

RELAÇÃO ENTRE TRANSFERÊNCIA DE CARGA E AS INTERAÇÕES INTERMOLECULARES EM COMPLEXOS DE HIDROGÊNIO HETEROCÍCLICOS

Boaz G. Oliveira* e Regiane C. M. U. de Araújo

Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, 58036-300 João Pessoa – PB, Brasil

Recebido em 9/2/06; aceito em 28/9/06; publicado na web em 28/5/07

RELATIONSHIP BETWEEN CHARGE TRANSFER AND INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN HETEROCYCLIC HYDROGEN-BONDED COMPLEXES. Hydrogen-bonded complexes formed by the interaction of the heterocyclic molecules C_2H_4O and C_2H_3N with HF, HCN, HNC and C_2H_2 have been studied using density functional theory. The hydrogen bond strength has been analyzed through electron density charge transfer from the proton acceptor to the proton donor. The density charge transfer has been estimated using different methods such as Mulliken population analysis, CHELPG, GAPT and AIM. It has been shown that AIM-estimated charge transfer correlates very well with the hydrogen bond energy and the infrared bathochromic effect of the proton donor stretching frequencies.

Keywords: hydrogen bond; atomic charge; infrared spectrum.

INTRODUÇÃO

As moléculas de uma substância sólida ou líquida mantêm-se unidas através da atração existente entre elas. Quanto maior a força de atração, maior será a coesão entre as moléculas, ocasionando portanto um aumento nos pontos de fusão e ebulição da substância. Este comportamento pode ser explicado através da teoria da ligação química, que classifica as interações intermoleculares como sendo: I. eletrostáticas: dipolo-dipolo, dipolo-íon, etc; II. van der Waals: também chamada de forças de London ou de dispersão; III. ligações de hidrogênio: ocorre como um caso especial entre dipolos permanentes¹.

Dentre as interações não-covalentes mais importantes existentes em meio biológico^{2,3}, a ligação de hidrogênio desempenha um papel crucial nos processos bioquímicos⁴. Embora considerada um fenômeno de interação intra ou intermolecular⁵, pode-se demonstrar a formação da ligação de hidrogênio a partir da interação existente entre um doador (HX) e um receptor de próton (Y), como sugere o Esquema 1



Esquema 1.

Dos parâmetros físico-químicos utilizados para interpretar a tendência das moléculas formarem a ligação de hidrogênio, a eletronegatividade do elemento ligado ao hidrogênio na espécie HX apresenta-se como sendo o mais importante, sem esquecer que o receptor de próton Y deve conter uma alta densidade eletrônica⁶. Entretanto, há casos em que a interação ($Y \cdots HX$) é tão fraca que muitos pesquisadores não a consideram como uma ligação plenamente formada. Nestes casos são utilizados de argumentos eletrostáticos para caracterizar esta interação, como o proposto por Pauling⁷ em 1928, denominado na época como a Teoria Eletrostática da Ligação de Hidrogênio. Esta teoria foi considerada durante muito tempo o ponto culminante na avaliação da energia de estabilização molecular e muitos estudos de ligação de hidrogênio foram assim realizados⁸, inclusive por Lennard-Jones e Pople⁹.

Em termos de química-quântica, Coulson, Danielson¹⁰ e

Tsubomura¹¹ realizaram os primeiros cálculos com espécies formadas por ligações de hidrogênio e constataram que, devido a uma redistribuição na densidade eletrônica molecular, a transferência de carga envolvida na interação doador-receptor deveria ser indubitavelmente considerada. Resultados semelhantes também foram sugeridos por Puranik, Kumar e Bratoz¹², Duijneveldt e Murrell¹³ e anos mais tarde, Umeyama e Morokuma mostraram através do modelo ECDD (“Energy Charge Decomposition Distribution”)¹⁴ que, além das interações eletrostáticas (U), polarização (POL), termo de troca (EX) e contribuições SCF (MIX), a transferência de carga (ΔQ) realmente é um termo importante na determinação da energia molecular. Considerando todos estes modelos teóricos e mesmo após quase 8 décadas de investigações, o estudo da ligação de hidrogênio ainda levanta discussões sobre como esta interação pode ser descrita, se com base em análises puramente eletrostáticas ou se os efeitos de transferência de carga são realmente importantes¹⁵.

A importância da transferência de carga

A reatividade química pode ser descrita em termos de forças de longo alcance através do potencial eletrostático. Este termo não é o único responsável pela estabilização de complexos de hidrogênio, visto que o efeito de polarização e a transferência de carga também são importantes. Morokuma e Umeyama mostraram através da ECDD que para o dímero da água a contribuição da transferência de carga foi de aproximadamente 20% em comparação com 70% para os efeitos eletrostáticos¹⁴. Entretanto, aplicando a NBO (“Natural Bond Orbitals”), Weinhold e colaboradores mostraram que a transferência de carga pode ser a contribuição dominante na determinação da energia intermolecular do dímero da água¹⁶. Este fato também havia sido constatado por Reed¹⁷, embora a razão para as diferenças entre esses resultados seja a maneira com que as contribuições de U e ΔQ são definidas, uma vez que os efeitos eletrostáticos são causados através da interação entre multipolos (dipolo e quadrupolo induzido), enquanto a transferência de carga ocorre através da interação entre orbitais ligantes (σ) da molécula doadora de carga e antiligantes (σ^*) da espécie doadora de próton. Desta maneira, considerando a carga transferida do átomo Y para a espécie HX, $Q_{HX(Y \cdots HX)}$, e o somatório das cargas pontuais referentes

*e-mail: bgoll@walla.com

aos átomos (H) e (X) na molécula isolada HX, $Q_{HX(i)}$, pode-se determinar a transferência de carga (ΔQ) conforme a Equação 1

$$\Delta Q = \sum Q_{HX(Y...HX)} - \sum Q_{HX(i)} \quad (1)$$

Entretanto, para calcular este parâmetro eletrônico utiliza-se freqüentemente da implementação e interpretação das cargas atômicas pontuais. Neste âmbito, inúmeros métodos que descrevem a distribuição eletrônica molecular em termos de cargas atômicas foram desenvolvidos¹⁸, dentre os quais a análise populacional de Mulliken, as cargas CHELPG, o modelo dipolar GAPT e a partição molecular AIM. Embora estes métodos sejam baseados em aproximações distintas, suas aplicações os tornaram vastamente difundidos¹⁹⁻²¹, conforme pode ser observado em revisão detalhada apresentada por Guadagnini e Bruns²². O estudo das cargas atômicas referente a estes complexos de hidrogênio fundamenta-se na relação entre a transferência de carga e a energia de estabilização intermolecular, como também na interpretação do espectro de infravermelho²³⁻²⁷. Neste contexto, embora uma quantidade apreciável de trabalhos tenha sido apresentada referente ao estudo de complexos de hidrogênio através da aplicação de metodologias que descrevem as cargas atômicas e o fenômeno de transferência de carga²⁸, nunca foi estabelecido qual método é o mais adequado. Assim, o propósito deste trabalho é aplicar os métodos de cálculo de carga atômica, População de Mulliken, CHELPG, GAPT, AIM, na caracterização dos complexos de hidrogênio heterocíclicos C_2H_4O -HX (óxido de etileno) e C_2H_5N -HX (etilenimina) com X = F, CN, NC e CCH mostrados na Figura 1.

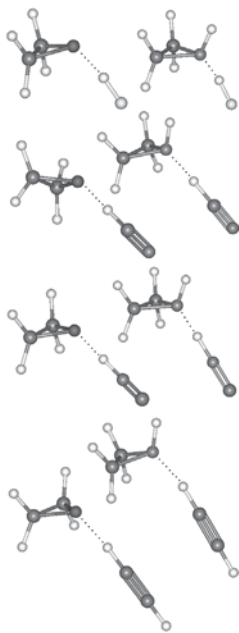


Figura 1. Complexos de hidrogênio heterocíclicos C_nH_mY-HX

PARTE EXPERIMENTAL

Principais formalismos utilizados no cálculo de cargas atômicas

Obtidas a partir da análise da função de onda SCF, as cargas de Mulliken²⁹ ou análise populacional do orbital molecular um método que rateia os elétrons de uma molécula em uma malha populacional, n_r , na função de base, x_r , e na população de recobrimento, n_{rs} , para todos os possíveis pares de função de base conforme a Equação 2.

$$N = \sum_{r=1}^B N_r \quad (2)$$

onde N é o número total de elétrons do sistema.

Mulliken propôs uma restrição eletrônica equivalente na população de recobrimento entre as funções de base x_r e x_s , indicado pelo termo $1/2$. Como todas as funções de base estão centradas nos átomos, a soma da população bruta para todos os B átomos, $N_B = \sum_{r=B} N_r$, iguala-se ao número de elétrons da molécula. Desta forma, a carga atômica na malha q_B para o átomo B com número atômico Z_B é definida como sendo:

$$q_B \equiv Z_B - N_B \quad (3)$$

Outro modelo amplamente difundido na comunidade teórica é o das cargas derivadas do potencial eletrostático molecular quântico, U_B^Q ³⁰, usualmente denominado como MEP (“Molecular Electrostatic Potential”)³¹ e que pode ser obtido através do potencial elétrico conforme a Equação 4

$$U_B^Q = \sum_i \frac{Q_B}{4\pi\epsilon_0 \vec{r}_{AB}} \quad (4)$$

em que \vec{r}_{AB} é a distância entre o B-ésimo átomo e A é o ponto onde o potencial eletrostático está sendo calculado. Admitindo que o MEP esteja em quantidade fisicamente significativa, o cálculo das cargas atômicas é processado ajustando-se valores de U_B^Q em uma grade de pontos localizados exteriormente à superfície de van der Waals em função de cada núcleo atômico. Este formalismo gerou vários esquemas, dentre os quais o modelo CHELPG (“Charges from Electrostatic Grid Based”)³². Entretanto, CHELPG traz uma qualidade de ajuste insatisfatório das cargas atômicas MEP, principalmente a falta de sensibilidade em relação à mudança de grupos substituintes³³ devido à intensa polarizabilidade da densidade eletrônica ao redor dos átomos³⁴.

Proposto por Cioslowski^{35,36}, o modelo GAPT (“Generalized Atomic Polar Tensor”) baseia-se no cálculo químico-quântico das derivadas dos momentos dipolares

$$Q_B \equiv \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial x_B} + \frac{\partial \mu_y}{\partial y_B} + \frac{\partial \mu_z}{\partial z_B} \right) \quad (5)$$

em que μ_x é o momento dipolar na componente x, e x_B é a coordenada do núcleo B. Este método é baseado na partição de propriedades eletrônicas em contribuições atômicas. Como a Equação 5 é definida em termos da geometria de equilíbrio, o cálculo GAPT necessita desta condição para ser realizado, uma vez que seus valores são obtidos de parâmetros vibracionais. Desta forma, este aspecto impede a aplicação do método GAPT a condições fora da geometria de equilíbrio, como por ex., estruturas do estado de transição e análises conformacionais, aplicação esta que limita também o método CHELPG. Entretanto, resultados satisfatórios têm sido alcançados utilizando-se as cargas GAPT, como por exemplo no estudo de interpretação de bandas e intensidades na região do infravermelho³⁷.

A descrição de propriedades químico-quânticas através da condição de fragmentação molecular ou obtenção de sistemas subatômicos pode levar a critérios alternativos para resolução da Equação de Schrödinger. Neste contexto, Bader propôs um modelo de partição de cargas atômicas baseado na teoria AIM (“Atoms in Molecules”)^{38,39}, que oferece uma maneira auto-consistente de particionamento molecular em termos da densidade eletrônica $\rho_{(\vec{r},x)}$ e do campo Laplaciano $\nabla^2 \rho_{(\vec{r},x)}$. Estes parâmetros

topológicos são determinados a partir da análise da Superfície de Fluxo Zero (ZFS) ou região espacial ligante que define o átomo em uma molécula em qualquer ponto da superfície de potencial, conforme a Equação³⁸

$$\nabla \rho_{(\vec{r},x)} \cdot \vec{n}_{(\vec{r})} = 0 \quad (6)$$

em que $\vec{n}_{(\vec{r})}$ é um vetor unitário normal à superfície molecular³⁹. Desta maneira, a partir da descrição da densidade eletrônica pode-se calcular as cargas atômicas⁴⁰, conforme a Equação 7

$$Q_B = Z_B - \int_{\Omega_B} \rho_{(\vec{r},x)} d\tau \quad (7)$$

Esta partição de carga mostra que a análise eletrônica populacional pode ser obtida através de uma integração numérica na densidade eletrônica total na região do espaço atribuída ao átomo (Ω_B). Assim, as cargas atômicas AIM dependem basicamente da densidade eletrônica total e do método usado para seu cálculo (HF, MP2 ou DFT (BLYP, B3LYP ou PBE)⁴¹, fato que torna este método bastante eficiente no estudo da ligação química, especialmente na descrição de mecanismos de reações orgânicas⁴² e na caracterização de ligações de hidrogênio intra⁴³ e intermolecular⁴⁴.

Procedimento computacional

As geometrias dos complexos de hidrogênio heterocíclicos foram determinadas utilizando o programa Gaussian 98W⁴⁵. Foi aplicado o conjunto de funções de base 6-311++G(d,p) juntamente com o método DFT ("Density Functional Theory")^{46,47} usando o funcional de troca/correlação híbrido B3LYP⁴⁸, que combina o híbrido de troca de Becke de três parâmetros (B3)⁴⁹ e o funcional de correlação não-local (LYP) de Lee-Yang-Parr⁵⁰. De acordo com a implementação feita por Cioslowski e colaboradores⁵¹⁻⁵³, os cálculos AIM também foram processados utilizando o programa Gaussian 98W. A energia da ligação de hidrogênio foi determinada de acordo com a aproximação da supermolécula¹³ conforme a Equação 8

$$\Delta E = E(C_n H_m T-HX) - [E(C_n H_m Y) + E(HX)] \quad (8)$$

em que $C_n H_m T-HF$ corresponde à energia do complexo de hidrogênio heterocíclico, enquanto $C_n H_m Y$ e HF referem-se às energias das espécies isoladas. Para corrigir os valores das energias das ligações de hidrogênio, foram consideradas as contribuições da energia vibracional no zero absoluto, ou simplesmente ZPE ("Zero Point Energy")⁵⁴:

$$\Delta ZPE = ZPE(C_n H_m Y-HX) - [ZPE(C_n H_m Y) + ZPE(HX)] \quad (9)$$

Além disso, a energia de ligação de hidrogênio foi corrigida em relação ao erro de superposição do conjunto de funções de base (BSSE) utilizando o método desenvolvido por Boys e Bernardi⁵⁵. Assim o cálculo da energia da ligação de hidrogênio corrigida, ΔE^C , pode ser determinado de acordo com a Equação 10

$$\Delta E^C = \Delta E - [\Delta ZPE + BSSE] \quad (10)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Propriedades eletrônicas: energias das ligações de hidrogênio

As geometrias de equilíbrio dos complexos de hidrogênio C_2H_4O-HF e $C_2H_4O-C_2H_2$ foram bem caracterizadas experimentalmente através de espectroscopia de microondas com transformada de Fourier^{56,57}. Entretanto, cálculos *ab initio* e DFT também foram aplicados com sucesso no estudo estrutural, eletrônico e vibracional de complexos de hidrogênio heterocíclicos, como por ex., C_2H_4O-HCN e C_2H_4O-HNC ^{58,59}. Para toda a série de complexos de hidrogênio $C_n H_m Y-HX$ (Tabela 1) são apresentados os valores das energias das ligações de hidrogênio corrigidas, ΔE^C , e os resultados de transferência de carga, ΔQ_{HX} , obtidos através das metodologias de Mulliken, CHELPG, GAPT e AIM utilizando o cálculo B3LYP/6-311++G(d,p). Considerando que as energias das ligações de hidrogênio foram obtidas através da aproximação da supermolécula¹³, embora aplicando-se as correções ZPE e BSSE, os resultados obtidos apresentam valores elevados de ΔE^C . Estas energias mostraram-se em geral muito maiores às tradicionais interações de van der Waals (~ 8 kJ mol⁻¹)⁶⁰ e, para os complexos C_2H_5N-HF e C_2H_5N-HNC superiores até mesmo às interações entre moléculas características de sistemas biológicos (~35 kJ mol⁻¹)⁶¹.

Como a transferência de carga ocorre a partir dos pares de elétrons livres dos átomos de oxigênio (C_2H_4O) e nitrogênio (C_2H_5N) para o orbital antiligante σ^* das espécies ácidas HX, os modelos de partição de carga de Mulliken, CHELPG, GAPT e AIM podem ser utilizados para verificar a interação dos complexos de hidrogênio heterocíclicos $C_n H_m Y-HX$ em função de suas energias corrigidas de ligação de hidrogênio, ΔE^C . Esta relação está demonstrada nas Figuras 2 a 5.

Com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,99, os valores de transferência de carga obtidos segundo a teoria AIM mostram uma ótima relação com a energia da ligação de hidrogênio. Entretanto, o mesmo aspecto não foi verificado aplicando-se os métodos de Mulliken, CHELPG e GAPT. Como bem estabelecido, as cargas de Mulliken possuem sérias limitações, tal como a significativa dependência do conjunto de base e a separação da população eletrônica em partes atômicas, por conseguinte seus resul-

Tabela 1. Valores B3LYP/6-311++G(d,p) das energias corrigidas das ligações de hidrogênio ΔE^C e transferência de carga ΔQ_{HX} para os complexos de hidrogênio heterocíclicos $C_n H_m Y-HX$

Complexos	ΔE^C	ΔQ_{HX}^{Mull}	ΔQ_{HX}^{CHELPG}	ΔQ_{HX}^{GAPT}	ΔQ_{HX}^{AIM}
C_2H_4O-HF	31,10	0,0180	0,0912	0,0244	0,0490
C_2H_4O-HCN	16,33	0,0130	0,0754	0,0129	0,0170
C_2H_4O-HNC	28,10	0,0010	0,1109	0,0334	0,0380
$C_2H_4O-C_2H_2$	7,00	0,0004	0,0257	0,0209	0,0100
C_2H_5N-HF	51,90	0,0443	0,2250	0,0443	0,0870
C_2H_5N-HCN	24,60	0,0445	0,1474	0,0143	0,0400
C_2H_5N-HNC	43,00	0,0286	0,2664	0,0482	0,0720
$C_2H_5N-C_2H_2$	10,80	0,0454	0,0835	0,0251	0,0100

* Valores de ΔE^C e ΔQ_{HX} em kJ mol⁻¹ e unidades eletrônicas, respectivamente

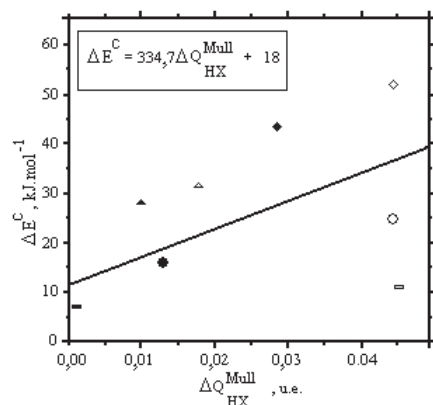


Figura 2. Correlação entre a energia da ligação de hidrogênio corrigida e os valores de transferência de carga de Mulliken, ΔQ_{HX}^{Mull}

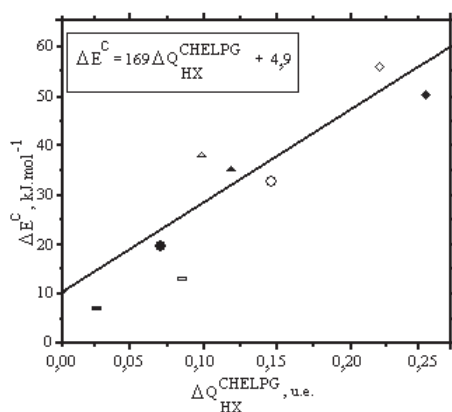


Figura 3. Correlação entre a energia da ligação de hidrogênio corrigida e os valores de transferência de carga CHELPG, ΔQ_{HX}^{CHELPG}

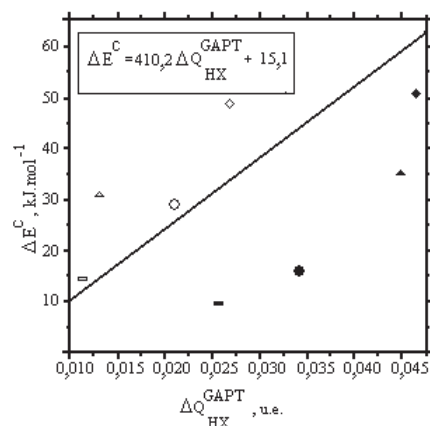


Figura 4. Correlação entre a energia da ligação de hidrogênio corrigida e os valores de transferência de carga GAPT, ΔQ_{HX}^{GAPT}

tados devem sempre ser interpretados e considerados com muito critério. Para a correlação com a energia da ligação de hidrogênio, de fato os valores de ΔQ_{HX}^{Mull} não se mostraram favoráveis à descrição dos complexos de hidrogênio heterocíclicos, pois o valor do coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,38. Semelhantemente ao método de Mulliken, as cargas GAPT mostraram-se incapazes de descrever satisfatoriamente o fenômeno de transferência de carga, pois obtiveram um coeficiente de determinação (R^2) de apenas 0,34. Em relação ao método CHELPG, este calcula cargas pontuais ajustadas ao potencial eletrostático descrito, conforme a Equação 4.

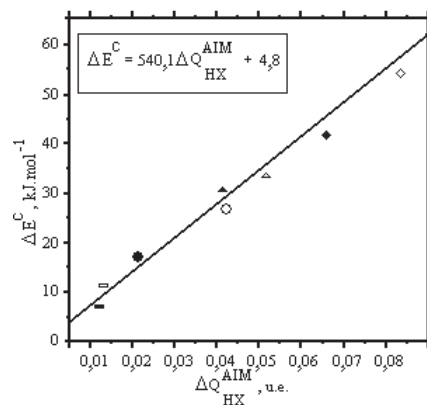


Figura 5. Correlação entre a energia da ligação de hidrogênio corrigida e os valores de transferência de carga AIM, ΔQ_{HX}^{AIM}

Assim, o formalismo CHELPG credencia-se como uma metodologia adequada para o estudo de interações intermoleculares, devido à contribuição eletrostática ser o fator predominante na determinação da energia de estabilização molecular¹⁴. Entretanto, para os complexos de hidrogênio estudados neste trabalho, o método CHELPG não proporcionou o impacto esperado, pois o coeficiente de determinação (R^2) obtido foi de apenas 0,88.

Propriedades vibracionais: novos modos vibracionais e efeito batocrômico

Embora haja arbitrariedade na definição das cargas atômicas⁶², este parâmetro químico-quântico tem sido comumente aplicado em diversos estudos, como por ex., na descrição de potenciais de interação em métodos de simulação computacional⁶³, estudos de correlação entre estrutura e atividade biológica (QSAR)⁶⁴ e, principalmente, avaliando intensidades de frequências vibracionais na região do infravermelho⁶⁵. Em termos de interações intermoleculares, a formação da ligação de hidrogênio dá origem a novos modos vibracionais que surgem normalmente em regiões de baixas frequências no espectro e apresentam intensidades muito fracas⁶⁶. Entretanto, dentre as principais mudanças vibracionais que ocorrem devido à formação dos complexos de hidrogênio, podemos destacar o efeito batocrômico nas frequências de estiramento da ligação HX, que se desloca para valores mais baixos acompanhado de um aumento pronunciado em sua intensidade de absorção⁶⁷. Para os complexos de hidrogênio heterocíclicos, C_nH_mY-HX , todos estes parâmetros são apresentados na Tabela 2.

Observa-se que, realmente, os novos modos vibracionais são identificados em regiões com frequências relativamente baixas, os quais estão na ordem de 138,1 a 281,1 cm^{-1} e como esperado, algumas de suas intensidades de absorção são praticamente imperceptíveis, tais como as bandas de 2,1 e 2,9 $km\ mol^{-1}$ para os complexos $C_2H_5N-C_2H_2$ e $C_2H_4O-C_2H_2$, respectivamente. Por isso, a real identificação dos complexos de hidrogênio deve referir-se às frequências vibracionais de estiramento pré-estabelecidas à sua formação, ou seja, as frequências das espécies ácidas HX quando isoladas (i) e na formação do complexo de hidrogênio (HB). Desta maneira, admite-se que o fenômeno de transferência de carga quantificado a partir dos modelos de Mulliken, CHELPG, GAPT e AIM possa ser considerado um parâmetro que justifique de maneira plausível esta variação espectral, visto que quanto mais pronunciadas são as variações $\Delta\nu_{HX,HB}^{Str}$, maiores os valores de ΔQ . Semelhantemente à análise da energia da ligação de hidrogênio, a interpretação do efeito batocrômico mostrou-se melhor descrita através da transferência

Tabela 2. Valores B3LYP/6-311++G(d,p) referentes às frequências de estiramento e intensidade de absorção harmônicas das espécies isoladas, $\nu_{\text{HX},i}^{\text{Str}}$ e $A_{\text{HX},i}^{\text{Str}}$, novos modos vibracionais, $\nu_{\text{HB}}^{\text{Str}}$ e $A_{\text{HB}}^{\text{Str}}$, e deslocamento na frequência de estiramento das espécies ácidas, $\Delta\nu_{\text{HX,HB}}^{\text{Str}}$, com as respectivas razões de proporção das intensidades de absorção, $(A_{\text{HX,HB}}^{\text{Str}}/A_{\text{HX},i}^{\text{Str}})$, devido à formação dos complexos de hidrogênio heterocíclicos $\text{C}_n\text{H}_m\text{Y-HX}$

Moléculas	$\nu_{\text{HX},i}^{\text{Str}}$	$A_{\text{HX},i}^{\text{Str}}$	$\nu_{\text{HB}}^{\text{Str}}$	$A_{\text{HB}}^{\text{Str}}$	$\Delta\nu_{\text{HX,HB}}^{\text{Str}}$	$(A_{\text{HX,HB}}^{\text{Str}}/A_{\text{HX},i}^{\text{Str}})$
HF	4096(3962) ^a	130,1(77) ^b	—	—	—	—
HCN	3453,5(3311) ^c	67,2(59) ^b	—	—	—	—
HNC	3808,2 (3620) ^d	272,6—	—	—	—	—
C_2H_2	3420,4(3282) ^e	93,5(70) ^e	—	—	—	—
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O-HF}$	—	—	254,3	23,3	-538,2	9,7
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O-HCN}$	—	—	159,6	24,2	-153,3	7,0
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O-HNC}$	—	—	204,0	18,7	-419,5	6,2
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O-C}_2\text{H}_2$	—	—	138,1	2,9	-67,4	3,5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{N-HF}$	—	—	281,1	15,0	-960,2	8,3
$\text{C}_2\text{H}_5\text{N-HCN}$	—	—	156,9	7,8	-318,5	10,4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{N-HNC}$	—	—	237,5	19,1	-804,1	9,8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{N-C}_2\text{H}_2$	—	—	170,2	2,1	-140,3	4,7

* Valores de frequências harmônicas $\nu_{\text{HX},i}$ em cm^{-1} e intensidades $A_{\text{HX},i}$ em km mol^{-1} das espécies HX quando isoladas; ^a ref. 68, ^b ref. 69, ^c ref. 70, ^d ref. 71 e ^e ref. 72.

de carga obtida pela teoria AIM. Esta relação fornece um coeficiente de determinação (R^2) de 0,989, apresentado na Figura 6.

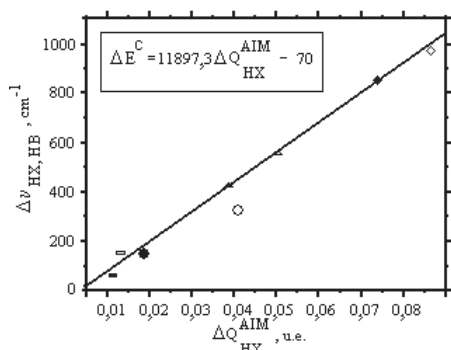


Figura 6. Correlação entre os deslocamentos nas frequências de estiramento das espécies ácidas HX e os valores de transferência de carga AIM, $\Delta Q_{\text{HX}}^{\text{AIM}}$

As metodologias de Mulliken, CHELPG e GAPT proporcionaram valores de transferência de carga com coeficiente de determinação (R^2) de 0,37; 0,88 e 0,31, respectivamente. Estes resultados mostram que as cargas AIM são mais eficientes para avaliar as modificações nas frequências de estiramento das espécies HX quando na formação dos complexos de hidrogênio heterocíclicos $\text{C}_n\text{H}_m\text{Y-HX}$. Embora a densidade eletrônica seja adotada pela teoria AIM⁷³, a alta demanda computacional exigida para a integração espacial numérica desta propriedade molecular pode ser um fator limitante para a determinação dos parâmetros topológicos e conseqüente caracterização de sistemas moleculares. Entretanto, a baixa dependência dos conjuntos de base *ab initio* e a ótima descrição do potencial eletrostático torna a metodologia desenvolvida por Richard Bader uma ferramenta eficaz na avaliação dos mais variados sistemas³⁹, em particular no estudo de complexos de hidrogênio conforme os resultados apresentados neste trabalho.

CONCLUSÕES

Neste trabalho abordamos algumas metodologias utilizadas no cálculo de cargas atômicas e transferência de carga nos complexos de hidrogênio heterocíclicos $\text{C}_n\text{H}_m\text{Y-HX}$. Observamos de forma abrangente um panorama bastante favorável às cargas AIM, que esta-

belecem ótima relação entre transferência de carga e energias corrigidas das ligações de hidrogênio. Outro ponto satisfatório das cargas AIM no estudo dos complexos de hidrogênio heterocíclicos está em sua relação satisfatória com parâmetros vibracionais importantes, tais como o efeito batocrômico das espécies ácidas HF, HCN, HNC e C_2H_2 . Como bem demonstrado, embora as cargas AIM sejam obtidas através de integração numérica da densidade eletrônica molecular, fato que torna este método computacionalmente dispendioso, sua baixa dependência do conjunto de base credencia esta metodologia como uma opção atrativa e favorável para o estudo de complexos de hidrogênio. Com relação aos métodos de Mulliken, CHELPG e GAPT, não se mostraram eficientes na descrição da transferência de carga.

AGRADECIMENTOS

Às agências CNPq e CAPES pelo suporte financeiro para concretizar este trabalho e à L. M. N. M. Santos pela enorme contribuição na formatação e estrutura deste manuscrito.

REFERÊNCIAS

- Debye, P.; *Phys. Z* **1920**, 21, 178.
- Martin, T. W.; Derewenda, Z. S.; *Nat. Struct. Mol. Biol.* **1999**, 6, 403.
- Watson, J. D.; Crick, F. H. C.; *Nature* **1953**, 171, 737.
- Bueno, W. A.; *Quím. Nova* **1992**, 15, 328.
- Schuster, P.; Zundel, G.; Sandorfy, C.; *The Hydrogen Bond: Recent Development in Theory and Experiments*, North Holland Pub. Com.: New York, 1976.
- Kollman, P. A.; Allen, L. C.; *Chem. Rev.* **1972**, 72, 283.
- Pauling, L.; *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* **1928**, 14, 359.
- Bratoz, S.; *Adv. Quantum Chem.* **1967**, 3, 209.
- Lennard-Jones, J.; Pople, J. A.; *Proc. Roy. Soc. A* **1951**, 205, 155.
- Coulson, C. A.; Danielson, U.; *Atk. Fys.* **1954**, 8, 246.
- Tsubomura, H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1954**, 27, 445.
- Puranik, P. G.; Kumar, V.; *Proc. Indian Acad. Sci.* **1963**, 58, 327.
- van Duijneveldt, F. B.; Murrel, J. N.; *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 1759.
- Umeyama, H.; Morokuma, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1316.
- Morozov, A. V.; Kortemme, T.; Tsemekhan, K.; Baker, D.; *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, 101, 6946.
- Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F.; *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.
- Reed, A. E.; Weinhold, F.; *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 4066.
- Williams, D. E.; Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B.; *Reviews in Computational Chemistry* **1991**, 2, 6.
- Wiberg, K. B.; Breneman, C. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 876.
- Dixon, S. L.; Lurs, P. C.; *J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 1460.

21. Tupper, K. J.; Gajewski, J. J.; Counts, R. W.; *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1991**, 235, 263.
22. Guadagnini, P. H.; Bruns, R. E.; *Quim. Nova* **1996**, 19, 148.
23. Tsubomura, H.; *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 927.
24. Nagakura, S.; Gouterman, M.; *J. Chem. Phys.* **1957**, 26, 881.
25. Yoshida, Z.; Osawa, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1467.
26. Szczepaniak, K.; Tramer, A.; *J. Phys. Chem.* **1967**, 71, 3035.
27. Zilles, B. A.; Person, W. B.; *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 65.
28. Issacs, E. D.; Schukla, A.; Platzman, P. M.; Hamann, D. R.; Barbiellini, B.; Tulk, C. A.; *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 600.
29. Mulliken, R.S.; *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1833.
30. Williams, D. E.; Yan, J.; *Adv. At., Mol., Opt. Phys.* **1998**, 23, 87.
31. Chuang, Y.-Y.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G.; *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, 70, 887.
32. Breneman, C. M.; Wiberg, K. B.; *J. Comput. Chem.* **1990**, 11, 361.
33. Wiberg, K. B.; Rablen, P. R.; *J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 1504.
34. Williams, D. E.; *J. Comput. Chem.* **1994**, 15, 719.
35. Cioslowski, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8333.
36. Cioslowski, J.; *Phys. Rev. Lett.* **1989**, 62, 1469.
37. Person, W. B.; Zerbi, G.; *Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy*, Elsevier Scientific: Amsterdam, 1982.
38. Bader, R. F. W.; *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford, U.K., 1990.
39. Bader, R. F. W.; *Chem. Rev.* **1991**, 91, 893.
40. Biefler-König, F.; Schönbohm, J.; Bayles, D.; *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 545.
41. Collard, K.; Hall, G.; *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, 12, 623.
42. Banks, H. D.; *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 2639.
43. Popelier, P. L.A.; Bader, R. F. W.; *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 189, 542.
44. Wojtulewski, S.; Grabowski, S.; *J. Mol. Struct.* **2002**, 605, 235.
45. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery Jr., J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Rega, N.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A.; *Gaussian 98W, Revision A.1*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.
46. Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1964**, 136, 864.
47. Kohn, W.; Sham, L.; *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1965**, 140, 1133.
48. Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 8554.
49. Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
50. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G.; *Phys. Rev. B: At., Mol., Opt. Phys.* **1988**, 37, 785.
51. Cioslowski, J.; *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 194, 73.
52. Cioslowski, J.; *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 219, 151.
53. Cioslowski, J.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 203, 137.
54. McQuarrie, D. A.; *Statistical Thermodynamics*, Harper and Row: New York, **1973**.
55. Boys, S. B.; Bernardi, F.; *Mol. Phys.* **1970**, 19, 553.
56. Legon, A. C.; Kisiel, Z.; Georgiou, A. S.; Millen, D. J.; *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 115, 447.
57. Legon, A. C.; *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 247, 24.
58. Oliveira, B. G.; Santos, E. C. S.; Duarte, E. M.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; Carvalho, A. B.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2004**, 60, 1883.
59. Oliveira, B. G.; Duarte, E. M.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; Carvalho, A. B.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2005**, 61, 491.
60. Carbó, R.; Klobukowski, M.; *Self Consistent Field: Theory and Applications*, Elsevier: Amsterdam, 1990.
61. Stryer, L.; *Biochemistry*, W. H. Freeman and Company: New York, 1995.
62. Reed, A. E.; Schleyer, P. V. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1434.
63. Orozco, M.; Jorgensen, W. L.; *J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 1240.
64. Kireev, D. B.; Fetisov, V. I.; Zefirov, N. S.; *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1994**, 304, 143.
65. Neto, B. B.; Bruns, R. E.; *J. Chem. Phys.* **1990**, 94, 1764.
66. Pimentel, G. C.; McClellan, A. L.; *The Hydrogen Bond*, W. H. Freeman and Company: New York, 1959.
67. Hobza, P.; Havlas, Z.; *Chem. Rev.* **2000**, 100, 4253.
68. Prichard, D. G.; Nandi, R. N.; Muentner, J. S.; *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 115.
69. Bishop, D. M.; Chueng, L. M.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1982**, 11, 119.
70. Abbate, A. D.; Moore, C. B.; *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 1255.
71. Arrington, C. A.; Ogryzlo, E. A.; *J. Chem. Phys.* **1975**, 63, 3670.
72. Hutter, J.; Luethi, H. P.; Diederich, F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 750.
73. Parr, R. G.; Ayers, P. W.; Nalewajski, R. F.; *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 3957.