

A REGRA DE BENT CONTEXTUALIZA A FORÇA DA LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM CLUSTERS TRIMOLECULARES

Ives T. O. Santos, Danilo G. Rego e Boaz G. Oliveira*

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

Recebido em 07/08/2013; aceito em 26/01/2014; publicado na web em 10/04/2014

BENT'S RULE CONTEXTUALIZES HYDROGEN BOND STRENGTH IN TRIMOLECULAR CLUSTERS. This article presents a theoretical study of the molecular properties of trimolecular clusters of $C_nH_m \cdots HCN \cdots HX$ formed by the $\pi \cdots H$ and $n \cdots H$ hydrogen bonds. The interaction strengths of these interactions are in line with the variations in s -character, and independently, the red-shift rise whether stronger or weaker bound systems are carried out. This behavior was justified via NBO analysis and supported by Bent's rule, wherein the greater variations in s -character of X are in good agreement with larger red-shifts and vice-versa. To conclude, the refinement of the supermolecule approach and NBO binding energies also corroborate in this regard.

Keywords: hydrogen bonds; BH and HLYP; Bent's rule.

INTRODUÇÃO

Embora a necessidade de um modelo que descreva os sistemas intermoleculares estabilizados através do hidrogênio tenha sido destacada por Remer e Jensen¹ e posteriormente por Gilli e Gilli,² atualmente as interações intermoleculares são resumidamente representadas pela forma $W-Y \cdots H-X$, em que Y e X são elementos ou grupos que devem conter eletronegatividades mais elevadas do que o hidrogênio.³ Entrementes, Y interage com moléculas doadoras de próton devido a uma alta concentração eletrônica proveniente de hidretos de metais alcalinos ($W = Li, Na$ ou Be),^{4,5} halogênios,^{6,7} calcogênios,⁸ e até mesmo elétrons de ligações π ou σ ($C = W$ e Y).⁹⁻¹² Não obstante, interações como as ligações de hidretos catiônicos ($H \cdots Li^+$, $H \cdots Na^+$ ou $H \cdots Mg^{2+}$),¹³ ligações de di-hidrogênio ($H \cdots H$),¹⁴⁻¹⁹ as recém descobertas ligações de pinacogênio ($N \cdots P$, $O \cdots P$ e $S \cdots P$),²⁰ e notoriamente as ligações de hidrogênio $\pi \cdots H$, $\sigma \cdots H$, $O \cdots H$, $N \cdots H$ e $S \cdots H^{21}$ podem ser analisadas mediante esta diferença de eletronegatividade.

Ao longo de mais de um século, muitas abordagens de natureza teórica^{22,23} e/ou experimental²⁴ foram utilizadas no estudo da ligação de hidrogênio pelo fato das propriedades desta interação serem consideradas essenciais na elucidação de diversos fenômenos, como aqueles inerentes à química,²⁵ física,²⁶ espectroscopia,²⁷ ciência de materiais,²⁸ biologia,²⁹ bioquímica,³⁰ medicina³¹ e astronomia.³² Além destas, existem muitas outras aplicações da ligação de hidrogênio, como por exemplo, na caracterização do DNA,³³ cuja estrutura de dupla hélice é estabilizada por meio de atrações do tipo $N \cdots H$ e $O \cdots H$ (adenina...timina e citosina...guanina).³⁴ Ligações de hidrogênio entre aminoácidos compõem as biomoléculas supramoleculares³⁵ formadas pela associação de diversas subunidades doadoras e receptoras de prótons estabilizadas cooperativamente pela ação de forças eletrostáticas, dispersivas, polares, repulsivas de *spin* ou transferências de carga.^{36,37} Todavia, a cooperatividade supramolecular não é considerada uma propriedade intrínseca das macromoléculas,³⁸ uma vez que esta mesma fenomenalidade também se observa em estruturas medianas ou pequenas, os chamados agregados ou *clusters*.³⁹⁻⁴² Nestes sistemas, a estabilização é definida por um mecanismo de distribuição de energia denominado Não Aditividade (NA) ou Cooperatividade Eletrônica (CE),⁴³ em que as energias das ligações de hidrogênio são distribuídas de maneira

uniforme entre as unidades doadoras ($H-X$) e receptoras (Y) de prótons.⁴⁴

Nos últimos anos, muitos foram os trabalhos baseados na quantificação da NA.⁴⁵ Entretanto, deve ser destacado que os sistemas mais comumente estudados foram os *homoclusters*, ou seja, estruturas oligoméricas formadas por aceitadores e receptores de prótons idênticos, como $(HF)_n$, $(HCl)_n$ e $(HCN)_n$.⁴⁶ Outrossim, é de suma importância saber se a presença de um heterocomponente pode afetar a distribuição de energia e, principalmente, como os perfis das forças das ligações de hidrogênio variam nestas condições. Como tal, McDowell e Buckingham⁴⁷ utilizaram deste argumento para estudar *clusters* trimoleculares do tipo $N_2 \cdots HCN \cdots HCN$ e $HCN \cdots N_2 \cdots HCN$. Um estudo similar documentado por Li e colaboradores⁴⁸ mostra uma redução significativa na distância da ligação de hidrogênio $C \cdots H$ no complexo $H_3C \cdots HCN \cdots HCN$. Não exclusivamente neste tipo de complexo anfiprótico, mas a intercessão intermolecular promovida pelo cianeto de hidrogênio (HCN) também pode ocorrer pela combinação de ligações de hidrogênio $\pi \cdots H-CN$ (ligações insaturadas carbono-carbono atuando como receptoras de prótons do $H-CN$) e $HC \equiv N \cdots H-X$ (par de elétrons desemparelhado n do nitrogênio atuando como receptor de próton de $H-X$) em *clusters* de $C_2H_2 \cdots HCN \cdots HX$ e $C_2H_4 \cdots HCN \cdots HX$.⁴⁹ Nestes complexos, deve ser enfatizado que a polarizabilidade de X (flúor) pode sucumbir o efeito NA⁵⁰⁻⁵² mesmo havendo um fortalecimento das interações $\pi \cdots H$ ou $n \cdots H$.⁵²⁻⁵⁹ Concebe-se, portanto, que halogênios atuando nas extremidades dos *clusters* trimoleculares $\pi \cdots HCN \cdots HX$ podem nortear um novo perfil de distribuição de energia entre as ligações de hidrogênio. Baseado nesta visão, neste trabalho elegemos como sistema de estudo um *cluster* simbolizado por $C_nH_m \cdots HCN \cdots HX$ com $n = 2, m = 2$ (acetileno) ou 4 (etileno), e $X = CN$ ou Cl .

Em estudos de ligação de hidrogênio, a análise vibracional harmônica na região de infravermelho é vital, tanto na elucidação dos novos modos vibracionais ou frequências de estiramento intermolecular^{60,61} como na determinação dos efeitos batocrômicos (*red-shift*)^{13,15,16,62} ou hipocrômicos (*blue-shift*)^{42,54,55,63} com alterações nas intensidades de absorção das espécies doadoras de prótons.⁶⁴ Mesmo que as variações para o vermelho e para o azul já tenham sido identificadas experimentalmente,⁶⁵ a análise vibracional harmônica certifica se o sistema intermolecular está devidamente caracterizado em uma região de mínimo global na superfície de energia potencial, e isto pode ser evidenciado pela estabilização e força de interação. Na prática, existem ligações

*e-mail: boazgaldino@gmail.com

de hidrogênio que apresentam uma tendência de caráter covalente,^{18,66} embora também hajam casos^{37,67} que a covalência é redundante e o sistema é estabilizado por uma força de ligação intermolecular tão elevada que se assemelha às energias das ligações químicas π ou σ .⁶⁸ Subsequente às eras de Lewis e Pauling,⁶⁹ o químico estadunidense Henry Bent idealizou uma nova concepção para a ligação química tendo como base a teoria de hibridização, pela qual as contribuições de s como de p tendem a concentrar-se nos orbitais dos elementos eletropositivos e eletronegativos, respectivamente. Conhecida como regra de Bent,⁷⁰ esta tem sido utilizada com sucesso em diversos trabalhos.⁷¹ Muito recentemente, entretanto, Grabowski⁷² adaptou esta regra para estudos de ligações de hidrogênio, principalmente aquelas existentes nos sistemas aniônicos $C_2H_2 \cdots Cl^-$, $HCF_3 \cdots Cl^-$, $C_2H_2 \cdots H^-$ e $HCF_3 \cdots H^-$ e neutros $C_2H_2 \cdots NCH$ e $F_3CH \cdots NCH$ ($H-C \equiv N$ como receptor de próton). Neste cenário, devemos ter em mente que as ligações de hidrogênio podem ser interpretadas sob duas óticas, seja pela concepção de hiperconjugação onde há transferência de carga entre orbitais de fronteira conduzindo à deformação na ligação $H-X$,⁷³ ou mediante hibridização de orbitais com diminuição ou aumento no caráter s do elemento X dependendo se o sistema for fracamente ou fortemente ligado com surgimento dos efeitos *red-shift* ou *blue-shift*, respectivamente. Além destas variações de frequência, o caráter dos orbitais s e p é parte integrante da análise dos orbitais moleculares, e nesta circunstância o método de orbitais ligantes naturais NBO (do inglês, *Natural Bond Orbitals*)⁷⁴ será utilizado no estudo dos sistemas $C_nH_m \cdots HCN \cdots HX$.

Muitos são os trabalhos dedicados à avaliação do desempenho dos métodos computacionais em química quântica.^{75,76} Para sistemas intermoleculares, as aproximações híbridas da Teoria do Funcional de Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) como o B3LYP⁷⁷ e os métodos perturbativos (MBPT, do inglês *Many-Body Perturbation Theory*) de Møller-Plesset de segunda ordem MP2⁷⁸ são muito utilizados^{13-15,17-19,37-42,53-59} devido à elevada eficiência na reprodução de dados experimentais.¹² No entanto, o funcional BHandHLYP tem apresentado resultados promissores em estudos de sistemas intermoleculares,⁷⁹ principalmente na determinação das geometrias⁸⁰ e consequentemente na geração dos modos vibracionais harmônicos. Ademais, o conjunto de base *split-valence* 6-311++G(d,p)⁸¹ foi escolhido visando minimizar erros de *overlap* intermolecular,⁸² e assim BHandHLYP/6-311++G(d,p) foi o nível de teoria usado neste trabalho.

PROCEDIMENTO DE CÁLCULO E DETALHES COMPUTACIONAIS

Os cálculos para determinação das geometrias otimizadas e análise NBO dos *clusters* trimoleculares $C_2H_2 \cdots HCN \cdots HCN$, $C_2H_2 \cdots HCN \cdots HCl$, $C_2H_4 \cdots HCN \cdots HCN$ e $C_2H_4 \cdots HCN \cdots HCl$ foram executados pelo programa GAUSSIAN 03W.⁸³ As energias (Δ^2E) das ligações de hidrogênio $\pi \cdots H$ e $n \cdots H$ não puderam ser determinadas subtraindo da energia do complexo ($C_nH_m \cdots HCN \cdots HX$) o quinhão energético do monômero (C_nH_m , HCN e HX) ou dímero ($C_nH_m \cdots HCN$ e $HCN \cdots HX$).⁸⁴ Desta forma, foram utilizados os modelos (Equações 1, 2 e 3) de Hankins, Moskowitz e Stillingner (HMS) descritos abaixo:⁸⁵

$$\Delta^2E_{\pi \cdots HCN}^{CP} = E_{(C_nH_m \cdots HCN)}^{C_nH_m \cdots HCN(HX)ghost} - [E_{(C_nH_m)}^{C_nH_m(HCN \cdots HX)ghost} + E_{(HCN)}^{HCN(C_nH_m \cdots HX)ghost}] \quad (1)$$

$$\Delta^2E_{n \cdots HX}^{CP} = E_{(HCN \cdots HX)}^{HCN \cdots HX(C_nH_m)ghost} - [E_{(HCN)}^{B(C_nH_m \cdots HX)ghost} + E_{HX}^{HX(C_nH_m \cdots HCN)ghost}] \quad (2)$$

$$\Delta^2E_{\pi \cdots HX}^{CP} = E_{(C_nH_m \cdots HX)}^{C_nH_m \cdots HX(HCN)ghost} - [E_{(C_nH_m)}^{C_nH_m(HCN \cdots HX)ghost} + E_{(HX)}^{HX(C_nH_m \cdots HCN)ghost}] \quad (3)$$

Nestas equações, o termo *ghost* indica que os orbitais são desconsiderados durante o cálculo *single-point* de energia conforme os critérios do erro de superposição do conjunto de base (BSSE, do inglês *Basis Sets Superposition Error*) para determinação da correção *CounterPoise* (CP) de Boys e Bernardi.⁸⁶

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Parâmetros estruturais e vibracionais

As geometrias otimizadas dos *clusters* trimoleculares são apresentadas nas Figuras 1 (**I** = $C_2H_2 \cdots HCN \cdots HCl$ e **II** = $C_2H_2 \cdots HCN \cdots HCN$) e 2 (**III** = $C_2H_4 \cdots HCN \cdots HCl$ e **IV** = $C_2H_4 \cdots HCN \cdots HCN$), enquanto que, na Figura 3 são apresentadas as geometrias dos heterodímeros (**V** = $C_2H_2 \cdots HCN$, **VI** = $C_2H_4 \cdots HCN$, **VII** = $HCN \cdots HCl$ e **VIII** = $HCN \cdots HCN$).

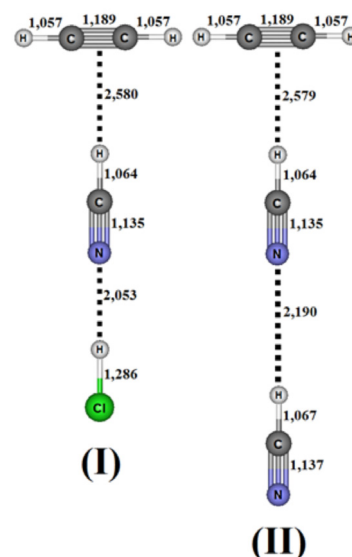


Figura 1. Geometrias otimizadas dos *clusters* trimoleculares $C_2H_2 \cdots HCN \cdots HCN$ (**I**) e $C_2H_2 \cdots HCN \cdots HCl$ (**II**) obtidas em nível de teoria BHandHLYP/6-311++G(d,p)

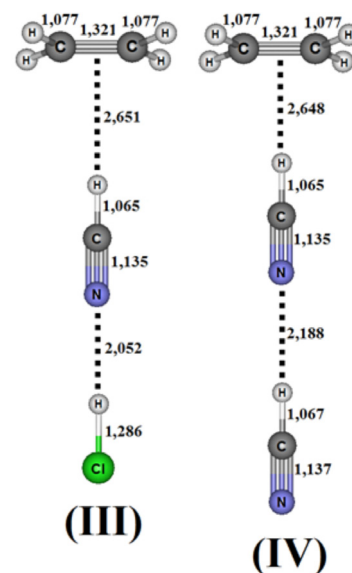


Figura 2. Geometrias otimizadas dos *clusters* trimoleculares $C_2H_4 \cdots HCN \cdots HCN$ (**III**) e $C_2H_4 \cdots HCN \cdots HCl$ (**IV**) obtidas em nível de teoria BHandHLYP/6-311++G(d,p)

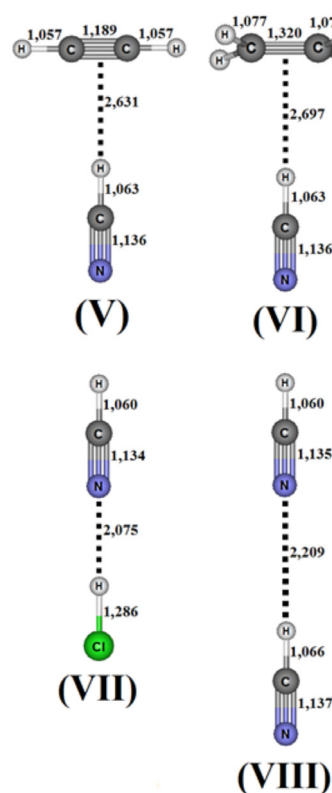


Figura 3. Geometrias otimizadas dos complexos bimoleculares $C_2H_2 \cdots HCN$ (V), $C_2H_4 \cdots HCN$ (VI), $HCN \cdots HCl$ (VII) e $HCN \cdots HCN$ (VIII) obtidas em nível de teoria BHandHLYP/6-311++G(d,p)

Além destes complexos trimoleculares, os bimoleculares V e VI apresentam estruturas em forma de T^{53-56,87} pelo fato das ligações de hidrogênio serem formadas mediante alinhamento do doador de próton HCN exatamente no ponto central das nuvens eletrônicas π do

acetileno e etileno.⁸⁸ Conforme os valores das distâncias intermoleculares organizados na Tabela 1, podem ser observados decréscimos (ΔR) em $\pi \cdots H$ de -0,051 (I), -0,052 (II), -0,046 (III) e -0,049 (IV), enquanto que em $n \cdots H$ as variações são -0,022 (I), -0,019 (II), -0,023 (III) e -0,021 (IV).

Tradicionalmente, as ligações de hidrogênio do tipo $n \cdots H$ apresentam elevada força de atração,^{12,18-19,67} embora nossos resultados mostrem que as modificações mais salientes ocorrem em $\pi \cdots H$ e, do ponto de vista estrutural, há um relativo fortalecimento nesta interação. Com base neste relato, poderia ser cotado que a distância da ligação H-C seria mais afetada em relação a H-X. Entretanto, de acordo com os resultados listados na Tabela 1 e ilustrados na Figura 4, esta expectativa não se comprova.

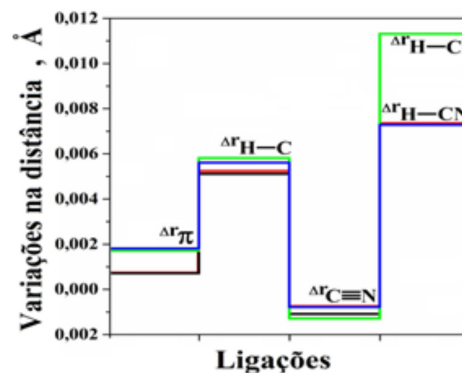


Figura 4. Variações nas distâncias de ligação dos clusters trimoleculares I-IV

Note que a ligação H-Cl apresenta variações de 0,011 Å e esta é uma evidência estrutural da capacidade do ácido clorídrico distorcer a cooperatividade em I e III. Corroborando com isto, as ligações de hidrogênio nos clusters II e IV são mais longas. Veja, por exemplo, que os valores de 2,190 Å e 2,188 Å para $n \cdots H$ provocam alterações ínfimas nas ligações HX, no caso HCN. Em outras palavras, o efeito

Tabela 1. Valores das variações nas distâncias das ligações de hidrogênio (em relação aos heterodímeros) e todas as demais ligações π e σ (em relação aos monômeros), frequências (cm^{-1}) e intensidades de absorção (km mol^{-1}) das ligações de hidrogênio e variações nas frequências de estiramento (*red-shifts*) nos clusters trimoleculares I-IV obtidos em nível de teoria BHandHLYP/6-311++G(d,p)

Parâmetros	Clusters trimoleculares			
	I	II	III	IV
$\Delta R_{\pi \cdots H}$	-0,051	-0,052	-0,046	-0,049
$\Delta R_{n \cdots H}$	-0,022	-0,019	-0,023	-0,021
Δr_{C-H}^a	0,001	0,001	0,000	0,000
Δr_{π}	0,001	0,001	0,002	0,002
Δr_{H-C}	0,005	0,005	0,006	0,006
$\Delta r_{C \equiv N}$	-0,001	-0,001	-0,001	-0,001
Δr_{H-X}	0,011	0,008	0,011	0,008
Δr_X^b	—	0,001	—	0,001
$\nu_{\pi \cdots H}$	67,3 ^c	69,9 ^c	63,5 ^d	65,8 ^d
$I_{\pi \cdots H}$	1,2	0,8	1,0	0,7
$\nu_{n \cdots H}$	138,6 ^c	137,7 ⁱ	137,3 ^c	136,7 ⁱ
$I_{n \cdots H}$	2,6	0,9	2,9	1,2
$\Delta \nu_{H-C, c-m}$	-68,0 (3480,2)	-68,9 (3479,3)	-76,4 (3471,8)	-74,2 (3474,0)
$I_{H-C, c} / I_{H-C, m}$	3,4 [261,0]	2,2 [165,0]	3,6 [274,4]	2,0 [150,5]
$\Delta \nu_{H-X, c-m}$	-150,8 (2893,6)	-99,1 (3449,1)	-151,1 (2893,3)	-99,1 (3449,1)
$I_{H-X, c} / I_{H-X, m}$	15,7 [667,7]	6,4 [484,9]	15,9 [676,7]	6,9 [518,0]

Valores de r e R são dados em angstroms (Å); ^aLigação C-H do acetileno e etileno; ^b Δr_X representa a variação na distância da ligação C≡N de HX em II e IV; Valores dos modos de estiramentos intermoleculares nos heterodímeros: $\nu_{\pi \cdots H, V} = 81,5 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\pi \cdots H, VI} = 76,6 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\pi \cdots H, VII} = 121,2 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_{\pi \cdots H, VIII} = 121,8 \text{ cm}^{-1}$; HCN: $\nu_{H-C, m} = 3548,2 \text{ cm}^{-1}$ e $I_{H-C, m} = 75 \text{ km mol}^{-1}$; HCl: $\nu_{H-Cl, m} = 3044,4 \text{ cm}^{-1}$ e $I_{H-Cl, m} = 42,4 \text{ km mol}^{-1}$; Os valores absolutos das frequências ($\nu_{H-C, c}$) e intensidades de absorção ($I_{H-C, c}$) de H-C e H-X nos clusters I-IV são colocados em parênteses e colchetes, respectivamente.

cooperativo se mostra resistente nos complexos $C_2H_2 \cdots HCN \cdots HCN$ e $C_2H_4 \cdots HCN \cdots HCN$ devido à ausência do cloro nas extremidades destas estruturas.

Na Tabela 1 também são apresentados os valores das frequências de estiramento e intensidades de absorção das ligações de hidrogênio $\pi \cdots H$ e $n \cdots H$. Em sinergia com os valores das distâncias intermoleculares (Figuras 1 e 2), as frequências $\nu_{\pi \cdots H}$ apresentam valores menores em comparação à $\nu_{n \cdots H}$.⁸⁹ As reduções nas distâncias das ligações de hidrogênio $n \cdots H$ estão em ótima concordância com os aumentos nas frequências de estiramentos, cujos valores de 138,6 (I), 137,7 (II), 137,3 (III) e 136,7 cm^{-1} (IV) são muito maiores em relação a 121,2 (VII) e 121,8 cm^{-1} (VIII). Diferentemente, as ligações de hidrogênio $\pi \cdots H$ não seguem esta tendência, pois suas frequências de estiramento deslocam-se para regiões do espectro vibracional com energias mais baixas mesmo havendo reduções em suas distâncias. Todavia, a irrefutável caracterização dos sistemas intermoleculares consiste na relação entre as variações nos comprimentos de ligação e frequências de estiramento.⁹⁰ Neste aspecto, os incrementos nas distâncias de ligação e os efeitos *red-shifts* são muito mais evidentes nos doadores de próton HX, em particular o valor de 0,011 Å (I e III) em consonância com -150,8 (I) e -151,1 cm^{-1} (III) referentes à HCl. Entretanto, há um intenso debate sobre a utilização^{18,19,91-93} ou não²⁷ destas variações de frequência na predição da força de interação intermolecular. De qualquer forma, a influência de HCl é notável não apenas pelo fato das ligações $N \cdots H-Cl$ em I e III serem mais curtas e mais fortes, mas também pelos valores protuberantes de $I_{H-X,c}/I_{H-X,m}$.⁹⁴

Análise NBO e energias intermoleculares

Na Tabela 2 são listados os valores das percentagens dos orbitais *s* e *p* nas ligações HX dos *clusters* trimoleculares I-IV. Pelas adaptações de Grabowski^{72,95} às interações intermoleculares, a regra de Bent é obedecida perfeitamente devido ao aumento no caráter *s* nos átomos de carbono (HCN anfiprótico e HCN terminal), cujos valores são 0,74 (I), 0,71 e 0,87 (II), 0,70 (III) e 0,67 e 0,87% (IV).

Com relação ao átomo de cloro (HCl terminal), este apresenta o valor de 2,66% para I e III. Considerando que os átomos de hidrogênio de HCN e HCl já tenham as contribuições majoritárias de *s*, quaisquer variações de hibridização deste orbital nas ligações H-C e H-X só podem decorrer dos átomos de carbono ou cloro, conforme declarado por Alabugin e colaboradores.⁹⁶ De fato, o ineditismo observado nos *clusters* trimoleculares $C_nH_m \cdots HCN \cdots HX$ está na relação entre as variações nas frequências de estiramento ($\Delta\nu^{Str}$) e as

percentagens do orbital *s* (Δs) em H-C e H-X, conforme ilustrado pela Figura 5 e demonstrado pela Equação (4):

$$\Delta\nu^{Str} = -152,44 + 340,06 e^{-(\Delta s/0,483)}, R^2 = 0,973 \quad (4)$$

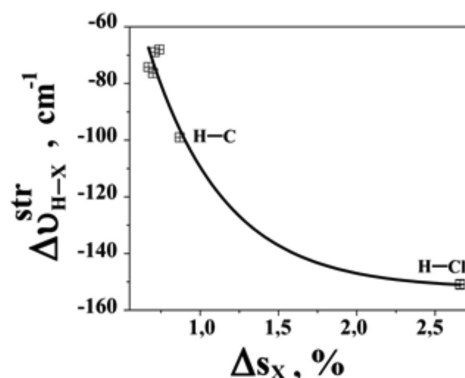


Figura 5. Deslocamentos *red* versus as variações nas percentagens do orbital *s* (Δs_X) de X = C (HCN) e Cl (HCl)

Observa-se que os efeitos *red-shifts* apresentam uma correlação exponencial de primeira ordem com os valores de Δs (carbono e cloro), em que a regra de Bent não apenas contextualiza perfeitamente o comportamento espectral dos doadores de prótons HCN e HCl, mas evidencia a influência aditiva do cloro com ligações de hidrogênio $n \cdots H$ mais curtas, novos modos vibracionais mais altos e, ao contrário do que registra a literatura,⁷² as variações vibracionais observadas apresentam padrão *red* ao invés de *blue*. Conforme os argumentos de Freindorf, Kraka e Cremer,²⁷ há uma incoerência entre força de interação e a magnitude dos deslocamentos nas frequências de estiramento, e que a estabilização intermolecular não pode ser estimada indiretamente por variações nas propriedades estruturais e/ou vibracionais da supermolécula. Por outro lado, o coeficiente de correlação (R^2) de 0,993 obtido pela Equação (5) mediante análise da Figura 6 mostra que as energias de ligação NBO (valores de $E^{NBO}_{\pi \cdots H}$ e $E^{NBO}_{n \cdots H}$ são listados na Tabela 2) calculadas conforme a Equação (6)⁹⁷ estão muito bem correlacionadas com os valores das distâncias intermoleculares $R_{Y \cdots H}$ ($Y = \pi$ ou n):

$$E^{NBO}_{Y \cdots H} = -44,59 R_{Y \cdots H} + 126,79, R^2 = 0,933 \quad (5)$$

$$E^{NBO}_{Y(A) - \sigma^*(B)} = -2 \frac{\langle Y(A) | F | \sigma^*(B) \rangle^2}{[E_{Y(A)} - E_{\sigma^*(B)}]} \quad (6)$$

Tabela 2. Valores das percentagens dos orbitais *s* e *p*, energia de ligação intermolecular NBO (E^{NBO}) e energias HMS (Equações 1, 2 e 3) dos *clusters* trimoleculares obtidos em nível de teoria BHandHLYP/6-311++G(d,p)

Parâmetros	Clusters trimoleculares			
	I	II	III	IV
$\Delta s_{C_{H-C,c}}$	0,74 (52,88)	0,71 (52,85)	0,70 (52,84)	0,67 (52,81)
$\Delta p_{C_{H-C,c}}$	-0,74 (47,07)	-0,70 (47,11)	-0,70 (47,11)	-0,66 (47,15)
Δs_X	2,66 (16,89)	0,87 (53,01)	2,66 (16,89)	0,87 (53,01)
Δp_X	-2,62 (82,59)	-0,87 (46,94)	-2,62 (82,59)	-0,87 (46,94)
$E^{NBO}_{\pi \cdots H}$	10,16	9,70	10,29	10,25
$E^{NBO}_{n \cdots H}$	35,48	28,91	35,64	29,07
$\Delta^2 E^{CP}_{\pi \cdots HCN}$	-8,13	-8,14	-7,87	-7,86
$\Delta^2 E^{CP}_{n \cdots HX}$	-19,04	-19,87	-19,03	-19,86
$\Delta^2 E^{CP}_{\pi \cdots HX}$	-0,60	-0,10	-0,66	-0,40

Valores de Δs e Δp são dados em percentagem (%); Valores de E^{NBO} e $\Delta^2 E^{CP}$ são dados em $kJ mol^{-1}$; HCN: $s_{C_{H-C,m}} = 52,14\%$ e $p_{C_{H-C,m}} = 47,81\%$; HCl: $s_{Cl_{H-Cl,m}} = 14,23\%$ e $p_{Cl_{H-Cl,m}} = 85,21\%$.

na qual -2 indica a ocupação (2 elétrons) no orbital doador, $|F|$ é a matriz de Fock, $\epsilon_{Y(A)} - \epsilon_{Y\sigma^*(B)}$ corresponde a diferença de energia entre os orbitais,⁷² A e B representam os receptores (Y = ligações π e pares de elétrons n) e doadores de prótons (HCN e HCl), respectivamente.

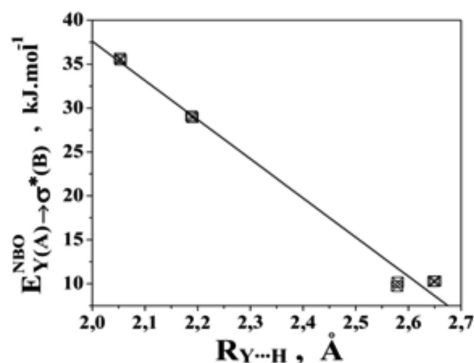


Figura 6. Energias intermoleculares de ligação NBO versus distâncias das ligações de hidrogênio

Portanto, constata-se que as energias de ligação NBO podem racionalizar a força de interação dos *clusters* trimoleculares. Ao revés, pela adaptação na aproximação da supermolécula, as energias de interação obtidas pelas equações HMS (1), (2) e (3) também são apresentadas na Tabela 2. Pode ser observado que as ligações de hidrogênio $n\cdots H$ apresentam energias muito mais elevadas do que $\pi\cdots H$. Contudo, os valores de -0,60 (I) e -0,10 kJ mol⁻¹ (II), ou -19,03 (III) e -19,86 kJ mol⁻¹ (IV) obtidos para os termos $\Delta^2 E_{\pi\cdots HX}^{CP}$ e $\Delta^2 E_{n\cdots HX}^{CP}$ das equações HMS mostram que o átomo de cloro não distorceu a cooperatividade trimolecular, refletindo uma equivalência não usual entre estas energias de interação.^{98,99} Em outras palavras, estas equações são incompatíveis para a predição das energias de interação nos *clusters* $C_nH_m\cdots HCN\cdots HX$ e não devem ser utilizadas na interpretação dos efeitos vibracionais *red-shifts* tão pouco correlacionadas com a hibridização dos orbitais conforme o contexto da regra de Bent.¹⁰⁰⁻¹⁰³

CONCLUSÕES

Este trabalho mostrou a influência do átomo de cloro nas propriedades moleculares dos sistemas $C_2H_2\cdots HCN\cdots HCl$ e $C_2H_4\cdots HCN\cdots HCl$. Do ponto de vista estrutural, as maiores variações foram as reduções nas distâncias das ligações de hidrogênio $\pi\cdots H$, além dos incrementos nas distâncias H-Cl. No contexto espectroscópico, as frequências de estiramento das ligações H-C e H-Cl apresentaram deslocamentos do tipo *red-shift*, sendo estes, portanto, analisados de acordo com a regra de Bent mediante cálculos NBO que demonstraram aumentos no caráter *s* nos orbitais do C (HCN) e Cl (HCl). Com relação à força de interação, as energias de ligação NBO apresentaram uma relação muito satisfatória com as distâncias intermoleculares, ao contrário das energias obtidas pelos modelos de Hankins, Moskowitz e Stillinger que indicaram cooperatividade negligenciando a influência polarizável do cloro.

MATERIAL SUPLEMENTAR

A Figura 1S do Material Suplementar mostra as relações entre parâmetros estruturais e vibracionais dos *clusters* trimoleculares $C_nH_m\cdots HCN\cdots HX$ (I, II, III e IV) obtidas em nível de teoria BHandHLYP/6-311++G(d,p).

As Tabelas 1S e 2S mostram, respectivamente, as coordenadas cartesianas das geometrias otimizadas dos complexos $C_nH_m\cdots HCN\cdots HX$ (I, II, III e IV) obtidas por meio da aplicação do nível de teoria BHandHLYP/6-311++G(d,p) e os valores de

parâmetros eletrônicos (energia, dipolo e energia vibracional do ponto zero) dos complexos $C_nH_m\cdots HCN\cdots HX$ (I, II, III e IV) obtidos por meio da aplicação do nível de teoria BHandHLYP/6-311++G(d,p).

O material suplementar está disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br>, em arquivo pdf, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- Remer, L. C.; Jensen, J. H.; *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9266.
- Gilli, G.; Gilli, P.; *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2001**, *552*, 1.
- Desiraju, G. R.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 52.
- Oliveira, B. G.; Ramos, M. N.; *Int. J. Quantum Chem.* **2010**, *110*, 307.
- Rangel, F. C.; Montel, A. L. B.; Mundim, K.C.; *Mol. Simul.* **2009**, *35*, 342.
- Mohajeri, A.; Alipour, M.; Mousaei, M.; *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 4457.
- Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Leite, E.S.; Ramos, M.N.; *Int. J. Quantum Chem.* **2011**, *111*, 111.
- Shishkin, O. V.; Omelchenko, I.V.; Kalyuzhny, A.L.; Paponov, B. V.; *Struct. Chem.* **2010**, *21*, 1005.
- Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 791.
- Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1167.
- Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Chagas, F. F.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *J. Mol. Model.* **2008**, *14*, 949.
- Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A.B.; Ramos, M. N.; *J. Mol. Model.* **2009**, *15*, 123.
- Grabowski, S. J.; Sokalski, A.; Leszczynski, J.; *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *422*, 334.
- Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; *Struct. Chem.* **2008**, *19*, 185.
- Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; *Struct. Chem.* **2008**, *19*, 665.
- Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *Spectrochim. Acta A* **2010**, *75*, 563.
- Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Silva, J. J.; Ramos, M. N.; *Struct. Chem.* **2010**, *21*, 221.
- Oliveira, B. G.; *Comput. Theor. Chem.* **2012**, 998, 173.
- Oliveira, B. G.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 37.
- Liu, X.; Cheng, J.; Li, Q.; Li, W.; *Spectrochim. Acta A* **2013**, *101*, 172.
- Goymer, P.; *Nature Chem.* **2012**, *4*, 863.
- Rustici, V. C. F.; Caramori, G. F.; Galembeck, S. E.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 1187.
- Rodrigues, J. A. R.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 812.
- Legendre, A. O.; Andrade, F. C.; Ananias, S. R.; Mauro, A. E.; Netto, A. V. G.; Santos, R. H. A.; Ferreira, J. G.; Martins, F. R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 1683.
- Filho, E. B. A.; Ventura, E.; do Monte, S. A.; Oliveira, B. G.; Junior, C. G. L.; Rocha, G. B.; Vasconcellos, M. L. A. A.; *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *449*, 336.
- Xue, D.; Ratajczak, H.; *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2005**, *716*, 207.
- Freindorf, M.; Kraka, E.; Cremer, D.; *Int. J. Quantum Chem.* **2012**, *112*, 3174.
- Rossetto, H. L.; Pandolfelli, V. C.; *Cerâmica* **2011**, *57*, 136.
- Le Questel, J.-Y.; Boquet, G.; Berthelot, M.; Laurence, C.; *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11816; Horowitz, S.; Trievel, R.C.; *J. Biol. Chem.* (2012), doi: 10.1074/jbc.R112.418574.
- Morozov, A. V.; Kortemme, T.; *Adv. Prot. Chem.* **2006**, *72*, 1.

31. Joh, N. H.; Min, A.; Faham, S.; Whitelegge, J. P.; Yang, D.; Woods, V. L.; Bowie, J. U.; *Nature* **2008**, *453*, 1266.
32. da Silva, A. M.; Chakraborty, S.; Chaudhuri, P.; *Int. J. Quantum Chem.* **2012**, *112*, 282.
33. Šponer, J.; Leszczynski, J.; Hobza, P.; *Biopolymers* **2002**, *61*, 3.
34. Ghosh, D.; Kosenkov, D.; Vanovschi, V.; Williams, C. F.; Herbert, J.M.; Gordon, M. S.; Schmidt, M. W.; Slipchenko, L. V.; Krylov, A. I.; *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 12739.
35. Raymond, K. N.; *Nature* **2009**, *460*, 585.
36. Rocha, W. R.; *Química Nova na Escola* **2001**, *4*, 31.
37. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 2002.
38. Oliveira, B. G.; Lima, M. C. A.; Pitta, I.R.; Galdino, S. L.; Hernandez, M. Z.; *J. Mol. Model.* **2010**, *16*, 119.
39. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; Hernandez, M. Z.; Cavalcante, K. R.; *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2007**, *802*, 91.
40. Vasconcellos, M. L. A. A.; Oliveira, B. G.; Leite, L. F. C. C.; *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2008**, *860*, 13.
41. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1184.
42. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *Can. J. Chem.* **2010**, *88*, 338.
43. DeKock, R. L.; Schipper, L. A.; Dykhouse, S. C.; Heeringa, L. P.; Brandsen, B. M.; *J. Chem. Educ.* **2009**, *86*, 1459.
44. Duvoisin Jr., S.; Lima, I. C. V.; Kuhn, C. A.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 1595.
45. Rivelino, R.; Chaudhuri, P.; Canuto, S.; *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 10593; Yeole, S. D.; Gadre, S. R.; *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 084111.
46. Rincón, L.; Almeida, R.; García-Aldea, D.; Riega, H. D.; *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 5552.
47. McDowell, S. A. C.; Buckingham, A. D.; *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 064303.
48. Li, Q.; An, X.; Luan, F.; Li, W.; Gong, B.; Cheng, J.; Sun, J.; *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 154102.
49. Oliveira, B. G.; Costa, T. F.; Araújo, R. C. M. U.; *J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 3551.
50. Rivelino, R.; Canuto, S.; *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *322*, 207.
51. Domagala, M.; Grabowski, S. J.; *Chem. Phys.* **2009**, *363*, 42.
52. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Pereira, Carvalho, A. B.; F. S.; Lima, E. F.; Silva, W. L. V.; Ramos, M. N.; Tavares, A. M.; *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2006**, *775*, 39.
53. 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.
54. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2009**, *908*, 79.
55. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2010**, *944*, 168.
56. Oliveira, B. G.; Vasconcellos, M. L. A. A.; Olinda, R. R.; Filho, E. B. A.; *Struct. Chem.* **2009**, *20*, 81.
57. Oliveira, B. G.; Vasconcellos, M. L. A. A.; *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2006**, *774*, 83.
58. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *Spectrochim. Acta A* **2007**, *68*, 626.
59. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *Struct. Chem.* **2009**, *20*, 663.
60. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *J. Mol. Model.* **2011**, *17*, 2847.
61. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; *J. Mol. Model.* **2012**, *18*, 2845.
62. Nesbitt, D. J.; *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 843.
63. Hobza, P.; Havlas, Z.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4253.
64. Joseph, J.; Jemmis, E. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4620.
65. Rozenberg, M.; Loewenschuss, A.; Marcus, Y.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2699.
66. D'Oria, E.; Novoa, J. J.; *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 13114.
67. Grabowski, S. J.; *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2597.
68. Martin, T. W.; Derewenda, Z. S.; *Nature Struct. Bio.* **1999**, *6*, 403.
69. Lewis, G. N.; *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762; Pauling, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2680.
70. Bent, H. A.; *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275.
71. Noorizadeh, S.; *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2005**, *713*, 27; Huheey, J.; *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4033; Jonas, V.; Boehme, C.; Frenking, G.; *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2097.
72. Grabowski, S. J.; *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 12789.
73. Weinhold, F.; *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1997**, *398-399*, 181.
74. Glendening, E. D.; Landis, C.R.; Weinhold, F.; *WIREs Computational Molecular Science* **2012**, *2*, 1.
75. Rozas, I.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2782.
76. Morgon, N. E.; Custodio, R.; *Quim. Nova* **1995**, *18*, 44.
77. Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W.; *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1793.
78. Beste, A.; Vázquez-Mayagoitia, Á.; Ortiz, J. V.; *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 074101.
79. Yu, W.; Liang, L.; Lin, Z.; Ling, S.; Haranczyk, M.; Gutowski, M.; *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 589; Thürmer, S.; Seidel, R.; Winter, B.; *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 6239.
80. Oliveira, B. G.; Vasconcellos, M. L. A. A.; *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 1142.
81. Jensen, F.; *Atomic Orbital Basis Sets. WIREs Computational Molecular Science* **2013**, *3*.
82. Nobeli, I.; Price, S. L.; Wheatley, R. J.; *Mol. Phys.* **1998**, *95*, 525.
83. Gaussian 98 e 03, Revision B.04 e A.11.2, 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**.
84. van Duijneveldt, F. B.; Murrell, J. N.; *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 1759.
85. Hankins, D.; Moskowitz, J.W.; Stillinger, F.H.; *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 4544.
86. Boys, S. F.; Bernardi, F.; *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
87. Ren, F.-D.; Cao, D.-L.; Wang, W.-L.; Ren, J.; Hou, S.-Q.; Chen, S.-S.; *J. Mol. Model.* **2009**, *15*, 515; Cao, D.-L.; F.-D.; Feng, X.-Q.; Wang, J.-L.; Li, Y.-X.; Hu, Z.-V.; Chen, S.-S.; *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2008**, *849*, 76; Ma, L.; Huang, Z.; Niu, X.; Shen, T.; Guo, L.; *Comput. Theor. Chem.* **2013**, *1017*, 14; Sun, S.; Tang, H.; Wu, P.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 7611.
88. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; *Monatsh. Chem.* **2011**, *142*, 861.
89. Araújo, R. C. M. U.; Soares, V. M.; Lopes, K. C.; Ventura, E.; do Monte, S. A.; Santana, O. L.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *Int. J. Quantum Chem.* **2006**, *106*, 2714.
90. Yu, C.; Ning, M.; Wei-Zhou, W.; *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2012**, *28*, 499.
91. Gu, Q.; Trindle, C.; Knee, J. L.; *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 091101.
92. Oliveira, B. G.; Pereira, F. S.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *427*, 181.

93. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *433*, 390.
94. Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 499.
95. Grabowski, S. J.; *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 12340.
96. Alabugin, I. V.; Manoharan, M.; Peabody, S.; Weinhold, F.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5973.
97. Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F.; *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
98. Zhao, Q.; Fend, D.; Hao, J.; *J. Mol. Model.* **2011**, *17*, 2817.
99. Alkorta, I.; Blanco, F.; Deyà, P. M.; Elguero, J.; Estarellas, C.; Frontera, A.; Quiñonero, D.; *Theor. Chem. Acc.* **2010**, *126*, 1.
100. Zahedi-Tabrizi, M.; Farahati, R.; *Comput. Theor. Chem.* **2011**, 977, 195.
101. Grabowski, S. J.; *J. Mol. Model.* (2012), doi: 10.1007/s00894-012-1463-7.
102. Bent, H. A.; *J. Chem. Edu.* **1960**, *37*, 616.
103. Oliveira, B. G.; *Struct. Chem.* (2013), doi: 10.1007/s11224-013-0315-0.