

UM ESTUDO TEÓRICO RELATIVO À NÃO-LINEARIDADE DA LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM SISTEMAS HETEROCÍCLICOS $C_2H_4O-C_2H_2$ E $C_2H_4S-C_2H_2$

Boaz G. Oliveira*, Regiane C. M. U. Araújo e Antônio B. Carvalho

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

Mozart N. Ramos

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50739-901 Recife - PE, Brasil

Recebido em 29/6/06; aceito em 18/1/07; publicado na web em 6/8/07

A THEORETICAL STUDY ABOUT THE NON-LINEARITY OF THE HYDROGEN BONDING IN THE $C_2H_4O-C_2H_2$ AND $C_2H_4S-C_2H_2$ HETEROCYCLIC SYSTEMS. B3LYP/6-31G(*d,p*) calculations were used to determine the optimized geometries of the $C_2H_4O-C_2H_2$ and $C_2H_4S-C_2H_2$ heterocyclic hydrogen-bonded complexes. Results of structural, rotational, electronic and vibrational parameters indicate that the hydrogen bonding is non-linear due to the π bond of the acetylene interacting with the hydrogen atoms of the methyl groups of the three-membered rings. Moreover, the theoretical investigation showed that the non-linearity is much more intriguing, since there is a structural disjunction on the acetylene within the heterocyclic system.

Keywords: heterocycles; hydrogen bond; non-linearity.

INTRODUÇÃO

Têm-se demonstrado que sistemas heterocíclicos formados por interações tipo $XH\cdots n$ (pares de elétrons não compartilhados) são considerados uma representação importante da primeira etapa da reação de adição eletrofílica com abertura de anel¹. Pela importância deste tipo de reação, complexos de hidrogênio heterocíclicos tornaram-se foco de estudo e recentemente têm sido estruturalmente bem caracterizados, seja através da espectroscopia de microondas²⁻⁴ ou aplicando-se cálculos *ab initio* e DFT (“Density Functional Theory”)⁵.

Experimentalmente, a utilização da região de microondas para o estudo de complexos de hidrogênio característicos de reação de adição eletrofílica está relacionada à análise do movimento rotacional molecular, em que feixes de ondas térmicas são produzidos em um equipamento formado por um “pulsed-nozzle” (bocal-pulsado) e uma cavidade retangular ressonante de Fabry-Pérot⁶. Sob pressão controlada (~2,5 Bar) em atmosfera de argônio, pequenas quantidades (~1%) das espécies que formam o complexo de hidrogênio são misturadas em fase gasosa. Os ensaios fornecem resultados que são transcritos utilizando a transformada matemática de Fourier, FTMS (“Fourier Transform Microwave Spectroscopy”). A importância do espectro de microondas relaciona-se ao fenômeno de substituição isotópica, em que as distâncias das ligações químicas são mantidas constantes, mas as massas atômicas alteradas. Assim determinam-se os momentos de inércia e, conseqüentemente, obtém-se a geometria de equilíbrio⁷. Desenvolvido por Balle e Flygare⁸, a instrumentação e todo o protocolo FTMS tornaram-se, experimentalmente, a maneira mais eficaz para determinação de geometria molecular, proporcionando destaque e projeção internacional de alguns grupos de pesquisa atuantes neste campo da espectroscopia^{9,10}.

Em outra visão, cálculos teóricos também desempenham um papel importantíssimo no estudo de sistemas heterocíclicos intermoleculares^{11,12}, tanto reproduzindo satisfatoriamente resultados experimentais fornecidos pela FTMS, como também propon-

do novos escopos a respeito da estrutura molecular otimizada, como por exemplo, a não-linearidade na ligação de hidrogênio. Para complexos de hidrogênio heterocíclicos tipo $C_2H_4Y-C_2H_2$ com $Y = O$ (óxido de etileno)¹³ e S (sulfeto de etileno), a não-linearidade na ligação de hidrogênio é formada devido a uma interação secundária entre a densidade eletrônica da ligação π do acetileno e os hidrogênios axiais ($H\alpha$) dos grupos CH_2 no anel de três membros^{2-4,14}. Este fenômeno é considerado pelos espectroscopistas uma disfunção estrutural, devido à cooperatividade existente entre a ligação de hidrogênio principal $H\cdots n$ e a interação secundária $H^{\alpha}\cdots\pi$. Proeminentemente, através da FTMS Legon propôs uma geometria para o complexo de hidrogênio $C_2H_4O-C_2H_2$ ¹⁵, em que os resultados mostraram um desvio (θ) da ligação de hidrogênio que, a priori, indica a existência da interação secundária $H^{\alpha}\cdots\pi$, conforme esquema na Figura 1.

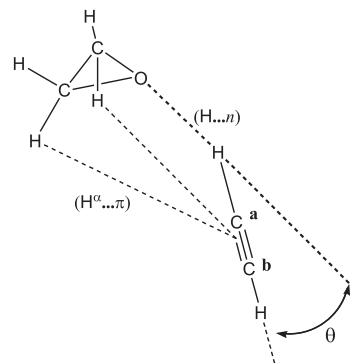


Figura 1. Complexo de hidrogênio formado por óxido de etileno e acetileno e a não-linearidade (θ) da ligação de hidrogênio

Considerando a importância deste complexo de hidrogênio para a reação de abertura do anel óxido de etileno, propusemos neste trabalho um estudo teórico não somente do complexo $C_2H_4O-C_2H_2$, mas também estendendo ao sistema $C_2H_4S-C_2H_2$ para verificarmos teoricamente a existência da não-linearidade na ligação de hidrogênio em confronto aos resultados FTMS disponíveis. Neste sentido, focaremos aspectos estruturais como distâncias de ligação e

*e-mail: bgoll@walla.com

ângulos diedros, propriedades eletrônicas como cargas atômicas e energia da ligação de hidrogênio, além da análise espectroscópica em termos das constantes rotacionais e bandas de estiramento na região do infravermelho. Todo este conjunto de parâmetros tem como objetivo formular um melhor entendimento do fenômeno de não-linearidade na ligação de hidrogênio.

METODOLOGIA COMPUTACIONAL

Os cálculos de otimização de geometria dos complexos de hidrogênio heterocíclicos $C_2H_4O-C_2H_2$ e $C_2H_4S-C_2H_2$ foram realizados utilizando o programa Gaussian 98 W¹⁷ e como nível de cálculo foi usado o B3LYP/6-31G(*d,p*). A opção por este nível de cálculo B3LYP/6-31G(*d,p*) baseia-se em resultados de um teste quimiométrico rigoroso de propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais de complexos de hidrogênio heterocíclicos similares¹⁸. Neste estudo foi mostrada a maior proeminência das funções de polarização (*d,p*) (adição de orbitais tipo *d* e *p* aos átomos “pesados” e hidrogênio, respectivamente), como também a indicação de que o método DFT, representado na ocasião pelo híbrido B3LYP, é a opção mais adequada e viável quando comparada a cálculos MP2. Para se avaliar a força de interação dos complexos de hidrogênio $C_2H_4Y-C_2H_2$, a energia da ligação de hidrogênio foi determinada de acordo com a Equação 1¹⁹.

$$\Delta E = E(C_2H_4Y-CH_2) - [E(C_2H_4Y) + E(C_2H_2)] \quad (1)$$

Diante dos valores de ΔE foi determinada a energia da ligação de hidrogênio corrigida (ΔE^c) considerando as contribuições ZPE (“Zero Point Energy”)²⁰ e BSSE (“Basis Sets Superposition Error”)²¹. Para o estudo das cargas atômicas foi utilizado o formalismo Chelpg^{22,23} e os cálculos foram processados utilizando o programa Gaussian 98 W. Desta forma, os valores de transferência de carga na ligação de hidrogênio $H\cdots n$ e na interação secundária $H^{\alpha}\cdots\pi$ foram determinados através de um balanço de carga no complexo de hidrogênio ($C_2H_4Y-C_2H_2$) em relação às espécies isoladas (C_2H_4Y e C_2H_2).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Geometria de equilíbrio

Conforme os cálculos B3LYP/6-31G(*d,p*), a total otimização de geometria dos complexos $C_2H_4O-C_2H_2$ e $C_2H_4S-C_2H_2$ é mostrada na Figura 2. Estas estruturas, de fato correspondem a um mínimo global de energia visto que, de acordo com os resultados obtidos, nenhuma frequência imaginária foi encontrada no espectro vibracional teórico de infravermelho. De acordo com os resultados dos cálculos teóricos apresentados na Tabela 1, realmente é nítido que a ligação de hidrogênio $H\cdots n$ é formada entre os pares de elétrons não compartilhados *n* do oxigênio e enxofre e o átomo de hidrogênio do acetileno. Em referência à geometria proposta pela análise FTMS, constatamos que o cálculo B3LYP/6-31G(*d,p*) reproduziu satisfatoriamente os valores experimentais disponíveis, tanto para os monômeros C_2H_4O , C_2H_4S e C_2H_2 , como para o complexo de hidrogênio $C_2H_4O-C_2H_2$, cujo resultado de 2,13 Å para a distância da ligação de hidrogênio $R_{(H\cdots n)}$ está em boa concordância com o valor FTMS de 2,40 Å¹⁵.

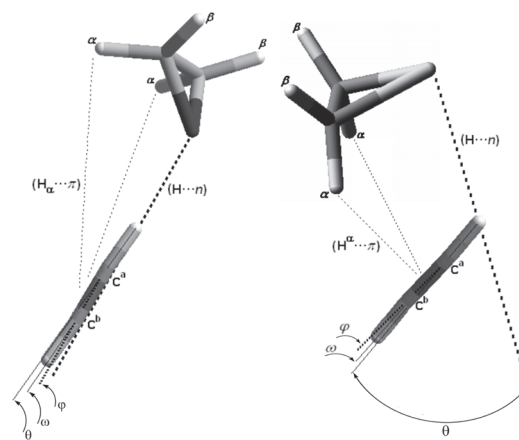


Figura 2. Geometrias otimizadas dos complexos de hidrogênio heterocíclicos $C_2H_4O-C_2H_2$ e $C_2H_4S-C_2H_2$.

Tabela 1. Parâmetros estruturais e rotacionais dos monômeros e complexos de hidrogênio heterocíclicos $C_2H_4Y-C_2H_2$ obtidos a partir do cálculo B3LYP/6-31G(*d,p*)

Parâmetros	Sistemas moleculares				
	C_2H_2	C_2H_4O	C_2H_4S	$C_2H_4O-C_2H_2$	$C_2H_4S-C_2H_2$
HC	1,0657 (1,0572) ^a	—	—	—	—
rCC*	1,2053	1,4693 (1,4648) ^b	1,4817 (1,492) ^c	1,467	1,840
rCY*	—	1,4304 (1,4313) ^b	1,8383 (1,819) ^c	1,436	1,480
rCH ^{α*}	—	1,0899 (1,0859) ^b	1,0862 (1,078) ^c	1,090	1,086
rCH ^{β*}	—	1,0899 (1,0859) ^b	1,0862 (1,078) ^c	1,088	1,085
δC ^Y C*	—	—	—	-0,35	-0,15
δY ^C C*	—	—	—	0,18°	0,07°
R _(H...n) *	—	—	—	2,130 (2,40) ^d	2,801
θ*	—	—	—	25,08 (30) ^d	42,35
φ*	—	—	—	0,89	1,82
ϖ*	—	—	—	0,35	0,98
A ₀ **	—	25,593 (25,483) ^a	22,052	13,345 (13,025) ^d	7,555
B ₀ **	35,272 (35,273) ^c	22,064 (22,120) ^a	10,542	1,828 (1,848) ^d	1,596
C ₀ **	—	14,108 (14,097) ^a	7,883	1,821 (1,846) ^d	1,466
I _a	51,16525	70,51546	81,83675	135,23682	238,85746
I _b	51,16525	81,79487	171,19390	987,15892	1130,58298
I _c	—	127,92164	228,93026	990,80540	1230,44015

*Valores de r e R em angströms. Valores de $\hat{Y}C$, θ , ϕ e ϖ em graus; **valores de A₀, B₀ e C₀ em GHz; ^a = Ref. 25; ^b = Ref. 24; ^c = Ref. 26; ^d = Ref. 15 e ^e = Ref. 27.

Embora detectada experimentalmente por FTMS¹⁵, a não-linearidade da ligação em sistemas heterocíclicos é bem estabelecida apenas pelo ângulo θ (Figura 1). Neste estudo teórico, entretanto, observamos a formação de novas distorções estruturais mais intrigantes no acetileno formadas pelos ângulos ϖ e φ entre os átomos HC^aC^b e C^aC^bH, respectivamente. Os valores dos ângulos ϖ e φ para os complexos C₂H₄O-C₂H₂ e C₂H₄S-C₂H₂ mostram uma mudança drástica na estrutura do acetileno, principalmente no complexo formado pelo sulfeto de etileno. De acordo com a VSEPR (“Valence Shell Electron Pair Repulsion”)²⁸, os pares de elétrons n no enxofre formam um ângulo entre si de $\sim 180^\circ$, enquanto no oxigênio este ângulo é de $\sim 110^\circ$, conforme indicado na Figura 3. Temos então que o maior desvio da linearidade da ligação de hidrogênio para o complexo C₂H₄S-C₂H₂ ocorre porque a interação secundária com os hidrogênios axiais H^a é mais propícia, tendo como consequência um maior alongamento da distância CH^a em relação à ligação CH^b, como também valores mais pronunciados nos ângulos ϖ e φ . A variação das ligações CH nos anéis de três membros também reforça a idéia da não-linearidade da ligação de hidrogênio, embora este aspecto estrutural nos grupos metil será melhor discutido na próxima subseção, através da análise das cargas atômicas Chelpg.

Em termos de estabilidade, a reatividade do óxido e sulfeto de etileno pode ser compreendida pela relaxação anelar através das distâncias CY e dos ângulos CYC e YCC. Como a distância da ligação de hidrogênio R_(H...n) é muito maior no complexo C₂H₄S-C₂H₂ em relação ao sistema C₂H₄O-C₂H₂, pode-se afirmar que C₂H₂ é mais reativo com o óxido de etileno. A relaxação do anel de três membros contendo oxigênio é mais evidente, conforme pode ser observado nas variações no ângulo $\delta\hat{C}\hat{Y}\hat{C}$ de $-0,35^\circ$ e $-0,15^\circ$ para os complexos C₂H₄O-C₂H₂ e C₂H₄S-C₂H₂, respectivamente. Por outro lado, a variação sofrida pelo ângulo interno $\delta\hat{Y}\hat{C}\hat{C}$ foi apenas de $0,18^\circ$ e $0,07^\circ$, indicando que a maior mudança estrutural nos anéis de três membros, devido à formação do complexo de hidrogênio C₂H₄Y-C₂H₂, está relacionada realmente ao ângulo $\hat{C}\hat{Y}\hat{C}$. Em outras palavras, quanto mais reativo ou mais intensamente ligado for o complexo de hidrogênio, maior a variação no ângulo $\delta\hat{C}\hat{Y}\hat{C}$ e, conseqüentemente, a reação de abertura de anel ocorrerá com mais facilidade.

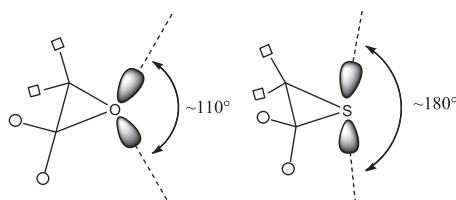


Figura 3. Representação do ângulo existente entre os pares de elétrons n no oxigênio e enxofre dos compostos óxido e sulfeto de etileno

Supondo-se o modelo do rotor rígido, a análise FTMS a baixas pressões em fase gasosa pode ser usada para calcular as constantes rotacionais e extrair informação sobre a geometria de moléculas e complexos de hidrogênio^{29,30}. Para os sistemas C₂H₄O-C₂H₂ e C₂H₄S-C₂H₂, os valores das constantes rotacionais A_0 , B_0 e C_0 são apresentados na Tabela 1. Embora a não-linearidade da ligação de hidrogênio em termos dos ângulos ϖ e φ não tenha sido observada experimentalmente, os valores das constantes rotacionais FTMS estão em ótima concordância com os resultados obtidos segundo o cálculo B3LYP/6-31G(d,p), como pode ser observado na Tabela 1. Em termos de simetria, tanto os monômeros como os complexos de hidrogênio podem ter sua geometria caracterizada através dos momentos de inércia I_a , I_b e I_c , cujos valores também estão apresentados na Tabela 1. Para o acetileno, sua geometria linear é descrita como pião simétrico (“symmetric top”) devido aos momen-

tos de inércia I_b e I_c serem iguais, enquanto o momento I_a é nulo. Desta forma, o grupo pontual $D_{\infty h}$ indica apenas o número de operações de simetria para o acetileno e não sua simetria propriamente dita. Esta mesma análise é válida para as demais espécies, sistemas heterocíclicos isolados C₂H₄Y e complexos de hidrogênio C₂H₄Y-C₂H₂, que possuem uma mesma simetria tipo pião assimétrico (“asymmetric top”), embora seus grupos pontuais sejam distintos, C_{2v} e C_s , respectivamente³¹.

Parâmetros eletrônicos e vibracionais

Paralelamente à análise estrutural, a predisposição reativa dos complexos de hidrogênio heterocíclicos C₂H₄O-C₂H₂ e C₂H₄S-C₂H₂ pode ser melhor avaliada criteriosamente através da transferência de carga δQ_H e energia corrigida da ligação de hidrogênio ΔE^c . Como mostrado anteriormente, a não-linearidade da ligação de hidrogênio é mais pronunciada no complexo C₂H₄S-C₂H₂ devido ao ângulo de $\sim 180^\circ$ entre os pares n do enxofre proporcionar uma maior interação secundária entre a ligação π do acetileno e os hidrogênios axiais dos grupos metil no anel de três membros. Esta interação pode ser observada pela transferência de carga, a qual indica que os hidrogênios H^a tiveram um aumento de $-0,0087$ e $-0,014$ u.a. em suas cargas pontuais, enquanto os hidrogênios H^b tiveram uma diminuição de $+0,0013$ e $+0,0008$ u.u. nos complexos de hidrogênio C₂H₄O-C₂H₂ e C₂H₄S-C₂H₂, respectivamente. Desta maneira podemos perceber que, realmente, o maior desvio na linearidade na ligação de hidrogênio no complexo C₂H₄S-C₂H₂ resulta em uma interação H^a... π mais intensa e, por conseguinte, uma maior transferência de carga δQ_H^a . Por outro lado, os correspondentes valores de transferência de carga $\delta Q_{(H...n)}$ de $-0,02$ e $-0,013$ u.a. para os complexos C₂H₄O-C₂H₂ e C₂H₄S-C₂H₂ também proporcionam uma conexão direta com a hipótese da existência da interação secundária, visto que a menor transferência de carga de $-0,013$ u.a. proporciona à interação secundária H^a... π desestabilizar em $2,27$ kJ mol⁻¹ a energia corrigida ΔE^c da ligação H... n no complexo C₂H₄S-C₂H₂ em relação ao sistema C₂H₄O-C₂H₂.

Além dos valores de transferência de carga e energia da ligação de hidrogênio, parâmetros harmônicos de infravermelho também reforçam a força da ligação de hidrogênio através dos novos modos vibracionais ou frequências de estiramento da ligação de hidrogênio. Na Tabela 2, o valor para $\nu_{(H...n)}^s$ de $148,3$ cm⁻¹ indica de fato que o complexo C₂H₄O-C₂H₂ é o sistema heterocíclico mais estável, embora seja bem estabelecido que a energia da ligação de hidrogênio provenha de uma relação direta com mudanças vibracionais nas espécies doadoras de prótons^{32,33}, no caso atual a ligação H—CCH. Assim, para os complexos C₂H₄O-C₂H₂ e C₂H₄S-C₂H₂ o deslocamento vibracional de $-86,8$ e $-49,0$ cm⁻¹ na ligação $\Delta\nu_{HC}^s$ é proporcional às correspondentes energias da ligação de hidrogênio de $6,42$ e $4,15$ kJ mol⁻¹. Este fenômeno de incremento na região do infravermelho é conhecido como efeito batocrômico³⁴ e caracteriza-se principalmente por um aumento na intensidade de absorção da ligação H—CCH, cujas razões são de $3,12$ e $1,97$ para os complexos de hidrogênio C₂H₄O-C₂H₂ e C₂H₄S-C₂H₂, respectivamente. Percebe-se, portanto, que a quantificação da energia da ligação de hidrogênio e a análise dos novos modos vibracionais harmônicos contribuem para se caracterizar teoricamente a idéia das não-linearidades da ligação de hidrogênio nos complexos C₂H₄O-C₂H₂ e C₂H₄S-C₂H₂. Note que, similarmente aos valores de ΔE^c discutidos anteriormente, tanto o novo modo vibracional de $148,3$ cm⁻¹ como o efeito batocrômico de $-86,8$ cm⁻¹ indicam, realmente, a maior força de interação H... n no complexo C₂H₄O-C₂H₂ e, assim, a interação secundária (θ) e as demais alterações estruturais (ϖ e φ) no acetileno complexado são brandamente afetadas em relação ao complexo C₂H₄S-C₂H₂.

Tabela 2. Parâmetros eletrônicos, energia não corrigida (ΔE) e corrigida (ΔE^c) da ligação de hidrogênio com as respectivas correções ZPE e BSSE; parâmetros vibracionais, frequência de estiramento (ν_{HC}^s) e intensidade de absorção (I_{HC}^s) da ligação H—CCH na molécula isolada quando comparada à formação do complexo de hidrogênio ($\Delta\nu_{\text{HC}}^s$ e $I_{\text{HC, H}\cdots\text{H}}^s/I_{\text{HC}}^s$) e os novos modos vibracionais $\nu_{\text{H}\cdots\text{H}}^s$ e $I_{\text{H}\cdots\text{H}}^s$ obtidos a partir do cálculo B3LYP/6-31G(*d,p*)

Parâmetros	Moléculas		
	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄ O-C ₂ H ₂	C ₂ H ₄ S-C ₂ H ₂
ΔE^*	—	17,53	10,76
ZPE*	—	4,34	3,20
BSSE*	—	6,77	3,41
ΔE^c *	—	6,42	4,15
$\delta Q_{(\text{H}\cdots\text{H})}^*$	—	-0,02	-0,13
$\delta Q_{\text{H}}^{\alpha,*}$	—	-0,0087	-0,014
$\delta Q_{\text{H}}^{\beta,*}$	—	+0,0013	+0,0008
ν_{HC}^s **	3436,3	—	—
I_{HC}^s **	85,4	—	—
$\Delta\nu_{\text{HC}}^s$ **	—	-86,8	-49,0
$I_{\text{HC, H}\cdots\text{H}}^s/I_{\text{HC}}^s$ **	—	3,12	1,97
$\nu_{\text{H}\cdots\text{H}}^s$ **	—	148,3	96,0
$I_{\text{H}\cdots\text{H}}^s$ **	—	3,9	5,16

*Valores de ΔE , ZPE, BSSE e ΔE^c em kJ mol⁻¹; *valores de δQ em unidades atômicas (u.a.); **valores de ν e I em cm⁻¹ e km mol⁻¹, respectivamente.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi mostrada a importância do cálculo teórico para o estudo da geometria molecular de complexos de hidrogênio heterocíclicos C₂H₄O-C₂H₂ e C₂H₄S-C₂H₂. Apesar da técnica FTMS ter detectado um desvio na geometria da ligação de hidrogênio, devido à interação entre a ligação π do acetileno e os hidrogênios axiais dos grupos metil nos anéis de três membros, os cálculos B3LYP/6-31G(*d,p*) além de reproduzirem satisfatoriamente os dados experimentais, indicaram uma disfunção não apenas na ligação de hidrogênio, mas também uma quebra na simetria da molécula de acetileno na formação do complexo de hidrogênio. Este último aspecto estrutural não tinha sido observado experimentalmente e pode ser justificado teoricamente por meio de parâmetros eletrônicos, como a transferência de carga e a energia da ligação de hidrogênio, ou através da análise das frequências de estiramento na região do infravermelho.

AGRADECIMENTOS

Às agências CNPq e CAPES pelo suporte financeiro para concretizar este trabalho.

REFERÊNCIAS

- Cremer, D.; Kraka, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3800.
- Lego, A. C.; Wallwork, A. L.; Warner, H. E.; *J. Chem. Phys., Faraday Trans.* **1991**, *87*, 3327.
- Lego, A. C.; Rego, C. A.; Wallwork, A. L.; *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 3050.
- Evans, C. M.; Lego, A. C.; *Chem. Phys.* **1995**, *198*, 119.
- Alkorta, I.; Rozas, I.; Elguero, J.; *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 163.
- Clarke, R. N.; Rosenberg, C. B.; *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **1982**, *15*, 9.
- Levine, I. N.; *Molecular Spectroscopy*, John Wiley & Sons: New York, 1975.
- Balle, I. J.; Flygare, W. H.; *Rev. Sci. Instr.* **1981**, *52*, 33.
- <http://www.ex.ac.uk/chemweb/research/staff/acl.html>, acessada em Fevereiro 2006.
- <http://www.uva.es/gem/jl.htm>, acessada em Dezembro 2005.
- Oliverira, 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.
- Oliverira, B. G.; Duarte, E. M.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; Carvalho, A. B.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2005**, *61*, 491.
- www.ethyleneoxide.com, acessada em Abril 2005.
- Cosléou, J.; Lister, D. G.; Legon, A. C.; *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *231*, 151.
- Legon, A. C.; *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *247*, 24.
- 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.
- Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; *J. Chemometrics*, submetido.
- van Duijneveldt, F. B.; Murrell, J. N.; *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 1759.
- McQuarrie, D. A.; *Statistical Thermodynamics*, Harper and Row: New York, 1973.
- Boys, S. B.; Bernardi, F.; *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- Wiberg, K. B.; Rablen, P. R.; *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1504.
- Breneman, C. M.; Wiberg, K. B.; *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 361.
- Creswell, R. A.; Schwendeman, R. H.; *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *27*, 521.
- Hirose, C.; *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1974**, *47*, 976.
- Cunningham Jr., G. L.; Boyd, A. W.; Myers, R. J.; Gwinn, W. D.; *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 676.
- Anttila, R.; Hietanen, J.; Kauppinen, J.; *Mol. Phys.* **1979**, *37*, 925.
- Gillespie, R. J.; *Molecular Geometry*, Van Nostrand-Reinhold: London, 1978.
- da Silva, J. B. P.; Neto, B. B.; Ramos, M. N.; *Quim. Nova* **1997**, *20*, 546.
- Fileti, E. E.; Chaudhuri, P.; Canuto, S.; *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *400*, 494.
- Ogden, J. S.; *Introduction to Molecular Symmetry*, Oxford University Press: Oxford, 2001.
- Araújo, R. C. M. U.; da Silva, J. B. P.; Ramos, M. N.; *Spectrochim. Acta, Part A* **1995**, *51*, 821.
- Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1996**, *366*, 233.
- Hobza, P.; Havlas, Z.; *Chem Rev.* **2000**, *100*, 4253.