UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FFCLRP - DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

“Interação da formamida com água”.

Renato Luis Tâme Parreira

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

RIBEIRÃO PRETO -SP

2001

USP

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS DE RIBEIRÃO PRETO

“Interação da formamida com água”

Renato Luis Tâme Parreira

Dissertação de Mestrado

Prof. Dr. Sérgio Emanuel Galembeck

Orientador

Patrocínio: FAPESP

RIBEIRÃO PRETO-SP

-2001-

“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)

“Sem a convicção de uma harmonia íntima do universo, não poderia haver Ciência. Essa convicção é, e continuará a ser, a base de toda a criação científica. Em toda a extensão de nossos esforços, nas lutas dramáticas entre as velhas e as novas concepções, entrevemos a ânsia eterna de compreensão, a intuição inabalável da harmonia universal, que se robustece na própria multiplicidade dos obstáculos que se oferecem ao nosso entendimento.”

(Albert Einstein)

“Talvez meio caminho andado seja a gente acreditar no que faz. Mas acima de tudo, o que mais nos incentiva, que mais nos valoriza e também mais nos torna conscientes de nossa responsabilidade é saber que outros crêm em nós. E não há palavras que descrevam o que sentimos ao saber dos sacrifícios a que eles se impõem por crerem não apenas em nós, mas também no que cremos.”

(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Sérgio Emanuel Galembeck, que me transmitiu seus conhecimentos e experiências profissionais e que me guiou para além das teorias, das filosofias e das técnicas.

Ao Prof. Dr. Nelson Henrique Morgon, pela construção das bases MCG/ECP e MCG+/ECP utilizadas neste trabalho e pela dedicação e interesse no papel de co-orientador.

À Profa. Dra. Márcia Miguel Castro Ferreira, pelos ensinamentos no uso do método de Análises por Componentes Principais e pela simpatia.

A Deus, por tudo.

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.

Aos meus amigos e companheiros de laboratório, Paulo, Sílvio, Odonório, Hamilton, Giovanni, Emerson, Valéria, Josiana, Ivy, Marina, Fernanda, Ana Glória, Ali, Thatty, Suzana, Enrico, Fábio Vinhado, Fábio Doro, Rubens, Luciano (Cabeça) e Marcos (Xaveco), pelo apoio e pelos inesquecíveis momentos de alegria.

À Alessandra, pela compreensão e carinho incessantes.

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

O grupo amida é encontrado em biomoléculas como as proteínas, ácidos nucleicos, bem como em polímeros sintéticos. A molécula mais simples que contém o grupamento amida é a formamida. Um grande número de estudos sobre essa molécula tem sido realizados no vácuo, no estado líquido e em solventes utilizando-se as mais diferentes técnicas experimentais e computacionais, mas ainda restam questões fundamentais sobre a sua estrutura eletrônica e solvatação. O conhecimento preciso da ressonância e das barreiras conformacionais desse composto é de fundamental importância para uma compreensão do comportamento conformacional de biomoléculas e polímeros sintéticos. Uma compreensão detalhada das interações dessa molécula com água é igualmente importante, pois o grupamento amida é um dos principais sítios de hidratação de proteínas.

Este trabalho teve o objetivo de se estudar as interações existentes entre a formamida e água, nas formas de mínima energia e nos estados de transição do grupo amida, e as alterações na estrutura eletrônica da formamida.

Constatou-se a existência de grandes diferenças entre a estrutura eletrônica da formamida na sua forma mais estável e a dos estados de transição da rotação do grupo amida. Através do método NBO (Natural Bond Orbitals), verificou-se uma diminuição nos efeitos de ressonância nos estados de transição provocada pela diminuição da interação entre o par de elétrons isolados do nitrogênio e o orbital π antiligante do grupo carbonila ($n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$).

A hidratação provocou alterações na estrutura eletrônica da formamida planar e dos estados de transição. As interações intermoleculares entre formamida e água foram intensas, sobretudo nos casos em que o solvente interagiu simultaneamente com os grupos carbonila e amida. Nos estados de transição, a interação entre o par de elétrons isolado do nitrogênio da amida e a molécula de água se torna importante.

As energias das ligações de hidrogênio entre a formamida e as moléculas de água são, de um modo geral, estabilizadoras das supermoléculas. Pode-se verificar que há cooperatividade apenas nas energias e não em outras propriedades.

Com o auxílio das análises NBO (Natural Bond Orbitals) e NRT (Natural Resonance Theory), verificou-se um aumento da ressonância da formamida planar com

a adição sucessiva de moléculas de água. Tal observação pode sugerir que as ligações de hidrogênio entre formamida e água possuem algum caráter covalente.

O estudo da solvatação da formamida utilizando o modelo discreto/contínuo demonstrou que as moléculas de água explícitas exercem larga influência na energia livre de solvatação. Constatou-se a preferência pela solvatação no oxigênio do grupo carbonila e a validade do modelo discreto/contínuo.

ABSTRACT

The amide group is found in biomolecules such as proteins, nucleic acids, as well as synthetic polymers. The simplest molecule that contains the amide group is formamide. A large number of studies have been made on vacuum, liquid state and on various solvents, using the most different computational and experimental techniques, but there are many fundamental questions to be answered about its electronic structure and solvation. The precise knowledge about resonance and conformational barriers of this compound is of fundamental importance for the understanding of conformational behavior of biomolecules and synthetic polymers. A detailed understanding about the interactions of this molecule with water is equally important, for the amide group is one of the major sites of solvation in proteins.

This work has the objective of studying the interactions of formamide and water, on the minimum energy conformation and the transition conformations of the amide group and the electronic structure of formamide. It has been found the existence of great differences between the electronic structure of formamide on its more stable conformation and the conformational transition states of the amide group rotation. Using the Natural Bond Orbital (NBO) analysis, a decrease of resonance effects on the transitions states was verified, due to the loss of interaction between the electrons of the nitrogen lone pair and the carbonyl π anti-bonding orbital ($n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$).

The solvation of formamide has changed the electronic structure of planar formamide and the conformational transition states. The intermolecular interactions between planar formamide and water are very strong, specially when the solvent molecules interact simultaneously with the carbonyl and amide groups. Regarding the conformational transition states, the interaction between the nitrogen lone pairs of amide and the water molecule is observed.

The hydrogen bond energies of formamide and water stabilizes the supermolecules. It can be verified that there is cooperativity only with energies and not in other properties.

Using the NBO and the Natural Resonance Theory (NRT) methods, an increase of resonance for the planar form with the successive addition of water molecules has

been verified. This observation suggests that the hydrogen bonds between formamide and water have some covalent character.

The solvation study of formamide using the discrete/continuous model shows that the explicit waters influence the free energy of solvation. A preference for the solvation of carbonyl oxygen and the validity of the discret/continuous model has been verified.

ÍNDICE

	Página
1. Introdução.....	1
1.1. Ligações químicas: das primeiras observações a teoria de valência.....	1
1.2. Ligações de hidrogênio: o princípio.....	2
1.3. O que se tem feito para compreender a natureza das ligações de hidrogênio.....	5
1.4. Tópicos abordados neste trabalho.....	7
2. Métodos Computacionais.....	10
2.1. Otimização das geometrias isoladas.....	10
2.2. Método da coordenada geradora (MCG).....	10
2.3. Otimização da formamida solvatada com 1 a 3 águas.....	12
2.4. Cargas atômicas.....	13
2.5. O método de Xantheas.....	14
2.6. Ressonância magnética nuclear (RMN).....	16
2.7. Orbitais Naturais de Ligação.....	16
2.8. Teoria de Ressonância Natural.....	20
2.9. Modelo de polarização contínua.....	21
2.10. Método de Análise por Componentes Principais.....	22
3. Resultados e Discussão.....	24
3.1. Formamida e estados de transição de rotação do grupo amida.....	24
3.1.1. Geometria.....	24
3.1.2. Energias, estabilidades relativas e afinidade protônica.....	26
3.1.3. Cargas atômicas.....	31
3.1.4. Análise NBO (Natural Bond Orbitals).....	38
3.1.5. Análise NRT (Natural Resonance Theory).....	51
3.1.6. Espectro de ressonância magnética nuclear (RMN).....	54
3.2. Escolha do método e do conjunto de funções de base para os estudos em água.....	58
3.3. Interação da formamida com água.....	58
3.3.1. Geometrias.....	63
3.3.2. Freqüências e modos de vibração.....	73

3.3.3. Energias e estabilidades relativas.....	76
3.3.4. Análise pelo método de Xantheas.....	82
3.3.4.1. Energias de relaxação e erro de superposição de bases (BSSE).....	87
3.3.4.2. Energias de interação de n-corpos (BE_n).....	88
3.3.4.3. Termos de interação de n-corpos ($\Delta^n E$).....	91
3.3.4.4. Resumo da análise de Xantheas: observações gerais.....	94
3.3.5. Cargas atômicas.....	95
3.3.6. Análise NBO (Natural Bond Orbitals).....	103
3.3.7. Análise NRT (Natural Resonance Theory).....	116
3.3.8. Espectros de ressonância magnética nuclear (RMN).....	123
3.3.9. Efeitos de cooperatividade nas ligações de hidrogênio.....	124
3.3.10. Solvatação da formamida com o modelo Discreto/SCRF.....	150
3.3.10.1. Solvatação na fase gasosa.....	150
3.3.10.2. Solvatação discreta/contínua: energia de solvatação das supermoléculas.....	152
3.3.10.3. Comparação da solvatação contínua e discreta/contínua.....	155
3.4. Análise por componentes principais.....	157
3.4.1. “Scores” e “loadings”: classe que diferencia estruturas planares de estados de transição.....	158
4. Conclusões.....	169
5. Referências Bibliográficas.....	172

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação da formação da ligação de hidrogênio através de um modelo de esferas rígidas.....	pg 4
Figura 2: Gráfico de um conjunto de dados bidimensionais (λ_1 e λ_2), demonstrando os eixos das componentes principais (PC1, PC2).....	pg 23
Figura 3: (a) Formamida; (b) e (c) estados de transição da rotação do grupo amida ET-A e ET-B, respectivamente.....	pg 24
Figura 4: Afinidade protônica.....	pg 29
Figura 5: (a) densidade eletrônica da formamida no plano da molécula obtido pelo método CAS com a base GCM/ECP. (b) Potencial eletrostático molecular calculado por HF/6-31G(d).....	pg 34
Figura 6: Esquema representativo para os três maiores valores de $\Delta E^{(2)}$ encontrados nas análises NBO para a formamida planar: (1) $n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$, (2) $n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$ e (3) $n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	pg 39
Figura 7: Esquema representativo para os três maiores valores de $\Delta E^{(2)}$ encontrados nas análises NBO para o estado de transição A: (1) $n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$, (2) $n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$ e (3) $n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	pg 43
Figura 8: Esquema representativo para os três maiores valores de $\Delta E^{(2)}$ encontrados nas análises NBO para o estado de transição B: (1) $n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$, (2) $n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$, (3) $n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$ e (4) $n_N \rightarrow \sigma^*_{CH}$	pg 47
Figura 9: Estruturas de ressonância da formamida propostas por (a) Harcourt e Flegg e (b) Wiberg e cols.....	pg 52
Figura 10: Sítios de hidratação da formamida determinado por Contador e cols. (reproduzido da referência 135).....	pg 60
Figura 11: Estruturas analisadas na interação da formamida com água. (I) a (VII) e (XIX): Formamida no estado mais estável (forma planar). (VIII) a (XIV) e (XX): Formamida no estado de transição A. (XV) a (XVIII): Formamida no estado de transição B.....	pg 61
Figura 12: Ligações de hidrogênio observadas nas estruturas solvatadas da formamida planar (a) e de seus dois estados de transição da rotação do grupo amida, ET-A (b) e ET-B (c).....	pg 66
Figura 13: Principais transferências de carga ocorridas nas estruturas solvatadas...	pg 103

Figura 14: Score (acima) e loading (abaixo) obtidos na análise de componentes principais para as cargas atômicas das estruturas estudadas (figura 10).....	pg 159
Figura 15: Score (acima) e loading (abaixo) obtidos na análise de componentes principais para os comprimentos de ligação das estruturas estudadas (figura 10).....	pg 161
Figura 16: Score (acima) e loading (abaixo) obtidos na análise de componentes principais para as ordens de ligação das estruturas estudadas (figura 10).....	pg 163
Figura 17: Score (acima) e loading (abaixo) obtidos na análise de componentes principais para as frequências vibracionais das estruturas estudadas (figura 10).....	pg 165
Figura 18: Score (acima) e loading (abaixo) obtidos na análise de componentes principais para as energias NBO ($\Delta E^{(2)}$) das estruturas estudadas (figura 10).	pg 167

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Energias (Hartree) para a molécula de formamida.....	pg 27
Tabela 2: Energias (Hartree) para o estado de transição A.....	pg 27
Tabela 3: Energias (Hartree) para o estado de transição B.....	pg 28
Tabela 4: Energias relativas (kcal/mol) para formamida planar e estados de transição A (ET-A) e B (ET-B).....	pg 28
Tabela 5: Energias (Hartree) para a formamida desprotonada.....	pg 29
Tabela 6: Valores de afinidade protônica calculados para a formamida.....	pg 30
Tabela 7: Cargas atômicas e momentos de dipolo calculados para a formamida.....	pg 32
Tabela 8: Cargas NPA calculadas para a formamida no estado de transição A.....	pg 35
Tabela 9: Cargas NPA calculadas para a formamida no estado de transição B.....	pg 36
Tabela 10: Cargas MK calculadas para a formamida no estado de transição A.....	pg 36
Tabela 11: Cargas MK calculadas para a formamida no estado de transição B.....	pg 36
Tabela 12: Cargas GAPT calculadas para a formamida no estado de transição A.....	pg 37
Tabela 13: Cargas GAPT calculadas para a formamida no estado de transição B.....	pg 37
Tabela 14: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida planar, calculados com HF/MCG/ECP.....	pg 39
Tabela 15: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida planar, calculados com HF/MCG+/ECP.....	pg 40
Tabela 16: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida planar, calculados com B3LYP/MCG/ECP.....	pg 40
Tabela 17: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida planar, calculados com B3LYP/MCG+/ECP.....	pg 41
Tabela 18: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida planar, calculados com B3PW91/MCG/ECP.....	pg 41
Tabela 19: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida planar, calculados com B3PW91/MCG+/ECP.....	pg 42

Tabela 20: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida no estado de transição A, calculados com HF/MCG/ECP.....	pg 43
Tabela 21: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida no estado de transição A, calculados com HF/MCG+ECP.....	pg 44
Tabela 22: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida no estado de transição A, calculados com B3LYP/MCG/ECP.....	pg 44
Tabela 23: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida no estado de transição A, calculados com B3LYP/MCG+/ECP.....	pg 45
Tabela 24: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida no estado de transição A, calculados com B3PW91/MCG/ECP.....	pg 45
Tabela 25: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida no estado de transição A, calculados com B3PW91/MCG+/ECP.....	pg 46
Tabela 26: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida no estado de transição B, calculados com HF/MCG/ECP.....	pg 47
Tabela 27: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida no estado de transição B, calculados com HF/MCG+/ECP.....	pg 48
Tabela 28: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida no estado de transição B, calculados com B3LYP/MCG/ECP.....	pg 48
Tabela 29: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida no estado de transição B, calculados com B3LYP/MCG+/ECP.....	pg 49
Tabela 30: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida no estado de transição B, calculados com B3PW91/MCG/ECP.....	pg 49
Tabela 31: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida no estado de transição B, calculados com B3PW91/MCG+/ECP.....	pg 50
Tabela 32: Estruturas de ressonância para a formamida planar e ordens de ligação obtidas pelo cálculo NRT no nível B3LYP/MCG/ECP.....	pg 51
Tabela 33: Estruturas de ressonância para a formamida no estado de transição A e ordens de ligação obtidas pelo cálculo NRT no nível B3LYP/MCG/ECP.....	pg 53
Tabela 34: Estruturas de ressonância para a formamida no estado de transição B e ordens de ligação obtidas pelo cálculo NRT no nível B3LYP/MCG/ECP.....	pg 54
Tabela 35: Deslocamentos químicos GIAO (ppm) para formamida planar.....	pg 55

Tabela 36: Erros percentuais (%) dos deslocamentos químicos dos átomos de hidrogênio para formamida planar.....	pg 56
Tabela 37: Valores dos deslocamentos químicos (ppm), para os estados de transição A e B a nível B3LYP/base (0).....	pg 56
Tabela 38: Comprimentos de ligação (Å) da formamida (forma planar) isolada e solvatada em diferentes posições.....	pg 63
Tabela 39: Comprimentos de ligação (Å) das estruturas da formamida isolada e solvatada no estado de transição da rotação do grupo amida mais estável (ET-A)....	pg 64
Tabela 40: Comprimentos de ligação (Å) das estruturas da formamida isolada e solvatada no estado de transição da rotação do grupo amida menos estável (ET-B).....	pg 65
Tabela 41: Distâncias (Å) e ângulos (graus) das ligações de hidrogênio CO...H (α) [*] na formamida planar solvatada.....	pg 67
Tabela 42: Distâncias (Å) e ângulos (graus) das ligações de hidrogênio CO...H (β) [*] na formamida planar solvatada.....	pg 68
Tabela 43: Distâncias (Å) e ângulos (graus) das ligações de hidrogênio NH...O (γ) [*] na formamida planar solvatada.....	pg 68
Tabela 44: Distâncias (Å) e ângulos (graus) das ligações de hidrogênio NH...O (ϵ) [*] na formamida planar solvatada.....	pg 69
Tabela 45: Distâncias (Å) e ângulos (graus) das ligações de hidrogênio CO...H (α) [*] do estado de transição A solvatado.....	pg 69
Tabela 46: Distâncias (Å) e ângulos (graus) das ligações de hidrogênio CO...H (β) [*] do estado de transição A solvatado.....	pg 70
Tabela 47: Distâncias (Å) e ângulos (graus) das ligações de hidrogênio NH...O (γ) [*] do estado de transição A solvatado.....	pg 70
Tabela 48: Distâncias (Å) e ângulos (graus) das ligações de hidrogênio N...HO (ϕ) [*] do estado de transição A solvatado.....	pg 71
Tabela 49: Distâncias (Å) e ângulos (graus) das ligações de hidrogênio CO...H (β) [*] do estado de transição B solvatado.....	pg 71
Tabela 50: Distâncias (Å) e ângulos (graus) das ligações de hidrogênio N...HO (ϕ) [*] do estado de transição B solvatado.....	pg 71
Tabela 51: Frequências vibracionais (cm ⁻¹) para as supermoléculas obtidas pela solvatação da forma planar.....	pg 74

Tabela 52: Freqüências vibracionais (cm^{-1}) para as supermoléculas obtidas pela solvatação do estado de transição A.....	pg 74
Tabela 53: Freqüências vibracionais (cm^{-1}) para as supermoléculas obtidas pela solvatação do estado de transição B.....	pg 75
Tabela 54: Freqüências vibracionais (cm^{-1}) obtidos a nível B3LYP/MCG/ECP para as moléculas de água que solvatam a formamida.....	pg 75
Tabela 55: Energias (Hartree) para (II).....	pg 76
Tabela 56: Energias (Hartree) para (III).....	pg 77
Tabela 57: Energias (Hartree) para (IV).....	pg 77
Tabela 58: Energias relativas (kcal/mol) para as diferentes supermoléculas da formamida monosolvada.....	pg 77
Tabela 59: Energias (Hartree) para a (V).....	pg 77
Tabela 60: Energias (Hartree) para (VI).....	pg 77
Tabela 61: Energias (Hartree) para (VII).....	pg 78
Tabela 62: Energias relativas (kcal/mol) para as diferentes supermoléculas da formamida planar solvatada com duas águas.....	pg 78
Tabela 63: Energias (Hartree) para (IX).....	pg 78
Tabela 64: Energias (Hartree) para (X).....	pg 79
Tabela 65: Energias (Hartree) para (XI).....	pg 79
Tabela 66: Energias relativas (kcal/mol) para formamida no estado de transição A monosolvada em diferentes sítios.....	pg 79
Tabela 67: Energias (Hartree) para (XII).....	pg 79
Tabela 68: Energias (Hartree) para (XIII).....	pg 79
Tabela 69: Energias (Hartree) para (XIV).....	pg 80
Tabela 70: Energias relativas (kcal/mol) para formamida no estado de transição A solvatada com duas águas.....	pg 80
Tabela 71: Energias (Hartree) para (XVI).....	pg 80
Tabela 72: Energias (Hartree) para (XVII).....	pg 80

Tabela 73: Energias relativas (kcal/mol) para formamida no estado de transição B monosolvada em diferentes sítios.....	pg 81
Tabela 74: Energias (Hartree) para (XVIII).....	pg 81
Tabela 75: Diferenças de energia (kcal/mol) entre as supermoléculas planar e no estado de transição A solvatadas em sítios semelhantes.....	pg 81
Tabela 76: Energias (Hartree) para (XIX) e (XX) obtidas a nível B3LYP/MCG/ECP.....	pg 81
Tabela 77: Energias (kcal/mol) de relaxação de cada um dos monômeros ($E_{R \text{ formamida}}$, $E_{R \text{ água}}$), energias de relaxação totais ($E_{R \text{ total}}$), energias de interação (BE_2), termos de n-corpos ($\Delta^n E$) e BSSE para (II) *	pg 82
Tabela 78: Energias (kcal/mol) de relaxação de cada um dos monômeros ($E_{R \text{ formamida}}$, $E_{R \text{ água}}$), energias de relaxação totais ($E_{R \text{ total}}$), energias de interação (BE_2), termos de n-corpos ($\Delta^n E$) e BSSE para (III) *	pg 82
Tabela 79: Energias (kcal/mol) de relaxação de cada um dos monômeros ($E_{R \text{ formamida}}$, $E_{R \text{ água}}$), energias de relaxação totais ($E_{R \text{ total}}$), energias de interação (BE_2), termos de n-corpos ($\Delta^n E$) e BSSE para (IV) *	pg 83
Tabela 80: Energias (kcal/mol) de relaxação de cada um dos monômeros ($E_{R \text{ formamida}}$, $E_{R \text{ água}}$), energias de relaxação totais ($E_{R \text{ total}}$), energias de interação (BE_2), termos de n-corpos ($\Delta^n E$) e BSSE para (II) *	pg 83
Tabela 81: Energias (kcal/mol) de relaxação de cada um dos monômeros ($E_{R \text{ formamida}}$, $E_{R \text{ água}}$), energias de relaxação totais ($E_{R \text{ total}}$), energias de interação (BE_2), termos de n-corpos ($\Delta^n E$) e BSSE para (III) *	pg 83
Tabela 82: Energias (kcal/mol) de relaxação de cada um dos monômeros ($E_{R \text{ formamida}}$, $E_{R \text{ água}}$), energias de relaxação totais ($E_{R \text{ total}}$), energias de interação (BE_2), termos de n-corpos ($\Delta^n E$) e BSSE para (IV) *	pg 83
Tabela 83: Energias (kcal/mol) de relaxação de cada um dos monômeros ($E_{R \text{ formamida}}$, $E_{R \text{ água}}$), energias de relaxação totais ($E_{R \text{ total}}$), energias de interação (BE_2), termos de n-corpos ($\Delta^n E$) e BSSE para (IX) *	pg 84
Tabela 84: Energias (kcal/mol) de relaxação de cada um dos monômeros ($E_{R \text{ formamida}}$, $E_{R \text{ água}}$), energias de relaxação totais ($E_{R \text{ total}}$), energias de interação (BE_2), termos de n-corpos ($\Delta^n E$) e BSSE para (X) *	pg 84
Tabela 85: Energias (kcal/mol) de relaxação de cada um dos monômeros ($E_{R \text{ formamida}}$, $E_{R \text{ água}}$), energias de relaxação totais ($E_{R \text{ total}}$), energias de interação (BE_2), termos de n-corpos ($\Delta^n E$) e BSSE para (XI) *	pg 84
Tabela 86: Energias (kcal/mol) de relaxação de cada um dos monômeros ($E_{R \text{ formamida}}$, $E_{R \text{ água}}$), energias de relaxação totais ($E_{R \text{ total}}$), energias de interação (BE_2), termos de n-corpos ($\Delta^n E$) e BSSE para (XVI) *	pg 84

Tabela 87: Energias (kcal/mol) de relaxação de cada um dos monômeros ($E_{R \text{ formamida}}$, $E_{R \text{ água}}$), energias de relaxação totais ($E_{R \text{ total}}$), energias de interação (BE_2), termos de n-corpos ($\Delta^n E$) e BSSE para (XVII) *	pg 85
Tabela 88: Energias (kcal/mol) de relaxação de cada um dos monômeros ($E_{R \text{ formamida}}$, $E_{R \text{ água}}$), energias de relaxação totais ($E_{R \text{ total}}$), energias de interação de n-corpos (BE_n), termos de n-corpos ($\Delta^n E$) e BSSE. Dados a nível B3LYP/MCG/ECP.....	pg 85
Tabela 89: Energias (kcal/mol) de relaxação de cada um dos monômeros ($E_{R \text{ formamida}}$, $E_{R \text{ água}}$), energias de relaxação totais ($E_{R \text{ total}}$), energias de interação de n-corpos (BE_n), termos de n-corpos ($\Delta^n E$) e BSSE no nível B3LYP/MCG/ECP.....	pg 86
Tabela 90: Cargas NPA para (II) *	pg 96
Tabela 91: Cargas MK para (II) *	pg 96
Tabela 92: Cargas GAPT para (II) *	pg 96
Tabela 93: Cargas NPA para (III) *	pg 96
Tabela 94: Cargas MK para (III) *	pg 97
Tabela 95: Cargas GAPT para (III) *	pg 97
Tabela 96: Cargas NPA para (IV) *	pg 97
Tabela 97: Cargas MK para (IV) *	pg 97
Tabela 98: Cargas GAPT para (IV) *	pg 97
Tabela 99: Cargas NPA e MK para (V) * calculadas no nível B3LYP/MCG/ECP e cargas GAPT obtidas nos níveis de cálculo B3LYP/MCG/ECP ($GAPT^{(a)}$) e MP2/MCG/ECP ($GAPT^{(b)}$).....	pg 98
Tabela 100: Cargas NPA e MK para (VI) * calculadas no nível B3LYP/MCG/ECP e cargas GAPT obtidas nos níveis de cálculo B3LYP/MCG/ECP ($GAPT^{(a)}$) e MP2/MCG/ECP ($GAPT^{(b)}$).....	pg 98
Tabela 101: Cargas NPA e MK para (VII) * calculadas no nível B3LYP/MCG/ECP e cargas GAPT obtidas nos níveis de cálculo B3LYP/MCG/ECP ($GAPT^{(a)}$) e MP2/MCG/ECP ($GAPT^{(b)}$).....	pg 98
Tabela 102: Cargas NPA e MK para (IX) * calculadas no nível B3LYP/MCG/ECP e cargas GAPT obtidas nos níveis de cálculo B3LYP/MCG/ECP ($GAPT^{(a)}$) e MP2/MCG/ECP ($GAPT^{(b)}$).....	pg 98
Tabela 103: Cargas NPA e MK para (X) * calculadas no nível B3LYP/MCG/ECP e cargas GAPT obtidas nos níveis de cálculo B3LYP/MCG/ECP ($GAPT^{(a)}$) e MP2/MCG/ECP ($GAPT^{(b)}$).....	pg 99

Tabela 104: Cargas NPA e MK para (XI)* calculadas no nível B3LYP/MCG/ECP e cargas GAPT obtidas nos níveis de cálculo B3LYP/MCG/ECP (GAPT ^(a)) e MP2/MCG/ECP (GAPT ^(b)).....	pg 99
Tabela 105: Cargas NPA e MK para (XII)* calculadas no nível B3LYP/MCG/ECP e cargas GAPT obtidas nos níveis de cálculo B3LYP/MCG/ECP (GAPT ^(a)) e MP2/MCG/ECP (GAPT ^(b)).....	pg 99
Tabela 106: Cargas NPA e MK para (XIII)* calculadas no nível B3LYP/MCG/ECP e cargas GAPT obtidas nos níveis de cálculo B3LYP/MCG/ECP (GAPT ^(a)) e MP2/MCG/ECP (GAPT ^(b)).....	pg 99
Tabela 107: Cargas NPA e MK para (XIV)* calculadas no nível B3LYP/MCG/ECP e cargas GAPT obtidas nos níveis de cálculo B3LYP/MCG/ECP (GAPT ^(a)) e MP2/MCG/ECP (GAPT ^(b)).....	pg 100
Tabela 108: Cargas NPA e MK para (XVI)* calculadas no nível B3LYP/MCG/ECP e cargas GAPT obtidas nos níveis de cálculo B3LYP/MCG/ECP (GAPT ^(a)) e MP2/MCG/ECP (GAPT ^(b)).....	pg 100
Tabela 109: Cargas NPA e MK para (XVII)* calculadas no nível B3LYP/MCG/ECP e cargas GAPT obtidas nos níveis de cálculo B3LYP/MCG/ECP (GAPT ^(a)) e MP2/MCG/ECP (GAPT ^(b)).....	pg 100
Tabela 110: Cargas NPA e MK para (XVIII)* calculadas no nível B3LYP/MCG/ECP e cargas GAPT obtidas nos níveis de cálculo B3LYP/MCG/ECP (GAPT ^(a)) e MP2/MCG/ECP (GAPT ^(b)).....	pg 100
Tabela 111: Cargas NPA, MK e GAPT para (XIX)* obtidas no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.....	pg 101
Tabela 112: Cargas NPA, MK e GAPT para (XX)* obtidas no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.....	pg 101
Tabela 113: Cargas NPA, MK e GAPT para molécula de água isolada obtidas no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.....	pg 101
Tabela 114: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (II) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.....	pg 106
Tabela 115: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (II) no nível de cálculo B3PW91/MCG/ECP.....	pg 106
Tabela 116: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (III) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.....	pg 107

Tabela 117: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (III) no nível de cálculo B3PW91/MCG/ECP.....	pg 107
Tabela 118: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (IV) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.....	pg 107
Tabela 119: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (IV) no nível de cálculo B3PW91/MCG/ECP.....	pg 107
Tabela 120: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (V) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.....	pg 108
Tabela 121: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (VI) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.....	pg 108
Tabela 122: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (VII) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.....	pg 108
Tabela 123: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (IX) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.....	pg 109
Tabela 124: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (X) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.....	pg 110
Tabela 125: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (XI) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.....	pg 110
Tabela 126: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (XII) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.....	pg 110
Tabela 127: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (XIII) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.....	pg 111
Tabela 128: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (XIV) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.....	pg 111
Tabela 129: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (XVI) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.....	pg 112
Tabela 130: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (XVII) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.....	pg 112
Tabela 131: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (XVIII) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.....	pg 112
Tabela 132: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (XIX) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.....	pg 114

Tabela 133: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (XX) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.....	pg 115
Tabela 134: Principais estruturas de ressonância da formamida planar isolada e solvatada e ordens de ligação obtidas pelo método NRT.*.....	pg 118
Tabela 135: Principais estruturas de ressonância para o estado de transição A isolado e solvatado e ordens de ligação obtidas pelo método NRT.*.....	pg 119
Tabela 136: Principais estruturas de ressonância para o estado de transição B isolado e solvatado e ordens de ligação obtidas pelo método NRT.*.....	pg 120
Tabela 137: Principais estruturas de ressonância envolvendo ambos os monômeros obtidas pelo método NRT.*.....	pg 121
Tabela 138: Deslocamentos químicos (ppm) para a formamida planar isolada e complexada ao nível B3LYP/MCG/ECP*.....	pg 123
Tabela 139: Deslocamentos químicos (ppm) para a formamida planar isolada e complexada ao nível B3PW91/MCG/ECP*.....	pg 123
Tabela 140: Efeito de cooperatividade no comprimento de ligação (Å) para as estruturas planares.....	pg 126
Tabela 141: Efeito de cooperatividade no comprimento de ligação (Å) para as estruturas no estado de transição A.....	pg 127
Tabela 142: Efeito de cooperatividade no comprimento de ligação (Å) para as estruturas no estado de transição B.....	pg 128
Tabela 143: Efeito de cooperatividade nas frequências vibracionais (cm^{-1}) para as estruturas planares.....	pg 129
Tabela 144: Efeito de cooperatividade nas frequências vibracionais (cm^{-1}) para as estruturas no estado de transição A.....	pg 130
Tabela 145: Efeito de cooperatividade nas frequências vibracionais (cm^{-1}) para as estruturas no estado de transição B.....	pg 131
Tabela 146: Efeito de cooperatividade nas energias NBO ($\Delta^{(2)}E$, kcal/mol) para as estruturas planares.....	pg 132
Tabela 147: Efeito de cooperatividade nas energias NBO ($\Delta^{(2)}E$, kcal/mol) para as estruturas no estado de transição A.....	pg 133
Tabela 148: Efeito de cooperatividade nas energias NBO ($\Delta^{(2)}E$, kcal/mol) para as estruturas no estado de transição B.....	pg 134
Tabela 149: Efeito de cooperatividade nas ocupações dos orbitais doadores de elétrons para as estruturas planares.....	pg 135

Tabela 150: Efeito de cooperatividade nas ocupações dos orbitais doadores de elétrons para as estruturas no estado de transição A.....	pg 136
Tabela 151: Efeito de cooperatividade nas ocupações dos orbitais doadores de elétrons para as estruturas no estado de transição B.....	pg 137
Tabela 152: Efeito de cooperatividade nas ocupações dos orbitais receptores de elétrons para as estruturas planares.....	pg 138
Tabela 153: Efeito de cooperatividade nas ocupações dos orbitais receptores de elétrons para as estruturas no estado de transição A.....	pg 139
Tabela 154: Efeito de cooperatividade nas ocupações dos orbitais receptores de elétrons para as estruturas no estado de transição B.....	pg 140
Tabela 155: Efeito de cooperatividade nas nos deslocamentos químicos (ppm) para as estruturas planares.....	pg 141
Tabela 156: Efeito de cooperatividade nos pesos das estruturas de ressonância (%) nas estruturas planares.....	pg 142
Tabela 157: Efeito de cooperatividade nos pesos das estruturas de ressonância (%) nas estruturas no estado de transição A.....	pg 143
Tabela 158: Efeito de cooperatividade nos pesos das estruturas de ressonância (%) nas estruturas no estado de transição B.....	pg 144
Tabela 159: Efeito de cooperatividade nas ordens de ligação para as estruturas planares.....	pg 145
Tabela 160: Efeito de cooperatividade nas ordens de ligação para as estruturas no estado de transição A.....	pg 146
Tabela 161: Efeito de cooperatividade nas cargas atômicas GAPT para as estruturas planares.....	pg 147
Tabela 162: Efeito de cooperatividade nas cargas atômicas GAPT para as estruturas no estado de transição A.....	pg 148
Tabela 163: Efeito de cooperatividade nas cargas atômicas GAPT para as estruturas no estado de transição B.....	pg 149
Tabela 164: Energias de ligação (kcal/mol) na fase gasosa dos complexos formamida-água (1 a 3 águas).....	pg 151
Tabela 165: Energias livres de solvatação (ΔG_{sol}), contribuições eletrostáticas (ΔG_{ele}) e não-eletrostáticas ($\Delta G_{cav} + \Delta G_{vdW}$) e energias livres de solvatação relativas ($\Delta \Delta G_{sol}$) para as supermoléculas formamida-água (1 a 3 águas) *	pg 153

Tabela 166: Energias livres de solvatação para solutos com moléculas explícitas de água na primeira camada de hidratação (ΔG_{sol}^{AE}) calculadas com ΔE_{fg} corrigidos pela energia do ponto zero (ZPE) e pelo erro de superposição de bases (BSSE), energias livres de solvatação do sistema molecular calculadas na aproximação do contínuo (ΔG_{sol}^{CT})*	pg 156
Tabela 167: Componentes principais para análise com cargas atômicas.....	pg 160
Tabela 168: Componentes principais para análise com comprimentos de ligação..	pg 162
Tabela 169: Componentes principais para análise com ordens de ligação.....	pg 164
Tabela 170: Componentes principais para análise com frequências vibracionais....	pg 166
Tabela 171: Componentes principais para análise com energias ($\Delta E^{(2)}$) NBO.....	pg 168

LISTA DE ABREVIATURAS

HF	Hartree-Fock.
B3LYP	Funcionais de Lee, Yang e Parr (B3-LYP).
B3PW91	Funcionais de Perdew-Wang91 (B3-PW91).
MP2	Teoria perturbacional de Moller-Plesset com correção de energia de correlação truncada à segunda ordem.
QCISD(T)	Quadratic configuration interaction including triples terms.
DFT	Teoria funcional de densidade.
CAS	Complete active space.
ZPE	Energia do ponto zero.
MCG	Método da coordenada geradora.
ECP	Potencial efetivo de caroço.
EFP	Effective fragment potential.
NPA	Natural population analysis.
GAPT	Generalized atomic polar tensor.
BSSE	Erro de superposição de bases.
RMN	Ressonância magnética nuclear.
GIAO	Gauge-independent atomic orbital.
TMS	Tetrametilsilano.
CSGT	Continuous set of gauge-transformations.
IGAIM	Individual gauges for atoms in molecules.
NBO	Orbitais naturais de ligação.
NRT	Teoria de ressonância natural.
PCM	Modelo de polarização contínua.

PCA	Método de análise por componentes principais.
SCRf	Campo de reação autoconsistente.
ET-A	Estado de transição A.
ET-B	Estado de transição B.
$\Delta E^{(2)}$	Energias de interação (NBO).
ΔE^n	Termos de n-corpos (análise pelo método de Xantheas).
BE_n	Energia de interação (análise pelo método de Xantheas).
E_R	Energia de relaxação (análise pelo método de Xantheas).

1-INTRODUÇÃO

1.1 – Ligações químicas: das primeiras observações a teoria de valência.

A maior parte dos princípios gerais da estrutura molecular e da natureza da ligação química foi formulada através do tempo por químicos movidos pelo grande conjunto de observações experimentais. Durante as décadas, esses princípios têm sido aprimorados e novos tem surgido graças aos avanços dos métodos experimentais e teóricos. Como resultado, o estudo da estrutura química tem tido significativa participação nos diversos ramos da química, além de ser uma ferramenta muito útil para as áreas como biologia, medicina, entre outras.[1]

O interesse no entendimento das ligações químicas não é recente. 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. Das considerações de fatos como esses, por exemplo, Frankland propôs o conceito de valência em 1852, no qual cada elemento forma compostos com um número definido de outros.[2] Em 1857, Kekulé e Kolbe estenderam o conceito de valência para o carbono ao afirmarem que o carbono, usualmente, tem valência quatro.[3,4] No ano seguinte, Kekulé sugeriu que átomos de carbono ligam-se entre si podendo formar longas cadeias. [5] Ainda em 1858, o químico escocês Couper discutiu a tetravalência do carbono e sua capacidade de formar cadeias. Suas fórmulas químicas foram mais modernas que as anteriores, sendo o primeiro químico a usar uma linha entre símbolos de elementos químicos para representar a valência de ligação.[6,7] O russo Butlerov em 1961, utilizou o termo estrutura química pela primeira vez e ressaltou a importância de se expressar a estrutura química por uma fórmula simples, a qual deveria mostrar como cada átomo está ligado a outros na molécula da substância. Afirmou que todas as propriedades de um composto são determinadas pela estrutura molecular e sugeriu ser possível encontrar a fórmula estrutural correta de uma substância através do estudo dos caminhos possíveis de sua síntese.[8] Em 1874, van't Hoff e le Bel elaboraram a estereoquímica orgânica clássica juntamente com o postulado da orientação tetraédrica para átomos de carbono

tetravalentes.[9,10] Werner desenvolveu a teoria da estereoquímica de complexos inorgânicos.[11] Em 1916, Lewis lançou as bases da teoria eletrônica de valência, discutindo não somente a formação de íons pelo preenchimento total das camadas eletrônicas de valência mas também a formação da ligação química, atualmente chamada de ligação covalente, pelo compartilhamento de dois elétrons por dois átomos.[12] Essas idéias foram desenvolvidas por muitos pesquisadores. O trabalho de Langmuir foi especialmente importante na demonstração de que os fatos químicos poderiam ser esclarecidos pela aplicação dessas novas idéias.[13]

Segundo Pauling, “pode-se dizer que existe uma ligação química entre dois átomos ou grupos de átomos quando as forças que atuam entre eles levam a formação de um agregado com estabilidade suficiente para tornar conveniente aos químicos considerar isso como uma espécie molecular independente. Com essa definição ligações de vários tipos podem ser consideradas como ligações químicas, como por exemplo, as ligações entre os cátions sódio e ânions cloreto no cristal de cloreto de sódio, as que ocorrem entre o cátion alumínio e as moléculas de água no íon alumínio hidratado em solução ou em cristal e, incluí-se ainda, as ligações fracas que conservem juntas duas moléculas...”[1]

Todas estas 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).

1.2 – Ligações de hidrogênio: o princípio.

Há décadas atrás foi reconhecido que, sob certas condições, um átomo de hidrogênio é atraído através de forças fortes por 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 a ligação originava-se da formação de duas ligações covalentes pelo átomo de hidrogênio. Posteriormente, descobriu-se que o átomo de hidrogênio, com somente um orbital preenchido (o orbital 1s), pode formar apenas uma ligação covalente e que a ligação de

hidrogênio tem um caráter iônico elevado e que é formada por átomos eletronegativos.[1]

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 das substâncias. Devido à pequena energia de ligação e a 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. Sabe-se que as ligações de hidrogênio são elementos fundamentais da estrutura e reatividade química, auxiliando no entendimento das estruturas e propriedades de compostos como a água, as proteínas e ácidos nucleicos como, por exemplo, o DNA. A formação da ligação de hidrogênio pode também produzir grandes modificações na cinética e mecanismo de uma reação enzimática.[14]

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 ($\text{HOH}\cdots\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{HO}\cdots\text{H}-\text{NH}_3$).[15] Porém, a primeira menção da ligação de hidrogênio foi feita por Moore e Winmill, em 1912,[16] 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,[17] 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 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.[18]

Com o desenvolvimento da teoria mecânico-quântica de valência [19] foi reconhecido que o átomo de hidrogênio, com somente um orbital 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 deve ter ampla participação de forças iônicas, possibilitando a explicação de propriedades importantes sobre as ligações de hidrogênio.[1] Em primeiro lugar, a ligação de hidrogênio é a ligação entre dois átomos por intermédio do 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 (idealizado por um modelo de

esferas rígidas de raios finitos, figura 1) 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]

Figura 1: Representação da formação da ligação de hidrogênio através de um modelo de esferas rígidas.

Em segundo, apenas os átomos mais eletronegativos devem formar ligações de hidrogênio, e 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 empiricamente. 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]

Na maior parte das ligações de hidrogênio, o átomo de hidrogênio está mais próximo de um dos dois átomos eletronegativos adjacentes. No gelo, por exemplo, a distância entre os dois átomos de oxigênio que participam da ligação de hidrogênio é de 2,76 Å. Através de difração de nêutrons, mostrou-se que o próton está distante 1,00 Å de um oxigênio e 1,76 Å do outro. Também na diáspora, AlHO_2 , a distância oxigênio-oxigênio é de 2,650 Å e as distâncias hidrogênio-oxigênio, determinadas por difração de nêutron, são 1,005 Å e 1,68 Å.[1]

1.3 – O que se tem feito para compreender a natureza das ligações de hidrogênio.

Como descrito nos itens anteriores o interesse pelo estudo da estrutura química e, conseqüentemente, da ligação química, é muito grande. Atualmente, com os avanços dos recursos experimentais e teóricos, várias dúvidas a respeito da estrutura molecular foram resolvidas.

Da mesma forma, reconhece-se a importância da ligação de hidrogênio para explicar uma série de propriedades físicas e químicas de vários compostos, além de efeitos conformacionais em proteínas, enzimas e ácidos nucleicos. Entretanto, a definição precisa da ligação de hidrogênio continua sendo elusiva.[20] A natureza das interações físicas que contribuem para as ligações de hidrogênio tem sido objeto de inúmeras discussões na literatura química.[21] Num primeiro extremo, as ligações de hidrogênio são atribuídas às interações puramente eletrostáticas, ou eletrostáticas adicionadas com interações de polarização; no outro, menciona-se que as interações covalentes são extremamente importantes.[22] A comparação entre as ligações de hidrogênio nos dímeros $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$ [23] e $\text{H}_2\text{O}/\text{HCN}$ [24] é um exemplo. Uma interação eletrostática dipolo-dipolo entre o dipolo da água e o do outro doador de hidrogênio conduz a formação de um dímero planar. Porém, $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$ é não planar, e $\text{H}_2\text{O}/\text{HCN}$ é planar. Claramente, deve haver uma diferença nas interações das ligações de hidrogênio.[22] Fowler e Legon observaram a evidência de uma transferência parcial do hidrogênio do cloreto de hidrogênio (HCl) 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 . [25]

Kollman [26] utilizou as análises de Morokuma [27] nos resultados de um cálculo *ab initio*, separando a energia de interação no dímero da água em quatro componentes: eletrostático, de polarização, de transferência de carga e de dispersão. Encontrou-se que as contribuições dos vários componentes variam com a distância intermolecular. Cálculos aproximados indicam que a interação atribuída a esses cálculos na distância de equilíbrio (2,98 Å) são de natureza eletrostáticas.

Weinhold fez uso das análises dos orbitais naturais de ligação (NBO) para eliminar o componente de transferência de carga do Hamiltoniano de dímeros com ligações de hidrogênio. Foi constatado que esse componente constitui a maior parte da contribuição energética, ao passo que as atrações eletrostáticas são amplamente

canceladas pelas repulsões de troca, por muitas ligações de hidrogênio. Então, o componente eletrostático pode ser considerado como uma consequência das interações de transferência de carga.[28]

Gilli sugeriu que certas ligações de hidrogênio podem ser estabilizadas pela ressonância.[29-36] As ligações de hidrogênio assistidas por ressonância (RAHB) devem, obviamente, apresentar um apreciável caráter covalente. Essas ligações são caracterizadas por interações com distâncias muito curtas $X\cdots H\cdots X$ (onde X pode ser um átomo de oxigênio, por exemplo). Tais análises foram baseadas na interpretação de estruturas cristalinas. Alternativamente, interações de ligações de hidrogênio curtas em infinitas cadeias de ligações de hidrogênio em certas estruturas cristalinas podem simplesmente ser explicadas por um acréscimo do campo elétrico de cada molécula causando a polarização em suas vizinhanças. Essa explanação não deve requerer a inclusão de interações covalentes ou RAHB.[22]

Resultados teóricos tem sido abordados nos estudos de cadeias de ligações de hidrogênio no cianeto de hidrogênio (HCN),[37] na água,[38] no ácido acético,[39] na *N*-metilformamida.[40] Interações cooperativas foram notadas nas estruturas cristalinas de cadeias finitas de ligações de hidrogênio no estudo de carboxihidratos e peptídeos.[41] As distâncias das interações por ligação de hidrogênio nas cadeias longas foram curtas. 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.[22]

Grzesiek [42,43] e Bax [44] estudaram os acoplamentos nos espectros de ressonância magnética nuclear ($^1\text{H}-^{15}\text{N}$, $^{15}\text{N}-^{15}\text{N}$ e $^{13}\text{C}-^{15}\text{N}$) de muitos sistemas com ligações de hidrogênio que são suficientemente rígidos. Esses acoplamentos têm sido considerados como evidências experimentais de interações covalentes nas ligações de hidrogênio. De acordo com Scheiner e colaboradores, [45] 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.

As ligações de hidrogênio já foram classificadas como fenômenos puramente eletrostáticos. No caso dos pares de bases do DNA, tais ligações seriam reforçadas por

efeitos de polarização do sistema de elétrons π (ligações de hidrogênio assistidas por ressonância, RAHB).[46,29-36] Posteriormente,[47-49] demonstrou-se através do mecanismo de ligação de pares de bases no DNA, que as interações entre os orbitais doadores-receptores nestas bases apresentam intensidades comparáveis às das interações eletrostáticas. O termo doador-receptor ou de transferência de carga é proveniente das interações entre os pares de elétrons isolados do oxigênio (n_O) e nitrogênio (n_N) de uma base com um orbital receptor σ^*_{N-H} de outra.[46] Este quadro está em acordo com as evidências experimentais [42-44] que levam a um caráter covalente parcial das ligações de hidrogênio obtidos através de estudos de difração de raios-X monocromáticos no gelo [50] e investigações por RMN de ligações de hidrogênio no RNA [42] e em proteínas.[43,44]

Apesar do grande número de estudos com ligações de hidrogênio, conclui-se que ainda restam muitas dúvidas sobre a natureza destas ligações. As contribuições covalentes e eletrostáticas presentes nestas ligações variam de caso para caso, não permitindo um consenso generalizado sobre o assunto e criando polêmica no meio científico.

1.4 – Tópicos abordados neste trabalho.

Neste trabalho, estudou-se a interação da formamida e seus dois estados de transição da rotação do grupo amida com uma, duas e três moléculas de água, no vácuo e em meio reacional com constante dielétrica igual a da água.

A primeira etapa do trabalho se constitui no estudo de parâmetros energéticos e geométricos e das alterações ocorridas na estrutura eletrônica da formamida isolada quando a rotação do grupo amida é realizada, dando origem aos estados de transição. Foram realizados cálculos aos níveis Hartree-Fock, pós-Hartree-Fock (MP2 e QCISD(T)) e baseados na teoria funcional de densidade (B3LYP e B3PW91), empregando-se dois conjuntos de funções de base construídos pelo Prof. Dr. Nelson Henrique Morgon (Instituto de Química da UNICAMP) através do método de coordenadas geradoras. Estudaram-se as geometrias de equilíbrio, frequências de vibração, afinidades protônicas, determinaram-se as cargas por três métodos diferentes (NPA, MK e GAPT) e a função de onda foi analisada pelo método NBO (Natural Bond

Orbital) e NPA (Natural Population Analysis), bem como foram realizados cálculos de deslocamentos químicos no espectro de NMR. Realizou-se ainda, uma discussão sobre os efeitos de ressonância na molécula de formamida para as energias, cargas e análises NBO, baseada nas diferenças encontradas entre o estado fundamental e os dois estados de transição.

O emprego destes vários métodos computacionais (Hartree-Fock, MP2, QCISD(T), B3LYP e B3PW91) e dos dois conjuntos de funções de base foi utilizado para a realização de uma comparação entre métodos e bases (utilizando-se a formamida como sistema de estudo) importante para a determinação da qualidade destes métodos e bases na descrição das propriedades de interesse neste trabalho, bem como do custo computacional.

A segunda parte do trabalho, constou do estudo da solvatação da formamida e seus dois estados de transição da rotação do grupo amida por uma a três moléculas de água com utilização de métodos pós-Hartree-Fock e baseados na teoria funcional de densidade. Foram observadas as alterações provocadas pela hidratação nas geometrias de equilíbrio (distâncias e ângulos de ligação), assim como variações nas cargas atômicas e nos deslocamentos químicos do espectro de NMR. Uma análise NBO nas supermoléculas permitiu se estudar as energias das interações entre os orbitais doadores e receptores de elétrons e a ocupação destes orbitais. Obtiveram-se ainda, através de uma análise de decomposição de energia, as energias de relaxação das moléculas nas supermoléculas, energias de ligação entre a água e formamida, os termos de n-corpos e o erro de superposição de base (BSSE). Realizaram-se também cálculos NRT (Natural Resonance Theory) para obtenção das estruturas de ressonância para as moléculas de formamida isoladas e supermoléculas e foram verificados efeitos de cooperatividade nos parâmetros geométricos e energéticos decorrentes da adição sucessiva de moléculas de água, assim como se procurou investigar o caráter covalente nas ligações de hidrogênio destas supermoléculas. Uma comparação entre cargas e densidades eletrônicas também foi abordada nesta etapa.

O efeito da molécula de água explícita na energia livre de solvatação das supermoléculas foi analisado com a utilização do modelo discreto/contínuo. Os cálculos de solvatação contínua foram realizados com o método PCM (polarized continuum model).

Para obtenção de informações qualitativas entre as propriedades e estruturas estudadas, aplicou-se, com o auxílio da Prof. Dra. Márcia Miguel Castro Ferreira do Instituto de Química da UNICAMP, uma análise por componentes principais (PCA).

2-MÉTODOS COMPUTACIONAIS

2.1 – Otimização das geometrias isoladas.

As estruturas isoladas da formamida planar (grupo puntual C_s) e de seus dois estados de transição da rotação do grupo amida foram construídas no programa Molden 3.4.[51] A otimização das geometrias destas estruturas e cálculos de frequências vibracionais foram realizadas com a utilização do programa GAUSSIAN 98 [52] nos níveis de cálculo:

- a) Hartree-Fock (HF).[53]
- b) teoria funcional de densidade (DFT) utilizando o funcional híbrido de três parâmetros de Becke com as correções de gradiente fornecidas pelos funcionais de Lee, Yang e Parr (B3-LYP) e Perdew-Wang91 (B3-PW91).[54,55]
- c) Teoria perturbacional de Moller-Plesset com correção de energia de correlação truncada à segunda ordem (MP2).[56]

As energias foram corrigidas pela energia do ponto zero (ZPE) escalonada pelo fator ótimo de escala para cada método (HF: 0,8929, B3LYP e B3PW91: 1,000 e MP2: 0,9200).[57] Utilizou-se também conjuntos de funções de base gaussianas como 6-311+G(d,p), 6-311++G(d,p) e aug-cc-pVDZ (base *correlation consistent* double zeta de Dunning adicionada de funções difusas).[55] Estas bases foram empregadas apenas com intuito de se verificar a planaridade da formamida e para se avaliar a qualidade dos dois conjuntos de funções de base criados pelo Prof. Dr. Nelson Henrique Morgon através do método da coordenada geradora (MCG),[58,59] o qual tem se mostrado ser de grande utilidade no estudo e obtenção de funções de base.[60-70]

2.2 – Método da coordenada geradora (MCG).

O método da coordenada geradora considera as funções monoeletrônicas $\psi(1)$ como transformadas integrais,

$$\psi(1) = \int_0^{\infty} f(\alpha) \phi(\alpha, 1) d\alpha \quad (1)$$

onde $f(\alpha)$ e $\phi(\alpha, 1)$ são as funções peso e geradora, respectivamente, integradas no espaço da coordenada geradora α . A existência das funções peso (representação gráfica dos coeficientes da combinação linear dos orbitais atômicos), é condição fundamental para o uso do MCG. A análise do comportamento das funções peso pelo MCG permite ajustar os conjuntos de bases atômicas de modo a obter a melhor descrição dos elétrons (tanto os de caroço quanto os de valência, corrigidos pela adição de funções difusas), no ambiente molecular.

À exceção de alguns sistemas simples, a expressão da função peso é desconhecida, o que inviabiliza a solução analítica da transformada integral dada pela Eq. (1). Assim, utiliza-se fazer uma discretização numérica da integral acima.[61] Isto é realizado através da escolha apropriada de um conjunto discreto de pontos no espaço da coordenada geradora, representada por:

$$\alpha_{i,(k)} = \exp[\Omega_{o,(k)}(i-1)\Delta\Omega_{(k)}], i = 1, 2, 3, \dots, N_{(k)} \quad (2)$$

onde o conjunto de discretização é definido pelos seguintes parâmetros: um valor inicial (Ω_0), um incremento ($\Delta\Omega$) e o número de funções de base usadas (N) para um dado orbital k ($k = s, p, d, \dots$). A busca da melhor representação é obtida utilizando-se a energia total do estado eletrônico fundamental como critério de minimização.

Utiliza-se o método SIMPLEX de minimização [71] adaptado ao programa GAUSSIAN 94,[72] para a obtenção das energias mínimas dos estados eletrônicos fundamentais atômicos correspondentes aos parâmetros de discretização otimizados. O procedimento basicamente consiste da procura pelo conjunto ótimo de parâmetros discretizados ótimo para os átomos, usando-se o MCG na variação do espaço da coordenada geradora, observando-se o critério de menor energia e analisando-se as características básicas das funções peso dos orbitais atômicos.

As etapas envolvidas são:

- (a) Obtenção de conjunto de base de valência a partir de conjuntos de funções 7s, 5p e 1d adaptadas ao potencial de Stevens e colaboradores (potencial efetivo de caroço, ECP)[73] para os átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio, e 4s, 1p para o hidrogênio.
- (b) Contração das bases intermediárias obtidas em (a) com reotimização dos expoentes das bases primitivas (conjuntos 4111/311/1 para carbono, nitrogênio e oxigênio e 31/1 para

Para se refinar os cálculos, adicionou-se funções de polarização p, para o hidrogênio e d e f para carbono, nitrogênio e oxigênio, obtendo-se os conjuntos (41111/3111/11/11) para carbono, nitrogênio e oxigênio e (3111/11) para o hidrogênio, denominados: MCG+/ECP ou por base (1).

$$\begin{aligned} \text{E[QCISD(T)/MCG+/ECP]} = \\ \text{E[MP2/MCG+/ECP]} + \text{E[QCISD(T)/MCG/ECP]} - \text{E[MP2/MCG/ECP]}. \end{aligned} \quad (3)$$

Em síntese, uma vez construídos os conjuntos de base, otimizam-se as geometrias moleculares e fazem-se os cálculos de frequências vibracionais ao nível HF/MCG/ECP. Nessa geometria faz-se nova otimização, porém a nível MP2/MCG/ECP. Os cálculos das energias mais refinadas, E[QCISD(T)/MCG/ECP] e E[MP2/MCG+/ECP], são feitos nesta última geometria de equilíbrio. A ZPE é obtida, portanto, no nível HF/MCG/ECP.

A partir das geometrias de equilíbrio das moléculas de formamida isoladas foram construídas as estruturas das supermoléculas. A seguir, essas estruturas tiveram suas geometrias otimizadas ao nível HF com o conjunto de funções de base MCG/ECP pelo método EFP (Effective Fragment Potential)[74-76] no programa GAMESS,[77] para obtenção de geometrias mais próximas do equilíbrio. A concepção básica desse método é a de

se tratar de maneira aproximada (através de potenciais efetivos) a parte quimicamente inerte do sistema, e se realizar um cálculo ab initio na parte quimicamente ativa. Essa região “espectadora” consiste de um ou mais fragmentos, os quais interagem com região ativa através de interações coulombicas e entre dipolos, sendo que este potencial afeta a função de onda da parte ativa. Um simples exemplo de uma região ativa pode ser uma molécula de soluto envolvida por uma região espectadora de moléculas de solvente. Cada molécula de solvente é representada por um potencial efetivo.

Para as moléculas de formamida monosolvatadas foram utilizados os métodos HF, B3LYP, B3PW91 e MP2. Não foi possível se calcular as frequências de vibração a nível MP2 e DFT com o conjunto de funções de base MCG+/ECP, o qual é inclui funções de descrição atômicas muito extensas. Como as diferenças não foram significativas entre os resultados obtidos por estes métodos para os cálculos com duas moléculas de água, os dados foram obtidos apenas para os métodos B3LYP e MP2 com o mesmo conjunto de funções de base e para as estruturas trisolvatadas os cálculos foram realizados a nível B3LYP/MCG/ECP.

2.4 – Cargas atômicas.

Um estudo das cargas atômicas foi realizado pelos métodos HF, DFT, MP2 e CAS (complete active space). O espaço ativo englobou os orbitais n e π da formamida. Os métodos de obtenção de cargas foram:

- a) Mulliken e NPA (Natural Population Analysis),[78,79] as quais são obtidas pela análise da função de onda.
- b) Atoms in Molecules (AIM),[80] baseadas na análise topológica da densidade eletrônica.
- c) CHELPG e MK,[81,82] determinadas pelo “fitting” do potencial eletrostático molecular.
- d) GAPT (Generalized Atomic Polar Tensor),[83] obtidas pelos tensores atômicos polares atômicos os quais se relacionam com as intensidades das bandas no espectro infravermelho. O Tensor Atômico Polar (APT) para um átomo é definido como:

$$V(\text{APT}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial \mu_x}{\partial x} & \frac{\partial \mu_x}{\partial y} & \frac{\partial \mu_x}{\partial z} \\ \frac{\partial \mu_y}{\partial x} & \frac{\partial \mu_y}{\partial y} & \frac{\partial \mu_y}{\partial z} \\ \frac{\partial \mu_z}{\partial x} & \frac{\partial \mu_z}{\partial y} & \frac{\partial \mu_z}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (4)$$

A matriz é dependente no sistema de coordenadas, porém, o mesmo não acontece com sua diagonal. Cioslowski propôs a definição das cargas atômicas como sendo 1/3 do traço do APT, (eq 4) Estas foram denominadas de cargas GAPT (Generalized Atomic Polar Tensor).[84]

$$Q_A(\text{GAPT}) = \frac{1}{3} \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial x_A} + \frac{\partial \mu_y}{\partial y_A} + \frac{\partial \mu_z}{\partial z_A} \right) \quad (5)$$

2.5 – O método de Xantheas.

As análises energéticas das supermoléculas de formamida-água foram realizadas com a utilização do método de Xantheas para interações de n-corpos.[85,86] A energia total (E_n) do cluster de n-corpos pode ser escrita como sendo a soma dos termos de n-corpos, como descrito abaixo:

$$E_n = E(1234...n) \\ \equiv \sum_{i=1}^n E(i) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \Delta^2 E(ij) + \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j>i}^{n-1} \sum_{k>j}^n \Delta^3 E(ijk) + \dots + \Delta^n E(1234...n) \quad (6)$$

Nesta expressão, $E(i)$ são as energias das moléculas relaxadas na supermolécula e $E(ij)$, $E(ijk)$,...são as energias dos dímeros, trímeros, etc. Os termos de n-corpos (dois, três, quatro, etc) individuais são definidos como:

$$\begin{aligned}
\Delta^2 E(ij) &= E(ij) - \{E(i) + E(j)\}, \\
\Delta^3 E(ijk) &= E(ijk) - \{E(i) + E(j) + E(k)\} - \{\Delta^2 E(ij) + \Delta^2 E(ik) + \Delta^2 E(jk)\}, \\
\Delta^4 E(ijkl) &= E(ijkl) - \{E(i) + E(j) + E(k) + E(l)\} - \{\Delta^2 E(ij) + \Delta^2 E(ik) + \Delta^2 E(il) \\
&\quad + \Delta^2 E(jk) + \Delta^2 E(jl) + \Delta^2 E(kl)\} - \{\Delta^3 E(ijk) + \Delta^3 E(ijl) + \Delta^3 E(jkl)\}
\end{aligned} \tag{7}$$

Para as estruturas dos dímeros, somente o primeiro termo é usado. A energia de interação de estruturas de n-corpos é:

$$BE_n = E_n - \sum E_m \tag{8}$$

onde E_m é a energia do monômero **m** na fase de gás. A energia de relaxação é definida como:

$$E_R = \sum_i^n E(i) - nE_m \tag{9}$$

e é uma medida da energia despendida para distorcer uma molécula da geometria de equilíbrio para a geometria da supermolécula.[85] Para se considerar os efeitos do erro de superposição de base (BSSE), empregou-se o método de “counterpoise” (CP),[87] o qual calcula cada uma das unidades com apenas as funções de base das outras (sem o núcleo ou elétrons), usando então os chamados orbitais fantasmas (“ghost orbitals”). A energia do subsistema (ijk) na geometria da supermolécula é calculada no conjunto de base da supermolécula (ijk...n), e é representado por $E(ijk/ijk...n)$. A energia total da supermolécula pode ser decomposta de acordo com a equação (6), onde os termos de dois corpos são substituídos pelos corrigidos através do BSSE, como pode ser exemplificado pelos termos de dois corpos.

$$\Delta^2 \tilde{E}(ij / ijk...n) = E(ij / ijk...n) - \{E(i / ijk...n) + E(j / ijk...n)\}, \tag{10}$$

$$\begin{aligned}
\Delta^3 \tilde{E}(ijk / ijk...n) &= E(ijk / ijk...n) - \{E(i / ijk...n) + E(j / ijk...n) + E(k / ijk...n)\} - \{\Delta^2 \tilde{E}(ij / ijk...n) + \\
&\quad \Delta^2 \tilde{E}(ik / ijk...n) + \Delta^2 \tilde{E}(jk / ijk...n)\}
\end{aligned} \tag{11}$$

O BSSE total é a diferença entre as energias de interação corrigidas e as não-corrigidas

$$(BSSE)_n = B\tilde{E}_n - BE_n \tag{12}$$

e a energia de relaxação corrigida $\tilde{E}_R$ é o termo de relaxação total corrigido pelo BSSE,

$$\tilde{E}_R = BSSE - E_R \quad (13)$$

2.6 – Ressonância magnética nuclear (RMN).

Os deslocamentos químicos no espectro de ressonância magnética nuclear (RMN), foram obtidos pela derivada mista dos campos magnético externo e interno (spin nuclear),

$$\text{RMN}_{\text{deslocamentos}} \propto \left(\frac{\partial^2 E}{\partial B \partial I} \right) \quad (14)$$

onde B é o campo magnético externo e I o interno. Os deslocamentos químicos foram calculados pelo método GIAO (gauge-independent atomic orbital)[88,89] em conjunto com DFT (B3LYP e B3PW91) com as funções de base MCG/ECP, utilizando-se o programa GAUSSIAN98. Nesta etapa do trabalho foi necessário se otimizar as estruturas dos compostos utilizados como padrões de deslocamento químico: tetrametilsilano (TMS) para os átomos de carbono, amônia para os átomos de nitrogênio e água para os átomos de oxigênio, fazendo-se uso do mesmo método e do mesmo conjunto de funções de base. Os tensores magnéticos isotrópicos dos deslocamentos químicos (σ) para os átomos da formamida isolada e para os das supermoléculas são subtraídos dos encontrados para os padrões. Tentou-se incrementar a qualidade dos deslocamentos químicos com o uso do funcional MPW1PW91 e as funções de base 6-311++G(d,p)[90,91] ou com os métodos CSGT (continuous set of gauge-transformations) e IGAIM (individual gauges for atoms in molecules) foram testados nos cálculos de deslocamentos químicos em espectro de RMN.[92-94]

2.7 – Orbitais naturais de ligação.

As análises da população de orbitais naturais, NPA,[95] e dos orbitais naturais de ligação (NBO) foram efetuados pelos métodos B3LYP e MP2 com a utilização dos conjuntos

de base MCG/ECP, no programa NBO 3.1,[96] que se encontra implantado no pacote 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. A análise de orbitais naturais de ligação se originou como uma técnica para estudo de hibridização e efeitos de covalência em funções de onda poliatômicas, baseada nos autovetores bloqueados da matriz de densidade eletrônica reduzida de primeira ordem. Os orbitais naturais de ligação estão relacionados aproximadamente à noção de ligações químicas localizadas e pares isolados de elétrons como unidades básicas da estrutura molecular.[97]

A densidade eletrônica é calculada a partir de uma dada função de onda pelo seu quadrado, $|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$. A matriz reduzida de ordem k , γ_k é definida como:

$$\gamma_k(r_1', r_2', \dots, r_k', r_1, r_2, \dots, r_k) = \binom{N}{k} \int \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_k, r_{k+1}, \dots, r_N) \Psi(r_1', r_2', \dots, r_k', r_{k+1}, \dots, r_N) dr_{k+1} \dots dr_N \quad (15)$$

onde r corresponde às coordenadas dos elétrons k . As matrizes de densidade de ordem 1 e 2 têm importância na teoria de estrutura eletrônica pois o operador hamiltoniano possui apenas operadores de um e dois elétrons. Integrando-se a matriz de densidade de primeira ordem sobre a coordenada “1” se obtém o número de elétrons N , enquanto que a integral da matriz de densidade de segunda ordem sobre as coordenadas “1” e “2” fornece o número de pares de elétrons ($N(N-1)/2$). A matriz densidade de um elétron é usada para se definir a forma dos orbitais atômicos naturais (NAO) dentro de uma molécula e derivar as ligações químicas a partir da densidade eletrônica entre os átomos.

A análise dos orbitais naturais de ligação compreende uma seqüência de transformações do conjunto orbitais moleculares canônicos $\{X_i\}$ para vários conjuntos de orbitais localizados como orbitais naturais atômicos (NAOs), orbitais híbridos (NHOs), orbitais de ligação (NBOs), e orbitais localizados moleculares (NLMOs):

$$\text{Orbitais canônicos} \rightarrow \text{NAOs} \rightarrow \text{NHOs} \rightarrow \text{NBOs} \rightarrow \text{NLMOs}.$$

Os conjuntos localizados podem ser subsequentemente transformados para orbitais naturais deslocalizados (NOs) ou retornando para orbitais moleculares canônicos (MOs). Cada etapa da seqüência envolve um conjunto ortonormal que expande o espaço completo do conjunto de orbitais canônicos e pode ser usado para gerar uma representação exata da função de onda e operadores (propriedades) calculados do sistema.. Então, o NBO para uma ligação σ localizada entre os átomos A e B (σ_{AB}) é formado diretamente dos orbitais híbridos ortonormais h_A e h_B (orbitais naturais híbridos (NHOs)),

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \quad (16)$$

os quais são compostos de um conjunto de orbitais atômicos de valência efetivos (orbitais naturais atômicos (NAOs)), otimizados por uma função de onda escolhida. A principal vantagem deste tipo de localização de orbitais é que ele requer simultaneamente que os orbitais gerados sejam ortonormais e que possuam máxima ocupação, levando a expressões compactas das propriedades atômicas e de ligação química. Funções de onda *ab initio* transformadas em orbitais naturais localizados se mostram em boa concordância com conceitos de estrutura química de Lewis e também com a idealização básica de Pauling-Slater-Coulson de hibridização e polarização. O conjunto completo de orbitais naturais de ligação σ_{AB} da “estrutura natural de Lewis” são portanto adaptados para descrever efeitos de covalência em moléculas.

Por outro lado, a transformação geral para orbitais naturais de ligação também conduz a orbitais desocupados na estrutura formal de Lewis que podem ser utilizados na descrição de efeitos de não-covalência. Os mais importantes destes são os antiligantes σ_{AB}^* ,

$$\sigma_{AB}^* = c_A h_A - c_B h_B \quad (17)$$

que se originam do mesmo conjunto de orbitais atômicos híbridos de valência descritos para as funções ligadas (σ_{AB}). Os orbitais antiligantes representam a capacidade não usada da camada de valência, expandindo porções de espaço atômico de valência que são formalmente insaturados pela formação de ligações covalentes. Os orbitais naturais antiligantes não devem ser confundidos com os orbitais moleculares virtuais da teoria do campo autoconsistente e orbitais moleculares. Os orbitais moleculares virtuais são estritamente desocupados e não são considerados na função de onda e nem nas propriedades observáveis, enquanto que os orbitais naturais antiligantes geralmente exibem ocupações diferentes de zero e suas contribuições levam a abaixamentos de energia e mudanças na forma da função de onda.

O conceito de orbitais naturais é então usado para distribuir elétrons e orbitais atômicos e moleculares e daí derivar cargas atômicas e ligações moleculares. Os orbitais atômicos naturais irão normalmente se assemelhar a orbitais atômicos puros e podem ser divididos em uma base mínima natural (correspondente aos orbitais pertencentes às camadas preenchidas ou semipreenchidas de um átomo isolado) e um conjunto remanescente de orbitais naturais de Rydberg, baseados nas ocupações dos orbitais. O conjunto de orbitais da base mínima irá ter alta ocupação, enquanto que os orbitais de Rydberg irão ter ocupações

muito baixas. A quantidade de orbitais atômicos naturais depende do tamanho da função de base e o número de orbitais de Rydberg aumentará com o aumento da base atômica.

As decomposições dos orbitais naturais de ligação podem ser obtidas para um grande número de espécies moleculares de camada aberta ou fechada e dão origem aos orbitais do caroço (c), de pares isolados (n), σ ou π ligantes, σ^* ou π^* antiligantes, orbitais de Rydberg de valência extra (r), de acordo com o caso específico.

As interações entre orbitais ocupados “i” com orbitais antiligantes desocupados “j” são mensuráveis através da determinação da energia de perturbação de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$ em métodos SCF, conforme a equação:

$$\Delta E_{ij}^{(2)} = q_i \frac{\langle i | \hat{F} | j \rangle^2}{\epsilon_j - \epsilon_i} \quad (18)$$

onde $\hat{F}$ é o operador de Fock, q_i é a ocupação do orbital ocupado, ϵ_i e ϵ_j são as energias dos orbitais (i) e (j) respectivamente. Na linguagem do método de orbitais naturais, a interação entre um orbital ligante e um antiligante representa a estabilização do sistema por conjugação ou ligação de hidrogênio, por exemplo. Com isso, através da análise de orbitais naturais localizados é possível se enfatizar a importância de interações orbitais mecânico-quânticas e efeitos de troca, separando-os de efeitos eletrostáticos clássicos.

A energia associada entre os NBO ligantes e antiligantes pode ser numericamente acessível removendo-se estes orbitais do conjunto de bases e recalculando a energia total para determinar a perda da energia variacional associada. Dessa forma, a energia é decomposta em termos associados com as contribuições referentes às estruturas de Lewis ($E_{\sigma\sigma} = E_{Lewis}$) e não Lewis ($E_{\sigma\sigma^*} = E_{\text{não-Lewis}}$):

$$E = E_{\sigma\sigma} + E_{\sigma\sigma^*} \quad (19)$$

Na decomposição dos orbitais naturais de ligação, as contribuições do tipo não-Lewis ($E_{\sigma\sigma^*}$) são tipicamente inferiores a 1% da contribuição covalente ($E_{\sigma\sigma}$), refletindo a predominância das estruturas de Lewis na ligação química.

2.8 – Teoria de ressonância natural.

As estruturas de ressonância foram obtidas através de cálculos NRT (Natural Resonance Theory),[98-101] ao nível B3LYP com o conjunto de funções de base MCG/ECP, pelo programa NBO 4.0,[95,102,103] implantado no pacote QChem 1.2.[104] 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, as quais relacionam-se com os conceitos da teoria clássica de ressonância.[103] O formalismo da teoria de ressonância natural expande o operador de densidade reduzida de um elétron, $\hat{\Gamma}$,

$$\hat{\Gamma} = N \int \Psi(1,2,\dots,N) \Psi^*(1',2',\dots,N') d2\dots dN \quad (20)$$

como híbrido de ressonância de operadores de densidade, $\{\hat{\Gamma}_\alpha\}$,

$$\hat{\Gamma} \approx \sum_{\alpha} w_{\alpha} \hat{\Gamma}_{\alpha} \quad (21)$$

onde cada $\hat{\Gamma}_{\alpha}$ corresponde à função de onda (Ψ_{α}) da estrutura de ressonância idealizada. Os pesos $\{w_{\alpha}\}$ são variacionalmente otimizados para fornecer a melhor descrição de $\hat{\Gamma}$, sujeito às seguintes restrições:

$$w_{\alpha} \geq 0, \quad \sum_{\alpha} w_{\alpha} = 1 \quad (22)$$

A ordem de ligação natural entre dois átomos quaisquer A e B é dada pela expressão abaixo,

$$b_{AB} = \sum_{\alpha} w_{\alpha} b_{AB}^{(\alpha)} \quad (23)$$

onde $b_{AB}^{(\alpha)}$ é um número inteiro de ligações entre os dois átomos na estrutura de ressonância α . [105]

2.9 – Modelo de polarização contínua.

Para se considerar o efeito de um campo de reação autoconsistente (SCRF) na solvatação explícita, utilizou-se o método PCM (modelo da polarização contínua).[106 -109] 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. Os métodos SCRF tratam o soluto quanticamente enquanto o solvente é representado por um dielétrico contínuo. A energia livre de hidratação é determinada como uma adição das contribuições eletrostáticas e estéricas (equação (24)). A energia estérica é expressa pela soma dos termos das contribuições da cavitação e de van der Waals, que considera os efeitos de dispersão-repulsão e de volume:[110]

$$\Delta G_{solv} = \Delta G_{ele} + \Delta G_{cav} + \Delta G_{vdW} \quad (24)$$

O modelo de solvatação contínua considera o solvente como um dielétrico contínuo com uma cavidade precisamente ajustada ao soluto. O solvente reage contra a distribuição de carga do soluto, gerando um campo de reação (V_R). A interação eletrostática entre o soluto e o solvente é introduzida como um operador de perturbação.

$$(\hat{H}^0 + \hat{V}_R)\Psi = E \Psi \quad (25)$$

O operador do campo de reação é descrito em termos de um conjunto aparente de pontos de carga dispersos sobre a interface soluto-solvente, isto é, a cavidade do soluto (equação (26)). Na densidade de carga ($\sigma(s_i)$) as contribuições do soluto (V_ρ) e do solvente (V_σ) ao potencial eletrostático são consideradas.

$$V_R = \sum_i \sigma(s_i) S_i / |r - r_0| = \sum_i q_i / |r - r_0|, \quad \sigma(s_i) = -\left\{ \epsilon - 1 / 4\pi\epsilon \left[\partial(V_\rho(r) + V_\sigma(r)) / \partial n \right] \right\} \quad (26)$$

A contribuição eletrostática à energia livre de hidratação é determinada conforme a equação (27):

$$\Delta G_{ele} = \left\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi^0 | \hat{H} | \Psi^0 \right\rangle - 1/2 \times \left(\left\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \right\rangle + \int_{\rho} V_{\sigma}(s) ds \right) \quad (27)$$

2.10 – Método de análise por componentes principais.

O método de análise por componentes principais (PCA: Principal Component Analysis),[111] foi aplicada aos resultados obtidos para fornecer informações qualitativas capazes de estabelecer vínculo entre as propriedades calculadas e as variações observadas e agrupar as variáveis de forma a se possibilitar uma compreensão maior da hidratação da formamida.

A análise por componentes principais tem sido a base fundamental da maioria dos métodos modernos para tratamento de dados multivariados,[112,113] e consiste numa manipulação da matriz de dados com o objetivo de representar as variações presentes em muitas variáveis, através de um número menor de “fatores”. Constrói-se um novo sistema de eixos (denominados rotineiramente de fatores, componentes principais, variáveis latentes ou ainda autovetores) para representar as amostras, no qual a natureza multivariada dos dados pode ser visualizada em poucas dimensões.[114]

Com o intuito de entender o funcionamento do método PCA, considere o exemplo com duas variáveis. A figura 2 mostra o gráfico bidimensional de um conjunto de trinta amostras ($n = 30$). A matriz de dados consiste, neste caso, de duas colunas ($m = 2$) representando as medidas de intensidades registradas para dois comprimentos de onda λ_1 e λ_2 nas trinta amostras. Cada linha da matriz de dados é representada por um ponto no gráfico. Em termos geométricos a função das componentes principais é descrever a variação ou espalhamento entre os pontos usando o menor número possível de eixos. Isso é feito definindo novos eixos, componentes principais, que se alinham com os dados. Note que a figura 2, nem λ_1 e nem λ_2 descrevem a maior variação nos dados. No entanto, a primeira componente principal (PC1), tem uma direção tal que descreve o máximo espalhamento das amostras, mais do que qualquer uma das duas variáveis originais. Além disso, a percentagem da variação total nos dados descrita por qualquer componente principal pode ser previamente calculada. Neste exemplo, PC1 descreve 92,5% da variação e PC2, ortogonal a PC1, é estimada para descrever a máxima variação restante, isto é, 7,5%. As novas coordenadas das amostras, no novo sistema de eixos das componentes principais mostradas pela linha cheia na

figura 2 são denominadas de “score”. Cada componente principal é construída pela combinação linear das variáveis originais. Os coeficientes da combinação linear (o peso, ou quanto cada variável antiga contribui) são denominados de “loadings” e representados pela linha tracejada na figura 2. Note que eles são, na realidade, os cossenos dos ângulos entre os eixos originais e o novo eixo (PC).[114]

Figura 2: Gráfico de um conjunto de dados bidimensionais (λ_1 e λ_2), demonstrando os eixos das componentes principais. (PC1, PC2).

Esta etapa do trabalho foi desenvolvida com o auxílio da Profa. Dra. Márcia Miguel Castro Ferreira do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

3-RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Formamida e estados de transição de rotação do grupo amida.

3.1.1 – Geometria.

Figura 3: (a) Formamida; (b) e (c) estados de transição da rotação do grupo amida ET-A e ET-B, respectivamente.

O estudo da formamida e de seus dois estados de transição da rotação do grupo amida isolados (figura 3) tem como objetivo determinar as propriedades intrínsecas a estas espécies, ou seja, como se comportam isoladamente, além de auxiliar na escolha de um método computacional e um conjunto de funções de base adequadas.

A primeira observação relaciona-se com a planaridade da formamida. Verificou-se que diferentes métodos computacionais e conjunto de funções de base levam a geometrias de equilíbrio que se distinguem quanto a planaridade dessa molécula.

A otimização de geometria da formamida pelo método Hartree-Fock e por métodos baseados na teoria funcional de densidade (DFT) com o conjunto de funções de base MCG/ECP, MCG+/ECP, apresenta os átomos de hidrogênio do grupo amida planares, com a molécula apresentando grupo puntual C_s , enquanto que para o método MP2 estes átomos se situam fora do plano, em uma forma piramidal, sendo a estrutura planar um estado de transição entre duas formas piramidais como pode ser determinado pela análise da frequência imaginária. Cálculos de otimização de geometria e frequências vibracionais a nível MP2/6-311+G(d,p) foram efetuados para verificar se a piramidalização do grupo amida é decorrente dos conjuntos de funções de bases criados pelo método da coordenada geradora. Um resultado análogo ao anterior foi obtido. Os ângulos diedros envolvendo os átomos de hidrogênio do grupo amida na forma piramidal são aproximadamente 15° fora do plano da molécula. Testes realizados com

as bases aug-cc-pVDZ resultaram em geometrias planares. Entretanto, a diferença de energia entre a formamida com o grupo amida na forma planar e na piramidal é muito pequena (aproximadamente 0,5 kcal/mol).

Trabalhos baseados em estudos das formas planares e do estado de transição para a rotação do grupo amida foram realizados,[115-121] porém restam dúvidas a respeito da planaridade e ressonância da formamida. Wiberg, Ladig e colaboradores consideraram as variações comprimentos de ligação e de cargas calculadas pelo método AIM, de Bader, e concluíram que o modelo de ressonância da formamida não pode explicar as variações observadas. Por outro lado, Fogarasi e Szalay realizaram cálculos incluindo correlação eletrônica até o nível CCSD(T) (coupled cluster com substituições simples, duplas e triplas) e analisando as barreiras de rotação, cargas de Mulliken, orbitais de fronteira e deslocamentos químicos de NMR verificaram que os dados não contradizem a teoria da ressonância.[122] Gledening e Hrabal, utilizando a análise de população natural e a teoria NRT (“natural resonance theory”), com os métodos MP2 e DFT, verificaram que o comportamento torcional da formamida é consistente com a existência de ressonância.[105] A estrutura de ressonância com dupla ligação C=N contribui com aproximadamente 30% para a forma planar da formamida. Conclusões semelhantes foram obtidas por Bash e Hoz com o uso de cálculos VBSCF (valence bond self-consistent field).[123] Brown e colaboradores analisaram os dados espectroscópicos e, através da utilização de um modelo de grande amplitude, concluíram que o potencial é muito raso.[124] Fogarasi e Szalay concluíram que a formamida é planar, pela ausência de vibrações negativas nos cálculos CCSD(T)/pVTZ.[122] Contudo esses autores encontraram uma estrutura não planar, mas não mencionaram a sua estabilidade. Os autores determinaram que se a estrutura não for planar, a barreira de piramidalização será inferior à energia de ponto zero e assim, a discussão da planaridade ou não da formamida torna-se puramente acadêmica.

Considerando a pequena diferença de energia entre as formas planar e piramidal e o fato de que ainda existem questionamentos quanto à planaridade da formamida, decidiu-se considerar a conformação da formamida como planar, com grupo puntual C_s . O uso desta conformação apresenta adicionalmente uma economia significativa em termos de recursos computacionais.

3.1.2 – Energias, estabilidades relativas e afinidade protônica.

As tabelas 1, 2 e 3 apresentam os valores de energia obtidos nas otimizações de geometria das moléculas de formamida planar e de seus dois estados de transição, respectivamente. Observa-se que, independentemente do método computacional utilizado, que o estado de transição B (ET-B) (figura 3 (c)) é menos estável do que o estado de transição A (ET-A) (figura 3 (b)) em aproximadamente 1,5 kcal/mol para o conjunto de funções de MCG/ECP e 1,6 kcal/mol para o conjunto de funções de base MCG+/ECP (tabela 4). A desestabilização do estado de transição B em relação ao A deve-se principalmente ao fato de que no primeiro o par eletrônico isolado do átomo de nitrogênio está orientado em posição cis, ou E, com relação ao átomo de oxigênio, o que faz com que ocorra uma maior repulsão eletrônica com um dos pares de elétrons isolados deste átomo de oxigênio (n_O). No estado de transição A ocorrerá a interação entre os orbitais ligantes σ_{NH} com um dos pares isolados do oxigênio. Esta repulsão será menor do que no estado de transição B, pois os pares de elétrons ligantes ocupam uma região do espaço menor que os pares isolados. Hrabal e Glendening [105] em seus cálculos a nível MP2/6-31+G* encontraram que o estado de transição B é 2,4 kcal/mol menos estável do que o estado de transição A.

Verifica-se que a formamida planar é cerca de 14,20 kcal/mol a 19,77 kcal/mol mais estável que os estados de transição A e B, o que está em excelente concordância com os dados experimentais e teóricos, os quais estimaram que a barreira de rotação em torno da ligação C-N deve estar entre 15-20 kcal/mol.[122,125,126]

Tabela 1: Energias (Hartree) para a molécula de formamida.

Nível do cálculo	Energia	ZPE	f*	Energia corrigida
HF/MCG/ECP	-32,711529	0,048122	0,8929	-32,668561
HF/MCG+/ECP	-32,724894	0,048456	0,8929	-32,681628
B3LYP/MCG/ECP	-33,439391	0,044714	1,0000	-33,394677
B3LYP/MCG+/ECP	-33,451739	-	-	-33,451739
B3PW91/MCG/ECP	-33,482146	0,045064	1,0000	-33,437082
B3PW91/MCG+/ECP	-33,493122	-	-	-33,493122
MP2/MCG/ECP	-33,224937	0,044743	0,9200	-33,183774
MP2/MCG+/ECP	-33,302275	-	-	-33,302275
QCISD(T)/MCG/ECP	-33,262668	-	-	-33,262668
QCISD(T)/MCG+/ECP ^(a)	-33,381169	-	-	-33,381169

(a) Valor de E[QCISD(T)/MCG+/ECP], é estimado pela fórmula:

$$E[\text{QCISD(T)/MCG+/ECP}] \cong E[\text{MP2/MCG+/ECP}] + E[\text{QDISD(T)/MCG/ECP}] - E[\text{MP2/MCG/ECP}] + \text{ZPE}_{\text{corrigido}}$$

* fator de escala para a energia de ponto zero (ZPE).

Tabela 2: Energias (Hartree) para o estado de transição A.

Nível do cálculo	Energia	ZPE	f*	Energia corrigida
HF/MCG/ECP	-32,686606	0,047636	0,8929	-32,644072
HF/MCG+/ECP	-32,699207	0,047761	0,8929	-32,656562
B3LYP/MCG/ECP	-33,411008	0,043826	1,0000	-33,367182
B3LYP/MCG+/ECP	-33,423398	-	-	-33,423398
B3PW91/MCG/ECP	-33,452635	0,044101	1,0000	-33,408564
B3PW91/MCG+/ECP	-33,463817	-	-	-33,463817
MP2/MCG/ECP	-33,200416	0,044475	0,9200	-33,159499
MP2/MCG+/ECP	-33,275670	-	-	-33,275670
QCISD(T)/MCG/ECP	-33,240031	-	-	-33,240031
QCISD(T)/MCG+/ECP ^(a)	-33,356202	-	-	-33,356202

(a) Valor de E[QCISD(T)/MCG+/ECP], é estimado pela fórmula:

$$E[\text{QCISD(T)/MCG+/ECP}] \cong E[\text{MP2/MCG+/ECP}] + E[\text{QDISD(T)/MCG/ECP}] - E[\text{MP2/MCG/ECP}] + \text{ZPE}_{\text{corrigido}}$$

* fator de escala para a energia de ponto zero (ZPE).

Tabela 3: Energias (Hartree) para o estado de transição B.

Nível do cálculo	Energia	ZPE	f*	Energia corrigida
HF/MCG/ECP	-32,683188	0,047400	0,8929	-32,640865
HF/MCG+/ECP	-32,696198	0,047519	0,8929	-32,653739
B3LYP/MCG/ECP	-33,408622	0,043550	1,0000	-33,365072
B3LYP/MCG+/ECP	-33,421188	-	-	-33,421188
B3PW91/MCG/ECP	-33,450240	0,043838	1,0000	-33,406402
B3PW91/MCG+/ECP	-33,461623	-	-	-33,461623
MP2/MCG/ECP	-33,198051	0,044217	0,9200	-33,157371
MP2/MCG+/ECP	-33,273160	-	-	-33,273160
QCISD(T)/MCG/ECP	-33,237800	-	-	-33,237800
QCISD(T)/MCG+/ECP ^(a)	-33,353589	-	-	-33,353589

(a) Valor de E[QCISD(T)/MCG+/ECP], é estimado pela fórmula:

$$E[\text{QCISD(T)/MCG+/ECP}] \cong E[\text{MP2/MCG+/ECP}] + E[\text{QDISD(T)/MCG/ECP}] - E[\text{MP2/MCG/ECP}] + \text{ZPE}_{\text{corrigido}}$$

* fator de escala para a energia de ponto zero (ZPE).

Tabela 4: Energias relativas (kcal/mol) para formamida planar e estados de transição A (ET-A) e B (ET-B).

Nível do cálculo	E _{planar}	E _{ET-A}	E _{ET-B}
HF/MCG/ECP	0,00	15,37	17,38
HF/MCG+/ECP	0,00	15,73	17,50
B3LYP/MCG/ECP	0,00	17,25	18,58
B3LYP/MCG+/ECP	0,00	17,78	19,17
B3PW91/MCG/ECP	0,00	17,89	19,25
B3PW91/MCG+/ECP	0,00	18,39	19,77
MP2/MCG/ECP	0,00	15,23	16,57
MP2/MCG+/ECP	0,00	16,69	18,27
QCISD(T)/MCG/ECP	0,00	14,20	15,60
QCISD(T)/MCG+/ECP ^(a)	0,00	15,67	17,31

(a) Valor de E[QCISD(T)/MCG+/ECP], é estimado pela fórmula:

$$E[\text{QCISD(T)/MCG+/ECP}] \cong E[\text{MP2/MCG+/ECP}] + E[\text{QDISD(T)/MCG/ECP}] - E[\text{MP2/MCG/ECP}] + \text{ZPE}_{\text{corrigido}}$$

Para se verificar qual método e base é a mais adequada para se descrever a formamida e suas propriedades, calculou-se a afinidade protônica (PA) (figura 4). Esta grandeza é difícil de ser calculada com precisão, além de ser bastante sensível ao

método e base utilizados. Além disso, indica a flexibilidade dos métodos e bases para descrever bem a molécula neutra e o ânion. Esta flexibilidade é desejável no estudo da formamida solvatada já que a descrição correta das ligações de hidrogênio impõe o uso de funções difusas, segundo a grande parte dos autores, de forma similar ao tratamento de ânions. O valor experimental da PA para a formamida é de $1505 \pm 8,8$ kJ/mol.[127]

Figura 4: Afinidade protônica.

As energias da formamida desprotonada e os valores de afinidade protônica são apresentados nas tabelas 5 e 6. Nesta etapa do trabalho foi necessário se otimizar a geometria (níveis de cálculo: HF, B3LYP, B3PW91 e MP2 com os conjuntos de funções de base MCG/ECP e MCG+/ECP) e calcular as frequências vibracionais (apenas para as bases MCG/ECP) da formamida desprotonada. Este último cálculo foi requerido para obtenção da correção da energia do ponto zero (ZPE).

Tabela 5: Energias (Hartree) para a formamida desprotonada.

Nível do cálculo	Energia	ZPE	f*	Energia corrigida
HF/MCG/ECP	-32,106297	0,034708	0,8929	-32,075306
HF/MCG+/ECP	-32,126079	0,034832	0,8929	-32,094977
B3LYP/MCG/ECP	-32,844215	0,031732	1,0000	-32,812482
B3LYP/MCG+/ECP	-32,866399	-	-	-32,866399
B3PW91/MCG/ECP	-32,884507	0,032000	1,0000	-32,852507
B3PW91/MCG+/ECP	-32,903888	-	-	-32,903888
MP2/MCG/ECP	-32,629921	0,032368	0,9200	-32,600143
MP2/MCG+/ECP	-32,721404	-	-	-32,721404
QCISD(T)/MCG/ECP	-32,664881	-	-	-32,664881
QCISD(T)/MCG+/ECP ^(a)	-32,786143	-	-	-32,786143

(a) Valor de E[QCISD(T)/MCG+/ECP], é estimado pela fórmula:

$$E[\text{QCISD(T)/MCG+/ECP}] \cong E[\text{MP2/MCG+/ECP}] + E[\text{QDISD(T)/MCG/ECP}] - E[\text{MP2/MCG/ECP}] + \text{ZPE}_{\text{corrigido}}$$

* fator de escala para a energia de ponto zero (ZPE).

Tabela 6: Valores de afinidade protônica calculados para a formamida.

Nível do cálculo	Energia corrigida formamida ^(b)	Energia corrigida formamida desprotonada	$-\Delta H_r$ (Hartree)	$-\Delta H_r$ (kJ/mol)	Erro (%) com relação ao valor exp.
HF/MCG/ECP	-32,668561	-32,075306	0,593255	1557,59	3,45
HF/MCG+/ECP	-32,681628	-32,094977	0,586650	1540,25	2,32
B3LYP/MCG/ECP	-33,394677	-32,812483	0,582195	1528,55	1,53
B3LYP/MCG+/ECP	-33,451739	-32,866399	0,585340	1536,81	2,13
B3PW91/MCG/ECP	-33,437082	-32,852507	0,584575	1534,80	1,99
B3PW91/MCG+/ECP	-33,493122	-32,903888	0,589234	1547,04	2,79
MP2/MCG/ECP	-33,183774	-32,600143	0,583631	1532,32	1,79
MP2/MCG+/ECP	-33,302275	-32,721404	0,580870	1525,08	1,33
QCISD(T)/MCG/ECP	-33,262668	-32,664881	0,597786	1569,48	4,25
QCISD(T)/MCG+/ECP ^(a)	-33,381169	-32,786143	0,595026	1562,24	3,79

(a) Valor de E[QCISD(T)/MCG+/ECP], é estimado pela fórmula:

$$E[\text{QCISD(T)/MCG+/ECP}] \cong E[\text{MP2/MCG+/ECP}] + E[\text{QDISD(T)/MCG/ECP}] - E[\text{MP2/MCG/ECP}] + \text{ZPE}_{\text{corrigido}}$$

(b) Vide tabela 1.

Esta análise revela a boa qualidade dos conjuntos de funções de base que estão sendo utilizados nos cálculos. Os menores erros percentuais (tabela 6) foram observados para MP2/MCG+/ECP (1,33%), B3LYP/MCG/ECP (1,53%), MP2/MCG/ECP (1,79%) e B3PW91/MCG/ECP (1,99%). Nota-se que os métodos MP2 e os DFT apresentam valores próximos e que as diferenças entre os conjuntos de funções de base MCG/ECP e MCG+/ECP não são elevadas. O método DFT é mais rápido e associado com as bases MCG/ECP apresentou um valor muito próximo do encontrado a nível MP2/MCG+/ECP. Logo, apesar de apresentarem em alguns casos os menores erros, deve-se ressaltar que todos os valores, que envolvam as bases MCG+/ECP, relatados neste trabalho não levaram em consideração a correção pela energia de ponto zero (ZPE). Fato surpreendente é notado com relação aos valores obtidos com QCISD(T). Para ambos os conjuntos de funções de base este nível de cálculo apresentou os maiores erros percentuais. Os valores afinidade protônica calculados teoricamente estão distantes do experimental. Porém, esta análise tem caráter qualitativo e a afinidade protônica é uma propriedade dependente da temperatura (o valor experimental é a

25°C). Logo, para se obter resultados mais próximos do experimental, dever-se-ia introduzir correções rotacionais, vibracionais e translacionais.

3.1.3 – Cargas atômicas.

A densidade eletrônica é uma grandeza fundamental, pois irá determinar a função de onda e assim todas as propriedades moleculares, como a reatividade, a estabilidade dentre várias outras. Como essa é uma grandeza local, sua representação e análise são freqüentemente muito difíceis. Uma representação simples e compacta da densidade eletrônica pode ser obtida pelas cargas atômicas parciais. Estas são extensamente utilizadas na análise da reatividade química, em simulação molecular, em relações quantitativas estrutura-atividade.[78] Os métodos de cálculo das cargas atômicas são sempre arbitrários, pois estas não são observáveis. Dessa forma, um grande número de métodos foi proposto para o cálculo das cargas atômicas. Alguns desses métodos são baseados na análise da função de onda, como os métodos de Mulliken e análise de população natural (NPA).[78,79] O método de Atoms in Molecules (AIM) é baseado na análise topológica da densidade eletrônica.[80] As cargas podem ser determinadas também pelo “fitting” do potencial eletrostático molecular, uma observável, como os métodos CHELPG ou MK,[81,82] ou pelos tensores atômicos polares, (GAPT), que se relacionam com as intensidades das bandas no espectro infravermelho.[83]

Um estudo das cargas atômicas na formamida isolada (formamida sem presença de solvatação explícita por moléculas de água) foi realizado, uma vez que a solvatação deve afetar a densidade eletrônica da molécula. Entretanto, a atribuição das cargas atômicas pelos diferentes métodos mencionados no parágrafo anterior forneceu diferenças quantitativas e sobretudo, qualitativas, muito significativas (tabela 7). Vários métodos foram propostos para a comparação das cargas atômicas com grandezas determinadas experimentalmente ou computacionalmente, mas não foi localizado nenhum trabalho que estabeleça uma relação entre a densidade eletrônica e cargas atômicas parciais calculadas por diferentes métodos. Wiberg e Rablen compararam os momentos de dipolo e potenciais eletrostáticos moleculares calculados por cargas atômicas com aqueles obtidos por métodos SCF.[79] Nesse trabalho também foi

analisada a capacidade das cargas atômicas de reproduzir variações de eletronegatividade. Os momentos de dipolo calculados a partir das cargas obtidas por vários métodos para compostos heterocíclicos foram comparados com aqueles determinados experimentalmente.[128] 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}).[129] Recentemente, o “simple potential model” sugerido por Sieghban foi proposto como critério para a qualidade de cargas atômicas parciais.[130]

Um conjunto de cargas atômicas pode ser considerado satisfatório se reproduzir os momentos de dipolo, o potencial eletrostático molecular, a densidade eletrônica e a eletronegatividade relativa dos vários átomos.[78] A maior parte das cargas atômicas obtidas neste trabalho é incapaz de reproduzir corretamente a densidade eletrônica (figura 5(a)), o potencial eletrostático (figura 5(b)) e a ordem de eletronegatividade, independentemente do método, Hartree-Fock, correlacionado ou multiconfiguracional e da função de base (tabela 7).

Tabela 7: Cargas atômicas e momentos de dipolo calculados para a formamida.

Nível do cálculo	Cargas	O(1)	C(2)	H(3)	N(4)	H(5)	H(6)	μ_{cargas}^*	μ_{eigen}^*
HF/ MCG/ECP	ChelpG	-0.633	0.786	-0.018	-0.954	0.429	0.389	4.172	4.202
	AIM	-1.296	1.732	0.003	-1.319	0.443	0.431	6.926	
	NPA	-0.674	0.683	0.075	-0.844	0.384	0.376	4.809	
	MK	-0.606	0.719	0.009	-0.963	0.439	0.402	4.184	
	GAPT	-0.932	1.295	-0.035	-0.805	0.236	0.241	4.718	
	Mulliken	-0.412	0.185	0.035	-0.103	0.152	0.143	3.832	
HF/ MCG +/ECP	NPA	-0.694	0.695	0.084	-0.849	0.386	0.378	4.942	4.187
	MK	-0.614	0.743	0.007	-0.994	0.452	0.406	4.162	
	Mulliken	-0.531	0.186	0.213	-0.560	0.349	0.343	5.161	
B3LYP/ MCG/ECP	ChelpG	-0.556	0.679	-0.032	-0.853	0.399	0.362	3.858	4.005
	AIM	-1.148	1.451	0.013	-1.122	0.406	0.396	6.458	
	NPA	-0.586	0.526	0.092	-0.792	0.384	0.377	4.688	
	MK	-0.530	0.600	0.000	-0.841	0.403	0.368	3.971	
	GAPT	-0.772	1.058	-0.047	-0.651	0.208	0.205	4.036	
	Mulliken	-0.323	0.047	0.043	-0.051	0.145	0.139	3.646	
B3LYP/ MCG+/ECP	ChelpG	-0.574	0.709	-0.029	-0.872	0.405	0.361	3.955	3.999
	AIM	-1.168	1.522	-0.001	-1.174	0.415	0.402	6.554	
	NPA	-0.604	0.535	0.101	-0.801	0.387	0.381	4.811	
	MK	-0.555	0.664	-0.008	-0.897	0.421	0.376	3.965	
	Mulliken	-0.495	0.137	0.164	-0.446	0.321	0.319	5.205	

Tabela 7: Continuação.

Nível do cálculo	Cargas	O(1)	C(2)	H(3)	N(4)	H(5)	H(6)	μ_{cargas}^*	μ_{eigen}^*
B3LYP/ 6-311++G(d,p)	ChelpG	-0.579	0.727	-0.033	-0.906	0.415	0.377	3.993	4.046
	AIM	-1.134	1.444	0.021	-1.130	0.404	0.391	6.448	
	NPA	-0.600	0.531	0.098	-0.810	0.393	0.387	4.809	
	MK	-0.560	0.680	-0.012	-0.929	0.429	0.391	3.997	
	GAPT	-0.794	1.094	-0.043	-0.698	0.222	0.218	4.127	
	Mulliken	-0.368	0.115	0.077	-0.335	0.265	0.246	4.021	
B3PW91/ MCG/ECP	NPA	-0.580	0.509	0.094	-0.792	0.388	0.381	4.704	4.037
	MK	-0.528	0.592	0.002	-0.851	0.410	0.375	4.006	
	GAPT	-0.775	1.056	-0.045	-0.665	0.215	0.214	4.088	
	Mulliken	-0.326	0.046	0.047	-0.063	0.151	0.145	3.682	
B3PW91/ MCG+/ECP	NPA	-0.597	0.519	0.104	-0.801	0.391	0.384	4.812	4.012
	MK	-0.548	0.647	-0.006	-0.898	0.424	0.380	3.972	
	Mulliken	-0.483	0.150	0.149	-0.476	0.329	0.329	5.088	
B3PW91/ 6-311++G(d,p)	NPA	-0.596	0.521	0.100	-0.811	0.396	0.390	4.819	4.050
	MK	-0.551	0.660	-0.007	-0.929	0.432	0.395	4.001	
	GAPT	-0.791	1.090	-0.042	-0.703	0.225	0.221	4.118	
	Mulliken	-0.353	0.074	0.092	-0.347	0.277	0.258	3.927	
MP2/ MCG/ECP	ChelpG	-0.527	0.629	-0.020	-0.855	0.401	0.371	3.871	4.398
	AIM	-1.094	1.385	0.024	-1.158	0.424	0.414	6.388	
	NPA	-0.558	0.507	0.084	-0.786	0.379	0.374	4.495	
	MK	-0.507	0.578	0.000	-0.861	0.410	0.379	3.874	
	GAPT	-0.701	1.013	-0.045	-0.705	0.219	0.220	3.603	
	Mulliken	-0.412	0.173	0.043	-0.107	0.157	0.146	3.938	
MP2/ MCG+/ECP	ChelpG	-0.550	0.678	-0.020	-0.901	0.416	0.377	3.890	4.382
	AIM	-1.153	1.535	0.000	-1.266	0.445	0.435	6.492	
	NPA	-0.582	0.523	0.099	-0.816	0.391	0.385	4.668	
	MK	-0.528	0.625	0.004	-0.926	0.432	0.393	3.896	
	Mulliken	-0.544	0.190	0.217	-0.564	0.354	0.347	5.381	
CAS/ MCG/ECP	ChelpG	-0.566	0.733	-0.021	-0.964	0.426	0.392	3.764	3.791
	AIM	-1.224	1.674	0.015	-1.320	0.439	0.430	6.485	
	NPA	-0.592	0.609	0.075	-0.849	0.381	0.375	4.305	
	MK	-0.547	0.682	0.000	-0.962	0.430	0.398	3.775	
	Mulliken	-0.348	0.140	0.031	-0.112	0.147	0.142	3.407	

* momentos de dipolo obtidos a partir das cargas atômicas (μ_{cargas}) e a partir da função de onda (μ_{eigen}).

Figura 5: (a) densidade eletrônica da formamida no plano da molécula obtido pelo método CAS com a base MCG/ECP. (b) Potencial eletrostático molecular calculado por HF/6-31G(d).

Verifica-se que os métodos CHELPG, MK e NPA apresentam os valores mais negativos de cargas para o nitrogênio, independentemente do método e do conjunto de funções de base utilizados. As cargas AIM, calculadas por B3LYP/MCG/ECP e B3LYP/6-311++G(d,p), são mais negativas para o átomo de oxigênio. Porém, os valores das cargas do nitrogênio estão quantitativamente muito próximos das do oxigênio, o que coloca em dúvida a qualidade destes resultados. A carga do nitrogênio pelo método de Mulliken demonstra ser muito influenciada pela mudança do conjunto de funções de base. Para as maiores bases (MCG+/ECP e 6-311++G(d,p)) esta se aproxima significativamente da do oxigênio e chega a ser mais negativa para o nível MP2/MCG+/ECP. Por fim, as cargas obtidas pelos tensores atômicos polares, (GAPT), exceto para o método MP2, são as que melhor representam as cargas atômicas da formamida, pois obedecem à ordem de eletronegatividade entre oxigênio e nitrogênio e reproduzem a densidade eletrônica e potencial eletrostático. As desvantagens deste método são o elevado custo computacional e a sensibilidade aos efeitos de correlação eletrônica na função de onda.[84]

Os momentos de dipolo obtidos a partir das cargas atômicas (μ_{cargas}) para os métodos MK e CHELPG estão muito próximos dos valores determinados diretamente a

partir da função de onda (μ_{eigen}) e do dado experimental (3.73D).[122,131] Os resultados para o método GAPT apresentam razoável concordância entre μ_{cargas} e μ_{eigen} e o valor experimental. Alguns trabalhos apresentam o método MK como o que melhor reproduz o momento de dipolo experimental,[129] fato que também é observado por esses resultados.

Para os estados de transição A e B, determinaram-se apenas as cargas NPA, MK e GAPT (tabelas 8 a 13). Os valores das cargas NPA (tabelas 8 e 9) demonstram um comportamento bastante uniforme, com valores muito próximos entre os métodos computacionais e entre os conjuntos de funções de base, sem exceções. Este comportamento tem sido observado para outras moléculas orgânicas.[132] Os valores negativos mais elevados de cargas foram atribuídos aos átomos de nitrogênio e os mais positivos ao carbono. Comportamento semelhante é notado para as cargas MK (tabelas 10 e 11). O método GAPT (tabelas 12 e 13), apresentaram a carga mais elevada no oxigênio.

Tabela 8: Cargas NPA calculadas para a formamida no estado de transição A.

Nível do cálculo	O(1)	C(2)	H(3)	N(4)	H(5)	H(6)
HF/MCG/ECP	-0,593	0,691	0,084	-0,903	0,360	0,360
HF/MCG+/ECP	-0,593	0,691	0,084	-0,904	0,360	0,360
B3LYP/MCG/ECP	-0,600	0,689	0,092	-0,906	0,362	0,362
B3LYP/MCG+/ECP	-0,600	0,690	0,092	-0,908	0,363	0,363
B3PW91/MCG/ECP	-0,601	0,689	0,091	-0,905	0,362	0,362
B3PW91/MCG+/ECP	-0,601	0,689	0,091	-0,906	0,363	0,363
MP2/MCG/ECP	-0,608	0,689	0,095	-0,899	0,361	0,361
MP2/MCG+/ECP	-0,608	0,689	0,095	-0,903	0,363	0,363

Tabela 9: Cargas NPA calculadas para a formamida no estado de transição B.

Nível do cálculo	O(1)	C(2)	H(3)	N(4)	H(5)	H(6)
HF/MCG/ECP	-0,562	0,676	0,062	-0,878	0,351	0,351
HF/MCG+/ECP	-0,562	0,677	0,062	-0,882	0,352	0,352
B3LYP/MCG/ECP	-0,570	0,673	0,071	-0,879	0,352	0,352
B3LYP/MCG+/ECP	-0,569	0,673	0,072	-0,883	0,353	0,353
B3PW91/MCG/ECP	-0,569	0,673	0,070	-0,878	0,352	0,352
B3PW91/MCG+/ECP	-0,569	0,673	0,070	-0,881	0,353	0,353
MP2/MCG/ECP	-0,575	0,670	0,074	-0,869	0,350	0,350
MP2/MCG+/ECP	-0,575	0,671	0,077	-0,876	0,352	0,352

Tabela 10: Cargas MK calculadas para a formamida no estado de transição A.

Nível do cálculo	O(1)	C(2)	H(3)	N(4)	H(5)	H(6)
HF/MCG/ECP	-0,612	0,895	-0,033	-1,044	0,397	0,397
HF/MCG+/ECP	-0,613	0,899	-0,034	-1,055	0,401	0,401
B3LYP/MCG/ECP	-0,607	0,865	-0,022	-1,008	0,386	0,386
B3LYP/MCG+/ECP	-0,607	0,865	-0,021	-1,019	0,391	0,391
B3PW91/MCG/ECP	-0,607	0,863	-0,022	-1,007	0,387	0,387
B3PW91/MCG+/ECP	-0,607	0,865	-0,021	-1,018	0,391	0,391
MP2/MCG/ECP	-0,606	0,837	-0,012	-0,990	0,385	0,385
MP2/MCG+/ECP	-0,607	0,842	-0,011	-1,001	0,389	0,389

Tabela 11: Cargas MK calculadas para a formamida no estado de transição B.

Nível do cálculo	O(1)	C(2)	H(3)	N(4)	H(5)	H(6)
HF/MCG/ECP	-0,552	0,886	-0,106	-0,931	0,351	0,351
HF/MCG+/ECP	-0,554	0,891	-0,105	-0,941	0,355	0,355
B3LYP/MCG/ECP	-0,546	0,850	-0,090	-0,899	0,342	0,342
B3LYP/MCG+/ECP	-0,546	0,853	-0,090	-0,910	0,346	0,346
B3PW91/MCG/ECP	-0,547	0,853	-0,092	-0,898	0,342	0,342
B3PW91/MCG+/ECP	-0,549	0,859	-0,093	-0,907	0,345	0,345
MP2/MCG/ECP	-0,547	0,835	-0,084	-0,881	0,338	0,338
MP2/MCG+/ECP	-0,548	0,838	-0,082	-0,893	0,342	0,342

Tabela 12: Cargas GAPT calculadas para a formamida no estado de transição A.

Nível do cálculo	O(1)	C(2)	H(3)	N(4)	H(5)	H(6)
HF/MCG/ECP	-0,804	1,073	-0,024	-0,601	0,178	0,178
HF/MCG+/ECP	-0,796	1,046	-0,058	-0,595	0,182	0,182
B3LYP/MCG/ECP	-0,669	0,938	-0,030	-0,551	0,156	0,156
B3PW91/MCG/ECP	-0,669	0,943	-0,029	-0,575	0,165	0,165
MP2/MCG/ECP	-0,574	0,848	-0,031	-0,554	0,155	0,155

Tabela 13: Cargas GAPT calculadas para a formamida no estado de transição B.

Nível do cálculo	O(1)	C(2)	H(3)	N(4)	H(5)	H(6)
HF/MCG/ECP	-0,761	1,065	-0,071	-0,600	0,184	0,184
HF/MCG+/ECP	-0,754	1,039	-0,059	-0,601	0,187	0,187
B3LYP/MCG/ECP	-0,631	0,941	-0,087	-0,543	0,160	0,160
B3PW91/MCG/ECP	-0,630	0,945	-0,085	-0,568	0,169	0,169
MP2/MCG/ECP	-0,532	0,849	-0,088	-0,542	0,156	0,156

Uma comparação das cargas obtidas para a formamida planar e seu estado de transição A revela uma variação nas cargas, sobretudo nos átomos de oxigênio, carbono e nitrogênio. Nos casos das cargas NPA e MK, os maiores valores de cargas negativas (nitrogênio e oxigênio) e positivas (carbono) pertencem ao estado de transição A em comparação com a estrutura planar. Uma explicação para tal fato pode ser atribuída à diminuição do efeito de ressonância entre N-C=O no estado de transição A o que ocasiona uma maior localização das cargas nos respectivos átomos. Entre a estrutura planar e o estado de transição B, as maiores variações para as cargas NPA e MK estão nos átomos de carbono e nitrogênio. A carga no carbono e no nitrogênio é mais positiva e negativa, respectivamente, no estado de transição B do que na forma planar. Estas observações também estão relacionadas com a diminuição do efeito de ressonância entre as ligações N-C=O. A mesma comparação, utilizando-se as cargas GAPT, levam a observações exatamente opostas as discutidas acima. Como mencionado anteriormente (item 3.1.1), vários estudos envolvendo a formamida planar e estados de transição

foram realizados e as variações de cargas não foram explicadas pelo modelo de ressonância da formamida.[115-121]

O fato dos estados de transição apresentarem pequenas variações das cargas entre os vários métodos denota a pequena deslocalização eletrônica que a conformação planar possui. Essa diminuição do efeito de ressonância nos estados de transição, provoca uma queda nos efeitos de correlação eletrônica e uma conseqüente aproximação entre os resultados obtidos por métodos que envolvem ou não, estes efeitos. Tal fato pode ser observado ao verificar que as cargas, à exceção das cargas GAPT, calculadas no método HF (não introduz efeito de correlação eletrônica explícita, ou seja, cada elétron interage com um campo médio eletrostático gerado pelos outros elétrons) não diferem muito dos valores obtidos para os cálculos que utilizaram DFT.

3.1.4 – Análise NBO (Natural Bond Orbitals).

As análises dos orbitais naturais de ligação (tabelas 14-31) permitem esclarecer melhor os efeitos de correlação eletrônica e ressonância, uma vez que este método descreve as interações entre orbitais localizados. Foram utilizados os métodos HF e DFT (B3LYP e B3PW91) com os conjuntos de funções de base MCG/ECP e MCG+/ECP. Os resultados obtidos pelos dois conjuntos de funções são bastante próximos.

A comparação entre os resultados HF (tabelas 14 e15) com os DFT (tabelas 16-19) para a formamida na forma planar, demonstra a discrepância entre estes métodos de cálculo principalmente nos valores mais elevados de $\Delta E^{(2)}$ (energias de interação) provocada pela ausência de correlação eletrônica explícita no método HF. A figura abaixo (figura 6) demonstra as principais interações entre orbitais ocupados e virtuais, determinadas pelos maiores valores de $\Delta E^{(2)}$ para a conformação planar da formamida. A seta indica a interação entre o orbital ligante localizado no seu início com o orbital antiligante localizado no seu final.

Figura 6: Esquema representativo para os três maiores valores de $\Delta E^{(2)}$ encontrados nas análises NBO para a formamida planar: (1) $n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$, (2) $n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$ e (3) $n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$.

Tabela 14: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida planar, calculados com HF/MCG/ECP.

Interação	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)	Ocupação do Orbital doador	Ocupação do Orbital receptor
$\sigma_{CN} \rightarrow \pi^*_{CO}$	0,64	1,99706	0,00526
$\pi_{CO} \rightarrow \pi^*_{CO}$	0,65	1,99834	0,18074
$\pi_{CO} \rightarrow \sigma^*_{CN}$	0,96	1,99715	0,05467
$\pi_{CO} \rightarrow \sigma^*_{NH(6)}$	1,30	1,99715	0,00516
$\sigma_{CH} \rightarrow \sigma^*_{NH(5)}$	5,14	1,98509	0,00960
$\sigma_{NH(5)} \rightarrow \pi^*_{CO}$	0,59	1,99246	0,00526
$\sigma_{NH(5)} \rightarrow \sigma^*_{CH}$	3,29	1,99246	0,06290
$\sigma_{NH(6)} \rightarrow \pi^*_{CO}$	4,94	1,99289	0,00526
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	84,82	1,81080	0,18074
$n_{1O} \rightarrow \sigma^*_{CN}$	2,83	1,98335	0,05467
$n_{1O} \rightarrow \sigma^*_{CH}$	1,94	1,98335	0,06290
$n_{2O} \rightarrow \sigma^*_{CN}$	31,77	1,98335	0,05467
$n_{2O} \rightarrow \sigma^*_{CH}$	33,06	1,87901	0,06290
$n_{2O} \rightarrow \sigma^*_{NH(6)}$	0,89	1,87901	0,00516

Os números 1 e 2 subscritos em n_{1O} e n_{2O} referem-se aos dois pares de elétrons isolados do átomo de oxigênio.

Tabela 15: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida planar, calculados com HF/MCG+/ECP.

Interação	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)	Ocupação do Orbital doador	Ocupação do Orbital receptor
$\sigma_{CN} \rightarrow \pi^*_{CO}$	1,10	1,99702	0,00568
$\pi_{CO} \rightarrow \pi^*_{CO}$	0,64	1,99817	0,18030
$\pi_{CO} \rightarrow \sigma^*_{CN}$	0,71	1,99723	0,05279
$\pi_{CO} \rightarrow \sigma^*_{NH(6)}$	1,25	1,99723	0,00501
$\sigma_{CH} \rightarrow \sigma^*_{NH(5)}$	6,26	1,98515	0,00913
$\sigma_{NH(5)} \rightarrow \pi^*_{CO}$	0,88	1,99137	0,00568
$\sigma_{NH(5)} \rightarrow \sigma^*_{CH}$	3,38	1,99137	0,05901
$\sigma_{NH(6)} \rightarrow \pi^*_{CO}$	5,30	1,99182	0,00568
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	86,73	1,81326	0,18030
$n_{1O} \rightarrow \sigma^*_{CN}$	4,28	1,98266	0,05279
$n_{1O} \rightarrow \pi^*_{CO}$	0,95	1,98266	0,00568
$n_{1O} \rightarrow \sigma^*_{CH}$	2,49	1,98266	0,05901
$n_{2O} \rightarrow \sigma^*_{CN}$	29,91	1,88686	0,05279
$n_{2O} \rightarrow \sigma^*_{CH}$	30,13	1,88686	0,05901
$n_{2O} \rightarrow \sigma^*_{NH(6)}$	0,71	1,88686	0,00501

Os números 1 e 2 subscritos em n_{1O} e n_{2O} referem-se aos dois pares de elétrons isolados do átomo de oxigênio.

Tabela 16: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida planar, calculados com B3LYP/MCG/ECP.

Interação	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)	Ocupação do Orbital doador	Ocupação do Orbital receptor
$\pi_{CO} \rightarrow \pi^*_{CO}$	1,09	1,99722	0,24015
$\pi_{CO} \rightarrow \sigma^*_{CN}$	0,75	1,99668	0,06748
$\pi_{CO} \rightarrow \sigma^*_{NH(6)}$	0,99	1,99668	0,00936
$\sigma_{CH} \rightarrow \sigma^*_{NH(5)}$	3,54	1,98214	0,01388
$\sigma_{NH(5)} \rightarrow \sigma^*_{CH}$	2,59	1,99170	0,07677
$\sigma_{NH(6)} \rightarrow \pi^*_{CO}$	4,17	1,99194	0,00654
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	59,45	1,75350	0,24015
$n_{1O} \rightarrow \sigma^*_{CN}$	2,42	1,98237	0,06748
$n_{1O} \rightarrow \sigma^*_{CH}$	1,79	1,98237	0,07677
$n_{2O} \rightarrow \sigma^*_{CN}$	21,45	1,84739	0,06748
$n_{2O} \rightarrow \sigma^*_{CH}$	22,18	1,84739	0,07677
$n_{2O} \rightarrow \sigma^*_{NH(6)}$	0,64	1,84739	0,00936

Os números 1 e 2 subscritos em n_{1O} e n_{2O} referem-se aos dois pares de elétrons isolados do átomo de oxigênio.

Tabela 17: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida planar, calculados com B3LYP/MCG+/ECP.

Interação	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)	Ocupação do Orbital doador	Ocupação do Orbital receptor
$\sigma_{CN} \rightarrow \pi^*_{CO}$	0,77	1,99716	0,00711
$\pi_{CO} \rightarrow \pi^*_{CO}$	1,04	1,99823	0,23634
$\pi_{CO} \rightarrow \sigma^*_{CN}$	0,57	1,99667	0,06521
$\pi_{CO} \rightarrow \sigma^*_{NH(6)}$	1,15	1,99667	0,00889
$\sigma_{CH} \rightarrow \sigma^*_{NH(5)}$	4,85	1,98214	0,01325
$\sigma_{NH(5)} \rightarrow \pi^*_{CO}$	0,75	1,99042	0,00711
$\sigma_{NH(5)} \rightarrow \sigma^*_{CH}$	2,68	1,99042	0,07273
$\sigma_{NH(6)} \rightarrow \pi^*_{CO}$	4,42	1,99069	0,00711
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	60,02	1,75886	0,23634
$n_{1O} \rightarrow \sigma^*_{CN}$	3,49	1,98213	0,06521
$n_{1O} \rightarrow \pi^*_{CO}$	0,69	1,98213	0,00711
$n_{1O} \rightarrow \sigma^*_{CH}$	2,06	1,98213	0,07273
$n_{2O} \rightarrow \sigma^*_{CN}$	20,55	1,85566	0,06521
$n_{2O} \rightarrow \sigma^*_{CH}$	19,92	1,85566	0,07273

Os números 1 e 2 subscritos em n_{1O} e n_{2O} referem-se aos dois pares de elétrons isolados do átomo de oxigênio.

Tabela 18: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida planar, calculados com B3PW91/MCG/ECP.

Interação	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)	Ocupação do Orbital doador	Ocupação do Orbital receptor
$\pi_{CO} \rightarrow \pi^*_{CO}$	1,14	1,99862	0,24526
$\pi_{CO} \rightarrow \sigma^*_{CN}$	0,64	1,99665	0,06816
$\pi_{CO} \rightarrow \sigma^*_{NH(6)}$	1,13	1,99665	0,00914
$\sigma_{CH} \rightarrow \sigma^*_{NH(5)}$	3,85	1,98240	0,01361
$\sigma_{NH(5)} \rightarrow \sigma^*_{CH}$	2,67	1,99156	0,07785
$\sigma_{NH(6)} \rightarrow \pi^*_{CO}$	4,30	1,99181	0,00669
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	61,04	1,74797	0,24526
$n_{1O} \rightarrow \sigma^*_{CN}$	2,35	1,98298	0,06816
$n_{1O} \rightarrow \sigma^*_{CH}$	1,74	1,98298	0,07785
$n_{2O} \rightarrow \sigma^*_{CN}$	22,02	1,84673	0,06816
$n_{2O} \rightarrow \sigma^*_{CH}$	22,76	1,84673	0,07785
$n_{2O} \rightarrow \sigma^*_{NH(6)}$	0,64	1,84673	0,00914

Os números 1 e 2 subscritos em n_{1O} e n_{2O} referem-se aos dois pares de elétrons isolados do átomo de oxigênio.

Tabela 19: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida planar, calculados com B3PW91/MCG+/ECP.

Interação	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)	Ocupação do Orbital doador	Ocupação do Orbital receptor
$\sigma_{CN} \rightarrow \pi^*_{CO}$	0,79	1,99722	0,00731
$\pi_{CO} \rightarrow \pi^*_{CO}$	1,10	1,99828	0,24168
$\pi_{CO} \rightarrow \sigma^*_{CN}$	0,59	1,99666	0,06601
$\pi_{CO} \rightarrow \sigma^*_{NH(6)}$	1,13	1,99666	0,00882
$\sigma_{CH} \rightarrow \sigma^*_{NH(5)}$	4,87	1,98244	0,01310
$\sigma_{NH(5)} \rightarrow \pi^*_{CO}$	0,81	1,99036	0,00731
$\sigma_{NH(5)} \rightarrow \sigma^*_{CH}$	2,69	1,99036	0,07365
$\sigma_{NH(6)} \rightarrow \pi^*_{CO}$	4,48	1,99060	0,00731
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	61,71	1,75353	0,24168
$n_{1O} \rightarrow \sigma^*_{CN}$	3,42	1,98262	0,06601
$n_{1O} \rightarrow \pi^*_{CO}$	0,64	1,98262	0,00731
$n_{1O} \rightarrow \sigma^*_{CH}$	2,05	1,98262	0,07365
$n_{2O} \rightarrow \sigma^*_{CN}$	20,89	1,85469	0,06601
$n_{2O} \rightarrow \sigma^*_{CH}$	20,34	1,85469	0,07365

Os números 1 e 2 subscritos em n_{1O} e n_{2O} referem-se aos dois pares de elétrons isolados do átomo de oxigênio.

Os resultados demonstram que as três maiores energias referem-se às interações que envolvem os pares de elétrons isolados dos átomos de nitrogênio (n_N) e oxigênio (n_O) com os orbitais antiligantes das ligações C=O (π^*_{CO}), C-N (σ^*_{CN}) e C-H (σ^*_{CH}). A energia de interação entre o par de elétrons isolado do nitrogênio perpendicular ao plano da molécula (orbital p_π) com um orbital antiligante π da ligação C=O (π^*_{CO}) é a maior e representa uma evidência concreta de que a formamida planar deve possuir efeitos de deslocalização eletrônica entre as ligações N-C=O. A transferência de densidade eletrônica de um orbital de par isolado, n_N para o orbital π^*_{CO} , causa uma diminuição no grau de ocupação do primeiro orbital, e um aumento no segundo, provocando a estabilização da ligação C=O e, portanto, da molécula. As demais energias de interações entre orbitais localizados ocupados e virtuais da formamida contribuem pouco para a estabilização da molécula e podem ser atribuídas a efeitos de hiperconjugação.

As análises dos orbitais naturais de ligação para o estado de transição A (tabelas 20-25) demonstraram que não há diferenças significativas entre os métodos, incluindo o HF. Este comportamento uniforme é decorrente da localização do par eletrônico isolado do átomo de nitrogênio nesta estrutura, a qual não favorece a interação destes elétrons

com um orbital antiligante π da carbonila (π^*_{CO}). Este desfavorecimento é comprovado pela diminuição dos valores da energia desta interação em cerca de 40 kcal/mol relativos à estrutura planar. Por outro lado, as duas outras interações ((2) $n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$ e (3) $n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$) tiveram um ganho energético de aproximadamente 10 kcal/mol. A figura abaixo (figura 7) demonstra as principais interações entre orbitais ocupados e virtuais, determinadas pelos maiores valores de $\Delta E^{(2)}$ para o estado de transição A.

Figura 7: Esquema representativo para os três maiores valores de $\Delta E^{(2)}$ encontrados nas análises NBO para o estado de transição A: (1) $n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$, (2) $n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$ e (3) $n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$.

Tabela 20: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida no estado de transição A, calculados com HF/MCG/ECP.

Interação	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)	Ocupação do Orbital doador	Ocupação do Orbital receptor
$\pi_{CO} \rightarrow \sigma^*_{NH(5)}$	1,04	1,99607	0,00406
$\pi_{CO} \rightarrow \sigma^*_{NH(6)}$	1,04	1,99607	0,00406
$\sigma_{CH} \rightarrow \sigma^*_{CN}$	1,02	1,98836	0,05849
$\sigma_{CH} \rightarrow \sigma^*_{NH(5)}$	1,39	1,98836	0,00406
$\sigma_{CH} \rightarrow \sigma^*_{NH(6)}$	1,39	1,98836	0,00406
$\sigma_{NH(5)} \rightarrow \pi^*_{CO}$	7,14	1,98103	0,02988
$\sigma_{NH(5)} \rightarrow \sigma^*_{CH}$	1,32	1,98103	0,06088
$\sigma_{NH(6)} \rightarrow \pi^*_{CO}$	7,14	1,98103	0,02988
$\sigma_{NH(6)} \rightarrow \sigma^*_{CH}$	1,32	1,98103	0,06088
$n_{1O} \rightarrow \sigma^*_{CH}$	1,63	1,98359	0,06088
$n_{1O} \rightarrow \sigma^*_{CN}$	2,36	1,98359	0,05849
$n_{2O} \rightarrow \sigma^*_{CH}$	30,45	1,88890	0,06088
$n_{2O} \rightarrow \sigma^*_{CN}$	33,60	1,88890	0,05849
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	15,08	1,96727	0,02988
$n_N \rightarrow \sigma^*_{CH}$	4,25	1,96727	0,06088

Os números 1 e 2 subscritos em n_{1O} e n_{2O} referem-se aos dois pares de elétrons isolados do átomo de oxigênio.

Tabela 21: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida no estado de transição A, calculados com HF/MCG+ECP.

Interação	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)	Ocupação do Orbital doador	Ocupação do Orbital receptor
$\pi_{CO} \rightarrow \sigma_{NH(5)}^*$	1,08	1,99597	0,00405
$\pi_{CO} \rightarrow \sigma_{NH(6)}^*$	1,08	1,99597	0,00405
$\sigma_{CH} \rightarrow \sigma_{CN}^*$	0,98	1,98858	0,05784
$\sigma_{CH} \rightarrow \sigma_{NH(5)}^*$	1,38	1,98858	0,00405
$\sigma_{CH} \rightarrow \sigma_{NH(6)}^*$	1,38	1,98858	0,00405
$\sigma_{NH(5)} \rightarrow \pi_{CO}^*$	7,12	1,98120	0,02969
$\sigma_{NH(5)} \rightarrow \sigma_{CH}^*$	1,30	1,98120	0,06029
$\sigma_{NH(6)} \rightarrow \pi_{CO}^*$	7,12	1,98120	0,02969
$\sigma_{NH(6)} \rightarrow \sigma_{CH}^*$	1,30	1,98120	0,06029
$n_{1O} \rightarrow \sigma_{CH}^*$	1,63	1,98374	0,06029
$n_{1O} \rightarrow \sigma_{CN}^*$	2,33	1,98374	0,05784
$n_{2O} \rightarrow \sigma_{CH}^*$	30,08	1,89013	0,06029
$n_{2O} \rightarrow \sigma_{CN}^*$	33,34	1,89013	0,05784
$n_N \rightarrow \pi_{CO}^*$	15,30	1,96670	0,01903
$n_N \rightarrow \sigma_{CH}^*$	4,40	1,96670	0,06029

Os números 1 e 2 subscritos em n_{1O} e n_{2O} referem-se aos dois pares de elétrons isolados do átomo de oxigênio.

Tabela 22: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida no estado de transição A, calculados com B3LYP/MCG/ECP.

Interação	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)	Ocupação do Orbital doador	Ocupação do Orbital receptor
$\pi_{CO} \rightarrow \sigma_{NH(5)}^*$	0,97	1,99620	0,00418
$\pi_{CO} \rightarrow \sigma_{NH(6)}^*$	0,97	1,99620	0,00418
$\sigma_{CH} \rightarrow \sigma_{CN}^*$	1,22	1,98785	0,05736
$\sigma_{CH} \rightarrow \sigma_{NH(5)}^*$	1,43	1,98785	0,00418
$\sigma_{CH} \rightarrow \sigma_{NH(6)}^*$	1,43	1,98785	0,00418
$\sigma_{NH(5)} \rightarrow \pi_{CO}^*$	7,08	1,98054	0,03043
$\sigma_{NH(5)} \rightarrow \sigma_{CH}^*$	1,37	1,98054	0,05831
$\sigma_{NH(6)} \rightarrow \pi_{CO}^*$	7,08	1,98054	0,03043
$\sigma_{NH(6)} \rightarrow \sigma_{CH}^*$	1,37	1,98054	0,05831
$n_{1O} \rightarrow \sigma_{CH}^*$	1,63	1,98402	0,05831
$n_{1O} \rightarrow \sigma_{CN}^*$	2,28	1,98402	0,05736
$n_{2O} \rightarrow \sigma_{CH}^*$	28,28	1,89319	0,05831
$n_{2O} \rightarrow \sigma_{CN}^*$	31,80	1,89319	0,05736
$n_N \rightarrow \pi_{CO}^*$	14,28	1,96841	0,01858
$n_N \rightarrow \sigma_{CH}^*$	3,83	1,96841	0,05831

Os números 1 e 2 subscritos em n_{1O} e n_{2O} referem-se aos dois pares de elétrons isolados do átomo de oxigênio.

Tabela 23: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida no estado de transição A, calculados com B3LYP/MCG+/ECP.

Interação	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)	Ocupação do Orbital doador	Ocupação do Orbital receptor
$\pi_{CO} \rightarrow \sigma_{NH(5)}^*$	1,02	1,99607	0,00418
$\pi_{CO} \rightarrow \sigma_{NH(6)}^*$	1,02	1,99607	0,00418
$\sigma_{CH} \rightarrow \sigma_{CN}^*$	1,17	1,98812	0,05669
$\sigma_{CH} \rightarrow \sigma_{NH(5)}^*$	1,42	1,98812	0,00418
$\sigma_{CH} \rightarrow \sigma_{NH(6)}^*$	1,42	1,98812	0,00418
$\sigma_{NH(5)} \rightarrow \pi_{CO}^*$	7,03	1,98082	0,03009
$\sigma_{NH(5)} \rightarrow \sigma_{CH}^*$	1,33	1,98082	0,05774
$\sigma_{NH(6)} \rightarrow \pi_{CO}^*$	7,03	1,98082	0,03009
$\sigma_{NH(6)} \rightarrow \sigma_{CH}^*$	1,33	1,98082	0,05774
$n_{1O} \rightarrow \sigma_{CH}^*$	1,62	1,98416	0,05774
$n_{1O} \rightarrow \sigma_{CN}^*$	2,24	1,98416	0,05669
$n_{2O} \rightarrow \sigma_{CH}^*$	27,97	1,89437	0,05774
$n_{2O} \rightarrow \sigma_{CN}^*$	31,59	1,89437	0,05669
$n_N \rightarrow \pi_{CO}^*$	14,52	1,96780	0,01886
$n_N \rightarrow \sigma_{CH}^*$	4,01	1,96780	0,05774

Os números 1 e 2 subscritos em n_{1O} e n_{2O} referem-se aos dois pares de elétrons isolados do átomo de oxigênio.

Tabela 24: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida no estado de transição A, calculados com B3PW91/MCG/ECP.

Interação	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)	Ocupação do Orbital doador	Ocupação do Orbital receptor
$\pi_{CO} \rightarrow \sigma_{NH(5)}^*$	0,99	1,99615	0,00424
$\pi_{CO} \rightarrow \sigma_{NH(6)}^*$	0,99	1,99615	0,00424
$\sigma_{CH} \rightarrow \sigma_{CN}^*$	1,18	1,98779	0,05678
$\sigma_{CH} \rightarrow \sigma_{NH(5)}^*$	1,46	1,98779	0,00424
$\sigma_{CH} \rightarrow \sigma_{NH(6)}^*$	1,46	1,98779	0,00424
$\sigma_{NH(5)} \rightarrow \pi_{CO}^*$	7,31	1,97999	0,03133
$\sigma_{NH(5)} \rightarrow \sigma_{CH}^*$	1,42	1,97999	0,05912
$\sigma_{NH(6)} \rightarrow \pi_{CO}^*$	7,31	1,97999	0,03133
$\sigma_{NH(6)} \rightarrow \sigma_{CH}^*$	1,42	1,97999	0,05912
$n_{1O} \rightarrow \sigma_{CH}^*$	1,62	1,98395	0,05912
$n_{1O} \rightarrow \sigma_{CN}^*$	2,33	1,98395	0,05678
$n_{2O} \rightarrow \sigma_{CH}^*$	28,64	1,89310	0,05912
$n_{2O} \rightarrow \sigma_{CN}^*$	31,67	1,89310	0,05678
$n_N \rightarrow \pi_{CO}^*$	14,58	1,96783	0,01885
$n_N \rightarrow \sigma_{CH}^*$	3,94	1,96783	0,05912

Os números 1 e 2 subscritos em n_{1O} e n_{2O} referem-se aos dois pares de elétrons isolados do átomo de oxigênio.

Tabela 25: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida no estado de transição A, calculados com B3PW91/MCG+/ECP.

Interação	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)	Ocupação do Orbital doador	Ocupação do Orbital receptor
$\pi_{CO} \rightarrow \sigma_{NH(5)}^*$	1,02	1,99605	0,00423
$\pi_{CO} \rightarrow \sigma_{NH(6)}^*$	1,02	1,99605	0,00423
$\sigma_{CH} \rightarrow \sigma_{CN}^*$	1,14	1,98801	0,05622
$\sigma_{CH} \rightarrow \sigma_{NH(5)}^*$	1,45	1,98801	0,00423
$\sigma_{CH} \rightarrow \sigma_{NH(6)}^*$	1,45	1,98801	0,00423
$\sigma_{NH(5)} \rightarrow \pi_{CO}^*$	7,27	1,98022	0,03105
$\sigma_{NH(5)} \rightarrow \sigma_{CH}^*$	1,39	1,98022	0,05860
$\sigma_{NH(6)} \rightarrow \pi_{CO}^*$	7,27	1,98022	0,03105
$\sigma_{NH(6)} \rightarrow \sigma_{CH}^*$	1,39	1,98022	0,05860
$n_{1O} \rightarrow \sigma_{CH}^*$	1,61	1,98407	0,05860
$n_{1O} \rightarrow \sigma_{CN}^*$	2,30	1,98407	0,05622
$n_{2O} \rightarrow \sigma_{CH}^*$	28,37	1,89412	0,05860
$n_{2O} \rightarrow \sigma_{CN}^*$	31,49	1,89412	0,05622
$n_N \rightarrow \pi_{CO}^*$	14,77	1,96733	0,01908
$n_N \rightarrow \sigma_{CH}^*$	4,08	1,96733	0,05860

Os números 1 e 2 subscritos em n_{1O} e n_{2O} referem-se aos dois pares de elétrons isolados do átomo de oxigênio.

Os dados da análise NBO para o estado de transição B (tabelas 26-31), revelaram de maneira análoga ao estado de transição A, um comportamento uniforme com pequenas variações entre os métodos e conjuntos de funções de base. Um fato que merece destaque é que a interação do par eletrônico isolado do átomo de nitrogênio com o orbital antiligante pi da ligação C=O (π_{CO}^*) tem pouca importância nesta estrutura, como observado para o estado de transição A. Em contrapartida, este par eletrônico isolado interage com o orbital antiligante da ligação C-H (σ_{CH}^*) com uma energia de aproximadamente 11 kcal/mol. Entretanto, as interações mais importantes são as (2) $n_O \rightarrow \sigma_{CN}^*$ e (3) $n_O \rightarrow \sigma_{CH}^*$, que demonstram valores energéticos semelhantes aos encontrados para o estado de transição A. A figura abaixo (figura 8) demonstra as principais interações entre orbitais ocupados e virtuais, determinadas pelos maiores valores de $\Delta E^{(2)}$ para o estado de transição B da rotação do grupo amida.

Figura 8: Esquema representativo para os três maiores valores de $\Delta E^{(2)}$ encontrados nas análises NBO para o estado de transição B: (1) $n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$, (2) $n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$, (3) $n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$ e (4) $n_N \rightarrow \sigma^*_{CH}$.

Tabela 26: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida no estado de transição B, calculados com HF/MCG/ECP.

Interação	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)	Ocupação do Orbital doador	Ocupação do Orbital receptor
$\pi_{CO} \rightarrow \sigma^*_{NH(5)}$	1,78	1,99340	0,00405
$\pi_{CO} \rightarrow \sigma^*_{NH(6)}$	1,78	1,99340	0,00405
$\sigma_{CH} \rightarrow \sigma^*_{CN}$	1,88	1,99251	0,05830
$\sigma_{NH(5)} \rightarrow \pi^*_{CO}$	2,25	1,97954	0,01593
$\sigma_{NH(5)} \rightarrow \pi^*_{2CO}$	7,27	1,97954	0,03178
$\sigma_{NH(6)} \rightarrow \pi^*_{CO}$	2,25	1,97954	0,01593
$\sigma_{NH(6)} \rightarrow \pi^*_{2CO}$	7,27	1,97954	0,03178
$n_{1O} \rightarrow \sigma^*_{CH}$	1,61	1,98375	0,06948
$n_{1O} \rightarrow \sigma^*_{CN}$	2,19	1,98375	0,05830
$n_{2O} \rightarrow \sigma^*_{CH}$	32,04	1,88553	0,06948
$n_{2O} \rightarrow \sigma^*_{CN}$	33,49	1,88553	0,05830
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	6,02	1,96504	0,01593
$n_N \rightarrow \sigma^*_{CH}$	11,38	1,96504	0,06948

Os números 1 e 2 subscritos em n_{1O} e n_{2O} referem-se aos dois pares de elétrons isolados do átomo de oxigênio. Os subscritos 1 e 2 em π^*_{CO} referem-se a orbitais antiligantes diferentes.

Tabela 27: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida no estado de transição B, calculados com HF/MCG+/ECP.

Interação	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)	Ocupação do Orbital doador	Ocupação do Orbital receptor
$\pi_{CO} \rightarrow \sigma_{NH(5)}^*$	1,82	1,99330	0,00409
$\pi_{CO} \rightarrow \sigma_{NH(6)}^*$	1,82	1,99330	0,00409
$\sigma_{CH} \rightarrow \sigma_{CN}^*$	1,80	1,99266	0,05777
$\sigma_{NH(5)} \rightarrow \pi_{CO}^*$	2,17	1,97994	0,01620
$\sigma_{NH(5)} \rightarrow \pi_{2CO}^*$	7,18	1,97994	0,03126
$\sigma_{NH(6)} \rightarrow \pi_{CO}^*$	2,17	1,97994	0,01620
$\sigma_{NH(6)} \rightarrow \pi_{2CO}^*$	7,18	1,97994	0,03126
$n_{1O} \rightarrow \sigma_{CH}^*$	1,61	1,98391	0,06860
$n_{1O} \rightarrow \sigma_{CN}^*$	2,16	1,98391	0,05777
$n_{2O} \rightarrow \sigma_{CH}^*$	31,55	1,88684	0,06860
$n_{2O} \rightarrow \sigma_{CN}^*$	33,29	1,88684	0,05777
$n_N \rightarrow \pi_{CO}^*$	6,31	1,96448	0,01620
$n_N \rightarrow \sigma_{CH}^*$	11,56	1,96448	0,06860

Os números 1 e 2 subscritos em n_{1O} e n_{2O} referem-se aos dois pares de elétrons isolados do átomo de oxigênio. Os subscritos 1 e 2 em π_{CO}^* referem-se a orbitais antiligantes diferentes.

Tabela 28: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida no estado de transição B, calculados com B3LYP/MCG/ECP.

Interação	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)	Ocupação do Orbital doador	Ocupação do Orbital receptor
$\pi_{CO} \rightarrow \sigma_{NH(5)}^*$	1,71	1,99345	0,00414
$\pi_{CO} \rightarrow \sigma_{NH(6)}^*$	1,71	1,99345	0,00414
$\sigma_{CH} \rightarrow \sigma_{CN}^*$	2,22	1,99212	0,05673
$\sigma_{NH(5)} \rightarrow \pi_{CO}^*$	2,35	1,97867	0,01542
$\sigma_{NH(5)} \rightarrow \pi_{2CO}^*$	7,27	1,97867	0,03265
$\sigma_{NH(6)} \rightarrow \pi_{CO}^*$	2,35	1,97867	0,01542
$\sigma_{NH(6)} \rightarrow \pi_{2CO}^*$	7,27	1,97867	0,03265
$n_{1O} \rightarrow \sigma_{CH}^*$	1,60	1,98423	0,06668
$n_{1O} \rightarrow \sigma_{CN}^*$	2,07	1,98423	0,05673
$n_{2O} \rightarrow \sigma_{CH}^*$	29,74	1,89061	0,06668
$n_{2O} \rightarrow \sigma_{CN}^*$	31,51	1,89061	0,05673
$n_N \rightarrow \pi_{CO}^*$	5,34	1,96669	0,01542
$n_N \rightarrow \sigma_{CH}^*$	10,78	1,96669	0,06668

Os números 1 e 2 subscritos em n_{1O} e n_{2O} referem-se aos dois pares de elétrons isolados do átomo de oxigênio. Os subscritos 1 e 2 em π_{CO}^* referem-se a orbitais antiligantes diferentes.

Tabela 29: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida no estado de transição B, calculados com B3LYP/MCG+/ECP.

Interação	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)	Ocupação do Orbital doador	Ocupação do Orbital receptor
$\pi_{\text{CO}} \rightarrow \sigma_{\text{NH}(5)}^*$	1,75	1,99336	0,00418
$\pi_{\text{CO}} \rightarrow \sigma_{\text{NH}(6)}^*$	1,75	1,99336	0,00418
$\sigma_{\text{CH}} \rightarrow \sigma_{\text{CN}}^*$	2,13	1,99229	0,05634
$\sigma_{\text{NH}(5)} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$	2,25	1,97924	0,01564
$\sigma_{\text{NH}(5)} \rightarrow \pi_{2\text{CO}}^*$	7,14	1,97924	0,03190
$\sigma_{\text{NH}(6)} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$	2,25	1,97924	0,01564
$\sigma_{\text{NH}(6)} \rightarrow \pi_{2\text{CO}}^*$	7,14	1,97924	0,03190
$n_{1\text{O}} \rightarrow \sigma_{\text{CH}}^*$	1,60	1,98439	0,06579
$n_{1\text{O}} \rightarrow \sigma_{\text{CN}}^*$	2,03	1,98439	0,05634
$n_{2\text{O}} \rightarrow \sigma_{\text{CH}}^*$	29,32	1,89167	0,06579
$n_{2\text{O}} \rightarrow \sigma_{\text{CN}}^*$	31,41	1,89167	0,05634
$n_{\text{N}} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$	5,64	1,96621	0,01564
$n_{\text{N}} \rightarrow \sigma_{\text{CH}}^*$	10,92	1,96621	0,06579

Os números 1 e 2 subscritos em $n_{1\text{O}}$ e $n_{2\text{O}}$ referem-se aos dois pares de elétrons isolados do átomo de oxigênio. Os subscritos 1 e 2 em π_{CO}^* referem-se a orbitais antiligantes diferentes.

Tabela 30: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida no estado de transição B, calculados com B3PW91/MCG/ECP.

Interação	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)	Ocupação do Orbital doador	Ocupação do Orbital receptor
$\pi_{\text{CO}} \rightarrow \sigma_{\text{NH}(5)}^*$	1,75	1,99332	0,00419
$\pi_{\text{CO}} \rightarrow \sigma_{\text{NH}(6)}^*$	1,75	1,99332	0,00419
$\sigma_{\text{CH}} \rightarrow \sigma_{\text{CN}}^*$	2,15	1,99222	0,05616
$\sigma_{\text{NH}(5)} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$	2,41	1,97813	0,01571
$\sigma_{\text{NH}(5)} \rightarrow \pi_{2\text{CO}}^*$	7,50	1,97813	0,03356
$\sigma_{\text{NH}(6)} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$	2,41	1,97813	0,01571
$\sigma_{\text{NH}(6)} \rightarrow \pi_{2\text{CO}}^*$	7,50	1,97813	0,03356
$n_{1\text{O}} \rightarrow \sigma_{\text{CH}}^*$	1,59	1,98416	0,06758
$n_{1\text{O}} \rightarrow \sigma_{\text{CN}}^*$	2,10	1,98416	0,05616
$n_{2\text{O}} \rightarrow \sigma_{\text{CH}}^*$	30,11	1,89042	0,06758
$n_{2\text{O}} \rightarrow \sigma_{\text{CN}}^*$	31,42	1,89042	0,05616
$n_{\text{N}} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$	5,44	1,96596	0,01571
$n_{\text{N}} \rightarrow \sigma_{\text{CH}}^*$	11,09	1,96596	0,06758

Os números 1 e 2 subscritos em $n_{1\text{O}}$ e $n_{2\text{O}}$ referem-se aos dois pares de elétrons isolados do átomo de oxigênio. Os subscritos 1 e 2 em π_{CO}^* referem-se a orbitais antiligantes diferentes.

Tabela 31: Valores mais relevantes de $\Delta E^{(2)}$ e ocupação de orbitais, encontrados para formamida no estado de transição B, calculados com B3PW91/MCG+/ECP.

Interação	$\Delta E^{(2)}$ (kcal/mol)	Ocupação do Orbital doador	Ocupação do Orbital receptor
$\pi_{\text{CO}} \rightarrow \sigma_{\text{NH}(5)}^*$	1,78	1,99325	0,00422
$\pi_{\text{CO}} \rightarrow \sigma_{\text{NH}(6)}^*$	1,78	1,99325	0,00422
$\sigma_{\text{CH}} \rightarrow \sigma_{\text{CN}}^*$	2,08	1,99236	0,05585
$\sigma_{\text{NH}(5)} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$	2,33	1,97862	0,01589
$\sigma_{\text{NH}(5)} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$	7,38	1,97862	0,03291
$\sigma_{\text{NH}(6)} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$	2,33	1,97862	0,01589
$\sigma_{\text{NH}(6)} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$	7,38	1,97862	0,03291
$n_{\text{IO}} \rightarrow \sigma_{\text{CH}}^*$	1,60	1,98430	0,06678
$n_{\text{IO}} \rightarrow \sigma_{\text{CN}}^*$	2,07	1,98430	0,05585
$n_{\text{2O}} \rightarrow \sigma_{\text{CH}}^*$	29,75	1,89134	0,06678
$n_{\text{2O}} \rightarrow \sigma_{\text{CN}}^*$	31,33	1,89134	0,05585
$n_{\text{N}} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$	5,68	1,96561	0,01589
$n_{\text{N}} \rightarrow \sigma_{\text{CH}}^*$	11,19	1,96561	0,06678

Os números 1 e 2 subscritos em n_{IO} e n_{2O} referem-se aos dois pares de elétrons isolados do átomo de oxigênio. Os subscritos 1 e 2 em π_{CO}^* referem-se a orbitais antiligantes diferentes.

Outro aspecto que deve ser analisado nos cálculos NBO realizados é o grau de ocupação dos orbitais que participam das interações descritas (tabelas 14-31). Os resultados demonstram que os orbitais antiligantes não estão desocupados e que os pares de elétrons isolados possuem uma ocupação menor do que dois (valor esperado se estes não estivessem realizando nenhum tipo de interação). Assim, na análise NBO a ocupação dos orbitais antiligantes deve-se à interação de segunda ordem com os pares de elétrons isolados, interação essa que é favorável pois ambos apresentam energias próximas e alto recobrimento. Isto contribui para a estabilização do orbital molecular resultante. No caso da formamida planar a maior energia de interação ((1) $n_{\text{N}} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$) corresponde ao maior grau de desocupação do orbital doador e ao maior grau de ocupação do orbital receptor.

3.1.5 – Análise NRT (Natural Resonance Theory).

A análise através da teoria de ressonância natural (NRT), a qual atribui pesos para todas as configurações de ressonância, realizada no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP, revela a existência de estruturas de ressonância que contribuem de maneira apreciável para a formamida planar. Estas formas canônicas são provenientes das três principais interações obtidas nas análises NBO, discutidas anteriormente. A estrutura de ressonância de maior peso na formamida é aquela com a dupla ligação na carbonila. A análise NRT revela que a segunda estrutura de ressonância da formamida é uma forma dipolar na qual a concentração da carga negativa recai sobre o átomo de oxigênio. Na tabela 32 são apresentadas estas estruturas com suas contribuições, além das ordens de ligação para a formamida planar.

Tabela 32: Estruturas de ressonância para a formamida planar e ordens de ligação obtidas pelo cálculo NRT no nível B3LYP/MCG/ECP.

Estruturas de ressonância	Peso (%)	Interação ^(a)
61,98
30,29	$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$
2,52	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$
2,35	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$		
Ordens de ligação				
C-N	C=O	C-H	N-H(5)	N-H(6)
1,313	1,734	0,953	0,992	0,993

(a) interação que mais contribui para essa estrutura de ressonância.

Glendening e Hrabal [105] obtiveram resultados semelhantes ao estudar a molécula de formamida através da teoria de ressonância natural (NRT) a nível RHF, B3LYP e MP2 com o conjunto de funções de base 6-31+G*, ou seja, as três estruturas

de ressonância que mais contribuíram para a estabilização da formamida planar correspondem às interações $n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$, $n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$ e $n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$, sendo que as duas últimas apresentaram pesos quase idênticos. É curioso se observar que nesse trabalho e no de Glendening e Hrabal não foram encontradas duas estruturas de ressonância dipolares, propostas por Harcourt e Flegg [133] (figura 9(a)) e Wiberg e cols [115,116,118,120] (figura 9(b)), que mais contribuíram para a ressonância da formamida. Isso pode ser atribuído ao uso de funções de onda restritas. Porém um teste utilizando um método irrestrito (UB3LYP) foi realizado e essas estruturas não foram detectadas.

Figura 9: Estruturas de ressonância da formamida propostas por (a) Harcourt e Flegg e (b) Wiberg e cols.

Cálculos utilizando a teoria de ressonância natural também foram realizados para os dois estados de transição da rotação do grupo amida com o método B3LYP e o conjunto de funções de base MCG/ECP. Uma comparação entre os resultados desta análise (tabelas 33 e 34) com os obtidos para a formamida planar (tabela 32) permite observar a existência de ressonância na molécula de formamida, uma vez que na estrutura planar houve uma grande contribuição (peso = 30,29%) da estrutura de ressonância originada da interação $n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$, enquanto que nos estados de transição, esta estrutura de ressonância contribui muito pouco para a estrutura principal (3,90% e 3,82% para os estados de transição A e B, respectivamente). Uma outra confirmação pode ser conseguida pela análise das ordens de ligação CO e CN (tabelas 32-34). Para os estados de transição, as ordens de ligação C-N e C=O são aproximadamente 1,000 e 2,000, respectivamente. Para a estrutura planar, observa-se a diminuição da ordem de ligação C=O (1,734) e o aumento da ordem de ligação C-N (1,313), devido às transferências de elétrons na formamida indicadas pela análise NBO. Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Glendening e Hrabal.[105]

Tabela 33: Estruturas de ressonância para a formamida no estado de transição A e ordens de ligação obtidas pelo cálculo NRT no nível B3LYP/MCG/ECP.

Estruturas de ressonância	Peso (%)	Interação ^(a)
88,82
3,90	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$
3,32	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$
1,36	$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$		
Ordens de ligação				
C-N	C=O	C-H	N-H(5)	N-H(6)
1,000	2,036	0,964	0,988	0,988

(a) interação que mais contribui para essa estrutura de ressonância.

Tabela 34: Estruturas de ressonância para a formamida no estado de transição B e ordens de ligação obtidas pelo cálculo NRT no nível B3LYP/MCG/ECP.

Estruturas de ressonância	Peso (%)	Interação ^(a)		
	87,89			
	3,82	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$		
	3,55	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$		
	1,23	$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$		
Ordens de ligação				
C-N	C=O	C-H	N-H(5)	N-H(6)
1,008	2,033	0,957	0,986	0,986

(a) interação que mais contribui para essa estrutura de ressonância.

3.1.6 – Espectro de ressonância magnética nuclear (RMN).

Mudanças na estrutura eletrônica da formamida provocadas por efeitos intramoleculares ou intermoleculares devem afetar os deslocamentos químicos dos átomos da formamida nos espectros de ressonância magnética nuclear. Sendo assim, os deslocamentos químicos podem atuar como indicadores da diminuição do efeito de ressonância da formamida quando da rotação do grupo amida e também como evidências das interações intermoleculares entre formamida e água, as quais serão discutidas posteriormente.

Inicialmente, estes cálculos foram realizados a nível B3LYP e B3PW91 com o conjunto de funções de base MCG/ECP. Entretanto os resultados obtidos apresentaram elevados erros percentuais quando comparados com dados experimentais. Na tabela 35 são apresentados os resultados de deslocamentos químicos para os átomos da formamida planar e, na tabela 36, encontram-se os erros percentuais para os átomos de

hidrogênio. Testes foram realizados para se verificar a influência dos métodos DFT e dos conjuntos de funções de base MCG/ECP nos elevados erros encontrados nestes cálculos. A análise destes dados demonstra que a utilização das bases 6-311G++(d,p) incrementa consideravelmente a qualidade dos cálculos de deslocamentos químicos no espectro de RMN. Porém, à exceção da boa qualidade dos valores obtidos para o hidrogênio que está ligado ao átomo de carbono (figura 3(a)), os deslocamentos químicos dos hidrogênios do grupo amida obtidos com o uso das bases 6-311G++(d,p) ainda apresentaram grandes erros percentuais. A utilização do método MPW1PW91 com o conjunto de funções de base 6-311++G(d,p), a qual se verificou produzir resultados de deslocamentos químicos ^{13}C -RMN bastante próximos dos experimentais,[90] não contribui para o aumento da qualidade dos cálculos de deslocamentos químicos para a formamida.

Tabela 35: Deslocamentos químicos GIAO (ppm) para formamida planar.

Átomos	Valor exp.	^(a) B3LYP/ MCG/ECP	^(b) B3PW91/ MCG/ECP	^(c) B3LYP/ 6-311G++(d,p)	^(d) B3PW91/ 6-311G++(d,p)	^(e) MPW1PW91/ 6-311G++(d,p)
O(1)	-	391,94	395,5	416,04	411,27	228,22
C(2)	-	110,51	111,63	162,05	160,96	163,57
H(3)	8,21	6,55	6,45	8,37	8,30	8,43
N(4)	-	112,71	112,95	114,19	112,52	112,98
H(5)	7,48	2,85	2,83	4,47	4,46	4,66
H(6)	7,21	3,65	3,57	4,60	4,54	4,75

(a) Padrões: Para átomos e carbono, TMS (-34,00 ppm).
Para átomos de nitrogênio, NH₃ (23,83 ppm).
Para átomos de oxigênio, H₂O (34,67 ppm).
Para átomos de hidrogênio, TMS (29,85 ppm).

(b) Padrões: Para átomos e carbono, TMS (-32,11 ppm).
Para átomos de nitrogênio, NH₃ (26,29 ppm).
Para átomos de oxigênio, H₂O (39,02 ppm).
Para átomos de hidrogênio, TMS (29,64 ppm).

(c) Padrões: Para átomos e carbono, TMS (184,01 ppm).
Para átomos de nitrogênio, NH₃ (259,38 ppm).
Para átomos de oxigênio, H₂O (322,16 ppm).
Para átomos de hidrogênio, TMS (31,97 ppm).

(d) Padrões: Para átomos e carbono, TMS (187,17 ppm).
Para átomos de nitrogênio, NH₃ (260,81 ppm).
Para átomos de oxigênio, H₂O (324,04 ppm).
Para átomos de hidrogênio, TMS (31,86 ppm).

(e) Padrões: Para átomos e carbono, TMS (188,41 ppm).
Para átomos de nitrogênio, NH₃ (260,35 ppm).
Para átomos de oxigênio, H₂O (322,48 ppm).
Para átomos de hidrogênio, TMS (31,88 ppm).

Tabela 36: Erros percentuais (%) dos deslocamentos químicos dos átomos de hidrogênio para formamida planar.

Átomos	B3LYP/ MCG/ECP	B3PW91/ MCG/ECP	B3LYP/ 6-311G++(d,p)	B3PW91/ 6-311G++(d,p)	MPW1PW91/ 6-311G++(d,p)
H(3)	20,22	21,44	1,95	1,10	2,68
H(5)	61,90	62,16	40,24	40,37	37,70
H(6)	49,37	50,48	36,20	37,03	34,12

Os métodos CSGT (continuous set of gauge-transformations) e IGAIM (individual gauges for atoms in molecules) foram testados nos cálculos de deslocamentos químicos em espectro de RMN, e os resultados obtidos foram análogos aos obtidos pelo método GIAO.

Os cálculos de RMN serão utilizados apenas como indicadores de modificações na estrutura eletrônica da formamida, ou seja, apenas como recurso de análise qualitativa. Sendo assim, os erros percentuais encontrados não serão determinantes neste tipo de análise.

Deslocamentos químicos para os estados de transição A e B da rotação do grupo amida nos níveis B3LYP e B3PW91 foram efetuados com o conjunto de funções de base MCG/ECP. Os resultados estão apresentados na tabela 37, abaixo.

Tabela 37: Valores dos deslocamentos químicos (ppm), para os estados de transição A e B a nível B3LYP/base (0).

Átomos	Estado de transição A		Estado de transição B	
	B3LYP/ MCG/ECP ^(a)	B3PW91/ MCG/ECP ^(b)	B3LYP/ MCG/ECP ^(a)	B3PW91/ MCG/ECP ^(b)
O(1)	583,12	583,72	604,99	605,9
C(2)	134,87	136,06	129,14	130,25
H(3)	7,18	6,96	7,71	7,48
N(4)	72,46	73,46	81,44	82,62
H(5)	0,96	0,69	0,71	0,43
H(6)	0,96	0,69	0,71	0,43

(a) e (b): como indicado na nota da tabela 35.

Uma comparação entre os deslocamentos químicos da formamida planar (tabela 35) com dos estados de transição A e B (tabela 37) permite verificar que a diminuição do efeito de ressonância nos estados de transição provoca a desblindagem dos átomos de carbono, oxigênio e do hidrogênio ligado ao carbono e, conseqüentemente, seus deslocamentos químicos para campos mais baixos. Por outro lado, nos estados de transição, há um aumento da blindagem nos átomos de nitrogênio e nos hidrogênios ligados a este, levando a deslocamentos químicos para campos mais altos. Estas observações podem ser explicadas com base nas análises dos orbitais naturais de ligação (NBO), discutidas no item anterior (3.1.4). Segundo esta, nos estados de transição há uma diminuição na energia de interação $n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$ superior a 40 kcal/mol, o que causa a desblindagem dos núcleos da região da molécula que tem o grupo carbonila. Concomitantemente, nos estados de transição, ocorre um aumento de aproximadamente 10 kcal/mol na energia de interação $n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$, o que promove a blindagem dos núcleos da região da molécula que tem o grupo amida. Desta maneira, as transferências eletrônicas existentes na formamida planar sofrem variações quando comparadas às encontradas nos estados de transição da rotação do grupo amida e modificam o perfil da densidade eletrônica. Então, nas regiões de maior densidade eletrônica, a blindagem do núcleo atômico é maior e os deslocamentos químicos ocorreram para campos mais altos.

3.2 – Escolha do método e do conjunto de funções de base para os estudos em água.

Os resultados obtidos para as moléculas isoladas (formamida e estados de transição da rotação do grupo amida) permitiram que se concluísse não haver diferenças significativas entre os conjuntos de funções de base MCG/ECP e MCG+/ECP e entre os métodos computacionais utilizados, à exceção do método Hartree-Fock (HF).

Para as moléculas de formamida monosolvatadas foram utilizados os métodos computacionais HF, B3LYP, B3PW91 e MP2 com o conjunto de funções de base MCG/ECP. Apesar de serem menores, estas bases apresentaram bons resultados e tornam-se viáveis nas etapas do trabalho que necessitam de quantidade apreciável de recursos computacionais. Como poderá ser notado os resultados obtidos entre os quatro métodos computacionais são qualitativamente muito semelhantes.

Baseando-se na similaridade entre os dados obtidos pelos métodos computacionais empregados nos estudos das moléculas isoladas e monosolvatadas, decidiu-se utilizar apenas os métodos B3LYP e MP2 com o conjunto de funções de base MCG/ECP nos cálculos com duas moléculas de água. Para as estruturas trisolvatadas os cálculos foram realizados com B3LYP/MCG/ECP.

3.3 – Interação da formamida com água.

A interação da formamida com água foi estudada por métodos experimentais e computacionais. As interações soluto-solvente em misturas amida-água foram determinadas por volumes de excesso e grandezas ligadas a viscosidade.[134] Pode-se concluir que as interações amida-água são muito intensas e específicas com formação de uma grande variedade de agregados.[134]

Os complexos de formamida com uma molécula de água foram estudados na presença e na ausência de um campo de reação com constante dielétrica da água.[135] Em ambos os casos obtiveram-se três supermoléculas diferentes. A presença de solventes altera profundamente as estruturas e as energias relativas das supermoléculas encontradas, em particular a posição das moléculas de água. A superfície de energia potencial da interação água-formamida é muito rasa e os efeitos cooperativos, ou não aditivos, são importantes para essa interação.[135] As alterações na geometria e

espectro vibracional da formamida isolada e complexada com uma água, na ausência e na presença de um dielétrico contínuo foram estudadas por Adamo e cols.[136] Pelas variações nos comprimentos de ligação os autores concluíram que a supermolécula favorece a estrutura de ressonância dipolar. Observam-se também deslocamentos em alguns dos modos normais de estiramento,[136] e variações acentuadas nos espectros vibracionais da formamida em matrizes de gases nobres a baixa temperatura.[137]

Chen e Gordon estudaram a solvatação da formamida com até cinco moléculas de água utilizando o método SCF para todas as moléculas e o método “effective fragment potential” (EFP) para as moléculas de água.[138] As geometrias, barreiras de rotação e frequências vibracionais foram calculadas e não foram detectadas grandes alterações estruturais com a solvatação. A barreira de rotação aumenta com a adição sucessiva de moléculas de água e aparentemente não varia a partir de quatro a cinco águas.[138] Uma variação da barreira de rotação da formamida foi observada experimentalmente da fase gasosa para uma matriz de poliestireno e para solução aquosa.[139-141] Em um estudo da barreira de rotação da creatinina (experimental por RMN) e computacionalmente, Craw e cols. empregaram algumas correções que permitiram que essa barreira fosse reproduzida com precisão.[142]

Nesta etapa do trabalho, foram estudadas as alterações provocadas pela hidratação nas geometrias de equilíbrio (distâncias e ângulos de ligação), assim como variações nas cargas atômicas e nos deslocamentos químicos do espectro de RMN. Uma análise NBO (Natural Bond Orbitals) nas supermoléculas permitiu se estudar as energias das interações entre os orbitais doadores e receptores de elétrons e a ocupação destes orbitais. Com o uso do método proposto por Xantheas,[85,86] obtiveram-se ainda as energias de relaxação (E_R) das moléculas nas supermoléculas, energias de interação (BE_n) e de interação ($\Delta^n E$) de n-corpos e o erro de superposição de base (BSSE). Realizaram-se também cálculos NRT (Natural Resonance Theory) para obtenção das estruturas de ressonância para as moléculas de formamida isoladas e supermoléculas.

As posições de solvatação foram baseadas nas geometrias obtidas por Contador e cols. em seu estudo do efeito do solvente na superfície de energia potencial do complexo 1:1 água-formamida a nível HF e MP2 com o conjunto de bases 6-31G(d) e 6-31G(d,p). A figura 10 foi reproduzida deste trabalho.[135]

Figura 10: Sítios de hidratação da formamida determinado por Contador e cols. (reproduzido da referência 135).

Neste trabalho foram analisadas vinte estruturas compreendendo desde a molécula isolada até as supermoléculas com três moléculas de água. Para o estado de transição B foram encontrados apenas dois sítios de solvatação, como pode ser visto pela observação da estrutura (XVIII) na figura 11. Isto pode ser atribuído ao fato que no estado de transição B os hidrogênios do grupo amida estão em posição trans com relação ao átomo de oxigênio do grupo carbonila, o que não permite a interação concomitante da água com estes dois sítios de solvatação (hidrogênio amídico e carbonila). Todas estas estruturas estão apresentadas na figura 11.

Figura 11: Estruturas analisadas na interação da formamida com água.

(I) a (VII) e (XIX): Formamida no estado mais estável (forma planar).

(VIII) a (XIV) e (XX): Formamida no estado de transição A.

(XV) a (XVIII): Formamida no estado de transição B.

(XII)

(XIII)

(XIV)

(XV)

(XVI)

(XVII)

(XVIII)

(XIX)

(XX)

Figura 11: Continuação.

3.3.1– Geometrias.

A tabela 38 permite se analisar as variações nos comprimentos de ligação da formamida planar devido a solvatação com até três moléculas de água. Qualitativamente, os resultados obtidos pelos diferentes métodos computacionais são bastante próximos. Sendo assim, o nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP servirá como caso de estudo nas discussões seguintes.

Tabela 38: Comprimentos de ligação (Å) da formamida (forma planar) isolada e solvatada em diferentes posições.

Nível do cálculo	Espécie *	C(2)-O(1)	C(2)-H(3)	C(2)-N(4)	N(4)-H(5)	N(4)-H(6)
HF/MCG/ECP	(I)	1,191	1,097	1,352	0,995	0,992
	(II)	1,200	1,095	1,343	0,999	0,992
	(III)	1,195	1,097	1,347	0,995	0,996
	(IV)	1,198	1,094	1,346	0,995	0,992
B3LYP/MCG/ECP	(I)	1,215	1,111	1,366	1,011	1,008
	(II)	1,228	1,107	1,353	1,020	1,008
	(III)	1,219	1,111	1,359	1,011	1,015
	(IV)	1,224	1,106	1,357	1,011	1,008
	(V)	1,232	1,107	1,348	1,018	1,015
	(VI)	1,236	1,104	1,346	1,021	1,008
	(VII)	1,228	1,107	1,351	1,011	1,016
	(XIX)	1,241	1,104	1,340	1,019	1,016
B3PW91/MCG/ECP	(I)	1,213	1,112	1,361	1,010	1,007
	(II)	1,226	1,108	1,348	1,020	1,007
	(III)	1,217	1,113	1,355	1,010	1,015
	(IV)	1,221	1,107	1,353	1,010	1,007
MP2/MCG/ECP	(I)	1,223	1,112	1,362	1,007	1,004
	(II)	1,234	1,109	1,351	1,015	1,004
	(III)	1,226	1,112	1,357	1,007	1,010
	(IV)	1,230	1,108	1,354	1,007	1,004
	(V)	1,238	1,108	1,346	1,014	1,010
	(VI)	1,241	1,106	1,344	1,016	1,005
	(VII)	1,234	1,109	1,348	1,007	1,011

* vide figura 11.

O comprimento da ligação C(2)-O(1) nas estruturas planares solvatadas (tabela 38, figura 11 (II)-(VII) e (XIX)) aumentou com a adição sucessiva de moléculas de água, sobretudo em (VI) e (XIX), nas quais o oxigênio do grupo carbonila está solvatado simultaneamente por duas moléculas de água. Por outro lado, os

comprimentos de ligação C(2)-N(4) diminuem. As estruturas (II), (V) e (VI) e (XIX) sofrem aumento no comprimento da ligação N(4)-H(5), devido à formação de uma ligação de hidrogênio envolvendo este hidrogênio e o oxigênio da água. O mesmo pode ser observado para a ligação N(4)-H(6) em (III), (V) e (VII) e (XIX). O comprimento de ligação C(2)-H(3) sofre uma pequena diminuição, exceto na estrutura (III), na qual não há moléculas de água solvatando o oxigênio do grupo carbonila. Para este comprimento de ligação, as maiores variações também são observadas nas estruturas (VI) e (XIX) que apresentam dupla solvatação no oxigênio da carbonila.

Tabela 39: Comprimentos de ligação (Å) das estruturas da formamida isolada e solvatada no estado de transição da rotação do grupo amida mais estável (ET-A).

Nível do cálculo	Espécie *	C(2)-O(1)	C(2)-H(3)	C(2)-N(4)	N(4)-H(5)	N(4)-H(6)
HF/MCG/ECP	(VIII)	1,181	1,093	1,432	1,005	1,005
	(IX)	1,186	1,093	1,424	1,007	1,007
	(X)	1,185	1,092	1,428	1,006	1,005
	(XI)	1,179	1,093	1,437	1,007	1,007
	(XII)	1,203	1,107	1,450	1,022	1,022
B3LYP/MCG/ECP	(IX)	1,211	1,106	1,437	1,025	1,022
	(X)	1,211	1,104	1,442	1,021	1,021
	(XI)	1,201	1,105	1,463	1,023	1,023
	(XII)	1,217	1,103	1,431	1,025	1,022
	(XIII)	1,209	1,104	1,449	1,026	1,022
	(XIV)	1,207	1,103	1,454	1,022	1,022
	(XX)	1,214	1,103	1,442	1,028	1,022
B3PW91/MCG/ECP	(VIII)	1,202	1,108	1,443	1,021	1,022
	(IX)	1,209	1,107	1,430	1,024	1,020
	(X)	1,208	1,106	1,435	1,020	1,020
	(XI)	1,199	1,106	1,455	1,022	1,021
MP2/MCG/ECP	(VIII)	1,214	1,108	1,446	1,019	1,019
	(IX)	1,220	1,106	1,433	1,020	1,017
	(X)	1,219	1,105	1,438	1,017	1,017
	(XI)	1,212	1,106	1,457	1,019	1,019
	(XII)	1,217	1,103	1,431	1,025	1,022
	(XIII)	1,218	1,105	1,445	1,021	1,018
	(XIV)	1,216	1,104	1,448	1,017	1,017

* vide figura 11.

Para o estado de transição A (tabela 39, figura 11 (VIII)-(XIV) e (XX)) as variações no comprimento de ligação N(4)-H(5) são bastante pequenas, sendo que os aumentos mais expressivos ocorrem em (IX), (XII), (XIII) e (XX) que em comum apresentam uma molécula de água entre os hidrogênios do grupo amida e o oxigênio da carbonila. O comprimento de ligação N(4)-H(6) praticamente não sofre alterações com a solvatação. Em (XI), pode-se notar uma pequena diminuição no comprimento da ligação C(2)-O(1) pois esta é a única estrutura no estado de transição A que não está solvatada no oxigênio da carbonila. Nas demais estruturas, sobretudo em (XII) e (XX) que apresentam duas moléculas de água no oxigênio da carbonila, nota-se um aumento no comprimento de ligação C(2)-O(1) e diminuição no comprimento C(2)-N(4). A solvatação no par de elétrons isolado do nitrogênio causa um aumento no comprimento da ligação C(2)-N(4), como pode ser visto em (XI) e (XIV). Este tipo de solvatação também ocorre em (XIII), porém o aumento no comprimento da ligação C(2)-N(4) é “anulado” pela diminuição que a solvatação no oxigênio da carbonila promove no comprimento desta ligação. Em todas as estruturas há pequena diminuição no comprimento de ligação C(2)-H(3).

Tabela 40: Comprimentos de ligação (Å) das estruturas da formamida isolada e solvatada no estado de transição da rotação do grupo amida menos estável (ET-B).

Nível do cálculo	Espécie *	C(2)O(1)	C(2)H(3)	C(2)N(4)	N(4)H(5)	N(4)H(6)
HF/MCG/ECP	(XV)	1,176	1,101	1,428	1,005	1,005
	(XVI)	1,181	1,098	1,424	1,005	1,005
	(XVII)	1,176	1,098	1,431	1,006	1,006
B3LYP/MCG/ECP	(XV)	1,199	1,116	1,444	1,022	1,022
	(XVI)	1,205	1,112	1,436	1,022	1,021
	(XVII)	1,198	1,112	1,449	1,022	1,022
	(XVIII)	1,204	1,109	1,444	1,022	1,022
B3PW91/MCG/ECP	(XV)	1,197	1,117	1,438	1,021	1,021
	(XVI)	1,203	1,113	1,430	1,020	1,020
	(XVII)	1,196	1,114	1,442	1,020	1,020
MP2/MCG/ECP	(XV)	1,209	1,116	1,441	1,019	1,019
	(XVI)	1,215	1,113	1,431	1,017	1,017
	(XVII)	1,209	1,113	1,443	1,017	1,017
	(XVIII)	1,214	1,111	1,439	1,017	1,017

* vide figura 11.

Para o estado de transição B (tabela 40, figura 11 (XV)-(XVIII)) praticamente não há variações nos comprimentos de ligação N(4)-H(5) e N(4)-H(6) visto que nestas estruturas não ocorre solvatação nos hidrogênios do grupo amida. A solvatação no oxigênio da carbonila em (XVI) causa uma diminuição no comprimento de ligação C(2)-N(4), enquanto que a solvatação no par de elétrons isolado do nitrogênio em (XVII) causa um aumento no comprimento desta ligação. Em (XVIII) a estrutura que encontra-se solvatada nas mesmas posições que (XVI) e (XVII), estas variações no comprimento de ligação C(2)-N(4) se “anulam” e o comprimento desta ligação apresenta valor idêntico ao da molécula de formamida isolada no estado de transição B. Em (XVI) e (XVIII) a solvatação no oxigênio da carbonila promove um aumento no comprimento da ligação C(2)-O(1). A solvatação no oxigênio da carbonila ou no par de elétrons isolados do nitrogênio ou em ambos, causa diminuição no comprimento da ligação C(2)-H(3).

As tabelas 41 e 42 apresentam distâncias e ângulos entre os átomos diretamente envolvidos nas ligações de hidrogênio intermoleculares entre formamida e água. Os sítios de solvatação ocupados pelas moléculas de água foram designados na figura 12 pelas letras *X*, *Y*, *Z* e *W*, onde:

X = água entre os grupos amida e carbonila.

Y = água interagindo com o hidrogênio (H(6)) da formamida na forma planar.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

W = água interagindo com o par de elétrons isolado do nitrogênio (N(4)) nos estados de transição A e B.

Figura 12: Ligações de hidrogênio observadas nas estruturas solvatadas da formamida planar (a) e de seus dois estados de transição da rotação do grupo amida, ET-A (b) e ET-B (c).

As ligações de hidrogênio foram analisadas separadamente nas estruturas planares (tabelas 41-44) e nos estados de transição A (tabelas 45-48) e B (tabelas 49 e 50). Como pode ser visto na figura 12, para a forma planar da formamida e para o estado de transição A foram caracterizadas até quatro ligações de hidrogênio, indicadas pelas letras α , β , γ e ε e α , β , γ e φ , respectivamente, enquanto que no estado de transição B as letras β e φ representam as duas ligações de hidrogênio observadas, onde:

α : Hidrogênio da água em *X* interagindo com o oxigênio da carbonila (O(1)).

β : Hidrogênio da água em *Z* interagindo com o oxigênio da carbonila (O(1)).

γ : Hidrogênio do grupo amida (H(5)) interagindo com o oxigênio da água em *X*.

ε : Hidrogênio do grupo amida (H(6)) interagindo com o oxigênio da água em *Y*.

φ : Hidrogênio da água em *W* interagindo com o par de elétrons isolado do nitrogênio (N(4)).

Tabela 41: Distâncias (Å) e ângulos (graus) das ligações de hidrogênio CO $\cdots$ H (α)^{*} na formamida planar solvatada.

Nível do cálculo	Estrutura ^{**}	O $\cdots$ H	CO $\cdots$ H
HF/MCG/ECP	(II)	2,063	110,4
B3LYP/MCG/ECP		1,905	107,0
B3PW91/MCG/ECP		1,882	106,7
MP2/MCG/ECP		1,889	106,0
B3LYP/MCG/ECP	(V)	1,864	107,2
MP2/MCG/ECP		1,844	106,0
B3LYP/MCG/ECP	(VI)	1,945	107,3
MP2/MCG/ECP		1,935	106,5
B3LYP/MCG/ECP	(XIX)	1,905	107,2

* vide figura 12.

** vide figura 11.

Tabela 42: Distâncias (Å) e ângulos (graus) das ligações de hidrogênio CO...H (β)^{*} na formamida planar solvatada.

Nível do cálculo	Estrutura ^{**}	O...H	CO...H
HF/MCG/ECP	(IV)	2,024	105,8
B3LYP/MCG/ECP		1,911	103,1
B3PW91/MCG/ECP		1,897	104,7
MP2/MCG/ECP		1,905	100,5
B3LYP/MCG/ECP	(VI)	1,921	102,7
MP2/MCG/ECP		1,907	100,9
B3LYP/MCG/ECP	(VII)	1,876	104,4
MP2/MCG/ECP		1,862	101,1
B3LYP/MCG/ECP	(XIX)	1,889	104,0

* vide figura 12.

** vide figura 11.

Tabela 43: Distâncias (Å) e ângulos (graus) das ligações de hidrogênio NH...O (γ)^{*} na formamida planar solvatada.

Nível do cálculo	Estrutura ^{**}	H...O	NH...O
HF/MCG/ECP	(II)	2,228	137,8
B3LYP/MCG/ECP		2,052	137,8
B3PW91/MCG/ECP		2,032	138,0
MP2/MCG/ECP		1,889	137,8
B3LYP/MCG/ECP	(V)	2,114	136,8
MP2/MCG/ECP		2,091	136,7
B3LYP/MCG/ECP	(VI)	2,021	139,3
MP2/MCG/ECP		2,006	139,5
B3LYP/MCG/ECP	(XIX)	2,083	138,0

* vide figura 12.

** vide figura 11.

Tabela 44: Distâncias (Å) e ângulos (graus) das ligações de hidrogênio NH...O (ϵ)^{*} na formamida planar solvatada.

Nível do cálculo	Estrutura ^{**}	H...O	NH...O
HF/MCG/ECP	(III)	2,145	174,1
B3LYP/MCG/ECP		2,011	175,5
B3PW91/MCG/ECP		2,014	176,7
MP2/MCG/ECP		2,013	174,8
B3LYP/MCG/ECP	(V)	2,001	174,2
MP2/MCG/ECP		2,001	172,2
B3LYP/MCG/ECP	(VII)	1,982	172,0
MP2/MCG/ECP		1,984	170,4
B3LYP/MCG/ECP	(XIX)	1,982	170,5

* vide figura 12.

** vide figura 11.

Tabela 45: Distâncias (Å) e ângulos (graus) das ligações de hidrogênio CO...H (α)^{*} do estado de transição A solvatado.

Nível do cálculo	Estrutura ^{**}	O...H	CO...H
HF/MCG/ECP	(IX)	2,197	109,7
B3LYP/MCG/ECP		2,055	106,2
B3PW91/MCG/ECP		2,051	106,1
MP2/MCG/ECP		2,054	105,6
B3LYP/MCG/ECP	(XII)	2,087	106,8
MP2/MCG/ECP		2,107	105,6
B3LYP/MCG/ECP	(XIII)	2,119	105,8
MP2/MCG/ECP		1,120	105,1
B3LYP/MCG/ECP	(XX)	2,207	105,3

* vide figura 12.

** vide figura 11.

Tabela 46: Distâncias (Å) e ângulos (graus) das ligações de hidrogênio CO...H (β)^{*} do estado de transição A solvatado.

Nível do cálculo	Estrutura ^{**}	O...H	CO...H
HF/MCG/ECP	(X)	2,129	106,8
B3LYP/MCG/ECP		2,006	104,2
B3PW91/MCG/ECP		2,000	105,8
MP2/MCG/ECP		2,007	101,5
B3LYP/MCG/ECP	(XII)	2,014	103,8
MP2/MCG/ECP		2,020	101,4
B3LYP/MCG/ECP	(XIV)	2,045	103,7
MP2/MCG/ECP		2,048	101,1
B3LYP/MCG/ECP	(XX)	2,039	104,3

* vide figura 12.

** vide figura 11.

Tabela 47: Distâncias (Å) e ângulos (graus) das ligações de hidrogênio NH...O (γ)^{*} do estado de transição A solvatado.

Nível do cálculo	Estrutura ^{**}	H...O	NH...O
HF/MCG/ECP	(IX)	2,480	127,5
B3LYP/MCG/ECP		2,323	127,1
B3PW91/MCG/ECP		2,330	127,5
MP2/MCG/ECP		2,322	127,9
B3LYP/MCG/ECP	(XII)	2,306	126,4
MP2/MCG/ECP		2,276	130,3
B3LYP/MCG/ECP	(XIII)	2,206	131,5
MP2/MCG/ECP		2,209	132,9
B3LYP/MCG/ECP	(XX)	2,157	134,9

* vide figura 12.

** vide figura 11.

Tabela 48: Distâncias (Å) e ângulos (graus) das ligações de hidrogênio N...HO (φ)^{*} do estado de transição A solvatado.

Nível do cálculo	Estrutura ^{**}	N...H	N...HO
HF/MCG/ECP	(XI)	1,998	158,0
B3LYP/MCG/ECP		1,980	161,2
B3PW91/MCG/ECP		1,995	157,1
MP2/MCG/ECP		2,196	164,7
B3LYP/MCG/ECP	(XIII)	1,989	155,6
MP2/MCG/ECP		1,987	155,3
B3LYP/MCG/ECP	(XIV)	2,013	157,9
MP2/MCG/ECP		2,014	157,3
B3LYP/MCG/ECP	(XX)	2,005	156,9

* vide figura 12.

** vide figura 11.

Tabela 49: Distâncias (Å) e ângulos (graus) das ligações de hidrogênio CO...H (β)^{*} do estado de transição B solvatado.

Nível do cálculo	Estrutura ^{**}	O...H	CO...H
HF/MCG/ECP	(XVI)	2,134	104,7
B3LYP/MCG/ECP		1,999	103,2
B3PW91/MCG/ECP		1,994	104,4
MP2/MCG/ECP		2,100	100,7
B3LYP/MCG/ECP	(XVIII)	2,073	100,5
MP2/MCG/ECP		2,086	98,8

* vide figura 12.

** vide figura 11.

Tabela 50: Distâncias (Å) e ângulos (graus) das ligações de hidrogênio N...HO (φ)^{*} do estado de transição B solvatado.

Nível do cálculo	Estrutura ^{**}	N...H	N...HO
HF/MCG/ECP	(XVII)	2,223	179,3
B3LYP/MCG/ECP		2,037	171,4
B3PW91/MCG/ECP		2,025	171,2
MP2/MCG/ECP		2,053	179,6
B3LYP/MCG/ECP	(XVIII)	2,041	170,3
MP2/MCG/ECP		2,056	179,0

* vide figura 12.

** vide figura 11.

As distâncias e ângulos entre os átomos diretamente envolvidos nas ligações de hidrogênio apresentam valores próximos entre os métodos computacionais. (tabelas 41-50). As médias das distâncias e dos ângulos das ligações de hidrogênio foram calculadas para os resultados obtidos ao nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.

Nas estruturas da formamida planar solvatada que apresentam ligação de hidrogênio α (figura 12(a), tabela 41), a distância média entre o oxigênio da carbonila e o hidrogênio da água na posição *X* é de 1,905 Å e o ângulo médio entre os átomos que formam esta ligação de hidrogênio, CO...H, é 107,2°. Para as estruturas com ligação de hidrogênio β (figura 12(a), tabela 42) a distância média entre o oxigênio da carbonila e o hidrogênio da água na posição *Z* é de 1,899 Å e o ângulo médio CO...H é 103,5°. Estes mesmos dois tipos de ligação de hidrogênio, α e β , (figura 12(b)) para as estruturas solvatadas no estado de transição A têm distâncias e ângulos médios de 2,117 Å e 106,0° (tabela 45) e 2,026 Å e 104,0° (tabela 46), respectivamente. A ligação de hidrogênio β (figura 12(c)) também ocorre em estruturas solvatadas no estado de transição B, sendo que neste caso a distância média é de 2,036 Å e o ângulo médio é 101,8° (tabela 49).

Como pode ser notado, nos estados de transição A e B as distâncias entre os átomos doadores e receptores das ligações de hidrogênio são maiores do que as encontradas nas estruturas solvatadas na forma planar. Isso pode ser atribuído ao fato de que nos estados de transição o comprimento de ligação do grupo carbonila é menor do que o da formamida na forma planar (tabelas 38 e 39) e a aproximação das moléculas de água pode ser dificultada por um maior impedimento estérico. Aliado a isso deve-se considerar ainda que a interação entre os hidrogênios do grupo amida e a molécula de água na posição *X* não é a mesma no estado de transição A e na formamida planar.

As ligações de hidrogênio γ (figuras 12(a) e 12(b)) são presentes na solvatação em *X* nas estruturas que envolvem a formamida planar e estado de transição A. Este tipo de ligação de hidrogênio ocorre entre o hidrogênio H(5) do grupo amida e oxigênio da molécula de água. As distâncias H...O e ângulos médios NH...O para as estruturas planares e no estado de transição A são, respectivamente, 2,067 Å e 138,0° (tabela 43) e 2,248 Å e 130,0° (tabela 47).

Ligações de hidrogênio ϵ (figura 12(a)) ocorrem em estruturas planares da formamida solvatada e envolvem o hidrogênio H(6) do grupo amida e o oxigênio da

água na posição *Y*. A distância média H...O encontrada é de 1,994 Å e o ângulo médio NH...O de 172,9° (tabela 44).

Finalmente, as ligações ϕ (figuras 12(b) e 12(c)) são características da solvatação dos estados de transição da rotação do grupo amida, uma vez que ocorrem entre o par de elétrons isolado do nitrogênio do grupo amida e o hidrogênio da molécula de água na posição *W* de solvatação. Nos estados de transição esse par de elétrons isolados encontra-se estericamente disponível. Para as estruturas solvatadas nos estado de transição A a distância média N...H é de 1,997 Å e o ângulo médio N...HO é de 157,9° (tabela 48), enquanto que para estado de transição B estes valores são de 2,039 Å e 170,8° (tabela 50).

3.3.2 – Frequências e modos de vibração.

É bem conhecido que com a formação da ligação de hidrogênio Y...H-X as frequências vibracionais se alteram, especialmente do estiramento H-X. Devido ao elevado custo computacional só foi possível se calcular essas grandezas para o nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.

Analisando-se as frequências vibracionais (tabela 51) nota-se que a transferência de carga do oxigênio da carbonila para as moléculas de água que formam uma ligação de hidrogênio com esse átomo provoca o aumento do comprimento da ligação C(2)-O(1) e a conseqüente diminuição na frequência de vibração do estiramento CO, como observado na tabela 51. Conclusões análogas são aplicadas ao estado de transição A solvatado (tabela 52).

Tabela 51: Freqüências vibracionais (cm^{-1}) para as supermoléculas obtidas pela solvatação da forma planar.

Estrutura *	Estiramentos			
	CO	CH	NH simétrico	NH assimétrico
(I)	1775	2901	3528	3664
(II)	1743	2393	3413	3638
(III)	1766	2892	3466	3619
(IV)	1746	2959	3529	2664
(V)	1734	2941	3414	3554
(VI)	1723	2896	3401	3636
(VII)	1738	2950	3450	3613
(XIX)	1717	2983	3404	3543

* vide figura 11.

Tabela 52: Freqüências vibracionais (cm^{-1}) para as supermoléculas obtidas pela solvatação do estado de transição A.

Estrutura *	Estiramentos			
	CO	CH	NH simétrico	NH assimétrico
(VIII)	1780	2942	3403	3464
(IX)	1747	2959	3388	3460
(X)	1753	2982	3412	3480
(XI)	1790	2977	3401	3459
(XII)	1722	2993	3388	3459
(XIII)	1760	2989	3368	3455
(XIV)	1766	3000	3409	3476
(XX)	1738	3007	3355	3452

* vide figura 11.

Para o estado de transição B (tabela 53) pode-se notar que nas estruturas (XVI) e (XVIII) as freqüências de vibração do estiramento CO diminuem devido a transferência de carga do grupo carbonila para a molécula de água, o que provoca um aumento no comprimento desta ligação. Para a estrutura (XVII) este mesmo estiramento quase não sofre modificações.

Tabela 53: Freqüências vibracionais (cm^{-1}) para as supermoléculas obtidas pela solvatação do estado de transição B.

Estrutura *	Estiramentos			
	CO	CH	NH simétrico	NH assimétrico
(XV)	1818	2841	3403	3463
(XVI)	1791	2893	3414	3476
(XVII)	1818	2880	3410	3478
(XVIII)	1794	2933	3411	3477

* vide figura 11.

As interações entre formamida e água provocam diminuições significativas nos estiramentos simétricos das ligações OH das moléculas de água (tabela 54), sobretudo nas estruturas planares em que o solvente está interagindo com o oxigênio da carbonila e nos estados de transição em que há interações com o par de elétrons isolados do nitrogênio.

Tabela 54: Freqüências vibracionais (cm^{-1}) obtidos a nível B3LYP/MCG/ECP para as moléculas de água que solvatam a formamida.

Estrutura *	Estiramentos							
	OH ^X simétrico	OH ^X assimétrico	OH ^Y simétrico	OH ^Y assimétrico	OH ^Z simétrico	OH ^Z assimétrico	OH ^W simétrico	OH ^W assimétrico
(II)	3527	3826	-	-	-	-	-	-
(III)	-	-	3527	3826	-	-	-	-
(IV)	-	-	-	-	3763	3859	-	-
(V)	3481	3823	3765	3862	-	-	-	-
(VI)	3565	3828	-	-	3605	3826	-	-
(VII)	-	-	3762	3857	3552	3824	-	-
(IX)	3669	3830	-	-	-	-	-	-
(X)	-	-	-	-	3670	3831	-	-
(XI)	-	-	-	-	-	-	3567	3825
(XII)	3686	3834	-	-	3674	3831	-	-
(XIII)	3688	3833	-	-	-	-	3550	3826
(XIV)	-	-	-	-	3690	3832	3587	3824
(XVI)	-	-	-	-	3664	3831	-	-
(XVII)	-	-	-	-	-	-	3608	3822
(XVIII)	-	-	-	-	3695	3837	3611	3823
(XIX)	3524	3826	3764	3860	3573	3824	-	-
(XX)	3711	3837	-	-	3690	3832	3571	38246

* água isolada: OH (simétrico) = 3761 e OH (assimétrico) = 3857

** vide figura 11.

*** vide figura 12.

O fato de alguns dos modos de vibração estarem acoplados dificultou as análises das variações de frequências vibracionais. Cita-se que alguns testes foram realizados para o método MP2 com o conjunto de funções de MCG/ECP no cálculo de frequências, sendo que o comportamento qualitativo observado é análogo aos resultados obtidos pelo método B3LYP com o mesmo conjunto de funções de base.

3.3.3 – Energias e estabilidades relativas.

As energias das supermoléculas podem ser comparadas a fim de se obter informações sobre as posições de solvatação mais estáveis. As tabelas 55 a 76 apresentam as energias de todas as supermoléculas analisadas (figura 11), sendo que dentre estas, as tabelas 58, 62, 70 e 73 são energias relativas entre as supermoléculas.

A estrutura mais estável para a monosolvatação da formamida planar é aquela na qual a água forma ligações de hidrogênio com dois átomos da formamida, O(1) e H(5) (tabelas 55 a 58), ou seja, solvatadas na posição **X** (figura 12). Verifica-se que (III) e (IV) tem praticamente a mesma estabilidade, sendo esta última ligeiramente mais estável (tabela 58). Resultado análogo é observado nas estruturas planares solvatadas com duas moléculas de água (tabelas 59 a 62), podendo-se notar que a estrutura (VI), que apresenta dupla solvatação no oxigênio da carbonila, é um pouco mais estável do que (V). Esta interação da água com dois átomos da formamida promove a formação de anéis de seis membros (N(4)-H(5)-O(8)-H(7)-O(1)-C(2)), os quais são energeticamente favoráveis.[143]

Tabela 55: Energias (Hartree) para (II).

Nível do Cálculo	E	ZPE	f*	E _e
HF/MCG/ECP	-49,631773	0,074864	0,8929	-49,564927
B3LYP/MCG/ECP	-50,685692	0,070123	1,0000	-50,615569
B3PW91/MCG/ECP	-50,738808	0,070629	1,0000	-50,668179
MP2/MCG/ECP	-50,370734	0,070156	0,9200	-50,306190

* fator de escala para a energia de ponto zero (ZPE).

Tabela 56: Energias (Hartree) para (III).

Nível do Cálculo	E	ZPE	f*	E _e
HF/MCG/ECP	-49,627405	0,073254	0,8929	-49,561996
B3LYP/MCG/ECP	-50,679012	0,068171	1,0000	-50,610841
B3PW91/MCG/ECP	-50,732423	0,068646	1,0000	-50,663777
MP2/MCG/ECP	-50,363823	0,067857	0,9200	-50,301394

* fator de escala para a energia de ponto zero (ZPE).

Tabela 57: Energias (Hartree) para (IV).

Nível do Cálculo	E	ZPE	f*	E _e
HF/MCG/ECP	-49,628648	0,073958	0,8929	-49,562611
B3LYP/MCG/ECP	-50,680641	0,069063	1,0000	-50,611578
B3PW91/MCG/ECP	-50,733794	0,069568	1,0000	-50,664226
MP2/MCG/ECP	-50,365990	0,069309	0,9200	-50,302226

* fator de escala para a energia de ponto zero (ZPE).

Tabela 58: Energias relativas (kcal/mol) para as diferentes supermoléculas da formamida monosolvatada.

Nível do Cálculo	(II)	(III)	(IV)
HF/MCG/ECP	0,0	1,83	1,45
B3LYP/MCG/ECP	0,0	2,96	2,50
B3PW91/MCG/ECP	0,0	2,76	2,48
MP2/MCG/ECP	0,0	3,00	2,48

Tabela 59: Energias (Hartree) para a (V).

Nível do Cálculo	E	ZPE	f*	E _e
B3LYP/MCG/ECP	-67,925366	0,093221	1,0000	-67,832145
MP2/MCG/ECP	-67,509965	0,093805	0,9200	-67,423664

* fator de escala para a energia de ponto zero (ZPE).

Tabela 60: Energias (Hartree) para (VI).

Nível do Cálculo	E	ZPE	f*	E _e
B3LYP/MCG/ECP	-67,926300	0,094170	1,0000	-67,832130
MP2/MCG/ECP	-67,511410	0,094517	0,9200	-67,424454

* fator de escala para a energia de ponto zero (ZPE).

Tabela 61: Energias (Hartree) para (VII).

Nível do Cálculo	E	ZPE	f*	E _e
B3LYP/MCG/ECP	-67,921573	0,092680	1,0000	-67,828893
MP2/MCG/ECP	-67,506458	0,093183	0,9200	-67,420730

* fator de escala para a energia de ponto zero (ZPE).

Tabela 62: Energias relativas (kcal/mol) para as diferentes supermoléculas da formamida planar solvatada com duas águas.

Nível do Cálculo	(V)	(VI)	(VII)
B3LYP/MCG/ECP	0,0	-9,40 x 10 ⁻⁴	2,04
MP2/MCG/ECP	0,0	-0,49	1,84

As estruturas solvatadas mais estáveis para o estado de transição A (tabelas 63 a 70) também são as que apresentam a molécula de água na posição X (figura 12) interagindo com O(1) e H(5) da formamida ((IX), (XIII) e (XII), figura 11). Entretanto, a interação da água com o par de elétrons isolado do nitrogênio (n_N) favorece a estabilização das estruturas (XI) e (XIV) (figura 11). A rotação do grupo amida impede a interação deste par de elétrons com os orbitais π da carbonila. Conseqüentemente, o par de elétrons isolado do nitrogênio torna-se localizado e, portanto, a interação com o hidrogênio da água é substancialmente mais intensa do que na forma planar.

Tabela 63: Energias (Hartree) para (IX).

Nível do Cálculo	E	ZPE	f*	E _e
HF/MCG/ECP	-49,603357	0,073270	0,8929	-49,537934
B3LYP/MCG/ECP	-50,652054	0,067997	1,0000	-50,584057
B3PW91/MCG/ECP	-50,703876	0,068375	1,0000	-50,635501
MP2/MCG/ECP	-50,340925	0,068889	0,9200	-50,277547

* fator de escala para a energia de ponto zero (ZPE).

Tabela 64: Energias (Hartree) para (X).

Nível do Cálculo	E	ZPE	f*	E _c
HF/MCG/ECP	-49,601277	0,072849	0,8929	-49,536230
B3LYP/MCG/ECP	-50,649317	0,067617	1,0000	-50,581700
B3PW91/MCG/ECP	-50,701276	0,067991	1,0000	-50,633285
MP2/MCG/ECP	-50,338210	0,068564	0,9200	-50,275131

* fator de escala para a energia de ponto zero (ZPE).

Tabela 65: Energias (Hartree) para (XI).

Nível do Cálculo	E	ZPE	f	E _c
HF/MCG/ECP	-49,600978	0,072996	0,8929	-49,535800
B3LYP/MCG/ECP	-50,651419	0,067968	1,0000	-50,583451
B3PW91/MCG/ECP	-50,703637	0,068448	1,0000	-50,635189
MP2/MCG/ECP	-50,340581	0,068938	0,9200	-50,277158

* fator de escala para a energia de ponto zero (ZPE).

Tabela 66: Energias relativas (kcal/mol) para formamida no estado de transição A monosolvada em diferentes sítios.

Nível do Cálculo	(IX)	(X)	(XI)
HF/MCG/ECP	0,0	1,07	1,34
B3LYP/MCG/ECP	0,0	1,48	0,38
B3PW91/MCG/ECP	0,0	1,39	0,19
MP2/MCG/ECP	0,0	1,51	0,24

Tabela 67: Energias (Hartree) para (XII).

Nível do Cálculo	E	ZPE	f*	E _c
B3LYP/MCG/ECP	-67,889832	0,091520	1,0000	-67,798312
MP2/MCG/ECP	-67,478411	0,092764	0,9200	-67,393068

* fator de escala para a energia de ponto zero (ZPE).

Tabela 68: Energias (Hartree) para (XIII).

Nível do Cálculo	E	ZPE	f*	E _c
B3LYP/MCG/ECP	-67,892930	0,092002	1,0000	-67,800928
MP2/MCG/ECP	-67,481621	0,093227	0,9200	-67,395852

* fator de escala para a energia de ponto zero (ZPE).

Tabela 69: Energias (Hartree) para (XIV).

Nível do Cálculo	E	ZPE	f*	E _e
B3LYP/MCG/ECP	-67,888876	0,091557	1,0000	-67,797319
MP2/MCG/ECP	-67,477572	0,092782	0,9200	-67,392212

* fator de escala para a energia de ponto zero (ZPE).

Tabela 70: Energias relativas (kcal/mol) para formamida no estado de transição A solvatada com duas águas.

Nível do Cálculo	(XII)	(XIII)	(XIV)
B3LYP/MCG/ECP	0,0	-1,64	0,62
MP2/MCG/ECP	0,0	-1,74	0,54

A monossolvatação para o estado de transição B demonstra a maior estabilidade para a estrutura (XVI), solvatada na carbonila, em comparação com (XVII), com ligação de hidrogênio no par de elétrons isolado do nitrogênio (figura 11, tabelas 71 a 73). A tabela 74 apresenta os resultados de energia encontrados para (XVIII).

Tabela 71: Energias (Hartree) para (XVI).

Nível do Cálculo	E	ZPE	f*	E _e
HF/MCG/ECP	-49,599835	0,073095	0,8929	-49,534568
B3LYP/MCG/ECP	-50,649537	0,067486	1,0000	-50,582051
B3PW91/MCG/ECP	-50,701932	0,068037	1,0000	-50,633895
MP2/MCG/ECP	-50,338721	0,068570	0,9200	-50,275637

* fator de escala para a energia de ponto zero (ZPE).

Tabela 72: Energias (Hartree) para (XVII).

Nível do Cálculo	E	ZPE	f*	E _e
HF/MCG/ECP	-49,598545	0,072717	0,8929	-49,533611
B3LYP/MCG/ECP	-50,647529	0,067350	1,0000	-50,580179
B3PW91/MCG/ECP	-50,699491	0,067780	1,0000	-50,631711
MP2/MCG/ECP	-50,336504	0,068297	0,9200	-50,273671

* fator de escala para a energia de ponto zero (ZPE).

Tabela 73: Energias relativas (kcal/mol) para formamida no estado de transição B monosolvada em diferentes sítios.

Nível do Cálculo	(XVI)	(XVII)
HF/MCG/ECP	0,0	0,60
B3LYP/MCG/ECP	0,0	1,17
B3PW91/MCG/ECP	0,0	1,37
MP2/MCG/ECP	0,0	1,23

Tabela 74: Energias (Hartree) para (XVIII).

Nível do Cálculo	E	ZPE	f*	E _e
B3LYP/MCG/ECP	-67,887917	0,091125	1,0000	-67,796792
MP2/MCG/ECP	-67,476818	0,092443	0,9200	-67,391770

* fator de escala para a energia de ponto zero (ZPE).

Comparando-se as estruturas planar e do estado de transição A e B solvatadas com uma e duas águas em posições semelhantes ((II) e (IX), (IV) e (X), (VI) e (XII), (IV) e (XVI), figura 11), nota-se que a forma planar é 18,53-21,22 kcal/mol mais estável, sendo que a estabilização é favorecida pela solvatação no oxigênio do grupo carbonila. Estes dados estão expostos pela tabela 75. As energias dos complexos com três águas ((XIX) e (XX)) corrigidas pela energia do ponto zero (ZPE) escalonada pelo fator ótimo de escala para o método B3LYP, são apresentadas na tabela 76.

Tabela 75: Diferenças de energia (kcal/mol) entre as supermoléculas planar e no estado de transição A solvatadas em sítios semelhantes.

Nível do Cálculo	(II) - (IX)	(IV) - (X)	(VI) - (XII)	(IV) - (XVI)
B3LYP/MCG/ECP	-19,77	-18,75	-21,22	-18,53

Tabela 76: Energias (Hartree) para (XIX) e (XX) obtidas a nível B3LYP/MCG/ECP.

Estrutura	E	ZPE	f*	E _e
(XIX)	-85,166993	0,117586	1,000	-85,049407
(XX)	-85,129849	0,115467	1,000	-85,014382

* fator de escala para a energia de ponto zero (ZPE).

3.3.4 – Análise pelo método de Xantheas.

A análise energética pelo método de Xantheas [85,86] permite obter informações sobre as energias de interação e termos n-corpos, assim como energias de relaxação dos monômeros na supermolécula e o erro de superposição de base, BSSE. Os resultados estão expostos nas tabelas 77 a 89, sendo que as tabelas 77 a 82 são referentes às supermoléculas constituídas pela formamida planar monosolvatada, as tabelas 83 a 85 apresentam os valores obtidos para a monosolvatação do estado de transição A e as tabelas 86 e 87 para a monosolvatação do estado de transição B. Nas tabelas 88 e 89 encontram-se os dados para as estruturas solvatadas com duas e três moléculas de água, respectivamente.

Tabela 77: Energias (kcal/mol) de relaxação de cada um dos monômeros ($E_{R \text{ formamida}}$, $E_{R \text{ água}}$), energias de relaxação totais ($E_{R \text{ total}}$), energias de interação (BE_2), termos de n-corpos ($\Delta^n E$) e BSSE para (II) *.

Nível do Cálculo	$E_{R \text{ formamida}}$	$E_{R \text{ água}}$	$E_{R \text{ total}}$	$\Delta^2 E$	BE_2	BSSE
HF/MCG/ECP	0,14	-0,17	-0,03	-7,21	-7,24	0,22
B3LYP/MCG/ECP	0,28	0,15	0,43	-7,96	-7,52	1,02
B3PW91/MCG/ECP	0,31	0,19	0,50	-8,68	-8,18	0,86
MP2/MCG/ECP	0,25	0,15	0,40	-8,28	-7,88	2,00

* vide figura 11.

Tabela 78: Energias (kcal/mol) de relaxação de cada um dos monômeros ($E_{R \text{ formamida}}$, $E_{R \text{ água}}$), energias de relaxação totais ($E_{R \text{ total}}$), energias de interação (BE_2), termos de n-corpos ($\Delta^n E$) e BSSE para (III) *.

Nível do Cálculo	$E_{R \text{ formamida}}$	$E_{R \text{ água}}$	$E_{R \text{ total}}$	$\Delta^2 E$	BE_2	BSSE
HF/MCG/ECP	0,05	0,01	0,06	-4,55	-4,49	0,22
B3LYP/MCG/ECP	0,08	0,02	0,10	-5,12	-5,02	0,58
B3PW91/MCG/ECP	0,09	0,02	0,10	-4,64	-4,53	0,50
MP2/MCG/ECP	0,07	0,01	0,08	-4,94	-4,86	0,69

* vide figura 11.

Tabela 79: Energias (kcal/mol) de relaxação de cada um dos monômeros ($E_{R \text{ formamida}}$, $E_{R \text{ água}}$), energias de relaxação totais ($E_{R \text{ total}}$), energias de interação (BE_2), termos de n-corpos ($\Delta^n E$) e BSSE para (IV) *.

Nível do Cálculo	$E_{R \text{ formamida}}$	$E_{R \text{ água}}$	$E_{R \text{ total}}$	$\Delta^2 E$	BE_2	BSSE
HF/MCG/ECP	0,07	0,03	0,10	-5,29	-5,19	0,31
B3LYP/MCG/ECP	0,11	0,07	0,18	-5,98	-5,80	0,83
B3PW91/MCG/ECP	0,11	0,09	0,20	-5,43	-5,23	0,67
MP2/MCG/ECP	0,10	0,06	0,16	-5,50	-5,33	1,57

* vide figura 11.

Tabela 80: Energias (kcal/mol) de relaxação de cada um dos monômeros ($E_{R \text{ formamida}}$, $E_{R \text{ água}}$), energias de relaxação totais ($E_{R \text{ total}}$), energias de interação (BE_2), termos de n-corpos ($\Delta^n E$) e BSSE para (II) *.

Nível do Cálculo	$E_{R \text{ formamida}}$	$E_{R \text{ água}}$	$E_{R \text{ total}}$	$\Delta^2 E$	BE_2	BSSE
HF/6-311++G(d,p)	0,14	0,06	0,20	-7,41	-7,21	0,38
B3LYP/6-311++G(d,p)	0,24	0,18	0,42	-9,23	-8,81	0,56
B3PW91/6-311++G(d,p)	0,27	0,19	0,46	-8,58	-8,12	0,61
MP2/6-311++G(d,p)	0,19	0,13	0,32	-8,10	-7,78	1,88

* vide figura 11.

Tabela 81: Energias (kcal/mol) de relaxação de cada um dos monômeros ($E_{R \text{ formamida}}$, $E_{R \text{ água}}$), energias de relaxação totais ($E_{R \text{ total}}$), energias de interação (BE_2), termos de n-corpos ($\Delta^n E$) e BSSE para (III) *.

Nível do Cálculo	$E_{R \text{ formamida}}$	$E_{R \text{ água}}$	$E_{R \text{ total}}$	$\Delta^2 E$	BE_2	BSSE
HF/6-311++G(d,p)	0,05	0,01	0,06	-4,62	-4,56	0,49
B3LYP/6-311++G(d,p)	0,08	0,01	0,09	-5,14	-5,05	0,63
B3PW91/6-311++G(d,p)	0,08	0,02	0,10	-4,62	-4,52	0,71
MP2/6-311++G(d,p)	0,07	0,02	0,08	-4,88	-4,80	1,50

* vide figura 11.

Tabela 82: Energias (kcal/mol) de relaxação de cada um dos monômeros ($E_{R \text{ formamida}}$, $E_{R \text{ água}}$), energias de relaxação totais ($E_{R \text{ total}}$), energias de interação (BE_2), termos de n-corpos ($\Delta^n E$) e BSSE para (IV) *.

Nível do Cálculo	$E_{R \text{ formamida}}$	$E_{R \text{ água}}$	$E_{R \text{ total}}$	$\Delta^2 E$	BE_2	BSSE
HF/6-311++G(d,p)	0,07	0,03	0,10	-5,48	-5,38	0,26
B3LYP/6-311++G(d,p)	0,09	0,08	0,17	-6,25	-6,08	0,34
B3PW91/6-311++G(d,p)	0,09	0,09	0,18	-5,63	-5,46	0,34
MP2/6-311++G(d,p)	0,09	0,06	0,15	-5,58	-5,44	1,34

* vide figura 11.

Tabela 83: Energias (kcal/mol) de relaxação de cada um dos monômeros ($E_{R \text{ formamida}}$, $E_{R \text{ água}}$), energias de relaxação totais ($E_{R \text{ total}}$), energias de interação (BE_2), termos de n-corpos ($\Delta^n E$) e BSSE para (IX) *.

Nível do Cálculo	$E_{R \text{ formamida}}$	$E_{R \text{ água}}$	$E_{R \text{ total}}$	$\Delta^2 E$	BE_2	BSSE
HF/MCG/ECP	0,06	0,02	0,08	-4,85	-4,77	0,50
B3LYP/MCG/ECP	0,11	0,05	0,16	-5,62	-5,46	1,04
B3PW91/MCG/ECP	0,12	0,05	0,17	-4,92	-4,75	0,89
MP2/MCG/ECP	0,14	0,04	0,18	-5,08	-4,90	1,66

* vide figura 11.

Tabela 84: Energias (kcal/mol) de relaxação de cada um dos monômeros ($E_{R \text{ formamida}}$, $E_{R \text{ água}}$), energias de relaxação totais ($E_{R \text{ total}}$), energias de interação (BE_2), termos de n-corpos ($\Delta^n E$) e BSSE para (X) *.

Nível do Cálculo	$E_{R \text{ formamida}}$	$E_{R \text{ água}}$	$E_{R \text{ total}}$	$\Delta^2 E$	BE_2	BSSE
HF/MCG/ECP	0,03	0,01	0,05	-3,70	-3,65	0,31
B3LYP/MCG/ECP	0,09	0,03	0,12	-4,13	-4,01	0,77
B3PW91/MCG/ECP	0,10	0,03	0,13	-3,52	-3,39	0,61
MP2/MCG/ECP	0,16	0,03	0,19	-3,75	-3,56	1,30

* vide figura 11.

Tabela 85: Energias (kcal/mol) de relaxação de cada um dos monômeros ($E_{R \text{ formamida}}$, $E_{R \text{ água}}$), energias de relaxação totais ($E_{R \text{ total}}$), energias de interação (BE_2), termos de n-corpos ($\Delta^n E$) e BSSE para (XI) *.

Nível do Cálculo	$E_{R \text{ formamida}}$	$E_{R \text{ água}}$	$E_{R \text{ total}}$	$\Delta^2 E$	BE_2	BSSE
HF/MCG/ECP	0,06	0,02	0,08	-3,37	-3,29	0,49
B3LYP/MCG/ECP	0,10	0,09	0,20	-5,19	-5,00	1,11
B3PW91/MCG/ECP	0,09	0,12	0,21	-4,78	-4,57	0,92
MP2/MCG/ECP	0,11	0,08	0,19	-4,99	-4,80	1,55

* vide figura 11.

Tabela 86: Energias (kcal/mol) de relaxação de cada um dos monômeros ($E_{R \text{ formamida}}$, $E_{R \text{ água}}$), energias de relaxação totais ($E_{R \text{ total}}$), energias de interação (BE_2), termos de n-corpos ($\Delta^n E$) e BSSE para (XVI) *.

Nível do Cálculo	$E_{R \text{ formamida}}$	$E_{R \text{ água}}$	$E_{R \text{ total}}$	$\Delta^2 E$	BE_2	BSSE
HF/MCG/ECP	0,03	0,02	0,05	-4,76	-4,71	0,48
B3LYP/MCG/ECP	0,08	0,05	0,13	-5,68	-5,55	0,87
B3PW91/MCG/ECP	0,09	0,07	0,16	-5,38	-5,22	0,70
MP2/MCG/ECP	0,19	0,04	0,23	-5,53	-5,30	1,37

* vide figura 11.

Tabela 87: Energias (kcal/mol) de relaxação de cada um dos monômeros ($E_{R \text{ formamida}}$, $E_{R \text{ água}}$), energias de relaxação totais ($E_{R \text{ total}}$), energias de interação (BE_2), termos de n-corpos ($\Delta^n E$) e BSSE para (XVII) *.

Nível do Cálculo	$E_{R \text{ formamida}}$	$E_{R \text{ água}}$	$E_{R \text{ total}}$	$\Delta^2 E$	BE_2	BSSE
HF/MCG/ECP	0,04	0,02	0,05	-4,12	-4,06	0,33
B3LYP/MCG/ECP	0,09	0,03	0,12	-4,56	-4,44	0,72
B3PW91/MCG/ECP	0,08	0,04	0,13	-3,95	-3,81	0,58
MP2/MCG/ECP	0,18	0,03	0,23	-4,18	-3,96	1,31

* vide figura 11.

Tabela 88: Energias (kcal/mol) de relaxação de cada um dos monômeros ($E_{R \text{ formamida}}$, $E_{R \text{ água}}$), energias de relaxação totais ($E_{R \text{ total}}$), energias de interação de n-corpos (BE_n), termos de n-corpos ($\Delta^n E$) e BSSE. Dados a nível B3LYP/MCG/ECP.

Forma	Estrutura*	$E_{R \text{ formamida}}$	$E_{R \text{ água}}$	$E_{R \text{ água}}$	$E_{R \text{ total}}$	$\Delta^2 E^{(a)}$	$\Delta^2 E^{(a)}$	$\Delta^2 E^{(b)}$	$\Delta^2 E_{\text{total}}$	$\Delta^3 E$
planar	(V)	0,49	0,18 ^(x)	0,02 ^(y)	0,69	-9,22 ^(x)	-5,24 ^(y)	0,19	-14,27	-0,31
	(VI)	0,66	0,13 ^(x)	0,06 ^(z)	0,85	-9,32 ^(x)	-6,16 ^(z)	0,63	-14,84	-0,17
	(VII)	0,28	0,02 ^(y)	0,09 ^(z)	0,39	-5,08 ^(y)	-5,89 ^(z)	-0,15	-11,11	-0,83
ET-A	(XII)	0,31	0,05 ^(x)	0,03 ^(z)	0,39	-5,67 ^(x)	-4,21 ^(z)	0,54	-9,34	-0,18
	(XIII)	0,08	0,05 ^(x)	0,11 ^(w)	0,24	-5,35 ^(x)	-5,04 ^(w)	0,37	-10,76	-0,29
	(XIV)	0,13	0,02 ^(z)	0,08 ^(w)	0,23	-3,86 ^(z)	-4,94 ^(w)	-0,05	-8,75	-0,17
ET-B	(XVIII)	0,12	0,03 ^(z)	0,05 ^(w)	0,20	-5,30 ^(z)	-4,69 ^(w)	0,18	-9,81	-0,07

$BE_2^{(a)}$	$BE_2^{(a)}$	$BE_2^{(b)}$	$BE_2 \text{ total}$	BE_3	BSSE
-8,55 ^(x)	-4,74 ^(y)	0,39	-12,89	-13,89	1,54
-8,53 ^(x)	-5,44 ^(z)	0,82	-13,14	-14,16	1,87
-4,79 ^(y)	-5,51 ^(z)	-0,04	-10,34	-11,55	1,50
-5,31 ^(x)	-3,87 ^(z)	0,62	-8,56	-9,13	1,82
-5,22 ^(x)	-4,85 ^(w)	-0,21	-10,28	-10,81	2,08
-3,71 ^(z)	-4,74 ^(w)	0,15	-8,30	-8,35	2,00
-5,14 ^(z)	-4,52 ^(w)	0,26	-9,40	-9,68	1,57

* vide figuras 11 e 12.

X = água entre os grupos amida e carbonila.

Y = água no hidrogênio (H(6)) da formamida na forma planar.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

W = água no par de elétrons isolado do nitrogênio (N(4)) nos estados de transição A e B.

(a) interação entre formamida e água.

(b) interação entre águas.

Tabela 89: Energias (kcal/mol) de relaxação de cada um dos monômeros (E_R formamida, E_R água), energias de relaxação totais (E_R total), energias de interação de n-corpos (BE_n), termos de n-corpos ($\Delta^n E$) e BSSE no nível B3LYP/MCG/ECP.

Estrutura	E_R formamida	E_R água	E_R água	E_R água	E_R total	$\Delta^2 E^{(a)}$	$\Delta^2 E^{(b)}$	$\Delta^2 E^{(c)}$	$\Delta^2 E^{(d)}$
(XIX)	0,98	0,14 ^X	0,02 ^Y	0,08 ^Z	1,22	-9,37	-5,31	-5,98	-0,12
(XX)	0,20	0,04 ^X	0,02 ^Z	0,09 ^W	0,35	-5,37	-3,92	-4,84	0,10

$\Delta^2 E^{(e)}$	$\Delta^2 E^{(f)}$	$\Delta^2 E_{total}$	$\Delta^3 E^{(g)}$	$\Delta^3 E^{(h)}$	$\Delta^3 E^{(i)}$	$\Delta^3 E^{(j)}$	$\Delta^3 E_{total}$	$\Delta^4 E$	$BE_2^{(a)}$	$BE_2^{(b)}$
0,67	0,31	-19,80	-0,27	-0,41	-0,86	0,01	-1,53	0,33	-8,25	-4,32
-0,31	0,47	-13,87	-0,16	-0,26	0,24	0,00	-0,18	-0,10	-5,13	-3,70

$BE_2^{(c)}$	$BE_2^{(d)}$	$BE_2^{(e)}$	$BE_2^{(f)}$	$BE_{2\ total}$	$BE_3^{(g)}$	$BE_3^{(h)}$	$BE_3^{(i)}$	$BE_3^{(j)}$	$BE_{3\ total}$	BE_4	BSSE
-4,92	-0,02	0,90	0,47	-16,14	-13,51	-13,88	-11,91	1,11	-38,19	-19,78	2,52
-4,55	0,21	-0,18	0,54	-13,35	-8,72	-10,45	-8,11	0,42	-26,86	-13,79	3,01

* vide figuras 11 e 12.

X = água entre os grupos amida e carbonila.

Y = água no hidrogênio (H(6)) da formamida na forma planar.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

W = água no par de elétrons isolado do nitrogênio (N(4)) nos estados de transição A e B.

(a) formamida com água em X.

(b) formamida com água em Y para forma planar e em Z para os estados de transição A.

(c) formamida com água em Z para forma planar e em W para os estados de transição A.

(d) águas Y e Z para planar e Z e W para os estados de transição A.

(e) águas X e Z para planar e X e W para o estado de transição A.

(f) águas X e Y para planar e X e Z para o estado de transição A.

(g) formamida com água em X e Z para forma planar e X e W para o estado de transição A.

(h) formamida com água em X e Y para forma planar e X e Z para o estado de transição A.

(i) formamida com água em Y e Z para forma planar e Z e W para o estado de transição A.

(j) águas em X, Y e Z para forma planar e X, Z e W para o estado de transição A.

Os resultados encontrados para as estruturas monosolvatadas através do método de Xantheas (tabelas 77 a 78) não apresentam diferenças significativas entre valores de energias obtidos pelos métodos computacionais Hartree-Fock (HF), B3LYP, B3PW91 e MP2. Para validar o conjunto de funções de base MCG/ECP nesta análise, foram realizados testes com as bases 6-311++G(d,p) cujos resultados são apresentados nas tabelas 80 a 82. Como se pode notar, qualitativamente, as energias de relaxação (E_R) e de ligação (BE_n) e os termos de n-corpos ($\Delta^n E$) não apresentaram grandes diferenças com as calculadas com o conjunto de funções de base MCG/ECP (tabelas 77 a 79), comprovando que o conjunto descreve bem tais propriedades e é adequado para o estudo de ligações de hidrogênio. Portanto, para as estruturas solvatadas com duas e três moléculas de água, utilizou-se apenas o método B3LYP com o conjunto de funções de base MGC/ECP. As discussões a seguir baseiam-se nesse nível de cálculo e os termos

aumento e diminuição de energia nos itens 3.3.4.2 a 3.3.4.4 significam maior e menor estabilidade do sistema, respectivamente.

3.3.4.1– Energias de relaxação e erro de superposição de bases (BSSE).

Como pode ser observado pelas tabelas 77 a 89, as energias de relaxação para as moléculas de água variam muito pouco com o aumento da solvatação. Logo, as maiores contribuições nas variações das energias de relaxação totais são devidas às distorções sofridas pela formamida na formação da supermolécula.

Para a formamida planar monosolvatada (tabelas 77 a 79), a maior energia de relaxação da formamida acontece para a solvatação em *X* ((II)), seguido da formamida solvatada em *Z* ((IV)) e em *Y* ((III)). Isto demonstra que a solvatação em *X* é a bastante intensa, pois nesses casos a molécula de água está interagindo com O(1) e H(5) da formamida, formando um ciclo. Xantheas determinou que as energias de relaxação para as moléculas de água são maiores nos casos em que os monômeros interagem formando ciclos.[85] Relativamente à estrutura (II) (tabela 77), a qual apresenta a maior energia de relaxação da formamida dentre as estruturas monosolvatadas, a solvatação com duas moléculas de água (tabela 88) nas posições *X* e *Y* ((V)) faz com que a energia de relaxação da formamida se torne 1,7 vezes maior. Em (VI) a dupla solvatação no oxigênio da carbonila, posições *X* e *Z*, faz a energia de relaxação da formamida aumentar 2,4 vezes, enquanto que a solvatação em *Y* e *Z* na estrutura (VII) não provoca alterações na energia de relaxação da formamida. A adição da terceira molécula ((XIX), tabela 89) de água fez com que a energia de relaxação da formamida aumente 3,5 vezes quando comparada ao maior valor desta propriedade para as moléculas monosolvatadas ((II), tabela 77) e 1,5 vezes quando comparado ao maior valor para as moléculas bisolvatadas ((VI), tabela 88).

Para o estado de transição A monosolvatado (tabelas 83 a 85), as energias de relaxação da formamida são praticamente iguais para a solvatação em *X* ((IX)) em *Z* ((X)) e em *W* ((XI)), demonstrando que a rotação do grupo amida diminui a interação da formamida com a água na posição *X*. Relativamente à estrutura (IX), tabela 83), a qual apresenta a maior energia de relaxação da formamida dentre as estruturas monosolvatadas, a solvatação com duas moléculas de água (tabela 88) nas posições *X* e *Z* ((XII)) faz com que a energia de relaxação da formamida fique 2,8 vezes maior. As

solvatação nas posições *X* e *W* ((XIII)) e em *Z* e *W* ((XIV)) praticamente não provocam alterações na energia de relaxação da formamida. A adição da terceira molécula ((XX), tabela 89) de água fez com que a energia de relaxação da formamida aumente 1,8 vezes quando comparada ao maior valor desta propriedade para as moléculas monosolvatadas ((IX), tabela 83) e diminua 1,6 vezes quando comparado ao maior valor para as moléculas bisolvatadas ((XII), tabela 88).

Para o estado de transição B, as energias de relaxação da formamida são aproximadamente iguais para a solvatação em *Z* ((XVI)) e em *W*. ((XVII)), como pode ser visto nas tabelas 86 e 87. A solvatação com duas moléculas de água ((XX), tabela 88) provoca pequeno aumento no valor da energia de relaxação, sendo 1,3 vezes maior do que em (XVII).

As energias de relaxação dos monômeros e as energias de relaxação totais para as estruturas solvatadas, de um modo geral, foram baixas, sendo que a maior energia de relaxação total foi de 1,22 kcal/mol na estrutura (XIX), o que significa que os monômeros sofrem pequena distorção na formação da supermolécula. Para o estado de transição A, as energias de relaxação dos monômeros e a energia de relaxação total indicam que os monômeros relaxam menos do que nos complexos com a formamida planar. Isto está coerente com o fato que a maior solvatação provoca a maior distorção dos constituintes da supermolécula.

Portanto, salvo algumas exceções já expostas, a adição de moléculas de água causa um aumento da energia de relaxação da formamida planar e de seus dois estados de transição da rotação do grupo amida na geometria da supermolécula.

O erro de superposição de base (BSSE), de um modo geral, aumenta com o aumento da solvatação (tabelas 77 a 89).

3.3.4.2 – Energias de interação de n-corpos (BE_n).

Para a formamida planar monosolvatada, os maiores valores de energia de interação entre dois corpos (BE_2) foram obtidos para as estruturas nas quais a água está solvatando o oxigênio da carbonila, sobretudo em (II) na qual a água interage com dois átomos da formamida O(1) e H(5) (tabelas 77 a 82). A solvatação em *X* e *Y* em (V) (tabela 88) provocou aumento da energia de interação de dois corpos (BE_2) entre a formamida e água em *X* em cerca de 1,0 kcal/mol quando comparada a encontrada em

(II) (tabela 77) e diminuição da energia de interação entre formamida e água em *Y* de 0,30 kcal/mol, quando comparada com (III) (tabela 78). Em (VI) (tabela 88), a solvatação em *X* e *Z* também aumenta em 1,0 kcal/mol a energia de interação entre formamida e água em *X* (relativamente a (II), tabela 77). Por outro lado, a energia de interação entre a formamida e a água em *Z* diminui 0,36 kcal/mol (relativamente a (IV), tabela 79). Uma diminuição das energias de interação entre formamida e água em *Y* e formamida e água em *Z* de 0,22 e 0,29 kcal/mol, respectivamente, são notadas em (VII) (tabela 88) pela comparação destas com as encontradas em (III) e (IV) (tabelas 78 e 79). Na estrutura trisolvatada (XIX) (tabela 89) a energia de interação entre formamida e água em *X* aumenta 0,73 kcal/mol em comparação a (II) (tabela 77) e diminui aproximadamente 0,30 kcal/mol com relação às estruturas bisolvatadas (V) e (VI) (tabela 88). Entre formamida e água em *Y*, a energia de interação diminui 0,70 kcal/mol com relação a monosolvatação em (III) (tabela 78) e aproximadamente 0,45 kcal/mol com relação às estruturas bisolvatadas (V) e (VII) (tabela 88). Por fim, a energia de interação entre formamida e água em *Z*, sofre queda de 0,88 kcal/mol comparada com a obtida para a formamida monosolvada (IV) (tabela 79) e 0,52 e 0,59 kcal/mol com relação às bisolvatadas em (VI) e (VII) (tabela 88), respectivamente.

Para o estado de transição A monosolvado (tabelas 83 a 85), os maiores valores de energia de interação entre dois corpos (BE_2) foram obtidos para as estruturas nas quais a água interage com os átomos da formamida O(1) e H(5), seguido da solvatação em *W* e em *Z*. A solvatação em *X* e *Z* em (XII) (tabela 88) provocou uma pequena diminuição de 0,15 kcal/mol da energia de interação de dois corpos (BE_2) entre a formamida e água em *X* quando comparada a encontrada em (IX) (tabela 83). Entre formamida e água em *Z* a queda foi de 0,14 kcal/mol quando comparada com (X) (tabela 84). Em (XIII) (tabela 88), a solvatação em *X* e *W* diminui em 0,24 kcal/mol a energia de interação entre formamida e água em *X* (relativamente a (IX), tabela 83) e em 0,15 kcal/mol a energia de interação entre formamida e a água em *W* (relativamente a (XI), tabela 85). Uma diminuição das energias de interação entre formamida e água em *Z* e formamida e água em *W* de 0,30 e 0,26 kcal/mol, respectivamente, é notada em (XIV) (tabela 88) pela comparação destas com as encontradas em (X) e (XI) (tabelas 84 e 85). Na estrutura trisolvatada (XX) (tabela 89) a energia de interação entre formamida e água em *X* diminui 0,33 kcal/mol em comparação a (IX) (tabela 83) e 0,18 e 0,09 kcal/mol com relação às estruturas bisolvatadas (XII) e (XIII) (tabela 88). Entre formamida e água em *Z*, a energia de interação diminui 0,31 kcal/mol com relação a

monosolvatação em (X) (tabela 84) e 0,17 kcal/mol com relação à estrutura bisolvatada (XII) (tabela 88). Por fim, a energia de interação entre formamida e água em *W*, sofre queda de 0,45 kcal/mol comparada com a obtida para a formamida monosolvatada (XI) (tabela 85) e 0,30 e 0,19 kcal/mol com relação às bisolvatadas em (XIII) e (XIV) (tabela 88), respectivamente.

Para o estado de transição B monosolvatado, tabelas 86 e 87, a energia de interação entre formamida e água em *Z* é maior do que entre formamida e água em *W*. Em (XVIII) (tabela 88) ocorre diminuição de 0,41 kcal/mol entre a energia de interação da formamida com a água em *Z* quando comparada ao valor observado em (XVI) (tabela 86). Por outro lado, a energia de interação da formamida com a água em *W* sofre pequeno aumento de 0,08 kcal/mol quando comparada com (XVII) (tabela 87).

As energias de interação de dois corpos entre as moléculas de água são repulsivas nas solvatações em *X* e *Z*, *X* e *Y* e *Z* e *W*, atrativas em *X* e *W* e praticamente nulas em *Y* e *Z*.

As energias de interação de três corpos são apresentadas nas tabelas 88 e 89. Para a formamida planar solvatada com duas moléculas de água, a maior energia de interação entre três corpos ocorre entre a formamida com as águas nas posições *X* e *Z* na estrutura (VI), seguida das solvatação em *X* e *Y* e *Y* e *Z*, estruturas (V) e (VII), respectivamente (tabela 88). Isto comprova a forte interação da água na posição *X* com a formamida. Como mencionado anteriormente, neste sítio de solvatação, a molécula de água interage simultaneamente com o O(1) e H(5) da formamida, formando um ciclo. Na formamida trisolvatada (XIX), tabela 89, a energia de interação de três corpos entre formamida e águas nas posições *X* e *Y* não sofre alteração quando comparada ao valor obtido na estrutura (V) (tabela 88). Já a energia de interação entre formamida e águas nas posições *X* e *Z* sofre uma diminuição de 0,65 kcal/mol quando comparada a (VI) (tabela 88). Um aumento de 0,36 kcal/mol na energia de interação de três corpos entre formamida e águas nas posições *Y* e *Z* é encontrado em relação a esta energia na estrutura (VII) (tabela 88). A energia de interação entre as três moléculas de água é repulsiva, contribuindo para a desestabilização da supermolécula.

Para o estado de transição A bisolvatado, a maior energia de interação de três corpos pertence a ligação entre a formamida com as águas nas posições *X* e *W* na estrutura (XIII), seguido pelas águas em *X* e *Z* na estrutura (XII) e *Z* e *W* na estrutura (XIV). No estado de transição A trisolvatado (XX), tabela 89, a energia de interação de três corpos entre formamida e águas nas posições *X* e *Z* aumenta 1,32 kcal/mol quando

comparada ao valor obtido na estrutura (XII) (tabela 88). Já as energias de interação entre formamida e águas nas posições *X* e *W* e *Z* e *W* sofrem diminuições de 2,09 e 0,24 kcal/mol quando comparadas às estruturas (XIII) e (XIV) (tabela 88). A energia de interação entre as três moléculas de água é repulsiva, contribuindo para a desestabilização da supermolécula.

No estado de transição B, a energia de interação de três corpos é de -9,68 kcal/mol para a estrutura (XVIII), denotando uma forte ligação entre a formamida e as moléculas de água nas posições *Z* e *W*.

As energias de interação entre quatro corpos (BE₄) (tabela 89) em (XIX) são de -19,78 kcal/mol e em (XX) de -13,79 kcal/mol, indicando a estabilidade destas supermoléculas.

3.3.4.3 – Termos de interação de n-corpos ($\Delta^n E$).

Para a formamida planar monosolvatada, os maiores termos de interação de dois corpos ($\Delta^2 E$) foram obtidos para as estruturas nas quais a água está solvatando o oxigênio da carbonila, sobretudo em (II) na qual a água interage com dois átomos da formamida O(1) e H(5) (tabelas 77 a 82). A solvatação em *X* e *Y* em (V) (tabela 88) provocou aumento no termo de interação de dois corpos entre a formamida e água em *X* de 1,26 kcal/mol quando comparada a encontrada em (II) (tabela 77) e 0,12 kcal/mol entre formamida e água em *Y*, quando comparada com (III) (tabela 78). Em (VI) (tabela 88), a solvatação em *X* e *Z* aumenta em 1,36 e 0,18 kcal/mol o termo de interação de dois corpos entre formamida e água em *X* (relativamente a (II), tabela 77) e formamida e a água em *Z* (relativamente a (IV), tabela 79), respectivamente. Uma pequena diminuição do termo de interação de dois corpos entre formamida e água em *Y* e formamida e água em *Z* de 0,04 e 0,09 kcal/mol, respectivamente, é notada em (VII) (tabela 88) pela comparação destas com as encontradas em (III) e (IV) (tabelas 78 e 79). Na estrutura trisolvatada (XIX) (tabela 89), $\Delta^2 E$ entre formamida e água em *X* aumenta 1,41 kcal/mol em comparação a (II) (tabela 77), 0,15 e 0,05 kcal/mol com relação às estruturas bisolvatadas (V) e (VI) (tabela 88). Entre formamida e água em *Y*, o termo de interação aumenta 0,19 kcal/mol com relação a monosolvatação em (III) (tabela 78) e 0,07 e 0,23 kcal/mol com relação às estruturas bisolvatadas (V) e (VII) (tabela 88). Por fim, $\Delta^2 E$ entre formamida e água em *Z* sofre aumento de 0,09 kcal/mol comparada com

a obtida para a formamida monosolvatada (VII) (tabela 79), diminuição de 0,18 kcal/mol com relação a bisolvatada em (VI) (tabela 88), e não se modifica com relação a (IV) (tabela 79).

No estado de transição A monosolvatado (tabelas 83 a 85), os maiores valores dos termos de interação entre dois corpos (Δ^2E) foram obtidos para as estruturas nas quais a água interage com os átomos da formamida O(1) e H(5), seguido da solvatação em *W* e em *Z*. A solvatação em *X* e *Z* em (XII) (tabela 88) provocou um pequeno aumento de 0,05 kcal/mol no termo de interação de dois corpos entre a formamida e água em *X* quando comparada a encontrada em (IX) (tabela 83). Entre formamida e água em *Z* o acréscimo foi de 0,08 kcal/mol quando comparada com (X) (tabela 84). Em (XIII) (tabela 88), a solvatação em *X* e *W* diminui em 0,27 kcal/mol o termo de interação entre formamida e água em *X* (relativamente a (IX), tabela 83) e em 0,15 kcal/mol entre formamida e a água em *W* (relativamente a (XI), tabela 85). Uma diminuição dos termos de interação de dois corpos entre formamida e água em *Z* e formamida e água em *W* de 0,27 e 0,25 kcal/mol, respectivamente, é notada em (XIV) (tabela 88) pela comparação destas com as encontradas em (X) e (XI) (tabelas 84 e 85). Na estrutura trisolvatada (XX) (tabela 89), Δ^2E entre formamida e água em *X* diminui 0,25 kcal/mol em comparação a (IX) (tabela 83) e 0,30 e 0,02 kcal/mol com relação às estruturas bisolvatadas (XII) e (XIII) (tabela 88). Entre formamida e água em *Z*, Δ^2E diminui 0,21 kcal/mol com relação a monosolvatação em (X) (tabela 84) e 0,29 kcal/mol com relação à estrutura bisolvatada (XII) (tabela 88). Um aumento de 0,06 kcal/mol no Δ^2E é observado entre formamida e água em *Z* quando comparado a (XIV) (tabela 88). Por fim, o termo de interação entre formamida e água em *W*, sofre queda de 0,35 kcal/mol comparada com a obtida para a formamida monosolvatada (XI) (tabela 85) e 0,20 e 0,10 kcal/mol com relação às bisolvatadas em (XIII) e (XIV) (tabela 88), respectivamente.

Para o estado de transição B monosolvatado, tabelas 86 e 87, o termos de interação de dois corpos (Δ^2E) entre formamida e água em *Z* é maior do que entre formamida e água em *W*. Em (XVIII) (tabela 88) ocorre diminuição de 0,38 kcal/mol no termo de interação entre dois corpos da formamida com a água em *Z* quando comparado ao valor observado em (XVI) (tabela 86). Por outro lado, Δ^2E da formamida com a água em *W* sofre pequeno aumento de 0,13 kcal/mol quando comparada com (XVII) (tabela 87).

Os termos de interação de dois corpos entre as moléculas de água são repulsivos nas solvatações em *X* e *Z*, *X* e *Y*, além de *X* e *W* para a estrutura (XIII) e *Z* e *W* na estrutura (XVIII). Nestes casos, Δ^2E são desestabilizadores da supermolécula.

Para sistemas com três corpos, os termos de interação (Δ^3E) são apresentados nas tabelas 88 e 89. Para a formamida planar solvatada com duas moléculas de água, o maior Δ^3E ocorre entre a formamida com as águas nas posições *Y* e *Z* na estrutura (VII), seguida das solvatação em *X* e *Y* e *X* e *Z*, estruturas (V) e (VI), respectivamente (tabela 88). Na formamida trisolvatada (XIX), tabela 89, Δ^3E entre formamida e águas nas posições *X* e *Y* sofre pequeno aumento de 0,10 kcal/mol quando comparado ao valor obtido na estrutura (V) (tabela 88). O mesmo aumento ocorre para a formamida com águas nas posições *X* e *Z* quando comparada a (VI) (tabela 88). Um aumento muito pequeno de 0,03 kcal/mol no termo de interação de três corpos entre formamida e águas nas posições *Y* e *Z* é encontrado em relação a esta energia na estrutura (VII) (tabela 88). Entre as três moléculas de água Δ^3E é praticamente nulo (0,01 kcal/mol repulsivo).

Para o estado de transição A bisolvatado, o maior termo de interação de três corpos pertence à interação entre a formamida com as águas nas posições *X* e *W* na estrutura (XIII), seguido pelas águas em *X* e *Z* na estrutura (XII) e *Z* e *W* na estrutura (XIV). No estado de transição A trisolvatado (XX), tabela 89, Δ^3E entre formamida e águas nas posições *X* e *Z* aumenta 0,08 kcal/mol quando comparada ao valor obtido na estrutura (XII) (tabela 88). Já Δ^3E entre formamida e água nas posições *X* e *W* sofre diminuição de 0,13 kcal/mol quando comparadas à estrutura (XIII) (tabela 88). Para formamida e água nas posições *Z* e *W*, Δ^3E diminui 0,41 kcal/mol quando comparado a (XIV) (tabela 88), chegando a desestabilizar a supermolécula em 0,24 kcal/mol. O termo de interação entre as três moléculas de água é nulo.

No estado de transição B, o termo de interação de três corpos entre a formamida e as moléculas de águas nas posições *Z* e *W* em (XVIII) é de -0,07 kcal/mol, o que reflete a pequena contribuição deste termo na estabilização da supermolécula.

Os termos de interação entre quatro corpos (Δ^4E) (tabela 89) em (XIX) são de 0,33 kcal/mol e em (XX) de -0,10 kcal/mol. Desta maneira, o termo colabora para uma pequena desestabilização da supermolécula em (XIX) e para uma pequena estabilização em (XX).

3.3.4.4 – Resumo da análise de Xantheas: observações gerais.

Para a formamida planar, somente a energia de interação de dois corpos (BE_2) entre a formamida com a água na posição *X* se intensificou com a adição sucessiva de moléculas de água, demonstrando efeito de cooperatividade nesta ligação. As energias de interação de dois corpos entre a formamida e água nas posições *Y* e *Z* diminuíram pela progressiva solvatação da formamida com duas e três moléculas de água.

No estado de transição A, todas as energias de interações de dois corpos (BE_2) sofreram decréscimo com a solvatação por duas e três moléculas de água, o que demonstra uma menor estabilidade que é provocada pela solvatação progressiva.

No estado de transição B, a inclusão da segunda molécula de água causa um pequeno aumento da energia de interação (BE_2) entre a formamida e a água na posição *W* e a uma diminuição da energia de interação (BE_2) entre a formamida e a água na posição *Z*.

Considerando a energia de interação de três corpos (BE_3), a adição da terceira molécula de água nas estruturas bisolvatadas da formamida planar provoca aumento da BE_3 entre formamida e águas nas posições *Y* e *Z* e diminuição da BE_3 entre a formamida e águas nas posições *X* e *Z*. No estado de transição A, nota-se que BE_3 entre formamida e águas nas posições *X* e *Z* é significativamente aumentada. Em contrapartida, as BE_3 entre formamida e águas nas posições *Z* e *W* e formamida e águas em *X* e *W* sofrem diminuições, com destaque para esta última.

Os termos de interação de dois corpos (Δ^2E) na solvatação da formamida planar, na maioria dos casos, demonstram estabilidade das interações entre formamida e água na posição *Y*, formamida e água na posição *Z* e sobretudo entre formamida e água na posição *X*. A diminuição observada para a energia de interação de dois corpos (BE_2) para a solvatação da formamida no estado de transição A, se repete para o termo de interação de dois corpos (Δ^2E). Para o estado de transição B, os termos de interação de dois corpos (Δ^2E) seguem resultados análogos aos encontrados para a energia de interação entre dois corpos (BE_2).

Os termos de interação entre três corpos (Δ^3E) sofrem pequeno aumento (0,03-0,10 kcal/mol) pela adição da terceira molécula de água nas estruturas planares bisolvatadas. A terceira molécula de água no estado de transição A, provoca aumento (0,08 kcal/mol) somente em Δ^3E para a formamida com as águas nas posições *X* e *Z*.

O termo de interação entre quatro corpos (Δ^4E) para a formamida planar, apresenta um baixo valor positivo, o que indica que efeitos de interação de quatro corpos são muito pequenos e contribuem para desestabilizar o complexo. Para o estado de transição A, Δ^4E representa apenas 0,7% da energia de interação total. Xantheas, em seus cálculos para o tetrâmero da água observou que Δ^4E representa aproximadamente 2% da energia de interação total. Em seus cálculos com o hexâmero, obteve valores repulsivos para os termos de cinco e seis corpos.[85] O fato de Δ^3E e Δ^4E serem diferentes de zero indica a existência de cooperatividade na energia das ligações de hidrogênio.

3.3.5 – Cargas atômicas.

No estudo das cargas atômicas realizado para a formamida planar e os dois estados de transição da rotação do grupo amida isolados, item 3.1.3, foram discutidas as discrepâncias observadas entre as cargas atômicas obtidas pelos métodos NPA, MK, ChelpG, AIM e GAPT em vários métodos de cálculo e conjuntos de funções de base. Do conjunto testado, as cargas GAPT foram as que melhor reproduziram os mapas de densidade eletrônica e de potencial eletrostático, apresentando o átomo mais eletronegativo como o oxigênio da formamida. Assim, considerou-se apenas as cargas GAPT para as estruturas solvatadas relativas às cargas apresentadas para as estruturas não solvatadas ((I), (VIII) e (XV), figura 11, tabelas 7 a 13).

As tabelas 90 a 112 apresentam as cargas calculadas para as estruturas de formamida solvatadas com uma a três moléculas de água. De um modo geral, nota-se que a hidratação provoca alterações nos valores das cargas atômicas da formamida, sobretudo nos átomos que estão participando diretamente da ligação de hidrogênio. Nota-se que os métodos NPA e MK fornecem as cargas mais negativas para o nitrogênio, em contraste com o método GAPT.

Tabela 90: Cargas NPA para (II) ^{*}.

Nível do cálculo	O(1)	C(2)	H(3)	N(4)	H(5)	H(6)	H(7)	O(8)	H(9)
B3LYP/MCG/ECP	-0,637	0,532	0,105	-0,786	0,420	0,378	0,484	-0,947	0,450
B3PW91/MCG/ECP	-0,629	0,513	0,108	-0,786	0,424	0,382	0,485	-0,951	0,453
MP2/MCG/ECP	-0,608	0,512	0,097	-0,777	0,416	0,374	0,478	-0,939	0,448

* vide figura 11.

Tabela 91: Cargas MK para (II) ^{*}.

Nível do cálculo	O(1)	C(2)	H(3)	N(4)	H(5)	H(6)	H(7)	O(8)	H(9)
B3LYP/MCG/ECP	-0,574	0,619	0,008	-0,839	0,410	0,378	0,400	-0,772	0,369
B3PW91/MCG/ECP	-0,565	0,600	0,014	-0,840	0,410	0,384	0,397	-0,772	0,372
MP2/MCG/ECP	-0,547	0,585	0,009	-0,836	0,414	0,381	0,395	-0,768	0,369

* vide figura 11.

Tabela 92: Cargas GAPT para (II) ^{*}.

Nível do cálculo	O(1)	C(2)	H(3)	N(4)	H(5)	H(6)	H(7)	O(8)	H(9)
B3LYP/MCG/ECP	-0,852	1,036	-0,037	-0,681	0,315	0,210	0,397	-0,634	0,247
B3PW91/MCG/ECP	-0,856	1,032	-0,034	-0,695	0,324	0,219	0,408	-0,652	0,253
MP2/MCG/ECP	-0,797	1,000	-0,003	-0,717	0,313	0,225	0,388	-0,633	0,251

* vide figura 11.

Tabela 93: Cargas NPA para (III) ^{*}.

Nível do cálculo	O(1)	C(2)	H(3)	N(4)	H(5)	H(6)	H(7)	O(8)	H(9)
B3LYP/MCG/ECP	-0,605	0,522	0,086	-0,803	0,412	0,375	0,463	-0,913	0,463
B3PW91/MCG/ECP	-0,598	0,505	0,088	-0,802	0,414	0,380	0,464	-0,916	0,464
MP2/MCG/ECP	-0,579	0,504	0,008	-0,795	0,406	0,370	0,458	-0,904	0,458

* vide figura 11.

Tabela 94: Cargas MK para (III) ^{*}.

Nível do cálculo	O(1)	C(2)	H(3)	N(4)	H(5)	H(6)	H(7)	O(8)	H(9)
B3LYP/MCG/ECP	-0,554	0,631	-0,034	-0,909	0,472	0,398	0,412	-0,828	0,412
B3PW91/MCG/ECP	-0,553	0,629	-0,035	-0,912	0,470	0,404	0,413	-0,829	0,413
MP2/MCG/ECP	-0,536	0,583	-0,011	-0,827	0,421	0,371	0,403	-0,808	0,403

* vide figura 11.

Tabela 95: Cargas GAPT para (III) ^{*}.

Nível do cálculo	O(1)	C(2)	H(3)	N(4)	H(5)	H(6)	H(7)	O(8)	H(9)
B3LYP/MCG/ECP	-0,806	1,066	-0,054	-0,707	0,193	0,327	0,263	-0,544	0,263
B3PW91/MCG/ECP	-0,808	1,065	-0,052	-0,721	0,201	0,335	0,270	-0,561	0,270
MP2/MCG/ECP	-0,737	1,020	-0,046	-0,748	0,203	0,326	0,264	-0,547	0,264

* vide figura 11.

Tabela 96: Cargas NPA para (IV) ^{*}.

Nível do cálculo	O(1)	C(2)	H(3)	N(4)	H(5)	H(6)	H(7)	O(8)	H(9)
B3LYP/MCG/ECP	-0,624	0,527	0,122	-0,778	0,387	0,383	0,476	-0,933	0,440
B3PW91/MCG/ECP	-0,617	0,511	0,124	-0,777	0,391	0,387	0,476	-0,936	0,441
MP2/MCG/ECP	-0,594	0,509	0,114	-0,769	0,382	0,379	0,468	-0,929	0,438

* vide figura 11.

Tabela 97: Cargas MK para (IV) ^{*}.

Nível do cálculo	O(1)	C(2)	H(3)	N(4)	H(5)	H(6)	H(7)	O(8)	H(9)
B3LYP/MCG/ECP	-0,517	0,642	0,014	-0,892	0,419	0,397	0,360	-0,750	0,328
B3PW91/MCG/ECP	-0,511	0,630	0,018	-0,900	0,425	0,404	0,364	-0,756	0,327
MP2/MCG/ECP	-0,458	0,544	0,081	-0,896	0,427	0,399	0,401	-0,792	0,294

* vide figura 11.

Tabela 98: Cargas GAPT para (IV) ^{*}.

Nível do cálculo	O(1)	C(2)	H(3)	N(4)	H(5)	H(6)	H(7)	O(8)	H(9)
B3LYP/MCG/ECP	-0,855	1,051	0,007	-0,661	0,216	0,217	0,401	-0,611	0,235
B3PW91/MCG/ECP	-0,858	1,052	0,007	-0,677	0,225	0,224	0,413	-0,629	0,242
MP2/MCG/ECP	-0,793	1,015	0,010	-0,712	0,230	0,227	0,397	-0,620	0,249

* vide figura 11.

Tabela 99: Cargas NPA e MK para (V)* calculadas no nível B3LYP/MCG/ECP e cargas GAPT obtidas nos níveis de cálculo B3LYP/MCG/ECP (GAPT^(a)) e MP2/MCG/ECP (GAPT^(b)).

Cargas	O(1)	C(2)	H(3)	N(4)	H(5)	H(6)	H(7)	O(8)	H(9)	H(10)	O(11)	H(12)
NPA	-0,653	0,523	0,105	-0,792	0,411	0,413	0,484	-0,950	0,446	0,465	-0,917	0,465
MK	-0,595	0,604	0,003	-0,793	0,352	0,438	0,400	-0,762	0,359	0,422	-0,842	0,414
GAPT ^(a)	-0,890	1,049	-0,038	-0,732	0,289	0,337	0,412	-0,643	0,238	0,260	-0,544	0,262
GAPT ^(b)	-0,839	1,010	-0,031	-0,759	0,290	0,340	0,405	-0,642	0,247	0,264	-0,549	0,265

* vide figura 11.

Tabela 100: Cargas NPA e MK para (VI)* calculadas no nível B3LYP/MCG/ECP e cargas GAPT obtidas nos níveis de cálculo B3LYP/MCG/ECP (GAPT^(a)) e MP2/MCG/ECP (GAPT^(b)).

Cargas	O(1)	C(2)	H(3)	N(4)	H(5)	H(6)	H(7)	O(8)	H(9)	H(10)	O(11)	H(12)
NPA	-0,677	0,533	0,132	-0,773	0,423	0,382	0,485	-0,944	0,453	0,476	-0,932	0,440
MK	-0,496	0,592	0,019	-0,812	0,394	0,386	0,348	-0,723	0,360	0,308	-0,724	0,350
GAPT ^(a)	-0,922	1,020	0,016	-0,689	0,325	0,219	0,388	-0,632	0,252	0,399	-0,610	0,235
GAPT ^(b)	-0,877	0,992	0,017	-0,723	0,325	0,231	0,378	-0,628	0,260	0,392	-0,609	0,242

* vide figura 11.

Tabela 101: Cargas NPA e MK para (VII)* calculadas no nível B3LYP/MCG/ECP e cargas GAPT obtidas nos níveis de cálculo B3LYP/MCG/ECP (GAPT^(a)) e MP2/MCG/ECP (GAPT^(b)).

Cargas	O(1)	C(2)	H(3)	N(4)	H(5)	H(6)	H(7)	O(8)	H(9)	H(10)	O(11)	H(12)
NPA	-0,643	0,524	0,115	-0,786	0,379	0,418	0,464	-0,915	0,465	0,478	-0,937	0,436
MK	-0,550	0,698	-0,035	-0,985	0,421	0,515	0,410	-0,829	0,417	0,340	-0,754	0,352
GAPT ^(a)	-0,894	1,062	-0,001	-0,722	0,204	0,345	0,267	-0,554	0,268	0,420	-0,624	0,230
GAPT ^(b)	-0,834	1,022	0,001	-0,757	0,215	0,345	0,271	-0,560	0,270	0,411	-0,622	0,238

* vide figura 11.

Tabela 102: Cargas NPA e MK para (IX)* calculadas no nível B3LYP/MCG/ECP e cargas GAPT obtidas nos níveis de cálculo B3LYP/MCG/ECP (GAPT^(a)) e MP2/MCG/ECP (GAPT^(b)).

Cargas	O(1)	C(2)	H(3)	N(4)	H(5)	H(6)	H(7)	O(8)	H(9)
NPA	-0,553	0,591	0,109	-0,904	0,396	0,371	0,473	-0,934	0,451
MK	-0,535	0,760	-0,009	-1,004	0,416	0,408	0,373	-0,819	0,410
GAPT ^(a)	-0,729	0,940	-0,023	-0,596	0,229	0,174	0,342	-0,586	0,249
GAPT ^(b)	-0,632	0,852	-0,023	-0,596	0,221	0,173	0,333	-0,586	0,257

* vide figura 11.

Tabela 103: Cargas NPA e MK para (X)* calculadas no nível B3LYP/MCG/ECP e cargas GAPT obtidas nos níveis de cálculo B3LYP/MCG/ECP (GAPT^(a)) e MP2/MCG/ECP (GAPT^(b)).

Cargas	O(1)	C(2)	H(3)	N(4)	H(5)	H(6)	H(7)	O(8)	H(9)
NPA	-0,545	0,583	0,127	-0,890	0,369	0,368	0,469	-0,923	0,442
MK	-0,531	0,812	-0,015	-0,972	0,366	0,383	0,350	-0,760	0,369
GAPT ^(a)	-0,737	0,939	0,015	-0,571	0,168	0,169	0,363	-0,585	0,241
GAPT ^(b)	-0,637	0,845	0,014	-0,576	0,169	0,168	0,352	-0,582	0,248

* vide figura 11.

Tabela 104: Cargas NPA e MK para (XI)* calculadas no nível B3LYP/MCG/ECP e cargas GAPT obtidas nos níveis de cálculo B3LYP/MCG/ECP (GAPT^(a)) e MP2/MCG/ECP (GAPT^(b)).

Cargas	O(1)	C(2)	H(3)	N(4)	H(5)	H(6)	H(7)	O(8)	H(9)
NPA	-0,501	0,567	0,127	-0,921	0,374	0,376	0,473	-0,935	0,439
MK	-0,510	0,708	-0,018	-0,607	0,258	0,291	0,221	-0,709	0,365
GAPT ^(a)	-0,661	0,919	0,013	-0,577	0,158	0,152	0,383	-0,621	0,233
GAPT ^(b)	-0,562	0,829	0,012	-0,590	0,154	0,159	0,374	-0,618	0,241

* vide figura 11.

Tabela 105: Cargas NPA e MK para (XII)* calculadas no nível B3LYP/MCG/ECP e cargas GAPT obtidas nos níveis de cálculo B3LYP/MCG/ECP (GAPT^(a)) e MP2/MCG/ECP (GAPT^(b)).

Cargas	O(1)	C(2)	H(3)	N(4)	H(5)	H(6)	H(7)	O(8)	H(9)	H(10)	O(11)	H(12)
NPA	-0,589	0,600	0,133	-0,898	0,374	0,399	0,472	-0,933	0,453	0,467	-0,921	0,442
MK	-0,421	0,698	0,026	-0,991	0,416	0,414	0,306	-0,796	0,420	0,289	-0,731	0,369
GAPT ^(a)	-0,790	0,935	0,022	-0,608	0,236	0,183	0,336	-0,584	0,252	0,360	-0,583	0,241
GAPT ^(b)	-0,691	0,846	0,022	-0,605	0,230	0,178	0,324	-0,581	0,260	0,348	-0,579	0,248

* vide figura 11.

Tabela 106: Cargas NPA e MK para (XIII)* calculadas no nível B3LYP/MCG/ECP e cargas GAPT obtidas nos níveis de cálculo B3LYP/MCG/ECP (GAPT^(a)) e MP2/MCG/ECP (GAPT^(b)).

Cargas	O(1)	C(2)	H(3)	N(4)	H(5)	H(6)	H(7)	O(8)	H(9)	H(10)	O(11)	H(12)
NPA	-0,546	0,587	0,133	-0,934	0,410	0,378	0,474	-0,934	0,455	0,474	-0,939	0,440
MK	-0,509	0,660	0,017	-0,649	0,303	0,335	0,372	-0,808	0,412	0,212	-0,716	0,373
GAPT ^(a)	-0,719	0,917	0,024	-0,631	0,243	0,167	0,334	-0,586	0,255	0,395	-0,634	0,234
GAPT ^(b)	-0,618	0,828	0,022	-0,631	0,234	0,166	0,326	-0,586	0,262	0,385	-0,631	0,243

* vide figura 11.

Tabela 107: Cargas NPA e MK para (XIV)* calculadas no nível B3LYP/MCG/ECP e cargas GAPT obtidas nos níveis de cálculo B3LYP/MCG/ECP (GAPT^(a)) e MP2/MCG/ECP (GAPT^(b)).

Cargas	O(1)	C(2)	H(3)	N(4)	H(5)	H(6)	H(7)	O(8)	H(9)	H(10)	O(11)	H(12)
NPA	-0,535	0,581	0,143	-0,919	0,379	0,381	0,467	-0,920	0,444	0,471	-0,931	0,440
MK	-0,523	0,779	-0,041	-0,664	0,280	0,306	0,346	-0,742	0,366	0,245	-0,722	0,370
GAPT ^(a)	-0,727	0,930	0,043	-0,597	0,163	0,173	0,351	-0,573	0,242	0,377	-0,615	0,234
GAPT ^(b)	-0,623	0,835	0,040	-0,605	0,163	0,173	0,339	-0,570	0,249	0,366	-0,608	0,241

* vide figura 11.

Tabela 108: Cargas NPA e MK para (XVI)* calculadas no nível B3LYP/MCG/ECP e cargas GAPT obtidas nos níveis de cálculo B3LYP/MCG/ECP (GAPT^(a)) e MP2/MCG/ECP (GAPT^(b)).

Cargas	O(1)	C(2)	H(3)	N(4)	H(5)	H(6)	H(7)	O(8)	H(9)
NPA	-0,475	0,560	0,092	-0,902	0,373	0,373	0,472	-0,933	0,440
MK	-0,414	0,509	-0,023	-0,369	0,218	0,218	0,231	-0,741	0,370
GAPT ^(a)	-0,698	0,937	-0,033	-0,568	0,171	0,172	0,366	-0,590	0,243
GAPT ^(b)	-0,592	0,841	-0,034	-0,574	0,171	0,172	0,355	-0,589	0,251

* vide figura 11.

Tabela 109: Cargas NPA e MK para (XVII)* calculadas no nível B3LYP/MCG/ECP e cargas GAPT obtidas nos níveis de cálculo B3LYP/MCG/ECP (GAPT^(a)) e MP2/MCG/ECP (GAPT^(b)).

Cargas	O(1)	C(2)	H(3)	N(4)	H(5)	H(6)	H(7)	O(8)	H(9)
NPA	-0,516	0,568	0,107	-0,872	0,363	0,363	0,470	-0,927	0,444
MK	-0,443	0,785	-0,077	-0,906	0,342	0,355	0,366	-0,734	0,311
GAPT ^(a)	-0,609	0,927	-0,072	-0,588	0,173	0,172	0,374	-0,612	0,236
GAPT ^(b)	-0,514	0,833	-0,070	-0,590	0,172	0,172	0,354	-0,603	0,246

* vide figura 11.

Tabela 110: Cargas NPA e MK para (XVIII)* calculadas no nível B3LYP/MCG/ECP e cargas GAPT obtidas nos níveis de cálculo B3LYP/MCG/ECP (GAPT^(a)) e MP2/MCG/ECP (GAPT^(b)).

Cargas	O(1)	C(2)	H(3)	N(4)	H(5)	H(6)	H(7)	O(8)	H(9)	H(10)	O(11)	H(12)
NPA	-0,516	0,573	0,471	-0,902	0,376	0,376	0,468	-0,925	0,448	0,471	-0,931	0,439
MK	-0,403	0,548	-0,012	-0,450	0,238	0,251	0,313	-0,731	0,377	0,241	-0,731	0,359
GAPT ^(a)	-0,669	0,913	-0,011	-0,603	0,179	0,179	0,348	-0,585	0,251	0,375	-0,613	0,236
GAPT ^(b)	-0,566	0,813	-0,012	-0,600	0,177	0,178	0,336	-0,582	0,258	0,355	-0,602	0,245

* vide figura 11.

Tabela 111: Cargas NPA, MK e GAPT para (XIX)* obtidas no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.

Cargas	O(1)	C(2)	H(3)	N(4)	H(5)	H(6)	H(7)	O(8)	H(9)	H(10)	O(11)	H(12)
NPA	-0,693	0,530	0,127	-0,779	0,415	0,418	0,484	-0,946	0,449	0,465	-0,916	0,465
MK	-0,542	0,689	-0,031	-0,946	0,406	0,525	0,350	-0,731	0,357	0,417	-0,858	0,430
GAPT	-0,965	1,034	0,009	-0,744	0,305	0,350	0,402	-0,638	0,244	0,264	-0,553	0,267

Cargas	H(13)	O(14)	H(15)
NPA	0,478	-0,934	0,437
MK	0,323	-0,731	0,344
GAPT	0,416	-0,622	0,231

* vide figura 11.

Tabela 112: Cargas NPA, MK e GAPT para (XX)* obtidas no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.

Cargas	O(1)	C(2)	H(3)	N(4)	H(5)	H(6)	H(7)	O(8)	H(9)	H(10)	O(11)	H(12)
NPA	-0,580	0,600	0,147	-0,931	0,415	0,380	0,473	-0,930	0,458	0,466	-0,918	0,442
MK	-0,453	0,700	-0,017	-0,657	0,343	0,294	0,330	-0,789	0,417	0,301	-0,716	0,362
GAPT	-0,777	0,923	0,051	-0,649	0,261	0,172	0,321	-0,578	0,258	0,353	-0,574	0,241

Cargas	H(13)	O(14)	H(15)
NPA	0,473	-0,934	0,439
MK	0,227	-0,709	0,366
GAPT	0,388	-0,622	0,233

* vide figura 11.

Tabela 113: Cargas NPA, MK e GAPT para molécula de água isolada obtidas no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.

Cargas	H	O	H
NPA	0,446	-0,891	0,446
MK	0,367	-0,730	0,363
GAPT	0,247	-0,494	0,247

Para as estruturas (II) a (VII) (tabelas 90 a 101) e (XVI) a (XVIII) (tabelas 108 a 110), nota-se que as cargas no átomo de oxigênio da carbonila tornaram-se mais negativas, sobretudo na estrutura (VI) (tabela 100), na qual ocorre a solvatação neste sítio por duas moléculas de água. O mesmo fato é verificado para as estruturas do estado de transição A ((IX)-(XIV)) (tabelas 102 a 107) com exceção de (XI) (tabela 104), pois esta não apresenta solvatação no oxigênio da carbonila.

As cargas do átomo de nitrogênio tornaram-se mais negativas nas estruturas (II), (III), (V) e (VII) (tabelas 92, 95, 99 e 101, respectivamente) devido à presença de moléculas de água solvatando os hidrogênios do grupo amida. Para as estruturas (XI), (XIII), (XIV), (XVII) e (XVIII) (tabelas 104, 106, 107, 109 e 110, respectivamente) nas quais ocorre a interação do hidrogênio da água com o par de elétrons isolado do nitrogênio, observa-se variações menores de carga.

A solvatação com três moléculas de água para a formamida planar provocou grandes modificações nas cargas atômicas (tabela 111). As cargas no oxigênio da formamida (O(1)) e no nitrogênio da amida (N(4)) tornaram-se mais negativas enquanto que as cargas atômicas de H(5) e H(6), hidrogênios amídicos, se tornam mais positivas. Os átomos C(2) e H(3) foram os menos afetados pela tripla solvatação.

Para o estado de transição A solvatado com três moléculas de água (XIX), os efeitos com a solvatação com três águas também são bastante importantes. Os átomos O(1) e N(4) ficaram bastante mais negativos e os átomos H(3) e H(5) tornaram-se mais positivos. As cargas de C(2) e H(6) praticamente não sofreram alterações em comparação com a estrutura isolada (VIII).

Sendo assim, nota-se que os átomos da formamida que participam de ligações de hidrogênio com as águas são os que sofrem as maiores alterações, o que indica as interações destes com as moléculas de água.

Uma comparação entre as cargas atômicas das moléculas de água nas supermoléculas (tabelas 90-112) com as da molécula de água isolada (tabela 113) permite verificar alterações devido às interações com a formamida. Pode-se notar que os átomos de oxigênio ficaram mais negativos, principalmente nas moléculas de água que solvaram o oxigênio do grupo carbonila (posições *X* e *Z*). Os átomos de hidrogênio que interagem diretamente com o oxigênio do grupo carbonila tornam-se bastante mais positivos. Essas alterações são ainda mais intensas quando se tratam das supermoléculas com a formamida planar (estruturas (II)-(VII) e (XIX)). O mesmo pode ser observado com o átomo de hidrogênio que interage com o nitrogênio do grupo amida nos estados

de transição (posição *W*). Os demais átomos de hidrogênio das moléculas de água sofrem pequenas alterações.

3.3.6 – Análise NBO (Natural Bond Orbitals).

Através da análise NBO (Natural Bond Orbitals) foram observadas as principais interações entre os orbitais localizados da formamida com a água (tabelas 114 a 131). A figura abaixo esboça as principais transferências que ocorrem nas estruturas solvatadas analisadas. As discussões são baseadas nos resultados obtidos no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.

Figura 13: Principais transferências de carga ocorridas nas estruturas solvatadas.

Figura 13: Continuação.

Para todas as supermoléculas notam-se interações semelhantes às observadas entre orbitais da formamida isolada (item 3.1.4). Há a presença de três interações mais intensas ($\Delta E^{(2)}$) (1, 2 e 3 na figura 13) entre os pares de elétrons isolados dos átomos de nitrogênio (n_N) e oxigênio (n_O) com os orbitais antiligantes localizados nas ligações C=O (π^*_{CO}), C-N (σ^*_{CN}) e C-H(3) (σ^*_{CH}). A comparação entre os resultados obtidos na análise NBO para a formamida e estados de transição isolados com os obtidos para as estruturas solvatadas permitiram se verificar a influência das moléculas de água na estrutura eletrônica da formamida.

Para formamida planar solvatada (tabelas 114 a 122), os valores destas três energias de interação são grandes. Em geral, a solvatação da formamida contribui para o aumento da energia de interação $n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$, sobretudo em (II), (V) e (VI) nas quais ocorre a transferência de elétrons da molécula de água para a formamida através da interação $n_{O\text{água}} \rightarrow \sigma^*_{NH}$. Para as estruturas monosolvatadas este acréscimo em $\Delta E^{(2)}$ atingiu aproximadamente 7,0 kcal/mol e para as bisolvatadas 14,0 kcal/mol, em comparação com a molécula isolada. Este resultado não indica a existência de cooperatividade na transferência de elétrons, uma vez que a adição de uma segunda molécula fez com que o acréscimo na transferência $n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$ fosse o dobro das ocorridas nas supermoléculas monosolvatadas, denotando uma linearidade.

As duas principais interações entre formamida planar e água ocorrem entre o par de elétrons isolado do oxigênio da carbonila com o orbital antiligante da ligação O-H da água ($n_O \rightarrow \sigma^*_{OH}$) e entre o par de elétrons isolado do oxigênio da água com o orbital antiligante da ligação N-H da amida ($n_{O\text{água}} \rightarrow \sigma^*_{NH}$). No primeiro caso, as energias de interação de (V) e (VI) são 8,78 e 5,20 kcal/mol (tabelas 120 e 121), respectivamente. Destaca-se que em (VI), ocorrem duas transferências de cargas $n_O \rightarrow \sigma^*_{OH}$, uma para cada molécula de água nas posições **X** e **Z**, o que faz com que os valores sejam os menores encontrados para este tipo de interação (5,20 e 5,73 kcal/mol, tabela 121). No segundo caso, as energias variaram entre 4,60 e 8,40 kcal/mol. Os maiores valores são os das transferências que envolvem a água solvatando somente o hidrogênio do grupo amida (posição **Y**).

Tabela 114: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (II) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.

Interação *	Orbitais envolvidos	$\Delta E^{(2)}$	Ocupação do orbital doador	Ocupação do orbital receptor	Carga da formamida	Carga da água
1	$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	66,64	1,71571	0,27540		
2	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	18,12	1,85406	0,05663		
3	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	20,79	1,85406	0,06765	0,012	-0,012
4	$n_O \rightarrow \sigma^*_{OH}$	7,13	1,85406	0,02590		
5	$n_{O\acute{a}gua} \rightarrow \sigma^*_{NH}$	6,00	1,98031	0,02582		

* vide figura 13 (a).

Tabela 115: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (II) no nível de cálculo B3PW91/MCG/ECP.

Interação *	Orbitais envolvidos	$\Delta E^{(2)}$	Ocupação do orbital doador	Ocupação do orbital receptor	Carga da formamida	Carga da água
1	$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	69,13	1,70729	0,28189		
2	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	18,43	1,85177	0,05714		
3	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	21,30	1,85177	0,06856	0,013	-0,013
4	$n_O \rightarrow \sigma^*_{OH}$	7,94	1,85177	0,02784		
5	$n_{O\acute{a}gua} \rightarrow \sigma^*_{NH}$	6,28	1,97978	0,02633		

* vide figura 13 (a).

Tabela 116: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (III) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.

Interação *	Orbitais envolvidos	$\Delta E^{(2)}$	Ocupação do orbital doador	Ocupação do orbital receptor	Carga da formamida	Carga da água
1	$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	63,79	1,73580	0,25738		
2	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	20,73	1,85348	0,06387	-0,013	0,013
3	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	22,35	1,85348	0,07747		
4	$n_{O\acute{a}gua} \rightarrow \sigma^*_{NH}$	7,36	1,98331	0,02042		

* vide figura 13 (b).

Tabela 117: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (III) no nível de cálculo B3PW91/MCG/ECP.

Interação *	Orbitais envolvidos	$\Delta E^{(2)}$	Ocupação do orbital doador	Ocupação do orbital receptor	Carga da formamida	Carga da água
1	$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	65,33	1,73060	0,26220		
2	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	21,20	1,85230	0,06467	0,013	-0,013
3	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	22,92	1,85230	0,07865		
4	$n_{O\acute{a}gua} \rightarrow \sigma^*_{NH}$	7,28	1,98360	0,02026		

* vide figura 13 (b).

Tabela 118: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (IV) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.

Interação *	Orbitais envolvidos	$\Delta E^{(2)}$	Ocupação do orbital doador	Ocupação do orbital receptor	Carga da formamida	Carga da água
1	$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	62,24	1,73791	0,25414		
2	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	20,64	1,85307	0,06036	0,018	-0,018
3	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	18,78	1,85307	0,06650		
4	$n_O \rightarrow \sigma^*_{OH}$	6,52	1,85307	0,02003		

* vide figura 13 (c).

Tabela 119: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (IV) no nível de cálculo B3PW91/MCG/ECP.

Interação *	Orbitais envolvidos	$\Delta E^{(2)}$	Ocupação do orbital doador	Ocupação do orbital receptor	Carga da formamida	Carga da água
1	$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	64,21	1,73204	0,25985		
2	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	21,15	1,85197	0,06097	0,019	-0,019
3	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	19,26	1,85197	0,06728		
4	$n_O \rightarrow \sigma^*_{OH}$	6,94	1,85197	0,02081		

* vide figura 13 (c).

Tabela 120: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (V) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.

Interação *	Orbitais envolvidos	$\Delta E^{(2)}$	Ocupação do orbital doador	Ocupação do orbital receptor	Carga da formamida	Carga da água ^(x)	Carga da água ^(y)
1	$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	73,33	1,69662	0,29555			
2	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	17,04	1,85729	0,05380			
3	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	20,65	1,85729	0,06682	0,007	-0,020	0,013
4	$n_O \rightarrow \sigma^*_{OH}$	8,78	1,85729	0,03033			
5	$n_{O\acute{a}gua} \rightarrow \sigma^*_{NH}$	4,60	1,98344	0,02335			
6	$n_{O\acute{a}gua} \rightarrow \sigma^*_{NH}$	7,42	1,98345	0,02035			

* vide figura 13 (d).

vide figura 12: X = água entre os grupos amida e carbonila.

Y = água no hidrogênio (H(6)) da formamida na forma planar.

Tabela 121: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (VI) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.

Interação *	Orbitais envolvidos	$\Delta E^{(2)}$	Ocupação do orbital doador	Ocupação do orbital receptor	Carga da formamida	Carga da água ^(x)	Carga da água ^(z)
1	$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	72,14	1,70006	0,29168			
2	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	17,98	1,86208	0,05126			
3	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	17,99	1,86208	0,05954	0,021	-0,005	-0,016
4	$n_O \rightarrow \sigma^*_{OH}$	5,20	1,86208	0,02060			
5	$n_{O\acute{a}gua} \rightarrow \sigma^*_{NH}$	6,50	1,97985	0,02651			
6	$n_O \rightarrow \sigma^*_{OH}$	5,73	1,86208	0,01825			

* vide figura 13 (e).

vide figura 12: X = água entre os grupos amida e carbonila.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

Tabela 122: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (VII) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.

Interação *	Orbitais envolvidos	$\Delta E^{(2)}$	Ocupação do orbital doador	Ocupação do orbital receptor	Carga da formamida	Carga da água ^(y)	Carga da água ^(z)
1	$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	68,25	1,71640	0,27566			
2	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	19,98	1,85697	0,05649			
3	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	18,70	1,85697	0,06710	0,007	0,015	-0,022
4	$n_{O\acute{a}gua} \rightarrow \sigma^*_{NH}$	8,36	1,98130	0,02163			
5	$n_O \rightarrow \sigma^*_{OH}$	7,79	1,85697	0,02362			

* vide figura 13 (f).

vide figura 12: Y = água no hidrogênio (H(6)) da formamida na forma planar.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

A solvatação do estado de transição A (tabelas 123 a 128) promoveu alterações nas energias de interação entre orbitais da formamida (1, 2 e 3 na figura 13). Em (XI) a transferência $n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$ varia pouco, com um decréscimo de 3,0 kcal/mol (tabela 125), o que é explicado pelo fato de ser a única supermolécula deste estado de transição que não possui água interagindo com o oxigênio da carbonila. Nas demais, a diminuição está em torno de 6,0 a 11,0 kcal/mol, sendo que este maior valor pertence a (XII) (tabela 126), que apresenta duas transferências entre o par de elétrons isolado do oxigênio da carbonila e o orbital σ^*_{OH} das moléculas de água. Estas transferências de elétrons intermoleculares reduzem as interações intramoleculares. As supermoléculas (XI), (XIII) e (XIV) (tabelas 125, 127 e 128) apresentam uma molécula de água interagindo diretamente com o par de elétrons isolado do nitrogênio ($n_N \rightarrow \sigma^*_{OH}$), o que diminui cerca de 4,0 kcal/mol a energia de interação entre $n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$. Para as energias de interação $n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$, observa-se uma queda do valor em torno de 10,0 kcal/mol após a solvatação devido as fortes interações entre o oxigênio da carbonila e o orbital σ^*_{OH} das moléculas de água. A menor variação neste caso (aproximadamente 6,0 kcal/mol), pertence a (XI) (tabela 125) uma vez que não apresenta água neste sítio de solvatação.

Tabela 123: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (IX) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.

Interação *	Orbitais envolvidos	$\Delta E^{(2)}$	Ocupação do orbital doador	Ocupação do orbital receptor	Carga da formamida	Carga da água
1	$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	12,37	1,95300	0,02752		
2	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	21,10	1,87139	0,06530		
3	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	19,85	1,87139	0,06819	0,010	-0,010
4	$n_N \rightarrow \sigma^*_{CH}$	3,24	1,95300	0,06819		
5	$n_O \rightarrow \sigma^*_{OH}$	2,77	1,87139	0,01255		
6	$n_{O\text{água}} \rightarrow \sigma^*_{NH}$	1,58	1,99135	0,00942		

* vide figura 13 (g).

Tabela 124: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (X) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.

Interação *	Orbitais envolvidos	$\Delta E^{(2)}$	Ocupação do orbital doador	Ocupação do orbital receptor	Carga da formamida	Carga da água
1	$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	14,84	1,95651	0,02588		
2	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	22,85	1,86829	0,06839		
3	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	18,34	1,86829	0,06501	0,012	-0,012
4	$n_N \rightarrow \sigma^*_{CH}$	3,02	1,95651	0,06501		
5	$n_O \rightarrow \sigma^*_{OH}$	4,09	1,86829	0,01344		

* vide figura 13 (h).

Tabela 125: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (XI) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.

Interação *	Orbitais envolvidos	$\Delta E^{(2)}$	Ocupação do orbital doador	Ocupação do orbital receptor	Carga da formamida	Carga da água
1	$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	10,17	1,94234	0,02016		
2	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	25,09	1,85972	0,08192		
3	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	20,05	1,85972	0,06687	0,023	-0,023
4	$n_N \rightarrow \sigma^*_{CH}$	2,61	1,94234	0,6687		
5	$n_N \rightarrow \sigma^*_{OH}$	10,23	1,94234	0,02402		

* vide figura 13 (i).

Tabela 126: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (XII) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.

Interação *	Orbitais envolvidos	$\Delta E^{(2)}$	Ocupação do orbital doador	Ocupação do orbital receptor	Carga da formamida	Carga da água ^(x)	Carga da água ^(z)
1	$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	12,56	1,95087	0,02916			
2	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	20,64	1,87754	0,05967			
3	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	17,58	1,87754	0,06206			
4	$n_N \rightarrow \sigma^*_{CH}$	3,25	1,95087	0,06206	0,019	-0,008	-0,011
5	$n_O \rightarrow \sigma^*_{OH}$	2,18	1,87754	0,01033			
6	$n_{O_{\text{água}}} \rightarrow \sigma^*_{NH}$	1,58	1,99149	0,00928			
7	$n_O \rightarrow \sigma^*_{OH}$	3,77	1,87754	0,01250			

* vide figura 13 (j).

vide figura 12: X = água entre os grupos amida e carbonila.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

Tabela 127: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (XIII) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.

Interação *	Orbitais envolvidos	$\Delta E^{(2)}$	Ocupação do orbital doador	Ocupação do orbital receptor	Carga da formamida	Carga da água ^(x)	Carga da água ^(w)
1	$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	10,92	1,93596	0,02328			
2	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	22,44	1,87057	0,07089			
3	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	19,05	1,87057	0,06331			
4	$n_N \rightarrow \sigma^*_{CH}$	3,01	1,93596	0,06331	0,029	-0,004	-0,025
5	$n_O \rightarrow \sigma^*_{OH}$	1,86	1,87057	0,00932			
6	$n_{O_{\text{água}}} \rightarrow \sigma^*_{NH}$	2,68	1,98912	0,01171			
7	$n_N \rightarrow \sigma^*_{OH}$	10,58	1,93956	0,02552			

* vide figura 13 (l).

vide figura 12: X = água entre os grupos amida e carbonila.

W = água no par de elétrons isolado do nitrogênio (N(4)) nos estados de transição A e B.

Tabela 128: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (XIV) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.

Interação *	Orbitais envolvidos	$\Delta E^{(2)}$	Ocupação do orbital doador	Ocupação do orbital receptor	Carga da formamida	Carga da água ^(z)	Carga da água ^(w)
1	$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	10,65	1,94142	0,02211			
2	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	23,86	1,86623	0,07392			
3	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	18,10	1,86623	0,06235	0,030	-0,021	-0,009
4	$n_N \rightarrow \sigma^*_{CH}$	2,80	1,94142	0,06235			
5	$n_O \rightarrow \sigma^*_{OH}$	3,31	1,86623	0,01105			
6	$n_N \rightarrow \sigma^*_{OH}$	9,51	1,94142	0,02238			

* vide figura 13 (m).

vide figura 12: Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

W = água no par de elétrons isolado do nitrogênio (N(4)) nos estados de transição A e B.

A solvatação do estado de transição B (tabelas 129 a 131) provoca grandes variações nas interações $n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$ e $n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$. Na primeira interação ocorre um decréscimo de 7,0 a 9,0 kcal/mol enquanto que na segunda de 8,0 a 11,0 kcal/mol. Em ambos os casos, a interação do par de elétrons isolado do oxigênio da carbonila com o orbital σ^*_{OH} da água, faz com que haja menos carga disponível para a interação intramolecular.

Tabela 129: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (XVI) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.

Interação *	Orbitais envolvidos	$\Delta E^{(2)}$	Ocupação do orbital doador	Ocupação do orbital receptor	Carga da formamida	Carga da água
1	$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	4,28	1,95535	0,02137		
2	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	22,62	1,86320	0,06761		
3	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	19,12	1,86320	0,07475	0,013	-0,013
4	$n_N \rightarrow \sigma^*_{CH}$	8,48	1,95535	0,07475		
5	$n_O \rightarrow \sigma^*_{OH}$	4,25	1,86320	0,01396		

* vide figura 13 (n).

Tabela 130: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (XVII) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.

Interação *	Orbitais envolvidos	$\Delta E^{(2)}$	Ocupação do orbital doador	Ocupação do orbital receptor	Carga da formamida	Carga da água
1	$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	4,15	1,94251	0,01780		
2	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	24,03	1,85719	0,07670		
3	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	21,53	1,85719	0,07894	0,021	-0,021
4	$n_N \rightarrow \sigma^*_{CH}$	7,77	1,94251	0,07894		
5	$n_N \rightarrow \sigma^*_{OH}$	8,95	1,94251	0,02058		

* vide figura 13 (o).

Tabela 131: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (XVIII) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.

Interação *	Orbitais envolvidos	$\Delta E^{(2)}$	Ocupação do orbital doador	Ocupação do orbital receptor	Carga da formamida	Carga da água ^(z)	Carga da água ^(w)
1	$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	4,15	1,94306	0,01874			
2	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	23,16	1,86498	0,07099			
3	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	18,88	1,86498	0,07031	0,029	-0,008	-0,021
4	$n_N \rightarrow \sigma^*_{CH}$	7,73	1,94306	0,07031			
5	$n_O \rightarrow \sigma^*_{OH}$	2,89	1,86498	0,00989			
6	$n_N \rightarrow \sigma^*_{OH}$	8,80	1,94306	0,02029			

* vide figura 13 (p).

vide figura 12: Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

W = água no par de elétrons isolado do nitrogênio (N(4)) nos estados de transição A e B.

Para as estruturas nos estados de transição A e B solvatadas no par eletrônico isolado do nitrogênio ((XI), (XIII), (XIV), (XVII) e (XVIII)), a energia de interação com a água, $n_N \rightarrow \sigma^*_{OH}$, é forte (8,80 a 10,58 kcal/mol) em decorrência da localização do par de elétrons isolado do nitrogênio e de sua disponibilidade estérica. Esta é a principal interação intermolecular que ocorre nessas espécies.

As ocupações dos orbitais doadores e receptores (tabelas 114 a 131) também indicam as interações entre água e formamida. Os resultados demonstram que os orbitais antiligantes não estão desocupados e que os pares de elétrons isolados possuem uma ocupação menor do que dois, fato que permite prever que parte da ocupação dos orbitais antiligantes deve-se à interação com os pares de elétrons isolados.

As cargas nos monômeros (tabelas 114 a 131) das supermoléculas também representam as interações expostas na figura 13. Para as supermoléculas monosolvatadas, verifica-se que ocorre transferência de carga da formamida para a água. Resultado análogo é observado para as estruturas bisolvatadas. Entretanto, três casos merecem destaque: (III), (V) e (VII) (tabelas 116, 120 e 122) apresentam uma molécula de água com carga positiva e a formamida com carga negativa ou positiva e próxima a zero. Observando a figura 13 (b), (d) e (f), verifica-se que uma das águas está transferindo carga do par de elétrons isolado do oxigênio para o orbital σ^*_{NH} , fazendo com que este solvente adquira carga positiva. Em (III), a formamida absorve esta carga e assume valor negativo. Em (V) e (VII), a formamida além de receber a carga proveniente da água ainda transfere uma quantidade de carga para outra molécula de água, adquirindo uma carga praticamente nula.

Para formamida planar solvatada com três águas ((XIX), tabela 132, figura 13(q)), a presença das moléculas de água também contribui para o aumento da energia de interação $n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$, sobretudo nas estruturas nas quais ocorre a transferência de elétrons da molécula de água para a formamida através da interação $n_{O\text{água}} \rightarrow \sigma^*_{NH}$. Em comparação com a molécula isolada, a estrutura trisolvatada apresentou um acréscimo em $\Delta E^{(2)}$ de aproximadamente 18,0 kcal/mol para esta transferência, enquanto que nas monosolvatadas e bisolvatadas este valor foi 7,0 kcal/mol e 14,0 kcal/mol, respectivamente. A adição da segunda molécula de água fez com que o acréscimo na transferência $n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$ fosse o dobro das ocorridas nas supermoléculas monosolvatadas. Este efeito de linearidade não foi observado na adição da terceira molécula de água.

A interação mais intensa entre orbitais localizados da formamida com a água se dá entre os elétrons isolados do oxigênio da água com o orbital antiligante N(4)-H(6) ($n_{\text{O}^{\text{água}}} \rightarrow \sigma^*_{\text{NH}}$) ((XIX), 6 na figura 13 (q)) e tem valor igual a 8,07 kcal/mol. Ocorrem também interações entre o par de elétrons isolado do oxigênio da carbonila com o orbital antiligante da ligação O-H da água ($n_{\text{O}} \rightarrow \sigma^*_{\text{OH}}$). No primeiro caso ((XIX), 4 na figura 13 (q)), a energia de interação foi de 6,35 kcal/mol e no segundo ((XIX), 7 na figura 13 (q)) de 6,55 kcal/mol. O fato de existirem duas transferências de cargas $n_{\text{O}} \rightarrow \sigma^*_{\text{OH}}$, uma para cada molécula de água solvatada na carbonila, faz com que os valores destas transferências não sejam superiores ao encontrado para a transferência $n_{\text{O}^{\text{água}}} \rightarrow \sigma^*_{\text{NH}}$. Uma transferência de 5,18 kcal/mol ocorre entre o par de elétrons isolado da água e o orbital antiligante N(4)-H(5) ($n_{\text{O}^{\text{água}}} \rightarrow \sigma^*_{\text{NH}}$) ((XIX), 5 na figura 13 (q)).

Tabela 132: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (XIX) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.

Interação *	Orbitais envolvidos	$\Delta E^{(2)}$	Ocupação do orbital doador	Ocupação do orbital receptor	Carga da formamida	Carga da água (X)	Carga da água (Y)	Carga da água (Z)
1	$n_{\text{N}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	77,23	1,678	0,312				
2	$n_{\text{O}} \rightarrow \sigma^*_{\text{CN}}$	17,23	1,864	0,048				
3	$n_{\text{O}} \rightarrow \sigma^*_{\text{CH}}$	17,97	1,864	0,059				
4	$n_{\text{O}} \rightarrow \sigma^*_{\text{OH}}$	6,35	1,864	0,024	0,017	-0,012	0,014	-0,019
5	$n_{\text{O}^{\text{água}}} \rightarrow \sigma^*_{\text{NH}}$	5,18	1,982	0,024				
6	$n_{\text{O}^{\text{água}}} \rightarrow \sigma^*_{\text{NH}}$	8,07	1,982	0,021				
7	$n_{\text{O}} \rightarrow \sigma^*_{\text{OH}}$	6,55	1,864	0,021				

* vide figura 13 (q).

vide figura 12: X = água entre os grupos amida e carbonila.

Y = água no hidrogênio (H(6)) da formamida na forma planar.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

A solvatação do estado de transição A com três moléculas de água (tabela 133) promoveu alterações (1, 2 e 3 na figura 13) nas energias de interação entre orbitais da formamida. A transferência entre o par de elétrons isolado do oxigênio da carbonila e o orbital antiligante C(2)-H(3) ($n_{\text{O}} \rightarrow \sigma^*_{\text{CH}}$) (3 na figura 13 (r)) sofre decréscimo semelhante aos notados para as estruturas do estado de transição A solvatado com uma ou duas moléculas de água, em torno de 12,0 kcal/mol, em comparação à formamida

isolada neste estado de transição. A supermolécula (XX) (figura 11) apresenta forte interação entre o orbital antiligante O(14)-H(13) (σ^*_{OH}) da água e o par de elétrons isolado do nitrogênio ($n_N \rightarrow \sigma^*_{OH}$) com o valor de 9,85 kcal/mol (8 na figura 13 (r)), o que diminui cerca de 3,0 kcal/mol a energia de interação entre $n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$. Para as energias de interação interna $n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$ (2 na figura 13 (r)), observa-se uma redução desse valor em torno de 10,0 kcal/mol após a solvatação devido às interações entre o oxigênio da carbonila e o orbital σ^*_{OH} das moléculas de água. Portanto, para a estrutura no estado de transição A, a solvatação no par eletrônico isolado do nitrogênio é forte, o que pode ser justificado pela grande localização deste par de elétrons isolado e de sua disponibilidade estérica. Esta é a principal interação intermolecular ocorrida nesta conformação.

Tabela 133: Resultados da análise NBO ($\Delta E^{(2)}$ em kcal/mol) para (XX) no nível de cálculo B3LYP/MCG/ECP.

Interação*	Orbitais envolvidos	$\Delta E^{(2)}$	Ocupação do orbital doador	Ocupação do orbital receptor	Carga da formamida	Carga da água (X)	Carga da água (Z)	Carga da água (W)
1	$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	11,31	1,936	0,025				
2	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	21,82	1,876	0,065				
3	$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	17,36	1,876	0,060				
4	$n_N \rightarrow \sigma^*_{CH}$	3,02	1,936	0,060				
5	$n_O \rightarrow \sigma^*_{OH}$	1,11	1,876	0,006	0,030	0,001	-0,009	-0,022
6	$n_{O\text{água}} \rightarrow \sigma^*_{NH}$	3,38	1,988	0,013				
7	$n_O \rightarrow \sigma^*_{OH}$	3,35	1,876	0,011				
8	$n_N \rightarrow \sigma^*_{OH}$	9,85	1,936	0,024				

* vide figura 13 (r).

vide figura 12: X = água entre os grupos amida e carbonila.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

W = água no par de elétrons isolado do nitrogênio (N(4)) nos estados de transição A e B.

As ocupações dos orbitais doadores e receptores (tabelas 132 e 133) também indicam que ocorrem interações entre água e formamida. Os resultados demonstram que os orbitais antiligantes não estão desocupados e que os pares de elétrons isolados possuem uma ocupação menor do que dois, fato que permite prever que parte da ocupação dos orbitais antiligantes deve-se à interação com os pares de elétrons isolados.

As cargas nos monômeros são apresentadas nas tabelas 132 e 133. Para a forma planar (XIX), verifica-se que a carga da formamida, considerando-se todas as transferências intermoleculares ocorridas, é positiva. Devido a transferência $n_{\text{O\acute{a}gua}} \rightarrow \sigma^*_{\text{NH}}$ (figura 13 (q)), a água que solvata o hidrogênio do grupo amida também se torna positiva. As águas que estão localizadas na carbonila, apresentam cargas negativas resultantes da doação de carga pelo oxigênio da formamida. A forte interação entre a água e par de elétrons isolado do nitrogênio, faz com que a formamida assumam carga positiva e a molécula de água que interage com este par de elétrons carga negativa, ambas significantes.

3.3.7 – Análise NRT (Natural Resonance Theory).

As estruturas de ressonância obtidas pelo método NRT (tabelas 134 a 137), comprovam as interações NBO supracitadas. Através desta análise é possível observar a existência de ressonância na molécula de formamida, uma vez que nas estruturas planares, sobretudo a trisolvatada (XIX), houve uma grande contribuição (38,64%, tabela 134) da estrutura de ressonância originada da interação $n_{\text{N}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$. Nos estados de transição A e B (tabelas 135 e 136), esta estrutura de ressonância contribui muito pouco para a estrutura principal. Nos cálculos (B3LYP/6-31+G*) com a formamida planar isolada, Glendening e Hrabal [105] obtiveram que essa estrutura de ressonância contribui com 30,86%.

Uma outra confirmação da existência de ressonância da formamida pode ser obtida pela análise das ordens de ligação CO e CN. Para as supermoléculas que envolvem os estados de transição, as ordens de ligação CN e CO são aproximadamente 1,000 e 2,000, respectivamente (tabelas 135 e 136). Entretanto, para as supermoléculas com a formamida planar observa-se a diminuição da ordem de ligação CO e o aumento da ordem de ligação CN (tabela 134), devido às transferências de elétrons na formamida indicadas pela análise NBO. As interações da formamida planar e seus dois estados de transição da rotação do grupo amida com as moléculas de água fazem com que as ordens de ligação N(4)-H(5), N(4)-H(6) e C(2)-H(3) da formamida e OH da água

(hidrogênios que estão mais próximos da formamida) sejam inferiores a 1,000, indicando a importância das interações de hidrogênio nestes sítios de solvatação.

A forma canônica de maior peso na formamida é aquela com a dupla ligação na carbonila. A análise NRT revela que a segunda forma canônica da formamida planar, em importância, é uma forma dipolar na qual a concentração da carga negativa recai sobre o átomo de oxigênio. Estas duas formas são as responsáveis pela ressonância da formamida. Com a solvatação sucessiva obteve-se um aumento no peso da segunda forma canônica. Assim, a formamida planar isolada apresenta 30,29% de contribuição, a estrutura (II) (solvatada em (X)) 34,52%, a (VI) (solvatada em (XZ)) 36,91% e a (XIX) (solvatada em (XYZ)) 38,64%. Isto indica que a ressonância da formamida aumenta com a solvatação sucessiva, o que permite que se faça a hipótese de que a ligação de hidrogênio possui um caráter covalente apreciável, como tem sido proposto por vários trabalhos teóricos e experimentais [22,30,50,144], uma vez que interações eletrostáticas deveriam apresentar efeitos apenas nos átomos diretamente envolvidos nesta. Não se observa variação da porcentagem da forma dipolar para os estados de transição A e B com a solvatação, corroborando estas observações. Ressalta-se que as estruturas de ressonância dipolares propostas por Harcourt e Flegg [133] (figura 9(a)) e Wiberg e cols [115,116,118,120] (figura 9(b)) não foram observadas.

Tabela 134: Principais estruturas de ressonância da formamida planar isolada e solvatada e ordens de ligação obtidas pelo método NRT.*

Estruturas	Pesos (%)							
	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(XIX)
	61,98	56,60	59,83	59,23	54,48	53,99	56,83	51,44
	30,29	34,52	31,93	32,64	36,06	36,91	34,27	38,64
	2,52	1,92	2,42	2,00	1,79	1,54	1,92	1,44
	2,35	1,80	2,15	1,96	1,65	1,52	1,78	1,38
	1,37	1,27	1,43	1,21	1,29	1,13	1,19	1,14
Ordens de ligação								
C(2)-N(4)	1,313	1,371	1,335	1,346	1,392	1,403	1,369	1,428
C(2)-O(1)	1,734	1,669	1,712	1,695	1,647	1,633	1,672	1,608
C(2)-H(3)	0,953	0,960	0,953	0,959	0,960	0,965	0,959	0,964
N(4)-H(5)	0,992	0,985	0,991	0,991	0,985	0,983	0,990	0,984
N(4)-H(6)	0,993	0,992	0,986	0,993	0,985	0,992	0,985	0,984
O(8)-H(7)	-	0,984	1,000	0,987	0,982	0,987	1,000	0,987
O(8)-H(9)	-	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
O(11)-H(10)	-	-	-	-	1,000	0,988	0,985	1,000
O(11)-H(12)	-	-	-	-	1,000	1,000	1,000	1,000
O(14)-H(13)	-	-	-	-	-	-	-	0,987
O(14)-H(15)	-	-	-	-	-	-	-	1,000

* vide figura 11.

Tabela 135: Principais estruturas de ressonância para o estado de transição A isolado e solvatado e ordens de ligação obtidas pelo método NRT.*

Estruturas	Pesos (%)							
	(VIII)	(IX)	(X)	(XI)	(XII)	(XIII)	(XIV)	(XX)
	88,82	87,91	88,61	88,37	88,33	87,14	87,90	87,59
	3,90	3,35	3,49	4,07	2,91	3,62	3,75	3,17
	3,32	2,87	2,79	2,88	2,07	2,88	2,86	2,18
	1,36	1,52	1,40	1,02	1,44	1,26	1,16	1,20
	1,15	1,36	1,20	1,03	1,42	1,23	1,08	1,32
	1,15	1,30	1,19	1,03	1,38	1,15	1,07	1,24
Ordens de ligação								
C(2)-N(4)	1,000	1,013	1,007	0,994	1,022	1,003	0,998	1,013
C(2)-O(1)	2,036	2,020	2,025	2,039	1,981	2,029	2,033	2,016
C(2)-H(3)	0,964	0,966	0,968	0,968	0,971	0,968	0,969	0,972
N(4)-H(5)	0,988	0,983	0,988	0,990	0,982	0,983	0,989	0,981
N(4)-H(6)	0,988	0,987	0,988	0,990	0,987	0,987	0,989	0,988
O(8)-H(7)	-	0,992	0,991	0,988	0,995	0,994	0,993	0,997
O(8)-H(9)	-	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
O(11)-H(10)	-	-	-	-	0,993	0,987	0,988	0,994
O(11)-H(12)	-	-	-	-	1,000	1,000	1,000	1,000
O(14)-H(13)	-	-	-	-	-	-	-	0,988
O(14)-H(15)	-	-	-	-	-	-	-	1,000

* vide figura 11.

Tabela 136: Principais estruturas de ressonância para o estado de transição B isolado e solvatado e ordens de ligação obtidas pelo método NRT.*

Estruturas	Pesos (%)			
	(XV)	(XVI)	(XVII)	(XVIII)
	87,89	87,77	87,54	87,78
	3,82	3,45	3,72	3,52
	3,55	2,98	3,23	2,56
	1,23	1,28	1,16	1,24
	1,23	1,25	1,16	1,24
	1,16	1,19	0,86	0,77
Ordens de ligação				
C(2)-N(4)	1,008	1,014	1,004	1,010
C(2)-O(1)	2,033	2,023	2,033	2,024
C(2)-H(3)	0,957	0,963	0,960	0,966
N(4)-H(5)	0,986	0,985	0,986	0,985
N(4)-H(6)	0,986	0,985	0,986	0,985
O(8)-H(7)	-	0,991	0,989	0,994
O(8)-H(9)	-	1,000	1,000	1,000
O(11)-H(10)	-	-	-	0,990
O(11)-H(12)	-	-	-	1,000

* vide figura 11.

A tabela 137 apresenta as estruturas de ressonância que envolvem a formamida planar ou os estados de transição A e B com as moléculas de água. Observa-se que essas formas canônicas contribuem pouco para a formação das supermoléculas. Isso pode ser atribuído ao fraco caráter ácido-básico das ligações de hidrogênio envolvidas.

Tabela 137: Principais estruturas de ressonância envolvendo ambos os monômeros obtidas pelo método NRT.*

a)

Estruturas	Pesos (%)					
	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)
0,95	-	-	1,05	0,72	-
0,63	-	-	0,75	0,53	-
-	0,49	-	0,43	-	0,52
-	-	0,84	-	0,68	0,91
-	-	0,51	-	0,50	0,56
0,44	-	-	0,35	-	-

* vide figura 11.

Tabela 137: Continuação.

b)

Estruturas	Pesos (%)					
	(IX)	(X)	(XI)	(XII)	(XIII)	(XIV)
0,81	-	-	0,53	0,59	-
0,36	-	-	-	0,48	-
-	0,88	-	0,69	-	0,72
-	-	1,24	-	1,39	1,22

* vide figura 11.

c)

Estruturas	Pesos (%)		
	(XVI)	(XVII)	(XVIII)
-	0,92	0,60
1,10	-	1,03

* vide figura 11.

3.3.8 – Espectros de ressonância magnética nuclear (RMN).

Alterações na estrutura eletrônica da formamida em consequência da solvatação são refletidas nos deslocamentos químicos dos núcleos que a constituem.

A tabela 138 apresenta os resultados obtidos para os cálculos de deslocamento químico para as estruturas solvatadas com uma, duas ou três moléculas de água. Os métodos B3LYP (tabela 138) e B3PW91(tabela 139), baseados na teoria do funcional de densidade (DFT), não demonstraram diferenças muito grandes entre si.

Tabela 138: Deslocamentos químicos (ppm) para a formamida planar isolada e complexada ao nível B3LYP/MCG/ECP*.

Átomos	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(XIX)
O(1)	363,93	382,52	371,98	354,27	346,98	361,06	336,55
C(2)	116,24	111,61	116,72	117,40	121,42	117,57	122,06
H(3)	6,58	6,51	6,79	6,52	6,87	6,70	6,77
N(4)	120,18	116,61	114,14	122,95	122,36	119,12	126,26
H(5)	6,54	3,37	3,85	5,92	6,77	3,61	6,29
H(6)	2,89	5,47	3,07	5,54	3,09	5,88	5,87

* vide figura 11.

Padrões: Para átomos e carbono, TMS (-34,00 ppm).

Para átomos de nitrogênio, NH₃ (23,83 ppm).

Para átomos de oxigênio, H₂O (34,67 ppm).

Para átomos de hidrogênio, TMS (29,85 ppm).

Tabela 139: Deslocamentos químicos (ppm) para a formamida planar isolada e complexada ao nível B3PW91/MCG/ECP*.

Átomos	(I)	(II)	(III)	(IV)
O(1)	395,5	365,86	385,9	375,62
C(2)	111,63	117,25	112,63	117,69
H(3)	6,45	6,47	6,41	6,65
N(4)	112,95	122,64	117,4	116,6
H(5)	2,83	6,54	3,31	3,77
H(6)	3,57	2,89	5,43	3,04

* vide figura 11.

Padrões: Para átomos e carbono, TMS (-32,11 ppm).

Para átomos de nitrogênio, NH₃ (26,29 ppm).

Para átomos de oxigênio, H₂O (39,02ppm).

Para átomos de hidrogênio, TMS (29,64 ppm).

Relativamente à formamida isolada (tabela 35, item **3.1.6**) as interações com as moléculas de água promoveram blindagens e desblindagens dos núcleos dos átomos da molécula de formamida. As transferências de elétrons do oxigênio da carbonila para o orbital σ^*_{OH} da água em (II), (IV), (V), (VI), (VII) e (XIX) (figuras 11 e 13) deveriam promover a desblindagem do oxigênio e seu deslocamento químico para campos mais baixos. Entretanto, como pode ser observado pela tabela 138, os deslocamentos químicos são para campos mais altos. Tal fato pode ser explicado pelo aumento na transferência de carga ocorrida entre $n_{\text{N}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$. Para a formamida isolada esta transferência foi de 59,45 kcal/mol obtida através do cálculo B3LYP/MCG/ECP, enquanto que para (II), (IV), (V), (VI), (VII) e (XIX) estes valores foram de 66,64, 62,24, 73,33, 72,14, 68,25 e 77,23 kcal/mol, respectivamente. Sendo assim, o aumento desta transferência de carga blindo o átomo de oxigênio, produzindo um deslocamento para campos mais altos. Conseqüentemente, o aumento desta transferência causa a desblindagem do nitrogênio e os deslocamentos químicos em (II)-(XIX) são para campos mais baixos. O carbono sofre efeito semelhante ao nitrogênio pois, apesar da transferência ocorrer para a ligação π^*_{CO} , a eletronegatividade do átomo de oxigênio é superior a do carbono, causando uma desblindagem do átomo de carbono.

3.3.9 – Efeitos de cooperatividade nas ligações de hidrogênio.

Um estudo sobre os efeitos de cooperatividade em cada sítio de solvatação das estruturas planares e dos seus dois estados de transição da rotação do grupo amida foi realizado para a adição sucessiva de moléculas de água e estão representados pelas tabelas 140-163.

Para que ocorra o efeito de cooperatividade em *X* devido à adição sucessiva de moléculas de água na formamida planar, é necessário que as subtrações de (II)-(I), (V)-(III), (VI)-(IV) e (XIX)-(VII) (subtrações são feitas de modo a eliminar as águas que não estão na posição *X*) não tenham os mesmos valores ou valores muito próximos. Para verificação de efeito de cooperatividade nas demais posições, repete-se o processo de maneira a eliminar as moléculas de água que não estão nas posições de interesse.

Então, para a posição *Y* deve-se fazer (III)-(I), (V)-(II), (VII)-(IV) e (XIX)-(VI) enquanto que para *Z*, (IV)-(I), (VI)-(II), (VII)-(III) e (XIX)-(V).

No estado de transição A, a cooperatividade em *X*, *Z* e *W* em decorrência da adição sucessiva de moléculas de água deve ser verificada através das subtrações:

X: (IX)-(VIII), (XII)-(X), (XIII)-(XI) e (XX)-(XIV);

Z: (X)-(VIII), (XII)-(IX), (XIV)-(XI) e (XX)-(XIII);

W: (XI)-(VIII), (XIII)-(IX), (XIV)-(X) e (XX)-(XII).

No estado de transição B, a cooperatividade em *Z* e *W* em decorrência da adição sucessiva de moléculas de água deve ser verificada através das subtrações:

Z: (XVI)-(XV) e (XVIII)-(XVII);

W: (XVII)-(XV) e (XVIII)-(XVI).

Em muitos casos, são observados resultados heterogêneos, com aumentos ou diminuições abruptas durante a adição de água. Para as frequências vibracionais, tabelas 143-145, uma possível explicação para pode ser atribuída ao fato de que as frequências dos modos de vibração da formamida encontraram-se muitas vezes acopladas, sobretudo nas supermoléculas de três e quatro corpos. Desta forma, conclusões a respeito desta propriedade tornam-se prejudicadas. As energias das transferências de carga ($n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$ e $n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$) obtidas pelo método NBO para as estruturas dos estados de transição A e B (tabelas 147 e 148), sofrem um grande aumento com a monosolvatação. Porém, as adições de duas e três águas provocam o efeito oposto nestas energias. De um modo geral, com exceção das energias de interação discutidas na análise de Xantheas (item 3.3.4.4), outras propriedades não apresentaram efeitos de cooperatividade.

Tabela 140: Efeito de cooperatividade no comprimento de ligação (Å) para as estruturas planares.

Efeito em X na adição sucessiva				
Ligação	(II)-(I)	(V)-(III)	(VI)-(IV)	(XIX)-(VII)
C(2) O(1)	0,013	0,013	0,012	0,013
C(2) H(3)	0,004	0,004	0,002	0,003
C(2) N(4)	0,013	0,011	0,011	0,011
N(4) H(5)	0,009	0,007	0,010	0,008
N(4) H(6)	0,000	0,000	0,000	0,000

Efeito em Y na adição sucessiva				
Ligação	(III)-(I)	(V)-(II)	(VII)-(IV)	(XIX)-(VI)
C(2) O(1)	0,004	0,004	0,004	0,005
C(2) H(3)	0,000	0,000	0,001	0,000
C(2) N(4)	0,007	0,005	0,006	0,006
N(4) H(5)	0,000	0,002	0,000	0,002
N(4) H(6)	0,007	0,007	0,008	0,008

Efeito em Z na adição sucessiva				
Ligação	(IV)-(I)	(VI)-(II)	(VII)-(III)	(XIX)-(V)
C(2) O(1)	0,009	0,008	0,009	0,009
C(2) H(3)	0,005	0,003	0,004	0,003
C(2) N(4)	0,009	0,007	0,008	0,008
N(4) H(5)	0,000	0,001	0,000	0,001
N(4) H(6)	0,000	0,000	0,001	0,001

* vide figuras 11 e 12.

X = água entre os grupos amida e carbonila.

Y = água no hidrogênio (H(6)) da formamida na forma planar.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

Tabela 141: Efeito de cooperatividade no comprimento de ligação (Å) para as estruturas no estado de transição A.

Efeito em X na adição sucessiva				
Ligação	(IX)-(VIII)	(XII)-(X)	(XIII)-(XI)	(XX)-(XIV)
C(2) O(1)	0,008	0,006	0,008	0,007
C(2) H(3)	0,001	0,001	0,001	0,000
C(2) N(4)	0,013	0,011	0,014	0,012
N(4) H(5)	0,003	0,004	0,003	0,006
N(4) H(6)	0,000	0,001	0,001	0,000

Efeito em Z na adição sucessiva				
Ligação	(X)-(VIII)	(XII)-(IX)	(XIV)-(XI)	(XX)-(XIII)
C(2) O(1)	0,008	0,006	0,006	0,005
C(2) H(3)	0,003	0,003	0,002	0,001
C(2) N(4)	0,008	0,006	0,009	0,007
N(4) H(5)	0,001	0,000	0,001	0,002
N(4) H(6)	0,001	0,000	0,001	0,000

Efeito em W na adição sucessiva				
Ligação	(XI)-(VIII)	(XIII)-(IX)	(XIV)-(X)	(XX)-(XII)
C(2) O(1)	0,002	0,002	0,004	0,003
C(2) H(3)	0,002	0,002	0,001	0,000
C(2) N(4)	0,013	0,012	0,012	0,011
N(4) H(5)	0,001	0,001	0,001	0,003
N(4) H(6)	0,001	0,000	0,001	0,000

* vide figuras 11 e 12.

X = água entre os grupos amida e carbonila.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

W = água no par de elétrons isolado do nitrogênio (N(4)) nos estados de transição A e B.

Tabela 142: Efeito de cooperatividade no comprimento de ligação (Å) para as estruturas no estado de transição B.

Efeito em Z na adição sucessiva		
Ligação	(XVI)-(XV)	(XVIII)-(XVII)
C(2) O(1)	0,006	0,006
C(2) H(3)	0,004	0,003
C(2) N(4)	0,008	0,005
N(4) H(5)	0,000	0,000
N(4) H(6)	0,001	0,000

Efeito em W na adição sucessiva		
Ligação	(XVII)-(XV)	(XVIII)-(XVI)
C(2) O(1)	0,001	0,001
C(2) H(3)	0,004	0,003
C(2) N(4)	0,005	0,008
N(4) H(5)	0,000	0,000
N(4) H(6)	0,000	0,001

* vide figuras 11 e 12.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

W = água no par de elétrons isolado do nitrogênio (N(4)) nos estados de transição A e B.

Tabela 143: Efeito de cooperatividade nas frequências vibracionais (cm^{-1}) para as estruturas planares.

Efeito em X na adição sucessiva				
Estiramento	(II)-(I)	(V)-(III)	(VI)-(IV)	(XIX)-(VII)
CO	31,46	31,71	22,86	20,95
CH	37,73	49,38	27,51	33,74
NH sim.	115,13	51,63	128,13	45,98
NH assim.	26,52	65,63	28,43	70,36

Efeito em Y na adição sucessiva				
Estiramento	(III)-(I)	(V)-(II)	(VII)-(IV)	(XIX)-(VI)
CO	9,11	9,36	8,10	6,20
CH	9,72	1,93	8,94	2,70
NH sim.	62,75	0,75	79,87	2,28
NH assim.	44,96	84,07	51,17	93,10

Efeito em Z na adição sucessiva				
Estiramento	(IV)-(I)	(VI)-(II)	(VII)-(III)	(XIX)-(V)
CO	28,65	20,04	27,64	16,88
CH	57,37	47,15	58,15	42,51
NH sim.	0,98	12,02	16,14	10,49
NH assim.	0,21	1,70	6,00	10,73

* vide figuras 11 e 12.

X = água entre os grupos amida e carbonila.

Y = água no hidrogênio (H(6)) da formamida na forma planar.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

Tabela 144: Efeito de cooperatividade nas frequências vibracionais (cm^{-1}) para as estruturas no estado de transição A.

Efeito em X na adição sucessiva				
Estiramento	(IX)-(VIII)	(XII)-(X)	(XIII)-(XI)	(XX)-(XIV)
CO	33,44	31,74	30,54	28,24
CH	16,91	11,25	12,31	6,66
NH sim.	14,42	24,15	32,77	54,25
NH assim.	3,70	21,09	4,06	24,45

Efeito em Z na adição sucessiva				
Estiramento	(X)-(VIII)	(XII)-(IX)	(XIV)-(XI)	(XX)-(XIII)
CO	26,69	24,99	24,29	21,99
CH	39,86	34,20	23,80	18,15
NH sim.	9,67	0,06	8,72	12,76
NH assim.	16,21	1,18	17,24	3,15

Efeito em W na adição sucessiva				
Estiramento	(XI)-(VIII)	(XIII)-(IX)	(XIV)-(X)	(XX)-(XII)
CO	10,05	12,95	12,45	15,95
CH	34,81	30,21	18,75	14,16
NH sim.	2,02	20,37	2,97	33,07
NH assim.	4,68	5,04	3,65	7,01

* vide figuras 11 e 12.

X = água entre os grupos amida e carbonila.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

W = água no par de elétrons isolado do nitrogênio (N(4)) nos estados de transição A e B.

Tabela 145: Efeito de cooperatividade nas frequências vibracionais (cm^{-1}) para as estruturas no estado de transição B.

Efeito em Z na adição sucessiva		
Estiramento	(XVI)-(XV)	(XVIII)-(XVII)
CO	27,27	24,54
CH	52,06	52,40
NH sim.	11,40	0,41
NH assim.	12,75	0,14

Efeito em W na adição sucessiva		
Estiramento	(XVII)-(XV)	(XVIII)-(XVI)
CO	0,22	2,95
CH	39,44	39,78
NH sim.	7,49	3,50
NH assim.	14,71	1,82

* vide figuras 11 e 12.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

W = água no par de elétrons isolado do nitrogênio (N(4)) nos estados de transição A e B.

Tabela 146: Efeito de cooperatividade nas energias NBO ($\Delta^{(2)}E$, kcal/mol) para as estruturas planares.

Efeito em X na adição sucessiva				
Interação	(II)-(I)	(V)-(III)	(VI)-(IV)	(XIX)-(VII)
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	7,19	9,54	9,90	8,98
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	3,33	3,69	2,66	2,75
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	1,39	1,70	0,79	0,73

Efeito em Y na adição sucessiva				
Interação	(III)-(I)	(V)-(II)	(VII)-(IV)	(XIX)-(VI)
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	4,34	5,50	6,01	5,09
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	0,72	0,14	0,66	0,75
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	0,17	2,80	0,08	0,02

Efeito em Z na adição sucessiva				
Interação	(IV)-(I)	(VI)-(II)	(VII)-(III)	(XIX)-(V)
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	2,79	5,50	4,46	5,09
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	0,81	0,14	0,75	0,75
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	3,40	2,80	3,65	0,02

* vide figuras 11 e 12.

X = água entre os grupos amida e carbonila.

Y = água no hidrogênio (H(6)) da formamida na forma planar.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

Tabela 147: Efeito de cooperatividade nas energias NBO ($\Delta^{(2)}E$, kcal/mol) para as estruturas no estado de transição A.

Efeito em X na adição sucessiva				
Interação	(IX)-(VIII)	(XII)-(X)	(XIII)-(XI)	(XX)-(XIV)
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	1,91	2,28	0,75	0,66
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	10,70	2,21	2,65	2,04
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	8,43	0,76	1,00	0,74
Efeito em Z na adição sucessiva				
Interação	(X)-(VIII)	(XII)-(IX)	(XIV)-(XI)	(XX)-(XIII)
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	0,56	0,19	0,48	0,39
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	8,95	0,46	1,23	0,62
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	9,94	2,27	1,95	1,69
Efeito em W na adição sucessiva				
Interação	(XI)-(VIII)	(XIII)-(IX)	(XIV)-(X)	(XX)-(XII)
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	4,11	1,45	4,19	1,25
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	6,71	1,34	1,01	1,18
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	8,23	0,80	0,24	0,22

* vide figuras 11 e 12.

X = água entre os grupos amida e carbonila.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

W = água no par de elétrons isolado do nitrogênio (N(4)) nos estados de transição A e B.

Tabela 148: Efeito de cooperatividade nas energias NBO ($\Delta^{(2)}E$, kcal/mol) para as estruturas no estado de transição B.

Efeito em Z na adição sucessiva		
Interação	(XVI)-(XV)	(XVIII)-(XVII)
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	1,06	0,00
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	8,89	0,87
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	10,62	2,65
$n_N \rightarrow \sigma^*_{CH}$	2,30	0,04
Efeito em W na adição sucessiva		
Interação	(XVII)-(XV)	(XVIII)-(XVI)
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	1,19	0,13
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	7,48	0,54
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	8,21	0,24
$n_N \rightarrow \sigma^*_{CH}$	3,01	0,75

* vide figuras 11 e 12.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

W = água no par de elétrons isolado do nitrogênio (N(4)) nos estados de transição A e B.

Tabela 149: Efeito de cooperatividade nas ocupações dos orbitais doadores de elétrons para as estruturas planares.

Efeito em X na adição sucessiva				
Interação	(II)-(I)	(V)-(III)	(VI)-(IV)	(XIX)-(VII)
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	0,03779	0,03918	0,03785	0,03805
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	0,00667	0,00381	0,00901	0,00704
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	0,00667	0,00381	0,00901	0,00704

Efeito em Y na adição sucessiva				
Interação	(III)-(I)	(V)-(II)	(VII)-(IV)	(XIX)-(VI)
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	0,01770	0,01909	0,02151	0,02171
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	0,00609	0,00323	0,00390	0,00193
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	0,00609	0,00323	0,00390	0,00193

Efeito em Z na adição sucessiva				
Interação	(IV)-(I)	(VI)-(II)	(VII)-(III)	(XIX)-(V)
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	0,01559	0,01565	0,01940	0,01827
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	0,00568	0,00802	0,00349	0,00672
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	0,00568	0,00802	0,00349	0,00672

* vide figuras 11 e 12.

X = água entre os grupos amida e carbonila.

Y = água no hidrogênio (H(6)) da formamida na forma planar.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

Tabela 150: Efeito de cooperatividade nas ocupações dos orbitais doadores de elétrons para as estruturas no estado de transição A.

Efeito em X na adição sucessiva				
Interação	(IX)-(VIII)	(XII)-(X)	(XIII)-(XI)	(XX)-(XIV)
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	0,01541	0,00564	0,00638	0,00548
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	0,02180	0,00925	0,01085	0,00995
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	0,02180	0,00925	0,01085	0,00995

Efeito em Z na adição sucessiva				
Interação	(X)-(VIII)	(XII)-(IX)	(XIV)-(XI)	(XX)-(XIII)
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	0,01190	0,00213	0,00092	0,00002
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	0,02490	0,00615	0,00651	0,00561
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	0,02490	0,00615	0,00651	0,00561

Efeito em W na adição sucessiva				
Interação	(XI)-(VIII)	(XIII)-(IX)	(XIV)-(X)	(XX)-(XII)
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	0,02607	0,01704	0,01509	0,01493
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	0,03347	0,00082	0,00206	0,00136
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	0,03347	0,00082	0,00206	0,00136

* vide figuras 11 e 12.

X = água entre os grupos amida e carbonila.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

W = água no par de elétrons isolado do nitrogênio (N(4)) nos estados de transição A e B.

Tabela 151: Efeito de cooperatividade nas ocupações dos orbitais doadores de elétrons para as estruturas no estado de transição B.

Efeito em Z na adição sucessiva		
Interação	(XVI)-(XV)	(XVIII)-(XVII)
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	0,01134	0,00055
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	0,02741	0,00779
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	0,02741	0,00779
$n_N \rightarrow \sigma^*_{CH}$	0,01134	0,00055

Efeito em W na adição sucessiva		
Interação	(XVII)-(XV)	(XVIII)-(XVI)
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	0,02418	0,01229
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	0,03342	0,00178
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	0,03342	0,00178
$n_N \rightarrow \sigma^*_{CH}$	0,02418	0,01229

* vide figuras 11 e 12.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

W = água no par de elétrons isolado do nitrogênio (N(4)) nos estados de transição A e B.

Tabela 152: Efeito de cooperatividade nas ocupações dos orbitais receptores de elétrons para as estruturas planares.

Efeito em X na adição sucessiva				
Interação	(II)-(I)	(V)-(III)	(VI)-(IV)	(XIX)-(VII)
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	0,03525	0,03817	0,03754	0,03657
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	0,01085	0,01007	0,00910	0,00837
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	0,00912	0,01065	0,00696	0,00772

Efeito em Y na adição sucessiva				
Interação	(III)-(I)	(V)-(II)	(VII)-(IV)	(XIX)-(VI)
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	0,01723	0,02015	0,02152	0,02055
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	0,00361	0,00283	0,00387	0,00314
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	0,00070	0,00083	0,00060	0,00016

Efeito em Z na adição sucessiva				
Interação	(IV)-(I)	(VI)-(II)	(VII)-(III)	(XIX)-(V)
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	0,01399	0,01628	0,01828	0,01668
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	0,00712	0,00537	0,00738	0,00568
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	0,01027	0,00811	0,01037	0,00744

* vide figuras 11 e 12.

X = água entre os grupos amida e carbonila.

Y = água no hidrogênio (H(6)) da formamida na forma planar.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

Tabela 153: Efeito de cooperatividade nas ocupações dos orbitais receptores de elétrons para as estruturas no estado de transição A.

Efeito em X na adição sucessiva				
Interação	(IX)-(VIII)	(XII)-(X)	(XIII)-(XI)	(XX)-(XIV)
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	0,00894	0,00328	0,00312	0,00282
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	0,00794	0,00872	0,01103	0,00900
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	0,00988	0,00295	0,00356	0,00223

Efeito em Z na adição sucessiva				
Interação	(X)-(VIII)	(XII)-(IX)	(XIV)-(XI)	(XX)-(XIII)
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	0,00730	0,00164	0,00195	0,00165
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	0,01103	0,00563	0,00800	0,00597
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	0,00670	0,00613	0,00452	0,00319

Efeito em W na adição sucessiva				
Interação	(XI)-(VIII)	(XIII)-(IX)	(XIV)-(X)	(XX)-(XII)
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	0,00158	0,00424	0,00377	0,00423
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	0,02456	0,00559	0,00553	0,00525
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	0,00856	0,00488	0,00266	0,00194

* vide figuras 11 e 12.

X = água entre os grupos amida e carbonila.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

W = água no par de elétrons isolado do nitrogênio (N(4)) nos estados de transição A e B.

Tabela 154: Efeito de cooperatividade nas ocupações dos orbitais receptores de elétrons para as estruturas no estado de transição B.

Efeito em Z na adição sucessiva		
Interação	(XVI)-(XV)	(XVIII)-(XVII)
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	0,00595	0,00094
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	0,01088	0,00571
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	0,00807	0,00863
$n_N \rightarrow \sigma^*_{CH}$	0,00807	0,00863

Efeito em W na adição sucessiva		
Interação	(XVII)-(XV)	(XVIII)-(XVI)
$n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$	0,00238	0,00263
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$	0,01997	0,00338
$n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$	0,01226	0,00444
$n_N \rightarrow \sigma^*_{CH}$	0,01226	0,00444

* vide figuras 11 e 12.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

W = água no par de elétrons isolado do nitrogênio (N(4)) nos estados de transição A e B.

Tabela 155: Efeito de cooperatividade nas nos deslocamentos químicos (ppm) para as estruturas planares.

Efeito em X na adição sucessiva				
Átomos	(II)-(I)	(V)-(III)	(VI)-(IV)	(XIX)-(VII)
O(1)	28,01	28,25	25,00	24,51
C(2)	5,73	5,79	4,70	4,49
H(3)	0,03	0,01	0,08	0,07
N(4)	7,47	6,34	8,22	7,14
H(5)	2,89	2,55	2,92	2,68
H(6)	0,04	0,07	0,02	0,01

Efeito em Y na adição sucessiva				
Átomos	(III)-(I)	(V)-(II)	(VII)-(IV)	(XIX)-(VI)
O(1)	9,42	9,66	10,92	10,43
C(2)	1,10	1,16	0,85	0,64
H(3)	0,04	0,06	0,09	0,10
N(4)	3,90	2,77	4,98	3,90
H(5)	0,28	0,62	0,24	0,48
H(6)	2,62	2,65	2,81	2,78

Efeito em Z na adição sucessiva				
Átomos	(IV)-(I)	(VI)-(II)	(VII)-(III)	(XIX)-(V)
O(1)	19,96	16,95	21,46	17,72
C(2)	6,21	5,18	5,96	4,66
H(3)	0,24	0,29	0,19	0,25
N(4)	1,43	2,18	2,51	3,31
H(5)	0,20	0,23	0,24	0,37
H(6)	0,22	0,20	0,41	0,33

* vide figuras 11 e 12.

X = água entre os grupos amida e carbonila.

Y = água no hidrogênio (H(6)) da formamida na forma planar.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

Tabela 156: Efeito de cooperatividade nos pesos das estruturas de ressonância (%) nas estruturas planares.

Efeito em X na adição sucessiva				
Estrutura*	(II)-(I)	(V)-(III)	(VI)-(IV)	(XIX)-(VII)
1	5,38	5,35	5,24	5,39
2	4,23	4,13	4,27	4,37
3	0,60	0,63	0,46	0,48
4	0,55	0,50	0,44	0,40
5	0,10	0,14	0,08	0,05

Efeito em Y na adição sucessiva				
Estrutura*	(III)-(I)	(V)-(II)	(VII)-(IV)	(XIX)-(VI)
1	2,15	2,12	2,40	2,55
2	1,64	1,54	1,63	1,73
3	0,10	0,13	0,08	0,10
4	0,20	0,15	0,18	0,14
5	0,06	0,02	0,02	0,01

Efeito em Z na adição sucessiva				
Estrutura*	(IV)-(I)	(VI)-(II)	(VII)-(III)	(XIX)-(V)
1	2,75	2,61	3,00	3,04
2	2,35	2,39	2,34	2,58
3	0,52	0,38	0,50	0,35
4	0,39	0,28	0,37	0,27
5	0,16	0,14	0,24	0,15

* vide tabela 133.

* vide figuras 11 e 12.

X = água entre os grupos amida e carbonila.

Y = água no hidrogênio (H(6)) da formamida na forma planar.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

Tabela 157: Efeito de cooperatividade nos pesos das estruturas de ressonância (%) nas estruturas no estado de transição A.

<u>Efeito em X na adição sucessiva</u>				
Estrutura*	(IX)-(VIII)	(XII)-(X)	(XIII)-(XI)	(XX)-(XIV)
1	0,91	0,28	1,23	0,31
2	0,55	0,58	0,45	0,84
3	0,45	0,72	0,00	0,79
4	0,16	0,04	0,24	0,28
5	0,21	0,22	0,20	0,34
6	0,15	0,19	0,12	0,31

<u>Efeito em Z na adição sucessiva</u>				
Estrutura*	(X)-(VIII)	(XII)-(IX)	(XIV)-(XI)	(XX)-(XIII)
1	0,21	0,42	0,47	0,45
2	0,41	0,44	0,32	0,71
3	0,53	0,80	0,02	0,81
4	0,04	0,08	0,14	0,18
5	0,05	0,06	0,05	0,19
6	0,04	0,08	0,04	0,23

<u>Efeito em W na adição sucessiva</u>				
Estrutura*	(XI)-(VIII)	(XIII)-(IX)	(XIV)-(X)	(XX)-(XII)
1	0,45	0,77	0,71	0,74
2	0,17	0,27	0,26	0,71
3	0,44	0,01	0,07	0,81
4	0,34	0,26	0,24	0,18
5	0,12	0,13	0,12	0,19
6	0,12	0,15	0,12	0,23

* vide tabela 134

* vide figuras 11 e 12.

X = água entre os grupos amida e carbonila.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

W = água no par de elétrons isolado do nitrogênio (N(4)) nos estados de transição A e B.

Tabela 158: Efeito de cooperatividade nos pesos das estruturas de ressonância (%) nas estruturas no estado de transição B.

Efeito em Z na adição sucessiva		
Estrutura*	(XVI)-(XV)	(XVIII)-(XVII)
1	0,12	0,24
2	0,37	0,20
3	0,57	0,67
4	0,05	0,08
5	0,02	0,08
6	0,03	0,09

Efeito em W na adição sucessiva		
Estrutura*	(XVII)-(XV)	(XVIII)-(XVI)
1	0,35	0,01
2	0,10	0,07
3	0,32	0,42
4	0,07	0,04
5	0,07	0,01
6	0,30	0,42

*vide tabela 135.

* vide figuras 11 e 12.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

W = água no par de elétrons isolado do nitrogênio (N(4)) nos estados de transição A e B.

Tabela 159: Efeito de cooperatividade nas ordens de ligação para as estruturas planares.

Efeito em X na adição sucessiva				
Ligação	(II)-(I)	(V)-(III)	(VI)-(IV)	(XIX)-(VII)
C(2) O(1)	0,065	0,065	0,062	0,064
C(2) H(3)	0,007	0,007	0,006	0,006
C(2) N(4)	0,058	0,057	0,057	0,059
N(4) H(5)	0,007	0,006	0,008	0,006
N(4) H(6)	0,001	0,001	0,001	0,001

Efeito em Y na adição sucessiva				
Ligação	(III)-(I)	(V)-(II)	(VII)-(IV)	(XIX)-(VI)
C(2) O(1)	0,022	0,022	0,023	0,025
C(2) H(3)	0,000	0,000	0,000	0,000
C(2) N(4)	0,022	0,021	0,023	0,025
N(4) H(5)	0,001	0,000	0,001	0,001
N(4) H(6)	0,007	0,007	0,008	0,008

Efeito em Z na adição sucessiva				
Ligação	(IV)-(I)	(VI)-(II)	(VII)-(III)	(XIX)-(V)
C(2) O(1)	0,039	0,036	0,040	0,039
C(2) H(3)	0,006	0,005	0,006	0,005
C(2) N(4)	0,033	0,032	0,034	0,036
N(4) H(5)	0,001	0,002	0,001	0,001
N(4) H(6)	0,000	0,000	0,001	0,001

* vide figuras 11 e 12.

X = água entre os grupos amida e carbonila.

Y = água no hidrogênio (H(6)) da formamida na forma planar.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

Tabela 160: Efeito de cooperatividade nas ordens de ligação para as estruturas no estado de transição A.

Efeito em X na adição sucessiva				
Ligação	(IX)-(VIII)	(XII)-(X)	(XIII)-(XI)	(XX)-(XIV)
C(2) O(1)	0,016	0,044	0,010	0,017
C(2) H(3)	0,002	0,003	0,000	0,003
C(2) N(4)	0,013	0,015	0,009	0,015
N(4) H(5)	0,005	0,006	0,007	0,008
N(4) H(6)	0,001	0,002	0,002	0,001

Efeito em Z na adição sucessiva				
Ligação	(X)-(VIII)	(XII)-(IX)	(XIV)-(XI)	(XX)-(XIII)
C(2) O(1)	0,011	0,039	0,006	0,013
C(2) H(3)	0,004	0,005	0,001	0,004
C(2) N(4)	0,007	0,009	0,004	0,010
N(4) H(5)	0,000	0,001	0,001	0,002
N(4) H(6)	0,000	0,001	0,001	0,000

Efeito em W na adição sucessiva				
Ligação	(XI)-(VIII)	(XIII)-(IX)	(XIV)-(X)	(XX)-(XII)
C(2) O(1)	0,003	0,009	0,008	0,035
C(2) H(3)	0,004	0,002	0,001	0,001
C(2) N(4)	0,006	0,010	0,009	0,009
N(4) H(5)	0,002	0,000	0,001	0,001
N(4) H(6)	0,002	0,001	0,001	0,002

* vide figuras 11 e 12.

X = água entre os grupos amida e carbonila.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

W = água no par de elétrons isolado do nitrogênio (N(4)) nos estados de transição A e B.

Tabela 161: Efeito de cooperatividade nas cargas atômicas GAPT para as estruturas planares.

Efeito em X na adição sucessiva				
Átomos	(II)-(I)	(V)-(III)	(VI)-(IV)	(XIX)-(VII)
O(1)	0,080	0,084	0,067	0,071
C(2)	0,022	0,017	0,031	0,028
H(3)	0,010	0,016	0,009	0,010
N(4)	0,030	0,025	0,028	0,022
H(5)	0,107	0,096	0,109	0,101
H(6)	0,005	0,010	0,002	0,005

Efeito em Y na adição sucessiva				
Átomos	(III)-(I)	(V)-(II)	(VII)-(IV)	(XIX)-(VI)
O(1)	0,034	0,038	0,039	0,043
C(2)	0,008	0,013	0,011	0,014
H(3)	0,007	0,001	0,008	0,007
N(4)	0,056	0,051	0,061	0,055
H(5)	0,015	0,026	0,012	0,020
H(6)	0,122	0,127	0,128	0,131

Efeito em Z na adição sucessiva				
Átomos	(IV)-(I)	(VI)-(II)	(VII)-(III)	(XIX)-(V)
O(1)	0,083	0,070	0,088	0,075
C(2)	0,007	0,016	0,004	0,015
H(3)	0,054	0,053	0,053	0,047
N(4)	0,010	0,008	0,015	0,012
H(5)	0,008	0,010	0,011	0,016
H(6)	0,012	0,009	0,018	0,013

* vide figuras 11 e 12.

X = água entre os grupos amida e carbonila.

Y = água no hidrogênio (H(6)) da formamida na forma planar.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

Tabela 162: Efeito de cooperatividade nas cargas atômicas GAPT para as estruturas no estado de transição A.

Efeito em X na adição sucessiva				
Átomos	(IX)-(VIII)	(XII)-(X)	(XIII)-(XI)	(XX)-(XIV)
O(1)	0,060	0,053	0,058	0,050
C(2)	0,002	0,004	0,002	0,007
H(3)	0,007	0,007	0,011	0,008
N(4)	0,045	0,037	0,054	0,052
H(5)	0,073	0,068	0,085	0,098
H(6)	0,018	0,014	0,015	0,001

Efeito em Z na adição sucessiva				
Átomos	(X)-(VIII)	(XII)-(IX)	(XIV)-(XI)	(XX)-(XIII)
O(1)	0,068	0,061	0,066	0,058
C(2)	0,001	0,005	0,011	0,006
H(3)	0,045	0,045	0,030	0,027
N(4)	0,020	0,012	0,020	0,018
H(5)	0,012	0,007	0,005	0,018
H(6)	0,013	0,009	0,021	0,005

Efeito em W na adição sucessiva				
Átomos	(XI)-(VIII)	(XIII)-(IX)	(XIV)-(X)	(XX)-(XII)
O(1)	0.008	0.010	0.010	0.013
C(2)	0.019	0.023	0.009	0.012
H(3)	0.043	0.047	0.028	0.029
N(4)	0.026	0.035	0.026	0.041
H(5)	0.002	0.014	0.005	0.025
H(6)	0.004	0.007	0.004	0.011

* vide figuras 11 e 12.

X = água entre os grupos amida e carbonila.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

W = água no par de elétrons isolado do nitrogênio (N(4)) nos estados de transição A e B.

Tabela 163: Efeito de cooperatividade nas cargas atômicas GAPT para as estruturas no estado de transição B.

Efeito em Z na adição sucessiva		
Átomos	(XVI)-(XV)	(XVIII)-(XVII)
O(1)	0,067	0,060
C(2)	0,004	0,014
H(3)	0,054	0,061
N(4)	0,025	0,015
H(5)	0,011	0,006
H(6)	0,012	0,007

Efeito em W na adição sucessiva		
Átomos	(XVII)-(XV)	(XVIII)-(XVI)
O(1)	0,022	0,029
C(2)	0,014	0,024
H(3)	0,015	0,022
N(4)	0,045	0,035
H(5)	0,013	0,008
H(6)	0,012	0,007

* vide figuras 11 e 12.

Z = água entre o oxigênio (O(1)) do grupo carbonila e hidrogênio (H(3)).

W = água no par de elétrons isolado do nitrogênio (N(4)) nos estados de transição A e B.

3.3.10 – Solvatação da formamida 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. [110] Sendo assim, a combinação destes dois métodos pode ser uma opção na obtenção de informações sobre o sistema estudado.

3.3.10.1 – 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):

$$\Delta E_{fg} = E_{AB} - E_A - E_B \quad (28)$$

Na tabela 164 são apresentadas as energias de ligação na fase gasosa corrigidas pelas energias do ponto zero (ZPE) e pelo erro de superposição de bases (BSSE), no nível B3LYP/MCG/ECP, esta última já abordada na discussão realizada com a metodologia de Xantheas onde recebeu a denominação de BE_n (item 3.3.4). Naquela análise, demonstrou-se a maior estabilidade das moléculas de formamida (forma planar (II) a (VII) e (XIX) na figura 11) solvatadas no oxigênio da carbonila, sobretudo na posição *X*, na qual a molécula de água interage também com um hidrogênio do grupo amida. Para os estados de transição A ((IX) a (XIV) e (XX) na figura 11) e B ((XVI) a (XVIII) na figura 11), verificou-se que além da forte interação entre água e oxigênio da carbonila, a solvatação em *W*, a qual envolve a interação da água com o par de elétrons isolado do nitrogênio do grupo amida, também contribui para a estabilização das supermoléculas.

Tabela 164: Energias de ligação (kcal/mol) na fase gasosa dos complexos formamida-água (1 a 3 águas).

Estrutura*	Solvatação*	$\Delta E_{fg} \text{ (ZPE)}$	$\Delta E_{fg} \text{ (BSSE)}$
(II)	X	-5,77	-7,52
(III)	Y	-4,12	-5,02
(IV)	Z	-4,58	-5,80
(V)	XY	-11,46	-13,89
(VI)	XZ	-11,45	-14,16
(VII)	YZ	-9,42	-11,55
(IX)	X	-6,50	-5,46
(X)	Z	-4,78	-4,01
(XI)	W	-6,10	-5,00
(XII)	XZ	-7,48	-9,13
(XIII)	XW	-9,12	-10,81
(XIV)	ZW	-6,86	-8,35
(XVI)	Z	-6,42	-5,55
(XVII)	W	-5,16	-4,44
(XVIII)	ZW	-7,85	-9,68
(XIX)	XYZ	-16,26	-19,78
(XX)	XZW	-11,54	-13,79

* vide figuras 11 e 12.

O ordenamento das energias de ligação comprovam as preferências pelos sítios de solvatação discutidos acima:

1) formamida planar:

a) monosolvatadas: (II) > (IV) > (III).

b) bisolvatadas: (VI) > (V) > (VII).

2) estado de transição A:

a) monosolvatadas: (IX) > (XI) > (X).

b) bisolvatadas: (XIII) > (XII) > (XIV).

3) estado de transição B:

a) monosolvatadas: (XVI) > (XVII).

Qualitativamente, os valores de energia de ligação obtidos pelas correções pela energia do ponto zero e pelo erro de superposição de bases apresentam comportamento semelhante.

3.3.10.2 – Solvatação discreta/contínua: energia de solvatação das supermoléculas.

As energias livres de solvatação (ΔG_{sol}), as contribuições eletrostáticas e não-eletrostáticas para essas energias e a energias livres de solvatação relativas ($\Delta\Delta G_{sol}$) são apresentadas na tabela 165 e foram obtidas no nível B3LYP/MCG/ECP através do método PCM (método da polarização contínua). A contribuição eletrostática refere-se ao ΔG_{ele} para os modelos PCM (equação 24, item 2.9), enquanto que a não-eletrostática é dada pela soma das contribuições da cavitação e de van der Waals ($\Delta G_{cav} + \Delta G_{vdW}$) (equação 24, item 2.9). A energia livre de solvatação relativa é calculada como a diferença entre a energia livre de solvatação da supermolécula e a soma das energias livres de solvatação dos subsistemas nas geometrias das supermoléculas. Por exemplo, para as supermoléculas constituídas pela formamida com uma molécula de água, a $\Delta\Delta G_{sol}$ é calculada conforme a equação:

$$\Delta\Delta G_{sol} = \Delta G_{sol.Formamida-H_2O} - \Delta G_{sol.Formamida} - \Delta G_{sol.H_2O} \quad (29)$$

Esses valores relativos fornecem algumas informações sobre a interação dos grupos polares da formamida e das águas que interagem com esse composto com o “seio” do solvente.[110]

Tabela 165: Energias livres de solvatação (ΔG_{sol}), contribuições eletrostáticas (ΔG_{ele}) e não-eletrostáticas ($\Delta G_{cav} + \Delta G_{vdW}$) e energias livres de solvatação relativas ($\Delta\Delta G_{sol}$) para as supermoléculas formamida-água (1 a 3 águas)*.

Estrutura**	Solvatação**	ΔG_{sol}	ΔG_{ele}	$\Delta G_{cav} + \Delta G_{vdW}$	$\Delta\Delta G_{sol}$
(II)	X	-8,36	-10,16	1,80	8,41
(III)	Y	-11,58	-13,87	2,29	3,98
(IV)	Z	-11,43	-13,49	2,05	4,29
(V)	XY	-10,27	-13,67	3,40	11,71
(VI)	XZ	-9,88	-13,05	3,17	12,24
(VII)	YZ	-12,98	-16,66	3,68	8,79
(IX)	X	-6,35	-8,58	2,23	6,14
(X)	Z	-8,63	-10,93	2,31	3,78
(XI)	W	-9,21	-11,68	2,47	3,01
(XII)	XZ	-8,29	-11,96	3,67	10,10
(XIII)	XW	-8,48	-12,12	3,64	9,67
(XIV)	ZW	-11,05	-15,01	3,96	7,07
(XVI)	Z	-10,75	-12,99	2,24	4,20
(XVII)	W	-11,66	-14,33	2,66	3,08
(XVIII)	ZW	-12,73	-16,66	3,93	7,92
(XIX)	XYZ	-11,41	-16,26	4,85	16,51
(XX)	XZW	-10,49	-15,88	5,39	13,60

* todos os dados em kcal/mol.

**vide figuras 11 e 12.

Considerando as supermoléculas monosolvatadas, esteja a formamida na forma planar ((II), (III) e (IV)) ou no estado de transição A ((IX), (X) e (XI)), observa-se que a energia livre de solvatação (ΔG_{sol}) é consideravelmente menor (2,28 a 3,22 kcal/mol) quando há molécula de água na posição **X** do que para os casos em que a molécula de água encontra-se em outro sítio de solvatação. As supermoléculas monosolvatadas na posição **Z** apresentam menores ΔG_{sol} do que as monosolvatadas em **Y** ou **W**. Estas observações indicam que moléculas de água explícitas interagem fortemente com o oxigênio do grupo carbonila, sobretudo na posição **X**, diminuindo a interação deste

grupo com o meio contínuo de reação. Outras evidências serão apresentadas nas discussões das energias livres de solvatação relativas.

Conseqüentemente, entre as supermoléculas bisolvatadas ((V)-(VII), (XII)-(XIV) e (XVIII)), os menores valores de energias livres de solvatação são encontrados para (VI) e (XII), nas quais as moléculas de água estão solvatando o oxigênio da carbonila nas posições *X* e *Z*, seguidas pelas supermoléculas (V) e (XIII) que apresentam solvatação em *X* e *Y* e em *X* e *W*.

A comparação entre as supermoléculas que apresentam a formamida na forma planar e as que possuem a formamida nos estados de transição A ou B da rotação do grupo amida solvatadas em posições análogas, ou seja, (II) com (IX), (IV) com (X), (VI) com (XII) e (IV) com (XVI) revela que a forma planar é melhor solvatada (ΔG_{sol} maiores) do que os estados de transição. Uma explicação pode ser atribuída ao fato de que nos estados de transição existe uma maior localização das cargas devido à diminuição nos efeitos de ressonância da formamida, como discutido anteriormente no item 3.1.4. Desta maneira, as contribuições eletrostáticas à energia livre de solvatação são diminuídas.

As contribuições não-eletrostáticas ($\Delta G_{cav} + \Delta G_{vdW}$) aumentam com o aumento da solvatação, pois quanto maior a supermolécula, maior a cavidade necessária para “acomodá-la” e maiores as interações do tipo van der Waals.

Para todas as supermoléculas as energias livres de solvatação relativas, $\Delta\Delta G_{sol}$, apresentaram valores positivos. Sendo assim, os fragmentos são mais bem hidratados do que os complexos. Isto pode ser creditado ao fato de que as interações formamida-H₂O 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.[110] Para as supermoléculas solvatadas no oxigênio da carbonila, com destaque para solvatação na posição *X*, nota-se que as $\Delta\Delta G_{sol}$ são mais hidrofóbicas do que às apresentadas para as supermoléculas com solvatação nas posições *Y* e/ou *W*. Isto comprova que o oxigênio da carbonila forma uma forte interação eletrostática com o seio da solução. Então, as interações eletrostáticas entre o “seio do solvente” e o oxigênio do grupo carbonila são diminuídas pela obstrução da molécula de água explícita neste grupo. Contrariamente, as supermoléculas solvatadas em *Y* e/ou *W*, devem intensificar as interações eletrostáticas entre o oxigênio da carbonila e o “seio” do solvente em detrimento da

perda de interação com o grupo amida. Como resultado, estas supermoléculas são melhores solvatadas (maiores valores de ΔG_{sol} , tabela 165).

3.3.10.3 – Comparação da 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 adição da energia de ligação na fase gasosa entre o soluto e as moléculas explícitas de água e a energia livre de solvatação para as supermoléculas, conforme a equação:[110]

$$\Delta G_{sol}^{AE} = \Delta E_{fg} + \Delta G_{sol.Formamida-H_2O} \quad (30)$$

Idealmente, ΔG_{sol}^{AE} deve ser equivalente à energia livre de solvatação do sistema molecular calculada na aproximação do contínuo (ΔG_{sol}^{CT}), a qual é calculada como a soma das energias livres de solvatação para o soluto e moléculas de água envolvidas no sistema molecular nas geometrias das supermoléculas.[110]

$$\Delta G_{sol}^{CT} = \Delta G_{sol.formamida} + \Delta G_{sol.H_2O} \quad (31)$$

Tabela 166: Energias livres de solvatação para solutos com moléculas explícitas de água na primeira camada de hidratação (ΔG_{sol}^{AE}) calculadas com ΔE_{fg} corrigidos pela energia do ponto zero (ZPE) e pelo erro de superposição de bases (BSSE), energias livres de solvatação do sistema molecular calculadas na aproximação do contínuo (ΔG_{sol}^{CT})*.

Estrutura**	Solvatação**	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)	X	-14,13	-15,88	-16,77	2,64	0,89
(III)	Y	-15,70	-16,60	-15,56	-0,14	-1,04
(IV)	Z	-16,01	-17,23	-15,72	-0,29	-1,51
(V)	XY	-21,73	-24,16	-21,98	0,25	-2,18
(VI)	XZ	-21,33	-24,04	-22,12	0,79	-1,92
(VII)	YZ	-22,40	-24,53	-21,77	-0,63	-2,76
(IX)	X	-12,85	-11,81	-12,49	-0,36	0,68
(X)	Z	-13,41	-12,64	-12,41	-1,00	-0,23
(XI)	W	-15,31	-14,21	-12,22	-3,09	-1,99
(XII)	XZ	-15,77	-17,42	-18,39	2,62	0,97
(XIII)	XW	-17,60	-19,29	-18,15	0,55	-1,14
(XIV)	ZW	-17,91	-19,40	-18,12	0,21	-1,28
(XVI)	Z	-17,17	-16,30	-14,95	-2,22	-1,35
(XVII)	W	-16,82	-16,10	-14,74	-2,08	-1,36
(XVIII)	ZW	-20,58	-22,41	-20,65	0,07	-1,76
(XIX)	XYZ	-27,67	-31,19	-27,92	0,25	-3,27
(XX)	XZW	-22,03	-24,28	-24,09	2,06	-0,19
Média dos desvios					1,13	1,44

* todos os dados em kcal/mol.

* *vide figuras 11 e 12.

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.

3.4 – Análise por componentes principais.

A análise por componentes principais foi realizada com o intuito de se verificar correlações qualitativas entre algumas propriedades estudadas e variações observadas na formamida com a solvatação sucessiva e com a rotação do grupo amida para a obtenção dos estados de transição. As propriedades investigadas foram: cargas atômicas, comprimentos de ligação, ordens de ligação, frequências vibracionais e energias obtidas nas análises NBO (Natural Bond Orbitals).

Como explicado anteriormente (item **2.10**), o objetivo desta técnica de análise estatística multivariada consiste na redução do número de variáveis utilizadas em um dado estudo para uma quantidade, de preferência, bem menor que a original, mas que ainda guarde um percentual relativamente alto de toda a informação do conjunto de dados.

As análises foram efetuadas considerando-se dois tipos de classes: uma com relação ao número de moléculas de água que solvatam a formamida e outra diferenciando as estruturas com a formamida nas formas planar e nos estados de transição. Para as propriedades estudadas na análise PCA, a utilização da primeira classe não permitiu correlacionar as estruturas analisadas com o número de moléculas de água que as solvatam. Desta forma, apenas os resultados com a segunda classe são discutidos.

Os valores foram autoescalados. O uso de valores autoescalados foi validado com um teste no qual se empregou valores centrados na média, sendo que as diferenças qualitativas entre estes dois tipos de valores não foram significativas.

3.4.1 – “Scores” e “loadings” : classe que diferencia estruturas planares de estados de transição.

Nas figuras a seguir, são apresentados os “scores” e “loadings” para as análises por componentes principais nas quais a classe determinante foi a forma (planar ou estado de transição) na qual a formamida se encontra nas vinte estruturas analisadas (figura 11).

Através das tabelas 167-171, observa-se que com três componentes principais se obtém de 95,0% a 99,5% da informação original dos dados das propriedades. Nota-se nas figuras 14-18 a separação das estruturas com a formamida planar (em preto) das estruturas com estado de transição A (em azul) e B (em vermelho).

1) cargas atômicas GAPT.

Figura 14: Score (acima) e loading (abaixo) obtidos na análise de componentes principais para as cargas atômicas das estruturas estudadas (figura 11).

Tabela 167: Componentes principais para análise com cargas atômicas.

Componente principal (PC)	% da PC
PC1	66,5
PC2	21,05
PC3	7,98
Total	95,5

A análise da figura 14 demonstra que a primeira componente principal (PC1) tem uma contribuição relativamente alta de todas as cargas exceto H(3), que é a principal variável na segunda componente principal (PC2). Isso pode ser atribuído ao fato de que esse átomo de hidrogênio está ligado ao átomo de carbono, pouco eletronegativo, apresentando assim pequenas cargas atômicas. Os compostos em preto (planar), especialmente (V), (VII) e (XIX), devem em geral, ter uma contribuição, em valor absoluto, maior de H(6) C(2) e H(5) (cargas positivas) e dos átomos mais eletronegativos (O(1) e N(4)). Dentre as estruturas planares, essas três são as únicas que apresentam solvatação simultânea no oxigênio da carbonila (posições *X* ou *Z*) e no grupo amida (posição *Y*). Os compostos em vermelho (ET-B) devem ter carga pequena em H(3) e em geral maior contribuição das cargas negativas de O(1) e N(4). Compostos em azul (ET-A) devem ter baixos valores de H(6) e C(2).

2) comprimentos de ligação.

Figura 15: Score (acima) e loading (abaixo) obtidos na análise de componentes principais para os comprimentos de ligação das estruturas estudadas (figura 11).

Tabela 168: Componentes principais para análise com comprimentos de ligação.

Componente principal (PC)	% da PC
PC1	63,4
PC2	26,6
PC3	5,9
Total	95,9

A figura 15 demonstra que a primeira componente principal (PC1) tem uma contribuição relativamente alta de todos os comprimentos de ligação exceto C(2)-H(3), que é a principal variável na segunda componente principal (PC2). Esse comprimento de ligação tem pouca influência sobre as estruturas uma vez que H(3) não é um sítio de solvatação da formamida e por isso não deve apresentar grandes variações com a hidratação sucessiva. Os compostos em preto (planar), sobretudo (VI) e (XIX) os quais apresentam duas moléculas de água solvatando o oxigênio do grupo carbonila (**X** e **Z**), possuem uma elevada contribuição do comprimento de ligação (C(2)-O(1)) refletindo a importância da solvatação neste sítio. O estado de transição B (em vermelho) é pouco influenciado pelo comprimento de ligação da carbonila. Para os estados de transição A e B, compostos em azul e vermelho respectivamente, os comprimentos de ligação que mais os caracterizam são C(2)-N(4), N(4)-H(6) e N(4)-H(5). As estruturas monosolvatadas (XI) e (XVII) as quais apresentam a molécula de água interagindo com o par de elétrons isolados do nitrogênio são bastante influenciadas pelo comprimento de ligação C(2)-N(4).

3) ordens de ligação.

Figura 16: Score (acima) e loading (abaixo) obtidos na análise de componentes principais para as ordens de ligação das estruturas estudadas (figura 11).

Tabela 169: Componentes principais para análise com ordens de ligação.

Componente principal (PC)	% da PC
PC1	54,3
PC2	22,4
PC3	18,0
Total	95,0

A figura 16 demonstra que as menores contribuições em PC1 pertencem às ordens de ligação N(4)-H(5) e N(4)-H(6). Os estados de transição A e B (compostos em azul e vermelho, respectivamente) possuem uma contribuição muito pequena da ordem de ligação C(2)-N(4) e maior das C(2)-O(1) e C(2)-H(3). Por outro lado, as estruturas planares (em preto) são mais influenciadas pelas variações sofridas com a solvatação nas ordens de ligação N(4)-H(5) e N(4)-H(6) e sobretudo em C(2)-N(4).

4) frequências vibracionais.

Figura 17: Score (acima) e loading (abaixo) obtidos na análise de componentes principais para as frequências vibracionais das estruturas estudadas (figura 11).

Tabela 170: Componentes principais para análise com frequências vibracionais.

Componente principal (PC)	% da PC
PC1	47,9
PC2	42,9
PC3	6,8
Total	97,6

Para as frequências vibracionais nota-se que a análise por componentes principais não permite uma boa distinção entre as estruturas planares e estados de transição. Juntamente a essa observação, considera-se ainda que o acoplamento das frequências vibracionais compromete a análise crítica dessa propriedade.

5) energias NBO ($\Delta E^{(2)}$).

Figura 18: Score (acima) e loading (abaixo) obtidos na análise de componentes principais para as energias NBO ($\Delta E^{(2)}$) das estruturas estudadas (figura 11).

Tabela 171: Componentes principais para análise com energias ($\Delta E^{(2)}$) NBO.

Componente principal (PC)	% da PC
PC1	69,4
PC2	28,4
Total	97,8

A figura 18 demonstra que a primeira componente principal (PC1) tem uma contribuição elevada das três principais interações obtidas na análise NBO. Nota-se que as estruturas planares (em preto) apresentam uma contribuição bastante significativa da interação $n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$, sobretudo as estruturas (VI) e (XIX) que apresentam duas moléculas de água solvatando o oxigênio do grupo carbonila (posições *X* e *Z*). Ao contrário, as menores contribuições dessa interação ocorrem para a formamida isolada e para a estrutura (III), a qual é a única que não apresenta molécula de água interagindo com o oxigênio da carbonila. As estruturas planares sofrem pouca influência da interação $n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$ com a adição sucessiva de moléculas de água.

Os estados de transição A e B isolados, estruturas (VIII) e (XV) são caracterizados pelas interações $n_O \rightarrow \sigma^*_{CN}$ e $n_O \rightarrow \sigma^*_{CH}$ pois a solvatação dos estados de transição promove diminuições nessas interações (item 3.3.6).

4 – CONCLUSÕES

O trabalho apresentado teve o objetivo principal de se verificar os efeitos provocados na estrutura eletrônica e geométrica durante solvatação da formamida planar e seus dois estados de transição da rotação do grupo amida com uma a três moléculas de água. As análises foram realizadas no vácuo e em meio reacional com constante dielétrica igual a da água.

A solvatação da formamida promoveu alterações em sua geometria, nas cargas atômicas, nos deslocamentos químicos e em suas energias. As interações eletrônicas entre as moléculas que constituem as supermoléculas provocam alterações profundas nas estruturas de ressonância da formamida planar e em menor grau nos estados de transição.

Através dos dados de comprimentos de ligação verificaram-se variações nos comprimentos de ligação da formamida devido a solvatação. Os comprimentos de ligação mais afetados pela solvatação foram C(2)-O(1) e C(2)-N(4), demonstrando que a interação da água com o oxigênio da carbonila e com o par de elétrons isolado do nitrogênio é intensa. Essas variações foram coerentes com as encontradas durante a análise das frequências vibracionais de alguns modos de vibração da formamida.

O estudo energético revelou que as estruturas solvatadas mais estáveis são aquelas que apresentam molécula de água interagindo com o oxigênio da carbonila, sobretudo na posição (X), casos nos quais houve formação de ligações de hidrogênio com dois átomos da formamida, O(1) e H(5). Para os estados de transição a interação da água com o par de elétrons isolado do nitrogênio também foi substancialmente intensa. A comparação das estruturas planares e dos estados de transição A e B solvatadas com uma e duas águas em posições semelhantes, revelou que a forma planar é 18,00-20,00 kcal/mol mais estável, sendo que a estabilização é favorecida pela solvatação no oxigênio do grupo carbonila.

O método de decomposição de energias proposto por Xantheas [35,36] foi aplicado no estudo das supermoléculas. Verificou-se que a energia dispendida para distorcer uma molécula da geometria de equilíbrio para a geometria da supermolécula (energia de relaxação E_R) aumenta com a solvatação, sobretudo nos casos em que os monômeros interagem formando ciclos (água se encontra interagindo com O(1) e H(5)).

Efeitos de cooperatividade com a adição sucessiva de moléculas de água foram observados principalmente em energias e termos de interação de dois corpos. As energias e termos de interação de três e quatro corpos contribuem ora estabilizando ora desestabilizando as supermoléculas.

As maiores variações nas cargas atômicas da formamida com a solvatação foram observadas para os átomos que participam da ligação de hidrogênio com a água, o que demonstra o caráter eletrostático parcial da ligação de hidrogênio.

A análise dos orbitais naturais de ligação (NBO) indicou que a presença das moléculas de água interagindo com a formamida planar contribui para o aumento da energia de interação $n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$, sobretudo nas estruturas nas quais ocorre a transferência de elétrons da molécula de água para a formamida através da interação $n_{OW} \rightarrow \sigma^*_{NH}$. Nos estados de transição, as interações entre os orbitais da formamida e da água promoveram diminuições nas interações entre orbitais ocupados e virtuais da formamida.

A utilização do método da teoria de ressonância natural (NRT) mostrou que a forma canônica de maior peso na formamida é aquela com a dupla ligação na carbonila e que a segunda forma canônica da formamida planar, em importância, é uma forma dipolar na qual a concentração da carga negativa recai sobre o átomo de oxigênio. Com a solvatação sucessiva obteve-se um aumento no peso da segunda forma canônica indicando que a ressonância da formamida aumenta com a solvatação sucessiva, o que se constitui em uma evidência de que a ligação de hidrogênio possui um caráter covalente apreciável. Não se observa variação da porcentagem da forma dipolar para os estados de transição A e B com a solvatação, corroborando estas observações.

Os deslocamentos químicos dos núcleos dos átomos da formamida sofrem alterações com a solvatação, as quais são justificadas pelos efeitos de blindagem e desblindagem promovidos pelas interações com água, o que afeta a densidade eletrônica local de cada núcleo.

Um estudo sobre os efeitos de cooperatividade em cada sítio de solvatação das estruturas planares e dos seus dois estados de transição da rotação do grupo amida foi realizado para a adição sucessiva de moléculas de água. De um modo geral, à exceção da energia, as propriedades não apresentaram efeitos de cooperatividade.

A solvatação explícita da formamida por moléculas de água também foi analisada em meio reacional com constante dielétrica igual a da água. Comprovou-se

através das energias livres de solvatação (ΔG_{sol}) e energias livres de solvatação relativas ($\Delta\Delta G_{sol}$) que as moléculas de água explícitas interagem fortemente com o oxigênio do grupo carbonila, sobretudo na posição (X). A boa concordância entre as energias livres de solvatação para solutos com moléculas explícitas de água na primeira camada de hidratação (ΔG_{sol}^{AE}) e energias livres de solvatação do sistema molecular calculadas na aproximação do contínuo total (ΔG_{sol}^{CT})* validaram o uso do modelo discreto/SCRF.

A análise por componentes principais foi utilizada na tentativa de se obter uma compreensão mais precisa sobre a influência das várias propriedades na solvatação da formamida. Considerando-se apenas o número de moléculas de água em cada estrutura não foram encontradas informações que pudessem auxiliar as análises. Em contrapartida, observou-se que as propriedades estão correlacionadas com a geometria da formamida, ou seja, estado fundamental (planar) ou estados de transição.

Desta maneira, este trabalho contribui para o entendimento das interações intra e intermoleculares da formamida planar e estados de transição da rotação do grupo amida quando estes se encontram isolados e solvatados por moléculas de água. As alterações ocorridas com a solvatação sucessiva de moléculas de água permitiram que se verificassem os efeitos de ressonância da formamida, efeitos de cooperatividade nas ligações de hidrogênio, além de demonstrarem um caráter covalente das mesmas.

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*. **1960**, Third Edition: Cornell University Press, Ithaca, New York.
2. Frankland, E. *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **1852**, 142, 417.
3. Kekulé, F. A. *Ann. Chem.*, **1857**, 104, 129.
4. Kolbe, A. W. H. *Ibid.*, **1857**, 101, 257.
5. Kekulé, F. A. *Ibid.*, **1858**, 106, 129.
6. Couper, A. S. *Compt. Rend.*, **1858**, 46, 1157.
7. Couper, A. S. *Ann. Chim. Phys.*, **1858**, 53, 469.
8. Blutner, A. M. Z. *Chem. Pharm.*, **1861**, 4, 549.
9. van't Hoff, J. H. *Arch. Neerland. Sci.*, **1874**, 9, 445.
10. le Bel, J. A. *Bull. Soc. Chim. France*, **1874**, 22, 337.
11. Werner, A. Z. *Anorg. Chem.*, **1893**, 3, 267.
12. Lewis, G. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1916**, 38, 762.
13. Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.*, **1919**, 41, 1543.
14. Perrin, C. L.; Nielson, J. B. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1997**, 48, 511.
15. Bueno, W. A. *Ligação de Hidrogênio*, **1978**, McGraw-Hill: Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo.
16. Moore, T. S.; Winmill, T. F. *J. Chem. Soc.*, **1912**, 101, 1635.
17. Latimer, W. M.; Rodebush, W. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1920**, 42, 1419.
18. Sidgwick, N. V. *The Electronic Theory of Valency*, **1927**, Clarendon Press, Oxford.
19. Pauling, L. *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, **1928**, 14, 359.
20. Aakeroy, C. B.; Seddon, K. R. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 397.
21. Jeffrey, G. A. *An Introduction to Hydrogen Bonding*, **1997**, University Press, Oxford, New York and Oxford.
22. Dannenberg, J. J.; Haskamp, L.; Masunov, A. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 7083.
23. Simon, S.; Duran, M.; Dannenberg, J. J. *J. Phys. Chem.*, **1998**, 105, 11024.
24. Turi, L.; Dannenberg, J. J. *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 7899.
25. Fowler, P. W.; Legon, A. C.; Rego, C. A.; Tole, P. *Chem. Phys.*, **1989**, 134, 297.
26. Singh, U. C.; Kollman, P. A. *J. Phys. Chem.*, **1983**, 85, 364.

27. Morokuma, K.; Kitaura, K. *Molecular Interactions*, **1980**, Ratajczack, H.; Orville-Thomas, W. J., Eds.; Wiley: New York.
28. Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 899.
29. Gilli, P.; Bertolasi, V.; Ferretti, V.; Gilli, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 10405.
30. Gilli, G.; Gilli, P. *J. Mol. Struct.*, **2000**, 552, 1.
31. Bertolasi, V.; Gilli, P.; Ferretti, V.; Gilli, G. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.*, **1998**, B54, 50.
32. Gilli, P.; Bertolasi, V.; Ferretti, V.; Gilli, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 909.
33. Bertolasi, V.; Ferretti, V.; Gilli, P.; Gilli, G.; Issa, Y. M.; Sherif, O. E. *Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1993**, 11, 2223.
34. Gilli, G.; Bertolasi, V.; Ferretti, V.; Gilli, P. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.*, **1993**, B49, 564.
35. Bertolasi, V.; Gilli, P.; Ferretti, V.; Gilli, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 4917.
36. Gilli, G.; Bellucci, F.; Ferretti, V.; Bertolasi, V. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 1023.
37. King, B. F.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.*, **1995**, 103, 333.
38. Suhai, S. *J. Chem. Phys.*, **1994**, 101, 9766.
39. Turi, L.; Dannenberg, J. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 8714.
40. Ludwig, R.; Weinhold, F.; Farrar, T. C. *J. Chem. Phys.*, **1997**, 107, 499.
41. Jeffrey, G. A.; Saenger, W. *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, **1991**, Springer-Verlag: Berlin.
42. Dingley, A. J.; Grzesiek, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8293.
43. Cordier, F.; Grzesiek, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 1601.
44. Cornilescu, G.; Hu, J. -S.; Bax, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 2949.
45. Scheiner, S.; Gu, Y.; Kar, T. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **2000**, 500, 441.
46. Guerra, C. F.; Bickelhaupt, F. M.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 4117.
47. Guerra, C. F.; Bickelhaupt, F. M.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 3581.
48. Guerra, C. F.; Bickelhaupt, F. M. *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 3120.
49. Guerra, C. F.; Bickelhaupt, F. M. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, 38, 2942.
50. Isaacs, E. D.; Shukla, A.; Platzman, P. M.; Hamann, D. R.; Barbiellini, B.; Tulk, C. A. *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, 82, 600.
51. Schaftenaar, G.; Noordik, J. H. *J. Comput.-Aided Mol. Design*, **2000**, 14, 123.

52. 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.
53. Hariharam, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta*, **1978**, 28, 213.
54. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1993**, 37, 785.
55. Foresman, J. B.; Frisch, E. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Second Edition, Gaussian, Inc, Pittsburgh, **1996**.
56. Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.*, **1934**, 46, 618.
57. Scott, A. P.; Radom, L. *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 16502.
58. Mohallem, J. R.; Dreizler, R. M.; Trsic, M. *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **1986**, 20, 45.
59. Mohallem, J. R. *Z. Physik D*, **1989**, 3, 339.
60. Custodio, R.; Goddard, J. D.; Giordan, M.; Morgon, N. H. *Can. J. Chem.*, **1992**, 70, 580.
61. Custodio, R.; Giordan, M.; Morgon, N. H.; Goddard, J. D. *Int. J. Quantum Chem.*, **1992**, 42, 411.
62. Morgon, N. H.; Custodio, R.; Riveros, J. M. *Chem Phys. Lett.*, **1995**, 235, 436.
63. Morgon, N. H.; Linnert, H. V.; Riveros, J. M. *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 11667.
64. Morgon, N. H.; Argenton, A. B.; Silva, M. L. P.; Riveros, J. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 1708.
65. Morgon, N. H.; Custodio, R.; Tostes, J. G. R.; Taft, C. A. *J. Molec. Struct.*, **1995**, 335, 14.
66. Morgon, N. H. *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 17832.
67. Tanabe, F. K. J.; Morgon, N. H.; Riveros, J. M. *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 2862.
68. Morgon, N. H.; Linnert, H. V.; Souza, L. A. G.; Riveros, J. M. *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 275, 457.

69. Giordan, M.; Custodio, R.; Morgon, N. H. *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 279, 396.
70. Morgon, N. H. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 2050.
71. Nelder, J. A.; Mead, R. *Computer J.*, **1965**, 7, 308.
72. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Head-Gordon, M., Gill, P. M. W., Wong, M. W., Foresman, J. B., Johnson, B. G., Schelegel, H. B., Robb, M. A., Pople, E. S., Gomperts, R., Andres, J. L., Raghavachari, K., Binkley, J. S., Gonzalez, C., Martin, R. L., Fox, D. J., Defrees, D. J., Baker, J., Stewart, J. J. P., Pople, J. A. Gaussian 94 - Revision D.2, Gaussian Inc: Pittsburgh PA, 1994.
73. Stevens, W. J.; Basch, H.; Kraus, M. *J. Chem. Phys.*, **1984**, 81, 6026.
74. Jensen, J. H.; Day, P. N.; Gordon, M. S.; Basch, H.; Cohen, D.; Garmer, D. R.; Krauss, M.; Stevens, W. J. *Modeling the Hydrogen Bond*, D. A. Smith, ed, ACS Symposium Series 569, **1994**, 139.
75. Day, P. N.; Jensen, J. H.; Gordon, M. S.; Webb, S. P.; Stevens, W. J.; Krauss, M.; Garmer, D.; Basch, H.; Cohen, D. *J. Chem. Phys.*, **1996**, 105, 1968.
76. Chen, W.; Gordon, M. S. *J. Chem. Phys.*, **1996**, 105, 11081.
77. Schmidt, M. W.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S. J.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. *J. Comput. Chem.*, **1993**, 14, 1347.
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. Bader, R. F. W. *Atoms in molecules: a quantum theory*, Clarendon Press, Oxford, **1994**.
81. Chirlian, L. E.; Francl, M. M. *J. Comput. Chem.*, **1987**, 8, 894.
82. Breneman, C. M.; Wiberg, K. B. *J. Comput. Chem.*, **1990**, 11, 361.
83. Cioslowski, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 8333.
84. Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, England, 1999, pg 226.
85. Xantheas, S. S. *J. Chem. Phys.*, **1994**, 100, 7523.
86. Xantheas, S. S. *J. Chem. Phys.*, **1996**, 104, 8821.
87. Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.*, **1970**, 19, 553.
88. Ditchfield, R. *Mol. Phys.*, **1974**, 27, 789.
89. Wolinski, K.; Hinton, J. F.; Pulay, P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 8251.
90. Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.*, **1998**, 108, 664.
91. Perdew, J. P.; Burke, K.; Wang, Y. *Phys. Rev.*, **1996**, B54, 16533.

92. Cheeseman, J. R.; Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Keith, T. A. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*, 597.
93. Keith, T. A.; Bader, R. F. W. *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *210*, 223.
94. Keith, T. A.; Bader, R. F. W. *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, *194*, 1.
95. Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.*, **1985**, *83*, 735.
96. Carpenter, J. E.; Weinhold, F. *J. Mol. Struct.*, **1988**, *169*, 41.
97. Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, 899.
98. Glendening, E. D. Ph.D. Thesis, University of Wisconsin, Madison, WI, **1991**.
99. Glendening, E. D.; Weinhold, F. *J. Comput. Chem.*, **1998**, *19*, 593.
100. Glendening, E. D.; Weinhold, F. *J. Comput. Chem.*, **1998**, *19*, 610.
101. Glendening, E. D.; Badenhop, J. K.; Weinhold, F. *J. Comput. Chem.*, **1998**, *19*, 628.
102. Glendening, E. D.; Badenhop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Weinhold, F. *NBO 4.0*; Theoretical Chemistry Institute: Madison, WI, **1996**.
103. Weinhold, F. *NBO 4.0 Program Manual*; Theoretical Chemistry Institute: Madison, WI, **1996**.
104. White, C. A.; Kong, J.; Maurice, D. R.; Adams, T. R.; Baker, J.; Challacombe, M.; Schwegler, E.; Dombroski, J. P.; Ochsenfeld, C.; Oumi, M.; Furlani, T. R.; Florian, J.; Adamson, R. D.; Nair, N.; Lee, A. M.; Ishikawa, N.; Graham, R. L.; Warshel, A.; Johnson, B. G.; Gill, P. M. W.; Head-Gordon, M. *Q-Chem*, Version 1.2, Q-Chem, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
105. Glendening, E. D.; Hrabal II, J. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 12940.
106. Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *Chem. Phys.*, **1981**, *55*, 117.
107. Miertus, S.; Tomasi, J. *Chem. Phys.*, **1982**, *65*, 239.
108. Tomasi, J.; Persico, M. *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 2027.
109. Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 2161.
110. Alemán, C.; Galembeck, S. E. *Chem. Phys.*, **1998**, *232*, 151.
111. Pearson, K. *Philosophical Magazine*, **1901**, *6*, 559.
112. Malinowski, E. R. *Factor Analysis in Chemistry*, **1991**, John Wiley & Sons, New York.
113. Beebe, K. R.; Pell, R. J.; Seasholtz, M. B. *Chemometrics: A Practical Guide*, **1998**, Wiley, New York.
114. Ferreira, M. M. C.; Antunes, A. M.; Melgo, M. S.; Volpe, P. L. O. *Química Nova*, **1999**, *22*, 724.

115. Wiberg, K. B.; Laidig, K. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 5935.
116. Wiberg, K. B.; Breneman, C. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 831.
117. Wiberg, K. B.; Hadad, C. M.; Rablen, P. R.; Cioslowski, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 8644.
118. Wiberg, K. B.; Rablen, P. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9234.
119. Laidig, K. E.; Cameron, L. M. *Can. J. Chem.*, **1993**, *71*, 872.
120. Wiberg, K. B.; Rablen, P. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 2201.
121. Laidig, K. E.; Cameron, L. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 1737.
122. Fogarasi, G.; Szalay, P. G. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 1400.
123. Basch, H.; Hoz, S. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 294, 117.
124. Garcia, B.; Alcalde, R.; Leal, J. M.; Matos, J. S. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 7991.
125. Chen, B.; Shukla, J. P.; Walker, S. *J. Mol. Struct.*, **1983**, *102*, 165.
126. Ou, M. -C.; Tsai, M. -S.; Chu, S. -Y. *J. Mol. Struct.*, **1994**, *310*, 247.
127. Meot-Ner, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 1257.
128. Rozas, I. *Int. J. Quantum Chem.*, **1997**, *62*, 477.
129. Sigfridsson, E.; Ryde, U. *J. Comput. Chem.*, **1998**, *19*, 377.
130. de Oliveira, A. E.; Guadagnini, P. H.; Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 4918.
131. Nelson, R. D.; Linde, D. R.; Maryott, A. A. *Natl Stand. Ref. Data Set, Natl Bur. Stand.*, **1967**, No. 10.
132. Galembeck, S. E.; Laali, K. K. manuscrito em preparação.
133. Flegg, R. H.; Harcourt, R. D. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1988**, *164*, 67.
134. Garcia, B.; Alcalde, R.; Leal, J. M.; Matos, J. S. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 7991.
135. Contador, J. C.; Sanchez, M. L.; Aguilar, M. A.; Olivares del Valle, F. J. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*, 5539.
136. Adamo, C.; Cossi, M.; Barone, V. *J. Comp. Chem.*, **1997**, *18*, 1993.
137. Lundell, J.; Krajewska, M.; Räsänen, M. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 6643.
138. Chen, W.; Gordon, M. S. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, 11081.
139. Chan, B.; Shukla, J. P.; Walker, S. *J. Mol. Struct.*, **1983**, *102*, 165.
140. Kamei, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1968**, *41*, 2269.
141. Burton, N. A.; Chiu, S.-L.; Davidson, M. M.; Green, D. V. S.; Hillier, I. H.; McDouall, J. J. W.; Vincent, M. A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**, *89*, 2361.

- 142.** Craw, J. S.; Hillier, I. H.; Morris, G. A.; Vincent, M. A. *Mol. Phys.*, **1997**, *92*, 421.
- 143.** Etter, M. C. *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 4601.
- 144.** Kang, Y. K. *J. Phys. Chem B*, **2000**, *104*, 8321.