

## A INFLUÊNCIA DA LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM REAÇÕES QUÍMICAS: REAÇÃO DE PRILESCHAJEW

Mauro A. Bueno e Boaz G. Oliveira\*

Instituto de Ciências Ambientais e Desenvolvimento Sustentável, Universidade Federal da Bahia, 47801-100 Barreiras – BA, Brasil

Recebido em 27/02/2014; aceito em 22/08/2014; publicado na web em 27/10/2014

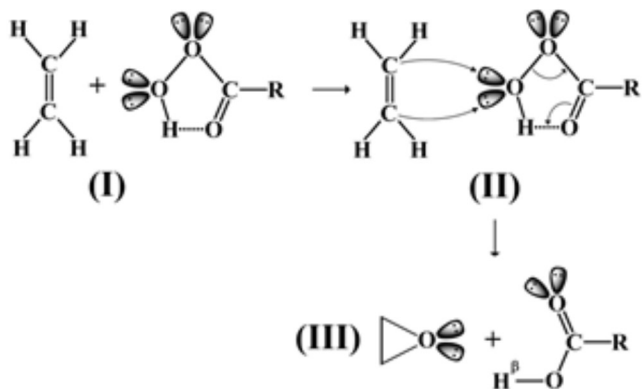
THE INFLUENCE OF H-BONDS ON CHEMICAL REACTIONS: PRILESCHAJEW REACTION. Theoretical analysis at the BHandHLYP/6-311++G(d,p) level of theory with the support of QTAIM calculations was used to reinvestigate the structure of an intermolecular system formed between ethylene oxide ( $C_2H_4O$ ) and formic acid ( $HCO_2H$ ) after the epoxidation known as the Prileschajew reaction. Geometric and infrared vibration results revealed that  $HO_2CH$  forms a strong hydrogen bond with  $C_2H_4O$  followed by a larger red-shift of the H–O bond. NBO analysis was applied to justify this frequency shift. Finally, QTAIM calculations identified the formation of two hydrogen bonds, namely  $O\cdots H-O$  and  $H\cdots O=C$ .

Keywords: hydrogen bond; epoxide; Prileschajew; QTAIM.

## INTRODUÇÃO

É vastamente conhecido que a instabilidade de intermediários aliada à formação de múltiplos estados de transição torna a elucidação dos mecanismos de reação em química orgânica uma enleada tarefa.<sup>1-3</sup> Na prática, tempos de meia vida extremamente curtos são os entraves mais frequentes, e em alguns casos a caracterização do mecanismo de reação é praticamente indecifrável.<sup>4</sup> Por outro lado, o desvelar detalhado de um mecanismo de reação pode caracterizar a real aplicabilidade dos produtos ou adutos obtidos.<sup>5-7</sup> Ao longo dos anos, a literatura especializada tem registrado uma série de estudos de mecanismos de reação,<sup>8,9</sup> alguns destes bastante conhecidos como as reações de Heck,<sup>10</sup> Baylis-hillman,<sup>11</sup> e Friedel-Crafts.<sup>12</sup> Além destas, as reações envolvendo anéis de três membros são consideradas casos clássicos em síntese de compostos orgânicos, em particular a oxirana ( $C_2H_4O$ ), cujo mecanismo tem sido elucidado conforme o método de epoxidação amplamente difundido nos trabalhos de Jacobsen-Katsuki,<sup>13</sup> Shi,<sup>14</sup> e Sharpless.<sup>15</sup>

Conforme revisão de von Holleben e Schuch,<sup>16</sup> a obtenção de  $C_2H_4O$  também pode ser feita por meio da ativação de peróxido de hidrogênio para a epoxidação de olefinas não funcionalizadas, cujo método é conhecido por reação de Prileschajew (Esquema 1). Datada de 1909,<sup>17</sup> esta reação incorpora as etapas **I** e **II**, já estudadas e elucidadas em detalhes,<sup>18,19</sup> mas também a etapa final **III** na qual



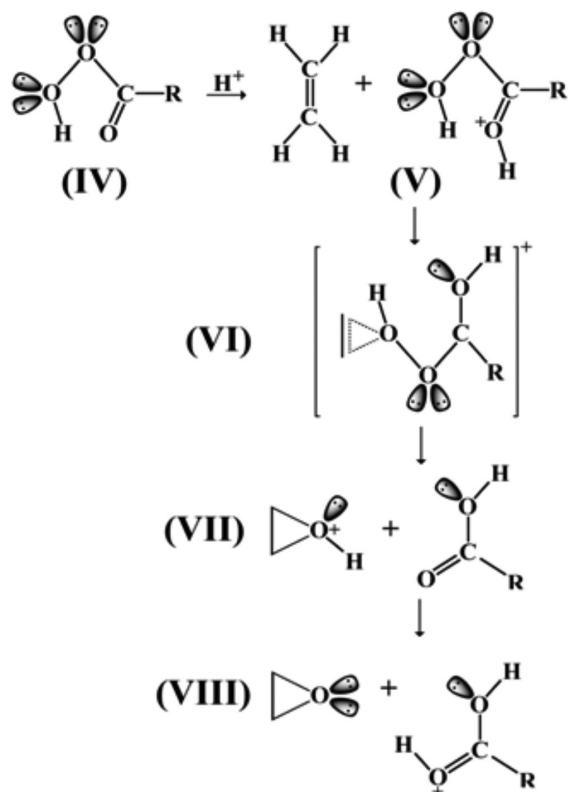
Esquema 1.

\*e-mail: boazgaldino@gmail.com

são formados o anel  $C_2H_4O$  altamente tensionado juntamente com o ácido fórmico  $HO_2CH$ .

Em outra vertente, estudos de Shi e colaboradores<sup>20</sup> apontam que o mecanismo de epoxidação de alcenos ocorre mediante uma rota promovida por protonação no oxigênio do grupo carbonila do ácido carboxílico, mais comumente conhecido por reação de Bartlett (Esquema 2).<sup>21</sup>

Em termos de interação, é bem estabelecido que a estrutura do ácido fórmico  $HO_2CH$  seja formada por uma ligação de hidrogênio intramolecular,<sup>16,22,23</sup> a qual apresenta uma distância de  $1,890 \text{ \AA}$ <sup>24</sup> e cuja força de interação pode atingir valores superiores a  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$ , com prováveis aspectos de covalência.<sup>25,26</sup> Neste ponto de vista intermolecular, Yamabe<sup>24</sup> e coautores demonstraram a importância da ligação



Esquema 2.

de hidrogênio inter e intramolecular em cada etapa do mecanismo de reação de Prileschajew, enfatizando aspectos estruturais e parâmetros de energia.<sup>16,27-29</sup> Em consonância com esta linha de pesquisa e como proposta de contribuir para a elucidação do mecanismo de epoxidação de alcenos, é digno de nota conhecer também a influência da ligação de hidrogênio no produto final da reação, ou em outras palavras, a formação do complexo  $C_2H_4O \cdots HO_2CH$ .<sup>30-32</sup> Desta forma, o objetivo deste trabalho consiste em uma investigação teórica a respeito da existência de ligações de hidrogênio  $O \cdots H-O$  ( $C_2H_4O \cdots HO_2CH$ ) a partir das análises de parâmetros estruturais como distâncias de ligação, modos vibracionais harmônicos como os deslocamentos nas frequências de estiramento com mudança nas intensidades de absorção, descritores topológicos derivados da quantificação da densidade eletrônica e orbitais naturais de ligação.<sup>33</sup> Ademais, considera-se a ligação de hidrogênio  $O \cdots H-O$  ponto central deste estudo atual devido ao deslocamento na frequência de estiramento da ligação  $H-O$  estar diretamente associado com a variação no seu comprimento. Conforme já conhecido, esta relação frequência/distância deve estar em sinergia com a regra de Bent,<sup>34</sup> a qual estabelece que a diminuição de polaridade na ligação química está associada com variações no caráter híbrido dos orbitais da ligação  $H-O$ .<sup>35,36</sup> Em outras palavras, a diminuição no comprimento de ligação provoca o surgimento do efeito *blue-shift* na região do infravermelho devido a um aumento no caráter *s* do átomo eletronegativo ligado ao hidrogênio. Este argumento tem sido utilizado como base teórica para justificar não apenas os efeitos vibracionais *blue-shifts* nas ligações dos doadores de próton,<sup>37,38</sup> mas também os efeitos *red-shifts*.<sup>39,40</sup>

Não restrito exclusivamente aos procedimentos experimentais,<sup>13-15</sup> mas os cálculos de estrutura eletrônica têm sido aplicados com sucesso em estudos de mecanismos de reação.<sup>41-45</sup> Para as otimizações das geometrias do complexo  $C_2H_4O \cdots HO_2CH$  e dos correspondentes monômeros ( $C_2H_4O$  e  $HO_2CH$ ), uma atenção especial deve ser dedicada à escolha do método quântico computacional. Tradicionalmente, a Teoria de Perturbação de Muitos Corpos ou MBPT (do inglês, *Many-Body Perturbation Theory*)<sup>46</sup> de Møller-Plesset em segunda ordem (MP2)<sup>47</sup> tem sido extremamente eficiente no estudo de sistemas intermoleculares estabilizados por meio de ligações de hidrogênio.<sup>37,48-50</sup> O efeito do hamiltoniano perturbativo MP2 na correlação eletrônica é visceral, proporcionando resultados muito mais precisos em relação àqueles obtidos por meio do campo autoconsistente Hartree-Fock.<sup>51,52</sup> Entretanto, por meio da densidade eletrônica tratada como observável mecânico-quântica implementada em um funcional híbrido constituído pelos termos do potencial de troca e correlação eletrônica não local, a Teoria do Funcional de Densidade ou DFT (do inglês, *Density Functional Theory*)<sup>53</sup> tem apresentado resultados bastante satisfatórios em pesquisas relacionadas às propriedades das ligações de hidrogênio.<sup>54,55</sup> Dentre toda a série de funcionais híbridos, o B3LYP é indiscutivelmente o mais difundido,<sup>38,39,56-58</sup> embora outro híbrido conhecido por BHandHLYP também tem sido utilizado e os resultados obtidos são tão eficientes quanto o MP2<sup>59</sup> e circunstancialmente melhores em comparação ao B3LYP.<sup>60,61</sup>

Além dos formalismos *ab initio*,<sup>62</sup> semiempírico<sup>63</sup> e DFT,<sup>64,65</sup> a aplicação de uma teoria de estrutura eletrônica também fundamentada em princípios puramente mecânico quânticos denominada de Teoria Quântica de Átomos em Moléculas ou QTAIM (do inglês, *Quantum Theory of Atoms in Molecules*)<sup>66,67</sup> tem sido decisiva na caracterização de interações intermoleculares.<sup>33,68,69</sup> Diferentemente do campo autoconsistente, na QTAIM é processada uma integração numérica da densidade eletrônica convergindo à localização de Pontos Críticos de Ligação ou BCP (do inglês, *Bond Critical Points*),<sup>70</sup> pelos quais a previsão de força de interação, juntamente com o perfil da ligação química,<sup>71</sup> é estabelecida<sup>72-74</sup> mediante as contribuições das energias cinéticas (G) e potenciais (U) da densidade eletrônica. Estes dois

parâmetros estão correlacionados ao Laplaciano da densidade eletrônica ( $\nabla^2\rho$ ), e a relação  $-G/U$  discerne se a interação apresenta um perfil de covalência parcial ( $-G/U < 1$ ), total ( $-G/U < 0,5$ ) ou nula ( $-G/U > 1$ ), mesmo a topologia molecular caracterizando-a como uma camada fechada ( $\nabla^2\rho > 0$ ).<sup>25,33</sup>

## DETALHES COMPUTACIONAIS

Mediante escolha da *split-valence* de Pople 6-311++G(d,p), por meio do nível de teoria BHandHLYP/6-311++G(d,p), todos os cálculos de otimização de geometria do complexo  $C_2H_4O \cdots HO_2CH$  e dos monômeros  $C_2H_4O$  e  $HO_2CH$  foram processados pelo *software* GAUSSIAN 03W.<sup>75</sup> Também foram executados os cálculos do Erro de Superposição do Conjunto de Base ou BSSE (*Basis Sets Superposition Error*)<sup>76</sup> e Orbitais Naturais de Ligação ou NBO (*Natural Bond Orbitals*).<sup>77</sup> As integrações topológicas inerentes ao método QTAIM foram realizadas mediante uso do pacote AIMAll disponibilizado na versão 11.05.16.<sup>78</sup>

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Parâmetros estruturais e modos vibracionais

Na Figura 1 é ilustrada a geometria otimizada do complexo  $C_2H_4O \cdots HO_2CH$ , enquanto na Tabela 1 são apresentados os valores das distâncias de ligação ( $r_{O-H}$ ,  $r_{C-O}$ ,  $r_{C=O}$ ,  $r_{C-H}$  e  $r_{C-H\alpha}$ ) e ligações de hidrogênio ( $R_{O \cdots H-O}$ ,  $R_{H\alpha1 \cdots O=C}$  e  $R_{H\alpha2 \cdots O=C}$ ).

**Tabela 1.** Valores das distâncias de ligação (Å) no ácido  $HO_2CH$  e ligações de hidrogênio no complexo  $C_2H_4O \cdots HO_2CH$  obtidos através do nível de teoria BHandHLYP/6-311++G(d,p)

Distâncias	Monômero e complexo		Distâncias	Complexo
	$HO_2CH$	$C_2H_4O \cdots HO_2CH$		$C_2H_4O \cdots HO_2CH$
$r_{O-H}$	0,958	0,978 (0,020)	$R_{O \cdots H-O}$	1,733
$r_{C-O}$	1,328	1,312 (-0,016)	$R_{H\alpha1 \cdots O=C}$	2,686
$r_{C=O}$	1,186	1,195 (0,009)	$R_{H\alpha2 \cdots O=C}$	2,689
$r_{C-H}$	1,088	1,089 (0,001)	—	—
$r_{C-H\alpha}$	1,078	1,077 (-0,001)	—	—

Valores da variações nas distâncias de ligação são dados em parênteses.



**Figura 1.** Geometria otimizada do complexo  $C_2H_4O \cdots HO_2CH$  no nível de teoria BHandHLYP/6-311++G(d,p)

Inicialmente, os resultados de 2,686 Å e 2,689 Å indicam que as interações  $H_{\alpha1} \cdots O=C$  e  $H_{\alpha2} \cdots O=C$  são mais curtas 0,034 e 0,031 Å em comparação com a soma dos raios de van der Waals de 1,20 Å e 1,50

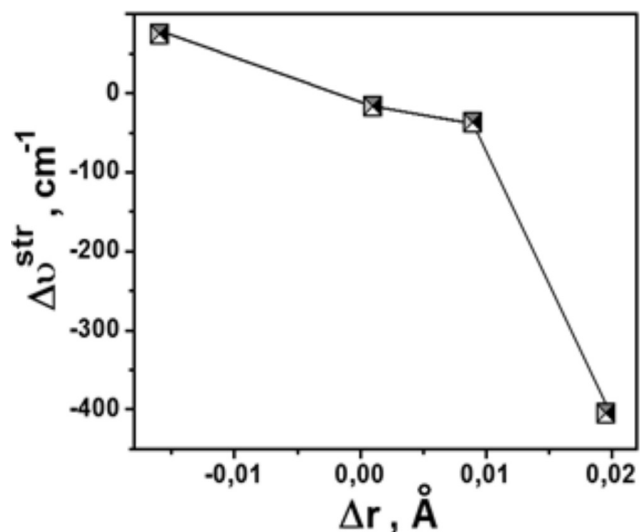
**Tabela 2.** Valores das frequências de estiramento  $\nu^{\text{Str}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) e intensidades de absorção  $I^{\text{Str}}$  ( $\text{km mol}^{-1}$ ) no monômero  $\text{HO}_2\text{CH}$  e na formação do complexo  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\cdots\text{HO}_2\text{CH}$  através de cálculos em nível de teoria BHandHLYP/6-311++G(d,p)

Modos de vibração	Monômero e complexo		Modos de vibração	Complexo
	$\text{HO}_2\text{CH}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\cdots\text{HO}_2\text{CH}$		
$\nu_{\text{O-H}}^{\text{Str}}$	3918,7	3511,3	$\Delta\nu_{\text{O-H}}^{\text{Str}}$	-407,4
$I_{\text{O-H}}^{\text{Str}}$	90,8	993,1	$I_{\text{O-H,c}}^{\text{Str}}/I_{\text{O-H,m}}^{\text{Str}}$	10,9
$\nu_{\text{C-O}}^{\text{Str}}$	1199,5	1279,3	$\Delta\nu_{\text{C-O}}^{\text{Str}}$	+79,8
$I_{\text{C-O}}^{\text{Str}}$	291,4	248,6	$I_{\text{C-O,c}}^{\text{Str}}/I_{\text{C-O,m}}^{\text{Str}}$	0,8
$\nu_{\text{C=O}}^{\text{Str}}$	1911,6	1873,2	$\Delta\nu_{\text{C=O}}^{\text{Str}}$	-38,4
$I_{\text{C=O}}^{\text{Str}}$	455,6	428,0	$I_{\text{C=O,c}}^{\text{Str}}/I_{\text{C=O,m}}^{\text{Str}}$	0,9
$\nu_{\text{C-H}}^{\text{Str}}$	3169,3	3152,3	$\Delta\nu_{\text{C-H}}^{\text{Str}}$	-17,0
$I_{\text{C-H}}^{\text{Str}}$	40,0	91,4	$I_{\text{C-H,c}}^{\text{Str}}/I_{\text{C-H,m}}^{\text{Str}}$	2,2

Å para oxigênio e hidrogênio,<sup>79</sup> cujo valor é 2,70 Å. Embora seja de natureza empírica,<sup>80</sup> este é um requisito obrigatório para a formação de ligação de hidrogênio.<sup>81</sup> Entretanto, a interação  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$  é 0,987 Å mais curta em comparação ao valor tabelado de 2,70 Å. Isto indica que o complexo  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\cdots\text{HO}_2\text{CH}$  é formado e estabilizado principalmente pela ação da ligação de hidrogênio principal  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$  ao invés das secundárias  $\text{H}_{\alpha 1}\cdots\text{O}=\text{C}$  e  $\text{H}_{\alpha 2}\cdots\text{O}=\text{C}$ . Embora os valores de distâncias intermoleculares compreendidos entre 1,70-1,75 Å esboçam que o sistema possa apresentar uma interação parcialmente covalente,<sup>25</sup> a força de interação em  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$  é compatível ao complexo  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\cdots\text{HF}$  em cuja distância  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{F}$  de 1,70 Å<sup>82</sup> apresenta uma energia considerada moderada de -31,20  $\text{kJ mol}^{-1}$ .<sup>25,83</sup> Na formação do complexo intermolecular, muitas são as deformações em sua estrutura, conforme mostram os valores em parênteses listados na Tabela 1. Dentre todas as ligações no ácido fórmico,  $\text{H}-\text{O}$  é aquela que sofreu a maior variação, cujo valor é 0,020 Å. Naturalmente que esta variação tenha sido provocada por  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ , que é a ligação de hidrogênio mais curta. Em contrapartida, a distância da ligação  $\text{C}-\text{O}$ , no ácido fórmico, é reduzida em 0,016 Å, cujo valor não pode ser diretamente associado com a força da ligação de hidrogênio  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ . Com relação às demais ligações,  $\text{C}=\text{O}$  e  $\text{C}-\text{H}$  no ácido fórmico ou  $\text{C}-\text{H}_{\alpha}$  no heteroanel, estas sofreram variações mais amenas.

Corroborando com os resultados estruturais, na Tabela 2 são apresentados os valores das frequências de estiramento ( $\nu^{\text{Str}}$ ) e intensidades de absorção ( $I^{\text{Str}}$ ) dos modos normais relacionados as vibrações das ligações do ácido fórmico, como também os efeitos *blue-shift* e *red-shift* ( $\Delta\nu^{\text{Str}}$ ) juntamente com as proporções de absorção ( $I^{\text{Str}}/I^{\text{Str,m}}$ ) do complexo (c) em relação ao monômero (m). Ao contrário dos trabalhos que mostram uma relação linear direta entre os valores de  $\Delta\nu^{\text{Str}}$  e as variações nas distâncias de ligação ( $\Delta r$ ),<sup>84</sup> a Figura 2 exhibe um perfil de tendência.<sup>85-88</sup> Por exemplo, a redução de 0,016 Å na distância  $r_{\text{C-O}}$  está associada com o efeito *blue-shift* de +79,8  $\text{cm}^{-1}$ , indicando um fortalecimento de ligação.<sup>89-92</sup> Ademais, o enfraquecimento nas ligações  $\text{H}-\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  e  $\text{C}-\text{H}$  podem ser interpretados conforme os incrementos de 0,020; 0,009 e 0,001 Å em total concordância com os valores *red-shifts* de -407,4; -38,4 e -17,0  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>93-98</sup> Analisando a Figura 3, entre estes efeitos *red-shifts*, o valor de -407,4  $\text{cm}^{-1}$  na ligação  $\text{H}-\text{O}$  é equivalente aos observados em sistemas fortemente ligados,<sup>37</sup> reforçando o argumento de que a estabilidade do complexo  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\cdots\text{HO}_2\text{CH}$  deve resultar de uma ligação de hidrogênio com alta energia, a  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ .

Na Tabela 3 são organizados os valores dos novos modos vibracionais ou frequências de estiramento das ligações de hidrogênio seguido pelas respectivas intensidades de absorção. Em total concordância com os valores de distância, a frequência de estiramento da ligação de hidrogênio  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$  é muito maior em comparação ao

**Figura 2.** Relação entre os valores dos efeitos *red-shift* e *blue-shift* e variações nas distâncias de ligação

valor das interações secundárias  $\text{H}_{\alpha}\cdots\text{O}=\text{C}$ , as quais apresentam leves diferentes distâncias (2,686 e 2,689 Å) embora um único modo vibracional de 103,3  $\text{cm}^{-1}$  com a intensidade de absorção de 7,8  $\text{km mol}^{-1}$  praticamente imperceptível no espectro de infravermelho (Figura 3). A respeito da ligação  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ , sua intensidade de 38,6  $\text{km mol}^{-1}$  a torna mais evidente nas regiões de baixa energia vibracional. Mesmo assim, sua frequência de estiramento de 229,3  $\text{cm}^{-1}$  é equivalente aos novos modos vibracionais de complexos heterocíclicos fortemente tensionados<sup>82</sup> como também muito superior a de sistemas  $\pi$  fracamente ligados.<sup>89,90,93-95</sup>

**Tabela 3.** Valores dos novos modos vibracionais ou frequências de estiramento  $\nu^{\text{Str}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) e intensidades de absorção  $I^{\text{Str}}$  ( $\text{km mol}^{-1}$ ) das ligações de hidrogênio no complexo  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\cdots\text{HO}_2\text{CH}$  obtida através de cálculos em nível de teoria BHandHLYP/6-311++G(d,p)

Complexo	Novos modos vibracionais			
	$\nu_{\text{O-H-O}}^{\text{Str}}$	$I_{\text{O-H-O}}^{\text{Str}}$	$\nu_{\text{H}_{\alpha}\cdots\text{O}=\text{C}}^{\text{Str}}$	$I_{\text{H}_{\alpha}\cdots\text{O}=\text{C}}^{\text{Str}}$
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\cdots\text{HO}_2\text{CH}$	229,3	38,6	103,3	7,8

### Análise NBO e raios QTAIM

Nesta etapa do trabalho, a grande questão está na interpretação teórica dos deslocamentos de frequência *red-shift* e *blue-shift* manifestados nas ligações  $\text{C}-\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  e  $\text{C}-\text{H}$ , mas também no centro

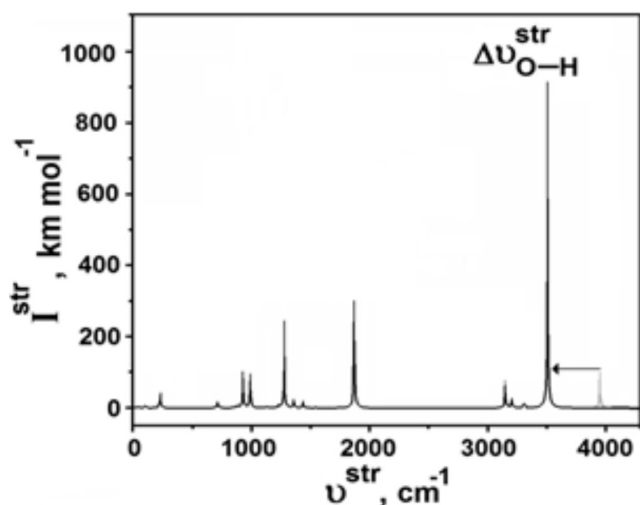


Figura 3. Espectro de infravermelho teórico do complexo  $C_2H_4O \cdots HO_2CH$

doador de próton O–H. Recentemente, uma relação entre as contribuições *s* e *p* dos orbitais híbridos e as variações nas frequências de estiramento foi documentada tendo como argumento principal o fato de que o efeito *blue-shift* no doador de próton H–X é justificado pelo aumento no caráter *s* do elemento X no orbital híbrido.<sup>35,99</sup> Embora esta visão da retropolarizabilidade em H–X seja respaldada pela regra de Bent,<sup>100</sup> também pode ser aplicada para as frequências com *red-shifts* caso hajam uma diminuição e aumento nos caracteres *s* e *p* de X no orbital híbrido. De acordo com os valores das percentagens nas variações nos orbitais híbridos listados na Tabela 4, infelizmente a correlação entre os deslocamentos de frequência (Tabela 2) não foi estabelecida com êxito.<sup>101</sup> Na ligação C–O, a variação do caráter *s* do oxigênio no orbital híbrido apresenta um valor de -0.13%. Sendo o oxigênio o átomo pesado da ligação, este valor não se correlaciona com o efeito *blue-shift* de +79,8  $cm^{-1}$  (Figura 4), invalidando a regra de Bent.<sup>35,100</sup> Inconsistência similar pode ser observada na diminuição de -3,92 % no valor de *p*B (B = oxigênio) na ligação H–O, em que acarreta uma menor polaridade que não condiz com o efeito *red-shift* de -407,4  $cm^{-1}$ .

Excepcionalmente, a polaridade da ligação C=O foi realçada pelo valor de 0,30 de *p*B, embora referente apenas a parte sigma ( $\sigma$ ). A porção  $\pi$  não apresentou resultados que justificassem a polarização e o efeito *red-shift* de -38,4  $cm^{-1}$ . Em termos de QTAIM, o efeito *red-shift* contemplado pela diminuição do caráter *s* em sinergia com o aumento no caráter *p* no orbital híbrido deve consistir em um incremento proporcional no raio atômico de X da ligação do doador de próton H–X (X = Cl, F, O, N, P e elétrons  $\pi$ )<sup>25,33,36-39,68,69,101,102</sup> como se segue:  $\Delta r_X > \Delta r_H$ . A variação do raio QTAIM

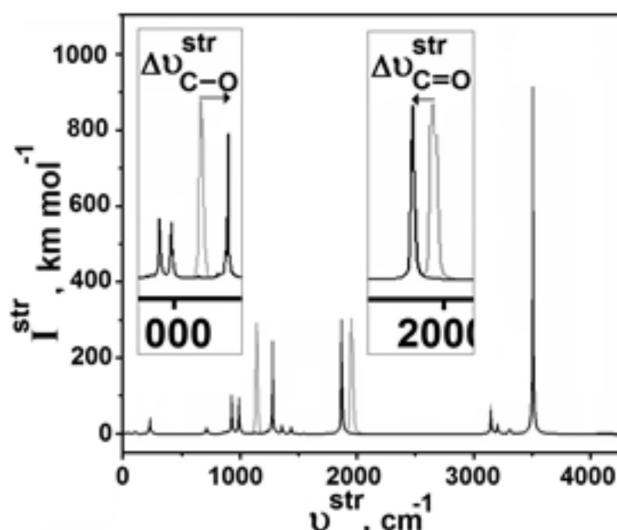


Figura 4. Espectro de infravermelho teórico do complexo  $C_2H_4O \cdots HO_2CH$

ratifica a penetração de um átomo em direção ao BCP ao longo do eixo internuclear, neste caso de H–X. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4, na ligação H–O os raios dos átomos de oxigênio e hidrogênio aumentam e reduzem em 0,028 e 0,008 Å, respectivamente. Estes valores estariam em concordância com a teoria de hibridização caso houvesse uma redução no caráter *s* do oxigênio, o que infelizmente não ocorre. Entretanto, na ligação C=O pode ser observado um aumento no raio do oxigênio em relação ao carbono, cujos valores são 0,006 e 0,002 Å, respectivamente. Este perfil isolado concorda perfeitamente com o efeito *red-shift* de -38,4  $cm^{-1}$ , bem como com o aumento no caráter *p* do átomo de oxigênio.

### Energia e descritores QTAIM

A energia de estabilização do complexo  $C_2H_4O \cdots HO_2CH$  pode ser interpretada pela aproximação de supermolécula:  $\Delta E = E(C_2H_4O \cdots HO_2CH) - E(C_2H_4O) - E(HO_2CH)$ .<sup>103</sup> O valor de  $\Delta E^C$  de -36,70  $kJ mol^{-1}$  ( $\Delta E^C = \Delta E + BSSE + \Delta ZPE$ ; corrigido com os valores de 3,73 e 3,51  $kJ mol^{-1}$  referentes ao cálculo de BSSE e dados de ZPE, respectivamente) apresentado na Tabela 5 pode ser considerado elevado, fato este já esperado uma vez que a distância de 1,733 Å da ligação de hidrogênio O $\cdots$ H–O é muito curta.

É proibitivo, neste momento, afirmar que esta energia de interação deve ser completamente resguardada à ligação de hidrogênio O $\cdots$ H–O. Assim, a determinação do quinhão energético equivalente a O $\cdots$ H–O e  $H_{a1} \cdots O=C$  e  $H_{a2} \cdots O=C$  não pode ser feito pelo critério

**Tabela 4.** Valores dos raios atômicos ( $r_{A-BCP}$  e  $r_{B-BCP}$ ) em angstroms (Å) e contribuições *s* e *p* (*s*A, *p*A, *s*B e *p*B) em percentagem (%) dos orbitais híbridos no complexo  $C_2H_4O \cdots HO_2CH$

Parâmetro	Ligações				
	H–O	C–O	C=O*( $\sigma$ )	C=O**( $\pi$ )	C–H
$r_{A-BCP}^a$	0,172 (-0,008)	0,873 (-0,011)	0,404 (0,002)	0,404 (0,002)	0,712 (-0,001)
$r_{B-BCP}^b$	0,805 (0,028)	0,438 (-0,005)	0,790 (0,006)	0,790 (0,006)	0,377 (0,002)
<i>s</i> A <sup>a</sup>	99,78 (-0,06)	30,50 (0,87)	36,14 (-0,26)	0,00 (0,00)	34,18 (-0,66)
<i>p</i> A <sup>a</sup>	0,22 (0,06)	69,26 (-0,86)	63,17 (0,26)	99,33 (0,00)	65,71 (0,66)
<i>s</i> B <sup>b</sup>	26,66 (3,93)	33,71 (-0,13)	40,81 (-0,31)	0,00 (0,00)	99,92 (0,00)
<i>p</i> B <sup>b</sup>	73,25 (-3,92)	66,17 (0,13)	59,05 (0,30)	99,86 (0,01)	0,08 (0,00)

<sup>a</sup>A = H (H–O) e C (C–O, C=O\*, C=O\*\* e C–H); <sup>b</sup>B = O (H–O, C–O, C=O\* e C=O\*\*) e H (C–H); Variações (comparação com os valores calculados no monômero  $HCO_2H$ ) são apresentadas em parênteses; C=O\* e C=O\*\* representam as hibridizações nas ligações  $\sigma$  e  $\pi$ , respectivamente.

da supermolécula. Na análise NBO, a energia de interação é obtida conforme a equação (1):<sup>104</sup>

$$E^{\text{NBO}} Y(A) \rightarrow \sigma^*(B) = 2 \frac{\langle Y(A) | F | \sigma^*(B) \rangle^2}{[\epsilon_{Y(A)} - \epsilon_{\sigma^*(B)}]} \quad (1)$$

na qual 2 indica a ocupação (2 elétrons) no orbital doador,  $|F|$  é a matriz de Fock,  $\epsilon_{Y(A)} - \epsilon_{\sigma^*(B)}$  corresponde a diferença de energia entre os orbitais,<sup>35</sup> A e B representam os pares de elétrons (LP, do inglês *lone pair*) do receptor ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ) e o orbital antiligante da ligação sigma ( $\text{BD}^*(1)$ )  $\text{H}_\beta\text{-O}$  do doador de próton ( $\text{HO}_2\text{CH}$ ), respectivamente. Na Tabela 5 são listadas as energias de interação NBO para as ligações de hidrogênio:  $E^{\text{NBO}}_{\text{O}\cdots\text{H-O}(\text{LP}\cdots\text{BD}^*(1))}$ ,  $E^{\text{NBO}}_{\text{H}_{\alpha 1}\cdots\text{O}=\text{C}(\text{BD}^*(1))\cdots\text{LP}}$  e  $E^{\text{NBO}}_{\text{H}_{\alpha 2}\cdots\text{O}=\text{C}(\text{BD}^*(1))\cdots\text{LP}}$ . Em alguns sistemas, a força de interação medida por estas energias NBO apresentam uma relação bem estabelecida com as distâncias de interação.<sup>105</sup> Na Figura 5, a relação entre os valores das energias  $E^{\text{NBO}}_{\text{A}\cdots\text{B}}$  e as distâncias intermoleculares  $R_{\text{A}\cdots\text{B}}$  apresenta um perfil linear com coeficiente de correlação  $R^2$  de -0,985 representado pela equação (2):

$$E^{\text{NBO}}_{\text{A}\cdots\text{B}} = -4,78 R_{\text{A}\cdots\text{B}} + 12,86, R^2 = -0,985 \quad (2)$$

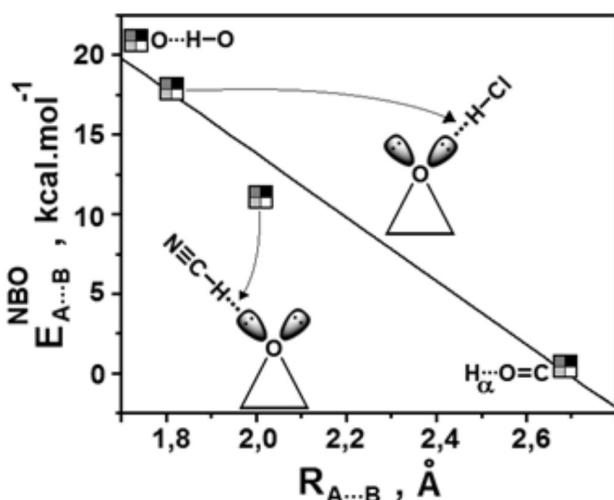


Figura 5. Relação entre os valores das energias de interação NBO e distâncias intermoleculares

Tabela 5. Valores em  $\text{kJ mol}^{-1}$  da energia de interação total, correções BSSE e  $\Delta\text{ZPE}$ , e energias NBO das ligações de hidrogênio isoladas no complexo  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\cdots\text{HO}_2\text{CH}$  em nível de cálculo BHandHLYP/6-311++G(d,p)

Complexo	Parâmetros						
	$\Delta E$	BSSE	$\Delta\text{ZPE}$	$\Delta E^{\text{C}}$	$E^{\text{NBO}}_{\text{O}\cdots\text{H-O}}^{\text{a}}$	$E^{\text{NBO}}_{\text{H}_{\alpha 1}\cdots\text{O}=\text{C}}^{\text{b}}$	$E^{\text{NBO}}_{\text{H}_{\alpha 2}\cdots\text{O}=\text{C}}^{\text{b}}$
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\cdots\text{HO}_2\text{CH}$	-43,94	3,73	3,51	-36,70	20,88	0,41	0,46

<sup>a</sup>  $\text{O}\cdots\text{H-O} = \text{LP}\cdots\text{BD}^*(1)$  e <sup>b</sup>  $\text{H}_{\alpha 1}\cdots\text{O}=\text{C} = \text{BD}^*(1)\cdots\text{LP}$

Tabela 6. Valores dos descritores QTAIM calculados para o complexo  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\cdots\text{HO}_2\text{CH}$

QTAIM	Ligações						
	H-O	C-O	C=O*	C-H	O...H-O*	$\text{H}_{\alpha 1}\cdots\text{O}=\text{C}^{**}$	$\text{H}_{\alpha 2}\cdots\text{O}=\text{C}^{**}$
$\rho$ ( $a_0^{-3}$ )	0,3411	0,3239	0,4281	0,2939	0,0395	0,0068	0,0069
$\nabla^2\rho$ ( $a_0^{-5}$ )	-2,5006	-0,3057	-0,0335	-1,0890	0,1342	0,0243	0,0243
G (ue) <sup>a</sup>	0,4189	0,4189	0,7318	0,0270	0,0352	0,0052	0,0052
U (ue) <sup>a</sup>	-0,9143	-0,9143	-1,4720	-0,3263	-0,0368	-0,0044	-0,0044
H (ue) <sup>a</sup>	-0,4954	-0,4954	-0,7402	-0,2993	-0,0016	0,0008	0,0008
-G/U	0,4582	0,4582	0,4971	0,0828	0,9560	1,1880	1,1870

<sup>a</sup>Valores em unidades eletrônicas (ue).

A validação desta relação não poderia ser feita apenas com as contribuições das ligações  $\text{O}\cdots\text{H-O}$ ,  $\text{H}_{\alpha 1}\cdots\text{O}=\text{C}$  e  $\text{H}_{\alpha 2}\cdots\text{O}=\text{C}$ . Neste contexto, foram inseridos os complexos heterocíclicos  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\cdots\text{H-Cl}$  e  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\cdots\text{H-C}\equiv\text{N}$ ,<sup>106</sup> cujos dados também foram determinados em nível de teoria BHandHLYP/6-311++G(d,p). O complexo com HCN apresenta uma energia de interação média de  $10,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ . No caso do HCl, a energia de interação de  $17,83 \text{ kJ mol}^{-1}$  aproxima-se do valor de  $20,87 \text{ kJ mol}^{-1}$  calculado para o complexo  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\cdots\text{HO}_2\text{CH}$ . Conforme supracitado nas bases estruturais e vibracionais e na visão das energias NBO, a ligação de hidrogênio  $\text{O}\cdots\text{H-O}$  enquadra-se no escopo das interações fortemente ligadas. Há, portanto, uma sinergia com o mecanismo de protonação da oxirana (Esquema 1), sem a necessidade da reação do perácido em meio ácido (Esquema 2).

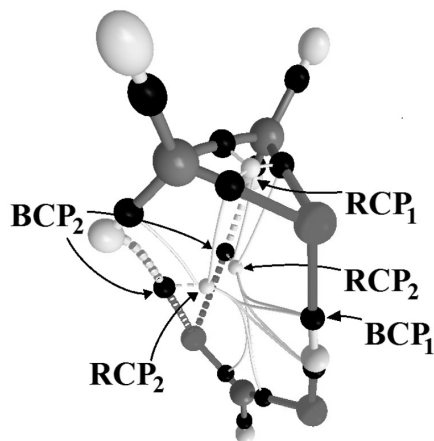
Na Tabela 6 são enumerados os valores dos descritores topológicos  $\rho$ ,  $\nabla^2\rho$ , G, U e H. As ligações de hidrogênio  $\text{O}\cdots\text{H-O}$ ,  $\text{H}_{\alpha 1}\cdots\text{O}=\text{C}$  e  $\text{H}_{\alpha 2}\cdots\text{O}=\text{C}$  foram caracterizadas como interações de camada fechada devido a  $\nabla^2\rho > 0$  seguido pelos baixos valores de  $\rho$  computados na base no BCP1 e BCP2 (Figura 6). Ao contrário de Yamabe e colaboradores,<sup>24</sup> que apresentaram apenas uma ligação de hidrogênio  $\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$  com distância de  $2,13 \text{ \AA}$ , nossos resultados indicam a existência das  $\text{H}_{\alpha 1}\cdots\text{O}=\text{C}$  e  $\text{H}_{\alpha 2}\cdots\text{O}=\text{C}$  com valores de distâncias maiores ( $2,686$  e  $2,689 \text{ \AA}$ ), mas com densidades eletrônicas muito baixas na faixa de  $0,0068$ - $0,0069$  e  $a_0^{-3}$ . Além desta validação das ligações de hidrogênio secundárias  $\text{H}_{\alpha 1}\cdots\text{O}=\text{C}$  e  $\text{H}_{\alpha 2}\cdots\text{O}=\text{C}$  devido ao aparecimento do BCP2, os RCPs2 conglomeram duplamente os sete núcleos  $\text{H}_\alpha\text{-C-O-H-O-C=O}$ . É claro que o fluxo de elétrons no BCP é muito superior àqueles em RCP, mas a discrepância entre os valores de  $0,2154$  (RCP1) e  $0,0058$  e  $a_0^{-3}$  (RCP2) listados na Tabela 7 ressalta a elevada tensão na oxirana e a fragilidade eletrônica nos anéis de sete membros formados.

Não obstante, o teorema virial QTAIM que relaciona as contribuições cinéticas e potenciais por meio do termo da densidade eletrônica total (H) indica qualitativamente o perfil da força de interação. Pelos valores de  $-0,0016$  e  $0,0008 \text{ ue}$ , na ligação de hidrogênio  $\text{O}\cdots\text{H-O}$  há uma prevalência de energia potencial em comparação com a cinética ao passo que nas interações secundárias  $\text{H}_{\alpha 1}\cdots\text{O}=\text{C}$  e  $\text{H}_{\alpha 2}\cdots\text{O}=\text{C}$  o termo cinético é preponderante. Além disso, o valor de  $0,9560$  relacionado à razão  $-G/U$  está na faixa compreendida entre  $0,5$  e  $1,0$ . Isto indica que a ligação de hidrogênio  $\text{O}\cdots\text{H-O}$  apresenta um caráter parcialmente covalente,<sup>25,37,91</sup> como já havia sendo previsto pelos resultados de distância de ligação e efeito *red-shift*. Ao revés, o valor de  $1,188$  e  $1,187$  caracterizam ambas  $\text{H}_{\alpha 1}\cdots\text{O}=\text{C}$  e  $\text{H}_{\alpha 2}\cdots\text{O}=\text{C}$  como interações essencialmente não covalentes.<sup>107</sup>

**Tabela 7.** Valores dos descritores QTAIM nas bases dos RCPs para o complexo  $C_2H_4O \cdots HO_2CH$ 

Ligações	QTAIM					
	$\rho$ ( $a_0^{-3}$ )	$\nabla^2\rho$ ( $a_0^{-5}$ )	G (ue) <sup>a</sup>	U (ue) <sup>a</sup>	H (ue) <sup>a</sup>	-G/U
RCP <sub>1</sub> (C–C–O)	0,2154	0,2945	0,2086	-0,3436	-0,1349	0,6071
RCP <sub>2</sub> (H <sub>α</sub> –C–O–H–O–C=O)	0,0058	0,0266	0,0056	-0,0046	0,0010	1,2234

<sup>a</sup>Valores em unidades eletrônicas (ue).

**Figura 6.** Caminhos de densidades eletrônicas, BCP e RCP no complexo  $C_2H_4O \cdots HO_2CH$ 

## CONCLUSÕES

O produto final da reação de Prileschajew foi estudado teoricamente sob a perspectiva das interações intermoleculares. Contrariando o fato de que deveriam existir apenas forças de magnitude média ou mais fracas, como interações de van der Waals, uma ligação de hidrogênio muito forte entre a hidroxila do ácido fórmico e os pares de elétrons da oxirana com características de covalência foi caracterizada. Tal comprovação foi justificada pela distância muito curta da ligação de hidrogênio  $O \cdots H-O$ , pelo imenso valor do efeito *red-shift*, variação nos raios QTAIM, como também pelas elevadas energias de interação comparada com sistemas heterocíclicos similares. Entretanto, mesmo o ácido fórmico sendo um doador de próton para formação da ligação de hidrogênio  $O \cdots H-O$ , a teoria de hibridização falha na racionalização dos múltiplos deslocamentos nas frequências de estiramento das ligações  $H-O$ ,  $C-O$  e  $C-H$ . Em complemento, a predominância da energia potencial frente à cinética desvelou o perfil da ligação de hidrogênio  $O \cdots H-O$  como parcialmente covalente.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos órgãos de fomento FAPESB, CAPES e CNPq.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

A Tabela 1S, contendo as coordenadas das geometrias otimizadas e parâmetros moleculares do complexo  $C_2H_4O \cdots HO_2CH$  e dos monômeros  $C_2H_4O$  e  $HO_2CH$  obtidos no nível de teoria BHandHLYP/6-311++G(d,p), está disponível em arquivo .pdf, com acesso livre, no site <http://quimicanova.sbq.org.br>.

## REFERÊNCIAS

- Roberts, J. D.; Hammond, G. S.; Cram, D. J.; *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1957**, *8*, 299.
- Solans-Monforta, X.; *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4573.
- Sun, Y.; Cao, H.; Han, D.; Li, J.; Wang, C.; *Chem. Phys.* **2012**, *402*, 6.
- Vyazovkin, S.; Wight, C. A.; *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1997**, *48*, 125.
- Birsa, M. L.; *Elimination Reactions - Organic Reaction Mechanisms*, John Wiley & Sons: Chichester, 2012.
- Blum, S. A.; Tan, K. L.; Bergman, R. G.; *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4127.
- Dewick, P. M.; *Essentials of organic chemistry: For students of pharmacy, medicinal chemistry and biological chemistry*, John Wiley & Sons: Chichester, 2006.
- Berger, D.; *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1628.
- Roberts, J. D.; Hammond, G. S.; Cram, D. J.; *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1957**, *8*, 299.
- McCartney, D.; Guiry, P. J.; *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5122.
- Basavaiah, D.; Veeraraghavaiah, G.; *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 68.
- Caturvedi, D.; Chaturvedi, A. K.; Mishra, N.; Mishra, V.; *Synlett* **2012**, *23*, 2627.
- Brandes, B. D.; Jacobsen, E. N.; *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4378.
- Wang, Z.-X.; Tu, Y.; Frohn, M.; Zhang, J.-R.; Shi, Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11224.
- Johnson, R. A.; Sharpless, K. B.; *Comprehensive Organic Synthesis* **1991**, *7*, 389.
- von Holleben, M. L. A.; Schuch, C. M.; *Quim. Nova* **1997**, *20*, 58.
- Prileschajew, N.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, *42*, 4811.
- Suern, D.; *Chem. Rev.* **1949**, *45*, 1.
- Freccero, M.; Gandolfi, R.; Sarzi-Amade, M.; Rastelli, A.; *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2030.
- Shi, H.; Zhang, Z.; Wang, Y.; *J. Mol. Catal. A* **2005**, *238*, 13.
- Bartlett, P. D.; *Rec. Chem. Prog.* **1957**, *18*, 111.
- Rebek, J.; Marshall, L.; McManis, J.; Wolak, R.; *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1649.
- Rustici, V. C. F.; Caramori, G. F.; Galembeck, S. E.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 1187.
- Yamabe, S.; Kondou, C.; Minato, T.; *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 616.
- Grabowski, S. J.; *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2597.
- Szatyłowicz, H.; *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, *21*, 897.
- Engberts, J. B.; Blandamer, M. J.; *Chem. Commun.* **2001**, *21*, 1701.
- Strmcnik, D.; Kodama, K.; van der Vliet, D.; Greeley, J.; Stamenkovic, V. R.; Marković, N. M.; *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 466.
- Albertí, M.; Pirani, F.; Laganà, A.; *J. Phys. Chem. A*, **2013**, *117*, 6991.
- Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 2002.
- Gobre, V. V.; Tkatchenko, A.; *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1.
- van Oss, C. J.; *J. Mol. Recognit.* **1990**, *3*, 128.
- Oliveira, B. G.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 37.
- Bent, H. A.; *J. Chem. Educ.* **1960**, *37*, 616.
- Grabowski, S. J.; *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 12789.
- Santos, I. T. O.; Rego, D. G.; Oliveira, B. G.; *Quim. Nova* **2014**, *37*, 624.
- Oliveira, B. G.; *Struct. Chem.* **2014**, *25*, 745.
- Oliveira, B. G.; *Spectrochim. Acta* **2014**, *124*, 208.
- Oliveira, B. G.; Costa, T. F.; Araújo, R. C. M. U.; *J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 3551.
- Oliveira, B. G.; *C. R. Chim.* **2014**, *17*, 1041.
- Havlas, Z.; Zahradník, R.; *Int. J. Quantum Chem.* **1984**, *26*, 607.
- Ndassa, I. M.; Silvi, B.; Volatron, F.; *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 12900.

43. Sakai, S.; Udagawa, T.; Kato, S.; Nakada, K.; *J. Phys. Org. Chem.* **2013**, *26*, 517.
44. Stępień, M.; *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 9512.
45. Harvey, J. N.; *Faraday Discuss.* **2010**, *145*, 487.
46. Kutzelnigg, W.; *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 3858.
47. Hirata, S.; He, X.; Hermes, M. R.; Willow, S. Y.; *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 655.
48. Duvoisin Jr., S.; Lima, I. C. V.; Kuhnen, C. A.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 1595.
49. Qiu, Z.; Cai, H.; Xi, H.; Xia, Y.; Wang, H.; *Struct. Chem.* **2012**, *23*, 741.
50. Boese, A. D.; *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4403.
51. Huang, L.; Massa, L.; Karle, J.; *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* **2009**, *106*, 1731.
52. Araújo, R. C. M. U.; da Silva, J. B. P.; Neto, B. B.; Ramos, M. N.; *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2002**, *62*, 37.
53. Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W.; *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1793.
54. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *J. Mol. Model.* **2009**, *15*, 421.
55. Kolboe, S.; Svelle, S.; *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6399.
56. Koné, M.; Illien, B.; Graton, J.; Laurence, C.; *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 11907.
57. Rao, L.; Ke, H.; Fu, G.; Xu, X.; Yan, Y.; *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 86.
58. DiLabio, G.A.; Koleini, M.; Torres, E.; *Theor. Chem. Acc.* **2013**, *132*, 1389.
59. Yu, W.; Liang, L.; Lin, Z.; Ling, S.; Haranczyk, M.; Gutowski, M.; *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 589.
60. Paier, J.; Marsman, M.; Kresse, G.; *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 024103.
61. Oliveira, B.G.; Vasconcellos, M.L.A.A.; *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 1142.
62. Chałasiński, G.; Szczeniowski, M. M.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4227.
63. Dewar, M. J. S.; *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1977**, *62*, 197.
64. DiLabio, G. A.; Johnson, E. R.; Otero-de-la-Roza, A.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 12821.
65. Ireta, J.; Neugebauer, J.; Scheffler, M.; *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5692.
66. Bader, R. F. W.; *Atoms in molecules - A quantum theory*, Oxford University Press: Oxford, 1990.
67. Bader, R. F. W.; *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
68. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *Struct. Chem.* **2009**, *20*, 663.
69. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *Spectrochim. Acta* **2007**, *68*, 626.
70. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1167.
71. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *433*, 390.
72. Mo, Y.; *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 5240.
73. Brovarets, O. O.; Zhurakivsky, R. O.; Hovorun, D. M.; *Mol. Phys.* **2014**, *112*, 2005-2016.
74. Zhang, X.; Li, X.; Zeng, Y.; Meng, L.; Zheng, S.; *Int. J. Quantum Chem.* **2014**, *114*, 400.
75. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A.; *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh PA, 2003.
76. Boys, S. F.; Bernardi, F.; *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
77. Weinhold, F.; Landis, C. R.; *Chem. Educ.: Res. Pract. Eur.* **2001**, *2*, 91.
78. Keith, T. A.; AIMAll Version 11.05.16, **2011**.
79. Rowland, R. S.; Taylor, R.; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7384.
80. Klein, R. A.; *Chem. Phys.* **2006**, *425*, 128.
81. Lakshmi, B.; Samuelson, A. G.; Jovan Jose, K. V.; Gadre, S. R.; Arunan, E.; *New J. Chem.* **2005**, *29*, 371.
82. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *J. Mol. Model.* **2009**, *15*, 123.
83. Jeffrey, G. A.; *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press: Oxford, 1997.
84. Oliveira, B. G.; Lima, M. C. A.; Pitta, I. R.; Galdino, S. L.; Hernandes, M. Z.; *J. Mol. Model.* **2010**, *16*, 119.
85. Joseph, J.; Jemmis, E. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4620.
86. McDowell, S. A.; Buckingham, A. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15515.
87. Wang, W.; Zhang, Y.; Ji, B.; Tian, A.; *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 224303.
88. Gu, Q.; Trindle, C.; Knee, J. L.; *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 091101.
89. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2010**, *944*, 168.
90. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2009**, *908*, 79.
91. Oliveira, B. G.; *Comput. Theor. Chem.* **2012**, *998*, 173.
92. Oliveira, B. G.; Ramos, M. N.; *Int. J. Quantum Chem.* **2010**, *110*, 307.
93. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Pereira, F. S.; Lima, E. F.; Silva, W. L. V.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1673.
94. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *J. Theor. Comput. Chem.* **2007**, *6*, 647.
95. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Lima, E. F.; Silva, W. L. V.; Ramos, M. N.; Tavares, A. M.; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2006**, *775*, 39.
96. Oliveira, B. G.; Vasconcellos, M. L. A. A.; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2006**, *774*, 83.
97. Oliveira, B. G.; Leite, L. F. C. C.; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2009**, *915*, 38.
98. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; *Can. J. Chem.* **2012**, *90*, 368.
99. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *J. Mol. Model.* **2011**, *17*, 2847.
100. Bent, H. A.; *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275.
101. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; *J. Mol. Model.* **2012**, *18*, 2845.
102. Desiraju, G. R.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 52.
103. Szalewicz, K.; Jeziorski, B.; *Molecular Interactions*, Wiley, Chichester, **1995**.
104. Glendening, E. D.; Landis, C. R.; Weinhold, F.; *WIREs Computational Molecular Science* **2012**, *2*, 1.
105. Alkorta, I.; Elguero, J.; Grabowski, S. J.; *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 2721.
106. Oliveira, B. G.; Santos, E. C. S.; Duarte, E. M.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; Carvalho, A. B.; *Spectrochim. Acta A* **2004**, *60*, 1883; Oliveira, B. G.; Duarte, E. M.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; Carvalho, A. B.; *Spectrochim. Acta A* **2005**, *61*, 491.
107. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *J. Mol. Model.* **2009**, *15*, 421.