

## LIGAÇÕES QUÍMICAS EM SISTEMAS MOLECULARES: O RECOBRIMENTO EM ORGANOMETÁLICOS E ADUTOS DE LEWIS

Carlos Vital dos Santos Jr. (1); Ewerton Matias de Lima (1); Renaldo T. de Moura Jr. (2)

(1) Curso de Graduação em Química, Campus II – Areia, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal da Paraíba. E-mail: carlos1995quimica@gmail.com; ewerton.m.lima@hotmail.com.

(2) Departamento de Química e Física – Campus II – Areia, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal da Paraíba. E-mail: renaldo.mourajr@cca.ufpb.br.

**Resumo:** Este trabalho reporta a aplicação do modelo de recobrimento da ligação química, desenvolvido em nosso grupo, em sistemas moleculares com variações sistemáticas da situação eletrônica das ligações químicas. Os sistemas estudados são os compostos organometálicos isoeletrônicos do tipo  $[M(CO)_6]^n$  com  $M = Sc...Zn$  e  $n$  ajustado para manter o número de elétrons constante na série. O outro sistema estudado são os pares ácido-base de Lewis do tipo  $X_3B-:B(\text{base})$ , variando o halogênio  $X=F, Cl, Br$  e a base  $B=NR_3, OR_2$ . Os cálculos usaram a Teoria do Funcional da Densidade, utilizando-se os funcionais B3LYP e wB97X-D e o conjunto de funções de base consistentes com a correlação (aug-cc-pVnZ,  $n=D, T, Q$ ) incrementadas com funções difusas. O modelo de recobrimento da ligação química foi utilizado a partir de orbitais localizados pelo método de Pipek-Mezey. Os resultados indicam que o modelo de recobrimento é sensível ao efeito de retrodoação nos compostos organometálicos. Nos pares ácido-base, a polarizabilidade de recobrimento segue a tendência da capacidade doadora de elétrons dos grupos substituintes, indicando que ligações mais covalentes ocorrem em sistemas com substituintes mais doadores de carga. Os resultados indicam, de forma geral, que o modelo de recobrimento é sensível às situações eletrônicas das diferentes ligações químicas estudadas.

**Palavras-chave:** Ligação química, recobrimento, polarizabilidade, organometálicos, ácido-base de Lewis.

### 1. Introdução

Os métodos de análise da ligação química buscam determinar e caracterizar o tipo de interações que ocorrem entre átomos em moléculas, e assim entender os tipos de forças e fenômenos que ocorrem no compartilhamento eletrônico em átomos. Tal área é de grande importância em química teórica e computacional, pois sua compreensão permite interpretar eventos atômicos e entender mecanismos e seletividades de reações em diferentes sistemas, sem a necessidade de reprodução em laboratórios experimentais. Cabe ressaltar que as análises de ligações químicas em sistemas moleculares proporcionam o discernimento de fenômenos que não são acessíveis pelas técnicas experimentais atuais.

Dentre os diversos métodos existentes de análise de ligações químicas, destacam-se os métodos de análise da topologia da densidade eletrônica baseada na teoria de átomos em moléculas (BALDER, 1991), análises de densidades geradas a partir de funções de localização (*Electron Localization Function*) (BECKE, 1990), análises de energias e estruturas de ressonância entre determinantes

covalentes e iônicos derivados da teoria de ligação de valência, tais como *Breathing Orbital Valence Bond* (BOVB) e *Generalized Valence Bond* (GVB) (GALLUP, 2002) e as análises de decomposição de energia (*Energy Decomposition Analysis – EDA*) (MOROKUMA, 1971), que avaliam a energia de interação instantânea entre dois fragmentos de um sistema molecular. Os diferentes métodos fornecem informações distintas sobre as ligações químicas nos mais variados sistemas, fornecendo algumas vezes resultados não coerentes entre si. Apesar disso, uma análise da situação eletrônica em sistemas químicos pode contar com a utilização de diferentes metodologias, visando uma avaliação mais completa.

Na tentativa de obter uma melhor compreensão do conceito de covalência no caso especial de compostos com íons lantanídeos, foi introduzido recentemente o conceito de polarizabilidade da região de recobrimento (OP), que permitiu a obtenção de uma expressão analítica que quantifica essa polarizabilidade, aqui chamada de  $\alpha_{OP}$  (MALTA, *et al.*, 2002), e o conceito de valência iônica específica (VIE) (MALTA, *et al.*, 2005). Várias consequências destes conceitos têm sido exploradas e testadas em diferentes sistemas, indo de moléculas diatômicas simples a sistemas no estado sólido (MOURA JR *et al.*, 2015) e compostos de coordenação com íons lantanídeos (MOURA JR *et al.*, 2016).

Mais recentemente, foi desenvolvida em nosso grupo uma metodologia para o cálculo das propriedades de recobrimento (OP, VIE e outras) que faz uso de orbitais moleculares localizados (LMO). Isso porque a deslocalização inerente dos orbitais moleculares canônicos (da forma que são obtidos ao se fazer um cálculo Hartree-Fock ou usando a Teoria do Funcional da Densidade) torna impossível a associação de densidades eletrônicas às ligações específicas de interesse em sistemas moleculares.

Este trabalho tem foco na aplicação de uma metodologia própria com o intuito de testar a aplicabilidade do modelo desenvolvido, tem-se interesse inicial em estudar sistemas em que hajam variações sistemáticas da situação eletrônica das ligações químicas. Um dos sistemas em que há variação da situação das ligações química são os compostos organometálicos do tipo  $[M(CO)_6]^n$ . Em especial, quando o metal de transição do bloco d (M) é variado ao longo do período 4 (M = Sc ... Zn) da tabela periódica, é possível manter o número de elétrons constante. Conseqüentemente, as variações de propriedades das interações entre os ligantes CO e o metal serão dependentes do número de prótons deste (SHRIVER, ATKINS, 2001).

Os compostos organometálicos apresentam efeitos de interações eletrônicas entre os ligantes e íon central que conferem propriedades de

interesse, dentre elas a atividade catalítica. Tal atividade, por exemplo, no caso do ligante CO, é devida ao fato de que a coordenação do CO com o íon central resulta em o que se chama de doação  $\sigma$  e retrodoação  $\pi$ . Este último efeito consiste na população de elétrons em orbitais moleculares com composição majoritária dos orbitais atômicos antiligantes do CO. A consequência da ocupação de orbitais antiligantes é o enfraquecimento das ligações CO no composto organometálico, que pode ser acompanhado, por exemplo, através de espectroscopia no infravermelho (SHRIVER, ATKINS, 2001). Avaliar a situação dessas ligações pode revelar efeitos interessantes acerca da natureza das ligações Metal-Ligante.

Outro tipo de sistema molecular de interesse é composto pelos chamados adutos de Lewis. Estudos experimentais apontam que a força da acidez de Lewis em tri-haletos de boro, com respeito a uma base de Lewis forte aumenta na ordem  $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$ . Porém, essa ordem de acidez dos compostos  $\text{BX}_3$ , com relação à variação do halogênio X é oposta à tendência esperada levando em consideração a diminuição da eletronegatividade na ordem  $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$  (SHRIVER, ATKINS, 2001; BESSAC, 2003). Além disso, cálculos de cargas atômicas parciais para moléculas  $\text{BX}_3$ , usando diferentes métodos de partição, fornecem valores de cargas mais positivos para o átomo de boro quando X se torna mais eletronegativo. Assim, aponta-se que a deficiência eletrônica no átomo de boro não explica a força relativa da interação doador–aceitador. Uma explicação comumente encontrada (SHRIVER, ATKINS, 2001) é que os halogênios X na molécula  $\text{BX}_3$  podem formar interações  $\pi$  com os orbitais 2p vazios do boro e essas ligações  $\pi$  teriam que ser quebradas para a formação do aduto ácido-base. Dessa forma, o átomo de flúor forma interações  $\pi$  mais fortes, fazendo com que a força ácida do  $\text{BF}_3$  seja diminuída. Recentemente, estudos usando o modelo *Ligand Close Packing* (LCP) (BESSAC, 2003) apontam que a ligação mais fraca no  $\text{F}_3\text{B-NH}_3$  em comparação com o  $\text{Cl}_3\text{B-NH}_3$  é devida à maior energia de distorção da molécula de  $\text{BF}_3$  necessária para uni-la à amônia em comparação com a  $\text{BCl}_3$ .

Outro aduto comumente utilizado em síntese é o trifluoreto de boro–dietil éter  $\text{BF}_3\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Uma das consequências dessa reação é que o  $\text{BF}_3$ , que tem ponto de ebulição -100°C, e o dietil éter, que tem ponto de ebulição 35°C, reagem para formar um aduto com ponto de ebulição próximo de 125°C. Dessa forma, a aplicação do modelo de recobrimento em sistemas pares de ácido-base de Lewis pode revelar efeitos e explicar tendências importantes na descrição do tipo de interação ácido–base e do caráter da covalência nas ligações químicas nos sistemas moleculares, a saber: B–X, B–N, B–O. N–R e O–R.

Este trabalho objetiva reportar a aplicação dos modelos desenvolvidos (MALTA, *et al.*, 2002; MALTA, *et al.*, 2005; MOURA JR *et al.*, 2015) para obtenção de propriedades de recobrimento de ligações químicas nos sistemas moleculares de compostos organometálicos e pares ácido-base de Lewis. Basicamente, o modelo de análise de ligações químicas desenvolvido pode ser aplicado em qualquer sistema molecular. Apesar disso, sistemas específicos de interesse serão abordados, objetivando o teste da aplicabilidade dos modelos desenvolvidos e buscando evidenciar a sensibilidade do modelo mediante as diferentes situações eletrônicas de ligações químicas em diferentes sistemas.

## 2. Metodologia

A densidade eletrônica de recobrimento pode ser obtida através de uma partição da densidade eletrônica de Orbitais Moleculares Localizados (LMO) associados à ligação química usando a aproximação da combinação linear de orbitais atômicos. Para isso, a densidade eletrônica de um LMO é escrita como uma soma sobre os orbitais atômicos (descritos por funções de base) na forma da Eq. 1 em função dos coeficientes de expansão e das funções gaussianas (primitivas ou contraídas).

$$\rho = |\Psi(r)|^2 = \left| \sum_i^m c_i \varphi_i \right|^2 \quad 1$$

É possível então separar a densidade eletrônica de um LMO (associado à uma ligação química A–B) em contribuições de A, B e do restante dos átomos na forma da Eq. 2.

$$\rho = \left| \underbrace{\sum_{i \in A} c_i \varphi_i}_A + \underbrace{\sum_{j \in B} c_j \varphi_j}_B + \underbrace{\sum_{k \notin A, B} c_k \varphi_k}_K \right|^2 \quad 2$$

Considerando que as funções de base são reais e expandindo a Eq. 2, a densidade parcial de cada LMO é reescrita na forma da Eq. 3.

$$\begin{aligned} \rho &= (A + B + K)^2 \\ \rho &= A^2 + B^2 + K^2 + \underbrace{AB + BA}_{OP} + 2AK + 2BK \end{aligned} \quad 3$$

Usando a Eq. 3 é possível, para uma ligação química A–B em um sistema molecular, calcular a densidade eletrônica de recobrimento na forma:

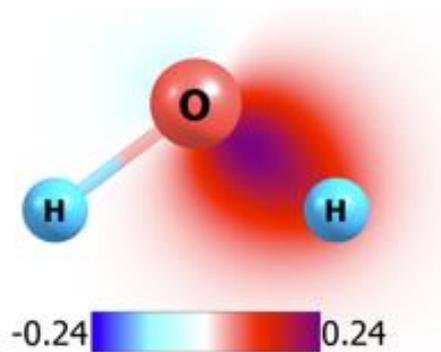
$$\rho_{OP}(r) = \sum_{i \in A} c_i \varphi_i \sum_{j \in B} c_j \varphi_j + \sum_{i \in B} c_i \varphi_i \sum_{j \in A} c_j \varphi_j \quad 4$$

$$\rho_{OP}(r) = 2 \sum_{\substack{i \in A \\ i \in B}}^m \sum_{\substack{j \in B \\ j \in A}}^n c_i c_j \varphi_i \varphi_j \quad 5$$

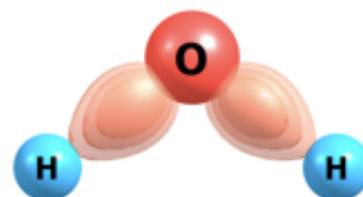
É possível, usando a Eq. 5, gerar mapas de densidade associados a cada ligação química em um sistema molecular. O interesse e motivação para criar esses mapas é que esses permitem a obtenção direta de propriedades relacionadas ao recobrimento, tais como carga confinada, propriedades de operadores de dois elétrons, etc., além da observação direta da densidade de recobrimento. A Figura 1 exemplifica a densidade de recobrimento para as ligações O–H na molécula de água.

**Figura 1.** Densidade eletrônica de recobrimento para as ligações O–H em molécula de água. a) Mapeada por cores entre os valores de contorno de  $\pm 0,24 e/a_0^3$ . b) Superfícies com contorno de  $0,16 e/a_0^3$ ,  $0,18 e/a_0^3$  e  $0,2 e/a_0^3$ .

a)



b)



### 2.1. População bruta de recobrimento

É possível realizar uma análise populacional (similar à Análise de Mulliken) em que as populações de caroço e recobrimento são decompostas de forma separada e a população de recobrimento é avaliada sem ser dividida entre os átomos (como é feito na Análise de Mulliken). Integrando a Eq. 3 e reescrevendo na forma da Eq. 5, é possível escrever as populações brutas de caroço (orbital) e recobrimento

para cada LMO na forma da Eq. 6, em que o segundo termo é a contribuição de recobrimento.

$$p(r) = 2 \left( \sum_{i \in A} \sum_{j \in A}^n c_i c_j S_{ij} + 2 \sum_{\substack{i \in A \\ i \in B}}^m \sum_{\substack{j \in B \\ j \in A}}^n c_i c_j S_{ij} + \sum_{i \in B} \sum_{j \in B}^n c_i c_j S_{ij} \right) \quad 6$$

## 2.2. Integral de Coulomb inter- e intra-recobrimento

A repulsão de Coulomb entre duas densidades de recobrimento pode ser calculada pelas integrais de Coulomb descritas nas Eq. 7, 8 e 9.

$$J = \int |\Psi(r_1)|^2 r_{12}^{-1} |\Psi(r_2)|^2 dr_1 dr_2 \quad 7$$

$$J_{OP} = \int \rho_{OP} \frac{1}{r_{12}} \rho_{OP} dr_1 dr_2 \quad 8$$

$$J_{OP}^{intra} = \sum_{x_i} \sum_{y_i} \sum_{z_i}^{M1} \sum_{x_j} \sum_{y_j} \sum_{z_j}^{M2} \rho_{OP}(x_i, y_i, z_i) \frac{1}{r_{12}} \rho_{OP}(x_j, y_j, z_j) \Delta v_1 \Delta v_2 \quad 9$$

Na Eq. 8, a densidade de recobrimento é mapeada (usando a Eq. 5) para uma ligação química de interesse, sendo cada densidade uma malha de pontos no espaço (três dimensões). Dessa forma, a Eq. 8 se torna uma somatória em seis dimensões descrita na Eq. 9. A repulsão intra-recobrimento na Eq. 9 é a repulsão de Coulomb entre a densidade populacional de recobrimento e ela mesma, representando o grau de compactação do recobrimento entre os átomo A–B. Integrais de repulsão entre densidades associadas a diferentes contribuições de recobrimento (inter-recobrimento) podem ser calculadas, podendo fornecer informações sobre a interação entre ligações químicas que podem ter relação com o modelo de repulsão de pares de elétrons de valência. Além disso, é possível calcular repulsões inter-recobrimento entre as contribuições de recobrimento associadas a porções sigma e pi em ligações duplas e triplas e calcular repulsões entre recobrimento e caroços ou pares isolados. Tais repulsões podem estar relacionadas com características da estabilidade da densidade eletrônica compartilhada em diferentes tipos de ligações ou com os efeitos de enfraquecimento da ligação por repulsões de pares isolados.

### 2.3. Polarizabilidade de recobrimento

O cálculo da polarizabilidade usando o método de campos finitos requer quatro conjuntos de LMO: um sem perturbação externa e três perturbados por campos elétricos uniformes. Para uma molécula com camada fechada, o momento de dipolo induzido para cada LMO é descrito através da combinação linear de orbitais atômicos nas diferentes situações de campo elétrico externo. A decomposição de tal dipolo induzido em contribuições atômicas e de recobrimento pode ser feita com objetivo de separar essas contribuições para a polarizabilidade molecular. Em um sistema molecular (ex. AB<sub>3</sub>), analisando o LMO de uma das ligações A–B, a somatória que contabiliza a polarizabilidade molecular pode ser separada em quatro contribuições: i e j pertencentes a A; i e j pertencentes a B; i e j pertencentes aos outros átomos; i pertencente a A e j pertencente a B ou i pertencente a B e j pertencente a A. Esta última é a contribuição de recobrimento da ligação química. Assim, se essa separação for feita para o dipolo induzido, na aproximação de campos finitos, é possível calcular a polarizabilidade de recobrimento usando a Eq. 10

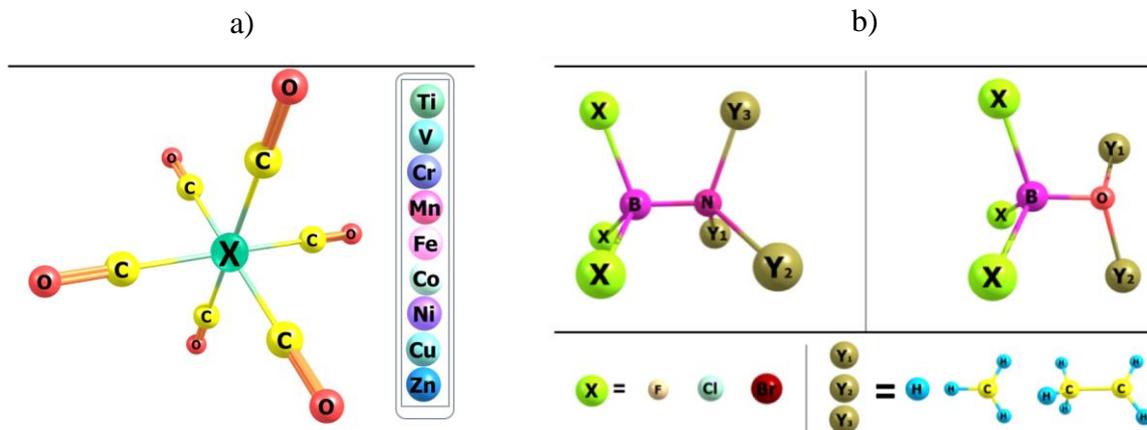
$$\alpha_{OP} = -\frac{2}{F_x} \left( \sum_{\substack{i \in A \\ i \in B}}^m \sum_{\substack{j \in B \\ j \in A}}^n c_i^i c_j^j \langle \varphi_i | \hat{r} | \varphi_j \rangle - \sum_{\substack{i \in A \\ i \in B}}^m \sum_{\substack{j \in B \\ j \in A}}^n c_i^o c_j^o \langle \varphi_i | \hat{r} | \varphi_j \rangle \right) \quad 10$$

em função dos coeficientes de expansão para os LMO não perturbado e perturbado. Esses coeficientes podem ser facilmente obtidos de um procedimento auto-consistente seguido de uma transformação unitária de localização (GORDON, 2001).

### 2.4. Procedimento Computacional

Foram estudados dois grupos de sistemas moleculares. O primeiro foi composto por compostos organometálicos do tipo [M(CO)<sub>6</sub>]<sup>n</sup>, em que M = Ti ... Zn é um metal de transição do bloco e n é a carga do composto selecionada para manter todos os sistemas com o mesmo número de elétrons. O segundo grupo de moléculas foi composto por pares de ácido-base de Lewis do tipo X<sub>3</sub>B–:B(base), variando o halogênio X=F, Cl, Br e a base B=NR<sub>3</sub>, OR<sub>2</sub>. Os dois grupos de sistemas estão ilustrados na Figura 2.

**Figura 2.** Esquema ilustrativo dos organometálicos e pares ácido-base de Lewis estudados nesse trabalho.



O estudo teórico nos sistemas de interesses expostos acima é feito através da utilização de programas de computador. Os programas a serem utilizados são o GAMESS e o BOPP. O programa de computador GAMESS é um programa de estrutura eletrônica mundialmente conhecido e que disponibiliza uma vasta gama de metodologias de cálculos em química quântica. Já o programa BOPP foi desenvolvido em nosso grupo especificamente para possibilitar o cálculo das propriedades de recobrimento aqui descritas. Os cálculos usaram a Teoria do Funcional da Densidade, utilizando-se os funcionais B3LYP e wB97X-D. O conjunto de funções de base usado são as consistentes com a correlação (aug-cc-pVnZ, n=D, T, Q) incrementadas com funções difusas. Esses métodos foram utilizados para a otimização da geometria de todos os sistemas estudados. Os métodos de localização de orbitais utilizado foi o Pipek-Mezey (PIPEK, MEZEY, 1989).

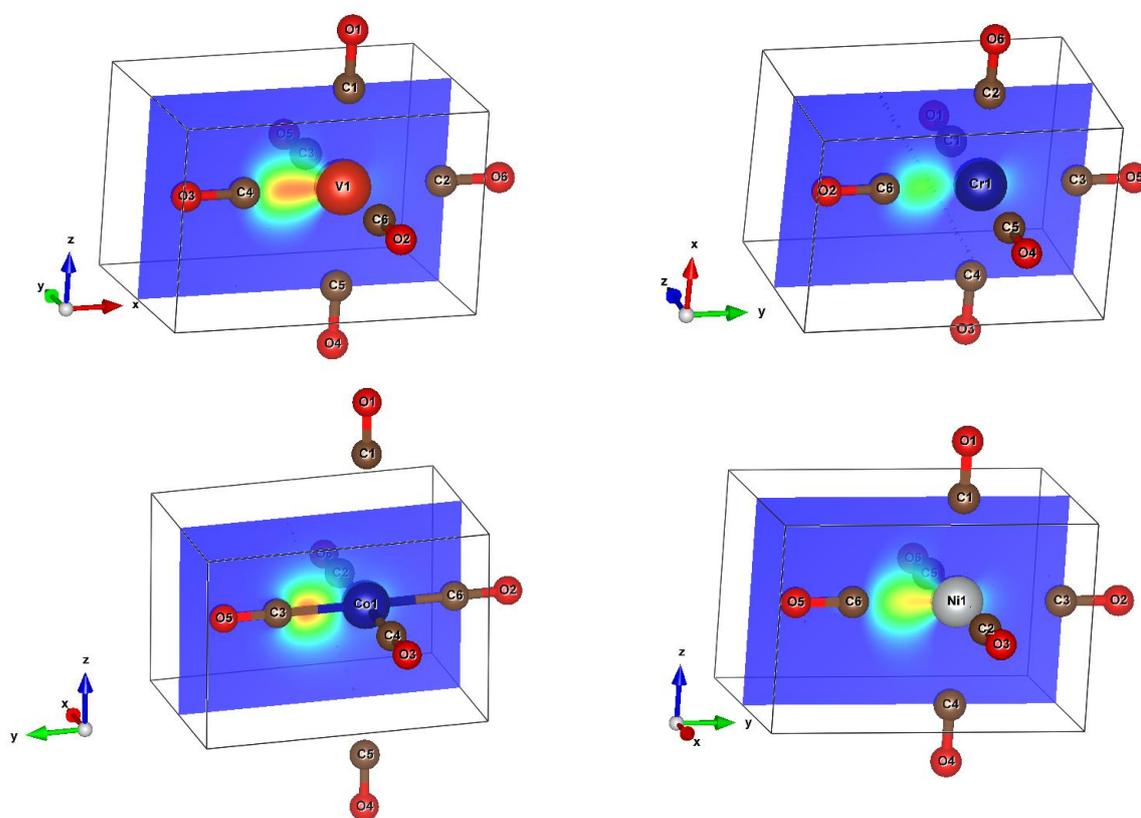
### 3. Resultados e Discussão

A frequência de estiramento do CO em organometálicos aumenta em função do tipo do metal ( $\nu_{\text{CO}}(\text{M})$ , onde  $\nu_{\text{CO}}(\text{Ti}) = 1748 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{CO}}(\text{V}) = 1859 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{CO}}(\text{Cr}) = 2000 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{CO}}(\text{Mn}) = 2100 \text{ cm}^{-1}$ ). Os valores das polarizabilidades de recobrimento obtidas para as ligações CO diminuem quando o número atômico do metal aumenta:  $\alpha_{\text{OP}}(\text{Ti}) > \alpha_{\text{OP}}(\text{V}) > \alpha_{\text{OP}}(\text{Cr}) > \alpha_{\text{OP}}(\text{Mn})$ . Esse efeito pode ser interpretado como uma consequência do efeito de retrodoação  $\pi$ . A Figura 3 mostra a densidade de recobrimento para as diferentes ligações M–CO.

É possível observar, na Figura 3, que o número atômico do metal nos sistemas isoeletrônicos influencia a densidade eletrônica de

recobrimento. Salienta-se que o número de elétrons é o mesmo para os diferentes compostos organometálicos estudados. Assim, a forma e propriedades da densidade de recobrimento variam como consequência das interações entre os elétrons a carga nuclear. Destaca-se ainda que os resultados obtidos também são dependentes da forma com que o funcional (nesse caso o B3LYP) descreve estas interações. Neste sentido, os resultados indicam que a inclusão de correção de dispersão e a utilização de um funcional de troca-correlação mais adequado na descrição de metais de transição é fundamental para a obtenção das propriedades de recobrimento em compostos organometálicos.

**Figura 3.** Densidades de recobrimento para ligações M–L nos compostos organometálicos.



Os resultados obtidos para os compostos organometálicos indicam que o modelo de recobrimento da ligação química pode ser utilizado em estudos de propriedades moleculares de compostos organometálicos, sendo sensível às variações sistemáticas nessa classe de compostos.

A Tabela 1 condensa os resultados obtidos com o método B3LYP/aug-cc-pVQZ para os pares ácido-base de Lewis estudados. Observa-se que o valor de  $\alpha_{OP}$  para as ligações B – N aumenta com o aumento da capacidade doadora de elétrons dos grupos substituintes. Valores mais altos de  $\alpha_{OP}$  indicam que a densidade compartilhada entre os átomos que formam a ligação química tem natureza mais macia, sendo mais

susceptível à ação do campo elétrico aplicado. No modelo de recobrimento, polarizabilidades mais altas refletem ligações químicas com natureza mais covalente. Dessa forma, a inclusão gradativa de substituintes aquil mais doadores de carga tem como consequência que o heteroátomo (N ou O) pode concentrar mais densidade eletrônica, se tornando uma base de Lewis mais eficiente.

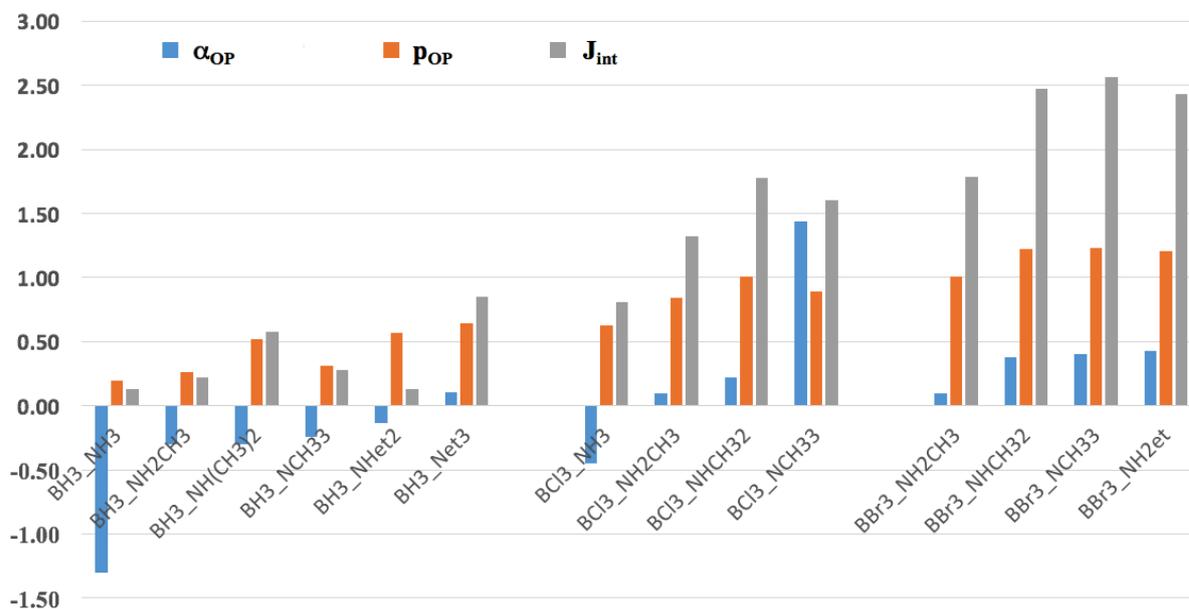
**Tabela 1.** Resultados obtidos para as ligações B–N nos pares ácido-base de Lewis com o método B3LYP/aug-cc-pVQZ. Distância de ligação R (em Å), polarizabilidade de recobrimento  $\alpha_{OP}$  (em Å<sup>3</sup>), carga de recobrimento  $p_{OP}$  (em  $e$ ) e energia de repulsão intra-recobrimento  $J_{INT}$  (em eV).

| Molécula   | Lig. | R      | $\alpha_{OP}$ | $p_{OP}$ | $J_{INT}$ |
|--|------|--------|---------------|----------|-----------|
| BH <sub>3</sub> ... NH <sub>3</sub>                    | B-N  | 1.6596 | -1.30         | 0.20     | 1.33      |
| BH <sub>3</sub> ... NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>    | B-N  | 1.6449 | -0.30         | 0.26     | 2.24      |
| BH <sub>3</sub> ... NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | B-N  | 1.6440 | -0.30         | 0.52     | 5.75      |
| BH <sub>3</sub> ... N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>   | B-N  | 1.6936 | -0.25         | 0.31     | 2.81      |
| BH <sub>3</sub> ... NH(Et) <sub>2</sub>                | B-N  | 1.6463 | -0.14         | 0.57     | 1.29      |
| BH <sub>3</sub> ... N(Et) <sub>3</sub>                 | B-N  | 1.6607 | 0.11          | 0.64     | 8.49      |
|  |      |        |               |          |           |
| BCl <sub>3</sub> ... NH <sub>3</sub>                   | B-N  | 1.6259 | -0.45         | 0.63     | 8.06      |
| BCl <sub>3</sub> ... NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | B-N  | 1.6266 | 0.10          | 0.84     | 13.24     |
| BCl <sub>3</sub> ... NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | B-N  | 1.6411 | 0.22          | 1.01     | 17.76     |
| BCl <sub>3</sub> ... N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | B-N  | 1.6674 | 1.44          | 0.89     | 16.04     |
|  |      |        |               |          |           |
| BBr <sub>3</sub> ... NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | B-N  | 1.6155 | 0.09          | 1.01     | 17.88     |
| BBr <sub>3</sub> ... NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | B-N  | 1.6299 | 0.38          | 1.23     | 24.78     |
| BBr <sub>3</sub> ... N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | B-N  | 1.6597 | 0.40          | 1.23     | 25.61     |
| BBr <sub>3</sub> ... NH <sub>2</sub> Et                | B-N  | 1.6105 | 0.43          | 1.21     | 24.31     |

Os resultados da Tabela 1 está esquematizado na Figura 4, em que as variações sistemáticas das propriedades de recobrimento podem ser observadas.

É importante salientar que os resultados aqui expostos são consequência do nível teoria utilizado, a saber, B3LYP/aug-cc-pVQZ. O conjunto de funções de base descreve bem os dois tipos de sistema aqui estudados. Porém, o funcional necessita descrever bem os sistemas com metais de transição e com halogênios. A presença de elétrons d e de muitos pares de elétrons isolados requer funcionais da DFT que forneçam uma boa descrição da densidade eletrônica e que contenham correção de dispersão.

**Figura 4.** Resultados obtidos para os pares ácido-base de Lewis.



#### 4. Conclusões

Os resultados obtidos são dependentes da forma com que o funcional (B3LYP) descreve a densidade eletrônica dos sistemas. Os valores das polarizabilidades de recobrimento obtidas para as ligações CO nos organometálicos diminuem quando o número atômico do metal aumenta:  $\alpha_{OP}(Ti) > \alpha_{OP}(V) > \alpha_{OP}(Cr) > \alpha_{OP}(Mn)$ , sendo uma consequência do efeito de retrodoação  $\pi$ . O modelo de recobrimento da ligação química pode ser utilizado em estudos de propriedades moleculares de compostos organometálicos

O valor de  $\alpha_{OP}$  para as ligações B – N aumenta com o aumento da capacidade doadora de elétrons dos grupos substituintes, em que a inclusão gradativa de substituintes aquil mais doadores de carga tem como consequência que o heteroátomo (N ou O) pode concentrar mais densidade eletrônica, se tornando uma base de Lewis mais eficiente. A presença de elétrons d e de muitos pares de elétrons isolados requer funcionais da DFT que forneçam uma boa descrição da densidade eletrônica e que contenham correção de dispersão.

#### Referências

BADER, R. *A quantum theory of molecular structure and its applications*. Chemical Reviews, v. 91, p 893–928, 1991.

BECKE, A.D.; EDGECOMBE, K.E. *A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems*, Chemical Physics, v. 92, p. 5397- 5403, 1990.

BESSAC, F.; FRENKING, G. *Why Is BCl<sub>3</sub> a Stronger Lewis Acid with Respect to Strong Bases than BF<sub>3</sub>?*, Inorganic Chemistry, v. 42, p. 7990-7994, 2003.

GALLUP, G. A. *Valence Bond Methods: Theory and Applications*, Cambridge University Press, 2002.

GORDON, M. S.; FREITAG, M. A., BANDYOPADHYAY P., JENSEN, J. H.; KAIRYS, V.; STEVENS, W. J.; J. *The Effective Fragment Potential Method: A QM-Based MM Approach to Modeling Environmental Effects in Chemistry*, The Journal of Physical Chemistry A, v. 105, p. 293, 2001.

MOROKUMA, K. J. *Molecular Orbital Studies of Hydrogen Bonds. III. C=O...H-O Hydrogen Bond in H<sub>2</sub>CO...H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>CO...2H<sub>2</sub>O*, Chemical Physics, v. 55, p. 1236-1244, 1971.

MALTA, O.L.; BATISTA, H.J.; CARLOS, L.D. *Overlap polarizability of a chemical bond: a scale of covalency and application to lanthanide compounds*, Chemical Physics, v. 282, p. 21-30, 2002.

MALTA, O.L.; CARLOS, L. D.; ALBUQUERQUE, R. Q. *A covalent fraction model for lanthanide compounds* v. 415, p. 238-242, 2005.

MOURA Jr., R. T., et al. *Features of chemical bonds based on the overlap polarizabilities: diatomic and solid-state systems with the frozen-density embedding approach*, Chemical Physics, v. 17, p. 7731-7742, 2015.

MOURA JR, R. T.; NETO, A. N. C.; LONGO, R. L.; MALTA, O. L. *On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f-4f transitions in Eu<sup>3+</sup> complexes based on the chemical bond overlap polarizability*, Journal of Luminescence. v. 170, p. 420-430, 2016.

PIPEK, J., MEZEY, P. G. J. *A fast intrinsic localization procedure applicable for ab initio and semiempirical linear combination of atomic orbital wave functions* Chem. Phys. vol 90, p. 4916-4926. Jan. 1989.

SHRIVER, D. W.; ATKINS, P. W. *Inorganic Chemistry*, 3ed. Oxford University Press, 2001.