscillator Model of Aromaticity (HOMA).....	106
F. Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS).....	108
G. Análise AIM (Atoms in Molecules).....	109
H. Espectros eletrônicos.....	127
I. Conclusões.....	139
3.2. Capítulo 2: Caracterização e Influência das Ligações de Hidrogênio na Ressonância de Ácidos Orgânicos e do Ânion Formiato.....	142
3.2.1. Considerações sobre as ligações de hidrogênio envolvendo alguns compostos carbonílicos, radicais e fluoreto de hidrogênio.....	142
3.2.2. Caracterização das ligações de hidrogênio nas interações entre o radical hidroperóxil e ácidos orgânicos.....	145
A. Geometrias.....	146
B. Frequências vibracionais	148
C. Cargas atômicas.....	149
D. Análise energética.....	150
E. NBO (Natural Bond Orbital).....	151
F. NSA (Natural Steric Analysis).....	153
G. Densidade de spin.....	155
H. NRT (Natural Resonance Theory).....	156
I. Análise AIM (Atoms in Molecules).....	159
J. Ligação de hidrogênio versus distorção geométrica.....	164
K. Conclusões.....	166
3.2.3. Complexação do ácido fórmico e do ânion formiato com fluoreto de hidrogênio: efeitos na ressonância dos grupos carboxila e carboxilato.....	166

A. Geometrias.....	167
B. Frequências vibracionais	172
C. Cargas atômicas.....	174
D. Análise energética.....	177
E. NBO (Natural Bond Orbital).....	179
F. NSA (Natural Steric Analysis).....	185
G. NRT (Natural Resonance Theory).....	188
H. Análise AIM (Atoms in Molecules).....	191
I. Ligação de hidrogênio versus distorção geométrica.....	203
J. Conclusões.....	207
4. Considerações finais.....	208
5. Referências Bibliográficas.....	209

ÍNDICE DE FIGURAS E ESQUEMAS

Figura 1. Estruturas: (a) cátion 2-fenilbenzopirílio e (b) antocianinas.....	14
Esquema 1. Equilíbrio prototrópico para o cloreto de 3,4'-dimetóxi-7-hidroxi-6,8-dimetilflavílio, onde K_a refere-se à transferência de próton, K_b à hidratação do cátion flavílio, K_t à tautomerização e K_i à isomerização.....	16
Figura 2. Geometrias de equilíbrio dos monômeros e complexos pirílio-água (distâncias dadas em Å e ângulos em graus).....	19
Figura 3. Complexo pirílio-água sem ligação de hidrogênio: a molécula de água está disposta acima do anel do cátion. Distâncias são dadas em Å.....	20
Figura 4. Orbitais naturais localizados: (a) $\pi_{nO(I)}$, (b) $\sigma_{nO(água)}$	29
Figura 5. Estruturas de ressonância do cátion pirílio.....	39
Figura 6. Gráficos moleculares: (a) complexo (XI); (b) complexo (XII).....	47
Figura 7. Orbitais moleculares envolvidos nas principais transições eletrônicas no cátion pirílio, (I).....	59
Figura 8. Orbitais moleculares envolvidos nas principais transições eletrônicas no complexo (XI).....	61
Figura 9. Orbitais moleculares envolvidos nas principais transições eletrônicas no complexo (XII).....	63
Figura 10. Espectro eletrônico para o cátion pirílio, (I), e complexos com uma molécula de água, (II)-(IV).....	65
Figura 11. Espectro eletrônico para o cátion pirílio, (I), e complexos com duas moléculas de água, (V)-(X).....	65
Figura 12. Espectro eletrônico para o cátion pirílio, (I), e complexos com três moléculas de água, (XI) e (XII).....	66
Figura 13. Geometrias de equilíbrio do cátion benzopirílio e derivados hidroxilados (distâncias dadas em Å e ângulos em graus).....	70
Figura 14. Estruturas de ressonância do cátion benzopirílio.....	74
Figura 15. Gráfico molecular do derivado hidroxilado no C(3), (XIV).....	80
Figura 16. Orbitais moleculares envolvidos nas principais transições eletrônicas no cátion benzopirílio, (XIII).....	87
Figura 17. Orbitais moleculares envolvidos nas principais transições eletrônicas no cátion hidroxilado (XIV).....	91

Figura 18. Orbitais moleculares envolvidos nas principais transições eletrônicas no cátion hidroxilado (XVII).....	94
Figura 19. Espectro eletrônico para o cátion benzopirílio, (XIII), e derivados hidroxilados, (XIV)-(XVIII).....	96
Figura 20. Geometrias de equilíbrio do cátion flavílio e derivados hidroxilados (distâncias dadas em Å e ângulos em graus).....	98
Figura 21. Estruturas de ressonância do cátion flavílio.....	104
Figura 22. Gráficos moleculares: (a) cátion flavílio, (XIX); (b) derivado hidroxilado no C(3), (XX).....	114
Figura 23. Orbitais moleculares envolvidos nas principais transições eletrônicas no cátion flavílio, (XIX).....	128
Figura 24. Orbitais moleculares envolvidos nas principais transições eletrônicas no cátion hidroxilado (XX).....	130
Figura 25. Orbitais moleculares envolvidos nas principais transições eletrônicas no cátion hidroxilado (XXII).....	133
Figura 26. Orbitais moleculares envolvidos nas principais transições eletrônicas no cátion hidroxilado (XXIV).....	136
Figura 27. Espectro eletrônico para o cátion flavílio, (XIX), e derivados hidroxilados, (XX)-(XXV).....	139
Figura 28. Geometrias (distâncias dadas em Å e ângulos em graus): (1) radical hidroperoxil; (2) ácido fórmico; (3) ácido acético; (4) ácido trifluoroacético; (5) complexo ácido fórmico-radical hidroperoxil; (6) complexo ácido acético-radical hidroperoxil e (7) complexo ácido trifluoroacético-radical hidroperoxil.....	147
Figura 29. NBOs (a) $\pi_{2nO(3)}$; (b) $\pi_{1nO(4)}$	152
Figura 30. Principais estruturas de ressonância do radical hidroperoxil.....	155
Figura 31. Gráfico molecular do complexo (7).....	159
Figura 32. Geometrias de equilíbrio (distâncias dadas em Å e ângulos em graus): (1) ácido fórmico; (2) ânion formiato; (3) fluoreto de hidrogênio; (4)-(8) complexos resultantes da associação de (1) e (2) com (3).....	169
Figura 33. Complexos obtidos com restrições de geometria: (9l)-(13p) ácido fórmico-fluoreto de hidrogênio; (14l) e (14p) ânion formiato-fluoreto de hidrogênio. Distâncias dadas em Å e ângulos em graus.....	170
Figura 34. Gráficos moleculares para alguns complexos: (a) (4); (b) (5); (c) (6); (d) (7); (e) (8); (f) (9p); (g) (11p) e (h) (12p).....	192

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela A. Padrão de substituição para as antocianinas mais comuns na natureza.....	14
Tabela 1. Freqüências vibracionais (em cm^{-1}) dos estiramentos das ligações C-H.....	22
Tabela 2. Cargas NPA, GAPT e MK para a água, o cátion pirílio (I) e complexos cátion pirílio-água ((II)-(XII)).....	25
Tabela 3. Energias relativas corrigidas pela ZPE, $\Delta(E+ZPE)$, (kcal/mol).....	27
Tabela 4. Energias (kcal/mol) de relaxação (E_R) de cada um dos monômeros e total, energias de interação ($\Delta^n E$) e de ligação (BE_n) corrigidas pelo BSSE.....	28
Tabela 5. Energias de estabilização de segunda ordem ($\Delta E^{(2)}$) para (I)-(IV).....	30
Tabela 6. Energias de estabilização de segunda ordem ($\Delta E^{(2)}$) para (V)-(X).....	31
Tabela 7. Energias de estabilização de segunda ordem ($\Delta E^{(2)}$) para (XI) e (XII).....	32
Tabela 8. Energias de repulsão estérica ($dE(i,j)$) para (I)-(IV).....	34
Tabela 9. Energias de repulsão estérica ($dE(i,j)$) para (V)-(VIII).....	35
Tabela 10. Energias de repulsão estérica ($dE(i,j)$) para (IX) e (X).....	36
Tabela 11. Energias de repulsão estérica ($dE(i,j)$) para (XI) e (XII).....	37
Tabela 12. Principais estruturas de ressonância obtidas pela análise NRT para (I)-(XII).....	38
Tabela 13. Contribuições das estruturas de ressonância para (I)-(XII) calculadas pelo método HOSE (kJ/mol).....	40
Tabela 14. HOMA, EN e GEO para (I)-(XII).....	41
Tabela 15. Contribuição das diferentes ligações para HOMA, EN e GEO para (I)-(XII).....	41
Tabela 16. NICS (0) e NICS (1), em ppm, para (I)-(XII).....	42
Tabela 17. Deslocamentos químicos (δ , ppm).....	43
Tabela 18. Análise dos pontos críticos para (I) e água.....	45
Tabela 19. Análise dos pontos críticos para (II).....	45
Tabela 20. Análise dos pontos críticos para (III).....	45
Tabela 21. Análise dos pontos críticos para (IV).....	45
Tabela 22. Análise dos pontos críticos para (V).....	45
Tabela 23. Análise dos pontos críticos para (VI).....	45
Tabela 24. Análise dos pontos críticos para (VII).....	46

Tabela 25. Análise dos pontos críticos para (VIII).....	46
Tabela 26. Análise dos pontos críticos para (IX).....	46
Tabela 27. Análise dos pontos críticos para (X).....	46
Tabela 28. Análise dos pontos críticos para (XI).....	47
Tabela 29. Análise dos pontos críticos para (XII).....	47
Tabela 30. Densidades de energia locais (em u.a.) para as ligações de hidrogênio nos complexos (II)-(XII).....	50
Tabela 31. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (I) e água.....	51
Tabela 32. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (II).....	51
Tabela 33. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (III).....	51
Tabela 34. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (IV).....	51
Tabela 35. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (V).....	51
Tabela 36. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (VI).....	51
Tabela 37. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (VII).....	52
Tabela 38. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (VIII).....	52
Tabela 39. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (IX).....	52
Tabela 40. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (X).....	52
Tabela 41. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (XI).....	53
Tabela 42. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (XII).....	53
Tabela 43. Índices de deslocalização <i>para</i> (PDI, elétrons) do anel C para os cátions (I)-(XII).....	54
Tabela 44. Energias de ligação na fase gasosa, ΔE_{fg} (kcal/mol).....	55
Tabela 45. Energia livre de solvatação (ΔG_{sol}), contribuições eletrostática (ΔG_{ele}) e não-eletrostática ($\Delta G_{cav} + \Delta G_{vdW}$) e energia livre de solvatação relativa ($\Delta \Delta G_{sol}$), (valores em kcal/mol).....	56
Tabela 46. Energia livre de solvatação para solutos com moléculas explícitas de água na primeira camada de hidratação (ΔG_{sol}^{AE} , em kcal/mol) e energia livre de solvatação do sistema molecular calculada na aproximação do contínuo (ΔG_{sol}^{CT} , em kcal/mol).....	58
Tabela 47. Principais transições eletrônicas para (I): f é a força do oscilador; λ (em nm) é o comprimento de onda e ΔE (em eV) é a energia da transição eletrônica.....	60
Tabela 48. Principais transições eletrônicas para (XI): f é a força do oscilador; λ (em nm) é o comprimento de onda e ΔE (em eV) é a energia da transição eletrônica.....	60

Tabela 49. Principais transições eletrônicas para (XII): f é a força do oscilador; λ (em nm) é o comprimento de onda e ΔE (em eV) é a energia da transição eletrônica.....	63
Tabela 50. Cargas NPA, MK e GAPT para o cátion benzopirílio ((XIII)) e derivados hidroxilados ((XIV)-(XVIII)).....	72
Tabela 51. Energias relativas corrigidas pela ZPE, $\Delta(E+ZPE)$, (kcal/mol).....	74
Tabela 52. Contribuições das estruturas canônicas para (XIII)-(XVIII) calculadas pelo método HOSE (kJ/mol).....	75
Tabela 53. HOMA, EN e GEO para o anel C dos cátions (XIII)-(XVIII).....	76
Tabela 54. Contribuição das diferentes ligações para HOMA, EN e GEO para o anel C dos cátions (XIII)-(XVIII).....	77
Tabela 55. HOMA, EN e GEO para o anel A de (XIII)-(XVIII).....	77
Tabela 56. NICS (0) e NICS (1), em ppm, para (XIII)-(XVIII).....	78
Tabela 57. Análise dos pontos críticos para (XIII).....	79
Tabela 58. Análise dos pontos críticos para (XIV).....	79
Tabela 59. Análise dos pontos críticos para (XV).....	79
Tabela 60. Análise dos pontos críticos para (XVI).....	79
Tabela 61. Análise dos pontos críticos para (XVII).....	80
Tabela 62. Análise dos pontos críticos para (XVIII).....	80
Tabela 63. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (XIII).....	82
Tabela 64. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (XIV).....	82
Tabela 65. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (XV).....	82
Tabela 66. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (XVI).....	82
Tabela 67. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (XVII).....	83
Tabela 68. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (XVIII).....	83
Tabela 69. Índices de deslocalização <i>para</i> (PDI, elétrons) dos anéis A e C para os cátions (XIII)-(XVIII).....	85
Tabela 70. Principais transições eletrônicas para (XIII): f é a força do oscilador; λ (em nm) é o comprimento de onda e ΔE (em eV) é a energia da transição eletrônica.....	89
Tabela 71. Principais transições eletrônicas para (XIV): f é a força do oscilador; λ (em nm) é o comprimento de onda e ΔE (em eV) é a energia da transição eletrônica.....	90
Tabela 72. Principais transições eletrônicas para (XVII): f é a força do oscilador; λ (em nm) é o comprimento de onda e ΔE (em eV) é a energia da transição eletrônica.....	93

Tabela 73. Cargas NPA, MK e GAPT para o cátion flavílio ((XIX)) e derivados hidroxilados ((XX)-(XXV)).....	101
Tabela 74. Energias relativas corrigidas pela ZPE, $\Delta(E+ZPE)$, (kcal/mol).....	103
Tabela 75. Contribuições das estruturas canônicas para (XIX)-(XXV) calculadas pelo método HOSE (kJ/mol).....	105
Tabela 76. HOMA, EN e GEO para o anel C dos cátions (XIX)-(XXV).....	107
Tabela 77. Contribuição das diferentes ligações para HOMA, EN e GEO para o anel C de (XIX)-(XXV).....	107
Tabela 78. HOMA, EN e GEO para os anéis A e B de (XIX)-(XXV).....	108
Tabela 79. NICS (0) e NICS (1), em ppm, para (XIX)-(XXV).....	108
Tabela 80. Análise dos pontos críticos para (XIX).....	110
Tabela 81. Análise dos pontos críticos para (XX).....	110
Tabela 82. Análise dos pontos críticos para (XXI).....	111
Tabela 83. Análise dos pontos críticos para (XXII).....	111
Tabela 84. Análise dos pontos críticos para (XXIII).....	112
Tabela 85. Análise dos pontos críticos para (XXIV).....	112
Tabela 86. Análise dos pontos críticos para (XXV).....	113
Tabela 87. Análise do ponto crítico da interação H-H (em u.a.) e energias de estabilização (kcal/mol).....	115
Tabela 88. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (XIX).....	119
Tabela 89. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (XX).....	119
Tabela 90. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (XXI).....	120
Tabela 91. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (XXII).....	120
Tabela 92. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (XXIII).....	121
Tabela 93. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (XXIV).....	121
Tabela 94. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (XXV).....	122
Tabela 95. Índices de deslocalização <i>para</i> (PDI, elétrons) dos anéis A, B e C para os cátions (XIX)-(XXV).....	126
Tabela 96. Principais transições eletrônicas para (XIX): f é a força do oscilador; λ (em nm) é o comprimento de onda e ΔE (em eV) é a energia da transição eletrônica.....	129
Tabela 97. Principais transições eletrônicas para (XX): f é a força do oscilador; λ (em nm) é o comprimento de onda e ΔE (em eV) é a energia da transição eletrônica.....	132

Tabela 98. Principais transições eletrônicas para (XXII): f é a força do oscilador; λ (em nm) é o comprimento de onda e ΔE (em eV) é a energia da transição eletrônica.....	135
Tabela 99. Principais transições eletrônicas para (XXIV): f é a força do oscilador; λ (em nm) é o comprimento de onda e ΔE (em eV) é a energia da transição eletrônica.....	138
Tabela 100. Frequências vibracionais (cm^{-1}) dos estiramentos das ligações C=O, O-H e O-O.....	148
Tabela 101. Cargas NPA e GAPT para (1)-(7).....	149
Tabela 102. Energias de relaxação dos monômeros ($E_{\text{R ácido}}$, $E_{\text{R radical}}$) e total ($E_{\text{R total}}$), energias de interação ($\Delta^2 E$) e energias de ligação (BE_2), (kcal/mol).....	150
Tabela 103. Energias de estabilização de segunda ordem ($\Delta E^{(2)}$) para (1)-(7).....	152
Tabela 104. Energias de repulsão estérica ($dE(i,j)$) para (1)-(7).....	154
Tabela 105. Densidades de spin para (1), (5)-(7).....	156
Tabela 106. Principais estruturas de ressonância obtidas pela análise NRT para (2)-(7).....	157
Tabela 107. Principais estruturas de ressonância obtidas pela análise NRT para (1)....	158
Tabela 108. Análise dos pontos críticos (em u.a.) para (1)-(7).....	160
Tabela 109. Densidades de energia locais (em u.a.) para as ligações de hidrogênio nos complexos (5)-(7).....	161
Tabela 110. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (1)-(7).....	162
Tabela 111. Cargas NPA.....	164
Tabela 112. Energias de estabilização de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$	164
Tabela 113. Energias de repulsão estérica, $dE(i,j)$	164
Tabela 114. Principais estruturas de ressonância e ordens de ligação.....	164
Tabela 115. Densidades de spin.....	165
Tabela 116. Análise dos pontos críticos (em u.a.).....	165
Tabela 117. Propriedades atômicas (em u.a.).....	165
Tabela 118. Frequências vibracionais (cm^{-1}) dos estiramentos das ligações H-C, C=O, O-H e H-F para (1)-(14p).....	173
Tabela 119. Cargas GAPT, MK e NPA para (1)-(8).....	174
Tabela 120. Cargas GAPT, MK e NPA para (9l)-(14p).....	176
Tabela 121. Erro de superposição de base, BSSE (kcal/mol), e energias de ligação corrigidas pelo BSSE, BE_{corr} (kcal/mol), para os complexos (4)-(14p).....	178

Tabela 122. Energias de estabilização de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, para (1) , (4) - (6)	180
Tabela 123. Energias de estabilização de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, para (2) , (7) e (8)	181
Tabela 124. Energias de estabilização de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, para (9l) - (13p)	182
Tabela 125. Energias de estabilização de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, para (14l) e (14p)	183
Tabela 126. Transferência de carga (CT) obtida pela análise NBO para (4) - (14p)	184
Tabela 127. Energias de repulsão estérica (dE(i,j), kcal/mol) para (1) , (4) - (6)	185
Tabela 128. Energias de repulsão estérica (dE(i,j), kcal/mol) para (2) , (7) e (8)	186
Tabela 129. Energias de repulsão estérica (dE(i,j), kcal/mol) para (9l) - (13p)	187
Tabela 130. Energias de repulsão estérica (dE(i,j), kcal/mol) para (14l) e (14p)	187
Tabela 131. Principais estruturas de ressonância obtidas pela análise NRT para (1) - (8)	188
Tabela 132. Principais estruturas de ressonância obtidas pela análise NRT para (9l) - (14p)	190
Tabela 133. Análise dos pontos críticos (em u.a.) para (1) - (8)	194
Tabela 134. Análise dos pontos críticos (em u.a.) para (9l) - (14p)	195
Tabela 135. Densidades de energia locais (em u.a.) para as interações nos complexos (4) - (14p)	198
Tabela 136. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (1) - (8)	199
Tabela 137. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (9l) - (14p)	200
Tabela 138. Índices de deslocalização (DI) para (1) , (2) , (3) , (4) , (6) e (8)	203
Tabela 139. Cargas atômicas (MK e NPA) para (1) e (2) nas geometrias dos complexos (4) , (5) e (8)	204
Tabela 140. Energias de estabilização de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, para (1) e (2) nas geometrias dos complexos (4) , (5) e (8)	204
Tabela 141. Energias de repulsão estérica (dE(i,j), kcal/mol) para (1) e (2) nas geometrias dos complexos (4) , (5) e (8)	205
Tabela 142. Principais estruturas de ressonância e ordens de ligação para (1) e (2) nas geometrias dos complexos (4) , (5) e (8)	206
Tabela 143. Análise dos pontos críticos (CP, em u.a.) para (1) e (2) nas geometrias dos complexos (4) , (5) e (8)	207

LISTA DE ABREVIATURAS

AIM – Atoms in Molecules.
AIL - Atomic Interaction Line.
BCP – Bond Critical Point.
B3LYP – Becke three-parameter hybrid functional combined with Lee–Yang–Parr correlation functional.
BP – Bond Path.
BPL – Bond Path Length.
BSSE – Basis Set Superposition Error.
CCP – Cage Critical Point.
CP – Counterpoise.
CPs – Critical Points.
DFT – Density Functional Theory.
DI – Delocalization Index.
GAPT – Generalized Atomic Polar Tensor.
GIAO – Gauge-Independent Atomic Orbital.
HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital.
IAS – Interatomic Surface.
LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital.
MK – Merz-Kollman.
MO – Molecular Orbitals.
MP2 – Møller-Plesset second-order perturbation theory.
NAOs – Natural Atomic Orbitals.
NBO – Natural Bond Orbital.
NHO – Natural Hybrid Orbitals.
NLMOs – Natural Localized Molecular Orbitals.
(N)NA: Non-Nuclear Attractors.
NOs – Natural Orbitals.
NPA – Natural Population Analysis.
NRT – Natural Resonance Theory.
NSA – Natural Steric Analysis.
PCM – Polarized Continuum Model.
RCP – Ring Critical Point.

RMN – Ressonância Magnética Nuclear.

SCF – Self-Consistent Field.

SCRf – Self-Consistent Reaction Field.

TMS – Tetrametilsilano.

ZINDO – Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap.

ZPE – Zero Point Energy.

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Um breve histórico sobre as ligações de hidrogênio e sua natureza

O interesse no entendimento das ligações químicas não é recente. A maior parte dos princípios gerais da estrutura molecular e da natureza da ligação química foi formulada através dos tempos por químicos movidos pelo grande conjunto de observações experimentais. Ao longo das décadas, estes princípios têm sido aprimorados e novos conceitos têm surgido graças aos avanços dos métodos experimentais e teóricos.¹ O estudo da estrutura das moléculas foi originalmente abordada por químicos usando métodos de investigação que são essencialmente de natureza química, relacionados à composição química das substâncias, à existência de isômeros, à natureza das reações químicas nas quais as substâncias fazem parte, etc. Todas as observações e teorias marcaram o início do entendimento das ligações químicas e propiciaram o desenvolvimento de estudos focados no interesse particular de se entender o processo das interações entre átomos de uma mesma molécula (interações intramoleculares) e átomos de moléculas diferentes (interações intermoleculares).¹

Foi com os interesses voltados para o prisma das ligações químicas que, a décadas atrás, reconheceu-se que sob certas condições um átomo de hidrogênio pode ser fortemente atraído por outros dois átomos, ao invés de somente um, de modo que se possa considerar que estivesse ligado a esses dois átomos. À ligação adicional denominou-se *ligação de hidrogênio*. Por algum tempo pensou-se que essa ligação originava-se da formação de duas ligações covalentes pelo átomo de hidrogênio. Posteriormente, com o desenvolvimento da teoria mecânico-quântica de valência, foi reconhecido que o átomo de hidrogênio, com somente o orbital (1s) semi-ocupado, não poderia formar mais do que uma ligação covalente pura e que a atração entre dois átomos observada na formação da ligação de hidrogênio deveria ter ampla participação de forças iônicas, possibilitando a explicação de propriedades importantes sobre as ligações de hidrogênio.¹ Primeiramente, a ligação de hidrogênio é a ligação entre dois átomos por intermédio de um hidrogênio; o número de coordenação do hidrogênio não excede a dois. O íon hidrogênio positivo é um simples próton, sem elétrons em suas camadas eletrônicas. Esse pequeno cátion deve atrair um ânion para uma distância do equilíbrio internuclear igual ao raio do ânion e poderá atrair similarmente um segundo ânion, formando assim um complexo estável. Um terceiro ânion, entretanto, deve ser

impedido por contatos ânion-ânion de se aproximar do próton. Do ponto de vista iônico, o número de coordenação do hidrogênio é então restrito ao valor dois.¹

Em segundo lugar, apenas os átomos mais eletronegativos devem formar ligações de hidrogênio, sendo que a intensidade dessas ligações deve aumentar com o aumento da eletronegatividade dos dois átomos ligados. Seguindo a escala de eletronegatividade, espera-se que flúor, oxigênio, nitrogênio e cloro apresentem, em ordem decrescente, ligações de hidrogênio mais intensas. Essa observação foi demonstrada experimentalmente. Embora cloro e nitrogênio tenham eletronegatividades próximas, o cloro possui uma menor capacidade de formação de ligação de hidrogênio, o que pode ser atribuído ao seu grande tamanho (relativo ao nitrogênio), o que faz com que as interações eletrostáticas sejam mais fracas do que as observadas para o nitrogênio.¹

Assim sendo, em 1887, o cientista soviético Illinski reconhecia que o hidrogênio poderia ser atraído por dois átomos de oxigênio. Werner, em 1902, observou que o amoníaco é um produto da adição da amônia e água ($\text{HOH}\cdots\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{HO}\cdots\text{H}-\text{NH}_3$).² Porém, a primeira menção da ligação de hidrogênio foi feita por Moore e Winmill, em 1912,³ quando explicaram através da estrutura do hidróxido de trimetilamônio, o baixo caráter básico dessa substância frente ao apresentado pelo hidróxido de tetrametilamônio. O reconhecimento da importância da ligação de hidrogênio e sua extensiva ocorrência foi feito por Latimer e Rodebush no ano de 1920,⁴ quando utilizaram esse conceito na discussão da elevada associação entre líquidos (como água e fluoreto de hidrogênio) com seus altos valores de constantes dielétricas; da pequena ionização do hidróxido de amônio e da formação de dímeros de ácido acético. O número de moléculas que apresentam ligações de hidrogênio foi amplamente aumentado por estudos espectroscópicos e de estruturas cristalinas e por análises físico-químicas.⁵

Embora a ligação de hidrogênio não seja uma ligação rigorosamente forte (sua energia de ligação na maioria dos casos encontra-se entre 2-10 kcal/mol), ela é altamente significativa na determinação das propriedades de uma série de materiais,⁶ como os polímeros sintéticos, além de ser responsável pelas estruturas terciárias em macro e biomoléculas (proteínas, ácidos nucleicos, etc), pelas propriedades de vários fluídos e sólidos moleculares, pelas preferências conformacionais de um grande grupo de moléculas,^{7,8} e também podem produzir grandes modificações na cinética e no mecanismo de reações enzimáticas.⁹ Devido à pequena energia de ligação e à baixa

energia de ativação envolvida na sua formação e ruptura, a ligação de hidrogênio é especialmente observada em uma série de reações que ocorrem na temperatura ambiente. Sua vasta ocorrência e sua importância nas interações intermoleculares^{10,11} fazem com que sejam objeto de interesse em diversas áreas como a física, a química, a cristalografia, a engenharia de cristais e a biologia molecular, dentre outras.

Vários estudos teóricos e experimentais envolvendo sua caracterização e natureza¹²⁻¹⁶ foram realizados. Entretanto, uma definição precisa da ligação de hidrogênio ainda não foi obtida.^{13,16} Num extremo, é atribuído às ligações de hidrogênio um caráter puramente eletrostático, mas tem se verificado que estas interações podem apresentar um caráter covalente apreciável, como demonstrado por estudos experimentais¹² ou computacionais.¹³

A diferença de planaridade nos dímeros $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$ ¹⁷ e $\text{H}_2\text{O}/\text{HCN}$ ¹⁸ pode ser atribuída a diferenças na natureza das ligações de hidrogênio. Enquanto que a interação eletrostática entre os dipolos da água e do ácido leva a formação de um dímero planar para $\text{H}_2\text{O}/\text{HCN}$, o oposto é observado para $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$.¹⁶ Fowler e Legon observaram a evidência de uma transferência parcial do hidrogênio do cloreto de hidrogênio para a trimetilamina no dímero $(\text{CH}_3)_3\text{N}/\text{HCl}$, através de comparações das constantes de acoplamento nucleares quadrupolares do ^{35}Cl e ^{14}N .¹⁹

Utilizando as análises de Morokuma,²⁰ Singh e Kollman separaram a energia de interação do dímero da água nos componentes eletrostático, de polarização, de transferência de carga e de dispersão e determinaram que a contribuição desses componentes varia com a distância intermolecular.²¹

Em estudos com dímeros que apresentam ligações de hidrogênio, Reed, Curtiss e Weinhold fizeram uso da análise dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO) para eliminar o componente de transferência de carga do hamiltoniano. Foi observado que esse componente constitui a maior parte da contribuição energética, ao passo que as atrações eletrostáticas são amplamente canceladas pelas repulsões de troca. Dessa forma, o componente eletrostático pode ser considerado como uma consequência das interações de transferência de carga.²²

A proposta de que certas ligações de hidrogênio podem ser estabilizadas pela ressonância foi sugerida por Gilli *et al.*²³⁻³¹ Essas ligações são caracterizadas por interações com distâncias muito curtas do tipo $\text{X}\cdots\text{H}\cdots\text{X}$, nas quais X é um átomo eletronegativo. As RAHB (Resonance Assisted Hydrogen Bonds) devem, obviamente, apresentar um apreciável caráter covalente.

Efeitos de cooperatividade foram observados em várias cadeias unidas por ligações de hidrogênio, tais como no cianeto de hidrogênio (HCN),³² nos clusters de água,³³⁻³⁶ no ácido acético,³⁷ na formamida,^{38,39} N-metilformamida e N-metilacetamida,^{40,41} em peptídeos^{42,43} e modelos de poliglicinas,⁴⁴ em estruturas cristalinas de cadeias finitas de ligações de hidrogênio no estudo de carboxihidratos e peptídeos,⁴⁵ entre outras. Estudos de estabilização de energia e de parâmetros geométricos realizados com cadeias de ligações de hidrogênio na uréia e no enol da 1,3-ciclohexenodiona, submetidas a um campo elétrico, demonstraram que apenas no caso da uréia pode-se realizar uma descrição razoável através de efeitos eletrostáticos e de polarização.¹³

Constantes de acoplamentos ($^1J_{H-^{15}N}$, $^2J_{^{15}N-^{15}N}$ e $^3J_{^{13}C-^{15}N}$), obtidas por espectros de ressonância magnética nuclear de muitos sistemas com ligações de hidrogênio que são suficientemente rígidos, foram consideradas como evidências experimentais de interações covalentes nas ligações de hidrogênio.⁴⁶⁻⁴⁸ Por outro lado, num estudo sobre a natureza dessas ligações em proteínas,⁴⁹ Arnold e Oldfield observaram que o acoplamento $^3J_{NC}$ entre grupos de peptídeos (com ligações de hidrogênio NH...OC) em proteínas é mediado por interações de camada fechada, não covalentes, entre os átomos doador (hidrogênio) e receptor (oxigênio) das ligações de hidrogênio. Dessa forma, os autores sugerem que o acoplamento é decorrente de uma penetração mútua das densidades de carga não-ligadas (penetração de van der Waals). Ainda nesse mesmo estudo, Arnold e Oldfield constataram que os deslocamentos químicos (obtido no espectro de ressonância magnética nuclear: 1H RMN) do átomo de hidrogênio que participa da ligação de hidrogênio descrevem uma grande variedade de interações químicas, a qual compreende desde o limite das interações de camada fechada nas ligações de hidrogênio NH...OC em proteínas, passando pelas parcialmente covalentes SSHBs (Short, Strong, Hydrogen Bonds) em enzimas, e culminando no limite do compartilhamento de elétrons (interações covalentes) nas LBHBs (Low-Barrier Hydrogen Bonds). Embora os termos SSHB e LBHB sejam usados aproximadamente como sinônimos, eles não têm o mesmo significado.⁵⁰ Del Bene utilizou de cálculos teóricos para comparar as constantes de acoplamento ($^2J_{XY}$) entre complexos com e sem ligação de hidrogênio (XH...Y), mas que apresentam a mesma distância entre os átomos X e Y. Os resultados demonstraram que o acoplamento ocorre mesmo na ausência da ligação de hidrogênio, sem uma relação direta entre a magnitude

desta grandeza e a existência da ligação de hidrogênio. Portanto, a constante de acoplamento não deve ser utilizada como prova do caráter covalente das ligações de hidrogênio.⁵¹

Onoda *et al.* estudaram a estabilização do ânion carboxilato decorrente da ligação de hidrogênio com o grupo amida e a influência desse grupo na desprotonação de ácidos carboxílicos.⁵² Para isso, foram utilizadas análises cristalográficas, espectros de infravermelho e de ressonância magnética nuclear (¹H RMN), além de cálculos de orbitais moleculares em fase gasosa e em meio contínuo parametrizado para reproduzir as propriedades da água. Os autores observaram uma grande ordem de ligação entre os átomos doador e receptor da ligação de hidrogênio (NH...OC), a qual é atribuída à transferência de carga do oxigênio do ânion carboxilato para o grupo amida. O caráter covalente parcial dessa forte ligação de hidrogênio intramolecular foi atribuído ao aumento do recobrimento entre os orbitais do hidrogênio da amida e do oxigênio do carboxilato.

Na determinação da escala de basicidade (pK_{HB}) de uma série de complexos com fluoreto de hidrogênio (HF), Lamarche e Platts utilizaram a teoria AIM (Atoms in Molecules) e verificaram que as ligações de hidrogênio compreendem efeitos eletrostáticos e covalentes.⁵³

Também utilizando a teoria AIM, sobretudo os índices de deslocalização (DIs), Poater *et al.* analisaram as ligações de hidrogênio e a aromaticidade do par de bases guanina-citosina complexado com cátions de metais.⁵⁴ Concluíram que a variação da força das ligações de hidrogênio após a complexação com metais é atribuída, principalmente, às modificações nas interações entre doador-receptor das ligações de hidrogênio (interações covalentes que ocorrem entre um par de elétrons isolado do átomo receptor de próton e o orbital σ^* do grupo doador de próton). Nesse caso, as alterações nas interações eletrostáticas assumiram um papel menos significativo. Essas observações corroboram estudos anteriores de que as ligações de hidrogênio nos pares de bases do DNA seriam intensificadas por efeitos de polarização do sistema de elétrons π (RAHB),^{55,23-31} e que as interações entre os orbitais doador-receptor nestas bases apresentam intensidades comparáveis às das interações eletrostáticas.⁵⁶⁻⁵⁸ Este quadro está em concordância com as evidências experimentais mencionadas⁴⁶⁻⁴⁸ que levam a um caráter covalente parcial das ligações de hidrogênio, resultado de estudos de

difração de raios-X monocromáticos no gelo¹² e de espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ligações de hidrogênio no RNA⁴⁶ e em proteínas.^{47,48}

De acordo com Scheiner *et al.*,⁵⁹ na formação da ligação covalente ocorre um grande rearranjo da densidade eletrônica. No outro extremo, nas interações de van der Waals ou puramente coulombicas, a redistribuição de carga na formação do complexo é mínima. As ligações de hidrogênio devem ocupar o espaço intermediário entre as ligações covalentes e as iônicas.

Recentemente, vários estudos abordaram a influência das ligações de hidrogênio na aromaticidade e ressonância de determinados sistemas. Krygowski *et al.* analisaram uma série fenóis substituídos complexados com bases e verificaram, através do índice HOMA (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity), a dependência da aromaticidade com a força das ligações de hidrogênio.⁶⁰ Manojkumar *et al.* observaram, com o uso do índice NICS (Nucleus-Independent Chemical Shift), o aumento da aromaticidade da *p*-benzoquinona após a formação da ligação de hidrogênio com moléculas de água.⁶¹ Por outro lado, o uso destes índices (HOMA e NICS), juntamente com análises NBO (Natural Bond Orbital) e AIM (Atoms in Molecules), indicaram que a aromaticidade do cátion pirílio não é influenciada pela ligação de hidrogênio nos complexos com uma a três moléculas de água.⁶² Poater *et al.* constataram que a interação com cátions metálicos estabiliza o par de bases guanina-citosina pela intensificação das ligações de hidrogênio, as quais favorecem a separação de cargas na estrutura de ressonância e o aumento da aromaticidade do anel de seis membros da guanina.⁵⁴ Trabalhos realizados neste grupo de pesquisa demonstraram que as ligações de hidrogênio podem ser responsáveis pelo aumento da ressonância da formamida e do grupo carboxila de ácidos orgânicos, complexados, respectivamente, com água e com o radical hidroperoxil.^{63,64}

Enfim, apesar dos esforços despendidos nos estudos das ligações de hidrogênio, conclui-se que ainda restam muitas dúvidas sobre a natureza destas ligações. A distinção entre as contribuições covalentes e eletrostáticas é difícil de ser mensurada e pode variar dentre os incontáveis sistemas químicos, não permitindo um consenso generalizado sobre o assunto e criando polêmica no meio científico. A influência das ligações de hidrogênio na estrutura eletrônica de compostos e complexos e, conseqüentemente, na ressonância e na aromaticidade destes, também necessita de uma cuidadosa análise uma vez que a compreensão deste fenômeno deve permitir a sobreposição com os fatores geométricos.

1.2 – Apresentação da tese e objetivos

Embora os resultados sejam apresentados em dois capítulos, o objetivo central de todas as atividades desenvolvidas é o de se verificar a influência da ligação de hidrogênio e o efeito de substituintes nos sistemas estudados, utilizando-se para isso, de critérios geométricos, energéticos e eletrônicos.

No capítulo inicial, observou-se a influência da ligação de hidrogênio na aromaticidade do cátion pirílio com uma a três moléculas de água. Os complexos também foram estudados em meio reacional com constante dielétrica igual a da água com o emprego do modelo PCM (Polarizable Continuum Model). Como extensão dos estudos com o cátion pirílio, apresentam-se os resultados referentes à hidroxilação dos cátions benzopirílio e flavílio, objetivando a análise do efeito do substituinte na aromaticidade destes cátions.

No capítulo seguinte, foram abordadas as discussões referentes à complexação de ácidos orgânicos, mais especificamente os ácidos fórmico, acético e trifluoroacético, com o radical hidroperóxil. Em extensão a esse trabalho, analisaram-se os efeitos da complexação do ácido fórmico e do ânion formiato com o fluoreto de hidrogênio em complexos obtidos com e sem restrições na otimização de geometria. A influência da ligação de hidrogênio na ressonância dos ácidos e do ânion constitui-se o principal objetivo dessa etapa do trabalho.

Para o desenvolvimento das atividades supracitadas foram analisadas modificações na geometria de equilíbrio dos monômeros que constituem os complexos, nas frequências vibracionais e intensidades das bandas, cargas atômicas e espectros eletrônicos. As ligações de hidrogênio e as alterações eletrônicas sofridas pelos monômeros foram ainda observadas por diversas teorias, tais como, NBO (Natural Bond Orbital), NRT (Natural Resonance Theory), NSA (Natural Steric Analysis) e AIM (Atoms in Molecules). Uma análise energética foi realizada com o emprego de um método de decomposição de energia proposto por Xantheas. A influência das ligações de hidrogênio e o efeito do substituinte na aromaticidade dos cátions foram verificados com o emprego dos métodos e índices NICS (Nucleus Independent Chemical Shifts), HOMA (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity), HOSE (Harmonic Oscillator Stabilization Energy) e PDI (*para*-Delocalization Index).

2 – MÉTODOS COMPUTACIONAIS

As otimizações das geometrias de todos subsistemas e complexos foram realizadas no programa GAUSSIAN 98⁶⁵ utilizando a teoria do funcional de densidade com o funcional híbrido B3LYP.⁶⁶⁻⁶⁸ Para os radicais empregou-se o método DFT irrestrito, com o mesmo funcional (UB3LYP). No estudo dos ácidos orgânicos, do ânion formiato e dos complexos com radical hidroperoxil e fluoreto de hidrogênio foram utilizados os conjuntos de funções de base 6-311++G(3df,3pd)⁶⁹⁻⁷² e EPR-III,⁷³ sendo o último apenas aplicado para o estudo com o radical hidroperoxil. Já para os estudos envolvendo a complexação do cátion pirílio com uma a três moléculas de água e a hidroxilação dos cátions benzopirílio e flavílio, utilizaram-se o conjunto de funções de base 6-31+G(d,p).⁷⁴ Gu, Kar e Scheiner utilizaram essas bases no estudo de interações CH...O entre doadores de prótons do tipo $F_nH_{3-n}CH$ e receptores de prótons como água (H_2O), metanol (CH_3OH) e metanal (H_2CO).⁷⁵ A opção “Tight” foi utilizada na otimização de todas as geometrias, para se obter estruturas dos complexos que fossem realmente mínimos na superfície de energia potencial, já que essa opção diminui de cem vezes os critérios de convergência das forças e deslocamentos máximos e dos desvios quadráticos médios dessas grandezas. Os efeitos das forças de dispersão e testes para confirmação de algumas geometrias obtidas na complexação do cátion pirílio foram considerados com o emprego do método MP2.⁷⁶ A natureza do ponto estacionário foi determinada com base nas frequências vibracionais harmônicas.

As energias foram corrigidas pela energia do ponto zero (ZPE: Zero Point Energy) e os efeitos do erro de superposição de bases (BSSE: Basis Set Superposition Error) foram considerados com o uso do método de “counterpoise” (CP).⁷⁷

As cargas atômicas foram calculadas pelos métodos: (i) NPA (Natural Population Analysis),^{78,79} as quais são obtidas pela análise da função de onda; (ii) MK (esquema Merz-Kollman-Singh),^{80,81} determinadas pelo ajuste do potencial eletrostático molecular aos pontos selecionados num conjunto de esferas concêntricas ao redor de cada átomo; (iii) GAPT (Generalized Atomic Polar Tensor),⁸² obtidas pelos tensores atômicos polares os quais se relacionam com as intensidades das bandas no espectro infravermelho; (iv) AIM (Atoms in Molecules),⁸⁴⁻⁸⁶ propriedade derivada da integração sobre a “bacia atômica”, denotada por Ω , segundo a análise da topologia da densidade eletrônica pela teoria de Átomos em Moléculas, proposta por Bader.

O método desenvolvido por Xantheas para interações de n-corpos foi utilizado nas análises energéticas dos complexos.^{87,88}

As funções de onda foram analisadas pelos métodos NPA (Natural Population Analysis)⁸⁹ e NBO (Natural Bond Orbital) no programa NBO 5.0,⁹⁰ que se encontra interfaciado com o pacote de programas GAUSSIAN 98. O método NBO realiza a análise de uma função de onda molecular de vários elétrons em termos de pares de elétrons ligantes localizados.²² A análise dos orbitais naturais de ligação compreende uma sequência de transformações do conjunto orbitais moleculares canônicos $\{X_i\}$ para vários conjuntos de orbitais localizados como NAOs (Natural Atomic Orbitals), NHOs (Natural Hybrid Orbitals), NBOs (Natural Bond Orbitals) e NLMOs (Natural Localized Molecular Orbitals): $\{X_i\} \rightarrow \text{NAOs} \rightarrow \text{NHOs} \rightarrow \text{NBOs} \rightarrow \text{NLMOs}$. As intensidades das interações entre orbitais ocupados “i” com orbitais antiligantes desocupados “j” podem ser determinadas através da energia de perturbação de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, em métodos SCF (Self- Consistent Field).²²

As estruturas de ressonância foram obtidas através de cálculos NRT (Natural Resonance Theory),⁹¹⁻⁹⁴ também com o uso do programa NBO 5.0. A teoria de ressonância natural realiza uma análise da densidade eletrônica molecular em termos de estruturas de ressonância e pesos, além de determinar as ordens de ligação e valências que estão relacionadas com os conceitos da teoria clássica de ressonância.^{95,96}

O método NSA (Natural Steric Analysis)^{97,98} expressa as repulsões de troca estéricas como a diferença de energia devido à ortogonalização de orbitais, em concordância com uma visão física bem estabelecida de contato estérico. Ocorre uma substituição sistemática de NBOs (Natural Bond Orbitals) por NLMOs (Natural Localized Molecular Orbitals), incorporando o acoplamento de repulsões estéricas com efeitos de deslocalização descritos por pequenas “caudas” dos NLMOs (os NLMOs não estão totalmente localizados). Assim, esta técnica permite identificar interações entre orbitais ocupados e parcialmente ocupados responsáveis por desestabilizações nos sistemas a serem estudados.

Para se considerar o efeito de um campo de reação autoconsistente (SCRF: Self-Consistent Reaction Field) na solvatação explícita, utilizou-se o modelo PCM (Polarized Continuum Model).⁹⁹⁻¹⁰² Os métodos SCRF permitem fácil e diretamente incorporar os efeitos do solvente na química quântica, mas negligenciam a estrutura de solvatação microscópica na vizinhança do soluto. Nos métodos SCRF, o soluto é tratado quanticamente enquanto que o solvente é representado por um dielétrico contínuo. A

energia livre de hidratação é determinada como uma adição das contribuições eletrostáticas e estéricas (soma dos termos das contribuições da cavitação e de van der Waals, que considera os efeitos de dispersão-repulsão e de volume).¹⁰³

A análise topológica da densidade eletrônica, $\rho(r)$, foi realizada com a utilização da teoria AIM (Atoms in Molecules).^{84-86,104,105} A idéia central desta teoria é que a topologia da densidade eletrônica contém informações sobre a situação das ligações químicas, a qual pode ser elucidada através da análise matemática de $\rho(r)$. A análise de qualquer função escalar, como $\rho(r)$, consiste na determinação de pontos em que as primeiras derivadas da função, $\nabla\rho(r)$, são nulas. No caso da densidade eletrônica, estes pontos são denominados pontos críticos (CPs: Critical Points). De acordo com a teoria de Bader, a condição necessária e suficiente para dois átomos estarem ligados é a presença de um ponto crítico de ligação, BCP (Bond Critical Point), entre os mesmos. Além disso, os valores da densidade $\rho(r)$, do laplaciano $\nabla^2\rho(r)$ e da elipticidade (ϵ) em um BCP são utilizados para avaliar as variações da densidade eletrônica e a natureza da ligação química. Os cálculos foram efetuados utilizando-se os programas PROAIM,¹⁰⁶ MORPHY98¹⁰⁷⁻¹¹² e AIM2000.¹¹³

As modificações na aromaticidade foram avaliadas através critérios magnéticos, geométricos e energéticos. Historicamente, propriedades magnéticas têm sido utilizadas para a caracterização da aromaticidade de um dado composto.¹¹⁴⁻¹¹⁶ Introduzido por Schleyer *et al.*,¹¹⁷ o NICS (Nucleus Independent Chemical Shift) foi proposto como um parâmetro na caracterização de propriedades magnéticas relacionadas à aromaticidade de sistemas cíclicos. Trata-se de um critério magnético, pelo qual são medidos os valores da blindagem magnética isotrópica nas coordenadas de átomos que não possuem funções de bases, “ghost atoms”. Similarmente a outros índices magnéticos, o NICS sofre dependência do tamanho.¹¹⁷ Além disso, o NICS não demonstra uma diferença marcante entre o benzeno e suas estruturas de Kekulé e alguns autores sugerem a utilização do NICS apenas para estimar aromaticidade local.¹¹⁸ O cálculo das blindagens químicas no espectro de ressonância magnética nuclear (RMN) foram realizados com o método GIAO (Gauge-Independent Atomic Orbital),¹¹⁹ o qual fornece resultados em boa concordância com os valores experimentais,¹²⁰ dependendo do modelo empregado para cálculo da função de onda.

O HOMA (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity)^{121,122} é um índice para medida de aromaticidade que utiliza os comprimentos de ligação entre átomos situados

em um anel como critério para avaliação da variação da aromaticidade. Esse índice apresenta como diferencial o fato de que utiliza os conceitos de comprimento de ligação ótimo, R_{opt} , ao invés de valores médios de comprimentos ou ordens de ligação. O HOMA permite separar dois termos que descrevem diferentes contribuições para o decréscimo da aromaticidade: (i) devido ao aumento do comprimento de ligação (o termo denominado EN) e (ii) devido à alternância do comprimento de ligação (o termo denominado GEO). Para sistemas heterocíclicos aromáticos deve ser introduzido um ajuste adicional ao índice HOMA.^{121,122}

O HOSE (Harmonic Oscillator Stabilization Energy) é um modelo empírico que utiliza comprimentos de ligação para estimar os pesos (contribuições) das estruturas canônicas e a estabilização de energia.^{121,123} O HOSE é definido como o negativo da energia necessária para deformar a geometria de uma molécula real para uma de suas estruturas de Kekulé (ou de ressonância) com ligações simples e duplas localizadas. Essa energia de deformação é derivada do potencial do oscilador harmônico.

Um outro critério de avaliação de aromaticidade, o PDI (*para*-Delocalization Index),¹²⁴⁻¹²⁶ é uma média de todos os DIs (Delocalization Index) dos átomos de carbonos relacionados em *para* num dado anel de seis membros.¹²⁴ O valor de DI entre dois átomos A e B, $\delta(A,B)$, é obtido com o uso da teoria AIM (Atoms in Molecules) e fornece uma idéia quantitativa do número de elétrons deslocalizados ou compartilhados entre esses dois átomos. Então, o PDI está claramente relacionado com a idéia de deslocalização eletrônica.¹²⁴

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – CAPÍTULO 1: INFLUÊNCIA DAS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO E EFEITOS DE SUBSTITUENTE NA AROMATICIDADE DOS CÁTIOS PIRÍLIO, BENZOPIRÍLIO E FLAVÍLIO

3.1.1 –Algumas considerações sobre os cátions pirílio, benzopirílio e flavílio: sistemas constituintes das antocianinas e antocianidinas

O estudo do cátion pirílio é motivado pelo seu uso em sínteses químicas, bem como em decorrência do seu amplo potencial de aplicações.¹²⁷ Estudos sistemáticos considerando uma grande série de sais de pirílio e suas reações podem ser encontradas

na literatura.^{128,129} Sais de pirílio têm sido aplicados como intermediários sintéticos versáteis e são empregados na preparação de muitos compostos orgânicos como derivados de aril furanos, piridinas, nitrobenzenos, fosfobenzenos, tiopirílios, 2,4-pentadienonas e estruturas heterocíclicas complexas.¹³⁰⁻¹³² Apesar do grande número de compostos de pirílio conhecidos, poucos complexos organometálicos envolvendo o cátion foram preparados e investigados.^{130,133-135}

Compostos de pirílio são vastamente usados como sensores em materiais fotográficos e fotosemicondutores, como pigmentos e “mode lockers” em lasers, “Q-switchers”, “laser disc media” e também como material para gravação óptica.^{128,130,133,135-139} Tais compostos ainda são úteis como luminóforos orgânicos, eletrólitos secundários não-aquosos em baterias,^{135,136} aditivos inibidores de corrosão em tintas,^{130,133} provas fluorescentes para detecção de íons, pigmentos auxiliares em coletores solares,^{137,140,141} iniciadores em reações de polimerização,^{127,142} e como fotocatalisadores homogêneos no combate a poluentes fenólicos.¹⁴³⁻¹⁴⁵ Em adição, o pirílio e seus derivados têm apresentado papel importante no processo de fotobranqueamento e na terapia fotodinâmica.¹⁴⁶⁻¹⁵⁰

Além do mais, o cátion pirílio constitui o anel C de antocianinas, as quais são um grupo de pigmentos naturais catiônicos que pertencem a uma classe de compostos fenólicos de baixo peso molecular, os flavonóides. Esses compostos, amplamente distribuídos no reino vegetal, apresentam diversas funções biológicas, além de exercer um papel primordial na interação entre plantas e o meio ambiente. A principal função das antocianinas na fisiologia vegetal é sua participação nos processos de reprodução sexual e na indicação visual de flores e frutos, através da atração de agentes polinizadores e de dispersão de sementes.^{151,152} Assim, são as principais responsáveis pela coloração rosa, laranja, vermelha, violeta e azul das flores, frutos (como por exemplo nas cascas de uvas rosadas e de maçãs e na couve roxa), folhas e órgãos de armazenamento.^{153,154} Em contraste com a pigmentação das flores e frutos, a presença transiente de antocianinas em certas cascas de sementes, folhas, caules e raízes não é totalmente compreendida. Algumas evidências indicam que estes compostos seriam sintetizados para proteger a planta contra alguns fatores de estresse, como o excesso de radiação ultravioleta, infecções microbianas e ataques de insetos.¹⁵⁵ Nicholson *et al.* verificaram que ocorre a produção de algumas antocianinas em resposta à infecção microbiana.¹⁵⁶ A cianidina-3-glicosídeo protege as folhas do algodoeiro contra ataques de larvas.¹⁵⁷ Recentemente, observou-se que ocorre um aumento de antocianinas em

plantas de trigo e ervilha quando submetidas à radiação UV-B, mas não ao estresse hídrico.¹⁵⁸ A proteção contra radiação UV-B dessas substâncias explicaria a mudança de cor das folhas no outono, em países de clima temperado.^{159,160}

Várias evidências epidemiológicas e estudos *in vitro* indicam que as antocianinas possuem grande ação antioxidante, contribuindo para a destruição de radicais livres.¹⁶¹ Estas espécies são metabólitos altamente reativos que oxidam os constituintes das células e, em particular, a membrana celular acelerando seu envelhecimento e destruição. Logo, um excesso de radicais livres pode causar uma série de distúrbios, como doenças cardiovasculares, inflamações e problemas dermatológicos. Estudos demonstraram que vinho tinto tem grande potencial antioxidante, devido à presença de compostos fenólicos (taninos e antocianinas), os quais estão presentes em quantidades suficientes para assegurar uma ótima atividade antioxidante. Um dos prováveis mecanismos de ação antioxidante das antocianinas deve envolver o ataque de radicais livres, como o íon superóxido, pelo anel C (Figura 1) desses flavonóides.

Além do caráter antioxidante, vários outros efeitos benéficos ao ser humano ou terapêuticos das antocianinas foram propostos.¹⁶² Estes compostos, juntamente com outros flavonóides, podem ser aplicados no tratamento de distúrbios relacionados à retenção de fluídos por danos em vasos capilares.¹⁶³ As antocianinas encontradas no vinho possuem potencial aplicação na terapêutica de melanomas humanos.¹⁶⁴ Uma antocianina natural, a “purple corn color”, reduz a carcinogênese coloretal induzida por um derivado da piridina em ratos machos.¹⁶⁵ Algumas antocianinas naturais inibem o crescimento de células tumorais humanas.¹⁶⁶ Contudo, vários aspectos da ação biológica de antocianinas precisam ser mais bem explorados, como a absorção destes compostos e sua farmacocinética.¹⁶⁷

As antocianinas são derivadas do cátion flavílio, 2-fenilbenzopirílio (Figura 1). Os compostos mais comuns desta classe têm um padrão de substituição bem definido: dois grupos hidroxilas nas posições 4' e 7 e quatro grupos substituintes R₁ a R₄, dos quais R₃ é obrigatoriamente um açúcar. Os grupos R₁ e R₂ nas posições 3' e 5', podem ser, além de hidrogênio, grupos hidroxila e metóxi (OCH₃). As antocianinas mais comuns na natureza correspondem às seis combinações possíveis destes três grupos (Tabela A). O grupo R₄ pode ser hidroxila ou glicosila, geralmente a glicose. As antocianinas naturais ocorrem geralmente como monoglicosídeos (glicose ligada na posição 3) ou diglicosídeos (glicoses nas posições 3 e 5). As agliconas das antocianinas,

as antocianidinas, são muito menos comuns na natureza.¹⁶⁸ Em todos os derivados do cátion flavílio esse grupo é o cromóforo.

Figura 1. Estruturas: (a) cátion 2-fenilbenzopirílio e (b) antocianinas.

Tabela A. Padrão de substituição para as antocianinas mais comuns na natureza.

Aglicona	R ₁	R ₂
Perlagonidina	H	H
Cianidina	H	OH
Peonina	H	OCH ₃
Delfinidina	OH	OH
Petunidina	OH	OCH ₃
Malvidina	OCH ₃	OCH ₃

Devido à ausência de toxicidade, as antocianinas têm sido propostas como corantes e aditivos alimentares, porém seu uso industrial não tem se ampliado pela grande instabilidade destes compostos frente a vários parâmetros como o pH e a luz.¹⁶⁹ Em contraste com o comportamento das antocianinas isoladas, os antocianoplastos, encontrados nos vacúolos da epiderme vegetal, são estáveis.¹⁷⁰ Isso se deve principalmente a efeitos de copigmentação do cromóforo flavílio, os quais estabilizam as antocianinas *in vivo*.^{158,171} A copigmentação pode ser devida à interação entre os glicosídeos e o cátion flavílio de uma mesma antocianina, a auto-associação, ou entre flavonas ou ácidos aromáticos com os ácidos caféico e ferúlico e antocianinas, impedindo ou diminuindo a hidrólise das antocianinas.¹⁷⁰

Hoshino, Matsumoto e Goto verificaram por meio de dicroísmo circular (CD: Circular Dichroism) e medidas de deslocamentos químicos de prótons no espectro de RMN a auto-associação das antocianinas em solução neutra.¹⁷²⁻¹⁷⁵ O processo de copigmentação da malvidina 3,5-diglicolisada com os ácidos caféico e ferúlico também foi estudado, com a utilização da espectroscopia eletrônica, por Markovic *et al.*¹⁵²

A copigmentação tem sido usada como estratégia para a estabilização da cor vermelha, ou seja, do cátion flavílio. Ela se baseia na adição de outras espécies químicas

(que geralmente não absorvem no visível) que se associam às antocianinas conduzindo à formação de complexos ou agregados.¹⁷⁶⁻¹⁸¹ Se esses agregados tiverem constantes de equilíbrio de acidez e hidratação menores do que as da antocianina livre, o cátion flavílio será estável numa gama maior de valores de pH.¹⁶⁸

Como as antocianinas são compostos polioidroxilados, estes pigmentos podem ser complexados por metais. A complexação se dá normalmente no anel B.¹⁵⁴ Algumas metalocianinas foram isoladas e caracterizadas. O pigmento azul, protodelfina, é composto de uma antocianina, uma flavona e magnésio.¹⁸² A síntese *in vitro* demonstrou que o pigmento estável não se formava na ausência do metal. O complexo pode ser formado com alguns outros metais.¹⁸³ A composição de outro pigmento azul, a comelinina, foi estabelecida como $[M_6F_6Mg_2]^{6-}$, onde M e F são a flavocomelina e malonato-antocianina, respectivamente.¹⁸⁴ A estrutura de raios-X deste complexo permitiu verificar o sítio de complexação e determinar que a interação entre as cadeias se dá por “empilhamento”, principalmente pelo anel A. As mesmas conclusões foram obtidas pelo isolamento e síntese da protocianina.¹⁸² Este complexo difere da comelinina pelos flavonóides constituintes, e também por apresentar um Fe^{2+} substituindo o Mg^{2+} . A complexação com metais pode ser útil na determinação e quantificação de antocianidinas. O cátion Al^{3+} foi proposto como reagente analítico de flavonóides por cromatografia líquida de alto desempenho,¹⁸⁵ ou por análise espectrofotométrica.¹⁸⁶

Tem-se proposto que as antocianinas seriam estabilizadas pela formação de pares iônicos com sais (NaCl, NaBr, $NaClO_4$ e NaBr). Isso ocorre pelo deslocamento do equilíbrio prototrópico em direção à forma flavílio, com uma conseqüente diminuição da formação da chalcona. Além disso, o ânion é preferencialmente hidratado, diminuindo assim a hidrólise do grupo cromóforo (Esquema 1).¹⁸⁷ Entretanto, a formação de pares iônicos não previne a degradação térmica e fotoquímica dos pigmentos, embora reduza a eficiência das reações de decomposição.

Embora apresente grande complexidade, o equilíbrio ácido-básico de antocianidinas foi extensamente estudado e encontra-se bem esclarecido (Esquema 1).¹⁸⁸ Entre pH 1 e 5 as antocianidinas existem sob a forma de pelo menos cinco espécies (o ácido, a base, a pseudobase e as chalconas *cis* e *trans*), que se interconvertem por equilíbrios ácido-base, de hidratação, de tautomerização e de isomerização. O equilíbrio ácido-base é em geral o mais rápido e o de isomerização o mais lento.¹⁶⁸

Esquema 1. Equilíbrio prototrópico para o cloreto de 3,4'-dimetóxi-7-hidroxi-flavílio, onde K_a refere-se à transferência de próton, K_b à hidratação do cátion flavílio, K_t à tautomerização e K_i à isomerização.

Em meio ácido (pH 3-6) os derivados do cátion flavílio são quase que completamente hidratados a bases quinonoidais incolores (A₇, Esquema 1). A adição de água no cátion flavílio e em seus derivados ocorre principalmente no carbono 2, gerando o hemiacetal, B. Esta espécie pode sofrer tautomerismo prototrópico anel-cadeia, levando a uma trans-chalcona, C_Z, que por sua vez encontra-se em equilíbrio com o isômero cis, C_E. A estabilidade das várias espécies envolvidas no equilíbrio prototrópico depende da posição dos substituintes.¹⁸⁸

Vários estudos cinéticos e espectrais determinaram que derivados sintéticos do cátion flavílio podem existir em muitas formas (estados), as quais podem ser interconvertidas por mais de um tipo de estímulo externo (funcional).¹⁸⁹⁻¹⁹² Estes

estímulos envolvem variações na acidez do meio, na temperatura ou a irradiação por ultravioleta. Como todos os processos que conectam os estados do sistema são reversíveis e acompanhados por grandes mudanças nos espectros de absorção e emissão, tem-se um sistema a nível molecular que é multiestado/multifuncional. Os funcionais podem servir como uma base para operações lógicas simples¹⁹⁰ e estes sistemas podem ser empregados como dispositivos de armazenamento do tipo “write-lock-read-unlock-erase”.

Apesar da importância das antocianinas e das aplicações potenciais destes compostos, na literatura encontra-se um número muito pequeno de estudos computacionais. Utilizando-se o método AM1 e da formulação semi-empírica do modelo de carga virtual, uma série de tautômeros existente em equilíbrio (cátion, pseudobase e ânion) foi analisada com vistas a uma compreensão de suas estabilidades através do estudo das ordens de ligação e das estruturas canônicas.¹⁹³ A estrutura eletrônica do cátion flavílio e de alguns derivados hidroxilados foi estudada com o uso do método semi-empírico AM1. Obtiveram-se as estruturas de ressonância pelo uso de ordens de ligação e cargas atômicas e, através destas, pode-se concluir que o anel C do cátion flavílio apresenta ressonância muito pequena. A ressonância entre os anéis B e C (Figura 1) só é observada pela hidroxilação no C(4').¹⁹⁴ O trabalho seguinte se deteve nos derivados mono, bi e trihidroxilados no anel B do cátion flavílio.¹⁹⁵ Permitiu-se verificar a variação da estabilidade dos compostos e da contribuição das várias estruturas de ressonância com o sítio de substituição. As excitações eletrônicas para o cátion flavílio e algumas antocianidinas foram estudadas através dos métodos AM1 e INDO 1/S.¹⁹⁶ As transições eletrônicas indicaram que a hidroxilação progressiva no anel B causa o deslocamento da transição de maior intensidade para maiores valores de comprimentos de onda. Isso pode ser atribuído ao aumento de ressonância, como havia sido proposto anteriormente.¹⁹⁵ Recentemente, Mayer estudou o cátion flavílio e alguns de seus derivados hidroxilados por métodos “ab initio” e DFT.¹⁹⁷ O autor verificou que o anel B no cátion flavílio encontra-se ligeiramente fora do plano do grupo benzopirílio e que a barreira de rotação do anel B é muito pequena. A presença de um meio com constante dielétrica igual a da água apresenta pequena influência na estrutura desse cátion e de seus derivados.

Técnicas experimentais, tais como fluorescência e voltametria cíclica, aliadas a cálculos semi-empíricos, de orbitais moleculares, de espectros eletrônicos (TD-DFT, ZINDO) e de energias livres de solvatação (PCM – Polarizable Continuum Model)

foram empregadas no estudo de antocianinas naturais e sintéticas nos estados fundamental e excitado.¹⁹⁸⁻²⁰⁰ Nesses estudos, Quina, Maçanita *et al.* verificaram que o cátion flavílio das antocianinas pode ser um ácido fraco, quando no estado fundamental, ou um ácido forte, quando no estado excitado. Além do mais, os resultados revelaram que a rápida e adiabática transferência de próton é o processo que contribui predominantemente para fraca fluorescência do cátion flavílio nas antocianinas.¹⁹⁸ Adicionalmente, constatou-se que o flavílio é um excelente receptor de elétrons, permitindo que polifenóis transfiram elétrons de maneira ultra-rápida para o cátion no estado excitado, o que pode ter implicações importantes para o entendimento das associações entre antocianinas e copigmentos nos vacúolos das plantas.¹⁹⁹ Desta forma, a copigmentação de antocianinas deve ser fortemente estabilizada pela transferência de carga de um copigmento para o cátion flavílio, o que não exclui a participação de outros tipos de interações nesse processo.^{199,200}

3.1.2 – Estudo computacional dos complexos cátion pirílio-água: ligações de hidrogênio, efeitos de ressonância e aromaticidade

Neste trabalho, estudou-se a interação do cátion pirílio com uma a três moléculas de água. Os cálculos foram realizados com o uso da teoria do funcional de densidade (DFT) e do conjunto de funções de bases 6-31+G(d,p) (modelo B3LYP/6-31+G(d,p)). Foram abordadas modificações na geometria de equilíbrio dos monômeros que constituem os complexos, nas frequências vibracionais e intensidades das bandas, nas cargas atômicas e nos espectros eletrônicos. As ligações de hidrogênio e as alterações eletrônicas sofridas pelos monômeros foram analisadas por diversas teorias, tais como NBO (Natural Bond Orbitals), NRT (Natural Resonance Theory), NSA (Natural Steric Analysis) e AIM (Atoms in Molecules). Uma análise energética foi realizada com o emprego de um método de decomposição de energia proposto por Xantheas. A influência das ligações de hidrogênio na aromaticidade do cátion pirílio foi verificada ainda com o emprego dos métodos NICS (Nucleus Independent Chemical Shifts), HOMA (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity), HOSE (Harmonic Oscillator Stabilization Energy) e da análise dos deslocamentos químicos no espectro de RMN de ¹H e ¹³C. Os resultados deste estudo foram aceitos para a publicação no ano de 2005 no *J. Mol. Struct. (Theochem)*.⁶²

A – Geometrias

As geometrias de equilíbrio dos monômeros e dos complexos estão apresentadas na Figura 2, juntamente com a numeração dos átomos. Os sítios de complexação foram designados por letras, conforme demonstrado nos complexos (II)-(V) e (VII)-(IX).

Figura 2. Geometrias de equilíbrio dos monômeros e complexos pirílio-água (distâncias dadas em Å e ângulos em graus).

Todos os complexos considerados apresentaram ligações de hidrogênio do tipo $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H-C}$ no plano molecular do cátion pirílio. Utilizando os níveis de teoria B3LYP/6-31+G(d,p), MP2/6-31+G(d,p), B3LYP/cc-pVDZ e MP2/cc-pVDZ não foram encontrados complexos com ligações de hidrogênio $\text{HO-H}\cdots\text{O}(1)$ no plano molecular do cátion. A ausência de ligação de hidrogênio entre O(1) e água pode ser atribuída ao fato de que uma das principais estruturas de ressonância do pirílio apresenta carga positiva no O(1). O complexo (Figura 3) com uma molécula de água disposta sobre o anel do cátion pirílio é cerca de 2 kcal/mol menos estável do que (II) (complexo com uma molécula de água mais estável). Adicionalmente, uma interação entre O(1) e/ou C(2) e o oxigênio da água pode ser observada. Dessa forma, esse complexo não foi incluído nas demais análises.

Figura 3. Complexo pirílio-água sem ligação de hidrogênio: a molécula de água está disposta acima do anel do cátion. Distâncias são dadas em Å.

Nota-se pouca distinção entre as geometrias de equilíbrio dos complexos e dos monômeros. Isso se deve ao fato de que o cátion pirílio apresenta interações fracas com as moléculas de água. Os comprimentos de ligação mais afetados foram os das ligações C-H que apresentam o hidrogênio interagindo diretamente com o oxigênio da água. O comprimento dessa ligação aumentou dentre os complexos com apenas uma molécula de água ((II)-(IV)). Para o complexo (II) observa-se ainda um pequeno aumento no comprimento de ligação C(2)-C(3) e uma diminuição no comprimento de ligação C(3)-C(4).

Para (V)-(X), complexos que apresentam água entre dois grupos C-H, posições **B**, **B'**, **D** e **D'**, não se observam alterações significativas nos comprimentos e ângulos de ligação do cátion. Entre as seis estruturas que exibem duas moléculas de água, apenas (IX) e (X) não apresentam água nas posições **A** ou **A'**. Em (V), ocorre aumento nos

comprimentos das ligações O(1)-C(2) e C(2)-H(7) e, em (VI), os aumentos mais significativos são notados em O(1)-C(2), C(2)-H(7), C(4)-H(9) e C(4)-C(5). Neste último complexo, uma pequena diminuição no comprimento de ligação C(5)-C(6) também foi observada. As ligações C(2)-H(7) e O(1)-C(2) são alongados em (VII). Aumentos semelhantes são observados nos comprimentos das ligações O(1)-C(2), O(1)-C(6), C(2)-H(7) e C(6)-H(11) no complexo (VIII). Finalmente, em (IX) e em (X), as alterações nas geometrias de equilíbrio foram bastante pequenas, sendo mais expressivos os encurtamentos das ligações C(5)-C(6) e C(6)-O(1) no complexo (IX).

Considerando os complexos com três moléculas de água ((XI) e (XII)), verifica-se que a complexação provocou aumento nos comprimentos das ligações O(1)-C(2), C(6)-O(1), C(2)-H(7) e C(6)-H(11). Um alongamento da ligação C(4)-H(9) também ocorre em (XI). Os comprimentos de ligação O-H das moléculas de água são em média 0,002 Å maiores nos complexos do que no monômero. As variações nos ângulos de ligação do pirílio e da água nos complexos foram inferiores a um grau. O caráter direcional (linearidade) das ligações de hidrogênio pode ser um fator capaz de distingui-las de outras interações eletrostáticas.⁷⁵ Essa linearidade pode ser observada nos complexos (II)-(VIII), (XI) e (XII), nos casos em que a molécula de água interage com apenas um grupo C-H do pirílio. Nestes, os ângulos de ligação C-H...O são superiores a 170°. As distâncias das ligações de hidrogênio C-H...O nos complexos com água nas posições **B**, **B'**, **D** e **D'** estão entre 2,2 e 2,8 Å e são maiores do que as observadas nos demais sítios de complexação (~2,0 Å). Em todos os casos, as distâncias são maiores do que as observadas nos dímero da água (~1,95 Å).²⁰¹ A adição da segunda molécula de água nos complexos (II) e (IV), constituindo os complexos (V)-(VIII), provoca um aumento das distâncias H...O das ligações de hidrogênio. Situação análoga ocorre com a adição da terceira molécula de água nos complexos (V) e (VI) para a formação dos complexos (XI) e (XII). Isso pode ser atribuído a um efeito de cooperatividade negativa nessas ligações de hidrogênio.

B – Frequências vibracionais

Todos os complexos estudados constituem-se mínimos na superfície de energia potencial, como indicado por frequências vibracionais positivas. As frequências dos estiramentos dos grupos C-H (Tabela 1) sofreram pouca influência das moléculas de água nas posições **B**, **B'**, **D** e **D'**, o que revela que as ligações de hidrogênio

estabelecidas nessas posições devem ser fracas. Nos complexos (II), (V), (VI), (VII), (VIII), (XI) e (XII) as frequências do estiramento assimétrico C(2)-H(7)/C(6)-H(11) diminuíram. Os complexos (VIII), (XI) e (XII) tiveram ainda uma diminuição semelhante na frequência do estiramento simétrico C(2)-H(7)/C(6)-H(11). Nos complexos (IV), (VI) e (XI), as frequências do estiramento C(4)-H(9) também sofreram diminuições. Por fim, observa-se uma queda na frequência do estiramento simétrico C(3)-H(8)/C(5)-H(10) no complexo (III). Uma característica das ligações de hidrogênio está relacionada com o espectro vibracional. A frequência associada com o estiramento do grupo doador de próton é tipicamente deslocada para o vermelho.^{75,202} Nos complexos estudados, esse deslocamento ocorre devido ao pequeno aumento nos comprimentos de ligação C-H em relação aos monômeros isolados. A capacidade do grupo C-H em formar ligações de hidrogênio têm sido motivo de muita controvérsia.⁵⁹ A caracterização da interação CH...O (interação coulombica entre átomos de carga oposta) como uma ligação de hidrogênio têm sido questionada após observação de que a frequência do estiramento C-H pode ser levemente deslocada para o azul, contrariamente ao deslocamento para o vermelho característico dos doadores de prótons nas ligações de hidrogênio.⁵⁹

Tabela 1. Frequências vibracionais (em cm⁻¹) dos estiramentos das ligações C-H.^(a)

	C(2)-H(7)/C(6)-H(11)		C(3)-H(8)/C(5)-H(10)		C(4)-H(9)
	simétrico	assimétrico	simétrico	assimétrico	
pirílio	3262 (8,1)	3258 (26,5)	3240 (19,9)	3239 (8,4)	3221 (1,2)
(II)	3261 (11,6)	3135 (363,3)	3242 (12,6)	3240 (12,1)	3220 (1,1)
(III)	3263 (7,6)	3259 (20,1)	3146 (286,8)	3239 (10,6)	3221 (3,4)
(IV)	3262 (6,0)	3259 (19,6)	3238 (17,0)	3238 (5,1)	3137 (242,5)
(V)	3261 (7,6)	3152 (316,7)	3244 (32,8)	3239 (9,6)	3219 (17,4)
(VI)	3261 (7,8)	3152 (140,9)	3240 (10,8)	3238 (9,9)	3149 (385,6)
(VII)	3259 (54,7)	3154 (321,4)	3246 (9,1)	3242 (12,2)	3219 (0,6)
(VIII)	3159 (206,7)	3151 (413,8)	3244 (3,4)	3242 (16,7)	3219 (1,1)
(IX)	3262 (5,2)	3251 (57,8)	3241 (52,6)	3239 (24,5)	3223 (8,6)
(X)	3258 (6,2)	3254 (130,8)	3246 (18,5)	3244 (3,4)	3219 (0,3)
(XI)	3171 (147,8)	3163 (360,1)	3241 (3,6)	3240 (12,7)	3159 (225,6)
(XII)	3170 (199,2)	3163 (351,8)	3246 (24,8)	3241 (8,5)	3221 (15,1)

^(a) Intensidades (km/mol) estão indicadas entre parênteses.

As ligações de hidrogênio também influenciam as intensidades das bandas dos grupos C-H (Tabela 1). A intensidade da banda do estiramento simétrico C(2)-H(7)/C(6)-H(11) aumenta nos complexos (VII), (VIII), (XI) e (XII), enquanto que

a do estiramento assimétrico nos complexos (II), (V), (VI), (VII), (VIII), (X), (XI) e (XII). O aumento da intensidade do estiramento simétrico C(3)-H(8)/C(5)-H(10) é observado em (III), (V) e (IX), e o do estiramento assimétrico correspondente em (VIII), (IX) e (XI). Nos complexos com água em *E* ((IV), (VI) e (XI)) ocorre um grande aumento da intensidade da banda do estiramento C(4)-H(9). Em (V) e (XII), esse aumento é menos pronunciado. O aumento da intensidade da banda é devido ao termo do fluxo de carga²⁰³ o qual é bastante influenciado pela complexação. Na molécula isolada, a carga do hidrogênio é sempre positiva enquanto que fluxo de carga é levemente negativo, tornando-se positivo após a complexação. Então, após a complexação a carga e o fluxo de carga passam a ter o mesmo sinal algébrico. Como a intensidade do estiramento da ligação é proporcional à soma dos quadrados desses termos, a intensidade é muito aumentada pela formação da ligação de hidrogênio.²⁰³

C – Cargas atômicas

As cargas atômicas foram obtidas pelos métodos NPA (Natural Population Analysis), GAPT (Generalized Atomic Polar Tensor) e MK (esquema Merz-Kollman-Singh) (Tabela 2). Observa-se que C(2) e C(6) do pirílio apresentam cargas positivas. As cargas NPA diferem das cargas MK e GAPT principalmente com relação ao C(4); enquanto o método NPA fornece uma pequena carga negativa para esse átomo, os métodos MK e GAPT apresentam uma carga positiva considerável. Vários métodos foram propostos para a comparação das cargas atômicas com grandezas determinadas experimentalmente ou computacionalmente. Wiberg e Rablen compararam os momentos de dipolo e potenciais eletrostáticos moleculares calculados por cargas atômicas com aqueles obtidos por métodos SCF (Self-Consistent Field).⁷⁹ Nesse trabalho também foi analisada a capacidade das cargas atômicas de reproduzir variações de eletronegatividade. Os momentos de dipolo para compostos heterocíclicos foram calculados a partir das cargas obtidas por vários métodos e comparados com aqueles determinados experimentalmente.²⁰⁴ Sigfridsson e Ryde compararam os momentos de multipolo calculados a partir de cargas atômicas derivadas do potencial eletrostático (μ_{cargas}) com os valores derivados diretamente da função de onda (μ_{eigen}).²⁰⁵ Posteriormente, o “Simple Potential Model” sugerido por Sieghban foi proposto como critério para a qualidade de cargas atômicas parciais.²⁰⁶ Apesar destes esforços, não se pode determinar precisamente um critério para escolha de cargas atômicas.

As cargas dos átomos O(12), O(15) e O(18) das moléculas de água ficaram mais negativas após a complexação, causando por sua vez, o aumento da carga positiva dos átomos de hidrogênio das moléculas de água. Os átomos de hidrogênio dos grupos C-H que atuam como doadores de prótons das ligações de hidrogênio apresentaram aumento da carga positiva quando a interação ocorre nas posições *A*, *A'*, *C* e *E*. Por outro lado, essas cargas nos complexos com água nas posições *B*, *B'*, *D* e *D'*, não demonstraram o mesmo comportamento.

Tabela 2. Cargas NPA, GAPT e MK para a água, o cátion pirílio (I) e complexos cátion pirílio-água ((II)-(XII)).

	Carga	O(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	H(7)	H(8)	H(9)	H(10)	H(11)	O(12)	H(13)	H(14)	O(15)	H(16)	H(17)
Água	NPA												-1,002	0,501	0,501			
	GAPT												-0,570	0,285	0,285			
	MK												-0,803	0,401	0,401			
(I)	NPA	-0,376	0,265	-0,287	-0,075	-0,287	0,265	0,286	0,310	0,301	0,310	0,286						
	GAPT	-0,280	0,323	-0,172	0,302	-0,172	0,323	0,145	0,134	0,120	0,134	0,145						
	MK	-0,208	0,371	-0,365	0,306	-0,366	0,384	0,141	0,233	0,136	0,232	0,136						
(II)	NPA	-0,380	0,268	-0,293	-0,082	-0,292	0,257	0,308	0,306	0,296	0,306	0,281	-1,032	0,528	0,528			
	GAPT	-0,283	0,276	-0,198	0,308	-0,173	0,304	0,300	0,128	0,112	0,128	0,136	-0,644	0,303	0,303			
	MK	-0,300	0,556	-0,475	0,393	-0,429	0,420	0,134	0,233	0,105	0,230	0,128	-0,932	0,468	0,468			
(III)	NPA	-0,380	0,258	-0,291	-0,078	-0,289	0,261	0,282	0,333	0,296	0,306	0,282	-1,032	0,526	0,526			
	GAPT	-0,292	0,322	-0,223	0,297	-0,170	0,310	0,138	0,269	0,113	0,126	0,139	-0,628	0,299	0,299			
	MK	-0,218	0,357	-0,342	0,316	-0,353	0,383	0,119	0,298	0,107	0,214	0,133	-0,958	0,472	0,472			
(IV)	NPA	-0,381	0,258	-0,291	-0,071	-0,291	0,258	0,282	0,306	0,322	0,306	0,282	-1,033	0,527	0,527			
	GAPT	-0,302	0,329	-0,182	0,254	-0,181	0,331	0,137	0,127	0,256	0,127	0,137	-0,628	0,299	0,298			
	MK	-0,255	0,419	-0,436	0,442	-0,435	0,418	0,124	0,223	0,156	0,223	0,125	-0,943	0,468	0,468			
(V)	NPA	-0,385	0,260	-0,292	-0,077	-0,297	0,251	0,304	0,316	0,309	0,301	0,277	-1,030	0,526	0,526	-1,038	0,524	0,524
	GAPT	-0,301	0,286	-0,210	0,287	-0,175	0,300	0,284	0,154	0,157	0,119	0,129	-0,636	0,300	0,301	-0,590	0,297	0,297
	MK	-0,285	0,357	-0,317	0,463	-0,546	0,455	0,231	0,182	0,081	0,259	0,118	-0,972	0,476	0,476	-0,829	0,424	0,424
(VI)	NPA	-0,385	0,261	-0,298	-0,078	-0,295	0,250	0,304	0,302	0,318	0,302	0,277	-1,031	0,527	0,527	-1,031	0,525	0,525
	GAPT	-0,304	0,283	-0,208	0,263	-0,181	0,313	0,286	0,121	0,242	0,122	0,128	-0,638	0,301	0,301	-0,623	0,296	0,296
	MK	-0,302	0,484	-0,429	0,271	-0,395	0,405	0,192	0,209	0,263	0,215	0,128	-0,957	0,471	0,471	-0,973	0,472	0,472

Tabela 2. Continuação.

	Carga	O(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	H(7)	H(8)	H(9)	H(10)	H(11)	O(12)	H(13)	H(14)	O(15)	H(16)	H(17)	O(18)	H(19)	H(20)
(VII)	NPA	-0,384	0,258	-0,298	-0,088	-0,292	0,264	0,304	0,302	0,292	0,314	0,295	-1,031	0,526	0,526	-1,039	0,525	0,525			
	GAPT	-0,287	0,258	-0,200	0,316	-0,195	0,295	0,286	0,122	0,104	0,148	0,189	-0,638	0,301	0,301	-0,601	0,301	0,301			
	MK	-0,343	0,407	-0,377	0,230	-0,353	0,549	0,227	0,216	0,146	0,213	0,096	-0,970	0,475	0,475	-0,866	0,437	0,437			
(VIII)	NPA	-0,384	0,260	-0,298	-0,088	-0,298	0,260	0,303	0,302	0,292	0,302	0,303	-1,031	0,526	0,526	-1,031	0,526	0,526			
	GAPT	-0,285	0,261	-0,199	0,316	-0,199	0,261	0,283	0,122	0,105	0,122	0,283	-0,637	0,301	0,301	-0,637	0,301	0,301			
	MK	-0,360	0,510	-0,470	0,352	-0,463	0,483	0,182	0,232	0,123	0,230	0,213	-0,953	0,471	0,471	-0,978	0,478	0,478			
(IX)	NPA	-0,385	0,265	-0,294	-0,076	-0,290	0,248	0,297	0,311	0,307	0,317	0,277	-1,038	0,525	0,525	-1,039	0,524	0,524			
	GAPT	-0,305	0,309	-0,190	0,293	-0,194	0,303	0,129	0,163	0,150	0,138	0,206	-0,591	0,297	0,297	-0,605	0,301	0,301			
	MK	-0,260	0,522	-0,417	0,368	-0,246	0,249	0,092	0,218	0,086	0,178	0,164	-0,842	0,430	0,430	-0,806	0,417	0,417			
(X)	NPA	-0,384	0,262	-0,293	-0,088	-0,293	0,262	0,296	0,313	0,291	0,313	0,296	-1,039	0,525	0,525	-1,039	0,525	0,525			
	GAPT	-0,291	0,291	-0,195	0,316	-0,195	0,291	0,198	0,143	0,104	0,143	0,198	-0,603	0,301	0,301	-0,603	0,301	0,301			
	MK	-0,319	0,432	-0,227	0,054	-0,240	0,448	0,137	0,200	0,181	0,202	0,132	-0,895	0,446	0,446	-0,892	0,446	0,446			
(XI)	NPA	-0,388	0,253	-0,301	-0,085	-0,301	0,253	0,299	0,299	0,314	0,299	0,299	-1,029	0,525	0,525	-1,029	0,525	0,525	-1,030	0,523	0,523
	GAPT	-0,304	0,270	-0,208	0,274	-0,208	0,270	0,270	0,116	0,230	0,117	0,270	-0,631	0,299	0,299	-0,631	0,299	0,299	-0,617	0,294	0,294
	MK	-0,391	0,551	-0,544	0,468	-0,544	0,553	0,158	0,226	0,169	0,226	0,157	-0,930	0,461	0,462	-0,930	0,462	0,462	-0,944	0,464	0,464
(XII)	NPA	-0,388	0,252	-0,296	-0,083	-0,303	0,254	0,299	0,312	0,304	0,298	0,299	-1,029	0,525	0,525	-1,029	0,525	0,525	-1,036	0,523	0,523
	GAPT	-0,302	0,270	-0,210	0,296	-0,199	0,259	0,269	0,150	0,147	0,115	0,271	-0,630	0,298	0,298	-0,631	0,299	0,299	-0,588	0,295	0,295
	MK	-0,360	0,400	-0,394	0,536	-0,616	0,563	0,216	0,187	0,055	0,254	0,163	-0,960	0,471	0,471	-0,947	0,467	0,468	-0,799	0,412	0,412

D – Análise energética

As energias dos complexos foram comparadas a fim de se obter informações sobre os complexos mais estáveis (Tabela 3).

Tabela 3. Energias relativas corrigidas pela ZPE, $\Delta(E+ZPE)$, (kcal/mol).

$\Delta(E+ZPE)$ relativas a (II)		$\Delta(E+ZPE)$ relativas a (VIII)					$\Delta(E+ZPE)$ relativa a (XI)
(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(IX)	(X)	(XII)
0,89	0,81	0,93	0,76	0,26	1,07	0,49	0,12

Considerando os complexos (II)-(IV), observa-se uma maior estabilidade para (II), complexado na posição **A**, seguido por (IV) e (III), complexados em **E** e **C**, respectivamente. O complexo (VIII), com água nas posições **A** e **A'**, é o mais estável dentre os que apresentam duas moléculas de água ((V)-(X)). Isso demonstra uma preferência pela complexação no grupo C-H adjacente ao O(1). A ordem decrescente de estabilidade para esses complexos é (VIII) > (VII) > (X) > (VI) > (V) > (IX). As energias relativas demonstram que complexos que apresentam pelo menos uma molécula de água na posição **B** e/ou **B'** são mais estabilizados. O contrário é observado para os que apresentam água na posição **D** e/ou **D'**. Considerando os complexos com três moléculas de água, verifica-se que (XI) é pouco mais estável do que (XII).

Os resultados obtidos através do método de Xantheas^{87,88} para a decomposição de energia estão apresentados na Tabela 4. As maiores contribuições nas energias de relaxação são devidas às distorções sofridas pelo pirílio na formação dos complexos ($E_{R_{\text{pirílio}}}$). As energias de relaxação do pirílio são maiores nos complexos (V), (VII), (IX), (X) e (XII), ou seja, nos complexos nos quais a água interage formando ciclos (posições **B**, **B'**, **D** e **D'**). Em seu estudo com clusters de água, Xantheas determinou que as energias de relaxação para as moléculas de água são maiores nos casos em que os monômeros interagem formando ciclos.⁸⁷ As energias de relaxação das moléculas de água nos complexos são nulas ou muito pequenas (0,01kcal/mol). No nível MP4/aug-cc-pVTZ, Xantheas determinou que a energia de relaxação total para o dímero da água foi de 0,02 kcal/mol.⁸⁷ A $E_{R_{\text{pirílio}}}$ torna-se maior após a adição da segunda molécula de água.

Tabela 4. Energias (kcal/mol) de relaxação (E_R) de cada um dos monômeros e total, energias de interação ($\Delta^n E$) e de ligação (BE_n) corrigidas pelo BSSE.

	E_R						$\Delta^2 E^{(a)}$	$\Delta^2 E^{(a)}$	$\Delta^2 E^{(a)}$	$\Delta^2 E^{(b)}$	$\Delta^2 E^{(b)}$	$\Delta^2 E^{(b)}$
	pirílio	A/A'	B/B'	C	D/D'	E						
(II)	0,09	0,0					-10,38					
(III)	0,05			0,0			-9,43					
(IV)	0,04					0,0	-9,51					
(V)	0,16	0,0			0,01		-10,34 ^(A)	-9,84 ^(D)		0,38		
(VI)	0,11	0,0				0,0	-10,38 ^(A)	-9,50 ^(E)		0,21		
(VII)	0,17	0,0	0,01				-10,38 ^(A)	-10,41 ^(B')		0,20		
(VIII)	0,11	0,0/0,0					-10,37 ^(A)	-10,37 ^(A')		0,23		
(IX)	0,30		0,01		0,01		-10,42 ^(B)	-9,88 ^(D')		0,24		
(X)	0,22		0,01/0,01				-10,43 ^(B)	-10,43 ^(B')		0,20		
(XI)	0,13	0,0/0,0				0,0	-10,35 ^(A)	-10,35 ^(A')	-9,49 ^(E)	0,23 ^(AA')	0,22 ^(AE)	0,22 ^(A'E)
(XII)	0,19	0,0/0,0			0,01		-10,32 ^(A)	-10,36 ^(A')	-9,84 ^(D)	0,24 ^(AA')	0,38 ^(AD)	0,19 ^(A'D)

	$\Delta^2 E_{total}$	$\Delta^3 E^{(a)}$	$\Delta^3 E^{(a)}$	$\Delta^3 E^{(a)}$	$\Delta^3 E^{(b)}$	$\Delta^3 E_{total}$	$\Delta^4 E$	$BE_2^{(a)}$	$BE_2^{(a)}$	$BE_2^{(a)}$	$BE_2^{(b)}$
(II)	-10,38							-10,29			
(III)	-9,43							-9,38			
(IV)	-9,51							-9,46			
(V)	-19,81	0,48						-10,18 ^(A)	-9,68 ^(D)		0,39
(VI)	-19,67	0,54						-10,26 ^(A)	-9,39 ^(E)		0,22
(VII)	-20,59	0,55						-10,21 ^(A)	-10,23 ^(B')		0,22
(VIII)	-20,50	0,55						-10,25 ^(A)	-10,25 ^(A')		0,24
(IX)	-20,05	0,51						-10,11 ^(B)	-9,57 ^(D')		0,26
(X)	-20,66	0,55						-10,20 ^(B)	-10,20 ^(B')		0,22
(XI)	-29,52	0,54 ^(AA')	0,51 ^(AE)	0,51 ^(A'E)	0,0 ^(AA'E)	1,55	-0,02	-10,22 ^(A)	-10,22 ^(A')	-9,36 ^(E)	0,24 ^(AA')
(XII)	-29,72	0,53 ^(AA')	0,47 ^(AD)	0,52 ^(A'D)	0,0 ^(AA'D)	1,52	-0,02	-10,13 ^(A)	-10,18 ^(A')	-9,65 ^(D)	0,24 ^(AA')

	$BE_2^{(b)}$	$BE_2^{(b)}$	$BE_{2\ total}$	$BE_3^{(a)}$	$BE_3^{(a)}$	$BE_3^{(a)}$	$BE_3^{(b)}$	$BE_{3\ total}$	BE_4	BSSE
(II)			-10,29							0,85
(III)			-9,38							0,87
(IV)			-9,46							0,86
(V)			-19,47	-19,16						1,54
(VI)			-19,43	-19,01						1,70
(VII)			-20,22	-19,85						1,54
(VIII)			-20,26	-19,83						1,66
(IX)			-19,42	-19,23						1,48
(X)			-20,18	-19,87						1,41
(XI)	0,22 ^(AE)	0,22 ^(A'E)	-29,12	-19,80 ^(AA')	-18,98 ^(AE)	-18,98 ^(A'E)	0,68 ^(AA'E)	-57,08	-27,86	2,50
(XII)	0,39 ^(AD)	0,20 ^(A'D)	-29,13	-19,72 ^(AA')	-19,11 ^(AD)	-19,30 ^(A'D)	0,82 ^(AA'D)	-57,31	-28,02	2,33

(a) interação entre pirílio e água.

(b) interação entre moléculas de água.

Os valores dos termos de interação ($\Delta^2 E$) e das energias de ligação (BE_2) de dois corpos são, aproximadamente, duas vezes maiores do que os apresentados por Xantheas para o dímero da água (-4,69 e -4,67 kcal/mol).⁸⁷ Para os complexos (II)-(IV), o maior termo de interação de dois corpos ($\Delta^2 E$) é obtido para (II) (com água na posição A). Os termos de interação $\Delta^2 E$ para os complexos com água nas posições C (complexo (III)) e

E (complexo (IV)), são próximos, sendo que o último é 0,08 kcal/mol maior. Conclusões análogas são observadas para as energias de ligação de dois corpos, BE₂. Para (V)-(X), os Δ^2E e as BE₂ que mais estabilizam os complexos correspondem às interações nas posições *A*, *A'*, *B* e *B'*. Já para os complexos (XI) e (XII), os Δ^2E e as BE₂ mais elevadas ocorrem quando a água se encontra nas posições *A* e *A'*. Entretanto, a água nas posições *E* e *D* também estabilizam satisfatoriamente os complexos (XI) e (XII), respectivamente. As variações nos Δ^nE e nas BE_n com a adição sucessiva de moléculas de água são muito pequenas e, na maioria dos complexos, indicam pequenas desestabilizações. As Δ^nE e as BE_n entre as moléculas de água são repulsivas, desestabilizando os complexos. Em seus cálculos com o hexâmero da água, Xantheas obteve valores repulsivos para os termos de cinco e seis corpos.⁸⁷

Os valores de BSSE (Basis Set Superposition Error) indicam que o conjunto de funções de base 6-31+G(d,p) descreve satisfatoriamente o espaço eletrônico nos complexos.

E – NBO (Natural Bond Orbital)

Para a melhor compreensão das principais interações que estão envolvidas na estabilidade dos monômeros e complexos, foram analisadas as energias de interação de segunda ordem ($\Delta E^{(2)}$) entre NBOs ocupados e virtuais. Devido à grande deslocalização eletrônica do cátion pirílio, os cálculos NBO foram realizados para as três principais estruturas de ressonância do cátion, obtidas pela análise NRT (Natural Resonance Theory) conforme pode ser observado nas Tabelas 5-7. Nessa análise, os NBOs denominados por π são orbitais do tipo “p” puros orientados perpendicularmente ao plano molecular. Os NBOs denominados por σ estão orientados no plano molecular e são orbitais híbridos formados pela combinação de orbitais “s” e “p” (Figura 4).

Figura 4. Orbitais naturais localizados: (a) $\pi_{nO(1)}$, (b) $\sigma_{nO(água)}$.

A complexação nas posições *A*, *A'*, *C* e *E*, causa uma diminuição próxima de 2% do caráter “s” e um aumento de mesma magnitude do caráter “p” do orbital $\sigma_{nO(\text{água})}$. A queda do caráter “s” e o aumento do caráter “p” foram de aproximadamente 10% nas posições *B* e *B'* e de 1-4% nas posições *D* ou *D'*. Por outro lado, os orbitais σ_{C-H}^* sofreram pequeno aumento (inferior a 2%) no seu caráter “s” e proporcional diminuição na contribuição do caráter “p”. O orbital $\pi_{nO(\text{água})}$ apresenta entre 8 e 9% de contribuição “s” para complexos com água nas posições *B* e *B'* e próximas de 3% nos complexos com água em *D*. No complexo (IX), o qual apresenta água em *D'*, não foi observada contribuição de caráter “s” nesse orbital.

Tabela 5. Energias de estabilização de segunda ordem ($\Delta E^{(2)}$) para (I)-(IV).

Estrutura	Interações	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)			
		(I)	(II)	(III)	(IV)
$\pi_{O(1)-C(6)} \rightarrow \pi_{C(2)-C(3)}^*$	20,17	20,24	19,45	20,00
	$\pi_{C(2)-C(3)} \rightarrow \pi_{C(4)-C(5)}^*$	22,42	23,98	22,54	22,08
	$\pi_{C(4)-C(5)} \rightarrow \pi_{O(1)-C(6)}^*$	62,04	61,78	62,00	66,63
	$\pi_{C(4)-C(5)} \rightarrow \pi_{C(2)-C(3)}^*$	13,30	12,85	13,10	13,03
	$\pi_{C(2)-C(3)} \rightarrow \pi_{O(1)-C(6)}^*$	9,90	10,03	10,55	9,63
	$\sigma_{nO(12)} \rightarrow \sigma_{C(2)-H(7)}^*$		12,24		
	$\sigma_{nO(12)} \rightarrow \sigma_{C(3)-H(8)}^*$			10,07	
	$\sigma_{nO(12)} \rightarrow \sigma_{C(4)-H(9)}^*$				9,75
$\pi_{O(1)-C(2)} \rightarrow \pi_{C(5)-C(6)}^*$	20,17	20,60	20,15	20,00
	$\pi_{C(5)-C(6)} \rightarrow \pi_{C(3)-C(4)}^*$	22,42	22,04	21,39	22,08
	$\pi_{C(3)-C(4)} \rightarrow \pi_{O(1)-C(2)}^*$	62,05	58,66	62,99	66,63
	$\pi_{C(3)-C(4)} \rightarrow \pi_{C(5)-C(6)}^*$	13,30	13,43	14,01	13,03
	$\pi_{C(5)-C(6)} \rightarrow \pi_{O(1)-C(2)}^*$	9,90	9,29	9,70	9,63
	$\sigma_{nO(12)} \rightarrow \sigma_{C(2)-H(7)}^*$		12,24		
	$\sigma_{nO(12)} \rightarrow \sigma_{C(3)-H(8)}^*$			10,07	
	$\sigma_{nO(12)} \rightarrow \sigma_{C(4)-H(9)}^*$				9,75
$\pi_{C(2)-C(3)} \rightarrow \pi_{nC(4)}^*$	59,54	65,58	61,22	56,43
	$\pi_{C(5)-C(6)} \rightarrow \pi_{nC(4)}^*$	59,96	57,78	57,83	56,43
	$\pi_{nO(1)} \rightarrow \pi_{C(2)-C(3)}^*$	30,28	30,39	29,14	30,14
	$\pi_{nO(1)} \rightarrow \pi_{C(5)-C(6)}^*$	30,42	30,61	30,51	30,14
	$\sigma_{nO(12)} \rightarrow \sigma_{C(2)-H(7)}^*$		12,24		
	$\sigma_{nO(12)} \rightarrow \sigma_{C(3)-H(8)}^*$			10,07	
	$\sigma_{nO(12)} \rightarrow \sigma_{C(4)-H(9)}^*$				9,75

Tabela 6. Energias de estabilização de segunda ordem ($\Delta E^{(2)}$) para (V)-(X).

Estrutura	Interações	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)					
		(V)	(VI)	(VII)	(VIII)	(IX)	(X)
	$\pi_{O(1)-C(6)} \rightarrow \pi_{C(2)-C(3)}^*$	19,60	20,07	20,32	20,65	20,21	20,28
	$\pi_{C(2)-C(3)} \rightarrow \pi_{C(4)-C(5)}^*$	23,72	23,56	23,04	23,54	23,07	22,81
	$\pi_{C(4)-C(5)} \rightarrow \pi_{O(1)-C(6)}^*$	64,15	66,16	59,80	58,62	65,48	59,92
	$\pi_{C(4)-C(5)} \rightarrow \pi_{C(2)-C(3)}^*$	12,64	12,63	13,25	12,99	13,20	13,32
	$\pi_{C(2)-C(3)} \rightarrow \pi_{O(1)-C(6)}^*$	10,17	9,75	9,45	9,42	10,04	9,69
	$\sigma_{nO(12)} \rightarrow \sigma_{C(2)-H(7)}^*$	11,38	11,38	11,28	11,20	4,11	3,49
	$\pi_{nO(12)} \rightarrow \sigma_{C(3)-H(8)}^*$					0,45	0,62
	$\sigma_{nO(12)} \rightarrow \sigma_{C(3)-H(8)}^*$					0,07	0,11
	$\pi_{nO(15)} \rightarrow \sigma_{C(3)-H(8)}^*$	0,91					
	$\sigma_{nO(15)} \rightarrow \sigma_{C(3)-H(8)}^*$	0,45					
	$\pi_{nO(15)} \rightarrow \sigma_{C(4)-H(9)}^*$	0,27				0,71	
	$\sigma_{nO(15)} \rightarrow \sigma_{C(4)-H(9)}^*$	1,86	8,95			1,03	
	$\pi_{nO(15)} \rightarrow \sigma_{C(5)-H(10)}^*$			0,81		0,68	0,62
	$\sigma_{nO(15)} \rightarrow \sigma_{C(5)-H(10)}^*$			0,19		1,06	0,11
	$\pi_{nO(15)} \rightarrow \sigma_{C(6)-H(11)}^*$			0,06			
	$\sigma_{nO(15)} \rightarrow \sigma_{C(6)-H(11)}^*$			2,84	11,20		3,47
	$\pi_{O(1)-C(2)} \rightarrow \pi_{C(5)-C(6)}^*$	20,61	20,40	20,54	20,64	19,64	20,27
	$\pi_{C(5)-C(6)} \rightarrow \pi_{C(3)-C(4)}^*$	21,56	21,73	23,22	23,54	21,51	22,80
	$\pi_{C(3)-C(4)} \rightarrow \pi_{O(1)-C(2)}^*$	62,12	62,85	58,84	58,61	61,89	59,89
	$\pi_{C(3)-C(4)} \rightarrow \pi_{C(5)-C(6)}^*$	13,65	13,19	13,10	12,99	13,40	13,32
	$\pi_{C(5)-C(6)} \rightarrow \pi_{O(1)-C(2)}^*$	9,12	9,08	9,69	9,42	9,48	9,69
	$\sigma_{nO(12)} \rightarrow \sigma_{C(2)-H(7)}^*$	11,38	11,38	11,28	11,20	4,11	3,49
	$\pi_{nO(12)} \rightarrow \sigma_{C(3)-H(8)}^*$					0,45	0,62
	$\sigma_{nO(12)} \rightarrow \sigma_{C(3)-H(8)}^*$					0,07	0,11
	$\pi_{nO(15)} \rightarrow \sigma_{C(3)-H(8)}^*$	0,91					
	$\sigma_{nO(15)} \rightarrow \sigma_{C(3)-H(8)}^*$	0,45					
	$\pi_{nO(15)} \rightarrow \sigma_{C(4)-H(9)}^*$	0,27				0,71	
	$\sigma_{nO(15)} \rightarrow \sigma_{C(4)-H(9)}^*$	1,86	8,95			1,03	
	$\pi_{nO(15)} \rightarrow \sigma_{C(5)-H(10)}^*$			0,81		0,68	0,62
	$\sigma_{nO(15)} \rightarrow \sigma_{C(5)-H(10)}^*$			0,19		1,06	0,11
	$\pi_{nO(15)} \rightarrow \sigma_{C(6)-H(11)}^*$			0,06			
	$\sigma_{nO(15)} \rightarrow \sigma_{C(6)-H(11)}^*$			2,84	11,20		3,47
	$\pi_{C(2)-C(3)} \rightarrow \pi_{nC(4)}^*$	63,43	61,74	62,76	63,20	62,30	62,05
	$\pi_{C(5)-C(6)} \rightarrow \pi_{nC(4)}^*$	55,61	54,85	62,69	63,43	55,99	62,38
	$\pi_{nO(1)} \rightarrow \pi_{C(2)-C(3)}^*$	29,47	30,22	30,39	30,61	30,39	30,20
	$\pi_{nO(1)} \rightarrow \pi_{C(5)-C(6)}^*$	30,77	30,40	30,39	30,67	29,40	30,24
	$\sigma_{nO(12)} \rightarrow \sigma_{C(2)-H(7)}^*$	11,38	11,38	11,28	11,20	4,11	3,49
	$\pi_{nO(12)} \rightarrow \sigma_{C(3)-H(8)}^*$					0,45	0,62
	$\sigma_{nO(12)} \rightarrow \sigma_{C(3)-H(8)}^*$					0,07	0,11
	$\pi_{nO(15)} \rightarrow \sigma_{C(3)-H(8)}^*$	0,91					
	$\sigma_{nO(15)} \rightarrow \sigma_{C(3)-H(8)}^*$	0,45					
	$\pi_{nO(15)} \rightarrow \sigma_{C(4)-H(9)}^*$	0,27				0,71	
	$\sigma_{nO(15)} \rightarrow \sigma_{C(4)-H(9)}^*$	1,86	8,95			1,03	
	$\pi_{nO(15)} \rightarrow \sigma_{C(5)-H(10)}^*$			0,81		0,68	0,62
	$\sigma_{nO(15)} \rightarrow \sigma_{C(5)-H(10)}^*$			0,19		1,06	0,11
	$\pi_{nO(15)} \rightarrow \sigma_{C(6)-H(11)}^*$			0,06			
	$\sigma_{nO(15)} \rightarrow \sigma_{C(6)-H(11)}^*$			2,84	11,20		3,47

Tabela 7. Energias de estabilização de segunda ordem ($\Delta E^{(2)}$) para (XI) e (XII).

Estrutura	Interações	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)	
		(XI)	(XII)
$\pi_{O(1)-C(6)} \rightarrow \pi_{C(2)-C(3)}^*$	20,46	20,00
	$\pi_{C(2)-C(3)} \rightarrow \pi_{C(4)-C(5)}^*$	23,15	23,31
	$\pi_{C(4)-C(5)} \rightarrow \pi_{O(1)-C(6)}^*$	62,65	60,86
	$\pi_{C(4)-C(5)} \rightarrow \pi_{C(2)-C(3)}^*$	12,78	12,79
	$\pi_{C(2)-C(3)} \rightarrow \pi_{O(1)-C(6)}^*$	9,20	9,57
	$\sigma_{nO(12)} \rightarrow \sigma_{C(2)-H(7)}^*$	10,52	10,55
	$\sigma_{nO(15)} \rightarrow \sigma_{C(6)-H(11)}^*$	10,52	10,45
	$\pi_{nO(18)} \rightarrow \sigma_{C(3)-H(8)}^*$		0,85
	$\sigma_{nO(18)} \rightarrow \sigma_{C(3)-H(8)}^*$		0,49
	$\pi_{nO(18)} \rightarrow \sigma_{C(4)-H(9)}^*$		0,30
	$\sigma_{nO(18)} \rightarrow \sigma_{C(4)-H(9)}^*$	8,39	1,64
$\pi_{O(1)-C(2)} \rightarrow \pi_{C(5)-C(6)}^*$	20,46	20,64
	$\pi_{C(5)-C(6)} \rightarrow \pi_{C(3)-C(4)}^*$	23,15	22,96
	$\pi_{C(3)-C(4)} \rightarrow \pi_{O(1)-C(2)}^*$	62,65	61,91
	$\pi_{C(3)-C(4)} \rightarrow \pi_{C(5)-C(6)}^*$	12,78	13,22
	$\pi_{C(5)-C(6)} \rightarrow \pi_{O(1)-C(2)}^*$	9,20	9,25
	$\sigma_{nO(12)} \rightarrow \sigma_{C(2)-H(7)}^*$	10,52	10,55
	$\sigma_{nO(15)} \rightarrow \sigma_{C(6)-H(11)}^*$	10,52	10,45
	$\pi_{nO(18)} \rightarrow \sigma_{C(3)-H(8)}^*$		0,85
	$\sigma_{nO(18)} \rightarrow \sigma_{C(3)-H(8)}^*$		0,49
	$\pi_{nO(18)} \rightarrow \sigma_{C(4)-H(9)}^*$		0,30
	$\sigma_{nO(18)} \rightarrow \sigma_{C(4)-H(9)}^*$	8,39	1,64
$\pi_{C(2)-C(3)} \rightarrow \pi_{nC(4)}^*$	60,22	61,44
	$\pi_{C(5)-C(6)} \rightarrow \pi_{nC(4)}^*$	59,64	60,70
	$\pi_{nO(1)} \rightarrow \pi_{C(2)-C(3)}^*$	30,59	29,75
	$\pi_{nO(1)} \rightarrow \pi_{C(5)-C(6)}^*$	30,63	30,79
	$\sigma_{nO(12)} \rightarrow \sigma_{C(2)-H(7)}^*$	10,52	10,55
	$\sigma_{nO(15)} \rightarrow \sigma_{C(6)-H(11)}^*$	10,52	10,45
	$\pi_{nO(18)} \rightarrow \sigma_{C(3)-H(8)}^*$		0,85
	$\sigma_{nO(18)} \rightarrow \sigma_{C(3)-H(8)}^*$		0,49
	$\pi_{nO(18)} \rightarrow \sigma_{C(4)-H(9)}^*$		0,30
	$\sigma_{nO(18)} \rightarrow \sigma_{C(4)-H(9)}^*$	8,39	1,64

O pirílio sofre pequenas alterações nos valores das principais $\Delta E^{(2)}$ (Tabelas 5-7) após a complexação. Isto indica que as interações com a água pouco influenciam a estrutura eletrônica do cátion e, conseqüentemente, a ressonância do mesmo. Considerando a primeira estrutura de ressonância do cátion pirílio, nota-se que os maiores valores de $\Delta E^{(2)}$ pertencem, em ordem de importância, às interações $\pi_{C(4)-C(5)} \rightarrow \pi_{O(1)-C(6)}^*$, $\pi_{C(2)-C(3)} \rightarrow \pi_{C(4)-C(5)}^*$, $\pi_{O(1)-C(6)} \rightarrow \pi_{C(2)-C(3)}^*$, $\pi_{C(4)-C(5)} \rightarrow \pi_{C(2)-C(3)}^*$ e $\pi_{C(2)-C(3)} \rightarrow \pi_{O(1)-C(6)}^*$. $\Delta E^{(2)}$ para $\pi_{C(2)-C(3)} \rightarrow \pi_{C(4)-C(5)}^*$ foi estabilizada em 1,1-1,6 kcal/mol

nos complexos (II), (V), (VI) e (VIII). Para a interação $\pi_{C(4)-C(5)} \rightarrow \pi_{O(1)-C(6)}^*$, a estabilização foi de 2,1-4,6 kcal/mol em (IV), (V), (VI) e (IX). Por outro lado, $\Delta E^{(2)}$ para essa interação foi desestabilizada de 1,2-3,4 kcal/mol em (VII), (VIII), (X) e (XII). Para a segunda estrutura de ressonância, as principais $\Delta E^{(2)}$ são $\pi_{C(3)-C(4)} \rightarrow \pi_{O(1)-C(2)}^*$, $\pi_{C(5)-C(6)} \rightarrow \pi_{C(3)-C(4)}^*$, $\pi_{O(1)-C(2)} \rightarrow \pi_{C(5)-C(6)}^*$, $\pi_{C(3)-C(4)} \rightarrow \pi_{C(5)-C(6)}^*$ e $\pi_{C(5)-C(6)} \rightarrow \pi_{O(1)-C(2)}^*$. Após a complexação, $\Delta E^{(2)}$ para $\pi_{C(5)-C(6)} \rightarrow \pi_{C(3)-C(4)}^*$ apresentou desestabilização de 1,0 kcal/mol em (III) e estabilização de 1,1 kcal/mol em (VIII). Desestabilizações de 2,2-3,4 kcal/mol para a interação $\pi_{C(3)-C(4)} \rightarrow \pi_{O(1)-C(2)}^*$ foram observadas nos complexos (VII), (VIII) e (X). Por fim, as $\Delta E^{(2)}$ para a terceira estrutura de ressonância foram mais afetadas pela complexação. A $\Delta E^{(2)}$ para $\pi_{C(2)-C(3)} \rightarrow \pi_{nC(4)}^*$ foi estabilizada em 1,7-6,0 kcal/mol nos complexos (II), (III), (V)-(X) e (XII). Entretanto, essa interação foi desestabilizada em cerca de 3 kcal/mol no complexo (IV). Nos complexos (II)-(VI) e (IX), $\Delta E^{(2)}$ para $\pi_{C(5)-C(6)} \rightarrow \pi_{nC(4)}^*$ reflete uma desestabilização de 2,1-5,1 kcal/mol, enquanto que nos complexos (VII), (VIII) e (X) observou-se estabilização de 2,4-3,5 kcal/mol. $\Delta E^{(2)}$ das interações $\pi_{nO(1)} \rightarrow \pi_{C(2)-C(3)}^*$ e $\pi_{nO(1)} \rightarrow \pi_{C(5)-C(6)}^*$ é desestabilizada em cerca de 1,0 kcal/mol nos complexos (III) e (IX).

As principais interações envolvidas na formação das ligações de hidrogênio são $\sigma_{nO(\text{água})} \rightarrow \sigma_{C-H}^*$. $\Delta E^{(2)}$ para essas interações são maiores nos casos em que a água interage com apenas um grupo C-H (posições **A**, **A'**, **C**, e **E**). Tais interações apresentam $\Delta E^{(2)}$ entre 8,4-12,2 kcal/mol e devem auxiliar na estabilização dos complexos. Nos complexos com água nas posições **B**, **B'**, **D** e **D'**, $\Delta E^{(2)}$ para $\sigma_{nO(\text{água})} \rightarrow \sigma_{C-H}^*$ e $\pi_{nO(\text{água})} \rightarrow \sigma_{C-H}^*$ são pequenas (máximo de 4,1 kcal/mol para $\sigma_{nO(12)} \rightarrow \sigma_{C(2)-H(7)}^*$ no complexo (IX)). A adição sucessiva de moléculas de água provoca decréscimo na $\Delta E^{(2)}$ das interações $\sigma_{nO(\text{água})} \rightarrow \sigma_{C-H}^*$ nas posições **A**, **A'** e **E**.

F – NSA (Natural Steric Analysis)

A Natural Steric Analysis (NSA) (Tabelas 8-11) foi utilizada para estudar as interações entre orbitais ocupados ou parcialmente ocupados que desestabilizam os monômeros e complexos. Este tipo de análise foi utilizado no estudo de ligações de hidrogênio em monômeros e dímeros do 2-aminoetanol²⁰⁷ e na investigação das ligações de hidrogênio entre ácidos orgânicos e o radical hidroperóxil.⁶⁴ Para a primeira estrutura de ressonância, as interações $\pi_{O(1)-C(6)} \leftrightarrow \pi_{C(2)-C(3)}$, $\sigma_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \sigma_{nO(1)}$,

$\pi_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \pi_{C(4)-C(5)}$ e $\sigma_{C(5)-C(6)} \leftrightarrow \sigma_{nO(1)}$ desestabilizam os complexos em 5,0-11,0 kcal/mol. Os resultados para a segunda estrutura de ressonância são análogos aos obtidos para a primeira, uma vez que a única diferença entre essas estruturas de ressonância é a alternância das ligações π . Dessa forma, as desestabilizações das interações $\pi_{O(1)-C(2)} \leftrightarrow \pi_{C(5)-C(6)}$, $\sigma_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \sigma_{nO(1)}$, $\pi_{C(3)-C(4)} \leftrightarrow \pi_{C(5)-C(6)}$ e $\sigma_{C(5)-C(6)} \leftrightarrow \sigma_{nO(1)}$ também são da ordem de 5,0-11,0 kcal/mol. Para a última estrutura de ressonância, as interações $\sigma_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \sigma_{nO(1)}$, $\sigma_{C(5)-C(6)} \leftrightarrow \sigma_{nO(1)}$, $\pi_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \pi_{C(5)-C(6)}$, $\pi_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \pi_{nO(1)}$ e $\pi_{C(5)-C(6)} \leftrightarrow \pi_{nO(1)}$ são responsáveis por desestabilizar os complexos em cerca de 5,5-9,5 kcal/mol.

Tabela 8. Energias de repulsão estérica (dE(i,j)) para (I)-(IV).

Estrutura	Interações	dE(i,j) (kcal/mol)			
		(I)	(II)	(III)	(IV)
$\pi_{O(1)-C(6)} \leftrightarrow \pi_{C(2)-C(3)}$	11,04	10,66	10,94	11,27
	$\sigma_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \sigma_{nO(1)}$	9,00	9,12	8,60	8,69
	$\pi_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \pi_{C(4)-C(5)}$	5,41	5,54	5,18	5,09
	$\sigma_{C(5)-C(6)} \leftrightarrow \sigma_{nO(1)}$	9,00	8,94	8,71	8,69
	$\sigma_{C(2)-H(7)} \leftrightarrow \sigma_{nO(12)}$		9,45		
	$\sigma_{C(3)-H(8)} \leftrightarrow \sigma_{nO(12)}$			8,26	
	$\sigma_{C(4)-H(9)} \leftrightarrow \sigma_{nO(12)}$				8,59
$\pi_{O(1)-C(2)} \leftrightarrow \pi_{C(5)-C(6)}$	11,04	11,04	11,30	11,27
	$\sigma_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \sigma_{nO(1)}$	9,12	9,12	8,60	8,69
	$\pi_{C(3)-C(4)} \leftrightarrow \pi_{C(5)-C(6)}$	5,41	5,69	5,37	5,09
	$\sigma_{C(5)-C(6)} \leftrightarrow \sigma_{nO(1)}$	9,00	8,94	8,71	8,69
	$\sigma_{C(2)-H(7)} \leftrightarrow \sigma_{nO(12)}$		9,45		
	$\sigma_{C(3)-H(8)} \leftrightarrow \sigma_{nO(12)}$			8,26	
	$\sigma_{C(4)-H(9)} \leftrightarrow \sigma_{nO(12)}$				8,59
$\sigma_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \sigma_{nO(1)}$	8,97	9,12	8,60	8,69
	$\pi_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \pi_{C(5)-C(6)}$	9,64	9,80	9,59	9,68
	$\pi_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \pi_{nO(1)}$	5,55	5,66	5,68	7,18
	$\sigma_{C(5)-C(6)} \leftrightarrow \sigma_{nO(1)}$	9,05	8,94	8,71	8,69
	$\pi_{C(5)-C(6)} \leftrightarrow \pi_{nO(1)}$	8,28	8,01	8,31	7,28
	$\sigma_{C(2)-H(7)} \leftrightarrow \sigma_{nO(12)}$		9,45		
	$\sigma_{C(3)-H(8)} \leftrightarrow \sigma_{nO(12)}$			8,26	
	$\sigma_{C(4)-H(9)} \leftrightarrow \sigma_{nO(12)}$				8,59

Tabela 9. Energias de repulsão estérica (dE(i,j)) para (V)-(VIII).

Estrutura	Interações	dE(i,j) (kcal/mol)			
		(V)	(VI)	(VII)	(VIII)
$\pi_{O(1)-C(6)} \leftrightarrow \pi_{C(2)-C(3)}$	10,78	10,88	10,77	10,67
	$\sigma_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \sigma_{nO(1)}$	8,61	8,72	8,79	9,06
	$\pi_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \pi_{C(4)-C(5)}$	5,26	5,22	5,68	5,80
	$\sigma_{C(5)-C(6)} \leftrightarrow \sigma_{nO(1)}$	8,66	8,61	8,87	9,06
	$\sigma_{C(2)-H(7)} \leftrightarrow \sigma_{nO(12)}$	8,77	8,81	8,73	8,68
	$\sigma_{C(3)-H(8)} \leftrightarrow \pi_{nO(15)}$	0,92			
	$\sigma_{C(3)-H(8)} \leftrightarrow \sigma_{nO(15)}$	1,29			
	$\sigma_{C(4)-H(9)} \leftrightarrow \pi_{nO(15)}$	0,08			
	$\sigma_{C(4)-H(9)} \leftrightarrow \sigma_{nO(15)}$	3,51	7,95		
	$\sigma_{C(5)-H(10)} \leftrightarrow \pi_{nO(15)}$			1,04	
	$\sigma_{C(5)-H(10)} \leftrightarrow \sigma_{nO(15)}$			0,71	
	$\sigma_{C(6)-H(11)} \leftrightarrow \sigma_{nO(15)}$			4,31	8,68
$\pi_{O(1)-C(2)} \leftrightarrow \pi_{C(5)-C(6)}$	11,30	11,26	10,83	10,67
	$\sigma_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \sigma_{nO(1)}$	8,61	8,72	8,79	9,06
	$\pi_{C(3)-C(4)} \leftrightarrow \pi_{C(5)-C(6)}$	5,50	5,37	5,66	5,80
	$\sigma_{C(5)-C(6)} \leftrightarrow \sigma_{nO(1)}$	8,66	8,61	8,87	9,06
	$\sigma_{C(2)-H(7)} \leftrightarrow \sigma_{nO(12)}$	8,77	8,81	8,73	8,68
	$\sigma_{C(3)-H(8)} \leftrightarrow \pi_{nO(15)}$	0,92			
	$\sigma_{C(3)-H(8)} \leftrightarrow \sigma_{nO(15)}$	1,29			
	$\sigma_{C(4)-H(9)} \leftrightarrow \pi_{nO(15)}$	0,08			
	$\sigma_{C(4)-H(9)} \leftrightarrow \sigma_{nO(15)}$	3,51	7,95		
	$\sigma_{C(5)-H(10)} \leftrightarrow \pi_{nO(15)}$			1,04	
	$\sigma_{C(5)-H(10)} \leftrightarrow \sigma_{nO(15)}$			0,71	
	$\sigma_{C(6)-H(11)} \leftrightarrow \sigma_{nO(15)}$			4,31	8,68
$\sigma_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \sigma_{nO(1)}$	8,61	8,72	8,79	9,01
	$\pi_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \pi_{C(5)-C(6)}$	9,67	9,53	9,72	9,81
	$\pi_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \pi_{nO(1)}$	5,84	5,87	5,39	5,38
	$\sigma_{C(5)-C(6)} \leftrightarrow \sigma_{nO(1)}$	8,66	8,61	8,87	9,09
	$\pi_{C(5)-C(6)} \leftrightarrow \pi_{nO(1)}$	8,12	8,16	8,31	8,13
	$\sigma_{C(2)-H(7)} \leftrightarrow \sigma_{nO(12)}$	8,77	8,81	8,73	8,68
	$\sigma_{C(3)-H(8)} \leftrightarrow \pi_{nO(15)}$	0,92			
	$\sigma_{C(3)-H(8)} \leftrightarrow \sigma_{nO(15)}$	1,29			
	$\sigma_{C(4)-H(9)} \leftrightarrow \pi_{nO(15)}$	0,08			
	$\sigma_{C(4)-H(9)} \leftrightarrow \sigma_{nO(15)}$	3,51	7,95		
	$\sigma_{C(5)-H(10)} \leftrightarrow \pi_{nO(15)}$			1,04	
	$\sigma_{C(5)-H(10)} \leftrightarrow \sigma_{nO(15)}$			0,71	
	$\sigma_{C(6)-H(11)} \leftrightarrow \sigma_{nO(15)}$			4,31	8,68

Tabela 10. Energias de repulsão estérica (dE(i,j)) para (IX) e (X).

Estrutura	Interações	dE(i,j) (kcal/mol)	
		(IX)	(X)
$\pi_{O(1)-C(6)} \leftrightarrow \pi_{C(2)-C(3)}$	11,04	10,90
	$\sigma_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \sigma_{nO(1)}$	8,89	8,88
	$\pi_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \pi_{C(4)-C(5)}$	5,30	5,62
	$\sigma_{C(5)-C(6)} \leftrightarrow \sigma_{nO(1)}$	8,46	8,87
	$\sigma_{C(2)-H(7)} \leftrightarrow \pi_{nO(12)}$	0,06	
	$\sigma_{C(2)-H(7)} \leftrightarrow \sigma_{nO(12)}$	5,22	4,79
	$\sigma_{C(3)-H(8)} \leftrightarrow \pi_{nO(12)}$	0,67	0,85
	$\sigma_{C(3)-H(8)} \leftrightarrow \sigma_{nO(12)}$	0,35	0,49
	$\sigma_{C(4)-H(9)} \leftrightarrow \pi_{nO(15)}$	0,54	
	$\sigma_{C(4)-H(9)} \leftrightarrow \sigma_{nO(15)}$	2,45	
	$\sigma_{C(3)-H(8)} \leftrightarrow \pi_{nO(15)}$	0,48	
	$\sigma_{C(3)-H(8)} \leftrightarrow \sigma_{nO(15)}$	2,36	
	$\sigma_{C(5)-H(10)} \leftrightarrow \pi_{nO(15)}$		0,85
	$\sigma_{C(5)-H(10)} \leftrightarrow \sigma_{nO(15)}$		0,50
	$\sigma_{C(6)-H(11)} \leftrightarrow \sigma_{nO(15)}$		4,78
$\pi_{O(1)-C(2)} \leftrightarrow \pi_{C(5)-C(6)}$	11,22	10,90
	$\sigma_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \sigma_{nO(1)}$	8,89	8,88
	$\pi_{C(3)-C(4)} \leftrightarrow \pi_{C(5)-C(6)}$	5,37	5,62
	$\sigma_{C(5)-C(6)} \leftrightarrow \sigma_{nO(1)}$	8,46	8,87
	$\sigma_{C(2)-H(7)} \leftrightarrow \pi_{nO(12)}$	0,06	
	$\sigma_{C(2)-H(7)} \leftrightarrow \sigma_{nO(12)}$	5,22	4,79
	$\sigma_{C(3)-H(8)} \leftrightarrow \pi_{nO(12)}$	0,67	0,85
	$\sigma_{C(3)-H(8)} \leftrightarrow \sigma_{nO(12)}$	0,35	0,49
	$\sigma_{C(4)-H(9)} \leftrightarrow \pi_{nO(15)}$	0,54	
	$\sigma_{C(4)-H(9)} \leftrightarrow \sigma_{nO(15)}$	2,45	
	$\sigma_{C(3)-H(8)} \leftrightarrow \pi_{nO(15)}$	0,48	
	$\sigma_{C(3)-H(8)} \leftrightarrow \sigma_{nO(15)}$	2,36	
	$\sigma_{C(5)-H(10)} \leftrightarrow \pi_{nO(15)}$		0,85
	$\sigma_{C(5)-H(10)} \leftrightarrow \sigma_{nO(15)}$		0,50
	$\sigma_{C(6)-H(11)} \leftrightarrow \sigma_{nO(15)}$		4,78
$\sigma_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \sigma_{nO(1)}$	8,89	8,84
	$\pi_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \pi_{C(5)-C(6)}$	9,57	9,70
	$\pi_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \pi_{nO(1)}$	5,78	5,51
	$\sigma_{C(5)-C(6)} \leftrightarrow \sigma_{nO(1)}$	8,46	8,91
	$\pi_{C(5)-C(6)} \leftrightarrow \pi_{nO(1)}$	8,26	8,30
	$\sigma_{C(2)-H(7)} \leftrightarrow \pi_{nO(12)}$	0,06	
	$\sigma_{C(2)-H(7)} \leftrightarrow \sigma_{nO(12)}$	5,22	4,79
	$\sigma_{C(3)-H(8)} \leftrightarrow \pi_{nO(12)}$	0,67	0,85
	$\sigma_{C(3)-H(8)} \leftrightarrow \sigma_{nO(12)}$	0,35	0,49
	$\sigma_{C(4)-H(9)} \leftrightarrow \pi_{nO(15)}$	0,54	
	$\sigma_{C(4)-H(9)} \leftrightarrow \sigma_{nO(15)}$	2,45	
	$\sigma_{C(3)-H(8)} \leftrightarrow \pi_{nO(15)}$	0,48	
	$\sigma_{C(3)-H(8)} \leftrightarrow \sigma_{nO(15)}$	2,36	
	$\sigma_{C(5)-H(10)} \leftrightarrow \pi_{nO(15)}$		0,85
	$\sigma_{C(5)-H(10)} \leftrightarrow \sigma_{nO(15)}$		0,50
	$\sigma_{C(6)-H(11)} \leftrightarrow \sigma_{nO(15)}$		4,78

Tabela 11. Energias de repulsão estérica (dE(i,j)) para (XI) e (XII).

Estrutura	Interações	dE(i,j) (kcal/mol)	
		(XI)	(XII)
$\pi_{O(1)-C(6)} \leftrightarrow \pi_{C(2)-C(3)}$	10,89	10,79
	$\sigma_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \sigma_{nO(1)}$	8,64	8,53
	$\pi_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \pi_{C(4)-C(5)}$	5,48	5,52
	$\sigma_{C(5)-C(6)} \leftrightarrow \sigma_{nO(1)}$	8,64	8,70
	$\sigma_{C(2)-H(7)} \leftrightarrow \sigma_{nO(12)}$	8,15	8,12
	$\sigma_{C(6)-H(11)} \leftrightarrow \sigma_{nO(15)}$	8,15	8,11
	$\sigma_{C(3)-H(8)} \leftrightarrow \pi_{nO(18)}$		0,84
	$\sigma_{C(3)-H(8)} \leftrightarrow \sigma_{nO(18)}$		1,34
	$\sigma_{C(4)-H(9)} \leftrightarrow \pi_{nO(18)}$		0,11
	$\sigma_{C(4)-H(9)} \leftrightarrow \sigma_{nO(18)}$	7,46	3,19
$\pi_{O(1)-C(2)} \leftrightarrow \pi_{C(5)-C(6)}$	10,89	10,92
	$\sigma_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \sigma_{nO(1)}$	8,64	8,53
	$\pi_{C(3)-C(4)} \leftrightarrow \pi_{C(5)-C(6)}$	5,48	5,60
	$\sigma_{C(5)-C(6)} \leftrightarrow \sigma_{nO(1)}$	8,64	8,70
	$\sigma_{C(2)-H(7)} \leftrightarrow \sigma_{nO(12)}$	8,15	8,12
	$\sigma_{C(6)-H(11)} \leftrightarrow \sigma_{nO(15)}$	8,15	8,11
	$\sigma_{C(3)-H(8)} \leftrightarrow \pi_{nO(18)}$		0,84
	$\sigma_{C(3)-H(8)} \leftrightarrow \sigma_{nO(18)}$		1,34
	$\sigma_{C(4)-H(9)} \leftrightarrow \pi_{nO(18)}$		0,11
	$\sigma_{C(4)-H(9)} \leftrightarrow \sigma_{nO(18)}$	7,46	3,19
$\sigma_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \sigma_{nO(1)}$	8,69	8,53
	$\pi_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \pi_{C(5)-C(6)}$	9,58	9,68
	$\pi_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \pi_{nO(1)}$	5,59	5,55
	$\sigma_{C(5)-C(6)} \leftrightarrow \sigma_{nO(1)}$	8,62	8,70
	$\pi_{C(5)-C(6)} \leftrightarrow \pi_{nO(1)}$	8,28	8,25
	$\sigma_{C(2)-H(7)} \leftrightarrow \sigma_{nO(12)}$	8,15	8,12
	$\sigma_{C(6)-H(11)} \leftrightarrow \sigma_{nO(15)}$	8,15	8,11
	$\sigma_{C(3)-H(8)} \leftrightarrow \pi_{nO(18)}$		0,84
	$\sigma_{C(3)-H(8)} \leftrightarrow \sigma_{nO(18)}$		1,34
	$\sigma_{C(4)-H(9)} \leftrightarrow \pi_{nO(18)}$		0,11
	$\sigma_{C(4)-H(9)} \leftrightarrow \sigma_{nO(18)}$	7,46	3,19

Assim como demonstrado na análise NBO, as alterações provocadas pela complexação são bastante pequenas. Apenas (IV) sofreu variação superior a 1 kcal/mol na dE(i,j) (aumento de 1,63 kcal/mol na interação $\pi_{C(2)-C(3)} \leftrightarrow \pi_{nO(1)}$). As ligações de hidrogênio são desestabilizadas nos complexos principalmente devido às interações $\sigma_{C-H} \leftrightarrow \sigma_{nO(\text{água})}$. As dE(i,j) foram de 7,5- 9,4 kcal/mol para complexos com água em **A**, **A'**, **C** e **E**, de 4,3-5,2 kcal/mol para complexos com água em **B**, **B'** e de 2,4-3,5 kcal/mol para os complexos com água em **D** ou **D'**.

G – NRT (Natural Resonance Theory)

A análise NRT permite que se obtenha as estruturas de ressonância que mais contribuem para a estabilização dos complexos estudados. Os pesos das três principais estruturas de ressonância estão em torno de 17-22% e a complexação não provoca grandes alterações em suas contribuições (Tabela 12).

Tabela 12. Principais estruturas de ressonância obtidas pela análise NRT para (I)-(XII).

Estruturas	Peso (%)											
	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)	(IX)	(X)	(XI)	(XII)
19,85	18,09	18,91	18,80	18,09	17,44	19,22	18,91	18,04	19,41	18,77	18,85
19,74	20,48	18,96	18,63	19,74	19,58	19,51	19,15	19,82	19,32	18,50	18,38
17,50	19,69	19,48	21,88	19,17	21,33	16,70	19,47	20,70	18,38	17,43	20,28
Ordens de Ligação												
	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)	(IX)	(X)	(XI)	(XII)
O(1)-C(2)	1,381	1,399	1,385	1,373	1,383	1,361	1,392	1,390	1,387	1,384	1,381	1,379
C(2)-C(3)	1,473	1,453	1,473	1,480	1,466	1,495	1,461	1,464	1,466	1,467	1,469	1,473
C(3)-C(4)	1,382	1,399	1,377	1,377	1,391	1,366	1,390	1,386	1,388	1,384	1,385	1,377
C(4)-C(5)	1,382	1,372	1,384	1,377	1,367	1,390	1,389	1,386	1,366	1,384	1,385	1,385
C(5)-C(6)	1,472	1,480	1,472	1,478	1,484	1,470	1,463	1,467	1,486	1,464	1,466	1,467
C(6)-O(1)	1,383	1,371	1,373	1,376	1,374	1,388	1,385	1,385	1,367	1,386	1,386	1,385
C(2)-H(7)	0,985	0,973	0,985	0,985	0,974	0,985	0,974	0,974	0,981	0,981	0,975	0,975
C(3)-H(8)	0,983	0,983	0,972	0,983	0,981	0,983	0,983	0,983	0,982	0,982	0,983	0,981
C(4)-H(9)	0,986	0,986	0,986	0,976	0,984	0,977	0,986	0,986	0,984	0,986	0,978	0,984
C(5)-H(10)	0,983	0,983	0,983	0,983	0,983	0,983	0,982	0,983	0,980	0,982	0,983	0,983
C(6)-H(11)	0,985	0,985	0,985	0,985	0,985	0,974	0,982	0,974	0,985	0,981	0,975	0,975

Nota-se uma pequena diminuição no peso da primeira estrutura de ressonância, a qual é mais pronunciada nos complexos (II), (V), (VI) e (IX) e menos em (VII) e (X). O peso da segunda estrutura de ressonância apresenta uma ligeira diminuição em (XI) e (XII). À exceção de (VII) e (XI), a complexação provoca acréscimo do peso da terceira estrutura ressonância, sobretudo em (IV), (VI), (IX) e (XII), os quais apresentam uma água na posição *E* ou *D* ou *D'*.

As ordens de ligação (Tabela 12) demonstram que as ligações C(2)-C(3) e C(5)-C(6) possuem maior caráter de dupla. Todas as ordens de ligação C-H envolvidas nas ligações de hidrogênio sofrem decréscimo em seus valores decorrentes da interação do oxigênio da água com o grupo doador de próton C-H.

H – Harmonic Oscillator Stabilization Energy (HOSE)

Com base nos comprimentos de ligação, o método HOSE^{121,123} foi utilizado para estimar a contribuição das estruturas de ressonância do pirílio (Figura 5, Tabela 13).

Figura 5. Estruturas de ressonância do cátion pirílio.

Os resultados demonstram que a estrutura de ressonância (3) é a que mais contribui para a estabilização do cátion pirílio, seguida das estruturas de ressonância equivalentes (4) e (5), com a carga positiva no C(2) e C(6), respectivamente. As menores contribuições são atribuídas às estruturas de ressonância equivalentes (1) e (2), com a carga positiva no O(1). Ressalta-se que na análise NRT, as estruturas de ressonância (4) e (5) apresentaram contribuições muito pequenas (aproximadamente 0,7%), indicando uma contradição com as contribuições obtidas pelo HOSE. A complexação não provoca grandes alterações nas contribuições das principais formas canônicas. Esses resultados demonstram que o efeito de ressonância no pirílio é pouco influenciado pelas ligações de hidrogênio estabelecidas entre os monômeros na formação dos complexos.

Tabela 13. Contribuições das estruturas de ressonância para (I)-(XII) calculadas pelo método HOSE (kJ/mol).

Composto	HOSE (kJ/mol)				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
(I)	102,67	102,67	70,22	86,37	86,37
(II)	104,96	99,71	69,54	81,31	87,61
(III)	101,53	103,64	69,08	85,23	85,23
(IV)	102,78	102,78	67,46	85,43	85,43
(V)	102,67	102,41	67,25	80,92	85,32
(VI)	104,37	100,86	66,08	80,33	85,97
(VII)	101,85	102,61	68,92	83,17	84,50
(VIII)	101,90	101,90	68,78	82,45	82,45
(IX)	106,63	98,90	67,87	81,54	87,19
(X)	102,22	102,22	68,91	83,82	83,82
(XI)	101,97	101,97	66,01	81,50	81,50
(XII)	101,07	103,12	66,71	81,62	81,62
Contribuição das estruturas de ressonância (Ci, (%))					
(I)	17,12	17,12	25,04	20,35	20,35
(II)	16,52	17,40	24,94	21,33	19,80
(III)	17,15	16,80	25,20	20,42	20,42
(IV)	16,86	16,86	25,69	20,29	20,29
(V)	16,66	16,70	25,44	21,14	20,05
(VI)	16,32	16,89	25,77	21,20	19,81
(VII)	16,95	16,82	25,05	20,75	20,43
(VIII)	16,80	16,80	24,88	20,76	20,76
(IX)	16,18	17,45	25,42	21,16	19,80
(X)	16,88	16,88	25,05	20,59	20,59
(XI)	16,54	16,54	25,54	20,69	20,69
(XII)	16,75	16,41	25,37	20,73	20,73

I – Harmonic Oscillator Model of Aromaticity (HOMA)

A aromaticidade do cátion pirílio foi calculada utilizando dados estruturais através do índice HOMA. Esse índice foi calculado de duas formas: (i) transformando as ligações C-O em C-C virtuais (Tabela 14)¹²² e (ii) com a separação do anel C em duas partes (uma considerando apenas as ligações C-C e outra apenas com as ligações C-O, Tabela 15).^{121,122} Foram descritas as diferentes contribuições para o decréscimo da aromaticidade: (i) devido ao aumento do comprimento de ligação com relação ao R_{opt} (o termo denominado EN) e (ii) devido à alternância dos comprimentos de ligação (o termo denominado GEO).

Em comparação ao benzeno, o índice HOMA para (I)-(XII) demonstra que o cátion pirílio apresenta uma aromaticidade significativa (Tabela 14) e que o termo que mais contribui para o decréscimo da aromaticidade está relacionado com a alternância

dos comprimentos de ligação (GEO). A contribuição do termo EN é praticamente a metade da observada para o termo GEO.

Tabela 14. HOMA, EN e GEO para (I)-(XII).

Composto	HOMA	EN	GEO
Benzeno	0,9742	0,0257	0,0
(I)	0,7362	0,0843	0,1795
(II)	0,7286	0,0880	0,1833
(III)	0,7290	0,0868	0,1842
(IV)	0,7218	0,0899	0,1883
(V)	0,7150	0,0902	0,1948
(VI)	0,7101	0,0934	0,1965
(VII)	0,7260	0,0892	0,1847
(VIII)	0,7228	0,0918	0,1854
(IX)	0,7199	0,0877	0,1924
(X)	0,7262	0,0892	0,1846
(XI)	0,7091	0,0977	0,1932
(XII)	0,7113	0,0943	0,1943

Considerando a divisão do anel C em duas partes (Tabela 15), verifica-se que o decréscimo da aromaticidade do pirílio está relacionado, principalmente, com os longos comprimentos das ligações C-O (termo EN). O comprimento dessas ligações nos cátions (I) – (XII) são muito diferentes do valor de comprimento ótimo da ligação C-O (1,265 Å). O oposto ocorre para o comprimento das ligações C-C, cujo valor ótimo é de 1,388 Å, o que leva a baixos valores do termo EN.

Tabela 15. Contribuição das diferentes ligações para HOMA, EN e GEO para (I)-(XII).

Composto	HOMA Total	Contribuição C-C			Contribuição C-O		
		HOMA	EN	GEO	HOMA	EN	GEO
(I)	0,7282	0,9562	0,0002	0,0435	0,2723	0,7277	0,0
(II)	0,7206	0,9609	0,0003	0,0388	0,2398	0,7602	0,0
(III)	0,7210	0,9562	0,0002	0,0435	0,2505	0,7493	0,0001
(IV)	0,7137	0,9452	0,0006	0,0542	0,2507	0,7493	0,0
(V)	0,7068	0,9571	0,0001	0,0427	0,2060	0,7933	0,0006
(VI)	0,7019	0,9495	0,0004	0,0500	0,2065	0,7933	0,0001
(VII)	0,7179	0,9625	0,0002	0,0372	0,2287	0,7712	0,0001
(VIII)	0,7146	0,9686	0,0002	0,0312	0,2066	0,7933	0,0
(IX)	0,7117	0,9533	0,0001	0,0466	0,2287	0,7712	0,0002
(X)	0,7180	0,9626	0,0002	0,0371	0,2288	0,7712	0,0
(XI)	0,7008	0,9591	0,0006	0,0403	0,1841	0,8158	0,0
(XII)	0,7031	0,9626	0,0002	0,0371	0,1840	0,8158	0,0002

O caráter aromático de sais de pirílio já foi constatado experimentalmente.^{208,209} A complexação do pirílio com moléculas de água causa uma pequena diminuição na aromaticidade do cátion, sendo mais acentuada em (XI), o que corrobora as conclusões de que as ligações de hidrogênio pouco alteram a geometria de equilíbrio e a estrutura eletrônica do pirílio e não modificam sua aromaticidade.

J – Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS)

O parâmetro NICS (Tabela 16) foi utilizado para verificar a influência das ligações de hidrogênio na aromaticidade do pirílio. Esse parâmetro foi obtido calculando-se as blindagens químicas (método GIAO - Gauge-Independent Atomic Orbital^{119,120}) no espectro de ressonância magnética nuclear (RMN) de um ponto localizado no centro médio e no plano do anel do pirílio, NICS (0), e a 1 Å acima desse plano, NICS (1). Para anéis de seis membros, NICS (1) fornece uma idéia melhor da aromaticidade.²¹⁰ O parâmetro NICS para o benzeno é usado como referência de aromaticidade. Os resultados demonstram que o pirílio é menos aromático do que o benzeno e, sobretudo, que as ligações de hidrogênio entre pirílio e água não provocam alterações na aromaticidade do cátion. O emprego do método NICS revelou um aumento da aromaticidade do anel da *p*-benzoquinona após a formação de ligações de hidrogênio com a água.⁶¹

Tabela 16. NICS (0) e NICS (1), em ppm, para (I)-(XII).

Composto	NICS (0)	NICS (1)
Benzeno	-8,15	-10,21
(I)	-5,79	-8,92
(II)	-5,65	-8,88
(III)	-5,73	-8,94
(IV)	-5,68	-8,89
(V)	-5,58	-8,88
(VI)	-5,53	-8,84
(VII)	-5,56	-8,87
(VIII)	-5,51	-8,84
(IX)	-5,61	-8,89
(X)	-5,57	-8,87
(XI)	-5,39	-8,77
(XII)	-5,42	-8,79

K – Deslocamentos químicos – RMN

Os deslocamentos químicos no espectro de RMN (calculados pelo método GIAO - Gauge-Independent Atomic Orbital^{119,120}) dos hidrogênios e dos carbonos do cátion pirílio encontram-se na Tabela 17. Os resultados observados são próximos dos experimentais,^{129,211-213} principalmente para os hidrogênios. O efeito de desblindagem no cátion pirílio é mais notório para os átomos C(2), C(4) e C(6), uma vez que as principais estruturas de ressonância (Figura 5, estruturas (3)-(5)) apresentam carga positiva nesses átomos. Consequentemente, os átomos H(7), H(9) e H(11), os quais estão ligados aos carbonos C(2), C(4) e C(6), respectivamente, apresentaram deslocamentos mais acentuados do que os H(8) e H(10). Para os H(7) e H(11) soma-se o fato de estarem em *orto* em relação ao oxigênio do pirílio, o que faz com que os seus deslocamentos químicos sejam os maiores dentre os hidrogênios do cátion. A complexação do pirílio com água leva a um incremento do deslocamento químico para os átomos de carbono e hidrogênio que participam diretamente das ligações de hidrogênio. Tal efeito é atribuído ao aumento da carga positiva dos hidrogênios do pirílio que participam da ligação de hidrogênio, sobretudo nas posições *A*, *A'*, *C* e *E*, conforme observado na discussão sobre as cargas NPA, MK, GAPT e AIM (análise a seguir).

Tabela 17. Deslocamentos químicos (δ , ppm).^(a)

	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	H(7)	H(8)	H(9)	H(10)	H(11)
Exp. ^(b)	169,32	127,74	161,21	127,74	169,32	9,59	8,40	9,20	8,40	9,59
(I)	163,7	124,0	155,6	124,0	163,7	9,5	8,5	9,3	8,5	9,5
(II)	170,9	124,0	154,0	122,8	162,7	12,1	8,5	9,2	8,4	9,5
(III)	164,3	127,7	156,0	123,4	162,2	9,5	11,1	9,3	8,4	9,4
(IV)	162,5	124,2	161,7	124,2	162,4	9,4	8,6	11,9	8,6	9,4
(V)	169,7	126,5	158,1	122,3	161,5	11,9	9,3	10,3	8,3	9,4
(VI)	169,4	124,2	159,6	123,2	161,6	11,9	8,5	11,6	8,4	9,3
(VII)	169,1	122,8	152,9	124,8	167,8	11,9	8,4	9,1	9,0	10,7
(VIII)	169,6	122,8	152,5	122,8	169,6	11,9	8,4	9,1	8,4	11,9
(IX)	168,0	125,1	158,4	125,6	161,4	10,9	8,9	10,2	9,4	9,3
(X)	167,6	124,7	153,3	124,7	167,6	10,7	8,9	9,1	8,9	10,7
(XI)	168,1	123,2	157,9	123,2	167,7	11,7	8,4	11,5	8,4	11,7
(XII)	168,3	125,5	156,8	122,3	167,7	11,7	9,2	10,1	8,4	11,7

^(a) Referência: TMS (C = 192,7 ppm and H = 31,6 ppm)

^(b) Dados Experimentais.^{129,211-213}

L – Análise AIM (Atoms in Molecules)

Utilizou-se a análise topológica proposta por Bader para se obter maiores informações sobre a variação da densidade eletrônica durante a complexação. Adicionalmente os critérios propostos por Popelier para a existência de uma ligação de hidrogênio também foram empregados.¹⁰⁵ Segundo esse autor a ligação de hidrogênio deve possuir topologia consistente;^{104,105,214-217} a densidade eletrônica (ρ_b) e o seu Laplaciano ($\nabla^2\rho_b$) no ponto crítico de ligação (BCP) devem situar-se em intervalos pré-estabelecidos; após a formação da ligação de hidrogênio deve-se notar o aumento de carga ($q(\Omega)$), a desestabilização energética ($\Delta E(\Omega)$), o decréscimo da polarização dipolar ($M(\Omega)$) e o decréscimo do volume ($v(\Omega)$) do átomo de hidrogênio. Nas Tabelas 18-30 encontram-se os valores (em u.a.) da análise dos pontos críticos (CPs), enquanto que nas Tabelas 31-42 são apresentadas as propriedades atômicas (em u.a.). O índice PDI (*para*-Delocalization Index) para o anel C do pirílio e dos complexos com água está apresentado na Tabela 43.

Tabela 18. Análise dos pontos críticos para (I) e água.

CP	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	ϵ
O(1)-C(2)	0,2940	0,0943	0,0345
C(2)-C(3)	0,3284	-0,9612	0,2405
C(3)-C(4)	0,3113	-0,8608	0,1457
C(4)-C(5)	0,3113	-0,8610	0,1457
C(5)-C(6)	0,3284	-0,9612	0,2405
C(6)-O(1)	0,2940	0,0943	0,0345
C(2)-H(7)	0,2985	-1,2304	0,0353
C(3)-H(8)	0,2897	-1,1154	0,0111
C(4)-H(9)	0,2924	-1,1439	0,0053
C(5)-H(10)	0,2897	-1,1154	0,0111
C(6)-H(11)	0,2986	-1,2304	0,0353
Anel	0,0222	0,1754	
O-H (água)	0,3644	-2,0695	0,0273
O-H (água)	0,3644	-2,0695	0,0273

Tabela 20. Análise dos pontos críticos para (III).

CP	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	ϵ
O(1)-C(2)	0,2921	0,1019	0,0367
C(2)-C(3)	0,3279	-0,9624	0,2230
C(3)-C(4)	0,3111	-0,8599	0,1373
C(4)-C(5)	0,3111	-0,8591	0,1451
C(5)-C(6)	0,3286	-0,9611	0,2441
C(6)-O(1)	0,2943	0,0919	0,0256
C(2)-H(7)	0,2986	-1,2255	0,0362
C(3)-H(8)	0,2886	-1,1616	0,0095
C(4)-H(9)	0,2922	-1,1382	0,0052
C(5)-H(10)	0,2895	-1,1087	0,0114
C(6)-H(11)	0,2983	-1,2223	0,0366
O(12)-H(13)	0,3598	-2,0883	0,0255
O(12)-H(14)	0,3597	-2,0884	0,0255
O(12)-H(8)	0,0211	0,0631	0,0990
Anel	0,0223	0,1755	

Tabela 22. Análise dos pontos críticos para (V).

CP	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	ϵ
O(1)-C(2)	0,2890	0,1162	0,0878
C(2)-C(3)	0,3279	-0,9586	0,2260
C(3)-C(4)	0,3129	-0,8692	0,1417
C(4)-C(5)	0,3104	-0,8562	0,1394
C(5)-C(6)	0,3292	-0,9634	0,2496
C(6)-O(1)	0,2949	0,0655	0,0213
C(2)-H(7)	0,2962	-1,2754	0,0314
C(3)-H(8)	0,2906	-1,1331	0,0113
C(4)-H(9)	0,2933	-1,1694	0,0041
C(5)-H(10)	0,2892	-1,1018	0,0120
C(6)-H(11)	0,2981	-1,2137	0,0372
O(12)-H(13)	0,3598	-2,0892	0,0256
O(12)-H(14)	0,3598	-2,0892	0,0256
O(12)-H(7)	0,0227	0,0679	0,0948
O(15)-H(16)	0,3601	-2,0819	0,0254
O(15)-H(17)	0,3601	-2,0819	0,0254
O(15)-H(8)	0,0090	0,0338	0,3061
O(15)-H(9)	0,0119	0,0412	0,1980
Anel HB ^(a)	0,0070	0,0341	
Anel	0,0223	0,1753	

^(a) Anel decorrente da ligação de hidrogênio (água D).**Tabela 19.** Análise dos pontos críticos para (II).

CP	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	ϵ
O(1)-C(2)	0,2907	0,1207	0,0911
C(2)-C(3)	0,3273	-0,9531	0,2288
C(3)-C(4)	0,3128	-0,8672	0,1514
C(4)-C(5)	0,3105	-0,8562	0,1454
C(5)-C(6)	0,3292	-0,9632	0,2470
C(6)-O(1)	0,2949	0,0676	0,0266
C(2)-H(7)	0,2955	-1,2813	0,0304
C(3)-H(8)	0,2897	-1,1105	0,0118
C(4)-H(9)	0,2921	-1,1362	0,0051
C(5)-H(10)	0,2895	-1,1086	0,0118
C(6)-H(11)	0,2983	-1,2211	0,0363
O(12)-H(13)	0,3594	-2,0910	0,0255
O(12)-H(14)	0,3594	-2,0910	0,0255
O(12)-H(7)	0,0238	0,0713	0,0943
Anel	0,0222	0,1753	

Tabela 21. Análise dos pontos críticos para (IV).

CP	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	ϵ
O(1)-C(2)	0,2933	0,0890	0,0315
C(2)-C(3)	0,3291	-0,9653	0,2429
C(3)-C(4)	0,3104	-0,8561	0,1332
C(4)-C(5)	0,3104	-0,8561	0,1332
C(5)-C(6)	0,3291	-0,9653	0,2429
C(6)-O(1)	0,2933	0,0890	0,0315
C(2)-H(7)	0,2984	-1,2224	0,0362
C(3)-H(8)	0,2896	-1,1101	0,0113
C(4)-H(9)	0,2916	-1,1947	0,0039
C(5)-H(10)	0,2896	-1,1101	0,0113
C(6)-H(11)	0,2984	-1,2224	0,0362
O(12)-H(13)	0,3597	-2,0885	0,0255
O(12)-H(14)	0,3597	-2,0884	0,0255
O(12)-H(9)	0,0213	0,0636	0,0997
Anel	0,0223	0,1754	

Tabela 23. Análise dos pontos críticos para (VI).

CP	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	ϵ
O(1)-C(2)	0,2902	0,1151	0,0862
C(2)-C(3)	0,3279	-0,9573	0,2321
C(3)-C(4)	0,3119	-0,8624	0,1396
C(4)-C(5)	0,3097	-0,8524	0,1335
C(5)-C(6)	0,3297	-0,9669	0,2487
C(6)-O(1)	0,2942	0,0635	0,0241
C(2)-H(7)	0,2961	-1,2755	0,0313
C(3)-H(8)	0,2895	-1,1052	0,0120
C(4)-H(9)	0,2920	-1,1882	0,0038
C(5)-H(10)	0,2894	-1,1043	0,0119
C(6)-H(11)	0,2981	-1,2138	0,0371
O(12)-H(13)	0,3597	-2,0892	0,0256
O(12)-H(14)	0,3597	-2,0892	0,0256
O(12)-H(7)	0,3600	-2,0862	0,0256
O(15)-H(16)	0,3600	-2,0861	0,0256
O(15)-H(17)	0,0227	0,0681	0,0949
O(15)-H(9)	0,0202	0,0606	0,1006
Anel	0,0223	0,1752	

Tabela 24. Análise dos pontos críticos para (VII).

CP	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	ϵ
O(1)-C(2)	0,2908	0,1025	0,0790
C(2)-C(3)	0,3279	-0,9545	0,2357
C(3)-C(4)	0,3117	-0,8615	0,1503
C(4)-C(5)	0,3119	-0,8631	0,1476
C(5)-C(6)	0,3287	-0,9633	0,2346
C(6)-O(1)	0,2932	0,0907	0,0547
C(2)-H(7)	0,2962	-1,2748	0,0317
C(3)-H(8)	0,2894	-1,1042	0,0123
C(4)-H(9)	0,2917	-1,1287	0,0051
C(5)-H(10)	0,2905	-1,1281	0,0119
C(6)-H(11)	0,2993	-1,2623	0,0343
O(12)-H(13)	0,3597	-2,0891	0,0256
O(12)-H(14)	0,3597	-2,0891	0,0256
O(12)-H(7)	0,0226	0,0678	0,0954
O(15)-H(16)	0,3598	-2,0836	0,0253
O(15)-H(17)	0,3598	-2,0836	0,0253
O(15)-H(10)	0,0078	0,0301	0,4211
O(15)-H(11)	0,0138	0,0476	0,1952
Anel HB ^(a)	0,0068	0,0331	
Anel	0,0222	0,1753	

^(a) Anel decorrente da ligação de hidrogênio (água **B**).**Tabela 25.** Análise dos pontos críticos para (VIII).

CP	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	ϵ
O(1)-C(2)	0,2917	0,0947	0,0794
C(2)-C(3)	0,3280	-0,9558	0,2355
C(3)-C(4)	0,3119	-0,8627	0,1510
C(4)-C(5)	0,3119	-0,8626	0,1508
C(5)-C(6)	0,3281	-0,9559	0,2355
C(6)-O(1)	0,2917	0,0946	0,0795
C(2)-H(7)	0,2962	-1,2744	0,0315
C(3)-H(8)	0,2894	-1,1042	0,0125
C(4)-H(9)	0,2918	-1,1289	0,0050
C(5)-H(10)	0,2894	-1,1042	0,0125
C(6)-H(11)	0,2962	-1,2745	0,0315
O(12)-H(13)	0,3597	-2,0890	0,0256
O(12)-H(14)	0,3597	-2,0890	0,0256
O(12)-H(7)	0,0225	0,0675	0,0956
O(15)-H(16)	0,3597	-2,0890	0,0256
O(15)-H(17)	0,3597	-2,0890	0,0256
O(15)-H(11)	0,0225	0,0675	0,0956
Anel	0,0222	0,1751	

Tabela 26. Análise dos pontos críticos para (IX).

CP	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	ϵ
O(1)-C(2)	0,2922	0,1146	0,0614
C(2)-C(3)	0,3280	-0,9603	0,2320
C(3)-C(4)	0,3126	-0,8668	0,1437
C(4)-C(5)	0,3105	-0,8579	0,1357
C(5)-C(6)	0,3296	-0,9681	0,2417
C(6)-O(1)	0,2923	0,0725	0,0240
C(2)-H(7)	0,2991	-1,2689	0,0338
C(3)-H(8)	0,2902	-1,1216	0,0116
C(4)-H(9)	0,2933	-1,1655	0,0043
C(5)-H(10)	0,2905	-1,1355	0,0111
C(6)-H(11)	0,2982	-1,2142	0,0377
O(12)-H(13)	0,3598	-2,0842	0,0253
O(12)-H(14)	0,3598	-2,0842	0,0253
O(12)-H(7)	0,0157	0,0520	0,1608
O(12)-H(8)	0,0058	0,0240	1,3998
O(15)-H(16)	0,3600	-2,0820	0,0254
O(15)-H(17)	0,3600	-2,0820	0,0254
O(15)-H(9)	0,0106	0,0378	0,2326
O(15)-H(10)	0,0104	0,0377	0,2442
Anel HB ^(a)	0,0057	0,0261	
Anel HB ^(b)	0,0071	0,0349	
Anel	0,0223	0,1756	

^(a) Anel decorrente da ligação de hidrogênio (água **B**).^(b) Anel decorrente da ligação de hidrogênio (água **D**).**Tabela 27.** Análise dos pontos críticos para (X).

CP	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	ϵ
O(1)-C(2)	0,2923	0,0993	0,0563
C(2)-C(3)	0,3286	-0,9622	0,2351
C(3)-C(4)	0,3117	-0,8617	0,1476
C(4)-C(5)	0,3116	-0,8615	0,1476
C(5)-C(6)	0,3286	-0,9624	0,2351
C(6)-O(1)	0,2923	0,0991	0,0563
C(2)-H(7)	0,2993	-1,2660	0,0344
C(3)-H(8)	0,2904	-1,1247	0,0119
C(4)-H(9)	0,2917	-1,1287	0,0051
C(5)-H(10)	0,2904	-1,1248	0,0119
C(6)-H(11)	0,2993	-1,2660	0,0344
O(12)-H(13)	0,3598	-2,0839	0,0253
O(12)-H(14)	0,3598	-2,0839	0,0253
O(12)-H(7)	0,0148	0,0500	0,1758
O(12)-H(8)	0,0067	0,0268	0,6325
O(15)-H(16)	0,3598	-2,0839	0,0253
O(15)-H(17)	0,3598	-2,0839	0,0253
O(15)-H(10)	0,0067	0,0269	0,6235
O(15)-H(11)	0,0148	0,0499	0,1763
Anel HB ^(a)	0,0063	0,0299	
Anel HB ^(b)	0,0063	0,0300	
Anel	0,0223	0,1756	

^(a) Anel decorrente da ligação de hidrogênio (água **B**).^(b) Anel decorrente da ligação de hidrogênio (água **B**).

Tabela 28. Análise dos pontos críticos para (XI).

CP	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	ϵ
O(1)-C(2)	0,2912	0,0902	0,0754
C(2)-C(3)	0,3286	-0,9596	0,2381
C(3)-C(4)	0,3111	-0,8583	0,1394
C(4)-C(5)	0,3111	-0,8583	0,1394
C(5)-C(6)	0,3286	-0,9596	0,2381
C(6)-O(1)	0,2912	0,0902	0,0754
C(2)-H(7)	0,2966	-1,2682	0,0323
C(3)-H(8)	0,2892	-1,0990	0,0126
C(4)-H(9)	0,2921	-1,1814	0,0038
C(5)-H(10)	0,2892	-1,0990	0,0126
C(6)-H(11)	0,2966	-1,2682	0,0323
O(12)-H(13)	0,3600	-2,0877	0,0256
O(12)-H(14)	0,3600	-2,0877	0,0256
O(12)-H(7)	0,0216	0,0649	0,0960
O(15)-H(16)	0,3600	-2,0877	0,0256
O(15)-H(17)	0,3600	-2,0877	0,0256
O(15)-H(11)	0,0216	0,0649	0,0960
O(18)-H(19)	0,3603	-2,0850	0,0257
O(18)-H(20)	0,3603	-2,0850	0,0257
O(18)-H(9)	0,0194	0,0583	0,1010
Anel	0,0223	0,1751	

Tabela 29. Análise dos pontos críticos para (XII).

CP	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	ϵ
O(1)-C(2)	0,2901	0,0917	0,0767
C(2)-C(3)	0,3286	-0,9606	0,2323
C(3)-C(4)	0,3120	-0,8648	0,1415
C(4)-C(5)	0,3118	-0,8621	0,1450
C(5)-C(6)	0,3281	-0,9562	0,2387
C(6)-O(1)	0,2919	0,0918	0,0719
C(2)-H(7)	0,2967	-1,2680	0,0324
C(3)-H(8)	0,2904	-1,1269	0,0119
C(4)-H(9)	0,2931	-1,1614	0,0041
C(5)-H(10)	0,2891	-1,0976	0,0127
C(6)-H(11)	0,2967	-1,2680	0,0324
O(12)-H(13)	0,3600	-2,0876	0,0257
O(12)-H(14)	0,3600	-2,0876	0,0257
O(12)-H(7)	0,0216	0,0647	0,0957
O(15)-H(16)	0,3600	-2,0877	0,0256
O(15)-H(17)	0,3600	-2,0877	0,0256
O(15)-H(11)	0,0216	0,0647	0,0964
O(18)-H(19)	0,3603	-2,0810	0,0255
O(18)-H(20)	0,3603	-2,0810	0,0255
O(18)-H(9)	0,0113	0,0395	0,2011
O(18)-H(8)	0,0088	0,0333	0,2941
Anel HB ^(a)	0,0068	0,0330	
Anel	0,0223	0,1752	

^(a) Anel decorrente da ligação de hidrogênio (água *D*).

(1) *Topologia*. A primeira condição necessária para confirmar a presença de uma ligação de hidrogênio é a topologia correta do “gradient vector field”.¹⁰⁴ Exemplos de dois gráficos moleculares obtidos são apresentados na Figura 6, na qual os pontos em vermelho indicam os BCPs e os pontos em amarelos, os RCPs.

Figura 6. Gráficos moleculares: (a) complexo (XI); (b) complexo (XII).

A análise revelou a existência do ponto crítico de ligação (BCP) entre os hidrogênios dos grupos C-H do pirílio e os receptores das ligações de hidrogênio. A

complexação nas posições **B**, **B'**, **D** ou **D'** leva à formação de um anel entre os monômeros. Os pontos críticos desse anel (RCPs) foram encontrados. A distância entre um BCP e um RCP também pode ser usada como critério para se medir a estabilidade estrutural da ligação de hidrogênio.²¹⁵ A união entre esses dois pontos críticos representa a quebra da ligação e a conseqüente abertura do anel.²¹⁵ No complexo (V), as distâncias entre os BCPs O(15)··H(8) e O(15)··H(9) e o RCP foram de 0,638 Å e 0,828 Å, respectivamente, indicando que a última é mais estável. O mesmo foi observado para o complexo (XII), no qual as distâncias entre os BCPs O(18)··H(8) e O(18)··H(9) e o RCP foram de 0,652 Å e 0,816 Å. Para o complexo (VII), as distâncias entre os BCPs O(15)··H(10) e O(15)··H(11) e o RCP foram de 0,503 Å e 0,943 Å, o que revela que a ligação O(15)··H(10) é consideravelmente mais instável. No complexo (IX) a ligação de hidrogênio O(12)··H(8) demonstra ser muito instável. As distâncias entre os BCPs O(12)··H(8) e O(12)··H(7) e o RCP foram de 0,221 Å e 1,117 Å. Analogamente, no complexo (X) as ligações de hidrogênio O(12)··H(7) e O(15)··H(11) são mais estáveis do que O(12)··H(8) e O(15)··H(10). As distâncias entre os BCPs O(12)··H(7), O(15)··H(11), O(12)··H(8) e O(15)··H(10) e o RCP foram de 1,022, 1,020, 0,386 e 0,390 Å, respectivamente. A topologia total dos complexos demonstrou-se consistente com a relação de Poincaré-Hopf, $(N)NAs - BCPs + RCPs - CCPs = 1$, na qual (N)NAs são atratores não nucleares, BCPs são os pontos críticos de ligação, RCPs são os pontos críticos de anel e os CCPs são os pontos críticos de gaiola.^{104,215} Essa relação é independente dos detalhes do “gradient vector field” e pode, então, ser usado para checar a consistência da topologia.¹⁰⁴

(2) *Densidade eletrônica do ponto crítico de ligação (ρ_b)*. Essa grandeza está relacionada com a ordem de ligação e, conseqüentemente, com a força da ligação.^{215,218} Segundo os critérios estabelecidos por Popelier, o valor da densidade eletrônica (ρ_b) do ponto crítico de ligação (BCP) deve situar-se no intervalo [0,002-0,04] u.a. para que uma ligação de hidrogênio seja estabelecida.¹⁰⁵ Em todos os complexos estudados os valores de ρ_b estão dentro do limite estabelecido. Os maiores valores de ρ_b demonstram que as ligações de hidrogênio nas posições **A**, **A'**, **C** e **E** são mais favorecidas do que as observadas para **B**, **B'**, **D** e **D'**. A complexação não provoca alterações significativas na densidade eletrônica dos pontos críticos das ligações do anel do pirílio. Este fato corrobora as observações feitas nas análises NBO e NRT de que a complexação pouco influencia a estrutura eletrônica do pirílio.

A elipticidade indica o acúmulo preferencial de carga num dado plano, além de fornecer informações sobre a estabilidade estrutural.²¹⁵ Um aumento na elipticidade pode indicar um aumento na instabilidade estrutural ou no caráter π de uma ligação. Desta forma, verifica-se novamente a maior estabilidade das ligações de hidrogênio nas posições **A**, **A'**, **C** e **E**. As elipticidades revelam ainda um aumento no caráter de dupla ligação em O(1)-C(2) e C(5)-C(6). Entretanto, não foi possível se estabelecer uma relação direta entre sítio de complexação e variação dessa propriedade.

(3) *Laplaciano da densidade eletrônica do ponto crítico de ligação* ($\nabla^2 \rho_b$). Todas as ligações de hidrogênio nos complexos apresentam valores de $\nabla^2 \rho_b$ positivos e dentro do intervalo [0,014-0,139] u.a., proposto na literatura.^{104,215}

As densidades de energia locais no BCP (Tabela 30) podem ser utilizadas para caracterizar uma interação.^{84,105,219} O teorema virial no BCP (em u.a.), é expresso por:

$$1/4 \nabla^2 \rho_b = 2G(r_{CP}) + V(r_{CP}) \quad (1)$$

e relaciona o Laplaciano da ρ ($\nabla^2 \rho_b$) com as densidades de energia cinética ($G(r_{CP})$, sempre positiva) e potencial ($V(r_{CP})$, sempre negativa). A densidade de energia total, $H(r_{CP})$, é dada pela soma de $G(r_{CP})$ e $V(r_{CP})$.

$$H(r_{CP}) = G(r_{CP}) + V(r_{CP}) \quad (2)$$

O sinal de $H(r_{CP})$ irá depender de qual contribuição, potencial ou cinética, prevalece localmente no BCP. Casos em que $H(r_{CP}) < 0$ refletem a predominância da densidade de energia potencial e é uma consequência da estabilização da carga eletrônica acumulada, uma propriedade característica de interações covalentes.^{49,220} Dessa forma, atribui-se um caráter covalente parcial às ligações de hidrogênio que apresentem $H(r_{CP}) < 0$. Ressalta-se que o $\nabla^2 \rho_b$ mantêm-se pequeno e positivo, característico das interações “closed-shell”, porque na equação (2) $|V(r_{CP})| > G(r_{CP})$, mas na equação (1), $|V(r_{CP})| < 2G(r_{CP})$.^{49,221} Nas ligações de hidrogênio estabelecidas entre o oxigênio da água e apenas um grupo C-H do cátion (posições **A**, **A'**, **C** e **E**), as contribuições das densidades de energia cinética e potencial foram iguais, resultando em $H(r_{CP}) = 0$ nos BCPs dessas ligações. Já para as ligações de hidrogênio entre o oxigênio da água e dois grupos C-H do pirílio (posições **B**, **B'**, **D** e **D'**), observa-se valores de $H(r_{CP}) > 0$. Esses resultados indicam que as ligações de hidrogênio formadas entre o pirílio e moléculas de água não apresentam caráter covalente parcial.

Tabela 30. Densidades de energia locais (em u.a.) para as ligações de hidrogênio nos complexos (II)-(XII).

	(II)	(III)	(IV)	(V)			(VI)	
	O(12)···H(7)	O(12)···H(8)	O(12)···H(9)	O(12)···H(7)	O(15)···H(8)	O(15)···H(9)	O(12)···H(7)	O(15)···H(9)
G(r _{cp})	0,0178	0,0158	0,0159	0,0170	0,0072	0,0094	0,0170	0,0152
V(r _{cp})	-0,0178	-0,0158	-0,0159	-0,0170	-0,0060	-0,0085	-0,0170	-0,0152
H(r _{cp})	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0012	0,0009	0,0000	0,0000

	(VII)			(VIII)		(IX)			
	O(12)···H(7)	O(15)···H(10)	O(15)···H(11)	O(12)···H(7)	O(15)···H(11)	O(12)···H(7)	O(12)···H(8)	O(15)···H(9)	O(15)···H(10)
G(r _{cp})	0,0170	0,0063	0,0110	0,0169	0,0169	0,0123	0,0048	0,0084	0,0083
V(r _{cp})	-0,0170	-0,0051	-0,0101	-0,0169	-0,0169	-0,0116	-0,0036	-0,0074	-0,0072
H(r _{cp})	0,0000	0,0012	0,0009	0,0000	0,0000	0,0007	0,0012	0,0010	0,0011

	(X)			
	O(12)···H(7)	O(12)···H(8)	O(15)···H(10)	O(15)···H(11)
G(r _{cp})	0,0117	0,0055	0,0054	0,0117
V(r _{cp})	-0,0109	-0,0043	-0,0041	-0,0109
H(r _{cp})	0,0008	0,0012	0,0013	0,0008

	(XI)			(XII)			
	O(12)···H(7)	O(15)···H(11)	O(18)···H(9)	O(12)···H(7)	O(15)···H(11)	O(18)···H(8)	O(18)···H(9)
G(r _{cp})	0,0162	0,0162	0,0146	0,0162	0,0162	0,0071	0,0089
V(r _{cp})	-0,0162	-0,0162	-0,0146	-0,0162	-0,0162	-0,0059	-0,0079
H(r _{cp})	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0012	0,0010

Tabela 31. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (I) e água.

Átomo	q(Ω)	M(Ω)	v(Ω)	-E(Ω)
O(1)	-1,0929	0,284	97,71	76,0572
C(2)	0,5928	0,801	69,83	37,7061
C(3)	0,0799	0,210	80,83	38,0520
C(4)	0,0640	0,115	78,70	38,0497
C(5)	0,0800	0,210	80,83	38,0520
C(6)	0,5928	0,801	69,83	37,7061
H(7)	0,1609	0,108	39,90	0,5649
H(8)	0,1205	0,108	42,27	0,5772
H(9)	0,1202	0,108	42,28	0,5800
H(10)	0,1205	0,108	42,27	0,5772
H(11)	0,1609	0,108	39,90	0,5649
O	-1,1658	0,202	152,96	75,7079
H	0,5829	0,171	22,12	0,3631
H	0,5829	0,171	22,12	0,3631

Tabela 33. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (III).

Átomo	q(Ω)	M(Ω)	v(Ω)	-E(Ω)
O(1)	-1,0966	0,280	97,85	76,0522
C(2)	0,5761	0,805	70,16	37,7165
C(3)	0,0552	0,304	82,51	38,0696
C(4)	0,0553	0,102	79,40	38,0522
C(5)	0,0742	0,207	81,21	38,0531
C(6)	0,5895	0,801	70,05	37,7056
H(7)	0,1536	0,110	40,37	0,5683
H(8)	0,1989	0,079	33,38	0,5446
H(9)	0,1123	0,110	42,71	0,5835
H(10)	0,1124	0,110	42,69	0,5807
H(11)	0,1527	0,109	40,27	0,5687
O(12)	-1,2047	0,245	148,23	75,7516
H(13)	0,6105	0,158	20,60	0,3457
H(14)	0,6106	0,158	20,61	0,3457

Tabela 35. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (V).

Átomo	q(Ω)	M(Ω)	v(Ω)	-E(Ω)
O(1)	-1,0978	0,272	98,02	76,0452
C(2)	0,5348	0,832	72,35	37,7411
C(3)	0,0666	0,211	80,93	38,0639
C(4)	0,0525	0,141	78,84	38,0614
C(5)	0,0666	0,200	81,47	38,0538
C(6)	0,5875	0,802	70,04	37,7085
H(7)	0,2340	0,082	31,29	0,5329
H(8)	0,1357	0,106	40,01	0,5716
H(9)	0,1454	0,103	38,38	-0,5716
H(10)	0,1040	0,111	43,33	0,5844
H(11)	0,1430	0,111	40,71	0,5731
O(12)	-1,2036	0,245	147,60	75,7499
H(13)	0,6110	0,158	20,55	0,3455
H(14)	0,6110	0,158	20,55	0,3455
O(15)	-1,2037	0,248	147,88	75,7450
H(16)	0,6064	0,160	20,97	0,3482
H(17)	0,6064	0,160	20,97	0,3482

Tabela 32. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (II).

Átomo	q(Ω)	M(Ω)	v(Ω)	-E(Ω)
O(1)	-1,0953	0,279	97,86	76,0507
C(2)	0,5481	0,836	71,84	37,7344
C(3)	0,0678	0,195	81,40	38,0579
C(4)	0,0577	0,108	79,24	38,0512
C(5)	0,0736	0,203	81,19	38,01519
C(6)	0,5924	0,801	69,90	37,7076
H(7)	0,2456	0,081	30,55	0,5272
H(8)	0,1129	0,110	42,74	0,5806
H(9)	0,1113	0,110	42,75	0,5839
H(10)	0,1123	0,110	42,75	0,5808
H(11)	0,1511	0,109	40,29	0,5694
O(12)	-1,2058	0,244	147,31	75,7549
H(13)	0,6132	0,157	20,39	0,3442
H(14)	0,6132	0,157	20,40	0,3442

Tabela 34. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (IV).

Átomo	q(Ω)	M(Ω)	v(Ω)	-E(Ω)
O(1)	-1,0962	0,278	97,88	76,0517
C(2)	0,5834	0,803	70,15	37,7105
C(3)	0,0721	0,206	81,27	38,0538
C(4)	0,0383	0,215	80,31	38,0687
C(5)	0,0716	0,205	81,37	38,0536
C(6)	0,5832	0,802	70,14	37,7104
H(7)	0,1521	0,109	40,26	0,5689
H(8)	0,1130	0,110	42,81	0,5804
H(9)	0,1994	0,079	33,34	0,5470
H(10)	0,1130	0,110	42,77	0,5805
H(11)	0,1521	0,109	40,28	0,5689
O(12)	-1,2048	0,245	148,16	75,7518
H(13)	0,6108	0,158	20,58	0,3456
H(14)	0,6108	0,158	20,56	0,3456

Tabela 36. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (VI).

Átomo	q(Ω)	M(Ω)	v(Ω)	-E(Ω)
O(1)	-1,0984	0,273	98,01	76,0466
C(2)	0,5422	0,833	71,95	37,7382
C(3)	0,0608	0,192	81,82	38,0602
C(4)	0,0344	0,202	80,55	38,0696
C(5)	0,0668	0,200	81,55	38,0544
C(6)	0,5832	0,802	70,13	37,7123
H(7)	0,2345	0,082	31,24	0,5328
H(8)	0,1056	0,112	43,18	0,5838
H(9)	0,1877	0,081	34,12	0,5525
H(10)	0,1060	0,111	43,20	0,5834
H(11)	0,1429	0,111	40,73	0,5731
O(12)	-1,2040	0,245	147,57	75,7505
H(13)	0,6113	0,158	20,52	0,3453
H(14)	0,6113	0,158	20,55	0,3453
O(15)	-1,2025	0,247	148,22	75,7472
H(16)	0,6088	0,159	20,73	0,3468
H(17)	0,6088	0,159	20,73	0,3468

Tabela 37. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (VII).

Átomo	q(Ω)	M(Ω)	v(Ω)	-E(Ω)
O(1)	-1,1001	0,275	98,27	76,0472
C(2)	0,5497	0,832	71,57	37,7359
C(3)	0,0621	0,188	81,77	38,0578
C(4)	0,0502	0,095	79,81	38,0534
C(5)	0,0708	0,222	80,82	38,0591
C(6)	0,5775	0,795	69,36	37,7223
H(7)	0,2333	0,082	31,34	0,5331
H(8)	0,1056	0,111	43,15	0,5838
H(9)	0,1027	0,111	43,34	0,5876
H(10)	0,1305	0,106	40,60	0,5739
H(11)	0,1889	0,103	35,53	0,5540
O(12)	-1,2039	0,245	147,65	75,7504
H(13)	0,6112	0,158	20,52	0,3453
H(14)	0,6112	0,158	20,53	0,3453
O(15)	-1,2059	0,246	147,95	75,7469
H(16)	0,6081	0,159	20,82	0,3471
H(17)	0,6081	0,159	20,82	0,3471

Tabela 38. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (VIII).

Átomo	q(Ω)	M(Ω)	v(Ω)	-E(Ω)
O(1)	-1,0976	0,274	98,06	76,0459
C(2)	0,5511	0,830	71,67	37,7346
C(3)	0,0624	0,188	81,57	38,0582
C(4)	0,0525	0,102	79,36	38,0533
C(5)	0,0628	0,189	81,49	38,0533
C(6)	0,5511	0,830	71,68	37,7347
H(7)	0,2326	0,082	31,31	0,5336
H(8)	0,1057	0,111	43,27	0,5837
H(9)	0,1031	0,111	43,39	0,5874
H(10)	0,1057	0,111	43,25	0,5837
H(11)	0,2326	0,082	31,30	0,5336
O(12)	-1,2040	0,245	147,75	75,7503
H(13)	0,6111	0,158	20,55	0,3454
H(14)	0,6111	0,158	20,54	0,3454
O(15)	-1,2040	0,245	147,76	75,7503
H(16)	0,6111	0,158	20,54	0,3454
H(17)	0,6111	0,158	20,54	0,3454

Tabela 39. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (IX).

Átomo	q(Ω)	M(Ω)	v(Ω)	-E(Ω)
O(1)	-1,1004	0,273	98,10	76,0469
C(2)	0,5721	0,803	69,56	37,7242
C(3)	0,0618	0,195	82,38	38,0574
C(4)	0,0524	0,134	78,78	38,0602
C(5)	0,0726	0,228	80,72	38,0596
C(6)	0,5706	0,798	70,82	37,7151
H(7)	0,1971	0,100	34,57	0,5498
H(8)	0,1235	0,107	41,87	0,5764
H(9)	0,1403	0,104	39,07	0,5725
H(10)	0,1401	0,105	39,31	0,5697
H(11)	0,1429	0,111	40,78	0,5731
O(12)	-1,2050	0,244	148,37	75,7468
H(13)	0,6084	0,159	20,77	0,3469
H(14)	0,6084	0,159	20,78	0,3469
O(15)	-1,2040	0,247	147,83	75,7455
H(16)	0,6066	0,160	20,95	0,3480
H(17)	0,6066	0,160	20,95	0,3480

Tabela 40. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (X).

Átomo	q(Ω)	M(Ω)	v(Ω)	-E(Ω)
O(1)	-1,1017	0,247	98,30	76,0493
C(2)	0,5740	0,795	69,49	37,7235
C(3)	0,0685	0,216	81,14	38,0576
C(4)	0,0498	0,099	79,60	38,0537
C(5)	0,0690	0,218	81,09	38,0578
C(6)	0,5737	0,794	69,50	37,7235
H(7)	0,1928	0,101	34,93	0,5518
H(8)	0,1271	0,107	41,29	0,5750
H(9)	0,1025	0,111	43,43	0,5876
H(10)	0,1272	0,108	41,24	0,5749
H(11)	0,1932	0,102	34,90	0,5520
O(12)	-1,2057	0,245	148,00	75,7471
H(13)	0,6083	0,159	20,82	0,3470
H(14)	0,6083	0,159	20,80	0,3470
O(15)	-1,2057	0,245	148,01	75,7471
H(16)	0,6083	0,159	20,81	0,3470
H(17)	0,6083	0,159	20,80	0,3470

Tabela 41. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (XI).

Átomo	Q(Ω)	M(Ω)	v(Ω)	-E(Ω)
O(1)	-1,1003	0,268	98,31	76,0426
C(2)	0,5440	0,829	71,99	37,7382
C(3)	0,0562	0,186	81,77	38,0609
C(4)	0,0307	0,192	80,53	38,0708
C(5)	0,0562	0,186	81,80	38,0609
C(6)	0,5441	0,829	71,98	37,7382
H(7)	0,2227	0,083	31,97	0,5386
H(8)	0,0992	0,113	43,65	0,5865
H(9)	0,1780	0,081	34,81	0,5571
H(10)	0,0992	0,113	43,64	0,5865
H(11)	0,2227	0,083	31,96	0,5386
O(12)	-1,2020	0,246	147,91	75,7470
H(13)	0,6094	0,159	20,70	0,3465
H(14)	0,6094	0,159	20,69	0,3465
O(15)	-1,2020	0,245	147,91	75,7470
H(16)	0,6094	0,159	20,70	0,3465
H(17)	0,6094	0,159	20,70	0,3465
O(18)	-1,2006	0,248	148,57	75,7439
H(19)	0,6071	0,160	20,90	0,3478
H(20)	0,6071	0,160	20,90	0,3478

Tabela 42. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (XII).

Átomo	q(Ω)	M(Ω)	v(Ω)	-E(Ω)
O(1)	-1,0999	0,267	98,38	76,0414
C(2)	0,5364	0,829	72,18	37,7412
C(3)	0,0616	0,206	81,21	38,0644
C(4)	0,0477	0,134	79,10	38,0629
C(5)	0,0558	0,186	81,83	38,0601
C(6)	0,5488	0,828	71,78	37,7347
H(7)	0,2225	0,082	31,99	0,5388
H(8)	0,1288	0,106	40,33	0,5747
H(9)	0,1353	0,103	39,13	0,5744
H(10)	0,0979	0,113	43,76	0,5870
H(11)	0,2222	0,083	31,97	0,5387
O(12)	-1,2016	0,246	147,87	75,7465
H(13)	0,6091	0,159	20,72	0,3466
H(14)	0,6091	0,159	20,72	0,3466
O(15)	-1,2020	0,245	147,92	75,7465
H(16)	0,6094	0,159	20,67	0,3465
H(17)	0,6094	0,159	20,67	0,3465
O(18)	-1,2017	0,248	148,15	75,7420
H(19)	0,6048	0,161	21,13	0,3491
H(20)	0,6048	0,161	21,13	0,3491

(4) *Cargas ($q(\Omega)$)*. Os átomos de hidrogênio que participam das ligações de hidrogênio tiveram um aumento em suas cargas líquidas após a complexação, obedecendo aos critérios propostos por Popelier.¹⁰⁵ Para os demais átomos, as cargas obtidas pelo método AIM demonstram valores negativos apenas para os átomos de oxigênio do pirílio e da água. Além disso, para os átomos de carbono, a carga positiva encontra-se concentrada em C(2) e C(6), sendo próxima de zero nos demais. Após a complexação, O(1) sofre aumento em sua carga negativa enquanto os átomos de carbono apresentam diminuição em suas cargas positivas.

As cargas AIM apresentam comportamento distinto das NPA, MK e GAPT. De acordo com as principais estruturas de ressonância do cátion pirílio (Figura 5), O(1) deveria exibir uma pequena carga negativa, enquanto que C(2), C(4) e C(6), elevadas cargas positivas. Sob essa perspectiva, as cargas GAPT e MK apresentaram maior convergência com a distribuição de cargas das estruturas de ressonância do pirílio do que as cargas NPA e AIM.

(5) *Desestabilização energética ($\Delta E(\Omega)$)*. A desestabilização energética, $\Delta E(\Omega)$, é definida como a diferença na energia do átomo no complexo e no monômero. Os átomos de hidrogênio que participam das ligações de hidrogênio tiveram um aumento ($\Delta E(\Omega) > 0$) em suas energias atômicas após a complexação, sobretudo nos complexos

com água em *A*, *A'*, *C* e *E*. A adição sucessiva de moléculas de água causa uma diminuição da desestabilização energética dos átomos de hidrogênio. A complexação desestabilizou o átomo O(1). Por outro lado, à exceção de C(6) em (III), o qual praticamente não sofreu alteração de energia, a complexação estabilizou os átomos de carbono do pirílio.

(6) *Polarização dipolar* ($M(\Omega)$). A integração atômica de um vetor posição vezes a densidade eletrônica fornece o primeiro momento, $M(\Omega)$.²¹⁵ A formação da ligação de hidrogênio causa uma perda de densidade não ligada do átomo de hidrogênio e, como consequência, observa-se um decréscimo em sua polarização dipolar.^{104,105} Os resultados revelam o decréscimo da polarização dipolar dos átomos de hidrogênio após a complexação, sobretudo nos complexos com água nas posições *A*, *A'*, *C* e *E*, indicando a maior força das ligações de hidrogênio nessas posições.

(7) *Volume atômico* ($v(\Omega)$). A formação da ligação de hidrogênio deve provocar a redução no volume do átomo de hidrogênio.^{104,105,215} O volume dos átomos de hidrogênio envolvidos nas ligações de hidrogênio sofreram redução de 7,5-9,0 u.a. para a complexação nas posições *A*, *A'*, *C* e *E* e inferiores a 5 u.a. nas posições *B*, *B'*, *D* e *D'*. Alterações nos volumes dos demais átomos não foram significativas.

(8) *Índice de deslocalização* (*DI*). O PDI para o benzeno obtido no nível B3LYP/6-31G* é de 0,101 elétrons.¹²⁴ Esse valor é bastante próximo do encontrado com o uso do modelo B3LYP/6-31+G(d,p), utilizado nesse trabalho (Tabela 43).

Tabela 43. Índices de deslocalização *para* (PDI, elétrons) do anel C para os cátions (I)-(XII).

Composto	PDI
Benzeno	0,103
(I)	0,079
(II)	0,080
(III)	0,079
(IV)	0,077
(V)	0,079
(VI)	0,078
(VII)	0,081
(VIII)	0,081
(IX)	0,078
(X)	0,080
(XI)	0,079
(XII)	0,080

Adicionalmente, o índice PDI demonstra que o cátion pirílio, (I), é menos aromático do que o benzeno e que as ligações de hidrogênio com a água nos complexos (II)-(XII) não são capazes de provocar alterações na aromaticidade do cátion.

M – Solvatação do pirílio com o modelo discreto/SCRF

O tratamento do efeito do solvente pela mecânica quântica pode ser distinguido em duas categorias: modelos discretos e modelos contínuos com campo de reação autoconsistente (SCRF: Self-Consistent Reaction-Field). Nos métodos discretos as moléculas de solvente são tratadas explicitamente enquanto que os métodos contínuos permitem que se incorporem os efeitos do solvente, mas negligenciam a estrutura de solvatação microscópica na vizinhança do soluto.¹⁰³ Sendo assim, a combinação destes dois métodos pode ser uma opção na obtenção de informações sobre o sistema estudado.

(I) *Solvatação na fase gasosa.* As energias de ligação na fase gasosa (ΔE_{fg}) são calculadas como a diferença da energia total do complexo e (E_{AB}) e a soma das energias dos subsistemas (E_A , E_B):

$$\Delta E_{fg} = E_{AB} - E_A - E_B \quad (3)$$

Tabela 44. Energias de ligação na fase gasosa, ΔE_{fg} (kcal/mol).

Complexo	Posição das moléculas de água	ΔE_{fg} (ZPE)	ΔE_{fg} (BSSE)
(II)	A	-9,81	-10,29
(III)	C	-8,92	-9,38
(IV)	E	-9,00	-9,46
(V)	AD	-17,91	-19,16
(VI)	AE	-18,09	-19,01
(VII)	AB'	-18,59	-19,85
(VIII)	AA'	-18,85	-19,83
(IX)	BD'	-17,78	-19,23
(X)	BB'	-18,35	-19,87
(XI)	AA'E	-26,51	-27,86
(XII)	AA'D	-26,39	-28,02

Na Tabela 44 são apresentadas as energias de ligação na fase gasosa corrigidas pela energia do ponto zero (ZPE), ΔE_{fg} (ZPE), e pelo erro de superposição de bases (BSSE), ΔE_{fg} (BSSE), no nível B3LYP/6-31+G(d,p). Esta última foi abordada na

discussão realizada com a metodologia de Xantheas na qual recebeu a denominação de BE_n .

(2) *Solvatação discreta/contínua: energia de solvatação dos complexos.* A energia livre de solvatação (ΔG_{sol}), as contribuições eletrostática e não-eletrostática e a energia livre de solvatação relativa ($\Delta\Delta G_{sol}$) são apresentadas na Tabela 45. De acordo com o modelo PCM (Polarized Continuum Model), a contribuição eletrostática é denominada por (ΔG_{ele}), enquanto que a não-eletrostática é dada pela soma das contribuições da cavitação e de van der Waals ($\Delta G_{cav} + \Delta G_{vdW}$). A energia livre de solvatação relativa ($\Delta\Delta G_{sol}$) é calculada como a diferença entre a energia livre de solvatação do complexo ($\Delta G_{sol, Pirílio-H_2O}$) e a soma das energias livres de solvatação dos subsistemas ($\Delta G_{sol, Pirílio}$ e $\Delta G_{sol, H_2O}$).

$$\Delta\Delta G_{sol} = \Delta G_{sol, Pirílio-H_2O} - \Delta G_{sol, Pirílio} - \Delta G_{sol, H_2O} \quad (4)$$

Esses valores relativos fornecem algumas informações sobre a interação dos grupos polares do pirílio e das moléculas de água (que formam os complexos) com o “seio” do solvente.¹⁰³

Tabela 45. Energia livre de solvatação (ΔG_{sol}), contribuições eletrostática (ΔG_{ele}) e não-eletrostática ($\Delta G_{cav} + \Delta G_{vdW}$) e energia livre de solvatação relativa ($\Delta\Delta G_{sol}$), (valores em kcal/mol).

Composto	ΔG_{sol}	ΔG_{ele}	$\Delta G_{cav} + \Delta G_{vdW}$	$\Delta\Delta G_{sol}$
Água	-6,84	-7,55	0,71	
(I)	-56,08	-56,49	0,41	
(II)	-52,52	-54,46	1,94	10,40
(III)	-52,82	-54,85	2,02	10,10
(IV)	-52,21	-54,31	2,10	10,71
(V)	-49,54	-52,93	3,39	20,22
(VI)	-49,35	-53,04	3,69	20,41
(VII)	-49,61	-52,86	3,25	20,15
(VIII)	-49,76	-53,30	3,54	20,00
(IX)	-49,32	-52,50	3,18	20,44
(X)	-49,40	-52,51	3,12	20,36
(XI)	-47,34	-52,71	5,38	29,26
(XII)	-47,42	-52,43	5,01	29,18

A energia livre de solvatação (ΔG_{sol}) não demonstrou diferenças significativas entre complexos com o mesmo número de moléculas de água, ou seja, não sofreu variação com o sítio de solvatação. Entretanto, ΔG_{sol} diminuiu cerca de 3 kcal/mol com a adição da segunda molécula de água e mais 2 kcal/mol com a adição da terceira.

As contribuições não-eletrostáticas ($\Delta G_{cav} + \Delta G_{vdW}$) aumentam com a adição sucessiva de moléculas de água pois, quanto maior o complexo, maior a cavidade necessária para “acomodá-lo” e maiores as interações do tipo van der Waals.

Para todos os complexos as energias livres de solvatação relativas, $\Delta\Delta G_{sol}$, apresentaram valores positivos. Sendo assim, os fragmentos (monômeros) são mais bem hidratados do que os complexos. Isto pode ser creditado ao fato de que as interações pirílio-água são mais fracas do que as interações entre o “seio” do solvente e uma molécula de água específica. O mesmo foi observado por Alemán e Galembeck quando estudaram a solvatação da cromona usando modelos combinados discreto/SCRF.¹⁰³

(3) *Comparação entre solvatação contínua e discreta/contínua.* A energia livre de solvatação para solutos com moléculas explícitas de água na primeira camada de hidratação, ΔG_{sol}^{AE} , foi calculada como a soma entre a energia de ligação na fase gasosa (ΔE_{fg}) e a energia livre de solvatação dos complexos ($\Delta G_{sol.Pirílio-H_2O}$):¹⁰³

$$\Delta G_{sol}^{AE} = \Delta E_{fg} + \Delta G_{sol.Pirílio-H_2O} \quad (5)$$

As ΔG_{sol}^{AE} estão apresentadas na Tabela 46, considerando-se a energia de ligação na fase gasosa (ΔE_{fg}) corrigida pela ZPE, $\Delta G_{sol}^{AE}(ZPE)$, e pelo BSSE, $\Delta G_{sol}^{AE}(BSSE)$.

Idealmente, ΔG_{sol}^{AE} deve ser equivalente à energia livre de solvatação do sistema molecular calculada na aproximação do contínuo, ΔG_{sol}^{CT} (Tabela 46), a qual é obtida pela soma das energias livres de solvatação do soluto ($\Delta G_{sol.Pirílio}$) e das moléculas de água envolvidas no sistema molecular ($\Delta G_{sol.H_2O}$).¹⁰³

$$\Delta G_{sol}^{CT} = \Delta G_{sol.Pirílio} + \Delta G_{sol.H_2O} \quad (6)$$

Tabela 46. Energia livre de solvatação para solutos com moléculas explícitas de água na primeira camada de hidratação (ΔG_{sol}^{AE} , em kcal/mol) e energia livre de solvatação do sistema molecular calculada na aproximação do contínuo (ΔG_{sol}^{CT} , em kcal/mol).

	ΔG_{sol}^{AE} (ZPE)	ΔG_{sol}^{AE} (BSSE)	ΔG_{sol}^{CT}	ΔG_{sol}^{AE} (ZPE)- ΔG_{sol}^{CT}	ΔG_{sol}^{AE} (BSSE)- ΔG_{sol}^{CT}
(II)	-62,33	-62,81		0,59	0,11
(III)	-61,74	-62,20	-62,92	1,18	0,72
(IV)	-61,21	-61,67		1,71	1,25
(V)	-67,45	-68,70		2,31	1,06
(VI)	-67,44	-68,36		2,32	1,40
(VII)	-68,20	-69,46		1,56	0,30
(VIII)	-68,61	-69,59	-69,76	1,15	0,17
(IX)	-67,10	-68,55		2,66	1,21
(X)	-67,75	-69,27		2,01	0,49
(XI)	-73,85	-75,20	-76,60	2,75	1,40
(XII)	-73,81	-75,44		2,79	1,16
	Média dos desvios			1,91	0,84

Os resultados demonstram boa concordância entre ΔG_{sol}^{AE} e ΔG_{sol}^{CT} . A estratégia de incluir moléculas de águas explícitas é validada e auxilia no entendimento dos efeitos nas supermoléculas decorrentes da primeira camada de solvatação. Deve-se lembrar, que a precisão dos resultados depende da qualidade dos cálculos de energia de interação na fase gasosa.

N – Espectros eletrônicos

Os espectros eletrônicos dos cátions pirílio ((I)-(XII)) foram obtidos com o uso do método ZINDO (Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap).²²²⁻²²⁴ Foram efetuadas excitações simples para os 50 primeiros estados excitados (singlet). As ilustrações dos orbitais moleculares (Figuras 7-9) foram feitas com o uso do programa gOpenMol 3.00.^{225,226} Os espectros teóricos (Figuras 10-12) foram obtidos pela convolução de Gaussianas com FWHM (Full-Width Half-Maximum - largura a meia altura) de 11 nm e a altura dos picos proporcional à força do oscilador no programa Synspec.²²⁷

Para exemplificar o espectro eletrônico do cátion pirílio ((I)-(XII)) são apresentados nas Tabelas 47-49 os resultados para (I), (XI) e (XII), respectivamente. Com base na força do oscilador, observa-se que a principal banda de absorção no espectro eletrônico para o cátion pirílio ((I), Tabela 47, Figuras 7 e 10) corresponde à excitação de um elétron do estado fundamental para o quarto estado excitado

($\lambda=181$ nm). Para esse estado, a transição eletrônica de maior contribuição corresponde a HOMO $\rightarrow$ LUMO+1. A força do oscilador da excitação de um elétron do estado fundamental para o estado 1 ($\lambda=281$ nm), a qual inclui a excitação HOMO $\rightarrow$ LUMO, é significativamente inferior, denotando menor intensidade em relação à banda de absorção principal. O mesmo ocorre para das demais bandas de absorção apresentadas na Tabela 47.

Figura 7. Orbitais moleculares envolvidos nas principais transições eletrônicas no cátion pirílio, (I).

Tabela 47. Principais transições eletrônicas para (I): f é a força do oscilador; λ (em nm) é o comprimento de onda e ΔE (em eV) é a energia da transição eletrônica.

Composto	Transições	Coefficientes	f	λ	ΔE	Estado
(I)	HOMO-1→LUMO+1	0,12555	0,2525	281,32	4,4072	1
	HOMO→LUMO	0,68972				
	HOMO-2→LUMO+3	-0,14303	0,9779	181,15	6,8441	4
	HOMO-1→LUMO	0,42002				
	HOMO→LUMO+1	0,53514				
	HOMO-1→LUMO+1	0,60144	0,2255	167,78	7,3897	7
	HOMO→LUMO	-0,12536				
	HOMO→LUMO+2	0,34131				
	HOMO-6→LUMO	-0,24735	0,2708	114,99	10,7819	24
	HOMO-2→LUMO+3	0,64295				

As ligações de hidrogênio entre pirílio e água, provocam algumas alterações no espectro eletrônico do pirílio (Tabelas 48 e 49, Figuras 8-12). Para (II)-(XII), a principal banda de absorção se refere à excitação de um elétron do estado fundamental para os estados 5 ou 6 e apresenta um deslocamento hipsocrômico (λ entre 175 nm e 178 nm) com relação a (I).

Tabela 48. Principais transições eletrônicas para (XI): f é a força do oscilador; λ (em nm) é o comprimento de onda e ΔE (em eV) é a energia da transição eletrônica.

Composto	Transições	Coefficientes	f	λ	ΔE	Estado
(XI)	HOMO-4→LUMO+1	0,13082	0,2858	274,43	4,5179	1
	HOMO→LUMO	0,69103				
	HOMO-5→LUMO+3	0,11864	1,0882	175,09	7,0811	5
	HOMO-4→LUMO	0,43895				
	HOMO→LUMO+1	0,52644				
	HOMO-8→LUMO+3	-0,18151	0,3966	119,63	10,3636	32
	HOMO-5→LUMO+3	0,56867				
	HOMO-3→LUMO+4	0,12467				
	HOMO-2→LUMO+3	-0,29258				
	HOMO-9→LUMO+3	0,24928	0,2535	108,72	11,4040	42
	HOMO-8→LUMO+4	0,18953				
	HOMO-6→LUMO+3	0,57592				
	HOMO-6→LUMO+5	0,13021				
	HOMO-5→LUMO+4	-0,13972				
	HOMO-2→LUMO+4	0,12347

Figura 8. Orbitais moleculares envolvidos nas principais transições eletrônicas no complexo (XI).

Figura 8. Continuação.

Tabela 49. Principais transições eletrônicas para (XII): f é a força do oscilador; λ (em nm) é o comprimento de onda e ΔE (em eV) é a energia da transição eletrônica.

Composto	Transições	Coefficientes	f	λ	ΔE	Estado
(XII)	HOMO-4→LUMO+1	-0,13083	0,2885	274,68	4,5138	1
	HOMO→LUMO	0,69101				
	HOMO-5→LUMO+3	-0,11700	1,0767	175,09	7,0811	6
	HOMO-4→LUMO	-0,44258				
	HOMO→LUMO+1	0,52346				
	HOMO-4→LUMO+1	0,39071	0,2310	155,52	7,9720	13
	HOMO→LUMO+2	0,56724				
	HOMO-8→LUMO+3	-0,13594	0,2486	119,92	10,3384	31
	HOMO-5→LUMO+3	-0,32792				
	HOMO-1→LUMO+3	0,54781				
	HOMO-1→LUMO+5	-0,13520

Figura 9. Orbitais moleculares envolvidos nas principais transições eletrônicas no complexo (XII).

Figura 9. Continuação.

Figura 10. Espectro eletrônico para o cátion pirílio, (I), e complexos com uma molécula de água, (II)-(IV).

Figura 11. Espectro eletrônico para o cátion pirílio, (I), e complexos com duas moléculas de água, (V)-(X).

Figura 12. Espectro eletrônico para o cátion pirílio, (I), e complexos com três moléculas de água, (XI) e (XII).

Embora (IX) e (X) tenham demonstrado efeitos mais suaves, observa-se que a adição sucessiva de moléculas de água intensifica o deslocamento hipsocrômico da banda de absorção principal. Os mesmos efeitos são observados para a banda correspondente à excitação de um elétron do estado fundamental para o estado 1. Em (IV) e (XI), nos quais a ligação de hidrogênio C-H...O entre o oxigênio da água e o H(9) é muito próxima da linearidade, a força do oscilador para a banda de absorção próxima a 120 nm apresenta valor considerável. Em (IV) e (XI), essas bandas se referem às excitações de um elétron do estado fundamental para os estados 40 e 32, respectivamente.

O – Conclusões

A complexação do pirílio com 1-3 águas não causou alterações significativas nas geometrias de equilíbrio dos monômeros, o que pode ser atribuído à fraca força das ligações de hidrogênio estabelecidas entre o oxigênio da água e o grupo C-H do pirílio. A frequência associada com o estiramento do grupo doador de próton (C-H) foi tipicamente deslocada para o vermelho.

O comportamento das cargas atômicas variou conforme o método com a qual foram determinadas (NPA, MK, GAPT e AIM). Entretanto, as cargas MK e GAPT demonstraram maior concordância com a distribuição de cargas nas estruturas de ressonância do cátion pirílio. A análise energética demonstrou a preferência pela complexação nas posições *A* e *A'* e que complexos que apresentam pelo menos uma molécula de água na posição *B* e/ou *B'* são menos desestabilizados. O contrário é observado para os que apresentam água na posição *D* e/ou *D'*. A decomposição de energia utilizando o método de Xantheas revelou que as maiores contribuições nas energias de relaxação totais ($E_{R \text{ total}}$) são devidas às distorções sofridas pelo pirílio na formação dos complexos ($E_{R \text{ pirílio}}$). Em comparação com complexos que apresentam duas moléculas de água, a adição da terceira molécula de água causou pequenas alterações nos valores de $\Delta^n E$ e BE_n .

Os orbitais naturais de ligação (NBOs) sofreram modificações em suas contribuições do caráter “s” e “p” após a complexação. Entretanto, as pequenas alterações nas energias de interação de segunda ordem ($\Delta E^{(2)}$) indicaram que a estrutura eletrônica do cátion é pouco influenciada pelas ligações de hidrogênio.

A aromaticidade do cátion foi verificada por diversos métodos, sendo observados resultados divergentes nas contribuições das estruturas de ressonância obtidas pelos métodos HOSE e NRT. Esses dois métodos, juntamente com os índices HOMA e NICS revelaram que as ligações de hidrogênio entre pirílio e água não influenciam a aromaticidade do cátion.

As ligações de hidrogênio foram caracterizadas com o método AIM e os resultados corroboraram que a complexação não provocou alterações significativas na densidade eletrônica dos pontos críticos das ligações do anel do pirílio.

Um estudo da solvatação do pirílio com o modelo discreto/SCRF foi realizado. A energia livre de solvatação (ΔG_{sol}) diminuiu com a adição de moléculas de água e não apresentou dependência do sítio de solvatação. As energias livres de solvatação relativas ($\Delta \Delta G_{sol}$) demonstraram que os monômeros são mais bem hidratados do que os complexos. A comparação entre solvatação contínua e discreta/contínua demonstrou boa concordância, o que indica que a estratégia de incluir moléculas de águas explícitas é válida.

Por fim, foram observadas algumas modificações no espectro de absorção do pirílio após a formação das ligações de hidrogênio com a água. A principal banda de

absorção apresentou um deslocamento hipsocrômico, o qual foi intensificado com a adição sucessiva de moléculas de água. Entretanto, esse efeito foi menos pronunciado nos complexos (IX) e (X).

3.1.3 – Estudo computacional da hidroxilação dos cátions benzopirílio e flavílio

Nesta etapa do trabalho realizou-se o estudo do efeito do substituinte nos cátions benzopirílio e flavílio. Os padrões das substituições foram fundamentados em trabalhos experimentais e teóricos.^{153-155,194} Para o benzopirílio, a adição do grupo hidroxila ocorreu nas posições C(3), C(5), C(6), C(7) e C(8), enquanto que para o flavílio, consideraram-se as posições C(3), C(5), C(7), C(3'), C(4') e C(5'). Analisaram-se as modificações nas geometrias de equilíbrio, cargas atômicas, nos espectros eletrônicos e, com a utilização da teoria AIM (Atoms in Molecules), na topologia e estrutura eletrônica dos cátions. A influência do substituinte na aromaticidade do benzopirílio e do flavílio foi verificada com o emprego dos índices e métodos NICS (Nucleus Independent Chemical Shifts), PDI (*para*-Delocalization Index), HOMA (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity) e HOSE (Harmonic Oscillator Stabilization Energy). Os cálculos de otimização de geometria, frequências vibracionais e as análises da função de onda foram realizados no nível de teoria B3LYP/6-31+G(d,p).

3.1.4 – Hidroxilação do cátion benzopirílio

A – Geometrias

Relativamente ao cátion benzopirílio, (XIII), as ligações C-C adjacentes ao carbono ligado ao grupo hidroxila apresentaram aumento significativo nos seus comprimentos de ligação, alterando os comprimentos de outras ligações que constituem os anéis do cátion (Figura 13). O complexo (XIV), com hidroxila ligada ao C(3), demonstrou as menores variações nos seus comprimentos de ligação.

O comprimento da ligação O(1)-C(2) apresenta diminuição de 0,006 Å em (XIV) e de 0,003 Å em (XVIII). Por outro lado, observa-se aumento de 0,003 Å em (XV) e de 0,007 Å em (XVII). A ligação O(1)-C(9) encurta 0,004 Å em (XIV) e (XVI) e 0,005 Å em (XVIII). Variações opostas às relatadas para os comprimentos das ligações O(1)-C(2) e O(1)-C(9) são verificadas para C(2)-C(3), a qual apresenta

diminuições de 0,003 Å e 0,006 Å em (XV) e (XVII) e aumentos de 0,016, 0,003 e 0,003 Å em (XIV), (XVI) e (XVIII), respectivamente. O comprimento de ligação C(3)-C(4) aumentou 0,004 e 0,008 Å em (XV) e (XVII) e diminuiu 0,003 Å em (XVI). A ligação C(4)-C(10) alonga-se 0,006 Å em (XVI) e 0,003 Å em (XVIII). Porém, essa ligação diminui 0,007 e 0,010 Å nos cátions (XV) e (XVII). Enquanto o comprimento de ligação C(5)-C(10) não se altera em (XIV), nos demais compostos ocorrem variações opostas às observadas para C(4)-C(10). Desta forma, o comprimento da ligação C(5)-C(10) aumentou 0,012 Å em (XV) e 0,004 Å em (XVII), e diminuiu 0,011 Å em (XVI) e 0,005 Å em (XVIII). O comprimento da ligação C(5)-C(6) aumentou 0,008 e 0,010 Å nos cátions (XV) e (XVI), respectivamente, e diminuiu (0,007 Å) em (XVII).

Aumentos de 0,007 e 0,011 Å ocorrem no comprimento da ligação C(6)-C(7) nos cátions (XVI) e (XVII). Essa ligação encurta-se 0,010 Å em (XV) e 0,005 Å em (XVIII). Variações de 0,003 e 0,005 Å denotam diminuições no comprimento de ligação C(7)-C(8) em (XIV) e (XVI), enquanto que aumentos de 0,006 Å, 0,011 Å e 0,004 Å ocorrem para essa ligação em (XV), (XVII) e (XVIII), respectivamente. A ligação C(8)-C(9) é alongada em 0,016 Å no cátion (XVIII) e encurtada em 0,007 Å e 0,012 Å em (XV) e (XVII). A ligação comum aos dois anéis do cátion benzopirílio, C(9)-C(10), aumenta 0,003 Å e 0,006 Å nos derivados hidroxilados (XV) e (XVII). As variações dos comprimentos das ligações C-H foram bastante pequenas. Por fim, a hidroxilação provocou alterações inferiores a 1% nos ângulos de ligação internos dos anéis A e C do benzopirílio.

B – Cargas atômicas

As cargas atômicas obtidas pelos métodos NPA, GAPT e MK para (XIII) – (XVIII) estão apresentadas na Tabela 50. Para os carbonos que não tem ligações com o grupo hidroxila (C(2), C(4), C(9) e C(10)), observa-se que C(2) e C(9) apresentam cargas positivas e que, à exceção das cargas MK de (XIV), C(10) apresenta carga negativa. Devido à elevada eletronegatividade do oxigênio, os átomos de carbono ligados à hidroxila tornam-se mais positivos ou apresentam um aumento de carga positiva. As cargas NPA, MK e GAPT do C(3) e do C(8) são negativas, exceto em (XIV) e (XVIII), nos quais o grupo hidroxila está ligado a estes carbonos, respectivamente. Para os demais átomos de carbono do benzopirílio, as cargas NPA diferem das cargas MK e GAPT. A discordância entre as cargas obtidas por diferentes métodos foi abordada durante a análise dos complexos formados entre o cátion pirílio e moléculas de água.

Tabela 50. Cargas NPA, MK e GAPT para o cátion benzopirílio ((XIII)) e derivados hidroxilados ((XIV)-(XVIII)).

Composto	Cargas	O(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	H[OH]
(XIII)	NPA	-0,386	0,287	-0,326	-0,042	-0,170	-0,209	-0,145	-0,261	0,371	-0,128	
	MK	-0,294	0,330	-0,384	0,203	-0,088	-0,158	0,073	-0,422	0,650	-0,193	
	GAPT	-0,330	0,360	-0,308	0,458	0,078	-0,062	0,128	-0,173	0,345	-0,231	
(XIV)	NPA	-0,371	0,254	0,235	-0,131	-0,187	-0,203	-0,158	-0,257	0,360	-0,108	0,539
	MK	-0,252	0,161	0,310	-0,220	-0,151	-0,135	0,038	-0,337	0,477	0,059	0,480
	GAPT	-0,204	0,226	0,428	0,232	0,040	-0,021	0,076	-0,138	0,250	-0,115	0,350
(XV)	NPA	-0,393	0,286	-0,330	-0,040	0,400	-0,307	-0,130	-0,293	0,381	-0,167	0,543
	MK	-0,280	0,352	-0,417	0,216	0,450	-0,415	0,155	-0,506	0,603	-0,220	0,481
	GAPT	-0,396	0,409	-0,366	0,486	0,748	-0,226	0,289	-0,328	0,433	-0,334	0,357
(XVI)	NPA	-0,380	0,278	-0,323	-0,051	-0,234	0,343	-0,210	-0,246	0,356	-0,114	0,532
	MK	-0,297	0,330	-0,355	0,180	-0,291	0,387	-0,112	-0,396	0,595	-0,115	0,441
	GAPT	-0,238	0,282	-0,239	0,359	-0,153	0,653	0,001	-0,042	0,190	-0,046	0,361
(XVII)	NPA	-0,400	0,274	-0,333	-0,054	-0,154	-0,272	0,402	-0,0312	0,380	-0,139	0,537
	MK	-0,310	0,338	-0,430	0,286	0,027	-0,388	0,600	-0,604	0,730	-0,360	0,435
	GAPT	-0,333	0,310	-0,341	0,533	0,207	-0,186	0,920	-0,401	0,508	-0,371	0,379
(XVIII)	NPA	-0,369	0,290	-0,326	-0,043	-0,205	-0,192	-0,237	0,298	0,332	-0,115	0,538
	MK	-0,194	0,279	-0,350	0,205	-0,262	-0,031	-0,214	0,176	0,485	-0,114	0,486
	GAPT	-0,335	0,382	-0,304	0,446	-0,049	0,059	-0,051	0,498	0,251	-0,169	0,343

Tabela 50. Continuação.

Composto	Cargas	H[C(2)]	R ₁ [C(3)]	H[C(4)]	R ₂ [C(5)]	R ₃ [C(6)]	R ₄ [C(7)]	R ₅ [C(8)]
(XIII)	NPA	0,277	0,303	0,288	0,278	0,285	0,284	0,292
	MK	0,155	0,231	0,148	0,172	0,183	0,161	0,233
	GAPT	0,132	0,127	0,101	0,082	0,090	0,094	0,108
(XIV)	NPA	0,282	-0,669	0,280	0,275	0,283	0,283	0,292
	MK	0,206	-0,567	0,205	0,176	0,175	0,154	0,219
	GAPT	0,151	-0,733	0,092	0,079	0,087	0,094	0,105
(XV)	NPA	0,276	0,302	0,301	-0,679	0,275	0,284	0,292
	MK	0,144	0,233	0,167	-0,581	0,210	0,157	0,250
	GAPT	0,129	0,124	0,120	-0,733	0,081	0,095	0,111
(XVI)	NPA	0,275	0,302	0,288	0,286	-0,668	0,275	0,293
	MK	0,147	0,216	0,139	0,230	-0,526	0,180	0,246
	GAPT	0,135	0,126	0,101	0,098	-0,778	0,082	0,108
(XVII)	NPA	0,275	0,301	0,286	0,280	0,275	-0,646	0,301
	MK	0,148	0,233	0,125	0,169	0,217	-0,500	0,284
	GAPT	0,128	0,124	0,100	0,085	0,078	-0,863	0,123
(XVIII)	NPA	0,277	0,302	0,288	0,277	0,284	0,274	-0,673
	MK	0,158	0,219	0,138	0,208	0,176	0,191	-0,558
	GAPT	0,131	0,127	0,101	0,085	0,088	0,085	-0,689

C – Análise energética

A estabilidade dos cátions substituídos com grupo hidroxila em diferentes posições pode ser verificada através das energias relativas, apresentadas na Tabela 51.

Tabela 51. Energias relativas corrigidas pela ZPE, $\Delta(E+ZPE)$, (kcal/mol).

$\Delta(E+ZPE)$ relativas a (XVII)			
(XIV)	(XV)	(XVI)	(XVIII)
7,94	1,75	3,74	6,36

Considerando-se os cátions substituídos com grupo hidroxila, (XVII) é o apresenta a maior estabilidade. Este fato sugere que o cátion benzopirílio é mais estabilizado quando a substituição de um átomo de hidrogênio por um grupo hidroxila ocorre no C(7). O cátion (XV) é 1,75 kcal/mol menos estável que (XVII), demonstrando que a substituição no C(5) também promove significativa estabilização do benzopirílio. Os cátions (XIV) e (XVIII), com grupos hidroxila ligados nos átomos C(3) e (C8), respectivamente, são cerca de 6-8 kcal/mol menos estáveis do que (XVII). Com $\Delta(E+ZPE)$ intermediária a (XV) e (XIV) e (XVIII), encontra-se o cátion (XVI), o qual é 3,74 kcal/mol menos estável do que (XVII).

D – Harmonic Oscillator Stabilization Energy (HOSE)

As contribuições das estruturas de ressonância para o cátion benzopirílio (Figura 14), calculadas com o método HOSE,^{121,123} estão apresentadas na Tabela 52.

Figura 14. Estruturas de ressonância do cátion benzopirílio.

Tabela 52. Contribuições das estruturas canônicas para (XIII)-(XVIII) calculadas pelo método HOSE (kJ/mol).

Composto	HOSE (kJ/mol)									
	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)
(XIII)	138,77	117,04	144,79	112,94	140,39	131,64	104,19	123,79	100,26	95,35
(XIV)	141,65	106,89	139,61	109,88	142,60	142,60	109,88	134,75	109,54	101,54
(XV)	139,43	129,26	142,45	121,73	134,92	121,83	108,64	104,35	91,33	94,41
(XVI)	141,77	115,68	138,42	112,74	135,48	130,48	107,74	131,54	110,95	101,66
(XVII)	130,97	133,52	156,07	121,54	144,08	126,69	104,14	111,19	77,51	86,75
(XVIII)	138,80	112,44	140,55	111,85	139,96	134,35	106,24	130,66	111,07	99,54
Contribuição das estruturas de ressonância (Ci, (%))										
(XIII)	8,54	10,12	8,20	10,49	8,44	9,00	11,37	9,57	11,82	12,43
(XIV)	8,59	11,38	8,71	11,07	8,53	8,53	11,07	9,03	11,10	11,98
(XV)	8,33	8,99	8,15	9,54	8,61	9,53	10,69	11,13	12,72	12,30
(XVI)	8,54	10,47	8,75	10,74	8,94	9,28	11,24	9,21	10,91	11,91
(XVII)	8,71	8,55	7,31	9,39	7,92	9,01	10,96	10,26	14,72	13,16
(XVIII)	8,69	10,73	8,59	10,79	8,62	8,98	11,36	9,24	10,86	12,12

As estruturas de ressonância que mais contribuem para a estabilidade do cátion benzopirílio são, em ordem de importância: (15) > (14) > (12) > (9) > (7) > (13) > (11) > (6) > (10) > (8). Após a hidroxilação, algumas pequenas modificações são observadas nos pesos dessas estruturas de ressonância. A contribuição (Ci) da estrutura de ressonância (6) praticamente não se altera, independentemente da posição do grupo hidroxila. O cátion (XIV) apresenta aumento próximo a 1,3% na contribuição da estrutura de ressonância (7). Em (XV), ocorrem diminuições de aproximadamente 1% nas contribuições das estruturas de ressonância (7) e (9). Por outro lado, verifica-se um aumento, com intensidade semelhante, na contribuição das estruturas de ressonância (13) e (14). Em (XVI) e (XVIII), hidroxilados nos carbonos C(6) e C(8), respectivamente, observa-se apenas a diminuição de 1% na Ci da estrutura de ressonância (14). As maiores modificações ocorrem em (XVII). Para esse cátion, as diminuições nas contribuições de (7), (8) e (10) foram próximas de 1,5% para a primeira e de 1% para as outras duas. Entretanto, a Ci de (14) aumenta cerca de 3%. Os valores das contribuições (Ci) demonstram que a ressonância do benzopirílio é mais influenciada pela hidroxilação no carbono C(3) e, principalmente, nos carbonos C(5) e C(7).

E – Harmonic Oscillator Model of Aromaticity (HOMA)

O índice HOMA, calculado com a transformação das ligações C-O em C-C virtuais (Tabela 53), demonstra que o anel C do cátion benzopirílio, (XIII), é significativamente menos aromático do que o benzeno (HOMA = 0,9742, Tabela 14), pirílio (HOMA = 0,7362, Tabela 14) e um dos anéis do naftaleno (Tabela 53). Adicionalmente, a hidroxilação nos átomos C(5) e C(7) promove uma perda da aromaticidade em (XV) e (XVII), respectivamente. Os resultados permitem verificar que os termos EN e GEO contribuem semelhantemente para o decréscimo da aromaticidade do anel C de (XIII). O oposto é observado para os cátions (XIV) e (XVIII), com o grupo hidroxila ligado aos carbonos C(3) e C(8), nos quais pode-se notar a diminuição do termo GEO. A substituição de hidrogênio por hidroxila no C(6), cátion (XVI), praticamente não altera o índice HOMA.

Tabela 53. HOMA, EN e GEO para o anel C dos cátions (XIII)-(XVIII).

Composto	HOMA	EN	GEO
Naftaleno	0,7526	0,1154	0,1319
(XIII)	0,5961	0,2209	0,1830
(XIV)	0,6331	0,2445	0,1224
(XV)	0,5715	0,2233	0,2052
(XVI)	0,6066	0,2287	0,1646
(XVII)	0,5486	0,2318	0,2195
(XVIII)	0,6294	0,2127	0,1578

Considerando a divisão do anel C em duas partes (parte com ligações C-C e parte com ligações C-O, Tabela 54), verifica-se que o índice HOMA da parte heterocíclica apresenta valores próximos a zero ou negativos, como nos cátions (XV) e (XVII). Isto pode ser atribuído ao termo EN, uma vez que o comprimento da ligação C-O nos cátions (XIII)-(XVIII) é bastante superior ao comprimento ótimo dessa ligação (1,265 Å). Para a parte C-C, é observado um maior equilíbrio entre as contribuições dos termos EN e GEO.

Tabela 54. Contribuição das diferentes ligações para HOMA, EN e GEO para o anel C dos cátions (XIII)-(XVIII).

Composto	HOMA Total	Contribuição C-C			Contribuição C-O		
		HOMA	EN	GEO	HOMA	EN	GEO
(XIII)	0,5878	0,8797	0,0523	0,0679	0,0039	0,9331	0,0629
(XIV)	0,6251	0,8803	0,0882	0,0315	0,1147	0,8158	0,0694
(XV)	0,5630	0,8718	0,0470	0,0812	-0,0545	0,9947	0,0598
(XVI)	0,5984	0,8613	0,0660	0,0727	0,0726	0,8735	0,0539
(XVII)	0,5400	0,8490	0,0487	0,1022	-0,0780	1,0326	0,0455
(XVIII)	0,6214	0,8798	0,0580	0,0622	0,1045	0,8387	0,0568

Apesar do anel A do benzopirílio e dos derivados hidroxilados apresentar um índice HOMA (Tabela 55) inferior ao do benzeno, verifica-se que esse anel é mais aromático que o do pirílio e o do naftaleno. Analogamente ao observado para o anel C, a ligação da hidroxila no átomo C(5) e, sobretudo, no C(7), provoca uma diminuição da aromaticidade em (XV) e (XVII), respectivamente. Nesses cátions, o aumento do comprimento de ligação com relação ao R_{opt} (termo EN) e a alternância dos comprimentos de ligação (termo GEO) contribuem de maneira semelhante para o decréscimo da aromaticidade do anel A de (XIII).

Tabela 55. HOMA, EN e GEO para o anel A de (XIII)-(XVIII).

Composto	HOMA	EN	GEO
(XIII)	0,8435	0,0687	0,0878
(XIV)	0,8384	0,0673	0,0943
(XV)	0,8180	0,0866	0,0954
(XVI)	0,8494	0,0745	0,0761
(XVII)	0,7653	0,0882	0,1465
(XVIII)	0,8530	0,0850	0,0620

F – Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS)

O parâmetro NICS foi utilizado para verificar a influência do substituinte hidroxila na aromaticidade do cátion benzopirílio (Tabela 56). O parâmetro NICS para o benzeno (NICS (0) = -8,15 e NICS (1) = -10,21, Tabela 16), pirílio (NICS (0) = -5,79 e NICS (1) = -8,92, Tabela 16) e naftaleno (Tabela 56) foram utilizados como referência de aromaticidade.

Considerando os cátions (XIII), (XIV), (XVI) e (XVIII), os três últimos com grupos hidroxilas ligados aos carbonos C(5), C(6) e C(8), respectivamente, NICS (1) demonstra que o anel A do benzopirílio (a indicação dos anéis A, B e C está apresentada

na Figura 1) apresenta uma aromaticidade um pouco superior as do benzeno e naftaleno. O contrário é observado para (XV) e (XVII). Relativamente ao pirílio, o parâmetro NICS (1) demonstra uma diminuição da aromaticidade do anel C nos cátions (XV) e (XVII), nos quais o grupo hidroxila está ligado ao C(5) e C(7), nesta ordem. Este efeito é discreto para os cátions (XIII), (XVI) e (XVIII) e praticamente inexistente para (XIV).

Tabela 56. NICS (0) e NICS (1), em ppm, para (XIII)-(XVIII).

NICS	Anel	Composto						
		Naftaleno	(XIII)	(XIV)	(XV)	(XVI)	(XVII)	(XVIII)
NICS (0)	A	-8,75	-9,58	-9,34	-9,33	-10,70	-9,27	-10,94
	C		-5,82	-7,86	-5,33	-5,62	-4,63	-5,78
NICS (1)	A	-10,61	-11,28	-11,00	-10,01	-11,21	-10,02	-11,38
	C		-8,21	-8,89	-7,59	-8,02	-7,05	-8,11

Comparativamente ao cátion benzopirílio, (XIII), os valores de NICS (1) indicam que a substituição de hidrogênio por hidroxila no C(5) ((XV)) e no C(7) ((XVII)) provoca a diminuição da aromaticidade dos anéis A e C, corroborando as observações obtidas com o índice HOMA. Um pequeno aumento na aromaticidade do anel C é observado para (XIV) (hidroxila ligada ao C(3)). As alterações do NICS (1) para os demais cátions ((XVI) e (XVIII)) são bastante pequenas, sugerindo que o grupo hidroxila ligado aos átomos C(6) e C(8) exerce pequena ou nenhuma influência na aromaticidade dos anéis A e C do benzopirílio.

G – Análise AIM (Atoms in Molecules)

A análise topológica da densidade eletrônica foi realizada com o uso da teoria de átomos em moléculas (AIM) com o propósito de obter maiores informações sobre a variação da densidade eletrônica durante a substituição de átomos de hidrogênio por grupos hidroxila nos carbonos C(3), C(5), C(6), C(7) e C(8). Os pontos críticos de ligação e de anel (BCPs e RCPs) foram analisados com relação a sua densidade eletrônica (ρ_b), seu Laplaciano ($\nabla^2 \rho_b$) e sua elipticidade (ϵ) (Tabelas 57-62, valores em u.a.). Com a integração sobre as bacias atômicas foram obtidas informações a respeito da carga atômica ($q(\Omega)$), da estabilidade energética ($\Delta E(\Omega)$), da polarização dipolar ($M(\Omega)$) e do volume do átomo ($v(\Omega)$) (Tabelas 63-68, valores em u.a.). O índice PDI (*para*-Delocalization Index) para os anéis A e C do benzopirílio está apresentado na Tabela 69.

Tabela 57. Análise dos pontos críticos para (XIII).

CP	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	ϵ
O(1)-C(2)	0,3032	0,0841	0,0312
C(2)-C(3)	0,3246	-0,9413	0,2400
C(3)-C(4)	0,3143	-0,8725	0,1665
C(4)-C(10)	0,3081	-0,8435	0,1395
C(5)-C(10)	0,2979	-0,7931	0,1437
C(5)-C(6)	0,3238	-0,9110	0,2241
C(6)-C(7)	0,3019	-0,8140	0,1391
C(7)-C(8)	0,3176	-0,8803	0,2037
C(8)-C(9)	0,3162	-0,9053	0,2203
C(9)-O(1)	0,2759	-0,0436	0,0054
C(9)-C(10)	0,3016	-0,8163	0,1764
C(2)-H[C(2)]	0,2982	-1,2162	0,0335
C(3)-R ₁ [C(3)]	0,2890	-1,0977	0,0174
C(4)-H[C(4)]	0,2909	-1,1200	0,0059
C(5)-R ₂ [C(5)]	0,2880	-1,0740	0,0132
C(6)-R ₃ [C(6)]	0,2895	-1,0899	0,0105
C(7)-R ₄ [C(7)]	0,2904	-1,1021	0,0040
C(8)-R ₅ [C(8)]	0,2877	-1,0807	0,0161
Anel C	0,0214	0,1643	
Anel A	0,0198	0,1546	

Tabela 58. Análise dos pontos críticos para (XIV).

CP	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	ϵ
O(1)-C(2)	0,3058	0,1424	0,0385
C(2)-C(3)	0,3215	-0,9245	0,2831
C(3)-C(4)	0,3157	-0,8779	0,2149
C(4)-C(10)	0,3059	-0,8268	0,1558
C(5)-C(10)	0,2970	-0,7884	0,1466
C(5)-C(6)	0,3240	-0,9105	0,2302
C(6)-C(7)	0,3008	-0,8083	0,1377
C(7)-C(8)	0,3189	-0,8857	0,2120
C(8)-C(9)	0,3143	-0,8958	0,2171
C(9)-O(1)	0,2759	0,0335	0,0323
C(9)-C(10)	0,3024	-0,8191	0,1794
C(2)-H[C(2)]	0,2969	-1,2121	0,0383
C(3)-R ₁ [C(3)]	0,3046	-0,4232	0,0368
C(4)-H[C(4)]	0,2872	-1,0786	0,0023
C(5)-R ₂ [C(5)]	0,2876	-1,0676	0,0157
C(6)-R ₃ [C(6)]	0,2894	-1,0884	0,0099
C(7)-R ₄ [C(7)]	0,2901	-1,0981	0,0059
C(8)-R ₅ [C(8)]	0,2876	-1,0794	0,0160
O-H (hidroxila)	0,3576	-2,1202	0,0194
Anel C	0,0210	0,1605	
Anel A	0,0198	0,1544	

Tabela 59. Análise dos pontos críticos para (XV).

CP	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	ϵ
O(1)-C(2)	0,3017	0,0595	0,0380
C(2)-C(3)	0,3266	-0,9512	0,2503
C(3)-C(4)	0,3118	-0,8613	0,1569
C(4)-C(10)	0,3111	-0,8513	0,1533
C(5)-C(10)	0,2962	-0,7921	0,1809
C(5)-C(6)	0,3206	-0,9052	0,2618
C(6)-C(7)	0,3052	-0,8214	0,1736
C(7)-C(8)	0,3138	-0,8603	0,2010
C(8)-C(9)	0,3192	-0,9202	0,2455
C(9)-O(1)	0,2756	-0,0767	0,0034
C(9)-C(10)	0,2996	-0,8035	0,1855
C(2)-H[C(2)]	0,2981	-1,2137	0,0334
C(3)-R ₁ [C(3)]	0,2889	-1,0953	0,0188
C(4)-H[C(4)]	0,2927	-1,1466	0,0062
C(5)-R ₂ [C(5)]	0,3020	-0,3347	0,0036
C(6)-R ₃ [C(6)]	0,2853	-1,0443	0,0219
C(7)-R ₄ [C(7)]	0,2904	-1,1018	0,0031
C(8)-R ₅ [C(8)]	0,2872	-1,0731	0,0224
O-H (hidroxila)	0,3577	-2,1226	0,0181
Anel C	0,0214	0,164	
Anel A	0,0194	0,1505	

Tabela 60. Análise dos pontos críticos para (XVI).

CP	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	ϵ
O(1)-C(2)	0,3031	0,1236	0,0140
C(2)-C(3)	0,3229	-0,9323	0,2346
C(3)-C(4)	0,3159	-0,8784	0,1755
C(4)-C(10)	0,3050	-0,8292	0,1322
C(5)-C(10)	0,3020	-0,8052	0,1800
C(5)-C(6)	0,3219	-0,9132	0,2629
C(6)-C(7)	0,3010	-0,8122	0,1755
C(7)-C(8)	0,3189	-0,8813	0,2283
C(8)-C(9)	0,3152	-0,8950	0,2197
C(9)-O(1)	0,2773	-0,0033	0,0432
C(9)-C(10)	0,3009	-0,8118	0,1775
C(2)-H[C(2)]	0,2980	-1,2121	0,0360
C(3)-R ₁ [C(3)]	0,2889	-1,0964	0,0169
C(4)-H[C(4)]	0,2909	-1,1182	0,0042
C(5)-R ₂ [C(5)]	0,2867	-1,0665	0,0219
C(6)-R ₃ [C(6)]	0,3023	-0,3648	0,0017
C(7)-R ₄ [C(7)]	0,2868	-1,0631	0,0105
C(8)-R ₅ [C(8)]	0,2878	-1,0831	0,0152
O-H (hidroxila)	0,3597	-2,1173	0,0189
Anel C	0,0213	0,1641	
Anel A	0,0195	0,1510	

Tabela 61. Análise dos pontos críticos para (XVII).

CP	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	ϵ
O(1)-C(2)	0,2984	0,0429	0,0358
C(2)-C(3)	0,3281	-0,9561	0,2617
C(3)-C(4)	0,3096	-0,8504	0,1570
C(4)-C(10)	0,3132	-0,8634	0,1643
C(5)-C(10)	0,2959	-0,7831	0,1357
C(5)-C(6)	0,3265	-0,9182	0,2544
C(6)-C(7)	0,2990	-0,8077	0,1676
C(7)-C(8)	0,3150	-0,8837	0,2373
C(8)-C(9)	0,3214	-0,9213	0,2705
C(9)-O(1)	0,2779	-0,1056	0,0017
C(9)-C(10)	0,2985	-0,8023	0,1690
C(2)-H[C(2)]	0,2980	-1,2106	0,0352
C(3)-R ₁ [C(3)]	0,2887	-1,0915	0,0193
C(4)-H[C(4)]	0,2904	-1,1120	0,0045
C(5)-R ₂ [C(5)]	0,2883	-1,0787	0,0113
C(6)-R ₃ [C(6)]	0,2857	-1,0508	0,0174
C(7)-R ₄ [C(7)]	0,3084	-0,3069	0,0200
C(8)-R ₅ [C(8)]	0,2864	-1,0754	0,0228
O-H (hidroxila)	0,3583	-2,1230	0,0166
Anel C	0,0213	0,1634	
Anel A	0,0194	0,1505	

Tabela 62. Análise dos pontos críticos para (XVIII).

CP	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	ϵ
O(1)-C(2)	0,3048	0,1148	0,0262
C(2)-C(3)	0,3234	-0,9355	0,2342
C(3)-C(4)	0,3155	-0,8775	0,1706
C(4)-C(10)	0,3065	-0,8369	0,1342
C(5)-C(10)	0,2995	-0,8003	0,1573
C(5)-C(6)	0,3221	-0,9005	0,2287
C(6)-C(7)	0,3022	-0,8094	0,1616
C(7)-C(8)	0,3174	-0,8851	0,2478
C(8)-C(9)	0,3129	-0,8844	0,2754
C(9)-O(1)	0,2787	0,0025	0,0640
C(9)-C(10)	0,3012	-0,8118	0,1868
C(2)-H[C(2)]	0,2982	-1,2168	0,0336
C(3)-R ₁ [C(3)]	0,2890	-1,0973	0,0171
C(4)-H[C(4)]	0,2910	-1,1205	0,0057
C(5)-R ₂ [C(5)]	0,2874	-1,0659	0,0204
C(6)-R ₃ [C(6)]	0,2895	-1,0895	0,0099
C(7)-R ₄ [C(7)]	0,2860	-1,0548	0,0139
C(8)-R ₅ [C(8)]	0,3027	-0,3914	0,0330
O-H (hidroxila)	0,3584	-0,4673	0,0190
Anel C	0,0215	0,1649	
Anel A	0,0194	0,1504	

(1) *Topologia.* Uma topologia consistente deve apresentar bonds path (BP) entre os núcleos de átomos ligados, contendo uma superfície interatômica (IAS – Interatomic Surface) e um ponto crítico de ligação (BCP). A topologia total dos cátions (XIII)-(XVIII) encontrou-se consistente com a relação de Poincaré-Hopf.^{104,215} A Figura 15 apresenta, como exemplo de topologia consistente, o gráfico molecular do cátion (XIV), na qual os pontos em vermelho indicam os BCPs e os pontos em amarelos, os RCPs.

Figura 15. Gráfico molecular do derivado hidroxilado no C(3), (XIV).

(2) *Densidade eletrônica do ponto crítico de ligação (ρ_b).* Interações de camada fechada estão associadas a baixos valores de ρ_b .¹⁰⁴ Para (XIV), as densidades eletrônicas (ρ_b)

dos pontos críticos de ligação (BCPs) O(1)-C(2), C(3)-C(4) e C(7)-C(8) apresentaram um aumento. Efeito oposto ocorre para os BCPs C(2)-C(3), C(4)-C(10), C(6)-C(7), C(8)-C(9), C(2)-H[C(2)] e C(4)-H[C(4)]. Esses dados sugerem que a ligação do grupo hidroxila no C(3) pode favorecer a estrutura de ressonância (7) (Figura 14). Em (XV), ρ_b aumenta nos BCPs C(2)-C(3), C(4)-C(10), C(6)-C(7), C(8)-C(9) e C(4)-H[C(4)] e diminui nos BCPs O(1)-C(2), C(3)-C(4), C(5)-C(10), C(5)-C(6), C(7)-C(8), C(9)-C(10) e C(6)-R₃[C(6)], favorecendo a estrutura de ressonância (13) (Figura 14). Em (XVI), ρ_b aumenta nos BCPs C(3)-C(4), C(5)-C(10), C(7)-C(8) e O(1)-C(9). As diminuições das ρ_b dos BCPs C(2)-C(3), C(4)-C(10), C(5)-C(6), C(6)-C(7) e C(8)-C(9), sugerem um desfavorecimento da estrutura de ressonância (14) (Figura 14). Para esse cátion, nota-se ainda diminuições da densidade eletrônica dos pontos críticos C(5)-R₂[C(5)] e C(7)-R₄[C(5)]. De acordo com as variações das densidades eletrônicas dos BCPs de (XVII), nota-se um favorecimento da estrutura de ressonância (14) em oposição ao desfavorecimento das estruturas de ressonância (7) e (8) (Figura 14). Nesse cátion, ρ_b aumenta nos BCPs C(2)-C(3), C(4)-C(10), C(5)-C(6), C(8)-C(9) e O(1)-C(9) e diminui nos BCPs O(1)-C(2), C(3)-C(4), C(5)-C(10), C(6)-C(7), C(7)-C(8), C(9)-C(10), C(6)-R₃[C(6)] e C(8)-R₄[C(6)]. Por fim, a ligação de uma hidroxila no C(8), (XVIII), provoca diminuição da ρ_b dos BCPs C(2)-C(3), C(4)-C(10), C(5)-C(6) e C(8)-C(9) e aumento da ρ_b dos BCPs O(1)-C(2), C(3)-C(4), C(5)-C(10) e C(9)-C(10), desfavorecendo a estrutura de ressonância (14) (Figura 14). Todas essas observações corroboram com os resultados obtidos pelo método HOSE para as contribuições (C_i) das estruturas de ressonância do benzopirílio.

Como mencionado anteriormente, a elipticidade (ϵ) pode ainda fornecer informações sobre o caráter π das ligações.¹⁰⁵ Por exemplo, a ligação C-C deve mostrar um aumento da elipticidade quando se passa do etano para o benzeno e para o eteno.¹⁰⁴ Embora as elipticidades dos BCPs tenham demonstrado variações com a posição da hidroxilação, não foi possível estabelecer uma correlação direta dessa propriedade com a densidade eletrônica (ρ_b) e, conseqüentemente, com as estruturas de ressonância do benzopirílio. Entretanto, a maioria das ligações dos anéis A e C dos cátions (XIV)-(XVIII) demonstraram aumento da elipticidade após a hidroxilação, refletindo um aumento do caráter π dessas ligações em relação ao benzopirílio, (XIII).

(3) *Laplaciano da densidade eletrônica do ponto crítico de ligação* ($\nabla^2 \rho_b$). Assim como a elipticidade, essa é uma grandeza derivada da diagonalização da matriz Hessiana da

densidade eletrônica.¹⁰⁴ Para ligações iônicas, ligações de hidrogênio e moléculas de van der Waals $\nabla^2\rho_b$ deve ser positivo.^{104,215} Os Laplacianos para as ligações O(1)-C(2) e O(1)-C(9) são bastante inferiores aos das ligações C-C e, em alguns casos, assumem valores positivos que caracterizam um maior caráter iônico para essas ligações. Isso ocorre nas ligações O(1)-C(2) em todos os cátions estudados e nas ligações O(1)-C(9) de (XIV) e (XVIII).

Tabela 63. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (XIII).

Átomo	q(Ω)	M(Ω)	v(Ω)	-E(Ω)
O(1)	-1,0907	0,263	97,64	76,0573
C(2)	0,6392	0,798	68,52	37,6841
C(3)	0,0855	0,217	82,49	38,0462
C(4)	0,0597	0,084	78,63	38,0664
C(5)	0,0380	0,142	81,31	38,0618
C(6)	0,0489	0,120	81,70	38,0506
C(7)	0,0514	0,106	80,69	38,0489
C(8)	0,0854	0,225	80,92	38,0479
C(9)	0,4820	0,702	60,48	37,8205
C(10)	0,0415	0,134	69,46	38,1129
H[C(2)]	0,1507	0,115	40,74	0,5697
R ₁ [C(3)]	0,1058	0,113	43,33	0,5834
H[C(4)]	0,1021	0,116	44,09	0,5869
R ₂ [C(5)]	0,0723	0,122	45,97	0,5981
R ₃ [C(6)]	0,0797	0,120	45,21	0,5966
R ₄ [C(7)]	0,0833	0,118	44,82	0,5959
R ₅ [C(8)]	0,0937	0,116	44,37	0,5882

Tabela 64. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (XIV).

Átomo	q(Ω)	M(Ω)	v(Ω)	-E(Ω)
O(1)	-1,0881	0,264	97,66	76,0415
C(2)	0,6821	0,759	67,18	37,6609
C(3)	0,6708	0,653	58,00	37,6879
C(4)	0,0415	0,117	79,46	38,0725
C(5)	0,0431	0,145	81,82	38,0467
C(6)	0,0840	0,128	80,98	38,0210
C(7)	0,0657	0,099	80,61	38,0314
C(8)	0,0889	0,246	80,87	38,0365
C(9)	0,4904	0,695	60,49	37,8062
C(10)	0,0566	0,137	68,60	38,0927
H[C(2)]	0,1670	0,115	39,97	0,5601
R ₁ [C(3)]	-1,1081	0,245	120,44	75,8887
H[C(4)]	0,0937	0,123	45,04	0,5870
R ₂ [C(5)]	0,0722	0,127	46,11	0,5974
R ₃ [C(6)]	0,0764	0,120	45,23	0,5979
R ₄ [C(7)]	0,0801	0,117	44,99	0,5971
R ₅ [C(8)]	0,1006	0,123	44,01	0,5842
H (hidroxila)	0,6292	0,144	19,56	0,3377

Tabela 65. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (XV).

Átomo	q(Ω)	M(Ω)	v(Ω)	-E(Ω)
O(1)	-1,0937	0,259	98,52	76,0342
C(2)	0,6170	0,808	68,79	37,6915
C(3)	0,0980	0,219	82,61	38,0298
C(4)	0,0725	0,105	77,25	38,0550
C(5)	0,6129	0,715	57,90	37,7057
C(6)	0,0453	0,163	82,43	38,0467
C(7)	0,0713	0,095	79,50	38,0275
C(8)	0,0852	0,238	81,67	38,0351
C(9)	0,4995	0,693	59,88	37,8010
C(10)	0,0497	0,059	69,40	38,1094
H[C(2)]	0,1477	0,115	40,82	0,5710
R ₁ [C(3)]	0,1138	0,121	43,13	0,5789
H[C(4)]	0,1331	0,115	40,48	0,5754
R ₂ [C(5)]	-1,1274	0,239	118,84	75,9071
R ₃ [C(6)]	0,0665	0,126	46,29	0,5987
R ₄ [C(7)]	0,0974	0,128	44,31	0,5886
R ₅ [C(8)]	0,0895	0,117	44,35	0,5895
H (hidroxila)	0,6287	0,144	19,49	0,3383

Tabela 66. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (XVI).

Átomo	q(Ω)	M(Ω)	v(Ω)	-E(Ω)
O(1)	-1,0917	0,260	98,28	76,0374
C(2)	0,6395	0,795	68,79	37,6733
C(3)	0,1068	0,216	82,10	38,0247
C(4)	0,0611	0,084	78,79	38,0546
C(5)	0,0656	0,173	80,94	38,0484
C(6)	0,6258	0,697	57,94	37,6936
C(7)	0,0414	0,101	80,92	38,0521
C(8)	0,0780	0,206	80,55	38,0451
C(9)	0,4937	0,688	60,51	37,8045
C(10)	0,0529	0,122	68,67	38,0950
H[C(2)]	0,1506	0,117	40,87	0,5694
R ₁ [C(3)]	0,1084	0,117	43,27	0,5818
H[C(4)]	0,1123	0,123	43,80	0,5815
R ₂ [C(5)]	0,0976	0,128	44,63	0,5846
R ₃ [C(6)]	-1,1127	0,239	120,54	75,8951
R ₄ [C(7)]	0,0715	0,123	45,72	0,5979
R ₅ [C(8)]	0,1018	0,121	43,73	0,5841
H (hidroxila)	0,6198	0,149	19,99	0,3439

Tabela 67. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (XVII).

Átomo	q(Ω)	M(Ω)	v(Ω)	-E(Ω)
O(1)	-1,1034	0,259	98,27	76,0390
C(2)	0,6198	0,791	69,13	37,6885
C(3)	0,0774	0,213	82,92	38,0408
C(4)	0,0580	0,089	78,72	38,0566
C(5)	0,0540	0,124	80,35	38,0453
C(6)	0,0483	0,131	81,79	38,0490
C(7)	0,6352	0,738	57,06	37,6828
C(8)	0,0991	0,225	80,34	38,0454
C(9)	0,4901	0,709	59,78	37,8057
C(10)	0,0572	0,119	69,52	38,0942
H[C(2)]	0,1502	0,120	40,83	0,5693
R ₁ [C(3)]	0,1049	0,118	43,51	0,5832
H[C(4)]	0,1103	0,127	43,92	0,5817
R ₂ [C(5)]	0,0768	0,123	45,55	0,5962
R ₃ [C(6)]	0,0695	0,126	45,98	0,5976
R ₄ [C(7)]	-1,1071	0,261	119,33	75,9099
R ₅ [C(8)]	0,1174	0,120	42,89	0,5756
H (hidroxila)	0,6266	0,146	19,69	0,3392

Tabela 68. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (XVIII).

Átomo	q(Ω)	M(Ω)	v(Ω)	-E(Ω)
O(1)	-1,0932	0,301	95,11	76,0534
C(2)	0,6471	0,800	68,33	37,6714
C(3)	0,0839	0,195	82,62	38,0406
C(4)	0,0622	0,083	78,58	38,0556
C(5)	0,0448	0,154	82,16	38,0453
C(6)	0,0683	0,114	80,54	38,0294
C(7)	0,0312	0,149	81,84	38,0557
C(8)	0,6459	0,679	57,68	37,7014
C(9)	0,4996	0,692	60,55	37,8075
C(10)	0,0591	0,152	68,66	38,0933
H[C(2)]	0,1609	0,121	40,28	0,5640
R ₁ [C(3)]	0,1100	0,117	43,06	0,5811
H[C(4)]	0,1098	0,122	43,60	0,5826
R ₂ [C(5)]	0,0740	0,127	45,69	0,5961
R ₃ [C(6)]	0,0840	0,126	44,87	0,5941
R ₄ [C(7)]	0,0695	0,124	46,06	0,5982
R ₅ [C(8)]	-1,1093	0,249	118,67	75,8916
H (hidroxila)	0,6250	0,147	19,70	0,3404

(4) *Cargas ($q(\Omega)$)*. A perda de elétrons sofrida por um átomo é a representação do decréscimo da população eletrônica, o qual é mensurado pela diferença entre a população eletrônica do átomo antes e depois da substituição por um grupo hidroxila no benzopirílio, $\Delta N(\Omega)$.

Diferentemente das cargas NPA, MK e GAPT, as cargas AIM apresentam carga positiva para todos os átomos de carbono do benzopirílio. Em (XIII), é possível observar concentração de carga positiva nos carbonos C(2) e C(9). Os carbonos ligados ao grupo hidroxila nos cátions (XIV)-(XVIII) (C(3), C(5), C(6), C(7) e C(8), respectivamente) apresentam perda de elétrons e elevam consideravelmente suas cargas positivas. Para os demais átomos, a hidroxilação no C(3), (XIV), leva ao aumento da carga positiva dos átomos C(2), C(6), C(7), C(9), C(10) e H[C(2)] e diminuição dessa carga para C(4) e H[C(4)]. Em (XV), tornam-se mais positivas as cargas dos átomos C(3), C(4), C(7), C(9), C(10), R₁[C(3)], H[C(4)] e R₄[C(7)]. Um aumento da carga positiva é observado para os átomos C(3), C(5), C(9), C(10), H[C(4)], R₂[C(5)] e R₅[C(8)] de (XVI). Por outro lado, a carga positiva dos átomos C(7), C(8) e H[C(7)] diminuem. A ligação do grupo hidroxila no C(7), (XVII), faz com que se tornem mais positivas as cargas dos átomos C(5), C(8), C(9), C(10), H[C(4)] e R₅[C(8)] e menos positivas as dos C(2), C(3) e R₃[C(6)]. Para esse cátion, destaca-se ainda a diminuição da carga negativa de O(1). Finalmente, em (XVIII), as cargas positivas dos átomos

C(2), C(5), C(6), C(9), C(10), H[C(2)] e H[C(4)] aumentaram, enquanto que as dos átomos C(7) e R₄[C(7)], diminuíram.

(5) *Desestabilização energética ($\Delta E(\Omega)$)*. Os átomos de carbono ligados ao grupo hidroxila apresentam grande desestabilização energética: 940 kJ/mol em C(3), 935 kJ/mol em C(5), 937 kJ/mol em C(6), 960 kJ/mol em C(7) e 910 kJ/mol em C(8). Dentre os átomos que constituem os anéis A e C do benzopirílio, O(1), C(3), C(6), C(8), C(9) e C(10), são desestabilizados após a substituição de um hidrogênio por uma hidroxila. Para O(1), as desestabilizações foram de 41, 60, 52, 48 e 10 kJ/mol nos cátions (XIV)-(XVIII), respectivamente. Para C(3), as desestabilizações energéticas encontram-se em torno de 43 e 56 kJ/mol em (XV) e (XVI) e de 14 kJ/mol em (XVII) e (XVIII). Desestabilizações de 78, 10 e 56 kJ/mol ocorrem para C(6) nos cátions (XIV), (XV) e (XVIII). Esse átomo é pouco desestabilizado (4 kJ/mol) em (XVII). Para (XIV) e (XV) a desestabilização energética do C(8) foi maior do que em (XVI) e (XVII), sendo de 30 e 34 kJ/mol nos dois primeiros e próxima de 7 kJ/mol nos dois últimos. Na série (XIV)-(XVIII) o C(9) foi desestabilizado em 37, 51, 42, 39 e 34 kJ/mol e o C(10) em 53, 9, 47, 49 e 51 kJ/mol. Algumas desestabilizações energéticas para átomos de hidrogênio apresentaram valores significativos. Assim, H[C(2)] foi desestabilizado em 25 e 15 kJ/mol nos cátions (XIV) e (XVIII); R₁[C(3)] em 12 e 6 kJ/mol nos cátions (XV) e (XVIII); H[C(4)] em 30, 14, 14 e 11 kJ/mol em (XV)-(XVIII), R₂[C(5)] em 35, 5 e 5 kJ/mol nos cátions (XVI)-(XVIII); R₃[C(6)] em 7 kJ/mol no cátion (XVIII); R₄[C(7)] em 19 kJ/mol no cátion (XV) e R₅[C(8)] em 10, 11 e 33 kJ/mol nos cátions (XIV), (XVI) e (XVII).

Alguns átomos foram estabilizados energeticamente após a adição do grupo hidroxila ao benzopirílio. Em cada um dos cátions substituídos, um átomo carbono foi estabilizado. Desta forma, C(4) apresenta estabilização de 16 kJ/mol em (XIV), enquanto que C(2) é estabilizado em 19 e 11 kJ/mol em (XV) e (XVII), respectivamente, e C(7) em 8 e 18 kJ/mol nos cátions (XVI) e (XVIII). As maiores estabilizações para átomos de hidrogênio situam-se entre 5-6 kJ/mol e ocorreram para R₃[C(6)] em (XV) e R₄[C(7)] em (XVI) e (XVIII).

(6) *Polarização dipolar ($M(\Omega)$)*. Essa propriedade fornece uma medida do tamanho e da direção da polarização dipolar da densidade eletrônica do átomo.²¹⁵ A perda de densidade não ligada do átomo tem como consequência o decréscimo em sua polarização dipolar (magnitude do primeiro momento).^{104,105} Dessa forma, um aumento

ou diminuição da ressonância deve causar alterações na densidade eletrônica não ligada dos átomos. Nos átomos de carbono ligados ao grupo hidroxila, é possível observar um grande aumento da polarização dipolar ($M(\Omega)$). Para (XIV), a presença do grupo hidroxila no C(3) provoca aumento da $M(\Omega)$ dos átomos C(3), C(4) e C(8) e diminuição dessa propriedade para o átomo C(2). A $M(\Omega)$ aumenta para os átomos C(2), C(4), C(5), C(6) e C(8) e diminui para C(7), C(10) e $R_4[C(7)]$, quando o grupo hidroxila se encontra ligado ao C(5) ((XV)). Em (XVI), $M(\Omega)$ aumenta para C(5) e C(6) e diminui para C(8), C(9) e C(10). Em (XVII), observa-se um aumento na densidade eletrônica não ligada dos átomos C(6), C(7) e $H[C(4)]$. Efeito oposto ocorre para $M(\Omega)$ dos átomos C(5) e C(10). O grupo hidroxila ligado ao C(8), (XVIII), provoca aumento da $M(\Omega)$ dos átomos O(1), C(5), C(7), C(8) e C(10) e diminuição dessa propriedade atômica para os átomos C(3) e C(9).

(7) *Volume atômico ($v(\Omega)$)*. Modificações no volume atômico podem representar ganho ou perda de densidade eletrônica. Os átomos de carbono ligados ao grupo hidroxila apresentaram queda acentuada de seus volumes atômicos (aproximadamente 24 u.a.), denotando perda de densidade eletrônica. As alterações nos $v(\Omega)$ dos demais átomos foram discretas, raramente ultrapassando 1 u.a..

(8) *Índice de deslocalização (DI)*. O anel A dos cátions (XIII)-(XVIII) apresentou índice PDI inferior ao do benzeno (PDI = 0,103 elétrons, Tabela 43) e naftaleno (Tabela 69). Analogamente, o anel C do benzopirílio e de seus derivados hidroxilados também demonstra ser menos aromático do que o pirílio (PDI = 0,079 elétrons, Tabela 43).

Tabela 69. Índices de deslocalização para (PDI, elétrons) dos anéis A e C para os cátions (XIII)-(XVIII).

Composto	PDI	
	Anel A	Anel C
Naftaleno	0.075	
(XIII)	0,070	0,057
(XIV)	0,069	0,057
(XV)	0,062	0,058
(XVI)	0,063	0,056
(XVII)	0,056	0,055
(XVIII)	0,064	0,058

Os índices PDI sugerem um decréscimo muito pequeno da aromaticidade do anel A do benzopirílio ((XIII)) após a substituição de um hidrogênio por um grupo

hidroxila. Esse efeito é mais pronunciado no cátion (XVII), no qual a hidroxila se encontra ligada no C(7) e praticamente inexistente no cátion (XIV), hidroxilado no C(3). Para o anel C as variações são ainda mais discretas, ou seja, a aromaticidade desse anel não é influenciada pela hidroxilação do benzopirílio nos carbonos C(3), C(5), C(6), C(7) e C(8). A substituição por grupos doadores de elétrons, como a hidroxila, deveria ativar o anel e aumentar sua aromaticidade. Isso não ocorre para os índices PDI dos cátions (XIII)-(XVIII). Resultados semelhantes foram obtidos no estudo da aromaticidade de derivados do carbazol.¹²⁴

Comparando os índices de aromaticidade para o anel A dos cátions (XIII)-(XVIII), NICS (1), HOMA e PDI, verifica-se que esses métodos não se correlacionam quanto à ordem de aromaticidade para anel em questão (a ausência de correlação entre NICS, HOMA e PDI também foi abordada no estudo da aromaticidade de derivados do carbazol¹²⁴):

- NICS (1): (XVIII) > (XIII) > (XVI) > (XIV) > (XVII) > (XV)
- HOMA: (XVIII) > (XVI) > (XIII) > (XIV) > (XV) > (XVII)
- PDI: (XIII) > (XIV) > (XVIII) > (XVI) > (XV) > (XVII)

Entretanto, os três métodos concordam quanto ao fato de que o decréscimo da aromaticidade desse anel é maior quando o grupo hidroxila está ligado aos carbonos C(5) e C(7), cátions (XV) e (XVII), respectivamente. Utilizando a mesma comparação para o anel C dos cátions (XIII)-(XVIII), obtêm-se as seqüências:

- NICS (1): (XIV) > (XIII) > (XVIII) > (XVI) > (XV) > (XVII)
- HOMA: (XIV) > (XVIII) > (XVI) > (XIII) > (XV) > (XVII)
- PDI: (XV) = (XVIII) > (XIII) = (XIV) > (XVI) > (XVII)

Novamente os três índices indicam a menor aromaticidade do anel para o cátion hidroxilado no C(7), (XVII). Os índices NICS (1) e HOMA, diferentemente do PDI, também denotam concordância com a ordem estabelecida para a aromaticidade do anel C dos cátions (XV) e (XIV).

H – Espectros eletrônicos

Analogamente ao realizado no estudo do cátion pirílio, os espectros eletrônicos dos cátions (XIII)-(XVIII) foram obtidos com o uso do método ZINDO,²²²⁻²²⁴ efetuando-se excitações simples para os 50 primeiros estados excitados (singlet). As

ilustrações dos orbitais moleculares (Figuras 16-18) foram feitas com o uso do programa gOpenMol 3.00.^{222,223} Os espectros teóricos (Figura 19) foram obtidos pela convolução de Gaussianas com FWHM (Full-Width Half-Maximum - largura a meia altura) de 11 nm e a altura dos picos proporcional à força do oscilador no programa Synspec.²²⁴

Para o cátion benzopirílio ((XIII), Tabela 70, Figuras 16 e 19), observam-se três bandas de absorção mais intensas: a principal com $\lambda=189$ nm e outras duas com comprimentos de onda próximos a 199 nm e 122 nm. A banda principal corresponde à excitação de um elétron do estado fundamental para o estado 10, enquanto que as outras duas referem-se a excitações para os estados 7 e 44. Para a banda principal, as transições HOMO $\rightarrow$ LUMO+2 e HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO são as de maiores contribuições. Já para as outras duas, as maiores contribuições pertencem às transições HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2 ($\lambda=199$ nm) e HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+4 ($\lambda=122$ nm). A força do oscilador da excitação de um elétron do HOMO para o LUMO (estado 1) é bastante inferior a da banda principal. Uma quarta banda ($\lambda=326$ nm), de intensidade menor que as anteriores, é notada para a excitação de um elétron do estado fundamental para o estado 2, com maior contribuição da transição HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO. Por fim, a excitação de um elétron para o estado 3 dá origem a uma banda em $\lambda=248$ nm (maior contribuição da transição HOMO $\rightarrow$ LUMO+1).

Figura 16. Orbitais moleculares envolvidos nas principais transições eletrônicas no cátion benzopirílio, (XIII).

HOMO-2

HOMO-3

HOMO-6

LUMO

LUMO+1

LUMO+2

LUMO+3

LUMO+4

Figura 16. Continuação.

Figura 16. Continuação.

Tabela 70. Principais transições eletrônicas para (XIII): f é a força do oscilador; λ (em nm) é o comprimento de onda e ΔE (em eV) é a energia da transição eletrônica.

Composto	Transições	Coefficientes	f	λ	ΔE	Estado
(XIII)	HOMO→LUMO	0,68623	0,1145	356,16	3,4811	1
	HOMO-1→LUMO+2	0,53564	0,6547	198,65	6,2413	7
	HOMO→LUMO+1	0,37727				
	HOMO→LUMO+3	0,17022				
	HOMO-3→LUMO+4	-0,13157	1,0748	189,44	6,5449	10
	HOMO-2→LUMO	0,41120				
	HOMO-1→LUMO+1	-0,29364				
	HOMO→LUMO+2	0,43718				
	HOMO-6→LUMO+2	0,17879	0,4775	122,01	10,1621	44
	HOMO-3→LUMO+4	0,60002				
	HOMO-3→LUMO+5	0,19607				
	HOMO-3→LUMO+8	-0,12176				

A hidroxilação de (XIII) provoca alterações no espectro eletrônico do benzopirílio que variam de acordo com a posição na qual a hidroxila está ligada (Figura 19). Para exemplificar tais modificações, as Tabelas 71 e 72 apresentam as principais transições eletrônicas para os cátions (XIV) e (XVII), os quais são os cátions substituídos menos e mais estáveis, respectivamente.

Tabela 71. Principais transições eletrônicas para (XIV): f é a força do oscilador; λ (em nm) é o comprimento de onda e ΔE (em eV) é a energia da transição eletrônica.

Composto	Transições	Coefficientes	f	λ	ΔE	Estado
(XIV)	HOMO-1→LUMO	-0,19816	0,2506	373,39	3,3205	1
	HOMO→LUMO	0,65891				
	HOMO-2→LUMO	-0,29262	0,3512	221,04	5,6090	6
	HOMO-1→LUMO+1	0,34098				
	HOMO→LUMO+1	0,41293				
	HOMO→LUMO+2	-0,30369				
	HOMO-2→LUMO+1	-0,17306	0,7403	203,08	6,1050	8
	HOMO-1→LUMO+1	0,38890				
	HOMO-1→LUMO+2	0,41268				
	HOMO→LUMO	-0,10015				
	HOMO→LUMO+1	-0,14143				
	HOMO→LUMO+2	0,24507				
	HOMO→LUMO+3	0,18796				
	HOMO-2→LUMO	-0,13169	0,6210	198,57	6,2438	9
	HOMO-2→LUMO+1	0,10030				
	HOMO-1→LUMO+1	0,19129				
	HOMO-1→LUMO+2	-0,33588				
	HOMO→LUMO+1	0,10851				
	HOMO→LUMO+2	0,50398				
	HOMO→LUMO+3	-0,18309				
	HOMO-8→LUMO	-0,14045	0,3573	122,59	10,1134	46
	HOMO-8→LUMO+1	-0,20006				
	HOMO-5→LUMO+2	-0,18252				
	HOMO-3→LUMO+4	0,46728				
	HOMO-3→LUMO+7	0,12120				
	HOMO-2→LUMO+6	0,30644				

Em (XIV) (Tabela 71, Figura 17), com hidroxila ligada ao C(3), as maiores forças do oscilador são decorrentes das excitações de um elétron do estado fundamental para os estados 8 e 9, correspondendo a comprimentos de onda em 203 nm e 199 nm. Para o primeiro, a transição de maior contribuição é HOMO-1→LUMO+2, enquanto que para o segundo HOMO→LUMO+2. Bandas de menor intensidade são observadas em 221 nm (transição eletrônica de maior contribuição HOMO→LUMO+1) e 123 nm (transição eletrônica de maior contribuição HOMO-3→LUMO+4) e correspondem a

excitações eletrônicas de um elétron do estado fundamental para os estados 6 e 46, respectivamente.

Figura 17. Orbitais moleculares envolvidos nas principais transições eletrônicas no cátion hidroxilado (XIV).

Figura 17. Continuação.

O espectro de absorção do cátion (XV), com hidroxila ligada ao C(5), apresenta a banda principal (com maior força do oscilador) em $\lambda=191$ nm com contribuição mais significativa da transição HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO. Essa banda é oriunda da excitação de um elétron do estado fundamental para o estado 10. Observam-se ainda, bandas de absorção mais fracas nos comprimentos de onda 263, 203 e 121 nm, as quais correspondem a excitações eletrônicas simples do estado fundamental para os estados 3, 8 e 50,

respectivamente. As transições de maior contribuição para essas bandas são HOMO→LUMO+1, HOMO-1→LUMO+2 e HOMO-5→LUMO+4.

A ligação da hidroxila ao C(6) no cátion (XVI) provoca alterações no perfil do espectro de absorção. As duas bandas mais intensas ($\lambda=203$ nm e $\lambda=123$ nm) são decorrentes das excitações de um elétron do estado fundamental para os estados 8 e 46, com respectivas contribuições das transições HOMO-1→LUMO+1 e HOMO-3→LUMO+4. Entretanto, outras bandas de intensidade pouco inferiores ocorrem nos comprimentos de onda 231, 196, 262, 179 e 333 nm. Tais bandas são oriundas das excitações de um elétron do estado fundamental para os estados 4, 9, 3, 14 e 2 e possuem principais contribuições das transições HOMO→LUMO+2, HOMO-1→LUMO+2, HOMO→LUMO+1, HOMO-4→LUMO e HOMO-1→LUMO, respectivamente.

Tabela 72. Principais transições eletrônicas para (XVII): f é a força do oscilador; λ (em nm) é o comprimento de onda e ΔE (em eV) é a energia da transição eletrônica.

Composto	Transições	Coefficientes	f	λ	ΔE	Estado
(XVII)	HOMO-1→LUMO	-0,18066	0,4242	366,45	3,3834	1
	HOMO-1→LUMO+1	-0,10668				
	HOMO→LUMO	0,66307				
	HOMO-2→LUMO	0,30864	0,7474	205,09	6,0453	7
	HOMO-1→LUMO+1	0,47407				
	HOMO-1→LUMO+2	-0,13435				
	HOMO→LUMO+2	-0,34792				
	HOMO→LUMO+3	-0,11709				
	HOMO-2→LUMO	0,19935	0,8466	191,29	6,4815	9
	HOMO-1→LUMO+2	0,59164				
	HOMO-1→LUMO+3	-0,15617				
	HOMO→LUMO+1	0,16408				
	HOMO→LUMO+2	-0,13427				
	HOMO-5→LUMO+4	-0,24792	0,4192	121,13	10,2356	47
	HOMO-4→LUMO+2	-0,18383				
	HOMO-3→LUMO+4	0,55921				
	HOMO-3→LUMO+7	0,10724				
	HOMO-3→LUMO+8	-0,13530				

Quatro bandas, duas mais intensas e duas mais fracas compõem o perfil do espectro eletrônico do cátion (XVII) (Tabela 72, Figura 18), no qual a hidroxila se encontra ligada ao C(7). As duas de maior intensidade são, em ordem decrescente, correspondentes às excitações simples do estado fundamental para os estados 9 (maior contribuição da transição HOMO-1→LUMO+2) e 7 (maior contribuição da transição HOMO-1→LUMO+1). As outras duas apresentam intensidades semelhantes e ocorrem nos comprimentos de onda $\lambda=366$ nm (maior contribuição da transição HOMO→LUMO) e $\lambda=121$ nm (maior contribuição da transição HOMO-3→LUMO+4).

Figura 18. Orbitais moleculares envolvidos nas principais transições eletrônicas no cátion hidroxilado (XVII).

Figura 18. Continuação.

Para o cátion (XVIII), com hidroxila ligada ao C(8), destaca-se a banda em $\lambda=198$ nm (maior contribuição da transição HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1) decorrente da excitação de um elétron do estado fundamental para o estado 9. A segunda banda de maior intensidade ($\lambda=269$ nm com principal contribuição da transição HOMO $\rightarrow$ LUMO+1) origina-se da excitação eletrônica simples do estado fundamental para o estado 3. Com menores intensidades, notam-se bandas em 204, 124 e 187 nm. A primeira decorre da excitação de um elétron para o estado 8 (maior contribuição da transição HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2), enquanto que a segunda e a terceira originam-se de excitações para os estados 46 (maior contribuição da transição HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+4) e 12 (maior contribuição da transição HOMO $\rightarrow$ LUMO+3), respectivamente.

Figura 19. Espectro eletrônico para o cátion benzopirílio, (XIII), e derivados hidroxilados, (XIV)-(XVIII).

3.1.5 – Hidroxilação do cátion flavílio

A – Geometrias

Assim como observado para o benzopirílio, a substituição de um átomo de hidrogênio por um grupo hidroxila no cátion flavílio, (XIX), provoca um aumento nos comprimentos das ligações C-C adjacentes ao carbono ligado ao grupo hidroxila, alterando os comprimentos de outras ligações que constituem os anéis do cátion (Figura 20).

Após a hidroxilação, o comprimento de ligação O(1)-C(2) apresenta aumento de 0,008 Å em (XXII) e de 0,003 Å em (XXIV). Diminuições de 0,006 Å e de 0,003 Å ocorrem para o comprimento de ligação O(1)-C(9) nos cátions (XX) e (XXII), respectivamente. O comprimento de ligação C(2)-C(3) aumenta 0,022 Å e 0,005 Å nos cátions (XX) e (XXIV), e diminui 0,003 Å e 0,009 Å nos cátions (XXI) e (XXII). A ligação C(3)-C(4) apresenta aumento de 0,004 Å em (XX), 0,003 Å em (XXI) e de 0,008 Å em (XXII). Entretanto, esse comprimento de ligação diminui 0,003 Å em (XXIV). O comprimento de ligação C(4)-C(10) denota variações opostas às de C(3)-C(4), com diminuições de 0,004 Å, 0,007 Å e 0,011 Å nos cátions (XX)-(XXII) e aumento de 0,003 Å no cátion (XXIV). As ligações C(5)-C(6) e C(5)-C(10) não se alteram em (XXIII). Porém, esta última aumenta 0,014 Å em (XXI) e 0,006 Å em (XXII). No cátion (XXII), o comprimento de ligação C(5)-C(6) é encurtado em 0,010 Å. Por outro lado, esse comprimento de ligação torna-se 0,009 Å maior em (XXI).

Figura 20. Geometrias de equilíbrio do cátion flavílio e derivados hidroxilados (distâncias dadas em Å e ângulos em graus).

As variações do comprimento de ligação C(6)-C(7) são contrárias às observadas em C(5)-C(6). Desta forma, nota-se um alongamento (0,010 Å) dessa ligação em (XXII) e um encurtamento (0,013 Å) em (XXI). A ligação C(7)-C(8) torna-se 0,007 e 0,009 Å mais longa nos cátions (XXI) e (XXII), respectivamente. Diminuições de 0,009 Å e 0,005 Å ocorrem no comprimento da ligação C(8)-C(9) de (XXI) e (XXII). A ligação comum aos anéis A e C do cátion flavílio, C(9)-C(10), diminui 0,003 Å em (XX) e aumenta 0,010 Å em (XXI) e 0,004 Å em (XXII).

A hidroxila ligada ao C(5'), cátion (XXV), não provoca modificações nos comprimentos de ligação que constituem os anéis A e C do flavílio, (XIX). O mesmo ocorre para os comprimentos de ligação que constituem o anel A do flavílio, quando a hidroxila está ligada ao C(3'), cátion (XXIII). Para esse cátion, ressalta-se ainda que as variações nos comprimentos de ligação que formam o anel C foram bastante pequenas (0,001 Å). Analogamente, não são observadas variações nos comprimentos de ligação que constituem o anel B do flavílio quando o grupo hidroxila está ligado ao C(5), cátion (XXI).

O comprimento da ligação que une o anel B aos anéis A e C, C(2)-C(1'), diminui 0,012 Å em (XXIV). Para o anel B do cátion flavílio, C(1')-C(2') diminui 0,006 Å em (XXIII) e 0,004 Å em (XXV). Por outro lado, esse comprimento de ligação aumenta 0,006 Å em (XX) e (XXIV). Variações opostas são observadas para C(2')-C(3'). Desta forma, aumentos de 0,005 Å e 0,003 Å ocorrem nos cátions (XXIII) e (XXV), enquanto diminuições de 0,003 Å e de 0,010 Å são observadas em (XX) e em (XXIV), respectivamente. Enquanto C(3')-C(4') aumenta 0,004 Å em (XXIII) e 0,009 Å em (XXIV), essa ligação torna-se 0,008 Å mais curta no cátion (XXV). Um decréscimo de 0,003 Å é apresentado para o comprimento de ligação C(4')-C(5') nos cátions (XX) e (XXIII). O contrário ocorre nos cátions (XXIV) e (XXV), com aumento de 0,009 Å para o primeiro e de 0,006 Å para o segundo. O comprimento da ligação C(5')-C(6') diminui 0,007 Å em (XXIV) e aumenta 0,004 Å em (XXV). Finalizando as variações dos comprimentos de ligação do anel B do flavílio, observa-se que a ligação C(1')-C(6') torna-se 0,004 Å e 0,003 Å mais longa nos cátions (XX) e (XXIV) do que em (XIX). As alterações nos comprimentos das ligações C-H foram bastante pequenas, destacando-se o encurtamento de 0,005 Å na ligação C(6')-H[C(6')] no cátion (XX).

A hidroxilação do cátion flavílio provocou pequenas modificações (na maioria das vezes inferior a 1°) nos ângulos de ligação internos dos anéis A, B e C de (XIX).

Assim, relata-se apenas o aumento de $2,1^\circ$ no ângulo de ligação C(9)-O(1)-C(2) e a diminuição de $1,9^\circ$ no ângulo de ligação O(1)-C(2)-C(3) quando o cátion flavílio é hidroxilado no C(3), cátion (XX). Esse cátion também apresentou a maior variação no ângulo de ligação que envolve átomos dos anéis C e B, com aumento de $2,7^\circ$ no ângulo C(3)-C(2)-C(1'). Isso pode ser atribuído às distorções decorrentes na formação da ligação de hidrogênio entre o oxigênio da hidroxila ligada ao C(3) e o H[C(6')] (Figura 20).

B – Cargas atômicas

As cargas atômicas obtidas pelos métodos NPA, GAPT e MK para os cátions (XIII)–(XVIII) estão apresentadas na Tabela 73. Os átomos de carbono ligados à hidroxila, ou seja, C(3) em (XX), C(5) em (XXI), C(7) em (XXII), C(3') em (XXIII), C(4') em (XXIV) e C(5') em (XXV), tornam-se ou demonstram aumento da carga positiva. Entretanto, nos demais cátions, as cargas dos átomos C(3), C(5), C(3') e C(5') são sempre negativas.

Assim como no benzopirílio, os carbonos C(2) e C(9) apresentam cargas positivas. Por outro lado, nos cátions (XIX)–(XXV), C(6) e C(8) apresentam cargas negativas. À exceção das cargas MK no cátion (XX), as cargas dos átomos C(10) e C(1') também são negativas. Já as cargas dos átomos C(2') e C(4') revelam maior divergência, sendo negativas para os métodos NPA e MK e positivas para o GAPT (com exceção das cargas GAPT no cátion (XXIII), as quais são pouco negativas). Resultado análogo é observado para as cargas do C(6'), ou seja, cargas NPA e MK negativas e cargas GAPT positivas. Para os demais átomos de carbono do flavílio, as diferenças entre as cargas NPA, MK e GAPT são mais acentuadas. Para as cargas NPA e GAPT as maiores cargas positivas, considerando os átomos de carbono, são sempre atribuídas ao C(2). O mesmo não ocorre com as cargas MK.

De um modo geral, a hidroxilação nos carbonos C(3), C(5) e C(7), cátions (XX), (XXI) e (XXII), respectivamente, causam modificações semelhantes às observadas para os cátions benzopirílio hidroxilados nas mesmas posições, (XIV), (XV) e (XVII).

Tabela 73. Cargas NPA, MK e GAPT para o cátion flavílio ((XIX)) e derivados hidroxilados ((XX)-(XXV)).

Composto	Cargas	O(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	C(1')	C(2')	C(3')	C(4')	C(5')	C(6')	H[OH]
(XIX)	NPA	-0,418	0,479	-0,304	-0,058	-0,176	-0,219	-0,170	-0,249	0,357	-0,139	-0,144	-0,161	-0,235	-0,161	-0,234	-0,173	
	MK	-0,354	0,570	-0,373	0,042	-0,132	-0,126	0,041	-0,408	0,565	-0,070	-0,167	-0,025	-0,138	-0,018	-0,107	-0,098	
	GAPT	-0,447	1,157	-0,633	0,679	0,175	-0,063	0,011	-0,133	0,215	-0,292	-0,594	0,133	-0,209	0,125	-0,156	0,177	
(XX)	NPA	-0,413	0,445	0,261	-0,153	-0,191	-0,214	-0,181	-0,247	0,352	-0,120	-0,145	-0,163	-0,240	-0,157	-0,240	-0,168	0,538
	MK	-0,270	0,313	0,312	-0,315	-0,162	-0,135	0,0	-0,307	0,389	0,108	0,009	-0,114	-0,132	-0,005	-0,143	-0,126	0,479
	GAPT	-0,322	1,057	-0,040	0,466	0,156	-0,026	-0,054	-0,090	0,092	-0,181	-0,594	0,132	-0,229	0,139	-0,174	0,209	0,319
(XXI)	NPA	-0,421	0,481	-0,308	-0,074	0,379	-0,273	-0,153	-0,280	0,368	-0,190	-0,144	-0,161	-0,235	-0,161	-0,234	-0,174	0,522
	MK	-0,311	0,412	-0,336	0,109	0,419	-0,309	0,083	-0,515	0,625	-0,284	-0,017	-0,038	-0,113	-0,025	-0,071	-0,136	0,424
	GAPT	-0,502	1,198	-0,706	0,725	0,916	-0,207	0,209	-0,314	0,298	-0,445	-0,596	0,134	-0,205	0,125	-0,160	0,177	0,319
(XXII)	NPA	-0,428	0,467	-0,312	-0,063	-0,165	-0,251	0,387	-0,336	0,379	-0,152	-0,141	-0,167	-0,235	-0,168	-0,233	-0,177	0,531
	MK	-0,291	0,526	-0,415	0,057	-0,131	-0,268	0,616	-0,660	0,573	-0,098	-0,134	-0,069	-0,117	-0,048	-0,105	-0,095	0,469
	GAPT	-0,422	1,071	-0,688	0,798	0,320	-0,176	0,885	-0,417	0,381	-0,462	-0,554	0,117	-0,204	0,109	-0,140	0,159	0,330
(XXIII)	NPA	-0,416	0,481	-0,303	-0,059	-0,177	-0,219	-0,170	-0,248	0,358	-0,138	-0,126	-0,215	0,320	-0,238	-0,218	-0,202	0,526
	MK	-0,330	0,486	-0,370	0,092	-0,168	-0,153	0,039	-0,405	0,543	-0,059	-0,039	-0,164	0,403	-0,233	-0,021	-0,207	0,453
	GAPT	-0,429	1,137	-0,624	0,671	0,177	-0,061	0,008	-0,133	0,207	-0,288	-0,484	-0,032	0,436	-0,004	-0,032	0,039	0,334
(XXIV)	NPA	-0,427	0,468	-0,304	-0,068	-0,178	-0,222	-0,175	-0,250	0,353	-0,141	-0,164	-0,147	-0,274	0,389	-0,306	-0,154	0,530
	MK	-0,309	0,397	-0,304	0,001	-0,164	-0,150	0,063	-0,429	0,541	-0,008	-0,050	-0,045	-0,249	0,517	-0,305	-0,100	0,449
	GAPT	-0,497	1,282	-0,656	0,697	0,200	-0,069	-0,017	-0,122	0,213	-0,311	-0,810	0,303	-0,404	1,103	-0,379	0,388	0,374
(XXV)	NPA	-0,417	0,478	-0,305	-0,058	-0,176	-0,219	-0,169	-0,249	0,358	-0,139	-0,126	-0,183	-0,223	-0,199	0,320	-0,259	0,521
	MK	-0,380	0,661	-0,395	-0,003	-0,138	-0,138	0,028	-0,359	0,512	-0,017	-0,183	-0,043	-0,157	-0,150	0,479	-0,330	0,455
	GAPT	-0,459	1,168	-0,638	0,688	0,180	-0,064	0,008	-0,135	0,223	-0,301	-0,531	0,045	-0,106	0,020	0,513	0,013	0,316

Tabela 73. Continuação.

Composto	Cargas	R ₁ [C(3)]	H[C(4)]	R ₂ [C(5)]	H[C(6)]	R ₃ [C(7)]	H[C(8)]	H[C(2´)]	R ₄ [C(3´)]	R ₅ [C(4´)]	R ₆ [C(5´)]	H[C(6´)]
(XIX)	NPA	0,283	0,280	0,272	0,278	0,278	0,280	0,266	0,272	0,271	0,272	0,252
	MK	0,210	0,168	0,163	0,161	0,145	0,226	0,131	0,156	0,144	0,152	0,141
	GAPT	0,098	0,089	0,072	0,080	0,079	0,093	0,078	0,063	0,074	0,064	0,066
(XX)	NPA	-0,689	0,269	0,269	0,277	0,277	0,279	0,264	0,271	0,270	0,271	0,280
	MK	-0,599	0,212	0,169	0,166	0,150	0,203	0,150	0,156	0,142	0,157	0,193
	GAPT	-0,632	0,080	0,069	0,077	0,078	0,091	0,075	0,060	0,072	0,060	0,109
(XXI)	NPA	0,283	0,261	-0,664	0,287	0,279	0,280	0,266	0,272	0,271	0,272	0,251
	MK	0,195	0,135	-0,521	0,217	0,153	0,253	0,106	0,143	0,132	0,134	0,136
	GAPT	0,100	0,069	-0,759	0,099	0,084	0,098	0,078	0,061	0,074	0,063	0,066
(XXII)	NPA	0,282	0,279	0,275	0,288	-0,657	0,272	0,263	0,270	0,270	0,271	0,251
	MK	0,223	0,167	0,178	0,218	-0,579	0,255	0,135	0,153	0,150	0,152	0,138
	GAPT	0,098	0,090	0,077	0,103	-0,891	0,084	0,074	0,060	0,071	0,061	0,065
(XXIII)	NPA	0,283	0,280	0,271	0,278	0,278	0,281	0,274	-0,690	0,262	0,273	0,253
	MK	0,212	0,144	0,185	0,177	0,154	0,233	0,168	-0,591	0,161	0,143	0,145
	GAPT	0,100	0,088	0,072	0,079	0,079	0,094	0,094	-0,727	0,065	0,063	0,070
(XXIV)	NPA	0,278	0,278	0,270	0,276	0,276	0,278	0,270	0,282	-0,658	0,264	0,255
	MK	0,181	0,163	0,172	0,165	0,138	0,231	0,127	0,195	-0,560	0,170	0,164
	GAPT	0,089	0,085	0,069	0,076	0,075	0,091	0,081	0,085	-1,070	0,055	0,070
(XXV)	NPA	0,280	0,280	0,272	0,278	0,278	0,280	0,266	0,273	0,280	-0,686	0,242
	MK	0,223	0,178	0,164	0,167	0,147	0,219	0,140	0,171	0,194	-0,600	0,155
	GAPT	0,093	0,088	0,073	0,079	0,079	0,095	0,081	0,065	0,099	-0,748	0,057

C – Análise energética

As energias dos compostos foram comparadas a fim de se obter informações sobre a estabilidade dos cátions substituídos com grupos hidroxila em diferentes posições (Tabela 74).

Tabela 74. Energias relativas corrigidas pela ZPE, $\Delta(E+ZPE)$, (kcal/mol).

$\Delta(E+ZPE)$ relativas a (XXIV)				
(XX)	(XXI)	(XXII)	(XXIII)	(XXV)
8,73	6,73	0,83	3,58	5,05

O cátion (XXIV), hidroxilado no C(4'), apresenta a maior estabilidade. Entretanto, as energias relativas demonstram que o cátion (XXII), com o grupo hidroxila ligado ao C(7), tem estabilidade próxima a de (XXIV), sendo apenas 0,83 kcal/mol menos estável. A ordem decrescente de estabilidade para os cátions (XX)-(XXV) é dada por: (XXIV) > (XXII) > (XXIII) > (XXV) > (XXI) > (XX). Desta forma, os cátions (XXIII) e (XXV), com a hidroxila ligada aos carbonos C(3') e C(5'), respectivamente, são 3,58 e 5,05 kcal/mol menos estáveis do que (XXIV). Os cátions de menor estabilidade são os substituídos no C(5) ((XXI)) e, principalmente, no C(3) ((XX)). Estes cátions são, nesta ordem, 6,73 kcal/mol e 8,73 kcal/mol menos estáveis do que (XXIV).

D – Harmonic Oscillator Stabilization Energy (HOSE)

Com base nos comprimentos de ligação, as contribuições das estruturas de ressonância (C_i , (%)) do flavílio foram estimadas com o uso do método HOSE (Figura 21, Tabela 75). As estruturas de ressonância que mais contribuem para a estabilidade do cátion flavílio ((XIX)) são as estruturas equivalentes (22) e (23), com a carga positiva localizada no C(2), seguidas das estruturas de ressonância com dupla ligação entre os anéis C e B, na ordem (37) > (36) $\approx$ (38), as quais apresentam carga positiva nos carbonos C(4'), C(2') e C(6'), respectivamente. Posteriormente, encontram-se as estruturas de ressonância (28) e (29), com carga positiva no C(4). Para as contribuições das demais estruturas ressonância têm-se, em ordem decrescente: (18) $\approx$ (19) $\approx$ (34) $\approx$ (35) > (24) $\approx$ (25) > (32) $\approx$ (33) > (20) $\approx$ (21) $\approx$ (26) $\approx$ (27) $\approx$ (30) $\approx$ (31) > (16) $\approx$ (17).

Figura 21. Estruturas de ressonância do cátion flavílio.

Tabela 75. Contribuições das estruturas canônicas para (XIX)-(XXV) calculadas pelo método HOSE (kJ/mol).

a) Estruturas de ressonância (16)-(25).

Composto	HOSE (kJ/mol)									
	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)	(25)
(XIX)	207,61	207,03	159,91	159,33	182,30	181,72	139,44	138,86	161,83	161,25
(XX)	209,82	202,77	159,84	152,80	188,49	181,45	138,34	131,30	167,00	159,96
(XXI)	210,71	210,13	172,82	172,24	174,29	173,71	153,38	152,80	154,84	154,27
(XXII)	190,40	190,40	171,12	171,12	197,78	197,78	142,72	142,72	169,37	169,37
(XXIII)	205,37	205,89	159,13	159,65	181,52	182,04	139,69	140,20	162,08	162,60
(XXIV)	217,43	213,40	163,99	159,96	184,06	180,03	140,48	136,45	160,54	156,51
(XXV)	201,81	211,42	154,61	164,23	177,00	186,62	134,14	143,76	156,53	166,15
Contribuição das estruturas de ressonância (Ci, (%))										
(XIX)	3,46	3,47	4,50	4,51	3,94	3,96	5,16	5,18	4,44	4,46
(XX)	3,44	3,56	4,52	4,73	3,83	3,98	5,22	5,50	4,32	4,51
(XXI)	3,44	3,45	4,19	4,20	4,16	4,17	4,72	4,74	4,68	4,69
(XXII)	3,71	3,71	4,13	4,13	3,58	3,58	4,96	4,96	4,18	4,18
(XXIII)	3,51	3,50	4,53	4,51	3,97	3,96	5,16	5,14	4,44	4,43
(XXIV)	3,31	3,37	4,39	4,50	3,91	4,00	5,12	5,27	4,48	4,60
(XXV)	3,56	3,39	4,64	4,37	4,06	3,85	5,35	4,99	4,59	4,32

b) Estruturas de ressonância (26)-(35).

Composto	HOSE (kJ/mol)									
	(26)	(27)	(28)	(29)	(30)	(31)	(32)	(33)	(34)	(35)
(XIX)	180,57	179,99	158,18	157,60	181,60	181,02	163,31	162,73	160,25	159,67
(XX)	194,27	187,23	165,62	158,58	192,71	185,67	172,72	165,68	167,21	160,17
(XXI)	169,96	169,38	168,50	167,92	160,44	159,86	155,06	154,49	161,84	161,26
(XXII)	177,87	177,87	151,21	151,21	170,02	170,02	139,93	139,93	145,37	145,37
(XXIII)	179,62	180,13	157,22	157,74	180,13	180,65	161,84	162,36	158,78	159,30
(XXIV)	183,98	179,95	163,92	159,89	187,57	183,54	171,00	166,97	168,56	164,53
(XXV)	175,28	184,90	152,89	162,50	175,79	185,41	157,51	167,12	154,45	164,06
Contribuição das estruturas de ressonância (Ci, (%))										
(XIX)	3,98	3,99	4,54	4,56	3,96	3,97	4,40	4,42	4,49	4,50
(XX)	3,72	3,86	4,36	4,55	3,75	3,89	4,18	4,36	4,32	4,51
(XXI)	4,26	4,28	4,30	4,31	4,51	4,53	4,67	4,69	4,48	4,49
(XXII)	3,98	3,98	4,68	4,68	4,16	4,16	5,05	5,05	4,86	4,86
(XXIII)	4,01	4,00	4,58	4,57	4,00	3,99	4,45	4,44	4,54	4,52
(XXIV)	3,91	4,00	4,39	4,50	3,84	3,92	4,21	4,31	4,27	4,37
(XXV)	4,10	3,88	4,69	4,42	4,08	3,87	4,56	4,30	4,65	4,38

c) Estruturas de ressonância (36)-(38).

Composto	HOSE (kJ/mol)		
	(36)	(37)	(38)
(XIX)	154,97	148,36	155,55
(XX)	144,95	141,33	150,98
(XXI)	168,92	162,31	169,50
(XXII)	160,15	154,16	160,15
(XXIII)	157,63	153,40	159,81
(XXIV)	145,99	129,86	148,49
(XXV)	159,35	151,78	152,39
Contribuição das estruturas de ressonância (Ci, (%))			
(XIX)	4,64	4,84	4,62
(XX)	4,98	5,11	4,78
(XXI)	4,29	4,46	4,27
(XXII)	4,42	4,59	4,42
(XXIII)	4,57	4,69	4,51
(XXIV)	4,93	5,54	4,85
(XXV)	4,50	4,73	4,71

A hidroxilação provoca alterações muito pequenas (inferiores a 1%) nas contribuições das estruturas de ressonância de (XIX). De um modo geral, os cátions (XXI), com hidroxila ligada ao C(5), e (XXII), com hidroxila ligada ao C(7), são os que demonstram as maiores alterações na ressonância do flavílio, (XIX). O mesmo foi observado para as contribuições das estruturas de ressonância do cátion benzopirílio, discutidas anteriormente. Desta forma, em (XXI) destacam-se o aumento de 0,5% na contribuição das estruturas de ressonância (30) e (31) e a diminuição, de mesmo valor, nas contribuições de (22) e (23). Em (XXII), Ci aumenta 0,4% para as estruturas de ressonância (34) e (35) e 0,7% para (32) e (33). Em contrapartida, observa-se uma diminuição de 0,4% na contribuição das estruturas de ressonância (18), (19) e (21).

A presença do grupo hidroxila ligado ao C(3), cátion (XX), provoca um acréscimo de 0,4% na contribuição da estrutura de ressonância (36). Em (XXIV), hidroxilado no C(4'), Ci aumenta 0,7 % para (37). A hidroxilação no C(3'), cátion (XXIII), praticamente não provocou modificações nas contribuições das estruturas de ressonância do cátion flavílio.

E – Harmonic Oscillator Model of Aromaticity (HOMA)

Comparativamente ao benzeno (HOMA = 0,9742, Tabela 14), pirílio (HOMA = 0,7362, Tabela 14), naftaleno (HOMA = 0,7526, Tabela 53) e benzopirílio (HOMA =

0,5961, Tabela 53), o índice HOMA, calculado com a transformação das ligações C-O em C-C virtuais (Tabela 76), demonstra que o anel C do cátion flavílio ((XIX)) é significativamente menos aromático. A hidroxilação promove uma perda da aromaticidade (aumento dos termos EN e GEO) em (XXIV), hidroxilado no C(4'). Por outro lado, um pequeno aumento da aromaticidade é encontrado para os cátions (XXII) e (XXIII), substituídos nos carbonos C(7) e C(3'). A substituição nos carbonos C(3), C(5) e C(5') praticamente não altera o índice HOMA. Em todos os casos, o termo EN, vinculado ao aumento do comprimento de ligação com relação ao R_{opt} , é o que mais contribui para o decréscimo da aromaticidade do anel C do flavílio.

Tabela 76. HOMA, EN e GEO para o anel C dos cátions (XIX)-(XXV).

Composto	HOMA	EN	GEO
(XIX)	0,5043	0,2962	0,1995
(XX)	0,4904	0,3417	0,1679
(XXI)	0,4935	0,3073	0,1992
(XXII)	0,5194	0,2844	0,1961
(XXIII)	0,5185	0,2887	0,1928
(XXIV)	0,4651	0,3167	0,2182
(XXV)	0,5069	0,2933	0,1998

A divisão do anel C em duas partes (Tabela 77) indica que o índice HOMA da parte heterocíclica é negativo. Novamente, a principal contribuição para o decréscimo da aromaticidade é decorrente dos longos comprimentos das ligações C-O no flavílio (1,34 Å – 1,37 Å em (XIX)-(XXV)) em relação ao comprimento ótimo dessa ligação (1,265 Å), ou seja, do termo EN. Para a parte homocíclica (ligações C-C) é observado um maior equilíbrio entre as contribuições dos termos EN e GEO.

Tabela 77. Contribuição das diferentes ligações para HOMA, EN e GEO para o anel C de (XIX)-(XXV).

Composto	HOMA	Contribuição C-C			Contribuição C-O		
		HOMA	EM	GEO	HOMA	EN	GEO
(XIX)	0,4953	0,8563	0,0767	0,0670	-0,2266	1,1912	0,0354
(XX)	0,4815	0,7945	0,1247	0,0808	-0,1445	1,1237	0,0208
(XXI)	0,4845	0,8507	0,0835	0,0658	-0,2478	1,2049	0,0428
(XXII)	0,5102	0,9028	0,0599	0,0373	-0,2748	1,2606	0,0142
(XXIII)	0,5096	0,8641	0,0745	0,0615	-0,1994	1,1640	0,0354
(XXIV)	0,4560	0,8303	0,0835	0,0857	-0,2937	1,2606	0,0331
(XXV)	0,4979	0,8602	0,0745	0,0653	-0,2266	1,1912	0,0354

O índice HOMA para os anéis A e B do flavílio (Tabela 78) é inferior ao calculado para o benzeno. Entretanto, o anel A de (XIX) demonstra uma aromaticidade maior do que a observada para o naftaleno e para o anel A do cátion benzopirílio (HOMA = 0,8435, Tabela 55). Ainda para esse anel, ocorre decréscimo da aromaticidade nos cátions (XXI) e (XXII), substituídos nos carbonos C(5) e C(7), indicada pelo aumento dos termos EN e GEO. Já para o anel B, o menor valor do índice HOMA refere-se ao cátion (XXIV), hidroxilado do C(4'), no qual se destaca o aumento do termo relacionado com a alternância dos comprimentos de ligação (GEO).

Tabela 78. HOMA, EN e GEO para os anéis A e B de (XIX)-(XXV).

Composto	HOMA	EN	GEO	HOMA	EN	GEO
	Anel A			Anel B		
(XIX)	0,9026	0,0481	0,0493	0,9238	0,0470	0,0292
(XX)	0,9004	0,0470	0,0526	0,8995	0,0554	0,0451
(XXI)	0,8521	0,0716	0,0763	0,9238	0,0470	0,0292
(XXII)	0,8382	0,0660	0,0959	0,9292	0,0458	0,0250
(XXIII)	0,9026	0,0481	0,0493	0,9344	0,0470	0,0186
(XXIV)	0,9163	0,0435	0,0401	0,8698	0,0593	0,0709
(XXV)	0,9026	0,0481	0,0493	0,9268	0,0493	0,0238

F – Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS)

O parâmetro NICS para o benzeno (NICS (0)= -8,15 e NICS (1)= -10,21, Tabela 16), pirílio (NICS (0)= -5,79 e NICS (1)= -8,92, Tabela 16), naftaleno (NICS (0)= -8,75 e NICS (1)= -10,61, Tabela 56) e benzopirílio (NICS (0) para o anel A= -9,58; NICS (0) para o anel C= -5,82; NICS (1) para o anel A= -11,28 e NICS (1) para o anel C= -8,21, Tabela 56) foram comparados com os obtidos para os anéis A, B e C do flavílio (Tabela 79) com o objetivo de se verificar a influência da hidroxilação na aromaticidade desse cátion.

Tabela 79. NICS (0) e (1), em ppm, para (XIX)-(XXV).

NICS	Anel	Composto						
		(XIX)	(XX)	(XXI)	(XXII)	(XXIII)	(XXIV)	(XXV)
NICS (0)	A	-9,20	-9,21	-9,25	-8,68	-9,13	-9,20	-9,07
	C	-3,10	-5,66	-3,09	-2,63	-3,11	-2,30	-2,96
	B	-5,53	-5,62	-5,68	-5,97	-6,66	-5,91	-6,52
NICS (1)	A	-10,72	-10,63	-9,86	-9,32	-10,69	-10,62	-10,58
	C	-5,59	-6,60	-5,28	-5,10	-5,71	-4,98	-5,52
	B	-8,32	-8,32	-8,48	-8,52	-8,02	-7,68	-7,91

O anel A do flavílio ((XIX)) apresenta NICS (1) semelhante ao do benzeno e naftaleno, porém, inferior ao do benzopirílio, (XIII). Entretanto, observam-se valores de NICS (1) ligeiramente menores para os cátions (XXI) e (XXII), hidroxilados nos átomos C(5) e C(7), respectivamente. O anel B dos cátions (XIX)-(XXV) apresentam valores de NICS (1) inferiores ao do benzeno, sobretudo nos cátions nos quais o grupo hidroxila está ligado a um carbono desse anel ((XXIII)-(XXV)), o que sugere uma diminuição da aromaticidade do anel B após a hidroxilação, principalmente para (XXIV), corroborando as observações feitas com o uso do índice HOMA.

A presença da hidroxila ligada ao C(3) promove um pequeno aumento da aromaticidade do anel C em (XX). Por outro lado, o parâmetro NICS (1) dos cátions (XXII) e (XXIV) sugere uma diminuição da aromaticidade desse anel em comparação com (XIX). O anel C do cátion flavílio é significativamente menos aromático que o pirílio e o anel C do benzopirílio. A hidroxilação do anel C de (XIX) nos átomos C(3), C(5) e C(7) indica uma queda da aromaticidade em relação aos derivados hidroxilados do benzopirílio substituídos nas mesmas posições ((XIV), (XV) e (XVII)).

G – Análise AIM (Atoms in Molecules)

O estudo da variação da densidade eletrônica durante a hidroxilação do cátion flavílio nos carbonos C(3), C(5), C(7), C(3'), C(4') e C(5') foi realizado com o uso da teoria AIM. Para tanto, os pontos críticos de ligação (BCPs) e de anel (RCPs) foram analisados com relação a sua densidade eletrônica (ρ_b), seu Laplaciano ($\nabla^2\rho_b$) e sua elipticidade (ϵ) (Tabelas 80-87, valores em u.a.). As propriedades atômicas (carga ($q(\Omega)$), energia ($E(\Omega)$), polarização dipolar ($M(\Omega)$) e volume ($v(\Omega)$) estão apresentadas nas Tabelas 88-94 (valores em u.a.).

Tabela 80. Análise dos pontos críticos para (XIX).

CP	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	ϵ
O(1)-C(2)	0,2956	-0,0517	0,0534
C(2)-C(3)	0,3090	-0,8596	0,1946
C(3)-C(4)	0,3231	-0,9080	0,2113
C(4)-C(10)	0,3020	-0,8161	0,1243
C(5)-C(10)	0,3007	-0,8025	0,1574
C(5)-C(6)	0,3211	-0,8972	0,2202
C(6)-C(7)	0,3042	-0,8221	0,1543
C(7)-C(8)	0,3159	-0,8705	0,2062
C(8)-C(9)	0,3165	-0,9010	0,2297
C(9)-O(1)	0,2719	-0,0639	0,0020
C(9)-C(10)	0,3069	-0,8397	0,1952
C(2)-C(1')	0,2868	-0,7660	0,1525
C(1')-C(2')	0,3015	-0,7971	0,1720
C(2')-C(3')	0,3172	-0,8804	0,2026
C(3')-C(4')	0,3115	-0,8573	0,1711
C(4')-C(5')	0,3119	-0,8591	0,1733
C(5')-C(6')	0,3167	-0,8777	0,2061
C(1')-C(6')	0,3014	-0,7975	0,1756
C(3)-R ₁ [C(3)]	0,2901	-1,0868	0,0202
C(4)-H[C(4)]	0,2899	-1,1020	0,0026
C(5)-R ₂ [C(5)]	0,2873	-1,0639	0,0137
C(6)-H[C(6)]	0,2888	-1,0781	0,0124
C(7)-R ₃ [C(7)]	0,2895	-1,0876	0,0066
C(8)-H[C(8)]	0,2870	-1,0660	0,0172
C(2')-H[C(2')]	0,2897	-1,0774	0,0111
C(3')-R ₄ [C(3')]	0,2880	-1,0664	0,0132
C(4')-R ₅ [C(4')]	0,2889	-1,0792	0,0050
C(5')-R ₆ [C(5')]	0,2880	-1,0663	0,0139
C(6')-H[C(6')]	0,2880	-1,0533	0,0110
H[C(3)]...H[C(6')]	0,0107	0,0461	0,7619
Anel C	0,0212	0,1598	
Anel A	0,0200	0,1563	
Anel B	0,0202	0,1590	
Anel H-H ^(a)	0,0101	0,0541	

^(a) Anel formado pela interação H-H, H[C(3)]...H[C(6')].

Tabela 81. Análise dos pontos críticos para (XX).

CP	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	ϵ
O(1)-C(2)	0,2938	-0,0330	0,0075
C(2)-C(3)	0,3016	-0,8219	0,2394
C(3)-C(4)	0,3236	-0,9102	0,2631
C(4)-C(10)	0,3017	-0,8103	0,1429
C(5)-C(10)	0,2996	-0,7976	0,1593
C(5)-C(6)	0,3214	-0,8969	0,2263
C(6)-C(7)	0,3031	-0,8164	0,1532
C(7)-C(8)	0,3168	-0,8740	0,2133
C(8)-C(9)	0,3148	-0,8922	0,2275
C(9)-O(1)	0,2731	0,0105	0,0170
C(9)-C(10)	0,3090	-0,8506	0,1987
C(2)-C(1')	0,2852	-0,7547	0,1655
C(1')-C(2')	0,2980	-0,7798	0,1662
C(2')-C(3')	0,3189	-0,8878	0,2093
C(3')-C(4')	0,3107	-0,8547	0,1666
C(4')-C(5')	0,3134	-0,8669	0,1753
C(5')-C(6')	0,3162	-0,8758	0,1976
C(1')-C(6')	0,2988	-0,7867	0,1654
C(3)-R ₁ [C(3)]	0,2977	-0,3886	0,0497
C(4)-H[C(4)]	0,2856	-1,0544	0,0065
C(5)-R ₂ [C(5)]	0,2870	-1,0580	0,0160
C(6)-H[C(6)]	0,2887	-1,0766	0,0120
C(7)-R ₃ [C(7)]	0,2893	-1,0840	0,0084
C(8)-H[C(8)]	0,2869	-1,0647	0,0172
C(2')-H[C(2')]	0,2903	-1,0803	0,0118
C(3')-R ₄ [C(3')]	0,2878	-1,0633	0,0137
C(4')-R ₅ [C(4')]	0,2889	-1,0779	0,0042
C(5')-R ₆ [C(5')]	0,2878	-1,0635	0,0143
C(6')-H[C(6')]	0,2951	-1,1331	0,0112
O-H (hidroxila)	0,3585	-2,1096	0,0199
O(hidroxila)...H[C(6')]	0,0200	0,0751	0,0046
Anel C	0,0208	0,1556	
Anel A	0,0200	0,1561	
Anel B	0,0201	0,1581	
Anel HB ^(a)	0,0103	0,0615	

^(a) Anel formado pela ligação de hidrogênio entre O (hidroxila)...H[C(6')].

Tabela 82. Análise dos pontos críticos para (XXI).

CP	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	ϵ
O(1)-C(2)	0,2963	-0,0568	0,0558
C(2)-C(3)	0,3110	-0,8689	0,2015
C(3)-C(4)	0,3208	-0,8954	0,2132
C(4)-C(10)	0,3033	-0,8129	0,1483
C(5)-C(10)	0,2955	-0,7739	0,1995
C(5)-C(6)	0,3198	-0,9122	0,2466
C(6)-C(7)	0,3099	-0,8443	0,1845
C(7)-C(8)	0,3118	-0,8513	0,1956
C(8)-C(9)	0,3209	-0,9243	0,2594
C(9)-O(1)	0,2705	-0,0818	0,0024
C(9)-C(10)	0,3000	-0,8010	0,2006
C(2)-C(1')	0,2867	-0,7659	0,1517
C(1')-C(2')	0,3016	-0,7979	0,1721
C(2')-C(3')	0,3172	-0,8801	0,2022
C(3')-C(4')	0,3116	-0,8576	0,1715
C(4')-C(5')	0,3118	-0,8587	0,1731
C(5')-C(6')	0,3167	-0,8778	0,2065
C(1')-C(6')	0,3015	-0,7977	0,1760
C(3)-R ₁ [C(3)]	0,2901	-1,0856	0,0226
C(4)-H[C(4)]	0,2882	-1,0718	0,0036
C(5)-R ₂ [C(5)]	0,2979	-0,3303	0,0043
C(6)-H[C(6)]	0,2877	-1,0730	0,0192
C(7)-R ₃ [C(7)]	0,2898	-1,0912	0,0049
C(8)-H[C(8)]	0,2866	-1,0596	0,0234
C(2')-H[C(2')]	0,2898	-1,0784	0,0112
C(3')-R ₄ [C(3')]	0,2880	-1,0667	0,0131
C(4')-R ₅ [C(4')]	0,2890	-1,0793	0,0050
C(5')-R ₆ [C(5')]	0,2880	0,4730	-2,0139
C(6')-H[C(6')]	0,2879	-1,0518	0,0110
O-H (hidroxila)	0,3629	-2,1115	0,0187
H[C(3)]...H[C(6')]	0,0106	0,0456	0,8000
Anel C	0,0211	0,1588	
Anel A	0,0195	0,1515	
Anel B	0,0202	0,1590	
Anel H-H ^(a)	0,0100	0,0532	

^(a) Anel formado pela interação H-H, H[C(3)]...H[C(6')].

Tabela 83. Análise dos pontos críticos para (XXII).

CP	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	ϵ
O(1)-C(2)	0,2898	-0,0693	0,0562
C(2)-C(3)	0,3135	-0,8790	0,2164
C(3)-C(4)	0,3186	-0,8865	0,1994
C(4)-C(10)	0,3072	-0,8368	0,1478
C(5)-C(10)	0,2975	-0,7882	0,1462
C(5)-C(6)	0,3255	-0,9140	0,2485
C(6)-C(7)	0,3031	-0,8364	0,1753
C(7)-C(8)	0,3130	-0,8603	0,2508
C(8)-C(9)	0,3179	-0,8967	0,2735
C(9)-O(1)	0,2759	-0,1032	0,0070
C(9)-C(10)	0,3047	-0,8310	0,1899
C(2)-C(1')	0,2854	-0,7591	0,1495
C(1')-C(2')	0,3019	-0,7988	0,1755
C(2')-C(3')	0,3167	-0,8773	0,2029
C(3')-C(4')	0,3118	-0,8580	0,1738
C(4')-C(5')	0,3119	-0,8586	0,1748
C(5')-C(6')	0,3165	-0,8764	0,2063
C(1')-C(6')	0,3018	-0,7992	0,1781
C(3)-R ₁ [C(3)]	0,2898	-1,0825	0,0220
C(4)-H[C(4)]	0,2897	-1,0984	0,0020
C(5)-R ₂ [C(5)]	0,2877	-1,0700	0,0119
C(6)-H[C(6)]	0,2881	-1,0802	0,0165
C(7)-R ₃ [C(7)]	0,3040	-0,3191	0,0206
C(8)-H[C(8)]	0,2835	-1,0285	0,0282
C(2')-H[C(2')]	0,2894	-1,0725	0,0118
C(3')-R ₄ [C(3')]	0,2878	-1,0632	0,0134
C(4')-R ₅ [C(4')]	0,2887	-1,0758	0,0059
C(5')-R ₆ [C(5')]	0,2879	-1,0642	0,0139
C(6')-H[C(6')]	0,2879	-1,0515	0,0114
O-H (hidroxila)	0,3596	-2,1151	0,0174
H[C(3)]...H[C(6')]	0,0107	0,0458	0,7742
Anel C	0,0212	0,1600	
Anel A	0,0195	0,1519	
Anel B	0,0202	0,1591	
Anel H-H ^(a)	0,0101	0,0538	

^(a) Anel formado pela interação H-H, H[C(3)]...H[C(6')].

Tabela 84. Análise dos pontos críticos para (XXIII).

CP	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	ϵ
O(1)-C(2)	0,2960	-0,0467	0,0524
C(2)-C(3)	0,3096	-0,8623	0,1960
C(3)-C(4)	0,3228	-0,9066	0,2101
C(4)-C(10)	0,3022	-0,8171	0,1252
C(5)-C(10)	0,3006	-0,8021	0,1568
C(5)-C(6)	0,3212	-0,8974	0,2206
C(6)-C(7)	0,3041	-0,8215	0,1539
C(7)-C(8)	0,3160	-0,8711	0,2063
C(8)-C(9)	0,3164	-0,9007	0,2287
C(9)-O(1)	0,2722	-0,0620	0,0016
C(9)-C(10)	0,3068	-0,8394	0,1946
C(2)-C(1')	0,2859	-0,7635	0,1472
C(1')-C(2')	0,3033	-0,8009	0,1954
C(2')-C(3')	0,3181	-0,8959	0,2401
C(3')-C(4')	0,3115	-0,8600	0,2134
C(4')-C(5')	0,3116	-0,8523	0,1945
C(5')-C(6')	0,3158	-0,8707	0,2100
C(1')-C(6')	0,3012	-0,7962	0,1815
C(3)-R ₁ [C(3)]	0,2903	-1,0886	0,0198
C(4)-H[C(4)]	0,2899	-1,1017	0,0025
C(5)-R ₂ [C(5)]	0,2873	-1,0636	0,0137
C(6)-H[C(6)]	0,2888	-1,0778	0,0122
C(7)-R ₃ [C(7)]	0,2895	-1,0876	0,0066
C(8)-H[C(8)]	0,2871	-1,0675	0,0169
C(2')-H[C(2')]	0,2887	-1,0738	0,0181
C(3')-R ₄ [C(3')]	0,2947	-0,3765	0,0016
C(4')-R ₅ [C(4')]	0,2850	-1,0389	0,0135
C(5')-R ₆ [C(5')]	0,2881	-1,0677	0,0131
C(6')-H[C(6')]	0,2877	-1,0485	0,0179
O-H (hidroxila)	0,3614	-2,1078	0,0203
H[C(3)]...H[C(6')]	0,0107	0,0460	0,7742
Anel C	0,0212	0,1600	
Anel A	0,0200	0,1562	
Anel B	0,0199	0,1558	
Anel H-H ^(a)	0,0101	0,0539	

^(a) Anel formado pela interação H-H, H[C(3)]...H[C(6')].

Tabela 85. Análise dos pontos críticos para (XXIV).

CP	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	ϵ
O(1)-C(2)	0,2940	-0,0825	0,0478
C(2)-C(3)	0,3062	-0,8457	0,1889
C(3)-C(4)	0,3250	-0,9156	0,2232
C(4)-C(10)	0,2999	-0,8065	0,1211
C(5)-C(10)	0,3014	-0,8049	0,1615
C(5)-C(6)	0,3203	-0,8928	0,2191
C(6)-C(7)	0,3050	-0,8251	0,1591
C(7)-C(8)	0,3153	-0,8673	0,2059
C(8)-C(9)	0,3167	-0,9007	0,2327
C(9)-O(1)	0,2706	-0,0802	0,0028
C(9)-C(10)	0,3077	-0,8429	0,2003
C(2)-C(1')	0,2926	-0,7871	0,1825
C(1')-C(2')	0,2980	-0,7811	0,1630
C(2')-C(3')	0,3217	-0,8966	0,2326
C(3')-C(4')	0,3102	-0,8706	0,1954
C(4')-C(5')	0,3090	-0,8523	0,2069
C(5')-C(6')	0,3190	-0,8820	0,2370
C(1')-C(6')	0,2997	-0,7888	0,1731
C(3)-R ₁ [C(3)]	0,2896	-1,0789	0,0210
C(4)-H[C(4)]	0,2896	-1,0965	0,0014
C(5)-R ₂ [C(5)]	0,2871	-1,0605	0,0138
C(6)-H[C(6)]	0,2885	-1,0743	0,0129
C(7)-R ₃ [C(7)]	0,2892	-1,0835	0,0074
C(8)-H[C(8)]	0,2868	-1,0627	0,0174
C(2')-H[C(2')]	0,2902	-1,0852	0,0093
C(3')-R ₄ [C(3')]	0,2874	-1,0678	0,0185
C(4')-R ₅ [C(4')]	0,3027	-0,2941	0,0318
C(5')-R ₆ [C(5')]	0,2842	-1,0281	0,0230
C(6')-H[C(6')]	0,2885	-1,0606	0,0091
O-H (hidroxila)	0,3598	-2,1131	0,0175
H[C(3)]...H[C(6')]	0,0106	0,0455	0,7869
Anel C	0,0211	0,1584	
Anel A	0,0200	0,1565	
Anel B	0,0199	0,1550	
Anel H-H ^(a)	0,0100	0,0533	

^(a) Anel formado pela interação H-H, H[C(3)]...H[C(6')].

Tabela 86. Análise dos pontos críticos para (XXV).

CP	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	ϵ
O(1)-C(2)	0,2956	-0,0538	0,0497
C(2)-C(3)	0,3091	-0,8596	0,1953
C(3)-C(4)	0,3231	-0,9077	0,2117
C(4)-C(10)	0,3021	-0,8168	0,1248
C(5)-C(10)	0,3006	-0,8023	0,1574
C(5)-C(6)	0,3211	-0,8973	0,2204
C(6)-C(7)	0,3042	-0,8220	0,1543
C(7)-C(8)	0,3159	-0,8707	0,2061
C(8)-C(9)	0,3164	-0,9009	0,2291
C(9)-O(1)	0,2722	-0,0635	0,0020
C(9)-C(10)	0,3068	-0,8392	0,1951
C(2)-C(1')	0,2866	-0,7648	0,1527
C(1')-C(2')	0,3029	-0,8031	0,1827
C(2')-C(3')	0,3149	-0,8685	0,1981
C(3')-C(4')	0,3143	-0,8672	0,1920
C(4')-C(5')	0,3125	-0,8767	0,2000
C(5')-C(6')	0,3168	-0,8758	0,2605
C(1')-C(6')	0,2988	-0,7792	0,1955
C(3)-R ₁ [C(3)]	0,2900	-1,0833	0,0204
C(4)-H[C(4)]	0,2899	-1,1014	0,0026
C(5)-R ₂ [C(5)]	0,2873	-1,0638	0,0137
C(6)-H[C(6)]	0,2888	-1,0781	0,0124
C(7)-R ₃ [C(7)]	0,2895	-1,0878	0,0066
C(8)-H[C(8)]	0,2870	-1,0665	0,0171
C(2')-H[C(2')]	0,2895	-1,0739	0,0164
C(3')-R ₄ [C(3')]	0,2883	-1,0702	0,0120
C(4')-R ₅ [C(4')]	0,2882	-1,0796	0,0100
C(5')-R ₆ [C(5')]	0,2946	-0,3755	0,0016
C(6')-H[C(6')]	0,2842	-1,0144	0,0234
O-H (hidroxila)	0,3620	-2,1019	0,0203
H[C(3)]...H[C(6')]	0,0108	0,0463	0,7231
Anel C	0,0212	0,1598	
Anel A	0,0199	0,1562	
Anel B	0,0199	0,1555	
Anel H-H ^(a)	0,0101	0,0544	

^(a) Anel formado pela interação H-H, H[C(3)]...H[C(6')].

(1) *Topologia.* Como discutido para o cátion benzopirílio, uma topologia consistente deve apresentar bonds path (BP) entre os núcleos de átomos ligados, contendo uma superfície interatômica (IAS) e um ponto crítico de ligação (BCP). A topologia total dos cátions encontrou-se consistente com a relação de Poincaré-Hopf.^{104,215} Através dos gráficos moleculares, exemplificados na Figura 22, observa-se que os RCPs (Ring Critical Point) dos anéis A, B e C do flavílio estão conectados aos BCPs por linhas de interação interatômica (AIL - Atomic Interaction Line). Para o anel C, as AILs que conectam os BCPs O(1)-C(2) e O(1)-C(9) ao ponto crítico de anel (RCP) apresentam uma curvatura. Isso pode indicar uma maior instabilidade estrutural para as ligações O-C do anel em relação às ligações C-C.¹⁰⁵

Figura 22. Gráficos moleculares: (a) cátion flavílio, (XIX); (b) derivado hidroxilado no C(3), (XX).

O cátion (XX) apresenta uma ligação de hidrogênio entre o oxigênio da hidroxila e H[C(6')]. Os critérios propostos por Popelier para a caracterização de uma ligação de hidrogênio^{104,105,214-217} foram abordados durante a análise AIM para os complexos cátion-pirílio água. Resumidamente, a ligação de hidrogênio deve possuir topologia consistente, a densidade eletrônica (ρ_b) e o seu Laplaciano ($\nabla^2\rho_b$) no ponto crítico de ligação (BCP) devem situar-se em intervalos pré-estabelecidos. Adicionalmente, após a formação da ligação de hidrogênio deve-se observar o aumento de carga ($q(\Omega)$), a desestabilização energética ($\Delta E(\Omega)$), o decréscimo da polarização dipolar ($M(\Omega)$) e o decréscimo do volume ($v(\Omega)$) do átomo de hidrogênio.

A ligação de hidrogênio observada para o cátion (XX) demonstrou ser consistente com os critérios estabelecidos na literatura. A análise revelou a existência do ponto crítico de ligação (BCP) entre o hidrogênio ligado ao C(6') e o oxigênio da hidroxila, C(6')-H[C(6')]...O, Figura 22(b). Essa ligação de hidrogênio leva à formação de um anel localizado entre os anéis C e B. O ponto crítico desse anel (RCP) foi encontrado, consolidando a topologia consistente para o cátion (XX). Os valores da ρ_b e $\nabla^2\rho_b$ (Tabela 81) encontraram-se dentro dos limites pré-estabelecidos. Com relação às propriedades atômicas (Tabela 89), é possível verificar a perda de carga líquida, o decréscimo da polarização dipolar e a desestabilização energética do átomo H[C(6')] após a formação da ligação de hidrogênio.

Os gráficos moleculares dos demais cátions demonstram a formação de um anel decorrente de uma interação de camada fechada H–H entre os átomos H[C(3)] e H[C(6')], Figura 22(a). Interações dessa natureza, presentes em hidrocarbonetos policíclicos como o bifenil planar, o fenantreno e polibenzenóides angulares, demonstraram contribuir para a estabilização dessas moléculas.²²⁸ Ressalta-se que essas interações diferem-se das denominadas ligações de di-hidrogênio²¹⁵, a qual é dominada pela interação eletrostática entre dois átomos de hidrogênio com cargas opostas. Além disso, interações em sistemas que apresentam distância internuclear, R(H–H), menor do que a soma dos raios de van der Waals são classicamente interpretadas como “interações estéricas não ligadas”.²²⁸

Tabela 87. Análise do ponto crítico da interação H-H (em u.a.) e energias de estabilização (kcal/mol).^(a)

	(XIX)	(XXI)	(XXII)	(XXIII)	(XXIV)	(XXV)
R _{BCP-RCP}	0,718 (0,380)	0,695 (0,368)	0,705 (0,373)	0,708 (0,375)	0,698 (0,369)	0,738 (0,391)
G(r _{cp})	0,0087	0,0086	0,0086	0,0087	0,0086	0,0088
V(r _{cp})	-0,0059	-0,0058	-0,0058	-0,0059	-0,0058	-0,0060
H(r _{cp})	0,0028	0,0028	0,0028	0,0028	0,0028	0,0028
R(H–H)	3,889 (2,058)	3,906 (2,067)	3,898 (2,063)	3,895 (2,061)	3,904 (2,066)	3,878 (2,052)
BPL	4,226 (2,236)	4,253 (2,250)	4,237 (2,242)	4,241 (2,244)	4,247 (2,247)	4,197 (2,221)
ΔE _{H[C(3)]}	1,63	1,26	2,70	0,88	0,63	2,01
ΔE _{H[C(6')]}	9,22	9,98	7,97	12,55	11,36	13,74
ΔE _{Total}	10,85	11,24	10,67	13,43	11,99	15,75

^(a) Valores entre parênteses são dados em Å.

Para o cátion flavílio, (XIX), e os derivados hidroxilados, (XXI)-(XXV) (Tabela 87), a distância internuclear entre os átomos de hidrogênio na interação H-H, R(H-H), é de aproximadamente 3,9 u.a. (2,1 Å). Esse valor é característico da separação internuclear entre os hidrogênios ligados aos átomos de carbono 1 e 4 em sistemas insaturados, ou seja, R(H-H) menor do que 4,0 u.a. (2,1 Å), o qual, por sua vez, é inferior ao dobro dos raios de van der Waals dos átomos de hidrogênio (4.5 u.a. ou 2,4 Å).²²⁸ Outra característica das interações H-H é que os caminhos de ligação (BPs -Bond Paths) apresentam uma curvatura e um comprimento (BPL – Bond Path Length) que excede R(H-H), como demonstrado na Figura 22(a) e na Tabela 87.²²⁸ As interações H-H exibem características de camada fechada no ponto crítico de ligação²²⁸: (i) baixo valor da densidade eletrônica (ρ_b , Tabelas 80, 82-86); (ii) Laplaciano relativamente pequeno e positivo ($\nabla^2\rho_b$, Tabelas 80, 82-86); (iii) densidade de energia total positiva e próxima de zero (H(r_{CP}), Tabela 87).

Embora as propriedades do ponto crítico da ligação demonstrem valores similares aos encontrados para ligações de hidrogênio fracas, estes são, de certa forma, superiores aos observados para as interações de van der Waals, o que permite distinguir as interações H-H das ligações de di-hidrogênio.²²⁸ Os comprimentos das ligações C-H são, em geral, menores nos casos em que essa ligação está envolvida na interação H-H (Figura 20), constituindo outra evidência importante para a distinção entre as interações H-H e as ligações de di-hidrogênio.²²⁸

Apesar de não ser um fator determinante, em nenhum dos cátions com interação H-H foi observada a linha de interação interatômica (AIL) conectando o BCP dessa interação com o RCP do anel correspondente. Além do mais, as AILs deste anel apresentam curvaturas muito acentuadas e, em muitos casos, não estão conectadas aos demais BCPs que constituem o anel sugerido pelo gráfico molecular. Adicionalmente, o RCP está próximo do BCP da interação $H[C(3)] \cdots H[C(6')]$ ($R_{BCP-RCP}$, Tabela 87), caracterizando a instabilidade estrutural e aproximando os valores da densidade eletrônica (ρ_b) do RCP e do BCP supracitados (Tabelas 80, 82-86). Juntamente com essas inconsistências topológicas, soma-se o fato de que as elipticidades das interações H-H são elevadas, superiores a 0,7 u.a., sugerindo novamente a instabilidade estrutural (Tabelas 80, 82-86).

A energia de estabilização do cátion proveniente da interação H-H, ΔE_{Total} , é qualitativamente obtida pela soma das energias de estabilização dos átomos $H[C(3)]$ e $H[C(6')]$, $\Delta E_{H[C(3)]}$ e $\Delta E_{H[C(6')]}$, respectivamente, as quais são calculadas contrapondo-se as energias atômicas dos hidrogênios que participam da interação H-H com as energias dos que não participam dessa interação. Assim, $\Delta E_{H[C(3)]}$, corresponde à diferença entre a energia atômica do $H[C(3)]$ e a média da energia dos demais átomos de hidrogênio dos anéis A e C, enquanto que $\Delta E_{H[C(6')]}$ é dada pela diferença entre a energia do átomo $H[C(6')]$ e a média da energia dos demais átomos de hidrogênio do anel B. Verifica-se que as interações H-H podem contribuir de 11 a 16 kcal/mol (ΔE_{Total} , Tabela 87) para a estabilização dos cátions, principalmente devido aos elevados valores de $\Delta E_{H[C(6')]}$. Energias de estabilização de 10 a 11 kcal/mol foram atribuídas às interações H-H no criseno, no dibenzo[a,j]antraceno e no bifenil planar.²²⁸

(2) *Densidade eletrônica do ponto crítico de ligação (ρ_b)*. Para (XX), as densidades eletrônicas (ρ_b) dos pontos críticos de ligação (BCPs) C(3)-C(4), C(7)-C(8), C(9)-O(1), C(9)-C(10), C(2')-C(3'), C(4')-C(5'), C(2')-H[C(2')] e C(6')-H[C(6')] apresentaram

um aumento. Efeito oposto ocorre para os BCPs O(1)-C(2), C(2)-C(3), C(5)-C(10), C(6)-C(7), C(8)-C(9), C(2)-C(1'), C(1')-C(2'), C(3')-C(4'), C(5')-C(6'), C(6')-C(1') e C(4)-H[C(4)]. Esses dados sugerem que a ligação do grupo hidroxila no C(3) pode favorecer a estrutura de ressonância (23) (Figura 21). Em (XXI), ρ_b aumenta nos BCPs O(1)-C(2), C(2)-C(3), C(4)-C(10), C(6)-C(7) e C(8)-C(9) e diminui nos BCPs C(3)-C(4), C(5)-C(10), C(7)-C(8), C(9)-O(1), C(9)-C(10), C(4)-H[C(4)] e C(6)-H[C(6)], o que pode sugerir favorecimento de estruturas de ressonância como (30) e (31) (Figura 21). Em (XXII), ρ_b aumenta nos BCPs C(2)-C(3), C(4)-C(10), C(5)-C(6), C(8)-C(9) e C(9)-O(1). Juntamente com as diminuições das ρ_b dos BCPs O(1)-C(2), C(3)-C(4), C(5)-C(10), C(6)-C(7), C(7)-C(8), C(9)-C(10), C(2)-C(1') e C(2')-C(3'), essas modificações sugerem um favorecimento da estrutura de ressonância (32) (Figura 21). Para esse cátion, nota-se ainda diminuições da densidade eletrônica dos pontos críticos C(6)-H[C(6)] e C(8)-H[C(8)]. A ligação da hidroxila no C(3'), cátion (XXIII), provoca pequenas alterações nas ρ_b dos BCPs. Nesse cátion, ρ_b aumenta nos BCPs C(2)-C(3), C(1')-C(2'), C(2')-C(3') e diminui nos BCPs C(2)-C(1'), C(5')-C(6'), C(2')-H[C(2')] e C(4')-R₅[C(4')]. Ao contrário do observado em (XXIII), a ligação de uma hidroxila no C(4'), (XXIV), provoca alterações significativas da ρ_b dos BCPs, levando a diminuições dessa propriedade dos BCPs O(1)-C(2), C(2)-C(3), C(4)-C(10), C(5)-C(6), C(7)-C(8), C(9)-O(1), C(1')-C(2'), C(3')-C(4'), C(4')-C(5'), C(1')-C(6'), C(3)-R₁[C(3)], C(3')-R₄[C(3')], C(5')-R₆[C(5')] e aumento em C(3)-C(4), C(5)-C(10), C(6)-C(7), C(9)-C(10), C(2)-C(1'), C(2')-C(3'), C(5')-C(6') e C(2')-H[C(2')]. Essas variações parecem favorecer estruturas de ressonância como (20) e (21). Entretanto, o aumento da densidade eletrônica no ponto crítico de ligação C(2)-C(1') é característico das estruturas de ressonância (36)-(38). Analogamente a (XXIII), as densidades eletrônicas dos BCPs não sofrem muitas alterações em (XXV). Observam-se aumentos nas densidades eletrônicas dos BCPs C(1')-C(2'), C(3')-C(4') e C(4')-C(5'). Por outro lado, ρ_b diminui nos BCPs C(2')-C(3'), C(1')-C(6'), C(4')-R₅[C(4')] e C(6')-H[C(6')]. A análise da ρ_b indica que (XXIII) e (XXV) são os cátions que menos sofrem modificações em sua estrutura eletrônica decorrentes da hidroxilação do flavílio, (XIX). Efeito oposto é atribuído a hidroxilação do flavílio no carbono C(4'), (XXIV). As observações obtidas com o método HOSE para as contribuições (C_i) das estruturas de ressonância do flavílio corroboram o fato de que (XXIII) é o cátion que apresenta os menores efeitos decorrentes da hidroxilação de (XIX).

Embora as elipticidades dos BCPs tenham demonstrado variações com a posição da hidroxilação, não foi possível estabelecer uma correlação direta dessa propriedade com a densidade eletrônica (ρ_b) e, conseqüentemente, com as estruturas de ressonância do flavílio. Em (XX), pode-se observar aumento nas elipticidades dos BCPs C(2)-C(3), C(3)-C(4), C(4)-C(10), C(5)-C(10), C(5)-C(6), C(7)-C(8), C(9)-O(1), C(9)-C(10), C(2)-C(1'), C(2')-C(3') e C(4')-C(5'). Nesse caso, o aumento na elipticidade reflete um aumento do caráter π da maioria das ligações que constituem os anéis A e C. Com relação ao anel B, a elipticidade diminuiu nos BCPs C(1')-C(2'), C(3')-C(4'), C(5')-C(6') e C(1')-C(6'). Observações semelhantes ocorrem para os cátions hidroxilados no anel A. De um modo geral, a ligação de uma hidroxila a um carbono do anel B do flavílio provoca um aumento do caráter π nas ligações C-C desse anel.

(3) *Laplaciano da densidade eletrônica do ponto crítico de ligação ($\nabla^2\rho_b$)*. Essa propriedade forneceu resultados análogos aos obtidos para o cátion benzopirílio. Assim, $\nabla^2\rho_b$ para as ligações O(1)-C(2) e O(1)-C(9) são bastante inferiores aos das ligações C-C e, em (XX) (Tabela 89), $\nabla^2\rho_b$ para O(1)-C(9) assume valor positivo. Esses fatos caracterizam o caráter iônico para essas ligações.

Tabela 88. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (XIX).

Átomo	q(Ω)	M(Ω)	v(Ω)	-E(Ω)
O(1)	-1,0952	0,220	94,81	76,0511
C(2)	0,5918	0,769	58,90	37,7177
C(3)	0,0805	0,176	81,42	38,0562
C(4)	0,1058	0,092	78,02	38,0446
C(5)	0,0726	0,145	81,06	38,0420
C(6)	0,0762	0,118	81,67	38,0359
C(7)	0,0951	0,110	80,26	38,0255
C(8)	0,1230	0,224	80,64	38,0248
C(9)	0,4950	0,679	60,34	37,8235
C(10)	0,0925	0,124	68,79	38,0898
C(1')	0,0577	0,143	71,29	38,0712
C(2')	0,0784	0,116	79,51	38,0458
C(3')	0,0921	0,135	81,61	38,0296
C(4')	0,0790	0,084	80,81	38,0424
C(5')	0,0826	0,124	81,69	38,0355
C(6')	0,0715	0,094	79,97	38,0436
R ₁ [C(3)]	0,0783	0,117	42,86	0,5998
H[C(4)]	0,0864	0,120	45,26	0,5932
R ₂ [C(5)]	0,0622	0,126	46,64	0,6018
H[C(6)]	0,0729	0,126	46,03	0,5986
R ₃ [C(7)]	0,0737	0,124	45,45	0,5991
H[C(8)]	0,0802	0,124	45,52	0,5933
H[C(2')]	0,0600	0,122	43,65	0,6092
R ₄ [C(3')]	0,0581	0,127	46,51	0,6048
R ₅ [C(4')]	0,0598	0,122	46,42	0,6049
R ₆ [C(5')]	0,0541	0,125	46,69	0,6068
H[C(6')]	0,0300	0,121	45,43	0,6211

Tabela 89. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (XX).

Átomo	q(Ω)	M(Ω)	v(Ω)	-E(Ω)
O(1)	-1,0901	0,215	93,09	76,0568
C(2)	0,5950	0,762	59,88	37,6973
C(3)	0,6408	0,656	59,15	37,7003
C(4)	0,0760	0,107	78,74	38,0633
C(5)	0,0916	0,145	81,15	38,0188
C(6)	0,0944	0,120	81,16	38,0147
C(7)	0,1098	0,120	80,48	38,0056
C(8)	0,0874	0,226	81,44	38,0378
C(9)	0,5152	0,673	60,18	37,8065
C(10)	0,1160	0,140	67,91	38,0697
C(1')	0,0805	0,143	71,08	38,0358
C(2')	0,0698	0,126	79,61	38,0445
C(3')	0,0946	0,125	81,58	38,0200
C(4')	0,0882	0,086	80,52	38,0283
C(5')	0,1017	0,129	81,48	38,0168
C(6')	0,0710	0,140	80,13	38,0427
R ₁ [C(3)]	-1,1005	0,228	114,20	75,9039
H[C(4)]	0,0659	0,122	46,23	0,5993
R ₂ [C(5)]	0,0598	0,128	46,89	0,6025
H[C(6)]	0,0675	0,124	46,10	0,6010
R ₃ [C(7)]	0,0722	0,124	45,83	0,5994
H[C(8)]	0,0757	0,122	45,67	0,5952
H[C(2')]	0,0551	0,119	43,17	0,6136
R ₄ [C(3')]	0,0546	0,127	46,64	0,6062
R ₅ [C(4')]	0,0612	0,125	46,57	0,6039
R ₆ [C(5')]	0,0529	0,126	47,05	0,6073
H[C(6')]	0,0895	0,106	38,33	0,6048
H (hidroxila)	0,6205	0,149	19,98	0,3426

Tabela 90. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (XXI).

Átomo	q(Ω)	M(Ω)	v(Ω)	-E(Ω)
O(1)	-1,0913	0,216	94,55	76,0485
C(2)	0,6024	0,767	58,41	37,7085
C(3)	0,0947	0,171	81,17	38,0415
C(4)	0,0936	0,057	77,17	38,0402
C(5)	0,6234	0,690	58,15	37,6977
C(6)	0,1147	0,179	80,76	38,0220
C(7)	0,1146	0,106	79,09	38,0061
C(8)	0,1383	0,234	81,07	38,0074
C(9)	0,5115	0,665	59,93	37,8018
C(10)	0,0764	0,070	70,01	38,0815
C(1')	0,0741	0,140	70,73	38,0550
C(2')	0,0708	0,116	79,56	38,0419
C(3')	0,1060	0,124	81,26	38,0139
C(4')	0,0758	0,094	80,97	38,0340
C(5')	0,0955	0,127	81,38	38,0203
C(6')	0,0778	0,084	79,79	38,0321
R ₁ [C(3)]	0,0779	0,118	42,84	0,5998
H[C(4)]	0,0562	0,121	45,03	0,6077
R ₂ [C(5)]	-1,0837	0,220	119,44	75,8890
H[C(6)]	0,0876	0,122	44,60	0,5913
R ₃ [C(7)]	0,0775	0,124	45,31	0,5977
H[C(8)]	0,0767	0,124	45,49	0,5944
H[C(2')]	0,0596	0,121	43,64	0,6092
R ₄ [C(3')]	0,0580	0,126	46,51	0,6049
R ₅ [C(4')]	0,0616	0,123	46,50	0,6039
R ₆ [C(5')]	0,0589	0,127	46,58	0,6043
H[C(6')]	0,0236	0,122	45,60	0,6215
H (hidroxila)	0,6041	0,153	20,11	0,3539

Tabela 91. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (XXII).

Átomo	q(Ω)	M(Ω)	v(Ω)	-E(Ω)
O(1)	-1,0877	0,203	94,81	76,0377
C(2)	0,5836	0,754	59,06	37,7179
C(3)	0,1059	0,186	81,07	38,0337
C(4)	0,1016	0,088	78,09	38,0387
C(5)	0,1104	0,119	79,78	38,0141
C(6)	0,1004	0,166	80,66	38,0324
C(7)	0,6280	0,725	57,40	37,6885
C(8)	0,0882	0,184	81,50	38,0380
C(9)	0,5125	0,696	59,17	37,7989
C(10)	0,0817	0,123	69,25	38,0854
C(1')	0,0620	0,130	70,52	38,0580
C(2')	0,0611	0,117	79,67	38,0438
C(3')	0,0625	0,117	81,97	38,0340
C(4')	0,0647	0,085	81,05	38,0375
C(5')	0,0830	0,109	81,26	38,0243
C(6')	0,0510	0,083	80,04	38,0449
R ₁ [C(3)]	0,0670	0,111	43,33	0,6050
H[C(4)]	0,0774	0,116	45,80	0,5970
R ₂ [C(5)]	0,0568	0,116	46,39	0,6062
H[C(6)]	0,0798	0,114	44,84	0,5950
R ₃ [C(7)]	-1,1101	0,246	119,99	75,9325
H[C(8)]	0,0531	0,114	46,55	0,6047
H[C(2')]	0,0464	0,115	44,02	0,6166
R ₄ [C(3')]	0,0414	0,117	47,34	0,6138
R ₅ [C(4')]	0,0532	0,119	46,46	0,6086
R ₆ [C(5')]	0,0422	0,116	47,23	0,6135
H[C(6')]	0,0209	0,115	45,76	0,6258
H (hidroxila)	0,6205	0,148	20,06	0,3444

Tabela 92. Propriedades atômicas (em u.a.)
para os átomos em (XXIII).

Átomo	q(Ω)	M(Ω)	v(Ω)	-E(Ω)
O(1)	-1,1176	0,236	94,53	76,0741
C(2)	0,5870	0,777	58,79	37,7129
C(3)	0,1234	0,162	80,50	38,0248
C(4)	0,1117	0,088	77,89	38,0334
C(5)	0,0662	0,150	81,40	38,0379
C(6)	0,1021	0,131	81,20	38,0110
C(7)	0,1035	0,119	80,22	38,0102
C(8)	0,1318	0,223	80,53	38,0133
C(9)	0,5188	0,662	60,20	37,8021
C(10)	0,0743	0,131	69,08	38,0945
C(1')	0,0861	0,147	69,79	38,0480
C(2')	0,0769	0,152	79,15	38,0539
C(3')	0,6190	0,663	58,48	37,7123
C(4')	0,0666	0,123	81,57	38,0422
C(5')	0,1068	0,122	80,33	38,0120
C(6')	0,0737	0,118	80,88	38,0287
R ₁ [C(3)]	0,0794	0,117	42,81	0,5990
H[C(4)]	0,0880	0,121	45,17	0,5922
R ₂ [C(5)]	0,0661	0,129	46,43	0,5995
H[C(6)]	0,0718	0,125	45,93	0,5991
R ₃ [C(7)]	0,0724	0,122	45,80	0,5997
H[C(8)]	0,0822	0,125	45,35	0,5919
H[C(2')]	0,0833	0,123	42,58	0,5971
R ₄ [C(3')]	-1,0906	0,197	121,64	75,8719
R ₅ [C(4')]	0,0492	0,128	47,38	0,6062
R ₆ [C(5')]	0,0623	0,128	46,29	0,6029
H[C(6')]	0,0315	0,125	45,50	0,6195
H (hidroxila)	0,6060	0,155	20,82	0,3515

Tabela 93. Propriedades atômicas (em u.a.)
para os átomos em (XXIV).

Átomo	q(Ω)	M(Ω)	v(Ω)	-E(Ω)
O(1)	-1,1086	0,218	94,98	76,0672
C(2)	0,5860	0,768	58,72	37,7112
C(3)	0,0799	0,159	81,10	38,0445
C(4)	0,0703	0,080	78,61	38,0525
C(5)	0,0675	0,120	80,89	38,0343
C(6)	0,0761	0,120	81,62	38,0234
C(7)	0,0746	0,094	80,61	38,0245
C(8)	0,0893	0,203	80,99	38,0351
C(9)	0,4848	0,689	60,32	37,8181
C(10)	0,0731	0,129	69,11	38,0890
C(1')	0,0711	0,106	70,73	38,0520
C(2')	0,0641	0,099	78,65	38,0445
C(3')	0,0924	0,164	81,09	38,0350
C(4')	0,6157	0,730	57,59	37,7077
C(5')	0,0525	0,133	82,47	38,0456
C(6')	0,0737	0,081	78,80	38,0327
R ₁ [C(3)]	0,0598	0,110	43,55	0,6086
H[C(4)]	0,0707	0,113	45,80	0,6065
R ₂ [C(5)]	0,0480	0,118	47,24	0,6091
H[C(6)]	0,0537	0,115	46,67	0,6084
R ₃ [C(7)]	0,0594	0,116	46,11	0,6065
H[C(8)]	0,0674	0,117	45,64	0,6004
H[C(2')]	0,0558	0,112	43,48	0,6124
R ₄ [C(3')]	0,0698	0,118	45,38	0,5988
R ₅ [C(4')]	-1,1128	0,247	120,38	75,9307
R ₆ [C(5')]	0,0378	0,121	47,44	0,6120
H[C(6')]	0,0263	0,113	45,38	0,6240
H (hidroxila)	0,6188	0,149	20,09	0,3453

Tabela 94. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (XXV).

Átomo	$q(\Omega)$	$M(\Omega)$	$v(\Omega)$	$-E(\Omega)$
O(1)	-1,1070	0,232	94,55	76,0741
C(2)	0,5894	0,784	58,66	37,7066
C(3)	0,0933	0,162	80,87	38,0389
C(4)	0,0721	0,069	78,28	38,0539
C(5)	0,0694	0,134	80,89	38,0340
C(6)	0,0746	0,121	81,47	38,0256
C(7)	0,0721	0,103	80,61	38,0263
C(8)	0,0919	0,206	81,00	38,0334
C(9)	0,4873	0,694	60,36	37,8170
C(10)	0,0688	0,137	69,14	38,0928
C(1')	0,0614	0,138	69,92	38,0568
C(2')	0,0538	0,131	80,26	38,0466
C(3')	0,0755	0,104	80,96	38,0302
C(4')	0,0759	0,147	80,21	38,0484
C(5')	0,5971	0,679	58,62	37,7219
C(6')	0,0327	0,091	81,19	38,0548
R ₁ [C(3)]	0,0609	0,109	43,40	0,6086
H[C(4)]	0,0818	0,116	45,22	0,5957
R ₂ [C(5)]	0,0515	0,119	46,79	0,6067
H[C(6)]	0,0613	0,117	46,17	0,6050
R ₃ [C(7)]	0,0595	0,112	45,83	0,6068
H[C(8)]	0,0725	0,117	45,51	0,5970
H[C(2')]	0,0475	0,113	43,94	0,6156
R ₄ [C(3')]	0,0470	0,116	46,82	0,6118
R ₅ [C(4')]	0,0740	0,116	45,07	0,5983
R ₆ [C(5')]	-1,1174	0,223	121,46	75,9120
H[C(6')]	0,0098	0,121	46,35	0,6276
H (hidroxila)	0,6067	0,155	20,77	0,3532

(4) *Cargas ($q(\Omega)$)*. Diferentemente das cargas NPA, MK e GAPT, as cargas AIM apresentam carga positiva para todos os átomos de carbono do flavílio. Assim como no benzopirílio ((XIII)), no flavílio ((XIX)) é possível observar concentração de carga positiva nos carbonos C(2) e C(9). Os carbonos ligados ao grupo hidroxila nos cátions (XX)-(XXV) (C(3), C(5), C(7), C(3'), C(4') e C(5')), respectivamente) apresentaram perda de elétrons e elevaram consideravelmente suas cargas positivas. A carga do O(1) torna-se menos negativa nos cátions com hidroxila no anel C e A, (XX)-(XXII), e mais negativa nos cátions com hidroxila no anel B, (XXIII)-(XXV).

A hidroxilação no C(3), (XX), leva ao aumento da carga positiva dos átomos C(5), C(6), C(7), C(9), C(10), C(1'), C(4'), C(5') e H[C(6')] e diminuição dessa carga para C(4), C(8), C(2'), H[C(4)], H[C(6)], H[C(8)] e H[C(2')]. Em (XXI), tornam-se mais positivas as cargas dos átomos , C(2), C(3), C(6), C(7), C(8), C(9), C(1'), C(3'), C(5'), C(6') e H[C(6')]. Por outro lado, a carga positiva dos átomos C(4), C(10), C(2') e H[C(4)] diminuem. A ligação do grupo hidroxila no C(7), (XXII), faz com que se tornem mais positivas as cargas dos átomos C(3), C(5), C(6), C(9) e H[C(6)] e menos positivas as dos C(2), C(8), C(10), C(2'), C(3'), C(4'), C(6') e R₁[C(3)], H[C(4)],

$R_2[C(5)]$, $H[C(8)]$, $H[C(2')]$, $R_4[C(3')]$, $R_5[C(4')]$, $R_6[C(5')]$ e $H[C(6')]$. Em (XXIII), tornam-se mais positivas as cargas dos átomos C(3), C(4), C(6), C(7), C(8), C(9), C(1'), C(5'), $H[C(2')]$ e $R_6[C(5')]$. Uma diminuição da carga positiva é observada para os átomos C(2), C(5), C(10), C(4') e $R_5[C(4')]$. Em (XXIV), o qual apresenta hidroxila ligada no C(4'), as cargas dos átomos C(1'), $R_4[C(3')]$ tornam-se mais positivas. O contrário ocorre para as cargas dos átomos C(2), C(3), C(4), C(5), C(7), C(8), C(9), C(10), C(2'), C(5'), $R_1[C(3)]$, $H[C(4)]$, $R_2[C(5)]$, $H[C(6)]$, $R_3[C(7)]$, $H[C(8)]$ e $R_6[C(5')]$. Finalmente, em (XXV), a ligação da hidroxila no C(5') provoca aumento das cargas positivas dos átomos C(3) e $R_5[C(4')]$, e diminuição das cargas positivas dos átomos C(4), C(7), C(8), C(9), C(10), C(2'), C(3'), C(6'), $R_1[C(3)]$, $R_2[C(5)]$, $H[C(6)]$, $R_3[C(7)]$, $H[C(8)]$, $H[C(2')]$, $R_4[C(3')]$ e $H[C(6')]$.

(5) *Desestabilização energética ($\Delta E(\Omega)$)*. Analogamente ao observado no estudo da hidroxilação do cátion benzopirílio, os átomos de carbono ligados ao grupo hidroxila apresentam grande desestabilização energética: 934 kJ/mol em C(3), 904 kJ/mol em C(5), 885 kJ/mol em C(7), 833 kJ/mol em C(3'), 879 kJ/mol em C(4') e 823 kJ/mol em C(5'). Dentre os átomos de carbono, C(3), C(5), C(6), C(9) e C(1'), são desestabilizados após a substituição de um hidrogênio por uma hidroxila. Para C(3), as desestabilizações foram de 38, 59, 82, 31 e 45 kJ/mol nos cátions (XXI)-(XXV), respectivamente. Para C(5), as desestabilizações energéticas encontram-se em torno de 61 kJ/mol em (XX), 73 kJ/mol em (XXII), 11 kJ/mol em (XXIII), 20 kJ/mol em (XXIV) e 21 kJ/mol em (XXV). Desestabilizações de 56, 36, 65, 33 e 27 kJ/mol ocorrem para C(6) nos cátions (XX), (XXI), (XXIII)-(XXV). Esse átomo é pouco desestabilizado (9 kJ/mol) em (XXII). C(9) apresenta desestabilizações energéticas mais elevadas em (XX)-(XXIII) e menos acentuadas em (XXIV) e (XXV). Tais desestabilizações foram respectivamente de 44, 57, 65, 56, 14 e 17 kJ/mol. C(1') denota desestabilizações energéticas de 92, 42, 35, 61, 50 e 38 kJ/mol nos cátions (XX)-(XXV). C(2) é desestabilizado energeticamente em 53, 24, 13, 17 e 29 kJ/mol nos cátions (XX), (XXI), (XXIII), (XXIV) e (XXV), enquanto que C(7) apresenta desestabilizações energéticas de 52, 51 e 40 kJ/mol nos cátions (XX), (XXI) e (XXIII), respectivamente. Enquanto C(8) é estabilizado em aproximadamente 34, 35, 37 e 23 kJ/mol nos cátions (XX), (XXII), (XXIV) e (XXV), o mesmo apresenta desestabilização energética de 46 kJ/mol em (XXI) e de 30 kJ/mol em (XXIII). Desestabilizações energéticas de 53, 22 e 11 kJ/mol ocorrem para o C(10) nos cátions (XX), (XXI) e (XXII). Por outro lado, este átomo é estabilizado em 12 e 8 kJ/mol em (XXIII) e (XXV), respectivamente. C(2') apresenta desestabilização de 10

kJ/mol em (XXI). O contrário ocorre em (XXIII), no qual C(2') é estabilizado em 21 kJ/mol. Em (XX) e (XXI), as desestabilizações energéticas do C(3') foram de 25 e 41 kJ/mol. Entretanto, este átomo é estabilizado em 11 kJ/mol em (XXII) e em 14 kJ/mol em (XXIV). C(4') é desestabilizado em 37, 22 e 13 kJ/mol nos cátions (XX), (XXI) e (XXII), e estabilizado em 16 kJ/mol em (XXV). C(5') apresenta estabilização (26 kJ/mol) em (XXIV) e desestabilização (49, 40, 29 e 62 kJ/mol) nos cátions (XX)-(XXIII). C(6'), por sua vez, demonstra ser desestabilizado em 30, 39 e 29 kJ/mol em (XXI), (XXIII) e (XXIV), respectivamente. Por outro lado, uma estabilização de 29 kJ/mol ocorre em (XXV).

Para os átomos de hidrogênio, verifica-se que em (XX), H[C(4)] e H[C(2')] são estabilizados em 16 e 12 kJ/mol, enquanto que H[C(6')] apresenta desestabilização de 43 kJ/mol. A maior desestabilização deste átomo é decorrente da ligação de hidrogênio com o oxigênio da hidroxila ligado ao C(3). No cátion (XXI), H[C(4)] é estabilizado em 38 kJ/mol e H[C(6)] é desestabilizado em 19 kJ/mol. Estabilizações de 13, 10, 11, 30, 19, 24, 10, 18 e 12 kJ/mol ocorrem, respectivamente, para os átomos R₁[C(3)], H[C(4)], R₂[C(5)], H[C(8)], H[C(2')], R₄[C(3')], R₅[C(4')], R₆[C(5')] e H[C(6')]. Por outro lado, H[C(6)] denota uma desestabilização de 9 kJ/mol. Em (XXIII), desestabilizações de 32 e 10 kJ/mol são verificadas para os hidrogênios H[C(2')] e R₆[C(5')]. O hidrogênio R₄[C(3')] é desestabilizado em 16 kJ/mol em (XXIV). Fato análogo acontece para R₅[C(4')] em (XXV). Os demais hidrogênios em (XXIV) e (XXV) são estabilizados. No primeiro, os átomos R₁[C(3)], H[C(4)], R₂[C(5)], H[C(6)], R₃[C(7)], H[C(8)], H[C(2')], R₆[C(5')] e H[C(6')] denotam, nesta ordem, estabilizações de 23, 35, 19, 26, 19, 19, 8, 14 e 8 kJ/mol. No segundo, as estabilizações dos átomos R₁[C(3)], H[C(4)], R₂[C(5)], H[C(6)], R₃[C(7)], H[C(8)], H[C(2')], R₄[C(3')] e H[C(6')] foram de 23, 7, 13, 17, 20, 10, 17, 18 e 17 kJ/mol.

(6) *Polarização dipolar (M(Ω))*. Para os átomos de carbono ligados ao grupo hidroxila, é possível observar um grande aumento da polarização dipolar (M(Ω)). Para (XX), a presença do grupo hidroxila no C(3) provoca aumento da M(Ω) dos átomos C(4), C(10) e C(6') e diminuição dessa propriedade para os átomos C(3') e H[C(6')]. Neste último, a diminuição da M(Ω) é atribuída à ligação de hidrogênio com o oxigênio da hidroxila ligado ao C(3). A M(Ω) aumenta para os átomos C(6), C(8) e C(4') e diminui para C(4), C(9), C(10), C(3') e C(6'), quando o grupo hidroxila se encontra ligado ao C(5) ((XXI)). Em (XXII), M(Ω) aumenta para C(3), C(6) e C(9) e diminui para O(1), C(2),

C(5), C(8), C(1'), C(3'), C(5'), C(6'), R₂[C(5')], H[C(6)] e H[C(8)]. Em (XXIII), observa-se um aumento na densidade eletrônica não ligada dos átomos O(1), C(6), C(2'), C(4') e C(6'). Efeito oposto ocorre para M(Ω) dos átomos C(3) e C(9). O grupo hidroxila ligado ao C(4'), (XXIV), provoca aumento da M(Ω) dos átomos C(9), e C(3') e diminuição dessa propriedade atômica para os átomos C(3), C(4), C(5), C(7), C(8), C(1'), C(2'), C(6'), H[C(6)] e H[C(2')]. M(Ω) dos átomos C(3), C(4), C(5), C(8), C(3'), R₃[C(7)] e R₄[C(3')] diminui em (XXV). Por outro lado, a hidroxila ligada ao C(5') provoca aumento dessa propriedade para os átomos O(1), C(2), C(9), C(10), C(2') e C(4').

(7) *Volume atômico (v(Ω))*. Para essa propriedade, a hidroxilação do cátion flavílio fornece resultados semelhantes aos obtidos no estudo do cátion benzopirílio. Portanto, a perda de densidade eletrônica nos átomos de carbono ligados ao grupo hidroxila é representada por uma redução de aproximadamente 23 u.a. nos volumes atômicos desses átomos. As alterações nos v(Ω) dos demais átomos foram discretas, raramente ultrapassando 1 u.a..

(8) *Índice de deslocalização (DI)*. Os anéis A e B dos cátions (XIX)-(XXV) apresentaram PDI (Tabela 95) inferiores ao do benzeno (PDI = 0,103 elétrons, Tabela 43). O anel A do cátion flavílio, (XIX), apresentou um valor de PDI igual ao do naftaleno (PDI = 0,075 elétrons, Tabela 69), o qual é superior ao obtido para o anel A do benzopirílio ((XIII), PDI = 0,070 elétrons, Tabela 69). Por outro lado, o anel C do flavílio e de seus derivados hidroxilados demonstra aromaticidade inferior a do pirílio (PDI = 0,079 elétrons, Tabela 43) e do anel C do benzopirílio (PDI = 0,057 elétrons, Tabela 69).

A comparação entre os cátions benzopirílio e flavílio hidroxilados nas mesmas posições (C(3), C(5) e C(7)), ou seja, (XIV) com (XX), (XV) com (XXI) e (XVII) com (XXII), indica uma menor aromaticidade para o anel A de (XIV) e (XV) em relação ao mesmo anel dos cátions (XX) e (XXI). Essa ordem se inverte quando os cátions (XVII) e (XXII), hidroxilados no C(7), são comparados. Assim, para esse caso particular, o anel A é pouco mais aromático em (XVII). Em todos os casos, o anel C demonstra maior aromaticidade nos derivados hidroxilados do benzopirílio ((XIV), (XV) e (XVII)) do que nos derivados do flavílio ((XX), (XXI) e (XXII)).

Os índices PDI (Tabela 95) sugerem uma diminuição da aromaticidade do anel A após a substituição de um hidrogênio por um grupo hidroxila nos cátions (XXI) e

(XXII) (hidroxila ligada aos carbonos C(5) e C(7), respectivamente). A aromaticidade do anel B é diminuída nos cátions (XXIII)-(XXV), os quais apresentam hidroxila ligada aos carbonos C(3'), C(4') e C(5') desse anel. Assim como para o benzopirílio, a hidroxilação do flavílio praticamente não altera a aromaticidade do anel C.

Tabela 95. Índices de deslocalização *para* (PDI, elétrons) dos anéis A, B e C para os cátions (XIX)-(XXV).

Composto	PDI		
	Anel A	Anel B	Anel C
(XIX)	0,075	0,084	0,046
(XX)	0,073	0,082	0,045
(XXI)	0,065	0,084	0,046
(XXII)	0,060	0,085	0,046
(XXIII)	0,074	0,078	0,046
(XXIV)	0,076	0,068	0,043
(XXV)	0,074	0,076	0,046

Comparando os índices de aromaticidade (NICS, HOMA e PDI) para os anéis A e B dos cátions (XIX)-(XXV), verifica-se que esses métodos não se correlacionam quanto à ordem de aromaticidade para os anéis em questão.

Para o anel A, a ordem de aromaticidade encontrada é:

- NICS: (XIX) $\approx$ (XXIII) > (XX) $\approx$ (XXIV) $\approx$ (XXV) > (XXI) > (XXII)
- HOMA: (XXIV) > (XIX) = (XXIII) = (XXV) > (XX) > (XXI) > (XXII)
- PDI: (XXIV) $\approx$ (XIX) > (XX) $\approx$ (XXIII) = (XXV) > (XXI) > (XXII)

Para o anel B, a segue a ordem:

- NICS: (XXII) $\approx$ (XXI) > (XIX) = (XX) > (XXIII) > (XXV) > (XXIV)
- HOMA: (XXIII) > (XXII) $\approx$ (XXV) > (XIX) = (XXI) > (XX) > (XXIV)
- PDI: (XXII) $\approx$ (XIX) = (XXI) $\approx$ (XX) > (XXIII) $\approx$ (XXV) > (XXIV)

Considerando as seqüências apresentadas, observa-se para o anel A uma maior concordância da ordem de aromaticidade entre os índices HOMA e PDI, enquanto que para o anel B, NICS e PDI são os índices que fornecem maior concordância. Entretanto, os três métodos concordam quanto ao fato de que a aromaticidade do anel A é mais diminuída quando o grupo hidroxila está ligado aos carbonos C(5) e C(7), cátions (XXI) e (XXII), respectivamente. Resultado semelhante a esse foi observado no estudo da aromaticidade do anel A dos cátions (XIII)-(XVIII). Os três índices refletem ainda, a

maior queda da aromaticidade do anel B quando a hidroxila se liga ao carbono C(4'), cátion (XXIV).

Finalmente, para o anel C, a ordem decrescente dos índices de aromaticidade também sugere a menor aromaticidade para o cátion flavílio hidroxilado no C(4'), (XXIV), conforme seqüência a seguir:

- NICS: (XX) > (XXIII) > (XIX) $\approx$ (XXV) > (XXI) > (XXII) > (XXIV)
- HOMA: (XXII) $\approx$ (XXIII) > (XXV) $\approx$ (XIX) > (XXI) $\approx$ (XX) > (XXIV)
- PDI: (XIX) = (XXI) = (XXII) = (XXIII) = (XXV) $\approx$ (XX) > (XXIV)

H – Espectros eletrônicos

As excitações simples para os 50 primeiros estados excitados (singlet) dos cátions (XIX)-(XXV) foram obtidos com o método ZINDO.²²²⁻²²⁴ As ilustrações dos orbitais moleculares (Figuras 23-26) foram feitas com o uso do programa gOpenMol 3.00.^{222,223} Os espectros teóricos (Figura 27) foram obtidos pela convolução de Gaussianas com FWHM (Full-Width Half-Maximum - largura a meia altura) de 11 nm e a altura dos picos proporcional à força do oscilador no programa Synspec.²²⁴

O cátion flavílio ((XIX), Tabela 96, Figuras 23 e 27), apresenta duas bandas intensas, uma em $\lambda=400$ nm e outra em $\lambda=183$ nm. A primeira refere-se à excitação de um elétron do estado fundamental para o estado excitado 1 e corresponde à transição HOMO $\rightarrow$ LUMO. A segunda decorre da excitação eletrônica para o estado 21 com contribuições das transições HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+4 e HOMO $\rightarrow$ LUMO+3. A primeira banda se aproxima da encontrada no estudo computacional de excitações eletrônicas de algumas antocianidinas utilizando o método INDO 1/S, realizado neste laboratório.¹⁹⁶ As bandas de menor intensidade correspondem a excitações de um elétron do estado fundamental para os estados 9 ($\lambda=207$ nm com maior contribuição da transição HOMO $\rightarrow$ LUMO+2), 13 e 14 ($\lambda=199$ nm e $\lambda=195$ nm com maior contribuição da transição HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO) e 25 ($\lambda=177$ nm com maior contribuição da transição HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+3).

Figura 23. Orbitais moleculares envolvidos nas principais transições eletrônicas no cátion flavílio, (XIX).

Figura 23. Continuação.

Tabela 96. Principais transições eletrônicas para (XIX): f é a força do oscilador; λ (em nm) é o comprimento de onda e ΔE (em eV) é a energia da transição eletrônica.

Composto	Transições	Coeficientes	f	λ	ΔE	Estado
(XIX)	HOMO→LUMO	0,68974	0,9115	400,21	3,0980	1
	HOMO-4→LUMO	0,18965				
	HOMO-3→LUMO+2	-0,11886				
	HOMO-2→LUMO+1	0,37150				
	HOMO-2→LUMO+5	0,10748	0,4962	207,31	5,9807	9
	HOMO-1→LUMO+1	-0,14472				
	HOMO-1→LUMO+3	-0,18276				
	HOMO→LUMO+2	0,43948				
	HOMO-4→LUMO	-0,16563				
	HOMO-3→LUMO+1	0,15163				
	HOMO-2→LUMO+2	0,13507				
	HOMO-2→LUMO+4	0,16054				
	HOMO-1→LUMO+2	-0,20054	1,1997	182,97	6,7762	21
	HOMO-1→LUMO+4	0,32766				
	HOMO-1→LUMO+5	0,21965				
	HOMO→LUMO+3	0,33861				
	HOMO→LUMO+5	0,20882				

Para exemplificar os espectros eletrônicos dos derivados hidroxilados do cátion flavílio (Figura 27), as Tabelas 97-99 apresentam as principais transições eletrônicas para o cátion de menor estabilidade, (XX), e para os dois cátions de maior estabilidade, (XXII) e (XXIV).

Figura 24. Orbitais moleculares envolvidos nas principais transições eletrônicas no cátion hidroxilado (XX).

Figura 24. Continuação.

Um efeito batocrômico da banda decorrente da transição HOMO→LUMO (excitação de um elétron do estado fundamental para o estado 1) é observado no cátion (XX) (Tabela 97, Figura 24), o qual apresenta hidroxila ligada ao C(3) do anel C. Essa banda é deslocada de $\lambda=400$ nm em (XIX) para $\lambda=430$ nm em (XX). A banda referente à excitação de um elétron para o estado 21 (maior contribuição da transição HOMO→LUMO+3) tem sua intensidade diminuída em (XX) e apresenta um pequeno deslocamento batocrômico, uma vez que essa banda se desloca de $\lambda=183$ nm em (XIX) para $\lambda=186$ nm em (XX). Duas bandas de intensidade intermediária ocorrem em $\lambda=211$ nm (maior contribuição da transição HOMO-2→LUMO+1) e $\lambda=200$ nm (maior contribuição da transição HOMO-2→LUMO+2), e referem-se à excitação de um elétron do estado fundamental para os estados 11 e 15, respectivamente. Observam-se ainda bandas decorrentes de excitações para os estados 25 ($\lambda=181$ nm com maior contribuição da transição HOMO-1→LUMO+3), 27 ($\lambda=173$ nm com maior contribuição da transição HOMO-4→LUMO+1) e 5 ($\lambda=256$ nm com maior contribuição da transição HOMO→LUMO+1).

Tabela 97. Principais transições eletrônicas para (XX): f é a força do oscilador; λ (em nm) é o comprimento de onda e ΔE (em eV) é a energia da transição eletrônica.

Composto	Transições	Coefficientes	f	λ	ΔE	Estado
(XX)	HOMO→LUMO	0,69324	0,9098	430,52	2,8798	1
	HOMO-3→LUMO	0,10527				
	HOMO-3→LUMO+1	0,11484				
	HOMO-2→LUMO+1	0,41977	0,5831	211,42	5,8642	11
	HOMO→LUMO+2	-0,34460				
	HOMO→LUMO+4	-0,36344				
	HOMO-4→LUMO+1	0,11079				
	HOMO-3→LUMO+1	0,12930				
	HOMO-3→LUMO+2	-0,11584				
	HOMO-2→LUMO+2	0,45433				
	HOMO-2→LUMO+4	0,17134	0,4168	200,06	6,1974	15
	HOMO-1→LUMO+1	-0,22266				
	HOMO-1→LUMO+3	-0,13258				
	HOMO→LUMO+4	0,16772				
	HOMO→LUMO+6	0,27027				
	HOMO-3→LUMO+1	0,12904				
	HOMO-2→LUMO+2	-0,12464				
	HOMO-1→LUMO+2	0,20601	0,8601	186,48	6,6485	21
	HOMO-1→LUMO+4	-0,38148				
	HOMO-1→LUMO+6	-0,25684				
	HOMO→LUMO+3	0,40760				

A ligação de um grupo hidroxila no C(5) do anel A do flavílio, (XXI), também desloca a banda referente à transição HOMO→LUMO para um comprimento de onda maior. Nesse caso, essa banda ocorre em $\lambda=411$ nm, indicando um deslocamento de 11 nm em relação ao observado em (XIX). A outra banda de grande intensidade em $\lambda=184$ nm é originada da transição eletrônica simples do estado fundamental para o estado 23, com maior contribuição da transição HOMO-2→LUMO+4. Bandas de menor intensidade, originadas das transições eletrônicas para os estados 15, 26, 11 e 8, ocorrem em 196, 177, 212 e 220 nm, respectivamente. A transição que mais contribui para a primeira banda é HOMO→LUMO+4. Para a segunda, as transições HOMO-2→LUMO+3 e HOMO→LUMO+5 são as de maior importância. A transição HOMO-1→LUMO+2 é a mais importante para a banda em 212 nm, enquanto que HOMO→LUMO+2 é a de maior contribuição para a banda em 220 nm.

Figura 25. Orbitais moleculares envolvidos nas principais transições eletrônicas no cátion hidroxilado (XXII).

Figura 25. Continuação.

Para o cátion (XXII) (Tabela 98, Figura 25), com hidroxila ligada ao C(7) do anel A, o deslocamento batocrômico da banda referente à transição HOMO→LUMO ($\lambda=420$ nm) foi de 20 nm em relação a (XIX). A excitação de um elétron do estado fundamental para o estado 20 dá origem a segunda banda de grande intensidade em $\lambda=185$ nm, com maior contribuição da transição HOMO→LUMO+3. Observa-se uma banda em 190 nm (com maior contribuição da transição HOMO-2→LUMO+2), decorrente da excitação eletrônica para o estado 17. Bandas menos intensas são decorrentes das transições para os estados 5 ($\lambda=255$ nm com maior contribuição da transição HOMO→LUMO+1), 9 ($\lambda=217$ nm com maior contribuição da transição HOMO-2→LUMO+1), 11 ($\lambda=209$ nm com maior contribuição da transição HOMO→LUMO+4), 24 ($\lambda=178$ nm com maiores contribuições das transições HOMO→LUMO+5 e HOMO-1→LUMO+3) e 32 ($\lambda=165$ nm com maior contribuição da transição HOMO-2→LUMO+3).

Tabela 98. Principais transições eletrônicas para (XXII): f é a força do oscilador; λ (em nm) é o comprimento de onda e ΔE (em eV) é a energia da transição eletrônica.

Composto	Transições	Coefficientes	f	λ	ΔE	Estado
(XXII)	HOMO-3→LUMO+1	0,10522	0,9362	420,04	2,9517	1
	HOMO→LUMO	0,68987				
	HOMO-4→LUMO	0,20287				
	HOMO-3→LUMO+1	-0,19887	0,5215	190,05	6,5238	17
	HOMO-3→LUMO+2	-0,13108				
	HOMO-3→LUMO+4	-0,16622				
	HOMO-2→LUMO+2	0,47615				
	HOMO-2→LUMO+4	0,11277				
	HOMO-1→LUMO+3	-0,10446				
	HOMO→LUMO+5	0,25450				
	HOMO-2→LUMO+2	0,10915	0,8159	185,07	6,6994	20
	HOMO-1→LUMO+2	0,21756				
	HOMO-1→LUMO+3	0,14304				
	HOMO-1→LUMO+4	-0,38055				
	HOMO-1→LUMO+5	-0,26802				
	HOMO→LUMO+3	0,39866				
	HOMO→LUMO+4	0,11176				

O cátion (XXIII), com hidroxila ligada ao C(3') do anel B, não apresenta deslocamento batocrômico da banda referente à transição HOMO→LUMO (transição de um elétron do estado fundamental para o estado 1). Nesse cátion, essa banda pode ser observada em $\lambda=401$ nm. Outras bandas de menor intensidade ocorrem em 218, 206, 201, 199, 191, 186 e 181 nm. Tais bandas são referentes à excitação de um elétron do estado fundamental para os estados 9 (maiores contribuições das transições HOMO-1→LUMO+1 e HOMO→LUMO+3), 11 (maior contribuição da transição HOMO-2→LUMO+1), 13 (maior contribuição da transição HOMO-4→LUMO), 14 (maior contribuição da transição HOMO-2→LUMO+2), 19 (maior contribuição da transição HOMO-1→LUMO+3), 21 (maiores contribuições das transições HOMO-4→LUMO e HOMO-3→LUMO+1) e 23 (maior contribuição da transição HOMO→LUMO+5).

Figura 26. Orbitais moleculares envolvidos nas principais transições eletrônicas no cátion hidroxilado (XXIV).

Figura 26. Continuação.

A principal banda ($\lambda=422$ nm) no cátion (XXIV), no qual a hidroxila está ligada ao C(4'), é a correspondente da transição HOMO $\rightarrow$ LUMO (estado excitado 1, Tabela 99, Figura 26). Em comparação com (XIX), essa banda apresenta um deslocamento batocrômico de 22 nm. Transições eletrônicas do estado fundamental para os estados 11, 12, 15, 19, 22 e 23 compõem o conjunto de bandas menos intensas do espectro de absorção desse cátion. Nessa sequência, as bandas ocorrem nos comprimentos de onda 208 nm (maior contribuição da transição HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1), 202 nm (maior contribuição da transição HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2), 195 nm (maior contribuição da transição HOMO $\rightarrow$ LUMO+5), 186 nm (maior contribuição da transição HOMO $\rightarrow$ LUMO+5), 182 nm (maior contribuição da transição HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+4) e 179 nm (maior contribuição da transição HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+3).

Tabela 99. Principais transições eletrônicas para (XXIV): f é a força do oscilador; λ (em nm) é o comprimento de onda e ΔE (em eV) é a energia da transição eletrônica.

Composto	Transições	Coefficientes	f	λ	ΔE	Estado
(XXIV)	HOMO→LUMO	0,68601	1,0448	422,08	2,9375	1
	HOMO-4→LUMO	-0,13316				
	HOMO-3→LUMO+1	0,14642				
	HOMO-3→LUMO+2	0,12214				
	HOMO-1→LUMO+1	0,44484	0,4608	208,19	5,9554	11
	HOMO-1→LUMO+2	0,16365				
	HOMO-1→LUMO+5	0,10619				
	HOMO→LUMO+2	-0,36758				
	HOMO→LUMO+4	-0,19588				
	HOMO-4→LUMO	0,16599				
	HOMO-3→LUMO+1	-0,32605				
	HOMO-3→LUMO+4	0,14963				
	HOMO-3→LUMO+5	-0,11662				
	HOMO-2→LUMO+1	0,20270	0,4130	194,88	6,3621	15
	HOMO-2→LUMO+3	-0,18218				
	HOMO-1→LUMO+2	0,23467				
	HOMO→LUMO+4	-0,17960				
	HOMO→LUMO+5	0,34542				
	HOMO-4→LUMO	-0,17943				
	HOMO-3→LUMO+1	0,13742				
	HOMO-3→LUMO+4	0,13132				
	HOMO-2→LUMO+1	-0,10181				
	HOMO-1→LUMO+2	-0,19580	0,4778	186,54	6,6463	19
	HOMO-1→LUMO+4	-0,30199				
	HOMO-1→LUMO+5	0,23024				
	HOMO→LUMO+2	0,21593				
	HOMO→LUMO+5	0,36745				
	HOMO-4→LUMO	0,16877				
	HOMO-3→LUMO+1	-0,15488				
	HOMO-2→LUMO+3	0,59668	0,5636	179,32	6,9142	23
	HOMO→LUMO+2	-0,10557				
	HOMO→LUMO+4	0,11341				
	HOMO→LUMO+5	0,15384				

Por fim, para o cátion com hidroxila ligada ao C(5') do anel B do flavílio, (XXV), verifica-se uma diminuição da intensidade da banda referente à transição HOMO→LUMO (estado excitado 1). Tal observação é representada pelo decréscimo da força do oscilador em relação ao cátion flavílio, (XIX). Essa banda apresenta ainda um deslocamento batocrômico de 8 nm em relação a (XIX). Diferentemente dos demais

cátions substituídos no anel B ((XXIII) e (XXIV)), a banda em 185 nm torna-se bastante intensa. No cátion (XXV), essa banda origina-se da transição de um elétron do estado fundamental para o estado 21, com maiores contribuições das transições HOMO-4→LUMO e HOMO-3→LUMO+1. Com menores intensidades, destacam-se as bandas em 190 nm (maior contribuição da transição HOMO-1→LUMO+3), 206 nm (maior contribuição da transição HOMO-2→LUMO+1), 183 nm (maior contribuição das transições HOMO-4→LUMO e HOMO→LUMO+2) e 219 nm (maior contribuição da transição HOMO-1→LUMO+1), oriundas da excitação de um elétron do estado fundamental para os estados 19, 12, 22 e 9, respectivamente.

Figura 27. Espectro eletrônico para o cátion flavílio, (XIX), e derivados hidroxilados, (XX)-(XXV).

I – Conclusões

O efeito da hidroxilação nos cátions benzopirílio e flavílio foi estudado com o modelo B3LYP/6-31+G(d,p). Foram realizadas análises geométricas, energéticas, das cargas atômicas, da aromaticidade (NICS, HOMA e PDI) e das estruturas de

ressonância (HOSE). A análise topológica da densidade eletrônica foi realizada com a teoria AIM e os espectros eletrônicos foram obtidos com o emprego do método ZINDO.

As geometrias de equilíbrio dos cátions hidroxilados demonstraram ser pouco distintas da geometria dos cátions benzopirílio ((XIII)) e flavílio ((XIX)). As ligações C-C vizinhas ao carbono ligado à hidroxila apresentaram aumento significativo nos seus comprimentos de ligação, alterando os comprimentos de outras ligações que constituem os anéis dos cátions. Os ângulos de ligação internos dos anéis que constituem os cátions benzopirílio e flavílio foram pouco alterados com a hidroxilação.

As energias relativas indicaram que o cátion benzopirílio é mais estabilizado quando a substituição de um átomo de hidrogênio por um grupo hidroxila ocorre no C(7), (XVII), e menos estabilizado quando essa substituição ocorre nos carbonos C(3) e C(8), cátions (XIV) e (XVIII), respectivamente. Já para o cátion flavílio, os derivados hidroxilados mais estáveis foram (XXII) e (XXIV), com hidroxila ligada aos carbonos C(7) e C(4'), respectivamente. Efeito contrário foi observado para os cátions com hidroxila ligada aos carbonos C(3), (XX), e C(5), (XXI).

Apesar das divergências entre as cargas NPA, MK e GAPT, observaram-se cargas positivas para os átomos C(2) e C(9) nos cátions (XIII)-(XXV). À exceção das cargas MK de (XIV) e (XX), C(10) e C(1') apresentaram cargas negativas. Excluindo-se os casos em que há ligação com a hidroxila, cargas negativas também foram atribuídas aos carbonos C(3), C(5), C(6), C(8), C(3') e C(5'). A análise AIM atribuiu cargas positivas a todos os átomos de carbono dos cátions, com concentração nos carbonos C(2) e C(9).

Comparativamente a (XIII), os valores de NICS (1) de (XIV)-(XVIII) revelaram que a substituição de um hidrogênio por hidroxila nos carbonos C(5) ((XV)) e C(7) ((XVII)) provoca a diminuição da aromaticidade dos anéis A e C do cátion benzopirílio. Observou-se ainda que a ligação da hidroxila ao C(3) ((XIV)) causa um pequeno aumento na aromaticidade do anel C, e que a ligação deste grupo aos carbonos C(6) e C(8) pouco influencia a aromaticidade do cátion. Para os cátions (XIX)-(XXV), NICS (1) demonstrou pequeno aumento da aromaticidade do anel C em (XX), no qual a ligação com a hidroxila ocorre no C(3). Efeito oposto foi encontrado para (XXII) e (XXIV). A aromaticidade do anel A foi diminuída em (XXI) (hidroxila ligada ao C(5)) e (XXII) (hidroxila ligada ao C(7)). Em comparação a (XIX), o anel B tornou-se menos aromático em (XXIV) (hidroxila ligado ao C(4')) e (XXV) (hidroxila ligada ao C(5')).

Considerando a divisão do anel C em duas partes, uma que contém apenas ligações C-C e outra com ligações C-O, o índice HOMA permitiu constatar que o decréscimo da aromaticidade está relacionado principalmente com os longos comprimentos das ligações C-O (termo EN) com relação ao R_{opt} . Verificou-se ainda a diminuição da aromaticidade desse anel quando se aumenta o tamanho do cátion (pirílio $\rightarrow$ benzopirílio $\rightarrow$ flavílio). A aromaticidade do anel C foi diminuída nos cátions (XV), (XVII) e (XXIV), com hidroxila ligada aos carbonos C(5), C(7) e C(4'), respectivamente. Por outro lado, um pequeno aumento da aromaticidade foi observado em (XXII) e (XXIII), hidroxilados nos carbonos C(7) e C(3'). O aumento dos termos EN e GEO promove o decréscimo do índice HOMA do anel A nos cátions hidroxilados nos átomos C(5) e C(7) ((XV), (XVII), (XXI) e (XXII)). A menor aromaticidade do anel B do cátion flavílio foi encontrada para o cátion (XXIV), hidroxilado do C(4'), no qual se destacou o aumento do termo relacionado com a alternância dos comprimentos de ligação (GEO). De um modo geral, os resultados sugeriram a perda da aromaticidade para os anéis ligados à hidroxila.

Segundo o método HOSE, as estruturas de ressonância que mais contribuíram para a estabilidade do cátion benzopirílio foram, em ordem de importância: (15) > (14) > (12) > (9) > (7) > (13) > (11) > (6) > (10) > (8). As estruturas equivalentes com a carga positiva no C(2) ((22) e (23)) foram as de maior contribuição para o cátion flavílio, seguidas das estruturas de ressonância com dupla ligação entre os anéis C e B ((37) > (36) $\approx$ (38)), as quais apresentam carga positiva nos carbonos C(4'), C(2') e C(6'). As demais estruturas de ressonância contribuíram para a estabilidade do cátion flavílio segundo a ordem decrescente: (28) $\approx$ (29) > (18) $\approx$ (19) $\approx$ (34) $\approx$ (35) > (24) $\approx$ (25) > (32) $\approx$ (33) > (20) $\approx$ (21) $\approx$ (26) $\approx$ (27) $\approx$ (30) $\approx$ (31) > (16) $\approx$ (17). A hidroxilação provoca alterações muito pequenas nas contribuições das estruturas de ressonância do benzopirílio e do flavílio.

Os índices de aromaticidade NICS, HOMA e PDI não demonstraram boa concordância. Entretanto, todos indicaram o maior decréscimo da aromaticidade do anel A nos casos em que o grupo hidroxila está ligado aos carbonos C(5) e C(7). Os três índices refletiram também a maior queda da aromaticidade do anel B quando a hidroxila se liga ao carbono C(4'), cátion (XXIV).

As variações nas densidades eletrônicas (ρ_b) dos pontos críticos de ligação (BCPs) sugeriram que as estruturas de ressonância (7) e (13) são favorecidas quando a

hidroxila se liga aos carbonos C(3) e C(5) nos cátions (XIV) e (XV), respectivamente. O mesmo se observa para as estruturas de ressonância (23) no cátion (XX) (hidroxila ligada ao carbono C(3)) e (32) no cátion (XXII) (hidroxila ligada ao C(7)). Em (XVI) e (XVIII), com hidroxila ligada aos carbonos C(6) e C(8), as variações indicaram um desfavorecimento da estrutura de ressonância (14). Em (XVII) (hidroxila ligada ao C(7)) notou-se um favorecimento da estrutura de ressonância (14) em oposição ao desfavorecimento das estruturas de ressonância (7) e (8). As estruturas de ressonância como (30) e (31) foram favorecidas em (XXI), cátion no qual a hidroxila se encontra ligada ao C(5). Para (XXIV), o aumento da densidade eletrônica no ponto crítico de ligação C(2)-C(1') deveria favorecer estruturas de ressonância com a dupla ligação entre os anéis C e B ((36)-(38)), mas se observa o favorecimento de estruturas como (20) e (21).

As alterações nos espectros eletrônicos do benzopirílio e do flavílio variaram de acordo com a posição na qual a hidroxila está ligada. Com exceção do cátion (XXIII), com hidroxila ligada ao C(3'), a hidroxilação do flavílio provocou um deslocamento batocrômico da banda decorrente da transição HOMO→LUMO.

3.2 – CAPÍTULO 2: CARACTERIZAÇÃO E INFLUÊNCIA DAS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO NA RESSONÂNCIA DE ÁCIDOS ORGÂNICOS E DO ÂNION FORMIATO

3.2.1 – Considerações sobre as ligações de hidrogênio envolvendo alguns compostos carbonílicos, radicais e fluoreto de hidrogênio.

Embora as ligações de hidrogênio provenientes da interação entre moléculas neutras ou existentes em complexos íon-molécula tenham sido bastante estudadas, pouca ênfase tem sido atribuída ao estudo das interações entre radicais e moléculas.²²⁹ Essas interações são importantes na química atmosférica, particularmente aquelas envolvendo os radicais peroxil, os quais participam das reações de formação e destruição do ozônio.²³⁰ Os radicais hidroperoxil e hidroxila estão envolvidos em processos atmosféricos, biológicos e de combustão.²³¹ Esses radicais podem formar complexos com água cuja energia de ligação é superior à observada para o dímero da água.²³¹ Além disso, o radical hidroxila é capaz de reagir com acetona, formaldeído e acetaldeído. No caso desse último há evidências que indicam que a reação se procede

através da formação de um complexo.^{231,232} O mesmo deve ocorrer na reação entre o radical hidroperoxil e o formaldeído.^{231,233} Estudos indicaram que ambos os radicais se ligam mais fortemente com acetona, formaldeído e acetaldeído do que a água.^{231,234}

Adicionalmente, compostos com grupo carbonila são comumente encontrados em diversos sistemas químicos e também podem apresentar ligações de hidrogênio com força comparável a do dímero da água.^{231,235} Tais compostos podem formar complexos moleculares com diversos radicais, como os supracitados hidroxila e hidroperoxil, ou ainda se associarem a radicais orgânicos livres.²³⁶ Apesar de muito reativos,²¹⁶ os radicais orgânicos podem ser estabilizados por efeitos de hiperconjugação e ressonância. Contudo, a maior parte apresenta tempos de vida curtos, o que limita a possibilidade de se isolar complexos nos quais estas espécies estejam presentes.²¹⁶ Alkorta *et al.* estudaram a capacidade de alguns radicais carbônicos em atuar como receptores de ligações de hidrogênio. Os resultados de energia e geometria mostraram que os radicais são fracos receptores de ligações de hidrogênio e que a força dessas ligações correlaciona-se qualitativamente com o mínimo do potencial eletrostático molecular dos radicais isolados.²¹⁶

Alguns complexos moleculares resultantes da associação de radicais com compostos carbonílicos podem desempenhar papel fundamental na atmosfera da Terra. No entanto, uma grande parte destes encontram-se fracamente ligados e, conseqüentemente, apresentam tempos de vida relativamente curtos.²²⁹ As espécies associadas coexistem com os reagentes que as formam, num equilíbrio tipicamente descrito por:²³⁷

Em muitos casos, esse equilíbrio é amplamente dependente da temperatura, com a formação de produtos favorecida pelo abaixamento da temperatura.²³⁷ As espécies associadas apresentam grandes tempos de vida a baixas temperaturas e atuam como reservatório dos reagentes que as formam. Em temperaturas baixas, esses reservatórios podem ser transportados e, posteriormente, decompostos termicamente nos reagentes de origem, quando atingem regiões mais aquecidas.²³⁷ Isso possibilita que espécies sejam transportadas a regiões da atmosfera nas quais suas concentrações não deveriam ser elevadas.^{229,237}

Os ácidos fórmico e acético estão presentes na atmosfera em concentrações típicas que variam de 500 a 1000 ppt (partes por trilhão) em áreas remotas, sendo a

concentração do ácido acético geralmente o dobro da do ácido fórmico.²³⁷ A formação do ácido acético em fase gasosa ocorre através da reação do radical peroxiacetil com o radical hidroperoxil. Já o ácido fórmico é um produto da oxidação de compostos orgânicos naturais ou oriundos da emissão antropogênica, sendo, portanto, o principal constituinte orgânico em nuvens, neblinas e precipitações.²³⁸ O ácido trifluoroacético (TFA) encontrado na atmosfera é predominantemente oriundo da oxidação atmosférica de alguns compostos de flúor e dos CFC (clorofluorcarbonos).²²⁹ O TFA é quimicamente e biologicamente estável, além de ser altamente resistente à decomposição fotoquímica. A sua degradação e suas implicações na química atmosférica ainda são pouco conhecidas.

Esses ácidos orgânicos podem ser removidos da atmosfera pela ação da chuva ou pela reação com o radical hidroxila.²³⁷ A concentração de ácidos orgânicos na atmosfera é maior em regiões distantes de centros urbanos. Além do mais, estudos revelaram que alguns desses ácidos podem formar ligações relativamente fortes com a água ou radicais, possibilitando que atuem como precursores de aerossóis orgânicos, similarmente ao observado para os ácidos sulfúrico e nítrico.^{237,238} O estudo da complexação do radical hidroperoxil com os ácidos fórmico, acético e trifluoroacético demonstrou energias de ligação com magnitude semelhante a de sistemas ligados por ligações covalentes fracas.^{229,237} Estes dados indicam que estes complexos pertencem à classe dos “sistemas parcialmente ligados”, segundo a sugestão de Leopold.²³⁹

Além da importância na formação de complexos atmosféricos, outras interações do grupo carbonila também são quimicamente relevantes, uma vez que esse grupo é facilmente encontrado em muitas moléculas de interesse biológico, particularmente carboidratos.²³⁵ Adicionalmente, como já mencionado, a carbonila é capaz de realizar ligações de hidrogênio relativamente fortes.²³¹ Nesse sentido, a ligação de hidrogênio no fluoreto de hidrogênio (HF) é uma das mais fortes conhecidas e o HF é usado como doador de ligações de hidrogênio até em interações não convencionais como $F-H \cdots \pi$.²⁴⁰⁻
²⁴³ Ressalta-se que o ácido fórmico e o ânion formiato já atuaram como modelos simples de aminoácidos em estudos de ligações de hidrogênio de baixa barreira (Low-Barrier Hydrogen Bonds – LBHBs),²⁴⁴⁻²⁴⁸ e que complexos constituídos de fluoreto de hidrogênio e compostos carbonílicos, incluindo o ácido fórmico, já foram estudados com a utilização de modelos eletrostáticos.²³⁵ Portanto, como extensão dos estudos com complexos molécula-radical (ácidos fórmico, acético e trifluoroacético com o radical hidroperoxil), os quais serão apresentados a seguir, realizou-se o estudo de diversos

complexos do ácido fórmico e do ânion formiato com o fluoreto de hidrogênio com o intuito de se verificar a influência da ligação de hidrogênio na ressonância da carboxila e do carboxilato.

3.2.2 – Caracterização das ligações de hidrogênio nas interações entre o radical hidroperoxil e ácidos orgânicos

Visto que há poucos trabalhos versando sobre ligações de hidrogênio em radicais por métodos experimentais ou computacionais e que as ligações de hidrogênio entre o radical hidroperoxil e os ácidos fórmico, acético e trifluoroacético são extremamente intensas, as alterações nas ligações químicas com a formação desses complexos foram estudadas pelos métodos NBO (Natural Bond Orbital), NRT (Natural Resonance Theory) e NSA (Natural Steric Analysis), propostos por Weinhold e AIM (Atoms in Molecules), proposto por Bader. Foram analisadas também as alterações nas geometrias de equilíbrio, nas frequências vibracionais e intensidades das bandas dos estiramentos O-H, nas cargas atômicas e densidades de spin dessas espécies após a complexação, além de ter sido empregada a análise energética proposta por Xantheas.

Os cálculos foram efetuados com os modelos B3LYP/6-311++G(3df,3pd) e B3LYP/EPR-III. Já para os radicais, os modelos utilizados nos cálculos foram UB3LYP/6-311++G(3df,3pd) e UB3LYP/EPR-III. Entretanto, Para todas as propriedades estudadas os resultados obtidos para as funções de base 6-311++G(3df,3pd) e EPR-III foram semelhantes, e apenas os resultados obtidos com a primeira serão discutidos. Este estudo foi publicado no ano de 2003 no *J. Am. Chem. Soc.*⁶⁴

A – Geometrias

Os complexos **(5)**, **(6)** e **(7)**, resultantes da associação do radical hidroperoxil, **(1)**, com os ácidos fórmico, **(2)**, acético, **(3)**, e trifluoroacético, **(4)**, respectivamente, são planares e seus parâmetros geométricos são semelhantes aos obtidos em estudos anteriores, (Figura 28).^{229,237}

As geometrias de equilíbrio dos monômeros nos complexos são significativamente distintas das geometrias dos ácidos e do radical isolados. Os comprimentos de ligação mais afetados pela complexação foram C(2)-O(3), C(2)-O(4), O(3)-H(5) em **(2)**-**(4)** e O(7)-H(8) em **(1)**. O primeiro decresce enquanto que os outros aumentam após a associação (Figura 28). Os ângulos de ligação mais afetados são aqueles que envolvem como átomo central o C(2) (X(1)-C(2)-O(4) e X(1)-C(2)-O(3), com X = H para **(2)** e X = C para **(3)** e **(4)**) e C(2)-O(3)-H(5). Os dois ângulos que envolvem o O(3) crescem e o X(1)-C(2)-O(4) decresce. O ângulo de ligação do radical **(1)** sofre um pequeno decréscimo com a complexação.

As perturbações nas geometrias dos monômeros que constituem os complexos indicam que as ligações de hidrogênio formadas entre os átomos O(4)···H(8) e O(6)···H(5) possuem força considerável. Os ângulos das ligações de hidrogênio O(4)-H(8)-O(7) e O(3)-H(5)-O(6) nos três complexos estudados apresentam valores médios de 165,5 e 168,7 graus, respectivamente, o que indica a tendência de linearidade (caráter direcional) nessas ligações. Na ligação de hidrogênio O(4)···H(8) o ácido atua como receptor da ligação de hidrogênio, enquanto que na O(6)···H(5), o ácido é o doador da ligação de hidrogênio (Figura 28). Em **(5)** e **(6)** **R₁** é sensivelmente menor que **R₂** (**R₁** e **R₂** designados no complexo **(5)** na Figura 28). **R₁** e **R₂** são equivalentes em **(7)**. Esse último apresenta a menor distância **R₂** e a maior distância **R₁**. O contrário acontece com **(6)**. Em todos os casos **R₁** e **R₂** são mais curtas que as distâncias encontradas no dímero da água (~1,95 Å) e no complexo ácido fórmico-água (1,786 Å),²³⁷ o que ressalta a grande força dessas ligações de hidrogênio.

Figura 28. Geometrias (distâncias dadas em Å e ângulos em graus): (1) radical hidroperoxil; (2) ácido fórmico; (3) ácido acético; (4) ácido trifluoroacético; (5) complexo ácido fórmico-radical hidroperoxil; (6) complexo ácido acético-radical hidroperoxil e (7) complexo ácido trifluoroacético-radical hidroperoxil.

B – Frequências vibracionais

A comparação entre as geometrias de equilíbrio dos compostos isolados e a dos monômeros no complexo, demonstrou que as interações molécula-radical são fortes. Uma consequência direta das perturbações estruturais é a alteração das frequências vibracionais, sobretudo dos átomos envolvidos nas ligações de hidrogênio. Foram analisadas as frequências dos estiramentos das ligações O-H, O-O e C=O dos ácidos e O-H do radical hidroperóxil, sendo os dados apresentados na Tabela 100.

Tabela 100. Frequências vibracionais (cm^{-1}) dos estiramentos das ligações C=O, O-H e O-O.^(a)

Composto	C=O	O-H (ácido)	O-H (hidroperóxil)	O-O
(1)			3603 (23,8)	1172
(2)	1818	3732 (59,8)		
(5)	1737	3180 (1430,4)	2949 (347,2)	1228
(3)	1819	3754 (60,6)		
(6)	1737	3214 (1520,5)	2887 (694,6)	1228
(4)	1862	3747 (94,9)		
(7)	1781	3158 (1971,4)	2995 (133,5)	1228

^(a) Intensidades (km/mol) estão indicadas entre parênteses.

As frequências vibracionais dos estiramentos das ligações C=O e O-H do ácido fórmico isolado estão em boa concordância com valores experimentais e teóricos, o que comprova a confiabilidade dos resultados.^{237,238,249}

O típico deslocamento para o vermelho da frequência associada com o estiramento O-H nos complexos estudados ocorre em virtude do aumento nos comprimentos de ligação O(3)-H(5) e O(7)-H(8) em relação aos monômeros isolados, e situa-se entre 14 e 20%. O deslocamento da frequência vibracional do estiramento O(7)-H(8) em (6) é relativamente mais pronunciado do que em (5) e (7), denotando uma forte interação, como havia sido observado nos estudos de Aloísio e Francisco.²³⁷ Por outro lado, o deslocamento da frequência do estiramento O(3)-H(5) foi o maior em (7).

A intensidade da banda do grupo O-H dos ácidos (2)-(4) e do radical (1) também reflete a força das ligações de hidrogênio nos complexos estudados (Tabela 100). Em (5)-(7), a intensidade das bandas dos estiramentos O(3)-H(5) dos ácidos, e O(7)-H(8) do radical hidroperóxil, aumentaram se comparadas as encontradas nos monômeros isolados, como havia sido observado por Aloísio e Francisco.²³⁷ Desta forma, a intensidade da banda do grupo O-H é aproximadamente 24, 25 e 21 vezes maior nos

complexos (5), (6) e (7) do que nos ácidos (2), (3) e (4), respectivamente. Relativamente a (1), a intensidade para O(7)-H(8) torna-se cerca de 15 vezes maior em (5), 29 vezes em (6) e 6 vezes em (7). O aumento da intensidade da banda é devido ao termo do fluxo de carga, como explicado anteriormente na análise das frequências vibracionais dos complexos cátion pirílio-água.

C – Cargas atômicas

As cargas atômicas obtidas pelos métodos NPA e GAPT estão apresentadas na Tabela 101. Considerando as cargas NPA, foram observadas pequenas variações nas cargas atômicas dos monômeros após a complexação. Em todos os três casos estudados, as cargas que sofreram as maiores alterações foram as dos oxigênios O(4) e O(6), ou seja, dos oxigênios receptores de hidrogênio nas ligações de hidrogênio. Nesses dois átomos as cargas tornaram-se mais negativas em comparação com as cargas dos monômeros isolados. A carga em C(2) tornou-se mais positiva, o que pode ser atribuído ao deslocamento de densidade eletrônica para O(4). Da mesma forma, a carga em O(7) é menos negativa provavelmente em decorrência de um deslocamento de densidade eletrônica para O(6). Com relação às cargas dos hidrogênios que participam das ligações de hidrogênio, H(5) e H(8), a complexação fez com que ficassem mais positivas. As demais cargas atômicas praticamente não sofreram alterações.

Tabela 101. Cargas NPA e GAPT para (1)-(7).

	X(1) ^(a)	C(2)	O(3)	O(4)	H(5)	Y(9) ^(b)	Y(10) ^(b)	Y(11) ^(b)	O(6)	O(7)	H(8)
NPA									-0,145	-0,308	0,453
(1) GAPT									-0,025	-0,234	0,258
NPA	0,108	0,657	-0,672	-0,571	0,478						
(2) GAPT	0,013	1,082	-0,671	-0,709	0,284						
NPA	0,130	0,678	-0,663	-0,635	0,493				-0,207	-0,280	0,485
(5) GAPT	0,027	1,041	-0,756	-0,808	0,498				-0,178	-0,335	0,531
NPA	-0,685	0,791	-0,687	-0,590	0,481	0,227	0,231	0,231			
(3) GAPT	-0,065	1,151	-0,701	-0,752	0,278	0,029	0,030	0,030			
NPA	-0,683	0,828	-0,679	-0,650	0,495	0,234	0,234	0,234	-0,213	-0,285	0,485
(6) GAPT	-0,076	1,133	-0,796	-0,867	0,501	0,032	0,037	0,037	-0,191	-0,381	0,572
NPA	0,967	0,701	-0,650	-0,527	0,492	-0,318	-0,332	-0,332			
(4) GAPT	1,558	1,016	-0,663	-0,666	0,305	-0,501	-0,524	-0,524			
NPA	0,972	0,728	-0,642	-0,600	0,498	-0,317	-0,329	-0,329	-0,197	-0,268	0,485
(7) GAPT	1,577	0,983	-0,778	-0,777	0,546	-0,505	-0,525	-0,525	-0,183	-0,332	0,520

^(a) X = H para (2) e (5); X = C para (3)-(7).

^(b) Y = H para (3) e (6); Y = F para (4) e (7).

As alterações nas cargas GAPT após a complexação foram bem mais intensas, e em alguns aspectos distintas, das observadas nas NPA. As cargas atômicas do O(3), O(4), H(5), O(6), O(7) e H(8) foram significativamente modificadas. Assim, as cargas dos oxigênios tornaram-se mais negativas nos complexos. As maiores alterações foram observadas para as cargas atômicas dos hidrogênios que participam das ligações de hidrogênio, H(5) e H(8), as quais ficaram mais positivas. A carga do C(2) deveria se tornar mais positiva, pois O(3) e O(4) ficaram mais negativos com a complexação. Entretanto, a densidade eletrônica do C(2) cresceu nos complexos estudados. As cargas obtidas pelos métodos GAPT ou NPA, ou a variação dessas grandezas decorrente da formação dos complexos, não apresentaram correlação com o efeito doador ou sacador de elétrons dos substituintes.

D – Análise energética

Os resultados para decomposição de energias obtidos com a utilização do método de Xantheas^{87,88} estão apresentados na Tabela 102.

Tabela 102. Energias de relaxação dos monômeros ($E_{R \text{ ácido}}$, $E_{R \text{ radical}}$) e total ($E_{R \text{ total}}$), energias de interação ($\Delta^2 E$) e energias de ligação (BE_2), (kcal/mol).

	$E_{R \text{ ácido}}^{(a)}$	$E_{R \text{ radical}}^{(a)}$	$E_{R \text{ total}}^{(a)}$	$\Delta^2 E^{(a)}$	$BE_2^{(a)}$	BSSE
(5)	1,33	0,69	2,02	-16,89	-14,86	0,36
(6)	1,42	0,79	2,21	-18,30	-16,09	-0,20
(7)	1,69	0,46	2,15	-16,57	-14,41	-0,01

^(a) Valores corrigidos pelo BSSE.

Os erros de superposição de base (BSSE) apresentaram valores bastante pequenos, o que indica que os conjuntos de funções de base 6-311++G(3df,3pd) e EPR-III descrevem adequadamente a ligação de hidrogênio em (5)-(7). As maiores contribuições nas energias de relaxação totais ($E_{R \text{ total}}$) são devidas às distorções sofridas pelos ácidos na formação dos complexos ($E_{R \text{ ácido}}$), sobretudo no caso do ácido trifluoroacético, (4), o qual apresentou a maior E_R . O radical (1) demonstrou a maior E_R durante a formação do complexo (6). Este complexo apresenta a maior energia de relaxação total, o que indica que as interações são mais intensas do que em (7) ou (5). As energias de relaxação para os complexos estudados nesse trabalho são muito superiores às determinadas por Xantheas para o dímero da água (0,02 kcal/mol no

modelo MP4/aug-cc-pVTZ),⁸⁷ o que é uma evidência da forte interação dos monômeros em (5)-(7).

As energias de ligação (BE_2) e os termos de interações de dois corpos (Δ^2E) (Tabela 102) demonstram mais uma vez a grande estabilidade dos complexos, uma vez que os Δ^2E são cerca de quatro vezes maiores do que os valores apresentados por Xantheas para o dímero da água (-4,69 kcal/mol).⁸⁷ As energias de ligação, (BE_2), dos complexos (5) e (7) são praticamente iguais, diferindo de 0,45 kcal/mol. Os parâmetros energéticos observados na Tabela 102 indicam que (6) é o complexo mais estável, o que pode ser atribuído ao efeito doador de elétrons do grupo metila. A doação de elétrons pelo grupo metila (efeito indutivo) causa um aumento da densidade eletrônica, a qual é melhor “acomodada” pelo oxigênio da carbonila do que pelo oxigênio do grupo O-H do ácido, favorecendo a ligação de hidrogênio O(4)···H(8). A maior estabilidade na ligação entre ácido acético e o radical hidroperóxil foi relatada em estudos realizados por Francisco e Aloisio.^{229,237} No complexo (7), o grupo trifluorometila (sacador de elétrons) deve desestabilizar a ligação O(4)···H(8) e estabilizar a ligação O(6)···H(5). As distâncias R_1 e R_2 (R_1 e R_2 designados no complexo (5) na Figura 28) ajudam a confirmar tal fato, pois (7) apresenta a menor distância R_2 e a maior distância R_1 , exatamente o oposto do observado para (6).

Na maioria dos casos as energias das ligações de hidrogênio encontram-se entre -2 e -10 kcal/mol.¹ Alguns estudos computacionais com dímeros indicaram energias de ligação que variam entre -0,2 e -40 kcal/mol.²⁵⁰ Para o dímero da água Xantheas observou uma energia de ligação de -4,67 kcal/mol, aproximadamente três vezes inferior aos valores obtidos para (5)-(7). Deve-se lembrar que o dímero da água apresenta apenas uma ligação de hidrogênio, enquanto que os complexos estudados duas. Aloisio, Hintze e Vaida determinaram que uma das conformações do complexo ácido fórmico-água tem energia de ligação de -7,0 kcal/mol,²³⁸ ou seja, aproximadamente 8,0 kcal/mol menos estável que o determinado para (5).

E – NBO (Natural Bond Orbital)

Para sistemas com camada aberta os métodos irrestritos apresentam matrizes densidade distintas, uma para cada spin. Desta forma, as interações entre NBOs são consideradas separadamente e podem apresentar diferenças pronunciadas, como observado para os radicais metóxi e etenóxi em trabalho anterior realizado neste grupo

de pesquisa. Entretanto, para os radicais estudados nesse trabalho as interações de segunda ordem foram semelhantes (Tabela 103).

Tabela 103. Energias de estabilização de segunda ordem ($\Delta E^{(2)}$) para (1)-(7).

Interações	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)										
	(1)		(2)	(5)		(3)	(6)		(4)	(7)	
	α	β		α	β		α	β		α	β
$\pi_{2nO(3)} \rightarrow \pi_{C(2)-O(4)}^*$			46,51	30,51	30,51	44,26	29,47	29,52	48,85	31,92	31,96
$\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma_{C(2)-X(1)}^*{}^{(a)}$			22,51	9,66	9,68	20,26	9,54	9,55	29,64	13,54	13,56
$\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma_{C(2)-O(3)}^*$			33,10	10,57	10,64	35,31	9,56	9,66	33,68	10,88	10,95
$\sigma_{nO(4)} \rightarrow \sigma_{O(7)-H(8)}^*$				4,08	4,09		4,01	4,03		3,53	3,53
$\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma_{O(7)-H(8)}^*$				12,80	12,49		15,10	14,75		9,95	9,70
$\pi_{InO(6)} \rightarrow \sigma_{O(3)-H(5)}^*$				12,10	13,42		11,69	12,95		14,09	15,62
$\sigma_{nO(6)} \rightarrow \sigma_{O(7)-H(8)}^*$				0,68	0,74		0,66	0,71		0,73	0,79
$\pi_{InO(6)} \rightarrow \sigma_{O(7)-H(8)}^*$	2,42	2,60		0,66	0,71		0,63	0,67		0,71	0,75

^(a) X = H para (2) e (5); X = C para (3)-(7).

Nos ácidos, (2)–(4), os orbitais ocupados que doam densidade eletrônica são os pares isolados $\pi_{2nO(3)}$ e $\pi_{InO(4)}$. (Figura 29), os quais são orbitais “p” puros. Os NBOs denominados por σ estão orientados no plano molecular e são orbitais híbridos formados pela combinação de orbitais “s” e “p”. Após a formação das ligações de hidrogênio verifica-se uma pequena contribuição de orbital “s” (2,5 a 6%) no orbital $\pi_{InO(4)}$.

Figura 29. NBOs (a) $\pi_{2nO(3)}$; (b) $\pi_{InO(4)}$.

As principais interações entre NBOs ocupados e virtuais, determinadas pelos maiores valores de $\Delta E^{(2)}$, correspondem, em ordem de importância, às $\pi_{2nO(3)} \rightarrow \pi_{C(2)-O(4)}^*$, $\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma_{C(2)-O(3)}^*$ e $\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma_{C(2)-X(1)}^*$ (X(1) = H(1) para (2) e X(1) = C(1) para (3) e (4)). Após a complexação, a primeira é estabilizada em

aproximadamente 15 kcal/mol, enquanto que a segunda é desestabilizada cerca de 12 kcal/mol para (5) e (7) e 16 kcal/mol para (6). A importância da interação $\pi_{2nO(3)} \rightarrow \pi_{C(2)-O(4)}^*$ indica que a ressonância do grupo carboxila aumenta com a complexação. As alterações nas energias da interação $\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma_{C(2)-X(1)}^*$ são muito pequenas. Esses resultados ainda demonstram que a complexação com (1) provoca alterações semelhantes na estrutura eletrônica dos ácidos (5) e (7).

As duas principais interações envolvidas na formação das ligações de hidrogênio dos complexos (5)-(7) são decorrentes da doação de elétrons do par isolado do oxigênio sp^2 dos ácidos (2)-(4) para o orbital antiligante da hidroxila de (1) ($\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma_{O(7)-H(8)}^*$), e entre elétrons do oxigênio terminal de (1) com o orbital antiligante da ligação O-H dos ácidos (2)-(4) ($\pi_{InO(6)} \rightarrow \sigma_{O(3)-H(5)}^*$). Analogamente ao orbital $\pi_{InO(4)}$, após a formação da ligação de hidrogênio verifica-se um aumento no caráter “s” (cerca de 14%) do orbital $\pi_{InO(6)}$ de (1). A estabilização provocada pela primeira interação, $\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma_{O(7)-H(8)}^*$, varia segundo: (6) > (5) > (7). Para a segunda interação, $\pi_{InO(6)} \rightarrow \sigma_{O(3)-H(5)}^*$, a ordem decrescente da estabilização é dada por: (7) > (5) > (6). Essas observações corroboram o fato de que a ligação de hidrogênio O(4)··H(8) é mais intensa no complexo com o ácido acético, (6), enquanto que a ligação O(6)··H(5) é mais favorecida no complexo com o ácido trifluoroacético, (7).

F – NSA (Natural Steric Analysis)

As interações desestabilizadoras entre orbitais ocupados ou parcialmente ocupados foram obtidas pela análise NSA (Natural Steric Analysis). As interações inter ou intramoleculares que mais contribuem para a desestabilização dos sistemas estudados ocorrem entre um par de elétrons isolado de um oxigênio e um orbital ligante vicinal, ou ainda um par de elétrons isolado de outro átomo. Os orbitais ligantes são formados pela combinação linear de orbitais híbridos naturais ligantes (NHOs). É curioso se notar que a combinação antiligante desses NHOs é o orbital receptor de elétrons das interações de segunda ordem segundo a análise NBO.

As interações que mais contribuem para desestabilização dos ácidos isolados, (2)-(4), e dos complexos, (5)-(7), envolvem interações entre orbitais de par isolado π situados no plano ou fora dele (π_{In} ou π_{2n} , respectivamente) com orbitais ligantes localizados entre o C(2) e um dos átomos ligados a ele: $\pi_{2nO(3)} \leftrightarrow \pi_{C(2)-O(4)}$,

$\pi_{InO(4)} \leftrightarrow \sigma_{C(2)-O(3)}$ e $\pi_{InO(4)} \leftrightarrow \sigma_{C(2)-X(1)}$ (X = H para (2), (5) e X = C para (3), (4), (6) e (7)) (Tabela 104), nas quais o símbolo $\leftrightarrow$ indica a interação repulsiva. Estas interações apresentam pequena variação entre os ácidos não complexados, (2)-(4). Com a complexação ocorre um decréscimo acentuado de $\pi_{InO(4)} \leftrightarrow \sigma_{C(2)-O(3)}$. Para (4) e (7) são observadas também interações desestabilizadoras entre orbitais de par isolado dos átomos de flúor com orbitais ligantes vicinais $\sigma_{C(1)-C(2)}$ ou $\sigma_{C(1)-F}$. Para o radical (1) a análise NSA indica que as interações predominantes ocorrem entre pares de elétrons isolados dos oxigênios O(6) e O(7), $\pi_{2nO(6)} \leftrightarrow \pi_{2nO(7)}$ e $\pi_{InO(6)} \leftrightarrow \sigma_{nO(7)}$, e entre o par de elétrons isolado do O(6) situado no plano da molécula ($\pi_{InO(6)}$) com o orbital ligante $\sigma_{O(7)-H(8)}$, $\pi_{InO(6)} \leftrightarrow \sigma_{O(7)-H(8)}$. Esta última não apresentou variação com a complexação.

Tabela 104. Energias de repulsão estérica (dE(i,j)) para (1)-(7).

Interações	dE(i,j) (kcal/mol)										
	(1)		(2)	(5)		(3)	(6)		(4)	(7)	
	α	β		α	β		α	β		α	β
$\pi_{2nO(3)} \leftrightarrow \pi_{C(2)-O(4)}$			14,33	7,58	7,55	14,49	7,59	7,57	15,28	8,07	8,04
$\sigma_{nO(3)} \leftrightarrow \sigma_{C(2)-O(4)}$			5,02	2,99	3,00	5,41	3,47	3,48	5,32	3,20	3,20
$\pi_{InO(4)} \leftrightarrow \sigma_{C(2)-O(3)}$			12,47	3,83	3,87	14,49	4,39	4,44	12,78	4,47	4,50
$\pi_{InO(4)} \leftrightarrow \sigma_{C(2)-X(1)}^{(a)}$			13,27	6,31	6,33	13,00	6,58	6,60	12,59	7,17	7,18
$\sigma_{X(1)-C(2)} \leftrightarrow \sigma_{IO(3)-H(5)}^{(a)}$							2,07	2,07	5,32	2,80	2,81
$\sigma_{nO(4)} \leftrightarrow \sigma_{C(2)-O(3)}$							2,97	2,93			
$\pi_{InF(9)} \leftrightarrow \sigma_{X(1)-C(2)}^{(a)}$									9,12	4,60	4,61
$\pi_{XnF(10)} \leftrightarrow \sigma_{X(1)-C(2)}^{(a)}$									8,69	4,37	4,37
$\pi_{XnF(11)} \leftrightarrow \sigma_{X(1)-C(2)}^{(a)}$									8,69	4,37	4,37
$\pi_{2nF(9)} \leftrightarrow \sigma_{X(1)-F(10)}^{(a)}$									4,92	2,46	2,46
$\pi_{YnF(11)} \leftrightarrow \sigma_{X(1)-F(10)}^{(a)}$									6,11	3,11	3,11
$\pi_{2nF(9)} \leftrightarrow \sigma_{X(1)-F(11)}^{(a)}$									4,92	2,46	2,47
$\pi_{YnF(10)} \leftrightarrow \sigma_{X(1)-F(11)}^{(a)}$									6,11	3,11	3,11
$\pi_{InO(6)} \leftrightarrow \sigma_{O(3)-H(5)}$				7,20	7,61		7,05	7,45		8,31	8,75
$\sigma_{nO(4)} \leftrightarrow \sigma_{O(7)-H(8)}$				2,19	2,28		2,13	2,13		2,12	2,20
$\pi_{InO(4)} \leftrightarrow \sigma_{O(7)-H(8)}$				7,97	8,03		9,40	9,47		6,55	6,60
$\pi_{InO(6)} \leftrightarrow \sigma_{O(7)-H(8)}$	6,48	6,55		6,41	6,34		6,51	6,44		6,12	6,03
$\pi_{2nO(6)} \leftrightarrow \pi_{2nO(7)}$	14,76			15,23			15,20			15,22	
$\pi_{InO(6)} \leftrightarrow \sigma_{nO(7)}$	5,15	5,30		4,55	4,74		4,56	4,73		4,36	4,53

^(a) X = H para (2) e (5); X = C para (3)-(7).

Algumas interações intermoleculares também contribuem para a desestabilização dos complexos. As principais correspondem às interações $\pi_{InO(6)} \leftrightarrow \sigma_{O(3)-H(5)}$ e $\pi_{InO(4)} \leftrightarrow \sigma_{O(7)-H(8)}$. A segunda é maior que a primeira para (5) e (6), sendo que, neste último complexo, a diferença entre duas interações é apreciável (4,4

kcal/mol considerando-se a soma das energias para as interações entre orbitais α e β). A ordem de estabilidade é invertida para (7). A desestabilização causada pela repulsão $\pi_{InO(4)} \leftrightarrow \sigma_{O(7)-H(8)}$ é maior no caso do complexo com ácido acético ((6)). Isso pode ser atribuído ao aumento de densidade eletrônica no oxigênio da carbonila decorrente da doação de elétrons do grupo metila no ácido acético. Efeito oposto ocorre no complexo com o ácido trifluoroacético ((7)), uma vez que os átomos de flúor são sacadores de elétrons. Por outro lado, a energia de repulsão proveniente da interação $\pi_{InO(6)} \leftrightarrow \sigma_{O(3)-H(5)}$ é mais intensa no complexo com o ácido trifluoroacético. Essas observações novamente indicam que a ligação de hidrogênio O(4)··H(8) é mais intensa em (6), enquanto que a ligação O(6)··H(5) é mais intensa em (7).

G – Densidade de spin

A densidade de spin nos átomos de oxigênio do radical hidroperoxil, (1), também foi analisada neste trabalho (Tabela 105). A distribuição da densidade de spin nesse radical, assim como a geometria e a estrutura eletrônica já foram objetos de estudo em vários trabalhos teóricos e experimentais.²⁵¹ Através de estudos *ab initio* e semi-empíricos foram propostas duas estruturas de ressonância principais,²⁵¹⁻²⁵⁶ uma com o elétron desemparelhado localizado no oxigênio terminal (Figura 30(a)), e outra dipolar na qual o elétron desemparelhado encontra-se no oxigênio interno (Figura 30(b)). Essa última foi previamente utilizada para explicar o comportamento de vários radicais peróxi.^{251,257}

Figura 30. Principais estruturas de ressonância do radical hidroperoxil.

Estudos teóricos indicaram a existência de uma grande carga negativa no oxigênio interno e que a densidade de spin está associada exclusivamente com o oxigênio terminal.^{251,252} Experimentalmente, foram obtidas diferentes conclusões quanto à localização da densidade de spin. Bower *et al.* concluíram que existe uma distribuição de spin equivalente nos átomos de oxigênio interno e terminal.²⁵¹ Adamic *et al.* indicaram uma razão de 2:1 para as densidades de spin,^{251,258} enquanto que Melamud e

Silver propuseram uma razão de 0,56:0,44.^{251,259} O uso de técnicas de ressonância de spin eletrônico (ESR – Electron Spin Resonance) permitiu examinar as constantes de acoplamento hiperfinas (HFCCs - Hyperfine Coupling Constants) do ¹⁷O nos radicais peróxi. Nos estudos realizados por Fessenden e Schuler^{251,260} e por Adamic *et al.*^{251,258} foi constatado que grande parte das HFCCs deve estar associada com o oxigênio terminal. Porém, isso só foi confirmado após o estudo realizado por Howard no radical t-butil peróxi.^{251,261}

Tabela 105. Densidades de spin para (1), (5)-(7).

	O(6)	O(7)
(1)	0,741	0,270
(5)	0,660	0,360
(6)	0,658	0,361
(7)	0,661	0,358

As densidades de spin de (1) calculadas neste trabalho estão em excelente acordo com os obtidos por Aplincourt *et al.* e por Wetmore e Boyd,^{230,251} e indicam que a densidade de spin deve estar mais associada ao oxigênio terminal. A complexação com os ácidos (2)-(4) provoca a diminuição da densidade de spin do oxigênio terminal, O(6), e o aumento dessa propriedade para o oxigênio interno, O(7). Assim, em (5)-(7), a estrutura de ressonância dipolar deve ser favorecida, Figura 30(b). Essa observação está em concordância com o trabalho realizado por Aplincourt *et al.*,²³⁰ os quais verificaram que, em solução aquosa (meio polar), ocorre um aumento e uma diminuição da densidade de spin nos oxigênios interno e externo, respectivamente.

H – NRT (Natural Resonance Theory)

Os ácidos isolados, (2)-(4) apresentaram estruturas de ressonância semelhantes (Tabela 106). O peso da estrutura de Lewis é de aproximadamente 80% em (2) e (3) e cerca de 62% em (4). Esta diminuição pode ser atribuída ao fato que em (4) há um número muito grande de estruturas de ressonância envolvendo o grupo trifluorometil, mas que apresentam pequenas contribuições. A segunda estrutura de ressonância é uma forma dipolar, que indica a ressonância apresentada pelo grupo carboxila.²⁶²⁻²⁶⁴

Tabela 106. Principais estruturas de ressonância obtidas pela análise NRT para (2)-(7).^(a)

Estruturas	(2)	(3)	(4)	Estruturas - Complexos				(5)		(6)		(7)	
	Peso (%)			α	β	$\alpha + \beta$	α	β	$\alpha + \beta$	α	β	$\alpha + \beta$	
	80,50	78,57	62,33										
	9,95	9,35	10,94										
	5,00	5,09	4,98										
Ordens de Ligação													
	(2)	(3)	(4)	α	β	$\alpha + \beta$	α	β	$\alpha + \beta$	α	β	$\alpha + \beta$	
				(5)			(6)			(7)			
C(1)-R(2)	0,957	0,993	0,930	0,482	0,483	0,965	0,500	0,500	1,000	0,466	0,466	0,932	
C(2)-O(3)	1,061	1,049	1,072	0,660	0,660	1,320	0,652	0,653	1,305	0,669	0,662	1,331	
C(2)-O(4)	1,982	1,958	1,972	0,857	0,857	1,714	0,847	0,847	1,694	0,858	0,858	1,716	
O(3)-H(5)	0,989	0,990	0,987	0,479	0,476	0,955	0,479	0,477	0,956	0,476	0,474	0,950	
O(6)-O(7)				0,501	1,001	1,502	0,500	1,001	1,501	0,502	1,003	1,505	
O(7)-H(8)				0,479	0,480	0,959	0,478	0,478	0,956	0,481	0,482	0,963	

^(a) R = H para (2) e (5); R = CH₃ para (3) e (6) e R = CF₃ para (4) e (7).

O radical hidroperoxil, (1), apresenta estruturas de Lewis distintas para os spins α e β (Tabela 107). No primeiro caso, tem-se uma carga negativa no oxigênio terminal de (1), enquanto que no segundo há uma carga positiva no oxigênio interno deste. O peso dessas duas estruturas de Lewis em (1) é cerca de 99%. A análise NRT do radical hidroperoxil não detectou a estrutura de ressonância representada pela Figura 30(b).

Tabela 107. Principais estruturas de ressonância obtidas pela análise NRT para (1).

Estruturas		Peso (%)	
α	β	α	β
99,05	98,96
Ordens de Ligação			
	α	β	
O(6)-O(7)	0,503	1,004	
O(7)-H(8)	0,495	0,495	
Ordens de Ligação ($\alpha + \beta$)			
O(6)-O(7)	1,507		
O(7)-H(8)	0,990		

Com a complexação observa-se uma grande variação nos pesos das principais estruturas de ressonância. O peso da estrutura de Lewis dos ácidos carboxílicos diminui, enquanto que o da forma dipolar aumenta (Tabela 106), indicando um aumento da ressonância da carboxila após a complexação. Isso sugere um caráter covalente apreciável para a ligação de hidrogênio, uma vez que interações eletrostáticas deveriam apresentar efeitos apenas nos átomos diretamente envolvidos na ligação de hidrogênio e, assim, a ressonância do grupo carboxila não seria alterada.

A variação nas ordens de ligação da carboxila confirma um incremento da ressonância dos ácidos (Tabela 106). Desta forma, as ordens de ligação para C(2)-O(3) e C(2)-O(4) são características de ligações simples e duplas, respectivamente, nos ácidos isolados ((2)-(4)). Entretanto, nos complexos (4)-(7) observa-se um aumento da ordem de ligação para C(2)-O(3) e uma diminuição para C(2)-O(4). A ordem de ligação O(6)-O(7) em (1) (Tabela 107) não varia com a complexação, ao passo que as ordens de ligação O-H em (1)-(4) diminuem ligeiramente após a formação do complexo (Tabelas 106 e 107).

I – Análise AIM (Atoms in Molecules)

As ligações de hidrogênio entre os ácidos orgânicos e o fluoreto de hidrogênio foram caracterizadas através dos critérios propostos por Popelier.^{104,105,214-217} Adicionalmente, a análise topológica da densidade eletrônica também foi utilizada para o estudo da natureza e da influência dessas ligações na estrutura eletrônica dos ácidos. Nas Tabelas 108 e 109 encontram-se os valores (em u.a.) da análise dos pontos críticos (CPs), enquanto que na Tabela 110 são apresentadas as propriedades atômicas (expressas em u.a.).

(1) *Topologia.* A Figura 31 exemplifica a topologia consistente, e de acordo com a relação de Poincaré-Hopf,^{104,215} determinada para os complexos (5)-(7). A análise revelou a existência de pontos críticos de ligação (BCPs) entre os hidrogênios H(5) e H(8) e os oxigênios receptores das ligações de hidrogênio, O(6) e O(4). O ponto crítico do anel constituído pelos átomos C(2)-O(3)-H(5)-O(6)-O(7)-H(8)-O(4) (RCP, ponto amarelo na Figura 31) também pode observado nos complexos.

Figura 31. Gráfico molecular do complexo (7).

As distâncias entre o BCP O(4)·· H(8) e o RCP foram de 1,012 Å em (5), 1,013 Å em (6) e de 0,997 Å em (7), enquanto que as distâncias entre o BCP O(6)·· H(5) e o mesmo RCP foram de 0,951 Å, 0,932 Å e 0,974 Å nos complexos (5)-(7), respectivamente. Uma vez que a distância entre um BCP e um RCP pode ser utilizada como indicador da estabilidade estrutural da ligação de hidrogênio, verifica-se que O(4)·· H(8) é mais estável do que O(6)·· H(5). Adicionalmente, observa-se que a primeira é mais estável em (6) e menos estável em (7) e que essa ordem se inverte quando a ligação O(6)·· H(5) é considerada.

Tabela 108. Análise dos pontos críticos (em u.a.) para (1)-(7).^(a)

		Pontos Críticos											
		X(1)-C(2)	X(1)-Y(9)	X(1)-Y(10)	X(1)-Y(11)	C(2)-O(3)	C(2)-O(4)	O(3)-H(5)	O(6)-O(7)	O(7)-H(8)	O(4)-H(8)	O(6)-H(5)	Anel HB ^(b)
(1)	ρ_b								0,3946	0,3730			
	$\nabla^2\rho_b$								-0,2697	-2,9049			
	ϵ								0,0211	0,0286			
(2)	ρ_b	0,2937				0,3120	0,4447	0,3684					
	$\nabla^2\rho_b$	-1,1180				-0,6325	-0,4711	-2,8832					
	ϵ	0,0335				0,0189	0,1224	0,0136					
(5)	ρ_b	0,2974				0,3384	0,4226	0,3314	0,4011	0,3299	0,0560	0,0469	0,0111
	$\nabla^2\rho_b$	-1,1493				-0,6568	-0,5620	-2,5650	-0,2890	-2,5604	0,1024	0,0930	0,0508
	ϵ	0,0315				0,0385	0,1032	0,0084	0,0404	0,0212	0,0074	0,0297	
(3)	ρ_b	0,2637	0,2879	0,2810	0,2810	0,3054	0,4402	0,3706					
	$\nabla^2\rho_b$	-0,6837	-1,0470	-0,9950	-0,9950	-0,6667	-0,5373	-2,9074					
	ϵ	0,0720	0,0107	0,0095	0,0095	0,0144	0,1207	0,0151					
(6)	ρ_b	0,2665	0,2883	0,2812	0,2812	0,3323	0,4170	0,3351	0,4004	0,3255	0,0605	0,0457	0,0114
	$\nabla^2\rho_b$	-0,7014	-1,0497	-0,9974	-0,9974	-0,6965	-0,6197	-2,6066	-0,2869	-2,5104	0,1027	0,0934	0,0520
	ϵ	0,0730	0,0111	0,0108	0,0108	0,0314	0,0992	0,0099	0,0400	0,0211	0,0090	0,0324	
(4)	ρ_b	0,2591	0,2980	0,2885	0,2885	0,3205	0,4488	0,3674					
	$\nabla^2\rho_b$	-0,6722	-0,3897	-0,4071	-0,4071	-0,6670	-0,4426	-2,9152					
	ϵ	0,0557	0,1041	0,1140	0,1140	0,0485	0,1332	0,0129					
(7)	ρ_b	0,2606	0,2979	0,2900	0,2900	0,3458	0,4281	0,3246	0,4017	0,3370	0,0494	0,0515	0,0109
	$\nabla^2\rho_b$	-0,6827	-0,3942	-0,4105	-0,4105	-0,6872	-0,5405	-2,5066	-0,2920	-2,6480	0,1039	0,0920	0,0505
	ϵ	0,0532	0,1022	0,1100	0,1100	0,0631	0,1151	0,0080	0,0424	0,0212	0,0041	0,0281	

^(a) X = H para (2) e (5); X = C para (3), (4), (6) e (7); Y = H para (3) e (6); Y = F para (4) e (7).

^(b) Anel formado em decorrência da ligação de hidrogênio.

(2) *Densidade eletrônica do ponto crítico de ligação (ρ_b)*. A complexação provocou alterações nas densidades eletrônicas dos BCPs. Observa-se um aumento de ρ_b para a ligação C(2)-O(3) e uma diminuição dessa propriedade para C(2)-O(4), O(3)-H(5) e O(7)-H(8). Um aumento moderado da densidade eletrônica no ponto crítico de ligação O(6)-O(7) também é observado. Estas variações podem ser atribuídas à transferência de densidade eletrônica para a formação das ligações de hidrogênio. Esses dados sugerem que após a ligação de hidrogênio ocorre um aumento da ressonância no grupo carboxila, como já havia sido observado na análise NRT.

As ligações de hidrogênio dos complexos, O(4)··H(8) e O(6)··H(5), apresentam valores de ρ_b (Tabela 108) próximos ao limite superior do intervalo proposto por Popelier, entre 0,002 e 0,04 u.a..¹⁰⁵ Novamente, verifica-se que a ligação O(4)··H(8) é mais favorecida em (6), ao passo que a ligação O(6)··H(5) é mais favorecida em (7).

As elipticidades (ϵ , Tabela 108) também corroboram o fato de que a ligação de hidrogênio O(4)··H(8) é mais estável do que a O(6)··H(5), uma vez que aumentos nessa propriedade indicam a instabilidade estrutural ou aumento do caráter π de uma ligação.²¹⁵ Após a complexação, observa-se uma diminuição no caráter de dupla ligação do grupo carbonila (C(2)-O(4)) dos ácidos, seguido de um aumento no caráter de dupla das ligações C(2)-O(3) e O(6)-O(7). Esses dados reforçam a conclusão obtida pela análise NRT e pela variação de ρ_b de que a ligação de hidrogênio leva a um aumento da ressonância do grupo carboxila.

(3) *Laplaciano da densidade eletrônica do ponto crítico de ligação ($\nabla^2\rho_b$)*. As ligações O(4)··H(8) e O(6)··H(5) em (5)-(7) apresentam valores positivos e dentro do intervalo característico para ligações de hidrogênio, [0,014-0,139] u.a..^{104,215}

A densidade de energia total, $H(r_{CP})$, dada pela soma das densidades de energia cinética, $G(r_{CP})$, e potencial, $V(r_{CP})$, apresenta sinal negativo ($H(r_{CP}) < 0$) para ambas ligações de hidrogênio nos complexos (5)-(7), refletindo a predominância da $V(r_{CP})$ e sugerindo um caráter covalente parcial às ligações de hidrogênio.^{49,219,220}

Tabela 109. Densidades de energia locais (em u.a.) para as ligações de hidrogênio nos complexos (5)-(7).

	O(4)··H(8)			O(6)··H(5)		
	(5)	(6)	(7)	(5)	(6)	(7)
$G(r_{cp})$	0,0412	0,0442	0,0373	0,0337	0,0331	0,0365
$V(r_{cp})$	-0,0568	-0,0627	-0,0486	-0,0442	-0,0428	-0,0500
$H(r_{cp})$	-0,0156	-0,0185	-0,0113	-0,0105	-0,0097	-0,0135

Tabela 110. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (1)-(7).^(a)

		X(1)	C(2)	O(3)	O(4)	H(5)	O(6)	O(7)	H(8)	Y(9)	Y(10)	Y(11)
(1)	q(Ω)						-0,1384	-0,4415	0,5802			
	M(Ω)						0,461	0,507	0,159			
	v(Ω)						121,91	109,95	22,42			
	-E(Ω)						75,1889	75,4067	0,3767			
(2)	q(Ω)	0,0567	1,6489	-1,1367	-1,1690	0,6012						
	M(Ω)	0,130	0,778	0,265	0,496	0,159						
	v(Ω)	47,78	43,42	125,09	139,53	21,65						
	-E(Ω)	0,6061	37,0034	75,9079	75,9731	0,3555						
(5)	q(Ω)	0,0692	1,6682	-1,1813	-1,1852	0,6426	-0,2156	-0,4339	0,6392			
	M(Ω)	0,124	0,782	0,309	0,444	0,108	0,476	0,523	0,101			
	v(Ω)	46,85	42,52	122,23	126,86	11,79	112,44	107,82	11,47			
	-E(Ω)	0,6035	36,9832	75,9575	75,9555	0,3273	75,2427	75,4387	0,3343			
(3)	q(Ω)	0,0894	1,5820	-1,1395	-1,1842	0,6000				0,0204	0,0181	0,0181
	M(Ω)	0,113	0,813	0,245	0,464	0,160				0,128	0,129	0,129
	v(Ω)	69,74	36,46	123,39	138,53	21,51				48,14	48,97	48,97
	-E(Ω)	37,9799	37,0669	75,9260	75,9990	0,3573				0,6215	0,6182	0,6182
(6)	q(Ω)	0,0934	1,5901	-1,1881	-1,1969	0,6414	-0,2202	-0,4386	0,6426	0,0236	0,0257	0,0257
	M(Ω)	0,128	0,809	0,289	0,414	0,110	0,478	0,523	0,097	0,126	0,127	0,127
	v(Ω)	69,55	36,07	121,32	125,15	12,00	112,82	107,94	11,10	47,88	48,36	48,35
	-E(Ω)	37,9701	37,0424	75,9714	75,9747	0,3285	75,2580	75,4556	0,3323	0,6203	0,6151	0,6151
(4)	q(Ω)	1,8664	1,6861	-1,1268	-1,1332	0,6194				-0,6399	-0,6365	-0,6365
	M(Ω)	0,760	0,673	0,306	0,511	0,150				0,311	0,293	0,293
	v(Ω)	21,33	34,30	118,95	133,55	20,65				102,53	104,07	104,08
	-E(Ω)	36,7437	36,9954	75,8891	75,9445	0,3449				100,3783	100,3592	100,3592
(7)	q(Ω)	1,8787	1,7076	-1,1683	-1,1573	0,6526	-0,2083	-0,4245	0,6374	-0,6392	-0,6347	-0,6347
	M(Ω)	0,748	0,689	0,337	0,456	0,102	0,472	0,523	0,106	0,311	0,298	0,298
	v(Ω)	21,12	32,91	117,03	121,72	11,29	111,24	107,40	12,17	102,44	103,90	103,90
	-E(Ω)	36,7373	36,9853	75,9499	75,9418	0,3199	75,2235	75,4165	0,3354	100,3787	100,3613	100,3613

^(a) X = H para (2) e (5); X = C para (3), (4), (6) e (7); Y = H para (3) e (6); Y = F para (4) e (7).

(4) *Cargas ($q(\Omega)$)*. As cargas dos átomos de hidrogênio envolvidos nas ligações de hidrogênio, H(5) e H(8) (Tabela 110), ficaram mais positivas com a complexação, obedecendo a um dos critérios propostos por Popelier.¹⁰⁵ As cargas dos átomos O(3), O(4) e O(6) tornaram-se mais negativas, indicando um aumento da densidade eletrônica para esses átomos. O contrário ocorre para os átomos O(7) e C(2). As cargas obtidas pelos métodos AIM e NPA são qualitativamente similares (Tabelas 101 e 110).

(5) *Desestabilização energética ($\Delta E(\Omega)$)*. A complexação estabilizou os átomos O(3), O(6) e O(7) e desestabilizou os átomos C(2), O(4), H(5) e H(8) (Tabela 110). A estabilização de O(6) e O(7) foi maior para o ácido acético, (3), e menor para o ácido trifluoroacético, (4). Isso pode ser atribuído às presenças dos grupos doador (CH_3) e sacador (CF_3) de elétrons em (3) e (4), respectivamente. Para os átomos C(2) e O(4), a desestabilização energética segue a mesma ordem. Tal observação se constitui em mais uma evidência de que a ligação de hidrogênio O(4)··H(8) em (6) é mais favorecida.

A formação da ligação de hidrogênio deve promover uma desestabilização energética do átomo doador da ligação de hidrogênio.²¹⁵ Assim, H(5) sofreu desestabilização de 74 kJ/mol em (5), de 76 kJ/mol em (6) e de 66 kJ/mol em (7), enquanto que as desestabilizações energéticas de H(8) foram de 111, 117 e 108 kJ/mol em (5)-(7), respectivamente. Em contraste, os átomos de hidrogênio não envolvidos nestas ligações apresentam variações desprezíveis de $E(\Omega)$. O mesmo já tinha sido observado por Popelier no estudo do dímero $(\text{BH}_3\text{NH}_3)_2$.²¹⁵

(6) *Polarização dipolar ($M(\Omega)$)*. Para H(5) e H(8) ocorre um decréscimo de $M(\Omega)$ após a complexação, indicando uma perda de densidade não ligada dos átomos de hidrogênio (Tabela 110). Além destes, vários outros átomos também apresentaram variações de $M(\Omega)$, indicando modificações em toda a estrutura eletrônica dos monômeros após a formação dos complexos.

(7) *Volume atômico ($v(\Omega)$)*. Os volumes dos átomos H(5) e do H(8) reduziram-se com a complexação (Tabela 110), sendo que no último as variações são ligeiramente mais intensas. Com isso, novamente verifica-se que O(4)··H(8) é a ligação de hidrogênio mais intensa. Os receptores da ligação de hidrogênio, O(4) e O(6), também demonstram uma redução do $v(\Omega)$. Para O(4) a maior variação dessa propriedade atômica ocorre no complexo (3), enquanto que a menor no complexo (4). Para o O(6) a variação do $v(\Omega)$ é a inversa da observada para o O(4). Estas são evidências adicionais de que a ligação de hidrogênio O(4)··H(8) é mais forte em (6) e que O(6)··H(5) é mais intensa em (7).

J – Ligação de hidrogênio versus distorção geométrica

De forma a compreender se as alterações observadas após a complexação são decorrentes apenas das distorções geométricas sofridas pelos monômeros, estudou-se o radical hidroperoxil na geometria do complexo com ácido fórmico, ou seja, **(1)** na geometria de **(5)**. Não foi possível realizar a mesma comparação para **(2)**, uma vez que este foi tratado com método restrito e os complexos radicalares com método irrestrito, o que poderia gerar uma certa ambigüidade na comparação dos resultados.

Tabela 111. Cargas NPA.

Composto	O(6)	O(7)	H(8)
(1) na geometria de (5)	-0,149	-0,306	0,455
(5)	-0,207	-0,280	0,485
(1)	-0,145	-0,308	0,453

Tabela 112. Energias de estabilização de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$.

Interações	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)					
	(1) na geometria de (5)		(5)		(1)	
	α	β	α	β	α	β
$\sigma_{nO(6)} \rightarrow \sigma_{O(7)-H(8)}^*$			0,68	0,74		
$\pi_{InO(6)} \rightarrow \sigma_{O(7)-H(8)}^*$	2,62	2,85	0,66	0,71	2,42	2,60

Tabela 113. Energias de repulsão estérica, $dE(i,j)$.

Interações	$dE(i,j)$ (kcal/mol)					
	(1) na geometria de (5)		(5)		(1)	
	α	β	α	β	α	β
$\pi_{InO(6)} \leftrightarrow \sigma_{O(7)-H(8)}$	7,07	7,14	6,41	6,34	6,48	6,55
$\pi_{2nO(6)} \leftrightarrow \pi_{2nO(7)}$	15,26		15,23		14,76	
$\pi_{InO(6)} \leftrightarrow \sigma_{nO(7)}$	4,90	5,05	4,55	4,74	5,15	5,30

Tabela 114. Principais estruturas de ressonância e ordens de ligação.

Estruturas		Peso (%)			
		(1) na geometria de (5)		(1)	
α	β	α	β	α	β
		98,89	98,77	99,05	98,96
Ordens de Ligação					
		(1) na geometria de (5)		(5)	
		(1)		(1)	
O(6)-O(7)		1,509		1,502	
O(7)-H(8)		0,988		0,959	

Tabela 115. Densidades de spin.

Composto	O(6)	O(7)
(1) na geometria (5)	0,736	0,276
(5)	0,660	0,360
(1)	0,741	0,270

Tabela 116. Análise dos pontos críticos (em u.a.).

Composto		Pontos Críticos	
		O(6)-O(7)	O(7)-H(8)
(1) na geometria de (5)	ρ_b	0,4010	0,3398
	$\nabla^2 \rho_b$	-0,2861	-2,4036
	ϵ	0,0214	0,0312
(5)	ρ_b	0,4011	0,3299
	$\nabla^2 \rho_b$	-0,2890	-2,5604
	ϵ	0,0404	0,0212
(1)	ρ_b	0,3946	0,3730
	$\nabla^2 \rho_b$	-0,2697	-2,9049
	ϵ	0,0211	0,0286

Tabela 117. Propriedades atômicas (em u.a.).

Composto		O(6)	O(7)	H(8)
(1) na geometria de (5)	$q(\Omega)$	-0,1420	-0,4121	0,5544
	$M(\Omega)$	0,467	0,500	0,159
	$v(\Omega)$	121,70	109,53	24,55
	$-E(\Omega)$	75,2176	75,3725	0,3814
(5)	$q(\Omega)$	-0,2156	-0,4339	0,6392
	$M(\Omega)$	0,476	0,523	0,101
	$v(\Omega)$	112,44	107,82	11,47
	$-E(\Omega)$	75,2427	75,4387	0,3343
(1)	$q(\Omega)$	-0,1384	-0,4415	0,5802
	$M(\Omega)$	0,461	0,507	0,159
	$v(\Omega)$	121,91	109,95	22,42
	$-E(\Omega)$	75,1889	75,4067	0,3767

Como pode ser observado pelas Tabelas 111-117, existem diferenças marcantes entre as propriedades calculadas para a geometria de equilíbrio do radical hidroperoxil, (1), e as determinadas quando se considera (1) na geometria de (5) e, principalmente, quando as propriedades são confrontadas com as do radical complexado, (5). Assim, as alterações observadas nas estruturas eletrônicas dos monômeros na formação dos complexos, como o incremento da ressonância do grupo carboxila, podem ser parcialmente atribuídas à ligação de hidrogênio.

K – Conclusões

A complexação dos ácidos fórmico, acético, e trifluoroacético com o radical hidroperoxil apresenta ligações de hidrogênio muito intensas. A banda do estiramento O-H se deslocou para o vermelho e foi bastante intensificada. A análise energética proposta por Xantheas revelou que as maiores contribuições nas energias de relaxação totais ($E_{R \text{ total}}$) são devidas às distorções sofridas pelos ácidos na formação dos complexos ($E_{R \text{ ácido}}$). Os termos de interações de dois corpos (Δ^2E) e as energias de ligação (BE_2) comprovaram a estabilidade dos complexos.

Os métodos NBO e NSA permitiram obter informações das interações entre orbitais localizados que mais contribuíram para a estabilização ou desestabilização dos complexos. Os métodos NRT e AIM demonstraram que a complexação provoca o aumento do peso da estrutura de ressonância dipolar e da ressonância do grupo carboxila. A análise topológica da densidade eletrônica, realizada com o uso da teoria de átomos em moléculas (AIM), permitiu caracterizar as ligações de hidrogênio estabelecidas entre o radical hidroperoxil e os ácidos orgânicos. A densidade de energia total, $H(r_{CP})$, atribuiu um caráter covalente parcial para essas ligações.

O conjunto dos resultados demonstra que a ligação de hidrogênio $O(4) \cdots H(8)$ é mais intensa no complexo com ácido acético, (6), enquanto que $O(6) \cdots H(5)$ é mais intensa no complexo com o ácido trifluoroacético, (7), evidenciando os efeitos dos grupos doador (CH_3) e sacador (CF_3) de elétrons. Desta forma, verificou-se que as ligações de hidrogênio apresentaram grande influência sobre as propriedades geométricas, energéticas e eletrônicas dos monômeros que constituem os complexos. Um estudo das propriedades do radical hidroperoxil, (1), na geometria do complexo (5) sugere que o incremento da ressonância da carboxila pode ser atribuído, parcialmente, à formação dessas ligações de hidrogênio.

3.2.3 – Complexação do ácido fórmico e do ânion formiato com fluoreto de hidrogênio: efeitos na ressonância dos grupos carboxila e carboxilato

Em extensão à discussão sobre a natureza das ligações de hidrogênio e seus efeitos na estrutura eletrônica de ácidos orgânicos, o presente trabalho tem como objetivo verificar a influência dessas interações na ressonância dos grupos carboxila e carboxilato. Para isso, diversos complexos do ácido fórmico e do ânion formiato com o

fluoreto de hidrogênio foram estudados pelos métodos NBO (Natural Bond Orbital), NRT (Natural Resonance Theory), NSA (Natural Steric Analysis) e AIM (Atoms in Molecules). As otimizações de geometrias, os cálculos das frequências vibracionais e as análises da função de onda foram efetuados com o modelo B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Mesmo o ácido fórmico tendo sido estudado nos complexos com o radical hidroperoxil, os resultados para este ácido foram reconsiderados em algumas Tabelas para facilitar comparações e, conseqüentemente, a análise das alterações provenientes da complexação com o fluoreto de hidrogênio.

A – Geometrias

Foram encontrados três complexos (Figura 32) do ácido fórmico, (1), e fluoreto de hidrogênio, (3), que são mínimos na superfície de energia potencial. O primeiro, (4), constitui uma estrutura cíclica com duas ligações de hidrogênio: F(7)⋯H(5) e O(4)⋯H(6). No complexo (5), (3) nota-se uma ligação de hidrogênio com o oxigênio da carbonila, O(4)⋯H(6), porém a interação se dá com o par de elétrons isolado de O(4) que está direcionado no semi-plano O(4)-C(2)-H(1). Por fim, a ligação de hidrogênio O(3)⋯H(6) também leva à formação de um complexo estável entre o ácido fórmico e o fluoreto de hidrogênio, (6). Considerando agora o ânion formiato, (2), observou-se que os complexos estáveis são aqueles que apresentam (3) interagindo com pares de elétrons isolados do O(3) do grupo carboxilato, O(3)⋯H(6), complexos (7) e (8). As otimizações para (1)-(8) ocorreram sem nenhuma restrição de geometria.

A interação entre os átomos de (1) e (2) e o fluoreto de hidrogênio, (3), disposto no plano molecular e perpendicularmente a ele, foi realizada para se verificar alterações na estrutura eletrônica capazes de promoverem aumento ou decréscimo da ressonância dos grupos carboxila e carboxilato. Para tal, foram realizadas otimizações com restrições dos parâmetros geométricos intermoleculares de modo a fixar (3) nos sítios desejados (Figura 33). Consideraram-se as interações lineares de (3) com H(5), O(4) e H(1) de (1), resultando nos complexos (9I), (10I) e (11I). Também foram estudadas as interações de (3), agora situado perpendicularmente ao plano molecular, com esses átomos e com o C(2) e O(3). Isso resultou nos complexos (9p)-(13p). Todos os complexos são estáveis dentro das restrições impostas na otimização de geometria. Em contraste, para (2), os únicos complexos formados com (3) são aqueles nas quais a interação ocorre linearmente, (14I), e perpendicularmente, (14p), com o oxigênio O(3).

A interação linear ou perpendicular com o hidrogênio H(1) ou com o carbono C(2) faz com que (3) se afaste até distâncias muito grandes, devido à repulsão eletrostática causada pela carga negativa do ânion.

Para os complexos (4)-(8) (Figura 32), as geometrias de equilíbrio dos monômeros nos complexos são significantemente distintas das geometrias das espécies (1), (2) e (3) isoladas. Os complexos (4) e (5) apresentam um encurtamento de C(2)-O(3) e um alongamento de C(2)-O(4), sugerindo que ocorre um aumento da ressonância do grupo carboxila. Para (6) estas variações ocorrem em sentido contrário, indicando uma diminuição da ressonância deste grupo. O mesmo é observado para os complexos formados entre (2) e (3) ((7) e (8)). Em todos os casos ocorre uma diminuição de H(1)-C(2), discreta para (4)-(6) e bastante acentuada para (7) e (8). Um alongamento de H(6)-F(7), o qual é dependente da intensidade da ligação de hidrogênio, também é observado. Em todos os casos, os comprimentos das ligações X-H (X = O para o ácido fórmico em (4) e X = F para o fluoreto de hidrogênio em (4)-(8)) que participam das ligações de hidrogênio se alongam, denotando que estas são deslocadas para o vermelho.

As variações nos comprimentos das ligações C(2)-O(3) e C(2)-O(4) (Figura 33) de (9I), (10I) e (10p) são semelhantes às observadas para (4) e (5), indicando um aumento da ressonância do grupo carboxila. Isso demonstra que a ligação de hidrogênio com um orbital π provoca variações na ressonância da carboxila similares às observadas para as interações com os pares isolados σ . Por outro lado, em (13p) são observadas alterações nos comprimentos de ligação semelhantes à (6), indicando uma diminuição da ressonância da carboxila. É curioso notar que essas alterações ocorrem a despeito da baixa energia da interação, como poderá ser verificado na análise energética.

Dada a fraca energia de interação, não são observadas variações significativas nos comprimentos de ligação de (9p), (11I), (11p) e (12p) (Figura 33). Os comprimentos de ligação H(1)-C(2) e O(3)-H(5) sofrem variações muito pequenas, de no máximo 0,002 Å. O comprimento H(6)-F(7) se alonga de maneira significativa apenas em (10I), (10p) e (13p). Para os complexos com o ânion formiato, (14I) e (14p), as variações são semelhantes às ocorridas em (7) e (8), indicando diminuição da ressonância do grupo carboxilato.

Figura 32. Geometrias de equilíbrio (distâncias dadas em Å e ângulos em graus): (1) ácido fórmico; (2) ânion formiato; (3) fluoreto de hidrogênio; (4)-(8) complexos resultantes da associação de (1) e (2) com (3).

Figura 33. Complexos obtidos com restrições na otimização de geometria: **(9l)**-**(13p)** ácido fórmico-fluoreto de hidrogênio; **(14l)** e **(14p)** ânion formiato-fluoreto de hidrogênio. Distâncias dadas em Å e ângulos em graus.

Com relação às distâncias intermoleculares (Figura 32), observa-se no complexo (4) que a ligação de hidrogênio O(4)···H(6) é mais curta do que F(7)···H(5). A distância da ligação O(4)···H(6) é menor em (4) do que em (5), portanto, essa interação deve ser intensa no primeiro. Isso pode representar um efeito de cooperatividade da interação F(7)···H(5) em (4). Para o complexo (6), O(3)···H(6) apresenta a maior distância O···H nas ligações de hidrogênio, o que corresponde a uma menor energia de interação. A distância O···H é diretamente proporcional à energia de interação dos complexos e, quanto maior a intensidade das ligações de hidrogênio, maiores as alterações nas geometrias dos monômeros que constituem os complexos. Estas duas últimas observações se aplicam também para (7) e (8), nas quais as distâncias O···H são bastante inferiores às observadas nos complexos (4)-(6).

As distâncias das ligações de hidrogênio para (9l)-(14p) (Figura 33) nos complexos planares são sempre menores do que quando (3) está situado perpendicularmente ao plano molecular de (1) ou (2), refletindo a maior estabilidade dos primeiros.

Os ângulos de ligação de (1) e (2) também sofrem modificações decorrentes da complexação (Figura 32). O ângulo de ligação H(1)-C(2)-O(3) aumenta em (4) e (5), permanece constante em (6) e decresce em (7) e (8). O contrário é observado para o ângulo de ligação H(1)-C(2)-O(4), ou seja, este decresce em (4) e (5) e aumenta em (6)-(8). O ângulo C(2)-O(3)-H(5) aumenta para os complexos (4)-(6). Um ligeiro aumento para O(3)-C(2)-O(4) ocorre em (4). Para os demais complexos, (5)-(8), este ângulo decresce. Dentre os complexos com ácido fórmico, (4) apresentou as maiores variações para os três primeiros ângulos de ligação, enquanto (6), para o último. O complexo (7) apresenta maior variação no ângulo de ligação H(1)-C(2)-O(3) do que o (8). Por outro lado, as variações nos ângulos H(1)-C(2)-O(3) e O(2)-C(2)-O(4) foram mais pronunciadas em (8) do que em (7).

Os ângulos que envolvem as ligações de hidrogênio (Figura 32), X-H···Y, no qual X-H é o grupo doador e Y é o receptor da ligação de hidrogênio, encontram-se próximos da linearidade.⁷⁵ Exceção é observada para os ângulos O(3)-H(5)···F(7) e F(7)-H(6)···O(4) no complexo (4), devido à formação de um ciclo entre (1) e (3).

Para os complexos otimizados com restrições de geometria (Figura 33), verifica-se que (9l) e (9p) apresentam comportamento similar ao observado para (4) ou (5),

exceto pelo fato de H(1)-C(2)-O(3) permanecer constante nos dois primeiros. Da mesma forma, o comportamento para **(10l)** e **(10p)** também se aproxima dos de **(4)** ou **(5)**, com exceção de O(3)-C(2)-O(4) que praticamente não sofre variações nos complexos com restrições de geometria. As variações dos ângulos de ligação em **(11l)**-**(12p)** foram insignificantes. Os ângulos de **(13p)** apresentam uma variação semelhante à observada em **(6)**, com distinção para C(2)-O(3)-H(5), o qual não apresenta variação no primeiro e aumenta no segundo. Por fim, o comportamento dos ângulos de ligação em **(14l)** e **(14p)** demonstrou ser similar aos dos complexos **(7)** e **(8)**.

B – Frequências vibracionais

As frequências vibracionais dos estiramentos das ligações H-C, C=O, O-H e H-F estão apresentadas na Tabelas 118. Nas ligações de hidrogênio convencionais, a frequência associada ao estiramento do grupo doador de hidrogênio (X-H) deve apresentar um deslocamento típico para o vermelho, juntamente com um aumento da intensidade da banda X-H.^{64,75,202,203} Tanto o deslocamento quanto o aumento da intensidade devem ser proporcionais à força da ligação e, portanto, podem ser utilizados como parâmetros para se medir a intensidade da interação nos complexos obtidos sem **((1)-(8))** e com **((9l)-(14p))** restrições de geometria.

O grupo O(3)-H(5) atua como doador da ligação de hidrogênio nos complexos **(4)**, **(9l)** e **(9p)**. Nos primeiros, a frequência do estiramento da ligação O-H demonstra deslocamento para o vermelho de aproximadamente 4,7 e 0,7 %, respectivamente. A intensidade da banda do estiramento O(3)-H(5) aumentou cerca de 9,8 vezes no complexo **(4)** e 4 vezes no complexo **(9l)**. No último, a energia da interação entre **(1)** e **(3)** é muito pequena e, portanto, não são verificadas modificações na frequência do estiramento do grupo O-H do ácido.

O fluoreto de hidrogênio, **(3)**, é o doador da ligação de hidrogênio nos complexos **(4)-(8)**, **(10l)**, **(10p)** e **(13p)-(14p)**. Considerando esta sequência, a frequência vibracional do estiramento da ligação H-F é deslocada cerca de 18,1, 10,8, 6,1, 39,2, 48,2, 5,4, 4,0, 2,6, 25,3 e 25,0 % para o vermelho após a complexação. Tais deslocamentos são acompanhados do aumento da intensidade da banda do estiramento H-F, a qual tornou-se aproximadamente 5,3, 10,9, 7,4, 28,6, 22,2, 7,9, 4,8, 3,7, 21,5 e 16,3 vezes mais intensa nos complexos do que em **(3)**.

Tabela 118. Frequências vibracionais (cm^{-1}) dos estiramentos das ligações H-C, C=O, O-H e H-F para **(1)**-**(14p)**.^(a)

Composto	H-C	C=O	O-H	H-F
(1)	3055 (40,2)	1819 (372,1)	3732 (59,6)	
(2)	2570 (609,6)	1661 (824,4)		
(3)				4090 (106,2)
(4)	3094 (42,3)	1755 (379,6)	3557 (582,4)	3348 (564,2)
(5)	3091 (16,42)	1782 (496,4)	3723 (55,9)	3648 (1155,0)
(6)	3074 (21,3)	1840 (375,2)	3730 (93,6)	3841 (788,4)
(7)	2731 (168,6)	1665 (961,6)		2485 (3033,7)
(8)	2771 (350,0)	1663 (1477,7)		2118 (2355,9)
(9l)	3040 (57,6)	1815 (375,0)	3706 (236,2)	4074 (148,8)
(9p)	3049 (45,4)	1817 (372,1)	3733 (60,1)	4086 (118,2)
(10l)	3079 (29,5)	1811 (503,8)	3723 (71,3)	3868 (843,2)
(10p)	3072 (24,5)	1772 (403,7)	3720 (74,2)	3926 (510,3)
(11l)	3084 (9,8)	1811 (373,5)	3733 (54,7)	4081 (126,3)
(11p)	3065 (36,6)	1817 (366,4)	3735 (54,8)	4087 (122,5)
(12p)	3058 (41,1)	1820 (365,2)	3735 (56,8)	4089 (118,0)
(13p)	3070 (25,3)	1835 (333,4)	3704 (68,2)	3984 (397,2)
(14l)	2690 (490,1)	1674 (1040,6)		3055 (2286,0)
(14p)	2693 (412,4)	1657 (755,7)		3067 (1727,0)

^(a) Intensidades (km/mol) estão indicadas entre parênteses.

As alterações nas frequências vibracionais e nas intensidades das bandas dos estiramentos X-H são mais pronunciadas nos complexos com **(2)** do que com **(1)**, evidenciando a importância das ligações de hidrogênio com o ânion formiato. Para o complexo **(12p)**, o flúor de **(3)** foi disposto de modo a interagir com o carbono de **(1)**. Essa interação praticamente não altera as frequências vibracionais dos estiramentos H-C, C=O, O-H e H-F e, dessa forma, também não deve influenciar as estruturas eletrônicas de **(1)** e **(3)**.

Nos complexos **(11l)** e **(11p)**, o estiramento do grupo doador da ligação de hidrogênio, C(2)-H(1), tem sua frequência deslocada para o azul, caracterizando uma ligação de hidrogênio imprópria, também conhecida como “blue shifting hydrogen bonding”.^{266,267} Os deslocamentos foram de 0,9% em **(11l)** e de 0,3% em **(11p)**, seguidos da diminuição da intensidade da banda do grupo C-H, mais pronunciada em **(11l)**, no qual a intensidade tornou-se cerca de 4,1 vezes menor que a observada em **(1)**.

C – Cargas Atômicas

As cargas atômicas para (1)-(8), obtidas através dos métodos GAPT, MK e NPA, estão apresentadas na Tabela 119.

Tabela 119. Cargas GAPT, MK e NPA para (1)-(8).

	Cargas	H(1)	C(2)	O(3)	O(4)	H(5)	H(6)	F(7)
(1)	GAPT	0,013	1,083	-0,671	-0,709	0,284		
	MK	0,050	0,607	-0,568	-0,516	0,427		
	NPA	0,109	0,676	-0,686	-0,582	0,483		
(2)	GAPT	-0,242	1,315	-1,036	-1,036			
	MK	-0,225	0,878	-0,826	-0,827			
	NPA	-0,051	0,647	-0,798	-0,798			
(3)	GAPT						0,384	-0,384
	MK						0,420	-0,420
	NPA						0,555	-0,555
(4)	GAPT	0,029	1,077	-0,689	-0,792	0,388	0,555	-0,568
	MK	0,087	0,553	-0,531	-0,504	0,437	0,419	-0,461
	NPA	0,127	0,701	-0,669	-0,630	0,513	0,560	-0,602
(5)	GAPT	0,045	1,109	-0,677	-0,804	0,305	0,580	-0,560
	MK	0,084	0,549	-0,513	-0,454	0,426	0,363	-0,455
	NPA	0,131	0,699	-0,661	-0,622	0,491	0,561	-0,598
(6)	GAPT	0,034	1,099	-0,749	-0,694	0,292	0,522	-0,694
	MK	0,084	0,527	-0,466	-0,462	0,414	0,302	-0,400
	NPA	0,123	0,681	-0,730	-0,554	0,501	0,563	-0,583
(7)	GAPT	-0,184	1,277	-1,115	-0,949		0,763	-0,793
	MK	-0,158	0,831	-0,811	-0,754		0,531	-0,640
	NPA	-0,004	0,667	-0,802	-0,740		0,550	-0,672
(8)	GAPT	-0,130	1,251	-1,102	-0,977		0,781	-0,823
	MK	-0,121	0,737	-0,694	-0,731		0,441	-0,631
	NPA	0,011	0,665	-0,784	-0,740		0,536	-0,687

Embora H(1) apresente uma pequena carga em (1), esta se torna um pouco mais positiva nos complexos (4), (5) e (6). Para os demais átomos não se observa uma concordância entre as cargas obtidas pelos métodos GAPT, MK e NPA. Então, considerando o método GAPT, a carga do C(2) torna-se ligeiramente menos positiva em (4) e mais positiva em (5) e (6). Os átomos de oxigênio diretamente envolvidos nas ligações de hidrogênio apresentam aumento da carga negativa. Sendo assim, a carga do O(3) é mais negativa em (6), e a do O(4), mais negativa em (4) e (5). No complexo (4), o átomo H(5) participa da ligação de hidrogênio com F(7) de (3), o que causa o aumento de sua carga positiva. Relativamente a (3), as cargas do H(6) e do F(7) tornam-se mais positiva e negativa, respectivamente, nos complexos (4)-(6). De acordo com as cargas

MK, a complexação faz com que a carga do C(2) fique menos positiva e a do O(3) menos negativa, principalmente em (6). Para O(3), verifica-se uma contradição entre o comportamento das cargas GAPT e MK. Isso também é observado para a carga MK do átomo O(4), visto que torna-se menos negativa nos complexos (4)-(6). A carga do H(5) torna-se mais positiva em (4), menos positiva em (6) e praticamente inalterada em (5). Novamente, em oposição às cargas GAPT, a carga do H(6) torna-se menos positiva em (5) e (6) e permanece constante em (4). A exceção de (6), a complexação faz com a carga do F(7) fique mais negativa. Apesar de menos pronunciadas, as alterações das cargas atômicas NPA dos átomos O(4), H(5), H(6) e F(7), decorrentes da complexação, são concordantes com as observadas para as cargas GAPT. A carga NPA do C(2) é ligeiramente mais positiva nos complexos (4) e (5). Já a do O(3), é menos negativa em (4) e (5), e mais negativa em (6).

Para o ânion formiato, (2), as cargas GAPT e MK demonstram que a carga do H(1) torna-se menos negativa após a complexação, sobretudo em (8). A carga NPA para esse átomo é praticamente nula em (7) e chega a ser positiva em (8). A carga do átomo C(2), obtida pelos métodos GAPT e MK, é mais positiva nos complexos (7) e (8). O contrário é observado para as cargas NPA desse átomo. De acordo com os três métodos, a carga do O(3) é significativamente mais negativa em (7) do que em (2). Em (8), a carga desse átomo é mais negativa apenas para o método GAPT. A complexação provocou alterações na carga do O(4), deixando-a menos negativa. As cargas GAPT e MK do átomo H(6) tornam-se mais positivas em (7) e (8), enquanto que a complexação praticamente não provoca alterações na carga NPA desse átomo. Independentemente do método, a carga do F(7) nos complexos (7) e (8) é significativamente mais negativa do que em (3).

De um modo geral e qualitativo, as cargas atômicas que melhor descrevem as alterações eletrônicas decorrentes da complexação são as cargas NPA e GAPT. Isso pode ser analisado, por exemplo, para o complexo (6). Após a complexação no átomo O(3), a carga deste átomo e a do F(7) deveriam se tornar mais negativas, enquanto que as carga do C(2), H(5) e do H(6), mais positivas. Essas variações são observadas para as cargas NPA e GAPT, mas não para as cargas MK.

Tabela 120. Cargas GAPT, MK e NPA para **(9l)**-(**14p**).

	Cargas	H(1)	C(2)	O(3)	O(4)	H(5)	H(6)	F(7)
(9l)	GAPT	-0,001	1,100	-0,711	-0,719	0,347	0,405	-0,421
	MK	0,040	0,619	-0,630	-0,527	0,535	0,510	-0,546
	NPA	0,102	0,677	-0,696	-0,588	0,500	0,571	-0,566
(9p)	GAPT	0,008	1,087	-0,672	-0,714	0,290	0,383	-0,381
	MK	0,047	0,617	-0,567	-0,520	0,430	0,406	-0,414
	NPA	0,111	0,674	-0,687	-0,580	0,482	0,554	-0,553
(10l)	GAPT	0,027	1,136	-0,672	-0,824	0,298	0,543	-0,508
	MK	0,067	0,610	-0,546	-0,490	0,437	0,339	-0,416
	NPA	0,122	0,708	-0,666	-0,639	0,490	0,573	-0,588
(10p)	GAPT	0,034	1,077	-0,646	-0,758	0,297	0,448	-0,453
	MK	0,087	0,538	-0,523	-0,459	0,433	0,305	-0,380
	NPA	0,125	0,679	-0,664	-0,617	0,490	0,558	-0,571
(11l)	GAPT	0,048	1,076	-0,673	-0,719	0,278	0,390	-0,399
	MK	0,111	0,588	-0,571	-0,527	0,423	0,476	-0,500
	NPA	0,126	0,671	-0,689	-0,590	0,481	0,561	-0,558
(11p)	GAPT	0,018	1,081	-0,667	-0,712	0,279	0,384	-0,383
	MK	0,048	0,629	-0,574	-0,524	0,430	0,402	-0,411
	NPA	0,108	0,671	-0,686	-0,579	0,485	0,554	-0,553
(12p)	GAPT	0,012	1,083	-0,668	-0,710	0,282	0,382	-0,381
	MK	0,040	0,638	-0,572	-0,525	0,426	0,407	-0,415
	NPA	0,110	0,672	-0,686	-0,581	0,484	0,554	-0,554
(13p)	GAPT	0,030	1,059	-0,712	-0,665	0,292	0,427	-0,431
	MK	0,074	0,564	-0,523	-0,474	0,425	0,312	-0,377
	NPA	0,122	0,664	-0,713	-0,552	0,490	0,552	-0,562
(14l)	GAPT	-0,187	1,349	-1,193	-0,997		0,743	-0,714
	MK	-0,175	0,795	-0,714	-0,754		0,395	-0,546
	NPA	-0,013	0,679	-0,845	-0,752		0,582	-0,651
(14p)	GAPT	-0,175	1,242	-1,079	-0,943		0,604	-0,649
	MK	-0,175	0,825	-0,777	-0,743		0,411	-0,540
	NPA	-0,008	0,652	-0,833	-0,734		0,563	-0,640

Analizando as cargas atômicas (Tabela 120) para os complexos obtidos com restrições de geometria, **(9l)**-(**14p**), nota-se pequenas alterações nas cargas atômicas de **(1)** e **(3)** nos complexos **(9p)**, **(11p)** e **(12p)**. Modificações um pouco mais significativas são observadas nos demais complexos.

Para **(9l)**, destaca-se que as cargas do O(3) e do F(7) tornam-se mais negativas, enquanto que as do H(5) e H(6), mais positivas. Em **(10l)** as cargas dos átomos H(1), C(2) e H(5) são um pouco mais positivas. Ao contrário da carga MK, as cargas GAPT e NPA dos átomos O(4) e F(7) são mais negativas no complexo do que em **(1)**. Analogamente, as cargas GAPT e NPA do H(6) tornam-se mais positivas. Em **(10p)**, verifica-se um aumento das cargas positivas do H(1) e do H(5) e um decréscimo da carga negativa do O(3). As cargas GAPT e NPA de C(2) praticamente não se alteraram

com a complexação, entretanto, de acordo com a carga MK, a carga deste átomo é menos positiva nesse complexo. As cargas GAPT e NPA de O(4) e F(7) tornam-se mais negativas em **(10p)**. O contrário é observado para a carga MK desses átomos. A carga do H(6) no complexo é mais positiva de acordo com a carga GAPT, praticamente constante de acordo com a carga NPA e menos positiva segundo a carga MK. As cargas do H(1) e do H(6) são mais positivas em **(11l)** do que em **(1)** e **(3)**, respectivamente, enquanto que as cargas do C(2) e do H(5) são ligeiramente menos positivas. Tornaram-se mais negativas as cargas de O(3), O(4) e F(7). Para **(13p)**, a carga do H(1) torna-se mais positiva, a do C(2) menos positiva e a do O(4) menos negativa. Já as cargas GAPT e NPA do O(3) e F(7) são mais negativas no complexo, sendo observado o oposto para a carga MK. As cargas GAPT e NPA do H(5) são pouco mais positivas em **(13p)**. De acordo com as cargas GAPT e MK, a carga do H(6) torna-se mais e menos positiva, respectivamente. Em comparação a **(3)**, a carga NPA para esse átomo no complexo praticamente permanece inalterada.

Em comparação a **(2)**, a complexação faz com que as cargas do H(1) e O(4) fiquem menos negativas em **(14l)** e **(14p)** (Tabela 120). De acordo com as cargas GAPT e NPA, a carga do O(3) é mais negativa nos complexos. Fato contrário é observado para a carga MK desse átomo. Em **(14l)**, diferentemente das cargas MK, as cargas GAPT e NPA do C(2) são mais positivas. Em **(14p)**, as cargas GAPT e MK do C(2) apresentam-se menos positivas do que em **(2)**. A carga NPA desse átomo praticamente não sofre alterações decorrentes da complexação. Em comparação a **(3)**, somente as cargas MK do H(5) não se tornaram mais positivas em **(14l)** e **(14p)**. As cargas do F(7) são mais negativas em ambos os complexos.

D – Análise energética

A estabilidade dos complexos estudados foi mensurada pelas energias de ligação corrigidas pelo BSSE, BE_{corr} , Tabela 121. Sendo assim, observa-se que **(4)** é o complexo ácido fórmico-fluoreto de hidrogênio mais estável. Neste complexo ocorre a formação de uma estrutura cíclica, tendência observada para dímeros de ácidos carboxílicos e complexos de ácidos carboxílicos com o radical hidroperoxil.⁶⁴ Verifica-se ainda que **(5)** apresenta estabilidade bastante superior a de **(6)**, o que pode ser atribuído à maior carga negativa do oxigênio da carbonila, O(4), frente a carga do oxigênio do grupo hidroxila, O(3), considerando-se as cargas GAPT. Os complexos

ácido fórmico-fluoreto de hidrogênio apresentaram, com exceção de **(6)**, estabilidades próximas ou superiores à determinada para uma das conformações do complexo ácido fórmico-água.²³⁸

Tabela 121. Erro de superposição de base, BSSE (kcal/mol), e energias de ligação corrigidas pelo BSSE, BE_{corr} (kcal/mol), para os complexos **(4)**-**(14p)**.

	BSSE	BE _{corr}
	(kcal/mol)	(kcal/mol)
(4)	0,53	-11,78
(5)	0,40	-8,57
(6)	0,39	-4,92
(7)	0,51	-31,69
(8)	0,54	-35,76
(9l)	0,25	-2,37
(9p)	0,14	-0,32
(10l)	0,36	-6,74
(10p)	0,40	-2,90
(11l)	0,15	-0,98
(11p)	0,13	-0,43
(12p)	0,11	-0,13
(13p)	0,43	-0,74
(14l)	0,49	-25,81
(14p)	0,54	-21,69

As energias de ligação nos complexos formados entre **(2)** e **(3)** são muito superiores às formadas entre **(1)** e **(3)** (Tabela 121), uma vez que a interação eletrostática é muito mais intensa nos complexos com o ânion formiato. Apesar dos dois pares de elétrons isolados do oxigênio O(3) serem equivalentes em **(2)**, a interação com o par direcionado no semiplano H(1)-C(2)-O(3), **(8)**, é maior do que com o par orientado no semiplano O(4)-C(2)-O(3), **(7)**. Isso pode ser atribuído ao fato de que em **(8)** o caráter “p” do par isolado é ligeiramente maior do que em **(7)**, o que deixa esse par de elétrons mais disponível para a realização da ligação de hidrogênio.

O erro de superposição de bases (BSSE) nos complexos **(4)**-**(8)** foram pequenos, demonstrando que o conjunto de funções de base 6-311++G(3df,3pd) descreve satisfatoriamente as ligações de hidrogênio nos complexos estudados.

As energias de ligação para os complexos **(9l)**-**(14p)** (Tabela 121) revelam que as complexações no plano de **(1)** ou **(2)** são energeticamente mais estáveis do que aquelas perpendiculares a este. Para cada uma dessas séries (planares ou

perpendiculares) a variação de estabilidade dos complexos pode ser qualitativamente correlacionada com a carga atômica dos átomos com os quais **(3)** interage. Ressalta-se que o complexo **(10l)** apresenta uma energia de ligação relativamente elevada, assim como os complexos com o ânion formiato, **(14l)** e **(14p)**. Nos casos nos quais a ligação de hidrogênio se torna muito fraca **(9p)**, **(11p)**-**(13p)**, o BSSE se torna uma grande fração da energia de interação. Testes realizados com o modelo MP2/6-311++G(3df,3pd) conduziram a resultados análogos.

E – NBO (Natural Bond Orbital)

Nesta análise, denomina-se por π_l os orbitais naturais de ligação do tipo “p” orientados no plano molecular (vide Figura 29(b)). Com exceção de **(6)**, **(7)** e **(8)**, após a complexação o orbital π_l do oxigênio da carbonila ($\pi_{lO(4)}$) apresenta um pequeno aumento (aproximadamente 1-2%) na contribuição do orbital “s” e concomitante diminuição na contribuição do caráter “p”. Esse fato também foi observado no estudo da complexação de ácidos orgânicos com o radical hidroperoxil.⁶⁴ O orbital $\pi_{lO(3)}$ para o ânion formiato complexado, **(7)** e **(8)**, apresenta um aumento significativo (próximo de 15%) na contribuição do orbital “s”. O oposto pode ser observado para o orbital $\sigma_{nO(3)}$, o qual é um orbital híbrido formado pela combinação de orbitais “s” e “p” e que está orientado no plano molecular (semelhante ao exposto na Figura 4(b)). Relativamente a **(1)**, é possível notar em **(4)** uma pequena diminuição na contribuição do orbital “s” e um pequeno aumento na contribuição do orbital “p”. Já em **(7)** e **(8)** as modificações devido a complexação são mais acentuadas, com um decréscimo e um aumento de 12% nas contribuições dos orbitais “s” e “p”, respectivamente, em comparação a **(2)**.

Os orbitais naturais de ligação denominados por π_2 são orbitais “p” puros orientados perpendicularmente ao plano molecular (vide Figura 29(a)). Estes orbitais não têm sua hibridização modificada pela complexação.

Nas Tabelas 122 e 123 estão apresentadas as energias de estabilização de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, para as principais interações intra e intermoleculares entre NBOs nos compostos otimizados sem restrições de geometria, **(1)**-**(8)**.

Tabela 122. Energias de estabilização de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, para (1), (4)-(6).

Interações	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)			
	(1)	(4)	(5)	(6)
$\sigma_{nO(3)} \rightarrow \sigma_{C(2)-O(4)}^*$	6,27	7,27	6,45	5,36
$\pi_{2nO(3)} \rightarrow \pi_{C(2)-O(4)}^*$	46,63	56,43	51,88	40,64
$\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma_{H(1)-C(2)}^*$	20,66	18,48	16,69	20,56
$\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma_{C(2)-O(3)}^*$	32,51	23,56	29,96	34,83
$\sigma_{nO(4)} \rightarrow \sigma_{H(6)-F(7)}^*$		5,36	5,13	
$\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma_{H(6)-F(7)}^*$		21,07	14,00	
$\pi_{InF(7)} \rightarrow \sigma_{O(3)-H(5)}^*$		7,09		
$\sigma_{nO(3)} \rightarrow \sigma_{H(6)-F(7)}^*$				9,58

Considerando o ácido fórmico isolado, (1), as principais interações entre orbitais ocupados e virtuais correspondem em ordem de importância às $\pi_{2nO(3)} \rightarrow \pi_{C(2)-O(4)}^*$, $\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma_{C(2)-O(3)}^*$ e $\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma_{H(1)-C(2)}^*$ (Tabela 122). Após a complexação, a primeira sofre uma estabilização de 10 kcal/mol em (4) e de 5 kcal/mol em (5), enquanto que a segunda, uma desestabilização de 9 e de 2,5 kcal/mol em (4) e (5), respectivamente. Fato curioso é observado em (6). Ao contrário do ocorrido em (4) e (5), $\pi_{2nO(3)} \rightarrow \pi_{C(2)-O(4)}^*$ é desestabilizada em cerca de 6 kcal/mol e $\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma_{C(2)-O(3)}^*$ é estabilizada em 2 kcal/mol, aproximadamente. A importância da interação $\pi_{2nO(3)} \rightarrow \pi_{C(2)-O(4)}^*$ demonstra que a ressonância do grupo carboxila aumenta com a complexação em (4) e (5), sendo mais pronunciada no primeiro, e diminui em (6). Esses fatos corroboram as variações de comprimentos de ligação discutidas anteriormente e demonstram que as ligações de hidrogênio podem provocar o aumento ou a diminuição da ressonância do grupo carboxila, dependendo do sítio de complexação.

A interação $\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma_{H(1)-C(2)}^*$ é desestabilizada em 2 e 4 kcal/mol em (4) e (5), nesta ordem, após a complexação. Entretanto, essa interação não sofre alteração em (6). O comportamento anômalo em (6) pode ser atribuído ao fato de que neste complexo a interação de aproximadamente 9,5 kcal/mol entre o ácido fórmico, (1), e o fluoreto de hidrogênio, (3), se dá entre os orbitais $\sigma_{nO(3)}$ e $\sigma_{H(6)-F(7)}^*$ ($\sigma_{nO(3)} \rightarrow \sigma_{H(6)-F(7)}^*$). Já nos complexos (4) e (5), a principal interação entre os monômeros que constituem os complexos ocorre entre um par isolado do oxigênio sp^2 do ácido fórmico com o orbital antiligante do fluoreto de hidrogênio, $\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma_{H(6)-F(7)}^*$. Essa interação é de 21 kcal/mol em (4) e de 14 kcal/mol em (5). Ressalta-se que em (4) a complexação ocorre com a formação de duas ligações de hidrogênio. Desta forma, além da interação $\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma_{H(6)-F(7)}^*$, observa-se também uma interação de 7 kcal/mol entre um par de

elétrons isolado do flúor com o orbital antiligante da ligação O(3)–H(5) do ácido, $\pi_{InF(7)} \rightarrow \sigma^*_{O(3)-H(5)}$.

Tabela 123. Energias de estabilização de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, para (2), (7) e (8).

Interações	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)		
	(2)	(7)	(8)
$\sigma_{nO(3)} \rightarrow \sigma^*_{C(2)-O(4)}$	2,55	8,27	
$\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma^*_{H(1)-C(2)}$	21,47	21,80	20,84
$\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma^*_{C(2)-O(3)}$	17,99	20,72	21,44
$\pi_{InO(3)} \rightarrow \sigma^*_{H(1)-C(2)}$	21,47	13,07	8,20
$\pi_{InO(3)} \rightarrow \sigma^*_{C(2)-O(4)}$	17,99	7,00	14,78
$\pi_{2nO(3)} \rightarrow \pi^*_{C(2)-O(4)}$	111,30	89,50	86,94
$\sigma_{nO(3)} \rightarrow \sigma^*_{H(6)-F(7)}$		8,86	9,14
$\pi_{InO(3)} \rightarrow \sigma^*_{H(6)-F(7)}$		55,50	78,83

Para o ânion formiato isolado, (2), as principais interações entre NBOs são: $\pi_{2nO(3)} \rightarrow \pi^*_{C(2)-O(4)}$, $\pi_{InO(3)} \rightarrow \sigma^*_{H(1)-C(2)}$ e $\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma^*_{H(1)-C(2)}$, $\pi_{InO(3)} \rightarrow \sigma^*_{C(2)-O(4)}$ e $\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma^*_{C(2)-O(3)}$ (Tabela 123). A formação dos complexos provoca alterações mais intensas na estrutura eletrônica de (2) do que de (1). A interação $\pi_{2nO(3)} \rightarrow \pi^*_{C(2)-O(4)}$ sofre uma significativa desestabilização (22 kcal/mol em (7) e 24 kcal/mol em (8)), indicando a diminuição da ressonância do carboxilato após a complexação, como observado na discussão das geometrias. Observa-se ainda uma desestabilização de 8 e 13 kcal/mol da interação $\pi_{InO(3)} \rightarrow \sigma^*_{H(1)-C(2)}$ em (7) e (8), respectivamente. A interação análoga a esta última, $\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma^*_{H(1)-C(2)}$, praticamente não sofre alterações decorrentes da formação dos complexos. A interação $\pi_{InO(3)} \rightarrow \sigma^*_{C(2)-O(4)}$ é desestabilizada em cerca de 11 kcal/mol em (7) e em 3 kcal/mol em (8), enquanto que $\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma^*_{C(2)-O(3)}$ sofre estabilização de aproximadamente 3 kcal/mol em ambos os complexos. A intensa interação entre o orbital $\pi_{InO(3)}$ de (2) com o orbital antiligante $\sigma^*_{H(6)-F(7)}$ de (3), $\pi_{InO(3)} \rightarrow \sigma^*_{H(6)-F(7)}$, é representada por elevados valores de $\Delta E^{(2)}$ (Tabela 123).

As variações nas hibridizações dos NBOs nos complexos (9l)-(14p) foram insignificantes ou muito pequenas (no máximo 2%). Isto demonstra que as interações entre os monômeros que constituem esses complexos são muito fracas.

Os complexos (9p), (11p) e (12p) apresentaram interações intermoleculares muito pequenas, com $\Delta E^{(2)}$ de 0,01 kcal/mol entre NBOs de (1) e (3) (Tabela 124). Em (9p) a interação entre os monômeros compreende os NBOs $\pi_{2nO(3)} \rightarrow \sigma^*_{H(6)-F(7)}$, enquanto

que nos dois últimos os NBOs participantes são $\pi_{C(2)-O(4)} \rightarrow \sigma_{H(6)-F(7)}^*$. Devido às fracas interações, a complexação não promove variações significativas nos valores de $\Delta E^{(2)}$ das interações $\pi_{2nO(3)} \rightarrow \pi_{C(2)-O(4)}^*$, $\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma_{C(2)-O(3)}^*$ e $\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma_{H(1)-C(2)}^*$. Tanto em **(9p)** como em **(11p)** e **(12p)**, **(3)** está posicionado perpendicularmente a **(1)** e não interage com os átomos de oxigênio do ácido fórmico. Isso pode indicar que a ressonância do grupo carboxila é afetada apenas quando há complexação com um dos átomos de oxigênio do ácido.

Tabela 124. Energias de estabilização de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, para **(9l)**-**(13p)**.

Interações	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)							
	(9l)	(9p)	(10l)	(10p)	(11l)	(11p)	(12p)	(13p)
$\sigma_{nO(3)} \rightarrow \sigma_{C(2)-O(4)}^*$	6,84	6,37	6,60	6,59	6,09	6,21	6,26	5,69
$\pi_{2nO(3)} \rightarrow \pi_{C(2)-O(4)}^*$	48,22	46,84	50,76	44,82	46,04	46,31	46,57	40,72
$\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma_{H(1)-C(2)}^*$	20,79	20,61	19,20	19,52	19,44	20,67	20,64	20,59
$\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma_{C(2)-O(3)}^*$	31,97	32,39	30,03	30,45	32,58	32,53	32,54	35,08
$\sigma_{nF(7)} \rightarrow \sigma_{O(3)-H(5)}^*$	1,87							
$\sigma_{nO(4)} \rightarrow \sigma_{H(6)-F(7)}^*$			8,35					
$\pi_{C(2)-O(4)} \rightarrow \sigma_{H(6)-F(7)}^*$				4,79		0,01	0,01	
$\sigma_{H(6)-F(7)} \rightarrow \pi_{C(2)-O(4)}^*$								0,08
$\sigma_{nF(7)} \rightarrow \sigma_{H(1)-C(2)}^*$					1,05			0,01
$\pi_{InF(7)} \rightarrow \pi_{C(2)-O(4)}^*$								0,09
$\pi_{2nO(3)} \rightarrow \sigma_{H(6)-F(7)}^*$		0,01						3,68

Em **(9l)**, a interação $\sigma_{nF(7)} \rightarrow \sigma_{O(3)-H(5)}^*$ é próxima de 2 kcal/mol e, em **(11l)**, a interação $\sigma_{nF(7)} \rightarrow \sigma_{H(1)-C(2)}^*$ é cerca de 1 kcal/mol (Tabela 124). Então, relativamente a **(1)**, observa-se apenas um pequeno aumento (inferior a 2 kcal/mol) da interação $\pi_{2nO(3)} \rightarrow \pi_{C(2)-O(4)}^*$ em **(9l)**, e uma ligeira diminuição (próxima de 1 kcal/mol) da interação $\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma_{H(1)-C(2)}^*$ em **(11l)**. Desta forma, as ligações de hidrogênio em **(9l)** e **(11l)** pouco afetam a estrutura eletrônica de **(1)** e, conseqüentemente, o efeito de ressonância do grupo carboxila. Isso corrobora o fato que as complexações que não envolvem diretamente os átomos de oxigênio de **(1)**, não devem afetar a ressonância do grupo carboxila. Entretanto, as alterações dos comprimentos de ligação C-O em **(9l)** indicaram um aumento de ressonância.

Nos complexos remanescentes, há interação de **(3)** com átomos de oxigênio de **(1)**. As alterações nas energias de estabilização de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, foram um pouco mais pronunciadas (Tabela 124). Em **(10p)** e **(13p)**, **(3)** interage perpendicularmente com **(1)** e é observada uma desestabilização da interação

$\pi_{2nO(3)} \rightarrow \pi_{C(2)-O(4)}^*$. No primeiro, a desestabilização é de 3 kcal/mol e no segundo é de 7 kcal/mol, aproximadamente. Em **(10p)** nota-se ainda decréscimos próximos a 1 e 2 kcal/mol das interações $\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma_{H(1)-C(2)}^*$ e $\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma_{C(2)-O(3)}^*$. Em **(13p)**, um incremento pouco superior a 2 kcal/mol ocorre na interação $\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma_{C(2)-O(3)}^*$. Ressalta-se que **(13p)** apresenta complexação em sítio semelhante a **(6)** e que os resultados obtidos para esses complexos são muito próximos. As interações intermoleculares mais intensas entre NBOs são próximas de 5 kcal/mol (interação do tipo X-H... π ,²⁶⁵ $\pi_{C(2)-O(4)} \rightarrow \sigma_{H(6)-F(7)}^*$) em **(10p)** e de 4 kcal/mol ($\pi_{2nO(3)} \rightarrow \sigma_{H(6)-F(7)}^*$) em **(13p)**. Nesse último complexo, observam-se ainda pequenas interações entre $\sigma_{H(6)-F(7)} \rightarrow \pi_{C(2)-O(4)}^*$ e $\pi_{InF(7)} \rightarrow \pi_{C(2)-O(4)}^*$. Conclui-se, segundo a análise NBO, que nos complexos **(10p)** e **(13p)** há uma diminuição da ressonância do grupo carboxila. Para **(10p)** isso denota uma contradição, pois de acordo com as variações dos comprimentos de ligação C-O, deveria ocorrer um aumento da ressonância desse grupo. Em **(10l)** ocorre o aumento substancial (4 kcal/mol) da interação $\pi_{2nO(3)} \rightarrow \pi_{C(2)-O(4)}^*$, indicando um incremento da ressonância do grupo carboxila e corroborando as observações a despeito das alterações de geometria. As interações $\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma_{H(1)-C(2)}^*$ e $\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma_{C(2)-O(3)}^*$ diminuem cerca de 1,5 e 2,5 kcal/mol, respectivamente. A interação entre os NBOs de **(1)** e **(3)**, $\sigma_{nO(4)} \rightarrow \sigma_{H(6)-F(7)}^*$, é de cerca de 8 kcal/mol, a maior na série **(9l)**-**(13p)**. Assim como observado em **(4)** e **(5)**, a complexação no plano molecular que envolve ligação de hidrogênio com o O(4) deve provocar o aumento da ressonância do grupo carboxila de **(1)**.

Tabela 125. Energias de estabilização de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, para **(14l)** e **(14p)**.

Interações	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)	
	(14l)	(14p)
$\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma_{H(1)-C(2)}^*$	21,27	21,74
$\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma_{C(2)-O(3)}^*$	20,50	21,09
$\pi_{InO(3)} \rightarrow \sigma_{H(1)-C(2)}^*$	17,65	17,06
$\pi_{InO(3)} \rightarrow \sigma_{C(2)-O(4)}^*$	14,70	16,55
$\pi_{2nO(3)} \rightarrow \pi_{C(2)-O(4)}^*$	92,75	76,52
$\sigma_{nO(3)} \rightarrow \sigma_{H(6)-F(7)}^*$	34,81	5,34
$\pi_{2nO(3)} \rightarrow \sigma_{H(6)-F(7)}^*$		23,71
$\pi_{C(2)-O(4)} \rightarrow \sigma_{H(6)-F(7)}^*$		0,08
$\sigma_{H(6)-F(7)} \rightarrow \pi_{C(2)-O(4)}^*$		0,29
$\pi_{InF(7)} \rightarrow \pi_{C(2)-O(4)}^*$		0,34

Para os complexos com o ânion formiato obtidos com restrições de geometria, (**14l**) e (**14p**) (Tabela 125), verifica-se uma significativa desestabilização (18 kcal/mol em (**14l**) e 35 kcal/mol em (**14p**)) da interação $\pi_{2nO(3)} \rightarrow \pi_{C(2)-O(4)}^*$, refletindo uma diminuição da ressonância do carboxilato após a complexação, conforme já evidenciada pelas alterações nos comprimentos de ligação C-O desses complexos. Desestabilização próxima de 4 kcal/mol para a interação $\pi_{InO(3)} \rightarrow \sigma_{H(1)-C(2)}^*$ é observada em ambos os complexos. A interação $\pi_{InO(3)} \rightarrow \sigma_{C(2)-O(4)}^*$ é desestabilizada em cerca de 3 kcal/mol em (**14l**) e em 1,5 kcal/mol em (**14p**), enquanto que $\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma_{C(2)-O(3)}^*$ apresenta estabilização de aproximadamente 3 kcal/mol. Nenhuma alteração significativa decorrente da complexação é observada para $\pi_{InO(4)} \rightarrow \sigma_{H(1)-C(2)}^*$. Considerando as interações entre (**2**) e (**3**), destacam-se $\sigma_{nO(3)} \rightarrow \sigma_{H(6)-F(7)}^*$ em (**14l**) e $\pi_{2nO(3)} \rightarrow \sigma_{H(6)-F(7)}^*$ em (**14p**). As alterações na estrutura eletrônica dos complexos (**14l**) e (**14p**) são, qualitativamente, análogas às observadas em (**7**) e (**8**) e refletem uma diminuição da ressonância do carboxilato. O decréscimo é maior quando (**3**) se encontra perpendicularmente a (**2**), pois nesse caso a interação é estabelecida com o orbital $\pi_{2nO(3)}$, o qual participa das principais interações responsáveis pela ressonância em (**1**) e (**2**).

Tabela 126. Transferência de carga (CT) obtida pela análise NBO para (**4**)-(14p).

Complexo	CT	Sentido da CT
(4)	0,041	(1)→(3)
(5)	0,038	(1)→(3)
(6)	0,020	(1)→(3)
(7)	0,122	(2)→(3)
(8)	0,151	(2)→(3)
(9l)	0,005	(3)→(1)
(9p)	0,000	
(10l)	0,015	(1)→(3)
(10p)	0,014	(1)→(3)
(11l)	0,003	(3)→(1)
(11p)	0,000	
(12p)	0,000	
(13p)	0,010	(1)→(3)
(14l)	0,069	(2)→(3)
(14p)	0,077	(2)→(3)

As transferências de carga (CT) entre os monômeros (Tabela 126), obtida através da análise NBO, obedecem a ordem de estabilidade dos complexos (4)-(6) e (7) e (8). Interessante observar que as transferências de carga nos complexos com o ânion formiato ((7) e (8)) são bastante intensas, chegando a ser três a quatro vezes superiores às observadas nos complexos mais estáveis com o ácido fórmico ((4) e (5)), e seis a sete vezes superiores à determinada em (6). A transferência de carga entre os monômeros é nula nos complexos (9p), (11p) e (12p) e muito pequena nos complexos (9l) e (11l) (Tabela 126). As maiores transferências de carga para a série (9l)-(14p) são observadas, em ordem de importância, para (14p), (14l), (10l), (10p) e (13p). Essa transferência é cerca de 5 vezes superior em (14p) do que em (10l) e (10p), e aproximadamente 8 vezes superior à observada em (13p).

F – NSA (Natural Steric Analysis)

As interações que mais contribuem para a desestabilização dos sistemas estudados envolvem um par de elétrons isolado de um oxigênio e um orbital ligante vicinal a este: $\pi_{C(2)-O(4)} \leftrightarrow \pi_{2nO(3)}$, $\sigma_{H(1)-C(2)} \leftrightarrow \pi_{InO(4)}$, $\sigma_{C(2)-O(3)} \leftrightarrow \pi_{InO(4)}$.

A complexação provoca pequenas modificações (inferiores a 1 kcal/mol) na interação $\pi_{C(2)-O(4)} \leftrightarrow \pi_{2nO(3)}$ (Tabela 127). Observa-se uma pequena diminuição (inferior a 3 kcal/mol) para $\sigma_{H(1)-C(2)} \leftrightarrow \pi_{InO(4)}$ em (5). Em (4), $\sigma_{C(2)-O(3)} \leftrightarrow \pi_{InO(4)}$ apresenta uma queda inferior a 4 kcal/mol. Desta forma, conclui-se que a formação das ligações de hidrogênio entre (1) e (3) para a formação dos complexos (4)-(6) pouco alteram as interações repulsivas determinadas pela análise NSA.

Tabela 127. Energias de repulsão estérica (dE(i,j), kcal/mol) para (1), (4)-(6).

Interações	dE(i,j)			
	(1)	(4)	(5)	(6)
$\sigma_{H(1)-C(2)} \leftrightarrow \pi_{InO(4)}$	13,27	12,80	10,64	12,90
$\sigma_{C(2)-O(3)} \leftrightarrow \pi_{InO(4)}$	12,47	8,65	12,63	12,35
$\pi_{C(2)-O(4)} \leftrightarrow \pi_{2nO(3)}$	14,34	14,74	14,58	13,66
$\sigma_{C(2)-O(4)} \leftrightarrow \sigma_{nO(3)}$	5,02	5,46	5,11	4,64
$\sigma_{O(3)-H(5)} \leftrightarrow \pi_{InF(7)}$		5,90		
$\sigma_{H(6)-F(7)} \leftrightarrow \pi_{InO(4)}$		15,18	9,05	
$\sigma_{H(6)-F(7)} \leftrightarrow \sigma_{nO(4)}$			4,07	
$\sigma_{H(6)-F(7)} \leftrightarrow \sigma_{nO(3)}$				7,92

Algumas interações intermoleculares também contribuem para a desestabilização dos complexos (Tabela 127). Em (4), observa-se a interação repulsiva entre o orbital ligante da ligação O-H de (1) com um par de elétrons isolado do flúor de (3) ($\sigma_{O(3)-H(5)} \leftrightarrow \pi_{InF(7)}$). Uma interação mais intensa ocorre entre o orbital ligante da ligação H-F de (3) com um par de elétrons isolado do oxigênio sp^2 de (1) ($\sigma_{H(6)-F(7)} \leftrightarrow \pi_{InO(4)}$) em (4) e (5). Em (6), a repulsão se dá entre os orbitais $\sigma_{H(6)-F(7)} \leftrightarrow \sigma_{nO(3)}$.

A complexação de (2) com (3) (Tabela 128) causou uma queda de 4 e 6 kcal/mol na energia de repulsão estérica da interação $\sigma_{H(1)-C(2)} \leftrightarrow \pi_{InO(3)}$ em (7) e (8), respectivamente. Em (7), destaca-se ainda o decréscimo próximo de 5 kcal/mol na energia da interação $\sigma_{C(2)-O(4)} \leftrightarrow \pi_{InO(3)}$. Por outro lado, uma repulsão entre o orbital σ ligante da ligação C(2)–O(4) e o orbital σ do O(3) ($\sigma_{C(2)-O(4)} \leftrightarrow \sigma_{nO(3)}$) é observada. A interação repulsiva $\sigma_{H(1)-C(2)} \leftrightarrow \pi_{InO(4)}$ praticamente se mantém inalterada em ambos os complexos. Uma pequena diminuição (próxima de 1 kcal/mol) da dE(i,j) para a interação $\pi_{C(2)-O(4)} \leftrightarrow \pi_{2nO(3)}$ e um pequeno aumento (entre 1 e 1,5 kcal/mol) dessa energia para a interação $\sigma_{C(2)-O(3)} \leftrightarrow \pi_{InO(4)}$ também foram observados.

A interação intermolecular de maior contribuição para a desestabilização dos complexos (7) e (8) é estabelecida entre o orbital ligante da ligação H-F de (3) e um par de elétrons isolado do átomo O(3) do ânion, $\sigma_{H(6)-F(7)} \leftrightarrow \pi_{InO(3)}$ (Tabela 128).

Tabela 128. Energias de repulsão estérica (dE(i,j), kcal/mol) para (2), (7) e (8).

Interações	dE(i,j)		
	(2)	(7)	(8)
$\sigma_{H(1)-C(2)} \leftrightarrow \pi_{InO(4)}$	14,11	14,35	13,84
$\sigma_{H(1)-C(2)} \leftrightarrow \pi_{InO(3)}$	14,11	10,23	7,68
$\sigma_{C(2)-O(4)} \leftrightarrow \pi_{InO(3)}$	7,36	2,66	7,13
$\pi_{C(2)-O(4)} \leftrightarrow \pi_{2nO(3)}$	18,36	17,56	17,41
$\sigma_{C(2)-O(3)} \leftrightarrow \pi_{InO(4)}$	7,36	8,45	8,91
$\sigma_{C(2)-O(4)} \leftrightarrow \sigma_{nO(3)}$		6,04	
$\sigma_{H(6)-F(7)} \leftrightarrow \pi_{InO(3)}$		28,31	35,58

Analogamente à análise NBO, nos complexos (9p), (11p) e (12p), os quais não apresentam interações entre os orbitais dos monômeros que constituem os complexos, as variações nas energias de repulsão estérica (dE(i,j)) de (1) são praticamente nulas (Tabela 129). Nos demais complexos, observa-se apenas um pequeno decréscimo

(próximo de 1 kcal/mol) da $dE(i,j)$ da interação $\sigma_{H(1)-C(2)} \leftrightarrow \pi_{InO(4)}$. Adicionalmente, a interação $\sigma_{C(2)-O(3)} \leftrightarrow \pi_{InO(4)}$ apresentou diminuição de mesma magnitude em **(10p)**. Interações repulsivas entre os monômeros que constituem os complexos são verificadas em **(9l)** ($\sigma_{O(3)-H(5)} \leftrightarrow \sigma_{nF(7)}$), **(10l)** ($\sigma_{H(6)-F(7)} \leftrightarrow \sigma_{nO(4)}$), **(10p)** ($\pi_{C(2)-O(4)} \leftrightarrow \sigma_{H(6)-F(7)}$), **(11l)** ($\sigma_{H(1)-C(2)} \leftrightarrow \sigma_{nF(7)}$) e **(13p)** ($\sigma_{H(6)-F(7)} \leftrightarrow \pi_{InO(3)}$).

Tabela 129. Energias de repulsão estérica ($dE(i,j)$, kcal/mol) para **(9l)**-**(13p)**.

Interações	$dE(i,j)$							
	(9l)	(9p)	(10l)	(10p)	(11l)	(11p)	(12p)	(13p)
$\sigma_{H(1)-C(2)} \leftrightarrow \pi_{InO(4)}$	12,14	13,40	12,07	12,28	12,01	13,09	13,24	11,94
$\sigma_{C(2)-O(3)} \leftrightarrow \pi_{InO(4)}$	11,96	12,25	12,11	11,11	11,88	12,57	12,47	12,24
$\pi_{C(2)-O(4)} \leftrightarrow \pi_{2nO(3)}$	14,36	14,48	14,44	13,76	14,26	14,35	14,35	13,82
$\sigma_{C(2)-O(4)} \leftrightarrow \sigma_{nO(3)}$	5,00	5,07	5,01	4,95	4,76	4,98	4,99	4,51
$\sigma_{O(3)-H(5)} \leftrightarrow \sigma_{nF(7)}$	2,38							
$\sigma_{H(6)-F(7)} \leftrightarrow \sigma_{nO(4)}$			7,96					
$\pi_{C(2)-O(4)} \leftrightarrow \sigma_{H(6)-F(7)}$				3,91				
$\sigma_{H(1)-C(2)} \leftrightarrow \sigma_{nF(7)}$					0,76			
$\sigma_{H(6)-F(7)} \leftrightarrow \pi_{InO(3)}$								3,10

Para o formiato também são observadas pequenas variações das energias de repulsão estérica após a complexação (Tabela 130). Relativamente a **(2)**, diminuições entre 1-1,5 kcal/mol ocorrem nas interações repulsivas $\sigma_{C(2)-O(4)} \leftrightarrow \pi_{InO(3)}$ em **(14l)** e $\sigma_{H(1)-C(2)} \leftrightarrow \pi_{InO(3)}$ e $\pi_{C(2)-O(4)} \leftrightarrow \pi_{2nO(3)}$ em **(14p)**. Nota-se um pequeno incremento (próximo de 1 kcal/mol) na interação $\sigma_{C(2)-O(3)} \leftrightarrow \pi_{InO(4)}$ em ambos os complexos. As desestabilizações decorrentes da interação entre orbitais de **(2)** e **(3)** são significativas e determinadas pelas repulsões $\sigma_{H(6)-F(7)} \leftrightarrow \sigma_{nO(3)}$ e $\sigma_{H(6)-F(7)} \leftrightarrow \pi_{2nO(3)}$ em **(14l)** e **(14p)**, respectivamente.

Tabela 130. Energias de repulsão estérica ($dE(i,j)$, kcal/mol) para **(14l)** e **(14p)**.

Interações	$dE(i,j)$	
	(14l)	(14p)
$\sigma_{H(1)-C(2)} \leftrightarrow \pi_{InO(4)}$	14,04	14,31
$\sigma_{H(1)-C(2)} \leftrightarrow \pi_{InO(3)}$	13,21	12,73
$\sigma_{C(2)-O(4)} \leftrightarrow \pi_{InO(3)}$	6,14	6,69
$\pi_{C(2)-O(4)} \leftrightarrow \pi_{2nO(3)}$	17,63	16,81
$\sigma_{C(2)-O(3)} \leftrightarrow \pi_{InO(4)}$	8,29	8,62
$\sigma_{H(6)-F(7)} \leftrightarrow \sigma_{nO(3)}$	23,09	2,69
$\sigma_{H(6)-F(7)} \leftrightarrow \pi_{2nO(3)}$		16,85

G – NRT (Natural Resonance Theory)

O peso da estrutura de Lewis do ácido fórmico, (1), é cerca de 80%, enquanto que o peso da estrutura de ressonância dipolar é aproximadamente 10% (Tabela 131). Como já discutido nos complexos com o radical hidroperoxil, essas estruturas caracterizam a ressonância apresentada pelo grupo carboxila.²⁶²⁻²⁶⁴

Tabela 131. Principais estruturas de ressonância obtidas pela análise NRT para (1)-(8).

Estruturas	Peso (%)				Estruturas	Peso(%)		
	(1)	(4)	(5)	(6)		(2)	(7)	(8)
	80,49	61,47	65,06	80,36		45,14	36,90	35,84
	10,01	27,41	25,77	8,46		45,14	48,64	48,56
	4,99	2,58	2,91	5,48		3,41	2,59	2,48
	3,44	1,69	1,92	3,39		1,70		
						1,70	2,07	1,94
Ordens de ligação								
	(1)	(4)	(5)	(6)		(2)	(7)	(8)
H(1)-C(2)	0,957	0,965	0,963	0,959		0,932	0,946	0,948
C(2)-O(3)	1,061	1,292	1,263	1,040		1,534	1,438	1,431
C(2)-O(4)	1,982	1,743	1,774	2,001		1,534	1,616	1,621
O(3)-H(5)	0,989	0,980	0,989	0,989				
H(6)-F(7) ^(a)		0,968	0,979	0,987			0,937	0,922

^(a) Ordem de ligação H(6)-F(7) em (3) é 1,000.

Após a complexação, o peso da estrutura de Lewis de (1) decresce apreciavelmente e o da forma dipolar aumenta, o que indica um incremento da ressonância da carboxila com a ligação de hidrogênio em (4) e (5) (Tabela 131).

Observação semelhante foi obtida no estudo das ligações de hidrogênio entre ácidos orgânicos e o radical hidroperoxil.⁶⁴ Novamente, (6) apresenta comportamento distinto do apresentado por (4) e (5). Nesse complexo, ocorre uma ligeira diminuição do peso da forma dipolar, sugerindo uma diminuição da ressonância da carboxila quando o hidrogênio de (3) interage com o O(3) de (1). Analogamente ao observado para os complexos dos ácidos orgânicos com o radical hidroperoxil, as variações do efeito de ressonância da carboxila sugerem que a ligação de hidrogênio possui um caráter covalente apreciável. A variação das ordens de ligação da carboxila com a complexação confirmam um incremento da ressonância do ácido fórmico em (4) e (5) (Tabela 131). Assim, verifica-se um aumento da ordem de ligação C(2)-O(3) e uma diminuição para C(2)-O(4) nos complexos. No complexo (6) as ordens de ligação C(2)-O(3) e C(2)-O(4) são ainda mais características de ligações simples e duplas, respectivamente, evidenciando a diminuição da ressonância.

Em (2) têm-se duas estruturas de Lewis equivalentes com peso de 45% cada (Tabela 131). A ligação de hidrogênio é estabelecida entre (3) e o átomo de oxigênio que apresenta três pares de elétrons isolados (segundo a teoria NBO), ou seja, com o átomo de oxigênio que concentra a carga negativa do ânion. A complexação provoca a queda do peso da primeira estrutura de ressonância em (7) e (8) e o aumento da forma equivalente. Isso indica uma diminuição da ressonância do carboxilato, uma vez que um incremento da ressonância desse grupo deveria ser acompanhado do aumento do peso das duas estruturas de ressonância equivalentes. Em (2), as ordens de ligação C(2)-O(3) e C(2)-O(4) são equivalentes, o que denota a grande ressonância deste ânion. Em (7) e (8), a ordem de ligação C(2)-O(3) diminui, enquanto que a ordem de ligação C(2)-O(4) aumenta, indicando uma menor deslocalização de densidade eletrônica e, conseqüentemente, a diminuição da ressonância do carboxilato (Tabela 131).

Os resultados da análise NRT para os complexos obtidos com restrições de geometria estão apresentados na Tabela 132. Com a exceção de (10p), a complexação entre (1) e (3) pouco altera os pesos das principais estruturas de ressonância do ácido fórmico. Em (10p), observa-se um decréscimo e um incremento, com magnitudes semelhantes às constatadas em (5), do peso das principais estruturas de ressonância de (1). Esse fato demonstra o aumento da ressonância do grupo carboxila, o que não é tão evidente na análise NBO. As ordens de ligação corroboram essa observação, uma vez que C(2)-O(3) aumenta e C(2)-O(4) diminui.

Tabela 132. Principais estruturas de ressonância obtidas pela análise NRT para (9l)-(14p).

Estruturas	Peso (%)								Estruturas		
	(9l)	(9p)	(10l)	(10p)	(11l)	(11p)	(12p)	(13p)		(14l)	(14p)
	80,01	80,49	79,47	66,00	80,79	80,43	80,44	80,63		38,72	36,23
	10,39	9,90	10,92	25,39	9,80	10,02	9,96	8,76		48,94	51,04
	4,89	4,99	4,38	3,17	4,99	4,99	5,00	5,49		2,81	2,85
	3,45	3,44	2,78	2,12	3,25	3,46	3,44	3,37		1,02	
										1,91	2,04
Ordens de ligação											
	(9l)	(9p)	(10l)	(10p)	(11l)	(11p)	(12p)	(13p)		(14l)	(14p)
H(1)-C(2)	0,957	0,957	0,961	0,961	0,959	0,957	0,957	0,958		0,943	0,942
C(2)-O(3)	1,066	1,061	1,078	1,257	1,060	1,061	1,061	1,043		1,455	1,417
C(2)-O(4)	1,977	1,982	1,960	1,778	1,981	1,981	1,981	1,998		1,602	1,630
O(3)-H(5)	0,988	0,989	0,988	0,988	0,989	0,989	0,989	0,990			
H(6)-F(7) ^(a)	1,000	1,000	0,988	0,992	1,000	1,000	1,000	0,993		0,962	0,960

^(a) Ordem de ligação H(6)-F(7) em (3) é 1,000.

Para **(13p)**, uma pequena redução do peso da segunda estrutura de ressonância pode ser mais uma evidência de que a complexação no O(3) de **(1)** deve contribuir para o decréscimo da ressonância do grupo carboxila. Nesse complexo as ordens de ligação C(2)-O(3) e C(2)-O(4) denotam, respectivamente, maior característica de simples e dupla ligação. Nos complexos com o ânion formiato, **(14l)** e **(14p)**, a complexação provoca a queda do peso da primeira estrutura de ressonância e o aumento da forma equivalente (Tabela 132). Isso indica uma diminuição da ressonância do carboxilato, assim como observado em **(7)** e **(8)**. Essas modificações foram mais pronunciadas em **(14p)**. A ordem de ligação C(2)-O(3) diminui, enquanto que C(2)-O(4) aumenta, ou seja, apresentam maior característica de simples e dupla ligação, respectivamente, corroborando o decréscimo da ressonância do grupo carboxilato.

H – Análise AIM (Atoms in Molecules)

A análise topológica da densidade eletrônica foi utilizada para verificar a influência das interações intermoleculares na ressonância dos grupos carboxila e carboxilato nos complexos **(4)**-**(14p)**. As ligações de hidrogênio foram caracterizadas com o uso dos critérios propostos por Popelier.^{104,105,214-217}

(1) *Topologia*. A topologia total dos compostos estudados sem **((1)-(8))** ou com **((9l)-(14p))** restrições na otimização de geometria encontrou-se consistente com a relação de Poincaré-Hopf.^{104,215} A Figura 34 apresenta os gráficos moleculares para alguns complexos.

Analisando o gráfico molecular de **(4)**, observa-se que existem duas ligações de hidrogênio entre **(1)** e **(3)**, formando uma estrutura cíclica a qual apresenta um RCP (Ring Critical Point) conectado aos BCPs (Bond Critical Points) das ligações que constituem o anel. As distâncias entre os BCPs F(7)··H(5) e O(4)··H(6) e o RCP foram de 0,677 Å e 0,912 Å, respectivamente, indicando que a última é uma ligação de hidrogênio mais estável. Para **(5)** e **(6)** as ligações de hidrogênio também foram topologicamente caracterizadas pela presença de um BCP entre os átomos doador e receptor dessas ligações. Em **(6)**, os caminhos de ligação (BPs - Bond Paths) de **(3)** e da ligação de hidrogênio apresentam uma linearidade maior do que para o complexo **(5)**. Fato análogo é verificado para o complexo **(8)** em comparação ao **(7)**.

Figura 34. Gráficos moleculares para alguns complexos: (a) (4); (b) (5); (c) (6); (d) (7); (e) (8); (f) (9p); (g) (11p) e (h) (12p).

Considerando os complexos obtidos com restrições na otimização de geometria, destacam-se os gráficos moleculares de **(9p)**, **(11p)** e **(12p)** (Figura 34). Para **(9p)** uma linha de interação interatômica (AIL - Atomic Interaction Line) deveria ocorrer entre os átomos F(7) e H(5). Entretanto, uma inesperada AIL foi observada entre dois átomos que possuem carga negativa, F(7) e O(3). Relacionada a esta interação, a análise NBO demonstrou uma energia de estabilização de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, de apenas 0,01 kcal/mol correspondente à $\pi_{2nO(3)} \rightarrow \sigma_{H(5)-F(7)}^*$. No complexo **(11p)**, apesar de F(7) estar direcionado perpendicularmente a H(1), nota-se uma AIL entre os átomos F(7) e C(2) que apresenta um desvio próximo a este último átomo, indicando uma instabilidade da interação.¹⁰⁵ A ocorrência dessa AIL pode ser atribuída ao fato de que a carga de H(1) é muito pequena se comparada com a do C(2). Topologia semelhante a do complexo **(11p)** também foi verificada em **(12p)**. Todos os demais complexos apresentaram os BCPs e AILs esperados entre os átomos doador e receptor das ligações de hidrogênio.

(2) *Densidade eletrônica do ponto crítico de ligação (ρ_b)*. Para os complexos **(4)**-**(6)**, os valores para ρ_b (Tabela 133) estão coerentes com os limites estabelecidos para caracterização das ligações de hidrogênio.¹⁰⁵ No complexo **(4)**, ρ_b é maior para a ligação de hidrogênio O(4)··H(6) do que para F(7)··H(5), corroborando a maior estabilidade topológica da primeira. De acordo com ρ_b , a ligação de hidrogênio em **(5)** deve ser mais estável do que em **(6)**, enquanto que a ligação de hidrogênio em **(8)** apresenta maior estabilidade do que a estabelecida em **(7)** (Tabela 133). Essas observações estão de acordo com a ordem de estabilidade energética dos complexos e com os resultados obtidos pela análise NBO. Entretanto, deve-se ressaltar a maior intensidade da densidade eletrônica (ρ_b) para os pontos críticos das ligações de hidrogênio na associação entre **(2)** e **(3)**, ou seja, nos complexos **(7)** e **(8)**. Adicionalmente, é conveniente lembrar que o intervalo proposto por Popelier é aplicado para compostos neutros.

Os BCPs das ligações de hidrogênio nos complexos **(9l)**, **(10l)**, **(10p)**, **(11l)**, **(13p)** apresentaram valores para ρ_b dentro do intervalo estabelecido por Popelier (Tabela 134). Esses valores demonstram que a ligação de hidrogênio é mais favorecida em **(10l)** e menos favorecida em **(11l)**. A ρ_b para a ligação de hidrogênio em **(14l)** é maior do que a apresentada em **(14p)** (Tabela 134), denotando uma maior força da ligação no primeiro complexo. Esses resultados concordam com as intensidades das

interações obtidas pela análise NBO. Novamente, os valores das ρ_b das ligações de hidrogênio nos complexos com o ânion formiato ((**14l**) e (**14p**)) encontram-se além do limite superior do intervalo proposto por Popelier. Para os complexos (**9p**), (**11p**) e (**12p**) são observados pequenos valores das ρ_b para os pontos críticos provenientes da complexação, $BCP_{\text{complexação}}$, indicando a fraca interação entre (**1**) e (**3**) (Tabela 134).

A densidade eletrônica do ponto crítico de ligação H(1)-C(2) não apresentou alterações significativas para os complexos (**4**)-(**6**) (Tabela 133). Entretanto, em (**4**) e (**5**), observa-se aumento e diminuição da ρ_b dos pontos críticos de ligação C(2)-O(3) e C(2)-O(4), respectivamente. Isso indica que a complexação provoca um aumento da ressonância do grupo carboxila nesses dois complexos, como demonstrado anteriormente pelas variações nos comprimentos de ligação e pelas análises NBO e NRT. Efeito oposto é verificado para o complexo (**6**).

Tabela 133. Análise dos pontos críticos (em u.a.) para (**1**)-(**8**).

		Pontos Críticos					$BCP_{\text{complexação}}$
		H(1)-C(2)	C(2)-O(3)	C(2)-O(4)	O(3)-H(5)	H(6)-F(7)	
(1)	ρ_b	0,2937	0,3129	0,4445	0,3693		
	$\nabla^2\rho_b$	-1,1131	-0,6915	-0,4568	-2,9217		
	ϵ	0,0361	0,0251	0,1295	0,0132		
(2)	ρ_b	0,2591	0,3933	0,3933			
	$\nabla^2\rho_b$	-0,8531	-0,6869	-0,6869			
	ϵ	0,0420	0,0932	0,0932			
(3)	ρ_b					0,3813	
	$\nabla^2\rho_b$					-3,4358	
	ϵ					0,0	
(4)	ρ_b	0,2975	0,3307	0,4277	0,3546	0,3330	0,0533 ^(a) /0,0253 ^(b)
	$\nabla^2\rho_b$	-1,1469	-0,7045	-0,5534	-2,8612	-2,8607	0,1057 ^(a) /0,0943 ^(b)
	ϵ	0,0346	0,0350	0,1172	0,0083	0,0034	0,0334 ^(a) /0,1125 ^(b)
(5)	ρ_b	0,2971	0,3244	0,4345	0,3676	0,3519	0,0436
	$\nabla^2\rho_b$	-1,1455	-0,6878	-0,5115	-2,9316	-3,115	0,1026
	ϵ	0,0327	0,0261	0,1211	0,0119	0,0006	0,0042
(6)	ρ_b	0,2952	0,3002	0,4503	0,3672	0,3643	0,0329
	$\nabla^2\rho_b$	-1,1277	-0,6552	-0,4204	-2,9399	-3,2760	0,0978
	ϵ	0,0349	0,0116	0,1368	0,0142	0,0007	0,0497
(7)	ρ_b	0,2704	0,3743	0,4080		0,2797	0,0888
	$\nabla^2\rho_b$	-0,9308	-0,7084	-0,6329		-2,0832	0,0658
	ϵ	0,0421	0,0832	0,1029		0,0004	0,0115
(8)	ρ_b	0,2736	0,3719	0,4086		0,2597	0,1079
	$\nabla^2\rho_b$	-0,9510	-0,7166	-0,6382		-1,7664	0,0158
	ϵ	0,0391	0,0790	0,1040		0,0006	0,0160

^(a) O(4)..^(b) F(7)..^(b) H(5)

Tabela 134. Análise dos pontos críticos (em u.a.) para **(9l)**-(**14p**).

		Pontos Críticos					
		H(1)-C(2)	C(2)-O(3)	C(2)-O(4)	O(3)-H(5)	H(6)-F(7)	BCP _{complexação}
(9l)	ρ_b	0,2929	0,3158	0,4432	0,3654	0,3769	0,0147
	$\nabla^2\rho_b$	-1,1048	-0,6919	-0,4633	-2,9378	-3,4511	0,0695
	ϵ	0,0371	0,0279	0,1278	0,0123	0,0001	0,0059
(9p)	ρ_b	0,2934	0,3150	0,4438	0,3690	0,3806	0,0037
	$\nabla^2\rho_b$	-1,1374	-0,6947	-0,4288	-2,9303	-3,3178	0,1075
	ϵ	0,0353	0,0192	0,1287	0,0122	0,0004	0,0690
(10l)	ρ_b	0,2963	0,3217	0,4365	0,3679	0,3638	0,0309
	$\nabla^2\rho_b$	-1,1374	-0,6947	-0,4288	-2,9303	-3,3178	0,1075
	ϵ	0,0345	0,0315	0,1165	0,0121	0,0002	0,0423
(10p)	ρ_b	0,2957	0,3218	0,4355	0,3675	0,3705	0,0219
	$\nabla^2\rho_b$	-1,1332	-0,6885	-0,5735	-2,9267	-3,3235	0,0725
	ϵ	0,0336	0,0238	0,0969	0,0120	0,0003	0,1279
(11l)	ρ_b	0,2959	0,3112	0,4432	0,3698	0,3795	0,0071
	$\nabla^2\rho_b$	-1,1344	-0,6864	-0,4674	-2,9183	-3,4422	0,0299
	ϵ	0,0351	0,0189	0,1268	0,0134	0,0	0,0149
(11p)	ρ_b	0,2946	0,3122	0,4441	0,3699	0,3803	0,0041
	$\nabla^2\rho_b$	-1,1229	-0,6888	-0,04661	-2,9198	-3,4101	0,0199
	ϵ	0,0316	0,0231	0,1209	0,0130	0,0001	0,7010
(12p)	ρ_b	0,2940	0,3129	0,4445	0,3697	0,3808	0,0022
	$\nabla^2\rho_b$	-1,1155	-0,6910	-0,4561	-2,9209	-3,4391	0,0117
	ϵ	0,0347	0,0227	0,1292	0,0131	0,0	0,8781
(13p)	ρ_b	0,2947	0,2999	0,4497	0,3669	0,3751	0,0183
	$\nabla^2\rho_b$	-1,1236	-0,6946	-0,4121	-2,9063	-3,3621	0,0608
	ϵ	0,0359	0,0129	0,1373	0,0142	0,0003	0,0470
(14l)	ρ_b	0,2684	0,3765	0,4049		0,3092	0,0670
	$\nabla^2\rho_b$	-0,9161	-0,5931	-0,6518		-2,5936	0,1288
	ϵ	0,0427	0,0746	0,1069		0,0004	0,0277
(14p)	ρ_b	0,2686	0,3722	0,4076		0,3146	0,0578
	$\nabla^2\rho_b$	-0,9165	-0,8188	-0,6091		-2,5960	0,0831
	ϵ	0,0404	0,0588	0,1067		0,0017	0,0420

A ρ_b para o BCP O(3)-H(5) decresce acentuadamente em **(4)** e ligeiramente em **(5)** e **(6)** (Tabela 133). Analogamente, observa-se uma diminuição para a ρ_b do BCP H(6)-F(7) em **(4)**-(**6**). O fato das alterações na densidade eletrônica serem mais acentuadas em **(4)** comprova que as interações entre **(1)** e **(3)** são mais intensas nesse complexo. Para os complexos com o ânion formiato, **(7)** e **(8)** (Tabela 133), as alterações nas densidades eletrônicas dos pontos críticos de ligação também estão de acordo com os resultados obtidos nas análises dos comprimentos de ligação, NBO e NRT. Antes da complexação, a ρ_b dos pontos críticos C(2)-O(3) e C(2)-O(4) no ânion

formiato, (2), são equivalentes. Entretanto, nos complexos (7) e (8) a ρ_b diminuiu no BCP C(2)-O(3) e aumenta no BCP C(2)-O(4), denotando uma maior localização eletrônica e, portanto, diminuição na ressonância do grupo carboxilato. Também podem ser observados o aumento e a diminuição da ρ_b nos pontos críticos H(1)-C(2) e H(6)-F(7). Essas alterações são mais intensas em (8) do que em (7), refletindo a maior intensidade da ligação de hidrogênio no primeiro complexo.

Conforme observado na análise NBO, as interações entre (1) e (3) em (9p), (11p) e (12p) são bastante fracas e, assim, praticamente não são verificadas variações da ρ_b dos pontos críticos de ligação nesses complexos (Tabela 134). Para os complexos obtidos com restrições de geometria ((9l)-(14p), Tabela 134), segue que a ρ_b do ponto crítico H(1)-C(2) apresenta um pequeno aumento em (10l), (10p) e (11l). Já para o ponto crítico O(3)-H(5), é observada uma diminuição da ρ_b em (9l), (10p) e (13p). As diminuições mais significativas da ρ_b para o ponto crítico H(6)-F(7) ocorreram nos complexos (9l), (10l), (10p), (11l) e (13p). A complexação causou aumento da ressonância do grupo carboxila em (9l), (10l) e (10p), representado pelo aumento da ρ_b do ponto crítico C(2)-O(3) e diminuição dessa propriedade para C(2)-O(4). O oposto foi observado para (13p). Especificamente para (10p), o aumento da ressonância do grupo carboxila é coerente com as variações dos comprimentos de ligação C-O, mas contraditório ao observado na análise NBO. Pequenas diminuições das ρ_b dos pontos críticos C(2)-O(3) e C(2)-O(4) foram notadas em (11l), corroborando os resultados obtidos pela análise NBO de que a complexação pouco afeta a estrutura eletrônica de (1) nesse complexo. Para os complexos com o ânion formiato, (14l) e (14p), ocorrem variações semelhantes às encontradas em (7) e (8), ou seja, decréscimo da ressonância do grupo carboxilato.

Para o complexo (4), as elipticidades (ϵ , Tabela 133) confirmam as observações anteriores de que a ligação de hidrogênio O(4)··H(6) é mais estável do que F(7)··H(5), ou seja, a elipticidade é menor no ponto crítico O(4)··H(6). Da mesma forma, explica a maior estabilidade da ligação de hidrogênio em (5) do que em (6). As ligações de hidrogênio em (7) e (8) demonstram pequena diferença no valor da elipticidade. Os complexos com interações entre os átomos F(7) e C(2), (11p) e (12p), apresentam, através de elevados valores de ϵ , uma grande instabilidade estrutural (Tabela 134). Considerando as elipticidades para os pontos críticos das ligações de hidrogênio nos

complexos **(9l)**-**(14p)** (Tabela 134), verifica-se que a ligação mais estável ocorre em **(9l)**, enquanto que a menos estável em **(10p)**.

Para a ligação H(1)-C(2), a elipticidade diminui nos complexos **(4)**-**(6)** e **(8)** e não se altera em **(7)** (Tabela 133). Já para O(3)-H(5), ϵ diminui em **(4)** e **(5)** e aumenta em **(6)**. As elipticidades indicam o aumento do caráter π para a ligação C(2)-O(3) e a diminuição para C(2)-O(4), constituindo mais uma evidência do acréscimo da ressonância do grupo carboxila nos complexos **(4)** e **(5)**, Tabela 133, e **(9l)** e **(10l)**, Tabela 134. O oposto é constatado para o grupo carboxila em **(6)** e carboxilato em **(7)** e **(8)**. O comportamento dessa propriedade nos complexos **(13p)**, **(14l)** e **(14p)** também reflete a diminuição da ressonância dos grupos carboxila e carboxilato (Tabela 134).

A elipticidade em C(2)-O(3) diminui para os demais complexos da série **(9l)**-**(14p)** (Tabela 134). A ϵ da ligação C(2)-O(4) decresce mais pronunciadamente em **(10p)** do que em **(11l)** e **(11p)**, e não é alterada em **(9p)** e **(12p)**. À exceção de **(9l)** e **(14l)**, a elipticidade para H(1)-C(2) diminuiu após a complexação. Considerando o ponto crítico da ligação O(3)-H(5), ϵ aumenta em **(13p)**, decresce em **(9l)**-**(10p)** e permanece constante para os demais complexos.

(3) *Laplaciano da densidade eletrônica do ponto crítico de ligação* ($\nabla^2\rho_b$). As ligações de hidrogênio nos complexos **(4)**-**(14p)** apresentam valores de $\nabla^2\rho_b$ dentro do intervalo que as caracterizam, [0,014-0,139] u.a., Tabelas 133 e 134. No complexo **(9p)**, o qual apresenta um ponto crítico entre os átomos O(3) de **(1)** e F(7) de **(3)**, o $\nabla^2\rho_b$ é positivo. O mesmo ocorre nos complexos **(11p)** e **(12p)**, nos quais C(2) de **(1)** interage com F(7) de **(3)**. Isso sugere uma depleção da densidade eletrônica entre os átomos que estão interagindo.

A densidade de energia total, $H(r_{CP})$ (Tabela 135), sugere um caráter covalente parcial às ligações de hidrogênio O...H nos complexos **(4)**-**(8)**, **(10l)**, **(14l)** e **(14p)**. A predominância da densidade de energia potencial, $V(r_{cp})$, e a conseqüente estabilização da carga eletrônica acumulada é mais pronunciada nos complexos com o ânion formiato **(7)**, **(8)**, **(14l)** e **(14p)**. As ligações de hidrogênio F...H nos complexos **(4)**, **(9l)** e **(11l)** apresentaram $H(r_{CP}) > 0$, refletindo a predominância eletrostática dessas ligações. A densidade de energia total também assumiu valores positivos para as interações estabelecidas quando **(3)** encontra-se perpendicularmente disposto ao plano molecular de **(1)**, complexos **(9p)**, **(10p)**, **(11p)**, **(12p)** e **(13p)**.

Tabela 135. Densidades de energia locais (em u.a.) para as interações nos complexos (4)-(14p).

	(4)		(5)	(6)	(7)	(8)
	O(4)···H(6)	F(7)···H(5)	O(4)···H(6)	O(3)···H(6)	O(3)···H(6)	O(3)···H(6)
G(r _{cp})	0,0403	0,0229	0,0344	0,0272	0,0588	0,0672
V(r _{cp})	-0,0542	-0,0222	-0,0432	-0,0300	-0,1011	-0,1305
H(r _{cp})	-0,0139	0,0007	-0,0088	-0,0028	-0,0423	-0,0633
	(9l)	(9p)	(10l)	(10p)	(11l)	(11p)
	F(7)···H(5)	O(3)···F(7)	O(4)···H(6)	O(4)···H(6)	F(7)···H(1)	C(2)···F(7)
G(r _{cp})	0,0148	0,0034	0,0282	0,0173	0,0062	0,0038
V(r _{cp})	-0,0122	-0,0027	-0,0295	-0,0165	-0,0049	-0,0026
H(r _{cp})	0,0026	0,0007	-0,0013	0,0008	0,0013	0,0012
	(12p)	(13p)	(14l)	(14p)		
	C(2)···F(7)	O(3)···H(6)	O(3)···H(6)	O(3)···H(6)		
G(r _{cp})	0,0021	0,0141	0,0542	0,0402		
V(r _{cp})	-0,0013	-0,0130	-0,0762	-0,0596		
H(r _{cp})	0,0008	0,0011	-0,0220	-0,0194		

(4) *Cargas*($q(\Omega)$). Os átomos de hidrogênio que participam das ligações de hidrogênio nos complexos (4)-(6), (9l), (10l), (11l) e (14l) tiveram um aumento em suas cargas líquidas após a complexação (Tabelas 136 e 137). Entretanto, fato contrário ocorre em (7) e (8). Isso pode ser atribuído à elevada transferência de carga de (2) para (3) (CT, Tabela 126), principalmente em decorrência da interação $\pi_{\text{InO}(3)} \rightarrow \sigma_{\text{H}(6)-\text{F}(7)}^*$. Nos complexos (10p) e (14p) a carga do hidrogênio que participa da ligação de hidrogênio praticamente não sofre alterações, enquanto que em (13p), a carga do hidrogênio torna-se menos positiva.

A carga do átomo H(1) tornou-se mais positiva em (4)-(6), (10l)-(11p) e (13p) e menos positiva nos demais complexos. Já a carga do C(2) torna-se mais positiva em (4), (5), (7), (9l), (10l) e (14l) e menos positiva nos demais. O átomo O(3) tem sua carga negativa aumentada nos complexos (4), (6), (9l), (9p) e (13p), enquanto que O(4) em (4), (5), (9l)-(12p). Em praticamente todos os complexos com ácido fórmico é verificada uma perda da população eletrônica para o átomo H(5). À exceção de (9p) e (12p), a carga de F(7) apresenta um ganho de população eletrônica. Nos complexos (9l) e (11l) ocorre aumento da carga positiva do H(6). Porém, a carga deste átomo diminui ligeiramente em (11p) e não se altera em (9p) e (12p).

Tabela 136. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em (1)-(8).

		H(1)	C(2)	O(3)	O(4)	H(5)	H(6)	F(7)
(1)	q(Ω)	0,0544	1,6541	-1,1149	-1,1615	0,5896		
	M(Ω)	0,129	0,772	0,247	0,497	0,158		
	v(Ω)	47,44	43,57	124,29	139,47	22,19		
	-E(Ω)	0,6069	36,9951	75,8828	75,9579	0,3638		
(2)	q(Ω)	-0,1307	1,7112	-1,3108	-1,2868			
	M(Ω)	0,235	0,690	0,247	0,222			
	v(Ω)	64,81	43,03	159,21	158,93			
	-E(Ω)	0,6521	36,9222	75,8673	75,8435			
(3)	q(Ω)						0,7340	-0,7367
	M(Ω)						0,123	0,430
	v(Ω)						14,95	136,68
	-E(Ω)						0,2703	100,2225
(4)	q(Ω)	0,0708	1,6660	-1,1288	-1,1671	0,6429	0,7423	-0,7792
	M(Ω)	0,123	0,766	0,281	0,455	0,121	0,092	0,358
	v(Ω)	46,09	42,78	121,81	126,65	14,41	8,50	129,48
	-E(Ω)	0,6024	36,9779	75,9068	75,9498	0,3315	0,2579	100,2798
(5)	q(Ω)	0,0866	1,6574	-1,0976	-1,1717	0,6065	0,7432	-0,7750
	M(Ω)	0,123	0,797	0,278	0,479	0,153	0,094	0,375
	v(Ω)	45,73	43,28	122,22	128,33	21,33	8,18	138,86
	-E(Ω)	0,5944	36,9823	75,8816	75,9656	0,3526	0,2614	100,2607
(6)	q(Ω)	0,0793	1,6393	-1,1240	-1,1436	0,6093	0,7412	-0,7631
	M(Ω)	0,126	0,796	0,222	0,521	0,151	0,099	0,400
	v(Ω)	45,99	44,02	116,59	137,73	21,22	8,91	138,69
	-E(Ω)	0,5961	36,9930	75,8756	75,9583	0,3514	0,2647	100,2604
(7)	q(Ω)	-0,0888	1,7162	-1,2483	-1,2630		0,7301	-0,8221
	M(Ω)	0,198	0,689	0,264	0,310		0,066	0,216
	v(Ω)	59,92	42,38	135,60	153,03		7,41	143,27
	-E(Ω)	0,6479	36,9186	75,8672	75,8854		0,2619	100,2135
(8)	q(Ω)	-0,0676	1,7076	-1,2459	-1,2477		0,7134	-0,8196
	M(Ω)	0,181	0,715	0,251	0,302		0,054	0,176
	v(Ω)	57,81	42,42	133,54	153,25		7,37	143,67
	-E(Ω)	0,6434	36,9274	75,8792	75,8639		0,2752	100,1938

Tabela 137. Propriedades atômicas (em u.a.) para os átomos em **(9l)-(14p)**.

		H(1)	C(2)	O(3)	O(4)	H(5)	H(6)	F(7)
(9l)	q(Ω)	0,0438	1,6614	-1,1282	-1,1717	0,6278	0,7452	-0,7398
	M(Ω)	0,132	0,758	0,234	0,487	0,125	0,117	0,389
	v(Ω)	48,25	43,38	125,08	140,65	16,02	14,15	134,09
	-E(Ω)	0,6109	36,9789	75,8802	75,9539	0,3440	0,2625	100,2683
(9p)	q(Ω)	0,0485	1,6506	-1,1321	-1,1662	0,5973	0,7350	-0,7343
	M(Ω)	0,131	0,771	0,259	0,481	0,158	0,123	0,421
	v(Ω)	47,77	43,79	124,62	140,37	21,95	14,85	138,69
	-E(Ω)	0,6090	36,9866	75,8962	75,9504	0,3588	0,2699	100,2613
(10l)	q(Ω)	0,0761	1,6691	-1,1040	-1,1824	0,6031	0,7532	-0,7672
	M(Ω)	0,126	0,787	0,265	0,468	0,153	0,093	0,391
	v(Ω)	45,91	43,06	122,83	131,77	21,42	8,37	139,06
	-E(Ω)	0,5986	36,9685	75,8856	75,9686	0,3550	0,2571	100,2614
(10p)	q(Ω)	0,0743	1,6379	-1,1132	-1,2023	0,6119	0,7325	-0,7479
	M(Ω)	0,124	0,790	0,275	0,525	0,154	0,108	0,401
	v(Ω)	46,16	43,30	123,29	132,87	21,09	10,07	138,37
	-E(Ω)	0,5996	36,9994	75,8971	75,9715	0,3489	0,2693	100,2538
(11l)	q(Ω)	0,0823	1,6347	-1,1066	-1,1655	0,5869	0,7392	-0,7437
	M(Ω)	0,098	0,796	0,235	0,486	0,161	0,122	0,412
	v(Ω)	44,20	44,26	124,57	139,83	22,25	14,73	137,19
	-E(Ω)	0,5991	36,9960	75,8631	75,9441	0,3652	0,2663	100,2705
(11p)	q(Ω)	0,0604	1,6468	-1,1059	-1,2058	0,5938	0,7316	-0,7376
	M(Ω)	0,127	0,778	0,233	0,521	0,161	0,123	0,418
	v(Ω)	47,37	42,79	124,81	140,77	22,16	14,98	138,86
	-E(Ω)	0,6051	36,9910	75,8670	75,9872	0,3602	0,2725	100,2642
(12p)	q(Ω)	0,0528	1,6473	-1,1170	-1,1978	0,5995	0,7336	-0,7300
	M(Ω)	0,130	0,780	0,240	0,519	0,160	0,124	0,417
	v(Ω)	47,81	44,14	125,20	140,95	21,94	14,95	139,80
	-E(Ω)	0,6074	36,9887	75,8780	75,9856	0,3566	0,2705	100,2576
(13p)	q(Ω)	0,0703	1,6127	-1,1291	-1,1467	0,6070	0,7275	-0,7387
	M(Ω)	0,124	0,797	0,255	0,520	0,156	0,112	0,411
	v(Ω)	46,46	44,68	119,11	137,97	21,33	11,09	138,21
	-E(Ω)	0,6003	37,0128	75,8698	75,9649	0,3519	0,2734	100,2519
(14l)	q(Ω)	-0,0951	1,7323	-1,2828	-1,2689		0,7604	-0,8267
	M(Ω)	0,203	0,699	0,248	0,284		0,069	0,291
	v(Ω)	60,76	42,28	140,07	154,63		6,44	142,11
	-E(Ω)	0,6486	36,8955	75,8818	75,8750		0,2448	100,2469
(14p)	q(Ω)	-0,0920	1,6889	-1,2712	-1,2506		0,7331	-0,8067
	M(Ω)	0,201	0,701	0,242	0,298		0,086	0,282
	v(Ω)	60,29	41,58	141,41	153,22		7,57	140,74
	-E(Ω)	0,6480	36,9441	75,8325	75,8746		0,2598	100,2375

(5) *Desestabilização energética ($\Delta E(\Omega)$)*. O átomo H(1) foi desestabilizado nos complexos **(4)-(8)**, **(10l)-(11p)** e **(13p)-(14p)** e estabilizado nos demais (Tabelas 136 e

137). O átomo C(2) demonstrou desestabilização em (4)-(7), (9I)-(10I), (11p), (12p) e (14I). A desestabilização energética do C(2) nos complexos (11p) e (12p) pode ser atribuída à interação deste átomo com o F(7). Após a complexação, O(3) é estabilizado em (4), (8), (9p), (10I), (10p) e (14I), não sofre alterações em (7) e é desestabilizado nos demais complexos. Já O(4), torna-se energeticamente mais estável em (5), (7), (8), (10I), (10p), (11p)-(14p), não apresenta alterações energéticas em (6) e desestabiliza-se nos complexos restantes. Com exceção de (11I), o átomo H(5) é desestabilizado em todos os complexos. Observa-se estabilização de H(6) nos complexos (8), (11p) e (13p), sendo que em (9p) e (12p) praticamente não há alterações na energia desse átomo. F(7) é desestabilizado apenas nos complexos (7) e (8), o que pode ser uma medida da forte interação dos monômeros nesses dois complexos.

A desestabilização energética ($\Delta E(\Omega) > 0$) do átomo doador da ligação de hidrogênio não foi observada somente nos complexos (8) e (13p) (Tabelas 136 e 137).

(6) *Polarização dipolar ($M(\Omega)$)*. A perda de densidade não ligada do átomo, após a complexação, tem como consequência o decréscimo em sua polarização dipolar (magnitude do primeiro momento). A polarização dipolar do H(1) diminuiu nos complexos (4)-(8), (10I)-(11p), (13p), (14I) e (14p) (Tabelas 136 e 137). Para C(2), ocorre decréscimo da $M(\Omega)$ somente em (4) e (9I). Para O(3), observa-se diminuição dessa propriedade nos complexos (6), (9I), (11I), (11p), (12p) e (14p), enquanto que para O(4) em (4), (5), (9I)-(10I) e (11I). Para O(3) e O(4), a $M(\Omega)$ apresenta comportamento inverso quando se compara os complexos (4) e (5) com o (6). Esse fato pode estar relacionado com o fato de que há aumento de ressonância do grupo carboxila nos dois primeiros complexos e diminuição no último.

O decréscimo da polarização dipolar também é notado para o átomo H(5) nos complexos (4)-(10p) e (13p), permanecendo inalterado em (9p). Para H(6), $M(\Omega)$ decresce nos complexos (4)-(11I), (13p)-(14p) e não se altera em (9p) e (11p). Em todos os complexos ocorre diminuição da $M(\Omega)$ para o átomo F(7). Ressalta-se que a formação da ligação de hidrogênio causou uma perda de densidade não ligada em todos os átomos de hidrogênio que participam das ligações de hidrogênio e, conseqüentemente, a queda da polarização dipolar desses átomos.

(7) *Volume atômico ($v(\Omega)$)*. A complexação causou alterações significativas nos volumes atômicos para O(3) e O(4). Considerando os complexos (4)-(6) (Tabelas 136), observa-se um maior decréscimo do volume atômico do O(3) em (6). Por outro lado,

esse complexo apresenta a menor diminuição do volume atômico do O(4). Decréscimos significativos nos volumes atômicos do O(4), e sobretudo do O(3), ocorrem nos complexos (7), (8), (14l) e (14p) (Tabelas 136 e 137). Os complexos (10l) e (10p) demonstraram reduções nos volumes dos átomos de oxigênio, principalmente para O(4). Isso reforça o fato de que a complexação linear ou perpendicular com o átomo de oxigênio do grupo carbonila promove modificações significativas na sua estrutura eletrônica de (1). Um decréscimo do volume atômico do O(3) é notado em (13p). As alterações nos volumes atômicos dos átomos de oxigênio nos demais complexos não se mostraram muito significativas.

A complexação de (3) com o grupo O-H de (1), complexos (4) e (9l), provoca diminuição do volume atômico do F(7). Isso pode ser atribuído à transferência de carga (CT) decorrente das interações entre os pares de elétrons isolados do flúor com o orbital σ^* da hidroxila. Conforme estabelecido por Popelier,^{104,105,215} verifica-se a redução do volume atômico dos hidrogênios envolvidos nas ligações de hidrogênio (Tabelas 136 e 137).

(8) *Índices de deslocalização (DI)*. Os índices de deslocalização eletrônica (DI),²¹⁸ obtidos dos cálculos de integração sobre bacia atômica, foram utilizados para auxiliar na verificação dos efeitos decorrentes da complexação na estrutura eletrônica do ácido fórmico e do ânion formiato (Tabela 138). Para isso, utilizaram-se como modelos os complexos (4), (6) e (8), sendo que, ao contrário do primeiro, os dois últimos apresentaram diminuição do efeito de ressonância dos grupos carboxila e carboxilato, respectivamente, conforme discutido em tópicos anteriores.

Ao se analisar o complexo (4), por exemplo, nota-se uma diminuição do DI entre os átomos C(2) e O(4) e um aumento desse índice entre C(2) e O(3). Isso indica uma maior deslocalização eletrônica e, conseqüentemente, um aumento da ressonância do grupo carboxila. Efeito oposto ocorre nesses DIs nos complexos (6) e (8), indicando uma maior localização eletrônica e diminuição da ressonância dos grupos carboxila e carboxilato. Uma diminuição do DI entre os átomos O(3) e H(5) é observada nos dois complexos com ácido fórmico, sendo mais acentuada em (4). As variações envolvendo o DI entre os átomos H(1) e C(2) foram bastante pequenas nos três complexos. Entretanto, contrariamente ao ocorrido em (4) e em (6), (8) apresentou diminuição desse índice. Nos três complexos o DI entre H(6) e F(7) diminuiu após a formação da ligação de hidrogênio. Por fim, observam-se DIs significativos entre os átomos diretamente envolvidos nas ligações de hidrogênio, representando a estabilidade dessas ligações.

Tabela 138. Índices de deslocalização (DI) para **(1)**, **(2)**, **(3)**, **(4)**, **(6)** e **(8)**.

	átomo	DI						
		H(1)	C(2)	O(3)	O(4)	H(5)	H(6)	F(7)
(1)	H(1)		0,8589	0,0848	0,1088	0,0112		
	C(2)	0,8589		0,8795	1,3249	0,0123		
	O(3)	0,0848	0,8795		0,3235	0,6310		
	O(4)	0,1088	1,3249	0,3235		0,0190		
	H(5)	0,0112	0,0123	0,6310	0,0190			
(2)	H(1)		0,8406	0,1569	0,1560			
	C(2)	0,8406		1,1616	1,1538			
	O(3)	0,1569	1,1616		0,3807			
	O(4)	0,1560	1,1538	0,3807				
(3)	H(6)							0,4694
	F(7)						0,4694	
(4)	H(1)		0,8578	0,0814	0,0986	0,0074	0,0021	0,0046
	C(2)	0,8578		0,9243	1,2500	0,0099	0,0030	0,0068
	O(3)	0,0814	0,9243		0,3079	0,5162	0,0025	0,0669
	O(4)	0,0986	1,2500	0,3079		0,0063	0,1052	0,1318
	H(5)	0,0074	0,0099	0,5162	0,0063		0,0006	0,0629
	H(6)	0,0021	0,0030	0,0025	0,1052	0,0006		0,3479
	F(7)	0,0046	0,0068	0,0669	0,1318	0,0629	0,3479	
(6)	H(1)		0,8551	0,0805	0,1036	0,0100	0,0002	0,0026
	C(2)	0,8551		0,8464	1,3476	0,0115	0,0014	0,0024
	O(3)	0,0805	0,8464		0,3128	0,6038	0,0718	0,0868
	O(4)	0,1036	1,3476	0,3128		0,0174	0,0023	0,0042
	H(5)	0,0100	0,0115	0,6038	0,0174		0,0011	0,0014
	H(6)	0,0002	0,0014	0,0718	0,0023	0,0011		0,3868
	F(7)	0,0026	0,0024	0,0868	0,0042	0,0014	0,3868	
(8)	H(1)		0,8449	0,1272	0,1359		0,0015	0,0111
	C(2)	0,8449		1,0590	1,1965		0,0046	0,0095
	O(3)	0,1272	1,0590		0,3459		0,1916	0,1917
	O(4)	0,1359	1,1965	0,3459			0,0047	0,0113
	H(6)	0,0015	0,0046	0,1916	0,0047			0,3044
	F(7)	0,0111	0,0095	0,1917	0,0113		0,3044	

I – Ligação de hidrogênio versus distorção geométrica

Os efeitos da distorção geométrica na estrutura eletrônica do ácido fórmico e do ânion formiato foram verificados estudando-se **(1)** e **(2)** nas geometrias de **(4)**, **(5)** e **(8)** (Tabelas 139-143).

Ao se comparar as cargas atômicas de **(1)** (Tabela 119) com as de **(1)** na geometria de **(4)** e **(5)** (Tabela 139), observa-se que a distorção de geometria provocou pequenas alterações nas cargas atômicas de **(1)**. Entretanto, o mesmo não ocorre quando se comparam as cargas atômicas dos complexos **(4)** e **(5)** (Tabela 119) com as de **(1)** na

geometria de (4) e (5). A mesma interpretação é válida quando o modelo utilizado foi o de (2) na geometria de (8). Isso pode indicar que as ligações de hidrogênio exercem maior influência sobre o comportamento das cargas atômicas de (1) e (2) do que as distorções geométricas.

Tabela 139. Cargas atômicas (MK e NPA) para (1) e (2) nas geometrias dos complexos (4), (5) e (8).

	Cargas	H(1)	C(2)	O(3)	O(4)	H(5)
(1) na geometria de (4)	MK	0,050	0,608	-0,557	-0,531	0,429
	NPA	0,111	0,673	-0,676	-0,596	0,488
(1) na geometria de (5)	MK	0,050	0,611	-0,566	-0,528	0,432
	NPA	0,112	0,674	-0,680	-0,591	0,486
(2) na geometria de (8)	MK	-0,226	0,894	-0,849	-0,819	
	NPA	-0,036	0,638	-0,820	-0,783	

Apesar de menos acentuada do que nos complexos (4) e (5) (Tabela 122), a análise NBO demonstra a estabilização da interação $\pi_{2nO(3)} \rightarrow \pi_{C(2)-O(4)}^*$ e a desestabilização das interações $\pi_{1nO(4)} \rightarrow \sigma_{C(2)-O(3)}^*$ e $\pi_{1nO(4)} \rightarrow \sigma_{H(1)-C(2)}^*$ quando se considera (1) na geometria de (4) e (5) (Tabela 140). Qualitativamente, os resultados para (2) na geometria de (8) (Tabela 140) também apresentam boa concordância com o ocorrido em (8) (Tabela 123), ou seja, estabilização da interação $\pi_{1nO(4)} \rightarrow \sigma_{C(2)-O(3)}^*$ e desestabilização das interações $\pi_{2nO(3)} \rightarrow \pi_{C(2)-O(4)}^*$, $\pi_{1nO(3)} \rightarrow \sigma_{H(1)-C(2)}^*$ e $\pi_{1nO(3)} \rightarrow \sigma_{C(2)-O(4)}^*$. As diferenças entre as energias de estabilização de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, calculadas para as estruturas de equilíbrio de (1) e (2) e para (1) e (2) nas geometrias de (4), (5) e (8) podem ser parcialmente atribuídas à ligação de hidrogênio.

Tabela 140. Energias de estabilização de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, para (1) e (2) nas geometrias dos complexos (4), (5) e (8).

Interações	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)		
	(1) na geometria de (4)	(1) na geometria de (5)	(2) na geometria de (8)
$\sigma_{nO(3)} \rightarrow \sigma_{C(2)-O(4)}^*$	6,85	6,46	
$\pi_{2nO(3)} \rightarrow \pi_{C(2)-O(4)}^*$	50,79	49,24	101,81
$\pi_{1nO(4)} \rightarrow \sigma_{H(1)-C(2)}^*$	19,26	19,92	22,81
$\pi_{1nO(4)} \rightarrow \sigma_{C(2)-O(3)}^*$	29,66	30,67	19,77
$\pi_{1nO(3)} \rightarrow \sigma_{H(1)-C(2)}^*$			18,36
$\pi_{1nO(3)} \rightarrow \sigma_{C(2)-O(4)}^*$			16,84

As interações desestabilizadoras determinadas pela análise NSA para (1) nas geometrias dos complexos (4) e (5) (Tabela 141) foram pouco distintas das obtidas para a geometria de equilíbrio do ácido fórmico, (1) (Tabela 127). Analogamente ao ocorrido em (8) (Tabela 128), as principais alterações quando se considera (2) na geometria do complexo (8) correspondem ao aumento da interação $\sigma_{C(2)-O(3)} \leftrightarrow \pi_{InO(4)}$ e à diminuição da interação $\sigma_{H(1)-C(2)} \leftrightarrow \pi_{InO(3)}$ (Tabela 141).

Tabela 141. Energias de repulsão estérica (dE(i,j), kcal/mol) para (1) e (2) nas geometrias dos complexos (4), (5) e (8).

Interações	dE(i,j)		
	(1) na geometria de (4)	(1) na geometria de (5)	(2) na geometria de (8)
$\sigma_{H(1)-C(2)} \leftrightarrow \pi_{InO(4)}$	13,31	12,90	13,94
$\sigma_{C(2)-O(3)} \leftrightarrow \pi_{InO(4)}$	11,19	12,11	9,26
$\pi_{C(2)-O(4)} \leftrightarrow \pi_{2nO(3)}$	15,29	15,13	17,79
$\sigma_{C(2)-O(4)} \leftrightarrow \sigma_{nO(3)}$	5,64	5,53	
$\sigma_{C(2)-O(4)} \leftrightarrow \pi_{InO(3)}$			7,16
$\sigma_{H(1)-C(2)} \leftrightarrow \pi_{InO(3)}$			12,17

A análise NRT (Tabela 142) para (1) na geometria dos complexos (4) e (5) e para (2) na geometria do complexo (8), não apresentou alterações significativas nos pesos das principais estruturas de ressonância obtidas para as geometrias de equilíbrio de (1) e (2) (Tabela 131). Isso pode corroborar a observação de que a ligação de hidrogênio deve contribuir para o aumento ou a diminuição da ressonância dos grupos carboxila e carboxilato, uma vez que a distorção geométrica decorrente da complexação não afetou, por si só, os pesos das principais estruturas de ressonância do ácido fórmico e do ânion formiato.

Tabela 142. Principais estruturas de ressonância e ordens de ligação para **(1)** e **(2)** nas geometrias dos complexos **(4)**, **(5)** e **(8)**.

Estruturas	Peso (%)		Estruturas	(2) na geometria de (8)
	(1) na geometria de (4)	(1) na geometria de (5)		
	80,39	80,75		46,92
	10,50	10,46		43,87
	4,53	4,59		3,19
	3,24	2,99		1,79
				1,36
Ordens de Ligação				
	(1) na geometria de (4)	(1) na geometria de (5)		(2) na geometria de (8)
H(1)-C(2)	0,958	0,959		0,937
C(2)-O(3)	1,073	1,071		1,507
C(2)-O(4)	1,969	1,970		1,556
O(3)-H(5)	0,988	0,988		

O comportamento das elipticidades dos pontos críticos C(2)-O(3) e C(2)-O(4) para os complexos **(4)**, **(5)** e **(8)** (Tabela 133) é diferente do observado para **(1)** e **(2)** nas geometrias desses complexos (Tabela 143). Ainda de acordo com a análise AIM (Tabela 143), ao se considerar **(1)** nas geometrias de **(4)** e **(5)** é possível observar um aumento da densidade eletrônica, ρ_b , dos pontos críticos H(1)-C(2) e C(2)-O(3) e uma diminuição dessa propriedade nos pontos críticos das ligações C(2)-O(4) e O(3)-H(5). Já para **(2)** na geometria de **(8)**, ρ_b aumenta para os pontos críticos H(1)-C(2) e C(2)-O(4) e diminui para C(2)-O(3). Essas variações, apesar de menos intensas do as observadas nos complexos **(4)**, **(5)** e **(8)** (Tabela 133), indicam aumento e diminuição da ressonância dos grupos carboxila e carboxilato em **(1)** e **(2)**, respectivamente, sugerindo

que tanto a distorção geométrica quanto as ligações de hidrogênio devem contribuir para os efeitos observados.

Tabela 143. Análise dos pontos críticos (CP, em u.a.) para **(1)** e **(2)** nas geometrias dos complexos **(4)**, **(5)** e **(8)**.

Composto		CP			
		H(1)-C(2)	C(2)-O(3)	C(2)-O(4)	O(3)-H(5)
(1) na geometria de (4)	ρ_b	0,2958	0,3269	0,4299	0,3582
	$\nabla^2\rho_b$	-1,1286	-0,6330	-0,5791	-2,7919
	ϵ	0,0360	0,0285	0,1325	0,0131
(1) na geometria de (5)	ρ_b	0,2953	0,3224	0,4362	0,3679
	$\nabla^2\rho_b$	-1,1264	-0,6528	-0,5324	-2,9168
	ϵ	0,0359	0,0271	0,1319	0,0131
(2) na geometria de (8)	ρ_b	0,2693	0,3759	0,4066	
	$\nabla^2\rho_b$	-0,9236	-0,7915	-0,6003	
	ϵ	0,0408	0,0940	0,0949	

J – Conclusões

As ligações de hidrogênio estabelecidas na associação do fluoreto de hidrogênio com o ácido fórmico e, principalmente, com o ânion formiato, apresentaram-se bastante intensas nos complexos obtidos com a geometria totalmente relaxada. A interação entre **(1)** e **(3)** em **(9p)**, **(11p)** e **(12p)** foram bastante fracas e, assim, não causaram modificações na estrutura eletrônica do ácido fórmico. As bandas dos estiramentos dos grupos X-H doadores das ligações de hidrogênio deslocaram-se para o vermelho e foram intensificadas após as complexações. Entretanto, nos complexos **(11l)** e **(11p)**, o estiramento do grupo doador da ligação de hidrogênio, C(2)-H(1), teve sua frequência deslocada para o azul juntamente com uma diminuição da intensidade da banda, caracterizando uma ligação de hidrogênio imprópria.

A utilização dos métodos NBO e NSA contribuiu na verificação das interações responsáveis pela estabilidade ou instabilidade dos complexos. Adicionalmente, os métodos NBO, NRT e AIM corroboraram o aumento da ressonância do grupo carboxila nos complexos **(4)**, **(5)**, **(9l)** e **(10l)** e a diminuição da ressonância desse grupo em **(6)** e **(13p)**. A associação do fluoreto de hidrogênio com o ânion formiato (**(7)**, **(8)**, **(14p)** e **(14l)**) contribuiu para o decréscimo da ressonância do grupo carboxilato. Especificamente para **(10p)**, o aumento da ressonância do grupo carboxila é coerente

com as variações dos comprimentos de ligação C-O, mas contraditório ao observado na análise NBO.

As ligações de hidrogênio foram caracterizadas de acordo com os critérios estabelecidos por Popelier durante a análise topológica da densidade eletrônica. A estabilidade das ligações de hidrogênio mostrou-se correlacionada com a ordem de estabilidade energética e com os resultados obtidos pela análise NBO. A densidade de energia total, $H(r_{CP})$, sugeriu um caráter covalente parcial para as ligações de hidrogênio O...H nos complexos (4)-(8), (10l), (14l) e (14p), o qual é mais pronunciado nos complexos com o ânion formiato. As ligações de hidrogênio F...H nos complexos (4), (9l) e (11l) apresentaram $H(r_{CP}) > 0$, refletindo a predominância eletrostática dessas ligações. A densidade de energia total também assumiu valores positivos para as interações estabelecidas quando (3) encontra-se perpendicularmente disposto ao plano molecular de (1).

Um estudo das propriedades de (1) e (2) na geometria dos complexos (4), (5) e (8) indicaram que o incremento da ressonância pode ser atribuído, em parte, à formação da ligação de hidrogênio.

A análise dos complexos demonstrou que as ligações de hidrogênio exercem grande influência sobre as propriedades geométricas, energéticas e eletrônicas do ácido fórmico e do ânion formiato e que o incremento ou a diminuição da ressonância do grupo carboxila está vinculado com o sítio de complexação.

4 – Considerações finais

O estudo da natureza e da influência das ligações de hidrogênio na estrutura eletrônica de complexos neutros, catiônicos, aniônicos e radicalares foi realizado nos capítulos desse trabalho. Tais complexos apresentam moderadas e elevadas energias de ligação, como os complexos cátion pirílio-água e ânion formiato-fluoreto de hidrogênio, respectivamente. Adicionalmente, o efeito da hidroxilação no cátions benzopirílio e flavílio também foi investigado.

Os diversos métodos e parâmetros utilizados foram satisfatórios na caracterização das ligações de hidrogênio e permitiram verificar a influência dessas interações na estrutura eletrônica de cátions e ácidos orgânicos, inclusive o aumento e a diminuição da aromaticidade dos cátions e da ressonância dos grupos carboxila e carboxilato em situações específicas.

5 – Referências Bibliográficas

1. Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*, Third Edition: Cornell University Press, Ithaca, New York, **1960**.
2. Bueno, W. A. *Ligação de Hidrogênio*, McGraw-Hill: Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, **1978**.
3. Moore, T. S.; Winmill, T. F. *J. Chem. Soc.* **1912**, 101, 1635.
4. Latimer, W. M.; Rodebush, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, 42, 1419.
5. Sidgwick, N. V. *The Eletronic Theory of Valency*, Clarendon Press, Oxford, U.K., **1927**.
6. Espinosa, E.; Molins, E. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 5686.
7. Rappé, A.; K.; Bernstein, E. R. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 6117.
8. Parreira, R. L. T.; Abrahão-Jr., O.; Galembeck, S. E. *Tetrahedron* **2001**, 57, 3243.
9. Perrin, C. L.; Nielson, J. B. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1997**, 48, 511.
10. Dkhissi, A.; Adamowicz, L.; Maes, G. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 324, 127.
11. Aquino, A. J. A.; Tunega, D.; Haberhauer, G.; Gerzabeck, M. H.; Lischka, H. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 1862.
12. Isaacs, E. D.; Shukla, A.; Platzman, P. M.; Hamann, D. R.; Barbiellini, B.; Tulk, C. *A. Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 600.
13. Dannenberg, J. J.; Haskamp, L.; Masunov, A. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 7083.
14. Ugalde, J. M.; Alkorta, I.; Elguero, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 717.
15. Romero, A. H.; Silvesrelli, P. L.; Parrinello, M. *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 115.
16. Dannenberg, J. J. *J. Mol. Struct.* **2002**, 615, 219.
17. Simon, S.; Duran, M.; Dannenberg, J. J. *J. Phys. Chem.* **1998**, 105, 11024.
18. Turi, L.; Dannenberg, J. J. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 7899.
19. Fowler, P. W.; Legon, A. C.; Rego, C. A.; Tole, P. *Chem. Phys.* **1989**, 134, 297.
20. Morokuma, K.; Kitaura, K. *Molecular Interactions*, Ratajczack, H.; Orville-Thomas, W. J., Eds.; Wiley: New York, **1980**.
21. Singh, U. C.; Kollman, P. A. *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 4033.
22. Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.
23. Gilli, P.; Bertolasi, V.; Ferretti, V.; Gilli, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10405.
24. Gilli, G.; Gilli, P. *J. Mol. Struct.* **2000**, 552, 1.
25. Bertolasi, V.; Gilli, P.; Ferretti, V.; Gilli, G. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **1998**, B54, 50.

26. Gilli, P.; Bertolasi, V.; Ferretti, V.; Gilli, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 909.
27. Bertolasi, V.; Ferretti, V.; Gilli, P.; Gilli, G.; Issa, Y. M.; Sherif, O. E. *Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, *11*, 2223.
28. Gilli, G.; Bertolasi, V.; Ferretti, V.; Gilli, P. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **1993**, *B49*, 564.
29. Bertolasi, V.; Gilli, P.; Ferretti, V.; Gilli, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4917.
30. Gilli, G.; Bellucci, F.; Ferretti, V.; Bertolasi, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1023.
31. Gilli, P.; Bertolasi, V.; Pretto, L.; Ferretti, V.; Gilli, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3845.
32. King, B. F.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 333.
33. Suhai, S. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9766.
34. Ludwig, R.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 508.
35. Klein, R. A.; Mennucci, B.; Tomasi, J. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5851.
36. Wiczorek, R.; Haskamp, L.; Dannenberg, J. J. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6713.
37. Turi, L.; Dannenberg, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8714.
38. Kobko, N.; Dannenberg, J. J. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 10389.
39. Kobko, N.; Dannenberg, J. J. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6688.
40. Ludwig, R.; Weinhold, F.; Farrar, T. C. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 499.
41. Ludwig, R.; Weinhold, F.; Farrar, T. C. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8861.
42. Wiczorek, R.; Dannenberg, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14065.
43. Wiczorek, R.; Dannenberg, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8124.
44. Wu, Y-D.; Zhao, Y-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5313.
45. Jeffrey, G. A.; Saenger, W. *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer-Verlag: Berlin, **1991**.
46. Dingley, A. J.; Grzesiek, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8293.
47. Cordier, F.; Grzesiek, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1601.
48. Cornilescu, G.; Hu, J. -S.; Bax, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2949.
49. Arnold, W. D.; Oldfield, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12835.
50. Pacios, L. F.; Gómez, P. C. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 11783.
51. Del Bene, J. E. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6820.
52. Onoda, A.; Yamada, Y.; Takeda, J.; Nakayama, Y.; Okamura, T-a.; Doi, M.; Yamamoto, H.; Ueyama, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 321.
53. Lamarche, O.; Platts, J. A. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *367*, 123.
54. Poater, J.; Sodupe, M.; Bertran, J.; Solà, M. *Mol. Phys.* **2005**, *103*, 163.

55. Guerra, C. F.; Bickelhaupt, F. M.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4117.
56. Guerra, C. F.; Bickelhaupt, F. M.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3581.
57. Guerra, C. F.; Bickelhaupt, F. M. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3120.
58. Guerra, C. F.; Bickelhaupt, F. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2942.
59. Scheiner, S.; Gu, Y.; Kar, T. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2000**, *500*, 441.
60. Krygowski, T. M.; Szatyłowicz, H.; Zachara, J. E. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2004**, *44*, 2077.
61. Manojkumar, T. K.; Choi, H. S.; Tarakeshwar, P.; Kim, K. S. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8681.
62. Parreira, R. L. T.; Galembeck, S. E. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2006**, *760*, 59.
63. Parreira, R. L. T.; Galembeck, S. E. Submetido para publicação no *Chem. Phys.* em **2006**.
64. Parreira, R. L. T.; Galembeck, S. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15614.
65. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E. Jr.; 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.; Malick, D. K.; Radbuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, L.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T. A.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. Gaussian 98, Gaussian Inc.: Pittsburgh PA **1998**.
66. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
67. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785.
68. Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frish, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
69. Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724.
70. Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem Phys.* **1972**, *56*, 2257.
71. Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 209.
72. Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265.

73. Barone, V. In *Recent Advances in Density Functional Methods*, Part I; Chong, D. P., Ed.; World Scientific Publishing Co.: Singapore, **1995**.
74. Foresman, J. B.; Frisch, E. In *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Second Edition, Gaussian, Inc, Pittsburgh, **1996**.
75. Gu, Y.; Kar, T.; Scheiner, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9411.
76. Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618
77. Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
78. Guadagnini, P. H.; Bruns, R. E.; de Souza, A. A. *Quim. Nova* **1996**, *19*, 148.
79. Wiberg, K. B.; Rablen, P. R. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1504.
80. Chirlian, L. E.; Francl, M. M. *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 894.
81. Breneman, C. M.; Wiberg, K. B. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 361.
82. Cioslowski, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8333.
83. Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, England, **1999**.
84. Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*; Oxford University Press: Oxford, U. K., **1990**.
85. Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893
86. Bader, R. F. W. *Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7314.
87. Xantheas, S. S. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7523.
88. Xantheas, S. S. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 8821.
89. Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.
90. NBO 5.0. Glendening, E. D.; Badenhoop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Weinhold, F. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison **2001**.
91. Glendening, E. D. Ph.D. Thesis, University of Wisconsin, Madison, WI, **1991**.
92. Glendening, E. D.; Weinhold, F. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 593.
93. Glendening, E. D.; Weinhold, F. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 610.
94. Glendening, E. D.; Badenhoop, J. K.; Weinhold, F. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 628.
95. Weinhold, F. *NBO 5.0 Program Manual*; Theoretical Chemistry Institute: Madison, WI, **2001**.
96. Glendening, E. D.; Hrabal II, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12940.
97. Badenhoop, J. K.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5406.
98. Badenhoop, J. K.; Weinhold, F. *Int. J. Quantum Chem.* **1999**, *72*, 269.
99. Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117.

100. Miertus, S.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1982**, *65*, 239.
101. Tomasi, J.; Persico, M. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2027.
102. Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2161.
103. Alemán, C.; Galembeck, S. E. *Chem. Phys.* **1998**, *232*, 151.
104. Koch; U.; Popelier, P. L. A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9747.
105. Popelier, P. L. A. *Atoms in Molecules: An Introduction*; Pearson Education Limited, Edinburgh Gate, Harlow, England, **2000**.
106. Biegler-König, F.; Bader, R. F. W.; Tang, T. H. J. *J. Comp. Chem.* **1982**, *3*, 317.
107. MORPHY98, a topological analysis program written by PLA Popelier with a contribution from RGA Bone, UMIST, Manchester, England, EU, **1998**.
108. Popelier, P. L. A. *Comp. Phys. Comm.* **1996**, *93*, 212.
109. Popelier, P. L. A. *Theor. Chim. Acta* **1994**, *87*, 465.
110. Popelier, P. L. A. *Mol. Phys.* **1996**, *87*, 1169.
111. Popelier, P. L. A. *Comp. Phys. Comm.* **1998**, *108*, 180.
112. Popelier, P. L. A. *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 829.
113. Bader, R. F. W.; Biegler-König, F.; Schönbohm, J. AIM2000 Version 2.0, McMaster University, Hamilton, Canada.
114. Krygowski, T. M.; Cyrański, M. K.; Czarnocki, Z.; Häfelinger, G.; Katritzky, A. R. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1783.
115. Flygare, W. H. *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 653.
116. Dauben, H. J.; Wilson, J. D.; Laity, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 811.
117. Schleyer, P. v. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; van Eikema Hommes, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
118. Cyrański, M. K.; Krygowski, T. M. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 6205.
119. Ditchfield, R. *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789.
120. Wolinski, K.; Hinton, J. F.; Pulay, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251.
121. Krygowski, T. M.; Cyrański, M. K. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1385.
122. Krygowski, T. M.; Cyrański, M. K. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10255.
123. Bird, C. W. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 13111.
124. Poater, J.; García-Cruz, I.; Illas, F.; Solá, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 314.
125. Poater, J.; Fradera, X.; Duran, M.; Solá, M. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 400.
126. Krygowski, T. M.; Ejsmont, K.; Stepień, B. T. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6634.

127. Fiorini, C.; Delysse, S.; Nunzi, J.-M.; Karpiez, R.; Gulbinas, V.; Veber, M. *Synthet. Metals* **2000**, *115*, 133.
128. Miranda, M. A.; García, H. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1063.
129. Balaban, A. T.; Dinculescu, A.; Dorofeenko, G. N.; Fischer, G. W.; Koblik, A. V.; Mezheritskii, V. V.; Schroth, W. In *Pyrylium Salts. Syntheses, Reactions and Physical Properties*, Advances in Heterocyclic Chemistry, ed. A. R. Katritzky, Suppl. vol. 2, Academic Press, New York, 1982.
130. Shaw, M. J.; Afridi, S. J.; Light, S. L.; Mertz, J. N.; Ripperda, S. E. *Organometallics* **2004**, *23*, 2778.
131. Bello, A. M.; Kotra, L. P. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 9271.
132. Tovar, J. D.; Swager, T. M. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6499.
133. Shaw, M. J.; Mertz, J. *Organometallics* **2002**, *21*, 3434.
134. Ning, G. L.; Li, X. C.; Gong, W. T.; Munakata, M.; Maekawa, M. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 2355.
135. Ning, G. L.; Li, X. C.; Munakata, M.; Gong, W. T.; Maekawa, M.; Kamikawa, T. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1432.
136. Gong, W.-T.; Ning, G.-L.; Li, X.-C.; Wang, L.; Lin, Y. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5768.
137. Abd El-Aal, R. M.; Koraiem, A. I. M.; Khalil, Z. H.; El-Kodey, A. M. M. *Dyes Pigments* **2005**, *66*, 201.
138. Bonch-Bruevich, A. M.; Kaliteevskaya, E. N.; Razumova, T. K.; Roshal', A. D.; Tarnovskii, A. N. *Opt. Spectrosc.* **2000**, *89*, 216.
139. Li, D.; Zhang, J.; Anpo, M. *Opt. Mater.* **2005**, *27*, 671.
140. Khairutdinov, R. F.; Hurst, J. K. *Nature* **1999**, *402*, 509.
141. Khairutdinov, R. F.; Hurst, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7352.
142. Mikroyannidis, J. A. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9289.
143. Amat, A. M.; Arques, A.; Bossmann, S. H.; Braun, A. M.; Miranda, M. A.; Vercher, R. F. *Catal. Today* **2005**, *101*, 383.
144. Miranda, M. A.; Galindo, F.; Amat, A. M.; Arques, A. *Appl. Catal. B* **2001**, *30*, 437.
145. Miranda, M. A.; Marín, M. L.; Amat, A. M.; Arques, A.; Seguí, S. *Appl. Catal. B* **2002**, *35*, 167.
146. Polyzos, I.; Tsigaridas, G.; Fakis, M.; Giannetas, V.; Persephonis, P.; Mikroyannidis, J. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *369*, 264.

147. Fakis, M.; Polyzos, J.; Tsigaridas, G.; Parthenios, J.; Fragos, A.; Giannetas, V.; Persephonis, P.; Mikroyannidis, J. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 323, 111.
148. Zhou, Y.-f.; Feng, S.-y. *ChemPhysChem.* **2002**, 969.
149. Polyzos, I.; Tsigaridas, G.; Fakis, M.; Giannetas, V.; Persephonis, P. *Opt. Lett.* **2005**, 30, 2654.
150. Teegarden, D. M.; Herkstroeter, W. G.; McColgin, W. C. *J. Imaging. Sci. Techn.* **1993**, 37, 149.
151. Koes, R. E.; Quattrocchio, F.; Mol, J. N. M. *BioEssays* **1994**, 16, 123.
152. Markovic, J. M. D.; Petranovic, N. A.; Baranac, J. M. *J. Agric. Food Chem.* **2000**, 48, 5530.
153. Harbone, J. B.; Grayer, R. J. In *The Flavonoids: Advances in Research since 1980*, Harbone, J. B., Ed.; Chapman and Hall: London, **1988**.
154. Brouillard, R. In *The Flavonoids: Advances in Research since 1980*, Harbone, J. B., Ed.; Chapman and Hall: London, **1988**.
155. Strack, D.; Wray, V. In *The Flavonoids: Advances in Research since 1986*, Harbone, J. B., Ed.; Chapman and Hall: London, **1994**.
156. Nicholson, R. L.; Jamil, F. F.; Snyder, B. A.; Lue, W. L.; Hipkind, J. *Physiol. Mol. Plant Pathol.* **1988**, 33, 271.
157. Hedin, P. A.; Jenkins, J. N.; Collum, D. H.; White, W. H.; Parrott, W. L. *Plant Resistance to Insects*, ed. P. A. Hedin, American Chemical Society, Washington, DC, p. 347.
158. Alexieva, V.; Sergiev, I.; Mapelli, S.; Karanov, E. *Plant Cell and Environ.* **2001**, 24, 1337.
159. Feild, T. S.; Lee, D. W.; Holbrook, N. M. *Plant Physiol.* **2001**, 127, 566.
160. Hoch, W. A.; Zeldin, E. L.; McCown, B. H. *Tree Physiol.* **2001**, 21, 1.
161. Gaulejac, de N. S.-C.; Glories, Y.; Vivas, N. *Food Res. Int.* **1999**, 32, 327.
162. Heber, D.; Bowerman, S. *J. Nutr.* **2001** 121, 3078S.
163. Christie, S.; Walker, A. F.; Lewith, G. T. *Phytother. Res.* **2001**, 15, 467.
164. Gomez-Cordoves, C.; Bartolome, B.; Vieira, W.; Virador, V. M. *J Agr Food Chem.* **2001**, 49, 1620.
165. Hagiwara, A.; Miyashita, K.; Nakanishi, T.; Sano, M.; Tamano, S.; Kadota, T.; Koda, T.; Nakamura, M.; Imaida, K.; Ito, N.; Shirai, T. *Cancer Lett.* **2001**, 171, 17.
166. Meiers, S.; Kemeny, M.; Weyand, U.; Gastpar, R.; von Angerer, E.; Marko, D. *J. Agr. Food Chem.* **2001**, 49, 958.

167. Clifford, M. N. *J. Sci. Food Agr.* **2000**, *80*, 1063.
168. Maçanita, A. L.; Pina, F.; Lima, J. C. *Boletim de Biotecnologia*, p. 4-13.
169. Guedes, M. C. *Influência do Anel B na Estabilidade de Antocianidinas e Antocianinas*, Tese de Doutorado, FEA-UNICAMP, Campinas, **1993**.
170. Goto, T.; Kondo, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 17.
171. Boulton, R., *Am. J. Enol. Viticult.* **2001**, *52*, 67.
172. Hoshino, T.; Matsumoto, U.; Goto, T. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1751.
173. Hoshino, T.; Matsumoto, U.; Harada, N.; Goto, T. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3621.
174. Hoshino, T.; Matsumoto, U.; Goto, T. *Phytochemistry* **1981**, *20*, 1971.
175. Hoshino, T.; Matsumoto, U.; Goto, T.; Harada, N. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 433.
176. Brouillard, R.; Mazza, G.; Saad, Z.; Albrecht-Gary, A. M.; Cheminat, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2604.
177. Mistry, T. V.; Cai, Y.; Lilley, T. H.; Haslam, E. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1991**, 1287.
178. Asen, S. *Phytochemistry* **1984**, *23*, 2523.
179. Dangles, O.; Brouillard, R. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 2174.
180. Goto, T.; Hoshino, T.; Ohba, M. *Agr. Biol. Chem.* **1976**, *40*, 1593.
181. Liao, H.; Cai, Y.; Haslam, E. *J. Sci. Food Agric.* **1992**, *59*, 299.
182. Takeda, K.; Yanagisawa, M.; Kifune, T.; Kinoshita, T.; Timberlake, C. F. *Phytochemistry* **1994**, *35*, 1167.
183. Kondo, T.; Yoshida, K.; Nakagawa, A.; Kawai, T.; Tamura, H.; Goto, T. *Nature* **1992**, *358*, 515.
184. Kondo, T.; Ueda, M.; Tamura, H.; Yoshida, K.; Isobe, M.; Goto, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 978.
185. Hollman, P. C. H.; van Trijp, J. M. P.; Buysman, M. N. C. P. *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 3511.
186. Malesev, D.; Radovic, Z.; Kuntic, V.; Kosanic, M. *Anal. Lett.* **1997**, *30*, 917.
187. Figueiredo, P.; Pina, F. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 775.
188. Pina, F.; Benedito, L.; Melo, M. J.; Parola, A. J.; Bernardo, A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 1693 e referências citadas.
189. Pina, F.; Maestri, M.; Balzani, V. *Chem. Commun.* **1999**, 107.
190. Pina, F.; Roque, A.; Melo, M. J.; Maestri, I.; Belladelli, L.; Balzani, V. *Chemistry-A European Journal* **1998**, *4*, 1184.

191. Maestri, M.; Pina, F.; Roque, A.; Passaniti, P. *J. Photochemistry and Photobiology A – Chemistry* **2000**, *137*, 21.
192. Pina, F.; Melo, M. J.; Maestri, M.; Passaniti, P.; Camaioni, N.; Balzani, V. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *11*, 3199.
193. Rastelli, G.; Constantino, L.; Albasini, A. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1993**, *279*, 157.
194. Pereira, G. K.; Donate, P. M.; Galembeck, S. E. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1996**, *363*, 87.
195. Pereira, G. K.; Donate, P. M.; Galembeck, S. E. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1997**, *392*, 169.
196. Pereira, G. K.; Galembeck, S. E. *Spectrochim Acta A* **1998**, *54*, 339.
197. Mayer, I. *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, *76*, 724.
198. Moreira, P. F. Jr.; Giestas, L.; Yihwa, C.; Vautier-Giongo, C.; Quina, F. H.; Maçanita, A. L.; Lima, J. C. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4203.
199. Silva, P. F. da; Lima, J. C.; Quina, F. H.; Maçanita, A. L. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10133.
200. Silva, P. F. da; Lima, J. C.; Freitas, A. A.; Shimizu, K.; Maçanita, A. L.; Quina, F. H. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7329.
201. Aloisio, S.; Francisco, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9196.
202. Scheiner, S.; Kar, T. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1784.
203. Lopes, K. C.; Pereira, F. S.; de Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N. *J. Mol. Struct.* **2001**, *565-566*, 417.
204. Rozas, I. *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *62*, 477.
205. Sigfridsson, E.; Ryde, U. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 377.
206. de Oliveira, A. E.; Guadagnini, P. H.; Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4918.
207. Vorobyov, I.; Yappert, M. C.; DuPré, D. B. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 668.
208. Gdaniec, M.; Turowska-Tyrk, I.; Krygowski, T. M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans II* **1989**, 613.
209. Turowska-Tyrk, I.; Krygowski, T. M.; Milart, P. *J. Mol. Struct.* **1991**, *263*, 235.
210. Schulman, J. M.; Disch, R. L.; Jiao, H.; Schleyer P. v. R. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 8051.
211. Balaban, A. T.; Wray, V. *Org. Magn. Reson.* **1977**, *9*, 16.
212. Fărcasiu, D.; Sharma, S. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 126.

213. Degani, I.; Taddei, F.; Vincenzi, C. *Boll. Sci. Fac. Bologna* **1967**, 25, 61.
214. Hobza, P.; Sponer, J.; Cubero, E.; Orozco, M.; Luque, F. J. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 6286.
215. Popelier, P. L. A. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 1873.
216. Alkorta, I.; Rozas, I.; Elguero, J. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1998**, 102, 429.
217. Hocquet, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 3192.
218. Wiberg, K. B.; Bader, R. F. W.; Lau, C. D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1001.
219. Gálvez, O.; Gómez, P. C; Pacios, L. F. *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 4878.
220. Pacios, L. F. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 1177.
221. Vorobyov, I.; Yappert, M. C.; DuPré, D. B. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 10691.
222. Pople, J. A.; Segal, G. A. *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, S136.
223. Pople, J. A.; Beveridge, D. L.; Dobosh, P. *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 2026.
224. Ridley, J.; Zerner, M. C. *Theor. Chim. Acta.* **1973**, 32, 111.
225. Laaksonen, L. (1992) A graphics program for the analysis and display of molecular dynamics trajectories. *J. Mol. Graph.* **10**: 33-34.
226. Bergman, D.L., Laaksonen, L., and Laaksonen, A. (1997) Visualization of solvation structures in liquid mixtures. *J. Mol. Graph. Model.* **15**: 301-306.
227. Irikura, K. K. Synspec. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, USA, 1995.
228. Matta, C. F.; Hernández-Trujillo, J.; Tang, T.-H.; Bader, R. F. W. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 1940.
229. Francisco, J. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4570.
230. Aplincourt, P.; Ruiz-López, M. F.; Assfeld, X.; Bohr, F. *J. Comput. Chem.* **1999**, 20, 1039.
231. Aloisio, S.; Francisco, J. S. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 3211.
232. Michael, J. V.; Keil, D. G.; Klemm, R. M. *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 1630.
233. Veyret, B.; Lesclaux, R.; Rayez, M.-T.; Rayez, J.-C.; Cox, R. A.; Moortgat, G. K. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 2368.
234. Aloisio, S.; Francisco, J. S. *Phys. Chem. Earth (C)* **2000**, 25, 245.
235. Gadre, S. R.; Bhadane, P. K. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 3512.
236. Aloisio, S.; Francisco, J. S. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 2492.
237. Aloisio, S.; Francisco, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9196.
238. Aloisio, S.; Hintze, P. E.; Vaida, V. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 363.
239. Leopold, K. R.; Canagaratna, M.; Phillips, J. A. *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 57.

240. Hirata, S.; Iwata, S. *J. Phys. Chem A*, **1998**, *102*, 8426.
241. Springborg, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1987**, *59*, 2287.
242. Rozas, I.; Alkorta, I. Elguero, J. *J. Chem. Phys. A* **1997**, *101*, 9457.
243. Wojtulewski, S.; Grabowski, S. J. *J. Mol. Struct.* **2002**, *605*, 235.
244. Pan, Y.; McAllister, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7561.
245. Pan, Y.; McAllister, M. A. *J. Mol. Struct. (Theochem)*. **1998**, *427*, 221.
246. Kumar, G. A.; McAllister, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3159.
247. Pan, Y.; McAllister, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 166.
248. Kumar, G. A.; Pan, Y.; Smallwood, C. J.; McAllister, M. A. *J. Comp. Chem.* **1998**, *19*, 1345.
249. Pettersson, M.; Lundell, J.; Khriachtchev, L.; Räsänen, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11715.
250. Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48.
251. Wetmore, S. D.; Boyd, R. J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 7738.
252. Boyd, S. L.; Boyd, R. J.; Barclay, L. R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5724.
253. Liskow, D. H.; Schaefer, H. F., III; Bender, C. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6734.
254. Ohkubo, K.; Fujita, T.; Sato, H. *J. Mol. Struct.* **1977**, *36*, 101.
255. Bair, R. A.; Goddard, W. A., III. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2719.
256. Besler, B. H.; Sevilla, M. D.; MacNeille, P. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 6446.
257. Barclay, L. R. C.; Baskin, K. A.; Locke, S. J.; Schaefer, T. D. *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 2529.
258. Adamic, K.; Ingold, K. U.; Morton, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 922.
259. Melamud, E.; Silver, B. L. *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 1896.
260. Fessenden, R. W.; Schuler, R. H. *J. Chem Phys.* **1966**, *44*, 434.
261. Howard, J. A. *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 1981.
262. Siggel, M. R. F.; Streitwieser Jr., A.; Thomas, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8022.
263. Burk, P.; Schleyer, P. v. R. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2000**, *505*, 161.
264. Exner, O.; Cársky, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9564.
265. Grabowski, S. J.; Sokalski, W. A.; Leszczynski, J. *J. Phys. Chem.* **2004**, *108*, 1806.
266. Hobza, P.; Havlas, Z. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4253.
267. Rhee, S. K.; Kim, S. H.; Lee, S.; Lee, J. Y. *Chem. Phys.* **2004**, *297*, 21.