



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E FÍSICA**

**EWERTON MATIAS DE LIMA**

**ESTUDO COMPUTACIONAL DOS ADUTOS ÁCIDO-BASE DE LEWIS**

**AREIA, PB  
2018**

**EWERTON MATIAS DE LIMA**

**ESTUDO COMPUTACIONAL DOS ADUTOS ÁCIDO-BASE DE LEWIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador (a): **Profº Renaldo Tenório de Moura Júnior**

**AREIA, PB**

Catálogo na publicação  
Seção de Catalogação e Classificação

L732e Lima, Ewerton Matias de.  
ESTUDO COMPUTACIONAL DOS ADUTOS ÁCIDO-BASE DE LEWIS /  
Ewerton Matias de Lima. - Areia, 2018.  
45 f. : il.

Monografia (Graduação) - UFPB/CCA.

1. recobrimento, métodos computacionais. I. Título

UFPB/CCA-AREIA

EWERTON MATIAS DE LIMA  
**ESTUDOS COMPUTACIONAIS DOS ADUTOS ÁCIDO-BASE DE LEWIS**

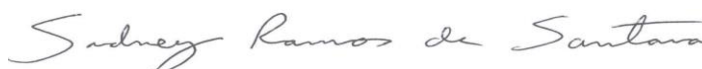
Trabalho de Conclusão de Curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Aprovado em: 09/07/2018.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Renaldo Tenório Moura Júnior (orientador)  
Departamento de Química e Física  
Centro de Ciências Agrárias - Campus II  
Universidade Federal da Paraíba



Prof. Sidney Ramos de Santana (membro)  
Departamento de Química e Física  
Centro de Ciências Agrárias - Campus II  
Universidade Federal da Paraíba



Prof<sup>a</sup>. Roberta Pereira Dias (membro)  
Núcleo Interdisciplinar de Ciências Exatas e Inovação Tecnológica  
Campus Acadêmico do Agreste  
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Julio Cosme Santos da Silva (membro)  
Instituto de Química e Biotecnologia - IQB.  
Universidade Federal de Alagoas

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Rodax Dias de Lima e Maria José Matias de Lima, pelo total apoio durante todos momentos da minha vida. Agradeço aos meus irmãos Vinicius Matias de Lima e Emerson Matias de Lima, por me ajudarem na medida do possível e por aquele carinho e conversa de irmão.

Agradeço a minha namorada Vitória Moniza, por total compreensão durante o percurso e por me ajudar nos momentos difíceis.

Ao meu orientador, Renaldo Tenório de Moura Júnior, por me dar apoio na minha decisão sobre seguir na área como químico teórico, como também por me acolher no GPQTC.

Quero agradecer aos demais professores do Departamento de Química e Física (DQF), por me passarem o conhecimento necessário, para que eu possa seguir o caminho dessa profissão. Entre eles quero agradecer principalmente as professoras Maria Betania Hermenegildo dos Santos e Yanna Carolina Ferreira Teles, por me confiarem bolsas de iniciação científica, que me guiou para o lado científico, como também todo apoio e carinho que me concederam durante minha jornada.

Agradeço pelo apoio do meu amigo Leandro dos Santos Silva, por me ajudar em toda essa caminhada que traçamos juntos nesse curso.

Agradeço a todos que contribuíram para o meu crescimento pessoal, tanto de forma positiva ou negativa.

## RESUMO

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  $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$ . Estudos computacionais utilizam metodologias de análise de ligações químicas para avaliar as interações entre o átomo nesses sistemas, apontando que o caráter covalente das ligações explica as tendências experimentais observadas. Diante disso, esse trabalho tem como objetivo a aplicação de método baseado na análise de propriedades de recobrimento de ligações químicas e compará-las com a utilização do modelo de átomos e moléculas QTAIM. A metodologia aplicada envolveu cálculos baseados na DFT, com o funcional wB97X-D, que apresenta correção de longo alcance e dispersão e o método de localização dos orbitais empregado foi o Pipek-Mezey. As combinações utilizadas para o ácido envolve hidrogênio e os halogênios F, Cl e Br. As bases de Lewis foram variadas em 7 combinações, gerando os adutos de Lewis:  $\text{X}_3\text{B-NH}_3$ ,  $\text{X}_3\text{B-NH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{X}_3\text{B-NH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{X}_3\text{B-N}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{X}_3\text{B-NH}_2\text{et}$ ,  $\text{X}_3\text{B-NH}(\text{et})_2$  e  $\text{X}_3\text{B-N}(\text{et})_3$  para cada ácido (B-X) e para a base com o átomo oxigênio foram estudadas 2 combinações ( $\text{X}_3\text{B-Oet}_2$ ;  $\text{X}_3\text{B-O}(\text{CH}_3)_2$ ) para cada ácido. Resultados interessantes foram obtidos, em que foi notável as tendências para os sistemas  $\text{BH}_3$ . À medida que se adicionam grupos doadores à base de Lewis, os valores do  $\alpha_{\text{OP}}$ ,  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  aumentam proporcionalmente, conferindo uma tendência comum entre ambos os métodos, quanto à covalência da ligação. Para os outros sistemas, os efeitos causados pela adição de halogênio ao ácido, como a eletronegatividade, ou o impedimento estérico na base, foram notadas variações sistemáticas nos valores do  $\alpha_{\text{OP}}$ . Assim para o entendimento teórico das ligações químicas envolvidas nos adutos Lewis, o modelo BOPP apresenta uma sensibilidade relativa quanto à determinação do caráter covalente das ligações, como também existe uma correlação com os parâmetros do QTAIM.

**Palavras-chave:** recobrimento, adutos de Lewis, métodos computacionais.

## ABSTRACT

Experimental studies point out that the strength of Lewis acids in boron tri-halides, with respect to a strong Lewis base, increase in the order  $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$ . However, this acidity order of the  $\text{BX}_3$  compounds, with respect to the halogen variation is the opposite of that expected considering the electronegativity order  $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$ . Computational studies commonly use methodologies of chemical bond analysis to study the interactions between atoms in these systems, pointing out that the chemical bond covalent character is related to the experimentally observed trends. The objective of this work is the application of a method based on the analysis of properties of chemical bonds from the point of view of the overlap model and compare it with the use of the Quantum Theory of Atoms in Molecules. The methodology applied to understand these aspects of the chemical bonds of the Lewis acid-base adducts, involved calculations based on the DFT, with the functional wB97X-D, which presents long-range correction and dispersion and the method of locating the orbitals employed is the Pypek Mezey. The combinations used for the acid involves hydrogen and halide (F, Cl and Br) for boron and the base ligands (Y1, Y2, Y3) will be varied in 7 combinations ( $\text{X}_3\text{B-NH}_3$ ;  $\text{X}_3\text{B-NH}_2\text{CH}_3$ ;  $\text{X}_3\text{B-NH(CH}_3)_2$ ;  $\text{X}_3\text{B-N(CH}_3)_3$ ;  $\text{X}_3\text{B-NH}_2\text{et}$ ;  $\text{X}_3\text{B-NH(et)}_2$ ;  $\text{X}_3\text{B-N(et)}_3$ ) for each acid (BX) and for the base with the oxygen binding atom, will have 2 combinations ( $\text{X}_3\text{B-Oet}_2$ ;  $\text{X}_3\text{B-O(CH}_3)_2$ ) for each acid. As a result of this, interesting results were obtained, the tendencies for the  $\text{BH}_3$  systems were remarkable, as donor bases were added the values of  $\alpha_{\text{OP}}$ ,  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$  increased proportionally, giving a common tendency between both methods, the covalence of the binding. For the other systems the effects caused by the addition of halogen to the acid, like the electronegativity, when the steric hindrance, were noticed in the values of the  $\alpha_{\text{OP}}$ . Thus, for the theoretical understanding of the chemical bonds involved in the acid-base Lewis adduct, the BOPP model presents a relative sensitivity in determining the covalent character of the bonds, as well as a correlation with the QTAIM parameters.

**Keywords:** coating, Lewis adduct, computational methods.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Propriedades das ligações químicas da série $H_3B \cdots NR_3$ . Distância de ligação (R, em Å), polarizabilidade de recobrimento ( $\alpha_{OP}$ , em $\text{Å}^3$ ), densidade de recobrimento ( $q_{OP}$ , em $e$ ), repulsão intra-recobrimento $J_{OP}^{intra}$ (em Hartree) e propriedades do ponto crítico de ligação (BCP): densidade do ponto crítico ( $\rho$ ), elipticidade ( $\epsilon$ ), e os autovalores da Hessiana da densidade $\lambda_1$ , $\lambda_2$ e $\lambda_3$ .	21
<b>Tabela 2.</b> Propriedades das ligações químicas da série $F_3B \cdots NR_3$ . Distância de ligação (R, em Å), polarizabilidade de recobrimento ( $\alpha_{OP}$ , em $\text{Å}^3$ ), densidade de recobrimento ( $q_{OP}$ , em $e$ ), repulsão intra-recobrimento $J_{OP}^{intra}$ (em Hartree) e propriedades do ponto crítico de ligação (BCP): densidade do ponto crítico ( $\rho$ ), elipticidade ( $\epsilon$ ), e os autovalores da Hessiana da densidade $\lambda_1$ , $\lambda_2$ e $\lambda_3$ .	26
<b>Tabela 3.</b> Propriedades das ligações químicas da série $Cl_3B \cdots NR_3$ . Distância de ligação (R, em Å), polarizabilidade de recobrimento ( $\alpha_{OP}$ , em $\text{Å}^3$ ), densidade de recobrimento ( $q_{OP}$ , em $e$ ), repulsão intra-recobrimento $J_{OP}^{intra}$ (em Hartree) e propriedades do ponto crítico de ligação (BCP): densidade do ponto crítico ( $\rho$ ), elipticidade ( $\epsilon$ ), e os autovalores da Hessiana da densidade $\lambda_1$ , $\lambda_2$ e $\lambda_3$ .	29
<b>Tabela 4</b> Propriedades das ligações químicas da série $Br_3B \cdots NR_3$ . Distância de ligação (R, em Å), polarizabilidade de recobrimento ( $\alpha_{OP}$ , em $\text{Å}^3$ ), densidade de recobrimento ( $q_{OP}$ , em $e$ ), repulsão intra-recobrimento $J_{OP}^{intra}$ (em Hartree) e propriedades do ponto crítico de ligação (BCP): densidade do ponto crítico ( $\rho$ ), elipticidade ( $\epsilon$ ), e os autovalores da Hessiana da densidade $\lambda_1$ , $\lambda_2$ e $\lambda_3$ .	32
<b>Tabela 5.</b> Análise mudança de ácidos para a mesma base $NH_3$ : Distância de ligação (R, em Å), polarizabilidade de recobrimento ( $\alpha_{OP}$ , em $\text{Å}^3$ ), densidade de recobrimento ( $q_{OP}$ , em $e$ ), repulsão intra-recobrimento $J_{OP}^{intra}$ (em Hartree) e propriedades do ponto crítico de ligação (BCP): densidade do ponto crítico ( $\rho$ ), elipticidade ( $\epsilon$ ), e os autovalores da Hessiana da densidade $\lambda_1$ , $\lambda_2$ e $\lambda_3$ .	34
<b>Tabela 6.</b> Avaliação das propriedades de ácidos e as bases nitrogenadas com ligantes metila: Distância de ligação (R, em Å), polarizabilidade de recobrimento ( $\alpha_{OP}$ , em $\text{Å}^3$ ), densidade de recobrimento ( $q_{OP}$ , em $e$ ), repulsão intra-recobrimento $J_{OP}^{intra}$ (em Hartree) e propriedades do ponto crítico de ligação (BCP): densidade do ponto crítico ( $\rho$ ), elipticidade ( $\epsilon$ ), e os autovalores da Hessiana da densidade $\lambda_1$ , $\lambda_2$ e $\lambda_3$ .	35
<b>Tabela 7</b> Resultados das propriedades de ácidos e as bases nitrogenadas com ligantes etila: Distância de ligação (R, em Å), polarizabilidade de recobrimento ( $\alpha_{OP}$ , em $\text{Å}^3$ ), densidade de recobrimento ( $q_{OP}$ , em $e$ ), repulsão intra-recobrimento $J_{OP}^{intra}$ (em Hartree) e propriedades do ponto crítico de ligação (BCP): densidade do ponto crítico ( $\rho$ ), elipticidade ( $\epsilon$ ), e os autovalores da Hessiana da densidade $\lambda_1$ , $\lambda_2$ e $\lambda_3$ .	37
<b>Tabela 8.</b> Propriedades das ligações químicas para os ácidos de Lewis, frente a bases com oxigênio: Distância de ligação (R, em Å), polarizabilidade de recobrimento ( $\alpha_{OP}$ , em $\text{Å}^3$ ), densidade de recobrimento ( $q_{OP}$ , em $e$ ), repulsão intra-recobrimento $J_{OP}^{intra}$ (em Hartree) e propriedades do ponto crítico de ligação (BCP): densidade do ponto crítico ( $\rho$ ), elipticidade ( $\epsilon$ ), e os autovalores da Hessiana da densidade $\lambda_1$ , $\lambda_2$ e $\lambda_3$ .	38

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Esquema ilustrativo dos adutos ácido-base do tipo $X_3B\text{---}B_{(\text{base})}$ estudados.	20
<b>Figura 2.</b> Esquema ilustrativo com os resultados obtidos para as propriedades das ligações $B\cdots N$ na série $H_3B\cdots NR_3$ estudada.	24
<b>Figura 3.</b> Esquema ilustrativo com os resultados obtidos para as propriedades das ligações $B\text{---}H$ na série $H_3B\cdots NR_3$ estudada.	25
<b>Figura 4.</b> Esquema ilustrativo com os resultados obtidos para as propriedades das ligações $B\cdots N$ na série $F_3B\cdots NR_3$ estudada.	27
<b>Figura 5.</b> Esquema ilustrativo com os resultados obtidos para as propriedades das ligações $B\text{---}F$ na série $F_3B\cdots NR_3$ estudada.	28
<b>Figura 6.</b> Esquema ilustrativo com os resultados obtidos para as propriedades das ligações $B\cdots N$ na série $Cl_3B\cdots NR_3$ estudada.	30
<b>Figura 7.</b> Esquema ilustrativo com os resultados obtidos para as propriedades das ligações $B\text{---}Cl$ na série $Cl_3B\cdots NR_3$ estudada.	31
<b>Figura 8.</b> Esquema ilustrativo com os resultados obtidos para as propriedades das ligações $B\cdots N$ na série $Br_3B\cdots NR_3$ estudada.	33
<b>Figura 9.</b> Esquema ilustrativo com os resultados obtidos para as propriedades das ligações $B\text{---}Br$ na série $Br_3B\cdots NR_3$ estudada.	33
<b>Figura 10.</b> Esquema ilustrativo com os resultados obtidos para as propriedades das ligações $B\cdots N$ para os diferentes ácidos de Lewis, para a base $NH_3$ .	35
<b>Figura 11.</b> Esquema ilustrativo com os resultados obtidos para as propriedades das ligações $B\cdots N$ para os diferentes ácidos de Lewis, para a base $NR_3$ com substituintes metil.	36
<b>Figura 12.</b> Esquema ilustrativo com os resultados obtidos para as propriedades das ligações $B\cdots O$ para os ácidos de Lewis distintos ligados à bases com oxigênio.	39

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

GPQTC – Grupo de pesquisa de Química Teórica e Computacional

DQF – Departamento de Química e Física

STO – *Slater type orbitals*

DFT – *Density Functional Theory*

LCP – *Ligand Close Packing*

BP – *Bond Path*

BCP – *Bond Critical Point*

LMO – *Localized Molecular Orbital*

BOPP – *Bond Overlap Polarizability Package*

QTAIM – *Quantum Theory of Atoms in Molecules*

$\alpha_{OP}$  - Polarizabilidade de recobrimento

$q_{OP}$  - Densidade de recobrimento

$J_{OP}^{intra}$  - Repulsão intra-recobrimento

# Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	13
2.1 <i>Objetivos Específicos</i> .....	13
<b>3. JUSTIFICATIVA</b> .....	13
<b>4. REFERÊNCIAL TEÓRICO</b> .....	15
4.1 <i>Métodos de Química Computacional</i> .....	15
4.2 <i>Orbitais Moleculares Localizados</i> .....	16
4.3 <i>Definição da Polarizabilidade de Recobrimento</i> .....	17
4.4 <i>O Modelo de Recobrimento usando LMO</i> .....	18
4.4.1 <i>População bruta de recobrimento</i> .....	18
4.4.2 <i>Integral de Coulomb inter- e intra-recobrimento</i> .....	19
4.4.3 <i>Polarizabilidade de recobrimento</i> .....	19
4.5 <i>Teoria Quântica de Átomos em Moléculas</i> .....	20
<b>5. METODOLOGIA</b> .....	21
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	23
6.1 <i>Análise das Ligações B··N e B–H na Série H<sub>3</sub>B··:NR<sub>3</sub></i> .....	23
6.2 <i>Análise das Ligações B··N e B–F na Série F<sub>3</sub>B··:NR<sub>3</sub></i> .....	26
6.3 <i>Análise das Ligações B··N e B–Cl na Série Cl<sub>3</sub>B··:NR<sub>3</sub></i> .....	29
6.4 <i>Análise das Ligações B··N e B–Br na Série Br<sub>3</sub>B··:NR<sub>3</sub></i> .....	32
6.5 <i>Análise das Ligações B··N, com a Mudança do Ácido</i> .....	35
6.6 <i>Análise das Ligações B··O para as Bases com Metila e Etila</i> .....	39
<b>7. CONCLUSÕES</b> .....	42
<b>8. REFERÊNCIAS</b> .....	44

## 1. INTRODUÇÃO

Historicamente, os ácidos e bases foram classificados como espécies que realizam a transferência de prótons, mas esse conceito foi ampliado pela teoria de G. N. Lewis, que classificou os ácidos como espécies receptoras de pares de elétrons e as bases como doadoras de pares de elétrons. Dessa forma, ácidos e bases formam ligações do tipo covalente entre si, onde ambas as espécies compartilham os elétrons de valência (ATKINS; JONES, 2012).

Sistemas moleculares interessantes de serem estudados por terem tendências diferentes do que é esperado em relação ao conceito de eletronegatividade, são os 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  $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$  (SHRIVER; ATKINS, 2001; Bessac; Frenking, 2003). 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  $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$ . Isso porque quanto mais eletronegativo o halogênio no ácido de Lewis  $\text{BX}_3$ , mais a densidade eletrônica deveria ser deslocada para o halogênio, deixando o átomo boro mais susceptível a receber o par de elétrons advindo de uma base de Lewis na ocasião da formação do aduto.

O método que forma a química computacional é uma das técnicas utilizadas na química, para explicar diversos fenômenos que ocorrem na natureza. Assim a modelagem computacional usa de modelos numéricos para explorar as estruturas e propriedades de moléculas individuais e materiais. Os métodos que são usados vão desde dos mais rigorosos como o *ab initio*, que utiliza da resolução das equações de Schrodinger, até a modelos mais simples, como os Semiempírico, que faz uso de algumas aproximações, onde alguns parâmetros empíricos são inseridos, para resolver a equação de Schrödinger.. Um método popular utilizado a partir da segunda década do século XX é a teoria do funcional de densidade (DFT – *Density Functional Theory*). Nesse método se utiliza da densidade eletrônica total, para expressar a energia total, sendo que a vantagem dessa teoria é o menor esforço computacional, ganhando tempo de computação (SHRIVER; ATKINS, 2003).

Existem diferentes trabalhos computacionais que objetivam explicar a ordem dos tri-haletos de boro, mas os resultados obtidos ou a elucidação das tendências nem sempre são coerentes entre si. O estudo desse tipo de sistema é bastante ativo,

tanto por experimentais quanto por teóricos, e as questões são discutidas em vários artigos recentes. Um dos pontos importantes é perceber que as propriedades dos ácidos e bases de Lewis, em um complexo (ou aduto) de Lewis deve ser levadas em consideração, e que os cálculos lidam com espécies em fase gás, o que significa que os efeitos em meio aquoso ou em estado sólido podem esconder tendências de acidez de Lewis em solução ou no estado sólido (BURT, Et al. 2016).

Para as espécies  $BX_3$ , existem na literatura vários cálculos de cargas parciais, usando diferentes métodos de partição, onde foi constatado que as cargas mais positivas se localizam próximos ao átomo de boro a medida que o halogênio (X) se torna mais eletronegativo. Assim aponta-se que a deficiência eletrônica no átomo de boro não explica a força relativa de interação doador-receptor (BESSAC; FRENKING, 2003).

Uma das explicações encontrada na literatura (BESSAC; FRENKING, 2003) para explicar essa tendência contrária à variação da eletronegatividade é que os halogênios (X) na molécula de  $BX_3$ , possuem pares de elétrons isolados que realizam interações  $\pi$  com o orbital p vazio do Boro. Assim, o átomo Boro fica menos susceptível a interagir com uma base de Lewis quanto mais forte for a interação  $\pi$  com o halogênio, sendo necessário que essa ligação  $\pi$  seja quebrada. Destaca-se que o átomo de flúor forma interações  $\pi$  mais fortes, fazendo com que a força ácida do  $BF_3$  seja diminuída. Recentemente, estudos usando o modelo LCP (*Ligand Close Packing*), apontam que a ligação mais fraca no  $F_3B-NH_3$  em comparação com o  $Cl_3B-NH_3$  é devida à maior energia de distorção da molécula de  $BF_3$  necessária para uni-la à amônia em comparação com a  $BCl_3$  (ROWSELL; GILLESPIE, 1999).

O BOPP (*Bond Overlap Polarizability Package*) permite a utilização do modelo de recobrimento das ligações químicas, utilizando cálculos de orbitais moleculares localizados obtidos por outros programas, a exemplo o GAMESS. As propriedades de recobrimento que são possíveis de obter com o programa são a polarizabilidade de recobrimento ( $\alpha_{OP}$ ), carga de recobrimento ( $q_{OP}$ ), repulsão intra-recobrimento ( $J_{OP}^{intra}$ ), além de ser possível a obtenção de um mapa da densidade de recobrimento. Essas propriedades apresentam relações com a natureza das ligações químicas, dado o fato de que ligações em diferentes situações possuem cargas distintas compartilhadas e com diferentes capacidades de polarização (MOURA, 2013).

A QTAIM (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*) faz uso da descrição da matéria mediante análise topológica da densidade eletrônica ( $\rho$ ) (BADER et al, 2000). Avalia-se a densidade eletrônica em busca de pontos críticos (pontos de máximo, mínimo ou ponto de sela), regiões onde ocorrem mudanças abruptas da densidade eletrônica. A depender do tipo de interação, pode-se encontrar caminhos de ligações (BP – *Bond Path*) entre átomos em moléculas. De maneira geral, existem pontos de máximo global (chamados de atratores) que coincidem com as posições dos átomos e pontos em que há um mínimo entre os núcleos atratores e máximo na direção perpendicular aos caminhos de ligação, sendo o gradiente da densidade eletrônica o agente determinante da topologia molecular (OLIVEIRA, 2010).

Avaliar as ligações química nos adutos de Lewis do ponto de vista das propriedades de recobrimento é um dos interesses desse trabalho. Além disso, comparações entre o modelo de recobrimento e os resultados obtidos com a análise QTAIM pode ser revelador de efeitos eletrônicos pouco abordados ou qualitativos para esse tipo de sistema.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho objetiva a aplicação do método de análise de ligações químicas baseado nas propriedades de recobrimento para os sistemas moleculares adutos de Lewis. Objetiva-se, também, comparar os resultados do modelo de recobrimento com o QTAIM, com o fim de testar a robustez e sensibilidade do modelo de recobrimento.

### 2.1 *Objetivos Específicos*

- Obter a geometria otimizada das bases, ácidos e adutos de Lewis;
- Obter os orbitais moleculares localizados para todas as moléculas;
- Obter as propriedades de recobrimento das ligações químicas utilizando o modelo BOPP;
- Obter as propriedades das ligações químicas com o modelo QTAIM;
- Realizar estudo comparativo entre as propriedades obtidas com os modelos BOPP e QTAIM.

## 3. JUSTIFICATIVA

Alguns modelos se propuseram a explicar os adutos de Lewis de maneiras distintas. Esse projeto buscou uma maneira diferente de explicar as interações químicas existentes nos adutos de Lewis através da análise de recobrimento utilizando o modelo de recobrimento implementado no BOPP. Com isso, pretende-se obter uma melhor compreensão da situação das ligações químicas nessa classe de sistema. A utilização do modelo BOPP vem para avaliar a sua robustez em frente a outros modelos de análise de ligação química.

## 4. REFERÊNCIAL TEÓRICO

### 4.1 Métodos de Química Computacional

Os principais métodos computacionais para resolver a equação de Schrödinger em moléculas poliatômicas são os semiempíricos, *ab initio*, e a teoria do funcional da densidade (DFT). Nos métodos semiempíricos, é efetuado a resolução das equações de Hartree-Fock-Roothaan com adição de parâmetros empíricos. Assim, utilizam parâmetros obtidos por ajustes numéricos, ou simplesmente derivados de resultados experimentais para tornar factível a resolução das equações (SHRIVER; ATKINS, 2003, MORGON; COUTINHO, 2007). Esses métodos Semiempírico apresentam uma menor demanda computacional comparando com métodos como *ab initio*, mas os seus resultados são dependentes do uso dos parâmetros experimentais. Em grande parte, esses modelos utilizam um conjunto de base mínima de valência formado por funções do tipo Slater (STO – *Slater type orbitals*) e fazem uso da teoria de orbitais moleculares para a construção da função de onda molecular, construindo estes orbitais moleculares a partir de uma combinação linear de orbitais atômicos.

No método *ab initio*, o objetivo é efetuar o cálculo utilizando de princípios fundamentais, usando apenas os números atômicos dos átomos presentes e o seu arranjo espacial. Diferente do modelo Semiempirico, esta abordagem é mais confiável, mas requer um maior esforço computacional (SHRIVER; ATKINS, 2003).

Atualmente, a teoria do funcional da densidade (DFT) está sendo mais utilizada que o método *ab initio* para estudos de estrutura eletrônica de moléculas e sólidos, sendo que o método traz melhores resultados de acordo com os dados experimentais. Nessa teoria é usada a densidade eletrônica ( $\rho$ ) para descrever a energia total do sistema. Assim, a equação de Schrodinger é expressa em termos de densidade eletrônica, tornando-se um conjunto de equações chamadas de equações de Kohn – Sham, que são resolvidas de forma iterativa, partindo-se de uma estimativa inicial e continuando até que sejam autoconsistentes. Os métodos baseados na DFT são implementados de forma eficiente em pacotes de cálculos não-comerciais, como o GAMESS, NWCHEM e outros, fazendo assim com que o método se torne cada vez mais popular para resolver os problemas de interesse químico (SHRIVER; ATKINS, 2003; MORGON; COUTINHO, 2007).

As equações de Kohn-Sham trouxeram uma revolução para o entendimento da estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos (PEDROZA, 2016). Na DFT, parte-se de propostas para o funcional  $F[\rho]$ , escrito da seguinte forma

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int \rho(r)v(r-r')\rho(r')d^3rd^3r' + T_0[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1)$$

em que  $T_0[\rho]$  é o funcional da energia cinética e o  $E_{xc}[\rho]$  descreve o funcional da energia de troca-correlação.

Como não ocorre interação entre os elétrons, os estados físicos de cada um deles pode ser descrito por funções  $\varphi_i(r)$ . A equação 2 (PEDROZA, 2016), descreve a solução para equação de Schrödinger em unidades atômicas, com  $i= 1,2,3,\dots,N$ .

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + w_{efe}(r)\right)\varphi_i(r) = E_i\varphi_i(r) \quad (2)$$

em que  $w_{efe}(r)$  são os potenciais locais que podem ser descritos pelo princípio variacional (PEDROZA, 2016) e são escritos da seguinte forma:

$$w_{efe}(r) = V_H(r) + w(r) + v_{xc}(r) \quad (3)$$

Assim, as equações 4 e 5 descrevem as equações de Kohn-Sham que são utilizadas por métodos computacionais, sendo elas resolvidas de forma iterativa (MORGON; COUTINHO, 2007), partindo de uma proposta inicial para as funções  $\varphi_i(r)$ , e resolvendo as equações 4 e 5 até que o valor da energia não se altere mais. Este procedimento é chamado de Campo Autoconsistente.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (4)$$

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H(r) + w(r) + v_{xc}(r)\right)\varphi_i(r) = E_i\varphi_i(r) \quad (5)$$

#### 4.2 Orbitais Moleculares Localizados

A partir de cálculos Hartree-Fock ou DFT, podemos obter os orbitais moleculares canônicos (OMC), que são deslocalizados por toda a molécula. Isso é mais evidente em orbitais de alta energia, que apresentam contribuições de vários átomos da molécula. É possível, a partir de uma transformação unitária dos OMC, gerar um conjunto de orbitais moleculares que são localizados (LMO) em átomos (chamados de orbitais de caroço ou par isolado) ou pequenos conjuntos de átomos (geralmente chamados de orbitais de ligação). Um dos pontos a ressaltar é que os

LMO tem concordância com o modelo de ligação química de Lewis. Além disso, os LMO podem ser descritos como combinações lineares dos orbitais moleculares canônicos, em que a ortonormalidade dos LMO, a densidade eletrônica total e a energia total do sistema são preservadas (MOURA, 2013; PIELA, 2007).

Os métodos de localização podem ser separados em duas categorias, uma que impõe onde os orbitais moleculares serão localizados (externa) e outra que impõe condições gerais que induzem a localização automática dos orbitais (interna) (MOURA, 2013).

#### 4.3 Definição da Polarizabilidade de Recobrimento

A polarizabilidade em uma ligação química entre duas espécies A – B foi descrita historicamente como uma aproximação dependente da integral de recobrimento ( $\rho$ ) entre os orbitais de valência das espécie (trata-se da raiz quadrada da soma dos quadrados dos recobrimentos entre os orbitais de valência dos átomos envolvidos na ligação química). A primeira aproximação para a polarizabilidade de recobrimento ( $\alpha_{op}$ ) foi dada pela equação 6 (MALTA, 2002; MOURA, 2013).

$$\alpha_{OP} = \frac{e^2 \rho^2 R^2}{2\Delta\varepsilon} \quad (6)$$

Onde o  $e$  é a carga do elétron,  $R$  é comprimento da ligação entre as espécies. O  $\Delta\varepsilon$  nessa equação é a primeira energia de excitação associada à ligação química com força de oscilador não nula (MOURA, 2013). Na aproximação de soma sobre estados, a polarizabilidade molecular é uma somatória dos estados excitados, em que é também possível considerar a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO, sendo a excitação a primeira força de oscilador não nula.

O conceito da polarizabilidade da região de recobrimento (OP), permitiu a obtenção de uma expressão analítica que quantifica essa polarizabilidade, através do termo da região de recobrimento  $\alpha_{op}$ . [MALTA, 2002; MALTA, 2005].

No entanto a equação 6, não define precisamente as características tensoriais da polarizabilidade de recobrimento. A natureza localizada do recobrimento das ligações químicas dificulta a aplicação do modelo inicial, usando orbitais moleculares canônicos, para sistemas moleculares, exigindo fragmentações moleculares que, de maneira geral, carregam inconsistências químicas e problemas de convergência computacional. No entanto, se forem usados orbitais moleculares localizados, é

possível usar procedimentos numéricos, para extrair a polarizabilidade de cada LMO em um sistema molecular. No caso de um orbital localizado associado a uma ligação química A-B, algumas propriedades moleculares podem ser decompostas em contribuições atômicas de cada espécie (A e B) e de recobrimento (AB e BA).

#### 4.4 O Modelo de Recobrimento usando LMO

Fazendo uso de orbitais molecular localizados (LMO) é possível decompor algumas propriedades moleculares em termos de um centro, dois centros e multicentros. Em uma ligação química entre duas espécies (A-B), torna-se possível decompor a tanto a polarizabilidade quanto as propriedades de recobrimento, podendo assim retirar a contribuição atômica (A e B) e de recobrimento (AB e BA) (MOURA, 2013). A seguir, estão descritos alguns desses procedimentos.

A densidade eletrônica de recobrimento pode ser obtida através de uma partição da densidade eletrônica de um LMO de ligação química usando a aproximação da combinação linear de orbitais atômicos. Para extrair as informações, a densidade eletrônica de um LMO é escrita como uma soma sobre os orbitais atômicos em função dos coeficientes de expansão e das funções gaussianas. Assim então é possível separar a densidade eletrônica de um LMO, associado à uma ligação química (A-B), nas contribuições de A, B e do restante dos átomos. Dessa forma, a densidade eletrônica de recobrimento da ligação (A-B) pode ser calculada através da equação 7 (MOURA, 2013).

$$\rho_{OP}(r) = 2 \sum_{\substack{i \in A \\ i \in B}}^m \sum_{\substack{j \in B \\ j \in A}}^n c_i c_j \varphi_i \varphi_j \quad (7)$$

em que  $c_i$  e  $c_j$  são os coeficientes dos LMO e  $\varphi_i$  e  $\varphi_j$  são as funções de base.

##### 4.4.1 População bruta de recobrimento

A partir de uma análise populacional (similar à análise de Mulliken), em que as populações de caroço e recobrimento são decompostas de forma separada, a população de recobrimento é avaliada sem ser dividida entre os átomos. Devido a essa separação é possível escrever as populações brutas de caroço (orbital) e recobrimento para cada LMO, na equação 8. O segundo termo da equação descreve a contribuição de recobrimento (MOURA, 2013).

$$p(r) = 2 \left( \sum_{i \in A} \sum_{j \in A} c_i c_j S_{ij} + 2 \sum_{\substack{i \in A \\ i \in B}} \sum_{\substack{j \in B \\ j \in A}} c_i c_j S_{ij} + \sum_{i \in B} \sum_{j \in B} c_i c_j S_{ij} \right) \quad (8)$$

#### 4.4.2 Integral de Coulomb inter- e intra-recobrimento

A densidade de recobrimento é mapeada para uma ligação química de interesse, sendo cada densidade uma malha de pontos no espaço, gerando uma somatória que é representada em seis dimensões como descrita na equação 9 (MOURA, 2013).

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

A repulsão de Coulomb entre a densidade populacional de recobrimento e ela mesma representa o grau de compactação da região de recobrimento, definindo assim a repulsão intra-recobrimento na equação 9. 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 entre os pares de elétrons de valência (MOURA, 2013).

#### 4.4.3 Polarizabilidade de recobrimento

O cálculo de polarizabilidade usando o método de campos finitos, requer quatro conjuntos de LMO: Um sem perturbação externa e três perturbados por campos elétricos uniformes (GORDON, 2001). Em um sistema molecular ( $AB_3$ ), sendo analisado em função dos LMO de uma ligação A-B, a somatória descrita na equação 10, pode ser decomposta 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 pertencentes a B e j pertencente a A, sendo que as últimas representam as contribuições de recobrimento da ligação (MOURA, 2013). Se a análise for realizada por separação do dipolo induzido, utilizando a aproximação de campos finitos, é possível calcular a polarizabilidade de recobrimento usando a

equação 11, em função dos coeficientes de expansão para os LMO não perturbado e perturbado

$$\langle \chi | \hat{r} | \chi \rangle = \sum_i \sum_j c_i c_j \langle \varphi_i | \hat{r} | \varphi_j \rangle \quad (10)$$

$$\alpha_{OP} = -\frac{2}{F_{x'}} \left( \sum_{\substack{i \in A \\ i \in B}}^m \sum_{\substack{j \in B \\ j \in A}}^n c'_i c'_j \langle \varphi_i | \hat{r} | \varphi_j \rangle - \sum_{\substack{i \in A \\ i \in B}}^m \sum_{\substack{j \in B \\ j \in A}}^n c_i^0 c_j^0 \langle \varphi_i | \hat{r} | \varphi_j \rangle \right) \quad (11)$$

#### 4.5 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas

Atualmente um dos métodos computacionais utilizados para analisar a estrutura eletrônica e as ligações químicas em sistemas moleculares e no estado sólido é a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) que foi desenvolvida por R.F.M Bader (OLIVEIRA, 2010). O modelo traz uma visão transformadora sobre os estudos das ligações químicas, como também consegue distinguir interações inter e intramoleculares. Nesse método, as propriedades observáveis estão contidas na densidade eletrônica ( $\rho$ ), que é utilizada para a aplicação de integrações numéricas, onde o vetor gradiente ( $\nabla\rho$ ) é a condição básica para se determinar a topologia molecular. As trajetórias das linhas do  $\nabla\rho$  são definidas por um atrator, que são considerado os núcleos do sistema molecular (OLIVEIRA, 2010).

Quando consideramos a formação da ligação química, a QTAIM descreve um sistema químico em função de como as trajetórias do gradiente da densidade eletrônica se moldam. Estas trajetórias se originam de um ponto localizado entre os “núcleos”, chamado de ponto crítico de ligação (BCP – *Bond Critical Point*), que conecta os atratores através de a trajetórias de ligação (BP – *Bond path*). A localização dos BCP é feita através do Laplaciano da densidade eletrônica ( $\nabla^2\rho$ ), conforme está descrito na equação 12 (OLIVEIRA, 2010).

$$\nabla^2\rho = \frac{\delta^2\rho}{\delta_x^2} + \frac{\delta^2\rho}{\delta_y^2} + \frac{\delta^2\rho}{\delta_z^2} \quad \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (12)$$

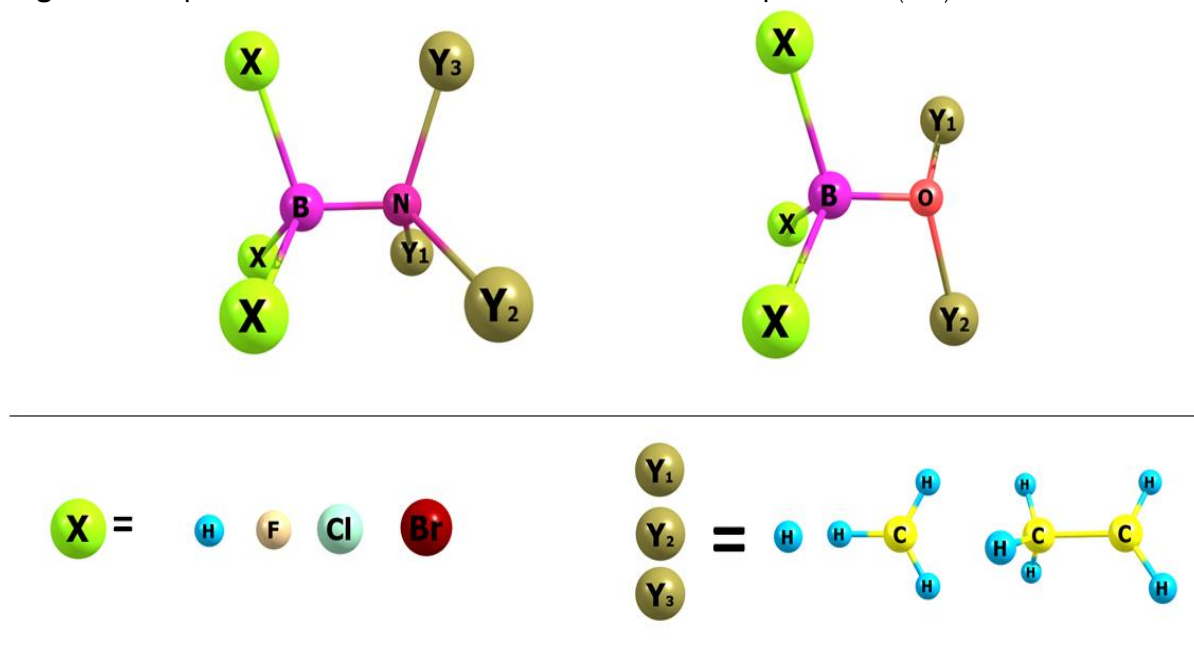
Levando em conta o Laplaciano, é possível retirar informações relevantes quando o associamos a um ponto ( $r$ ) e a elipticidade ( $\epsilon$ ), que descreve a natureza da ligação química. Quando o valor do  $\lambda_1$  é muito alto, pode-se indicar um caráter de ligação  $\pi$ , no entanto quando o  $\lambda_1 = \lambda_2$  indica-se um formato “cilíndrico” simbolizando

uma ligação sigma ou covalente. Esses parâmetros são usados pela QTAIM para determinar a estabilidade molecular, ressonância e força interatômica. Dessa forma o modelo QTAIM, através da densidade eletrônica ( $\rho$ ), do Laplaciano ( $\nabla^2\rho$ ) e da elipticidade ( $\epsilon$ ), pode elucidar fenômenos químicos fundamentais, como o comportamento dos ácidos/bases de Lewis (OLIVEIRA, 2010).

## 5. METODOLOGIA

Os sistemas químicos que foram estudados através dos modelos de análise de ligações químicas foram os adutos ácido-base de Lewis do tipo  $X_3B-B_{(base)}$ , como esquematizado na Figura 1.

**Figura 1.** Esquema ilustrativo dos adutos ácido-base do tipo  $X_3B-B_{(base)}$  estudados.



Foram aplicados o modelo de recobrimento, para obtenção de propriedades das ligações químicas que compõem os sistemas estudados, como a polarizabilidade de recobrimento ( $\alpha_{OP}$ ), carga de recobrimento ( $q_{OP}$ ), mapas de densidades e a repulsão intra-recobrimento ( $J_{OP}^{intra}$ ). Salienta-se o foco nas ligações químicas de interação ácido-base, em que o estudo pode indicar novos aspectos sobre o comportamento dessas ligações químicas não convencionais.

Os sistemas propostos incluem combinações de diferentes ácidos e bases, onde o ácido varia entre o hidrogênio e halogeneto (X) com elementos F, Cl e Br para modificar a situação eletrônica na ligação (B-X) e as bases ( $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$ ) foram variadas

em 7 combinações de substituintes ( $X_3B-NH_3$ ;  $X_3B-NH_2CH_3$ ;  $X_3B-NH(CH_3)_2$ ;  $X_3B-N(CH_3)_3$ ;  $X_3B-NH_2Et$ ;  $X_3B-NH(Et)_2$ ;  $X_3B-N(Et)_3$ ) quando a base tem como átomo ligante o nitrogênio. Para a base com o átomo ligante oxigênio, foram utilizadas 2 combinações ( $X_3B-OEt_2$ ;  $X_3B-O(CH_3)_2$ ) para cada ácido.

Os programas utilizados no estudo foram o GAMESS, onde foram realizadas as otimizações de geometria e cálculos de localização de orbitais. O Gaussian09 foi utilizado para os cálculos QTAIM, em que foram calculadas a densidade nos pontos críticos (BP) e os  $\lambda$  do laplaciano da densidade, O modelo BOPP foi utilizado para os cálculos das propriedades de recobrimento, utilizando-se equações (7, 8, 9, 10 e 11) mostradas na fundamentação teórica. O tipo de cálculo realizado envolve a teoria do funcional da densidade (DFT), onde o funcional utilizado foi o wB97X-D, que apresenta correção de longo alcance e dispersão. O conjunto de funções de base usado é o consistentes com a correlação (aug-cc-pVnZ, n=D, T, Q) incrementado com funções difusas. O método para a localização dos orbitais empregado foi o de Pipek-Mezey.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Análise das Ligações B...N e B-H na Série H<sub>3</sub>B...:NR<sub>3</sub>

Tabela 1 sintetiza os resultados obtidos para a série H<sub>3</sub>B...:NR<sub>3</sub> estudada.

**Tabela 1.** Propriedades das ligações químicas da série H<sub>3</sub>B...:NR<sub>3</sub>. Distância de ligação (R, em Å), polarizabilidade de recobrimento ( $\alpha_{OP}$ , em Å<sup>3</sup>), densidade de recobrimento ( $q_{OP}$ , em  $e$ ), repulsão intra-recobrimento  $J_{OP}^{intra}$  (, em Hartree) e propriedades do ponto crítico de ligação (BCP): densidade do ponto crítico ( $\rho$ ), elipticidade ( $\epsilon$ ), e os autovalores da Hessiana da densidade  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$ .

		R	$\alpha_{OP}$	$q_{OP}$	$J_{OP}^{intra}$	$\rho$	$\epsilon$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$
BH <sub>3</sub> ...NH <sub>3</sub>	B...N	1,647	-1,014	0,322	0,096	0,108	0,140	-0,138	-0,138	0,687
	B-H	1,211	0,732	0,897	0,505	0,169	0,002	-0,364	-0,316	0,477
	N-H	1,013	0,331	0,787	0,516	0,350	0,155	-0,137	-0,135	0,811
BH <sub>3</sub> ...NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	B_N	1,633	-0,614	0,490	0,197	0,114	0,017	-0,160	-0,158	0,721
	B-H	1,212	0,415	0,974	0,569	0,168	0,145	-0,358	-0,313	0,474
	N-H	1,013	0,393	0,698	0,458	0,352	0,017	-1,375	-1,352	0,828
	N-CH <sub>3</sub>	1,473	0,291	0,626	0,340	0,257	0,831	-0,491	-0,487	0,280
BH <sub>3</sub> ...NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	B...N	1,633	-0,399	0,805	0,438	0,117	0,016	-0,168	-0,165	0,725
	B-H	1,212	-0,071	1,087	0,675	0,167	0,140	-0,356	-0,312	0,476
	N-H	1,013	-0,560	0,501	0,346	0,354	0,018	-1,380	-1,355	0,841
	N-CH <sub>3</sub>	1,473	0,365	0,735	0,445	0,260	0,009	-0,501	-0,497	0,288
BH <sub>3</sub> ...N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	B...N	1,639	-0,361	1,027	0,670	0,117	0,002	-0,164	-0,163	0,703
	B-H	1,213	0,107	1,078	0,669	0,167	0,141	-0,356	-0,312	0,477
	N-CH <sub>3</sub>	1,475	0,056	0,721	0,446	0,261	0,006	-0,503	-0,500	0,296
BH <sub>3</sub> ...NH <sub>2</sub> Et	B...N	1,631	-0,310	0,679	0,322	0,115	0,010	-0,162	-0,160	0,724
	B-H	1,213	0,345	0,994	0,586	0,167	0,144	-0,357	-0,357	0,475
	N-H	1,014	0,164	0,653	0,429	0,351	0,016	-1,363	-1,342	0,831
	N-Et	1,477	0,674	0,693	0,397	0,256	0,025	-0,492	-0,480	0,281
BH <sub>3</sub> ...NHEt <sub>2</sub>	B...N	1,633	-0,015	0,879	0,497	0,117	0,026	-0,169	-0,165	0,716
	B-H	1,214	-0,784	1,086	0,674	0,166	0,138	-0,351	-0,309	0,474
	N-H	1,016	-0,893	0,074	0,189	0,352	0,018	-1,364	-1,339	0,846
	N-Et	1,483	0,116	0,848	0,554	0,254	0,036	-0,494	-0,477	0,294
BH <sub>3</sub> ...NEt <sub>3</sub>	B...N	1,648	0,380	0,847	0,522	-	-	-	-	-
	B-H	1,214	-0,885	1,078	0,669	-	-	-	-	-
	N-Et	1,493	-0,531	0,855	0,599	-	-	-	-	-

Avaliando os resultados obtidos das propriedades de recobrimento em relação a ligação B...N, usando os orbitais moleculares localizados (LMO), podemos identificar uma relação entre os parâmetros,  $\alpha_{OP}$ ,  $q_{OP}$  e  $J_{OP}^{intra}$ .

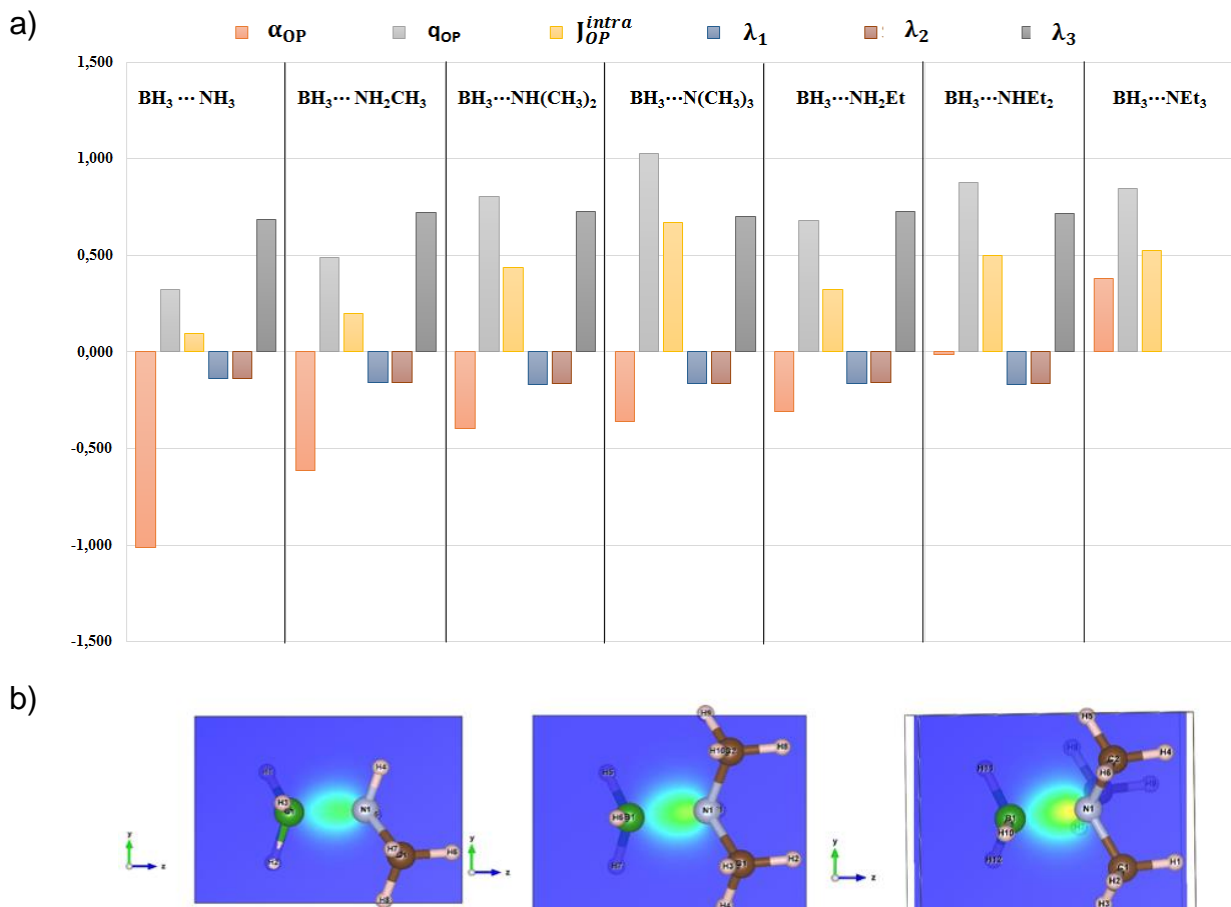
Para os valores  $\alpha_{OP}$  das ligações B...N, pode-se identificar que ocorre um aumento na seguinte tendência:  $BH_3 \cdots NH_3 < BH_3 \cdots NH_2CH_3 < BH_3 \cdots NH(CH_3)_2 < BH_3 \cdots N(CH_3)_3 < BH_3 \cdots NH_2Et < BH_3 \cdots NHEt_2 < BH_3 \cdots NEt_3$ . À medida que ocorre a mudança do substituinte (-H, -CH<sub>3</sub> e -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) na base, com maior capacidade doadora de elétrons para o nitrogênio, os valores de  $\alpha_{OP}$  aumentam. Isso indica que a densidade compartilhada entre os átomos é de caráter mais macio que é referente a capacidade de distorção da densidade de recobrimento frente a um campo elétrico, ou seja sendo mais facilmente moldado por um campo elétrico. Para o modelo de recobrimento, os maiores valores de  $\alpha_{OP}$ , indicam um maior caráter covalente das ligações. Assim a medida que se adicionam substituintes que tem maior capacidade doadora, indica-se que ocorre uma maior concentração de densidade eletrônica no heteroátomo, que pode atuar melhor como uma base de Lewis.

Com relação aos valores de  $J_{OP}^{intra}$  e  $q_{OP}$ , identifica-se uma leve mudança na tendência exibida pela polarizabilidade de recobrimento. A presença do hidrogênio como ligante no boro não provoca repulsões eletrônicas na ligação B...N. Sendo assim, podemos inferir que ao inserir ou mudar um tipo substituinte, -CH<sub>3</sub> e -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, provoca-se um aumento da repulsão intra-recobrimento.

Os resultados referentes a ligação B...N de cada molécula, estão esquematizados na Figura 2a, onde as variações sistemáticas das propriedades de recobrimento obtidas pelo BOPP e a análise de topologia obtidas pelo modelo QTAIM, podem ser observadas. Na Figura 2b estão ilustrados os mapas da densidade de recobrimento gerada pelo BOPP, sendo visível a observação que a medida que são adicionados substituintes doadores de carga na base a densidade aumenta na região da ligação B...N.

Ao analisar os resultados das propriedades de recobrimento com os valores do QTAIM, pode-se ver uma certa tendência, à medida que os valores do  $\alpha_{OP}$  aumentam, os valores do  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  se tornam mais negativo, sendo coerente com o aumento da covalência da ligação B...N.

**Figura 2.** Esquema ilustrativo com os resultados obtidos para as propriedades das ligações B...N na série  $H_3B \cdots NR_3$  estudada.



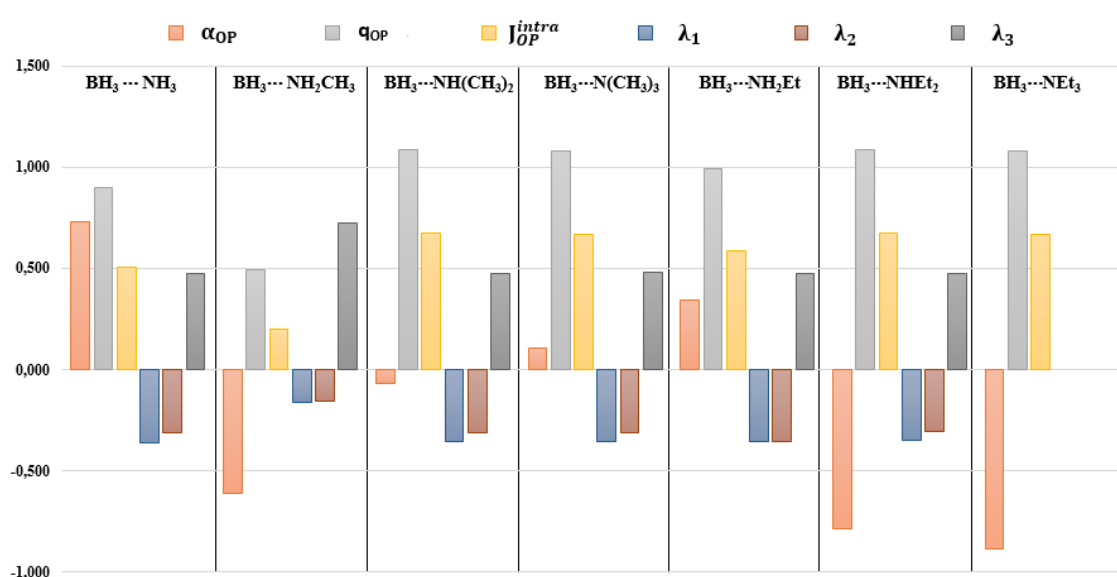
Ao analisar a ligação B...H, em função das propriedades de recobrimento, usando os orbitais moleculares localizados, é possível identificar uma certa tendência quando se faz a seguinte avaliação: o aumento do valor de  $\alpha_{OP}$  para a ligação B...N indica que a carga compartilhada se torna maior entre os átomos de boro e nitrogênio, criando uma estabilização dessa ligação, por doação da densidade eletrônica do heteroátomo. Esse fenômeno pode ser melhor visualizado quando há presença de substituintes que possuem a capacidade de doar carga para o nitrogênio. Como consequência, a ligação B–H se torna cada vez menos covalente, fazendo com que a ligação B...N possua um caráter mais macio.

Ao avaliar os valores  $J_{OP}^{intra}$  e  $q_{OP}$ , pode-se identificar que a medida que se adicionam substituintes doadores de carga no nitrogênio, ocorre uma diminuição da covalência da ligação B–H, provocado por um aumento da repulsão intra-recobrimento, podendo ser causada por um aumento de densidade eletrônica

localizada na região de recobrimento da ligação B...N, aumentando a repulsão nas ligações adjacentes.

Os valores de  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ , não mostram tendências significativas em comparação com as propriedades de recobrimento, e que os valores se mantiveram bem constante. Os resultados da Tabela 1 se são melhor visualizados na Figura 3, onde as variações sistemáticas das propriedades de recobrimento obtidas pelo BOPP e a análise obtidas pelo modelo QTAIM podem ser observadas.

**Figura 3.** Esquema ilustrativo com os resultados obtidos para as propriedades das ligações B–H na série  $H_3B \cdots NR_3$  estudada.



## 6.2 Análise das Ligações B...N e B–F na Série $F_3B \cdots NR_3$

A Tabela 2 condensa os resultados obtidos para a série  $F_3B \cdots NR_3$ , em que os modelos do BOPP e QTAIM foram aplicados para avaliação das ligações B...N e B–F. Os resultados avaliados nesses sistemas possuem tendências diferentes dos sistemas com o ácido  $BH_3$ . Provavelmente a distinção é devida à presença dos átomos de flúor, que possuem um raio atômico pequeno, elevada eletronegatividade e pares de elétrons isolados muito compactos. Assim, ocorre mudanças nas variações das propriedades do  $\alpha_{OP}$ ,  $q_{OP}$  e  $J_{OP}^{intra}$  em função da variação da base de Lewis.

Ao avaliar o  $\alpha_{OP}$  das ligações B...N, observa-se a tendência crescente:  $BF_3 \cdots NHEt_2 < BF_3 \cdots NH(CH_3)_2 < BF_3 \cdots NEt_3 < BF_3 \cdots NH_2Et < BF_3 \cdots N(CH_3) < BF_3 \cdots NH_2CH_3 < BF_3 \cdots NH_3$ . Ao passo que são adicionados substituintes ao

nitrogênio, cria-se uma região com maior concentração de carga negativa, isso leva a uma diminuição na covalência da ligação, como pode ser observado na Tabela 2.

**Tabela 2.** Propriedades das ligações químicas da série  $F_3B \cdots NR_3$ . Distância de ligação (R, em Å), polarizabilidade de recobrimento ( $\alpha_{OP}$ , em  $\text{Å}^3$ ), densidade de recobrimento ( $q_{OP}$ , em  $e$ ), repulsão intra-recobrimento  $J_{OP}^{intra}$  (em Hartree) e propriedades do ponto crítico de ligação (BCP): densidade do ponto crítico ( $\rho$ ), elipticidade ( $\epsilon$ ), e os autovalores da Hessiana da densidade  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$ .

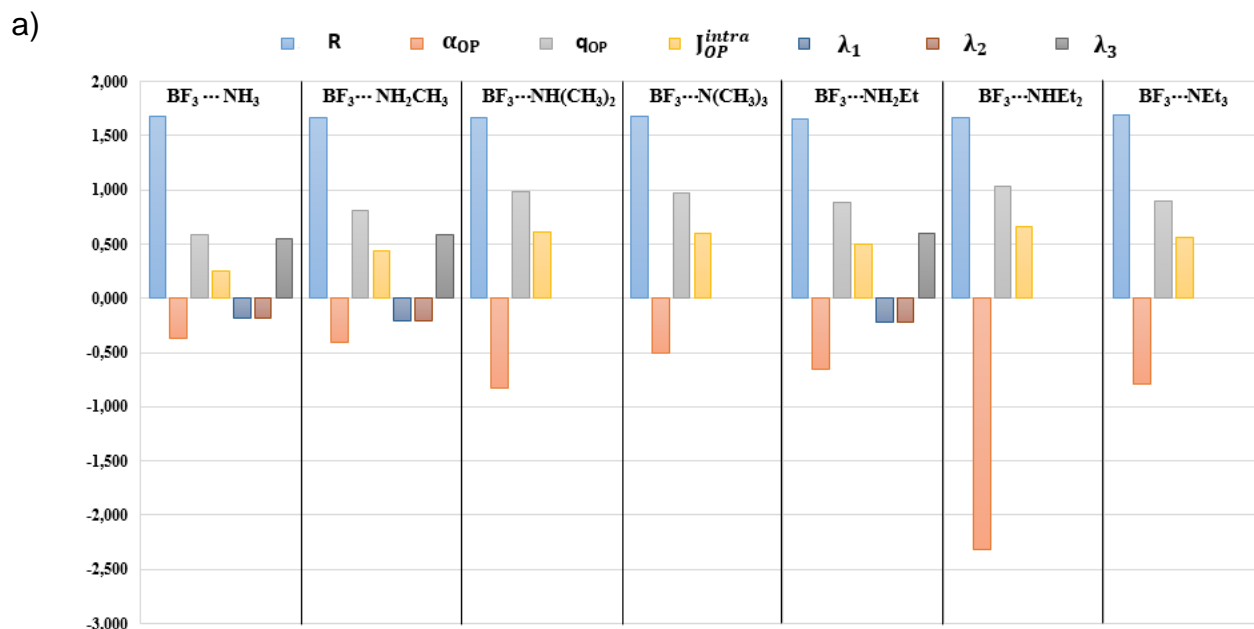
		R	$\alpha_{OP}$	$q_{OP}$	$J_{OP}^{intra}$	$\rho$	$\epsilon$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$
BF <sub>3</sub> ⋯NH <sub>3</sub>	B⋯N	1,680	-0,364	0,585	0,250	0,112	0,001	-0,188	-0,187	0,551
	B–F	1,371	0,203	0,529	0,277	0,185	0,018	-0,521	-0,512	0,199
	N–H	1,014	0,199	-0,03	0,506	0,347	0,017	-1,368	-1,345	0,793
BF <sub>3</sub> ⋯NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	B_N	1,662	-0,401	0,813	0,440	0,120	0,002	-0,214	-0,213	0,590
	B–F	1,375	0,219	0,533	0,279	0,183	0,009	-0,509	-0,504	1,965
	N–H	1,015	0,342	0,721	0,475	0,350	0,019	-1,369	-1,343	0,814
	N–CH <sub>3</sub>	1,476	0,420	0,626	0,339	0,252	0,000	-0,467	-0,467	0,268
BF <sub>3</sub> ⋯NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	B⋯N	1,660	-0,830	0,985	0,608	-	-	-	-	-
	B–F	1,378	0,389	0,573	0,308	-	-	-	-	-
	N–H	1,015	-0,302	0,495	0,338	-	-	-	-	-
	N–CH <sub>3</sub>	1,476	0,292	0,739	0,448	-	-	-	-	-
BF <sub>3</sub> ⋯N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	B⋯N	1,678	-0,501	0,968	0,604	-	-	-	-	-
	B–F	1,377	0,431	0,589	0,325	-	-	-	-	-
	N–CH <sub>3</sub>	1,478	-0,0396	0,741	0,470	-	-	-	-	-
BF <sub>3</sub> ⋯NH <sub>2</sub> Et	B⋯N	1,658	-0,661	0,878	0,498	0,121	0,001	-0,217	-0,217	0,598
	B–F	1,376	0,261	0,582	0,319	0,182	0,007	-0,505	-0,502	0,195
	N–H	1,016	0,079	0,683	0,450	0,349	0,019	-1,358	-1,334	0,817
	N–Et	1,481	0,91	0,698	0,404	0,250	0,019	-0,467	-0,459	0,268
BF <sub>3</sub> ⋯NHEt <sub>2</sub>	B⋯N	1,659	-2,313	1,027	0,655	-	-	-	-	-
	B–F	1,376	0,775	0,622	0,352	-	-	-	-	-
	N–H	1,017	-0,638	0,101	0,185	-	-	-	-	-
	N–Et	1,487	-0,022	0,854	0,555	-	-	-	-	-
BF <sub>3</sub> ⋯NEt <sub>3</sub>	B⋯N	1,692	-0,791	0,895	0,556	-	-	-	-	-
	B–F	1,378	0,595	0,625	0,363	-	-	-	-	-
	N–Et	1,501	-0,344	0,843	0,593	-	-	-	-	-

A diminuição do  $\alpha_{OP}$  da ligação B⋯N nos diferentes sistemas com o ácido BF<sub>3</sub> pode ser interpretada como uma consequência da repulsão que os orbitais p (pares isolados) do flúor exercem sobre a densidade de recobrimento da ligação B⋯N. Em

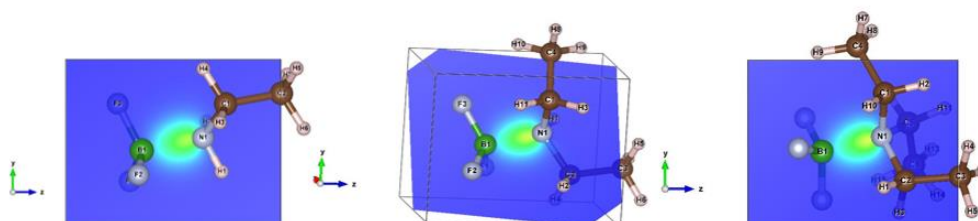
contrapartida, certos pontos dessa tendência é questionável, pois algumas moléculas apresentam maior concentração de substituintes, mas possuem um maior  $\alpha_{OP}$ . Ao racionalizar tal fenômeno, pode-se analisar que a distância de ligações para  $\text{BF}_3 \cdots \text{NEt}_3$  em relação ao  $\text{BF}_3 \cdots \text{NH}(\text{CH}_3)_2$ , possuem uma diferença de 0,032 Å, sendo que essa mudança pode levar um melhor ajuste tridimensional da molécula e da ligação como uma menor compactação do recobrimento, diminuindo a repulsão gerada na ligação.

Os valores de  $q_{OP}$  e  $J_{OP}^{intra}$  das ligações  $\text{B} \cdots \text{N}$  aumentam de acordo com a capacidade doadora de elétrons do substituinte. Ocorre que a repulsão eletrônica causada pelos átomos de flúor provoca um aumento da carga de recobrimento, gerando uma maior repulsão intra-recobrimento. Esses efeitos podem provocar mudanças nas distâncias de ligações entre as moléculas para compensar a ação desses efeitos repulsivos. Os resultados podem ser analisados de forma mais esquemática na figura 4a, como também o aumento da densidade de recobrimento na figura 4b, à medida que são inseridos ligantes etila na base.

**Figura 4.** Esquema ilustrativo com os resultados obtidos para as propriedades das ligações  $\text{B} \cdots \text{N}$  na série  $\text{F}_3\text{B} \cdots \text{NR}_3$  estudada.

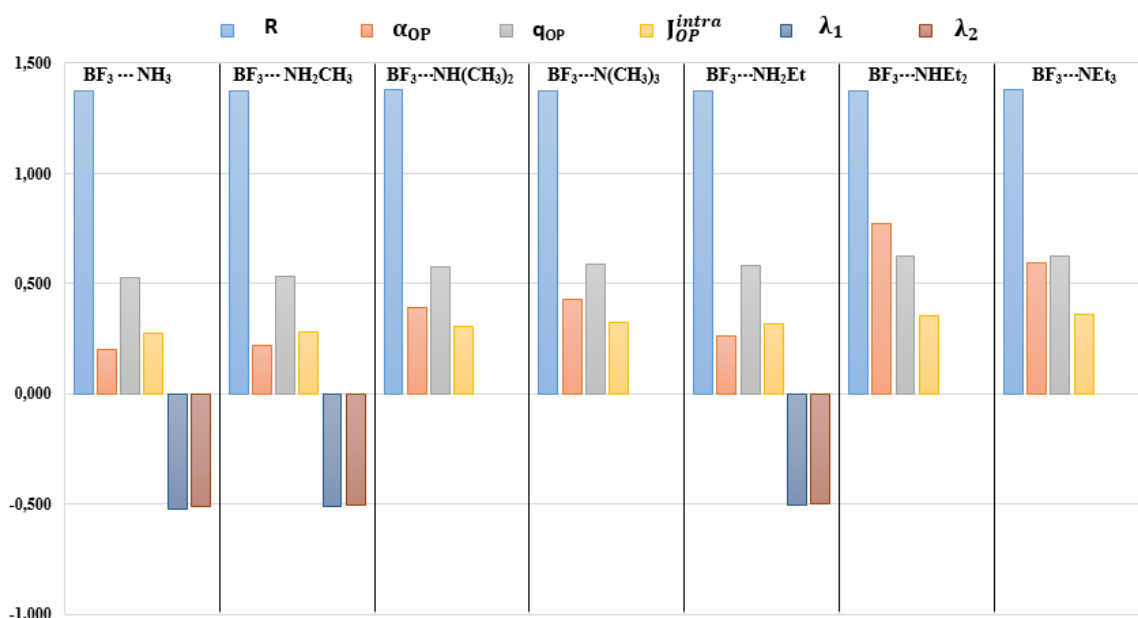


b)



Observa-se que o valor de  $\alpha_{OP}$  aumenta nas ligações B–F na série  $F_3B\cdots NR_3$ , como pode ser observado na Figura 5. Quando ocorre a inserção de substituintes doadores de carga, ocorre aumento da repulsão que reduz o  $\alpha_{OP}$  na ligação B $\cdots$ N, mas favorece o aumento dos valores de  $\alpha_{OP}$  na ligação B–F. Assim, confirmando que essas ligações possuem um caráter mais macio. Essa característica ocorre principalmente devido ao caráter eletronegativo do flúor. Os valores de  $q_{OP}$  e  $J_{OP}^{intra}$  das ligações B–F na série  $F_3B\cdots NR_3$  aumentam de acordo com o caráter doador do substituinte, como pode ser visto na Figura 5.

**Figura 5.** Esquema ilustrativo com os resultados obtidos para as propriedades das ligações B–F na série  $F_3B\cdots NR_3$  estudada.



### 6.3 Análise das Ligações B $\cdots$ N e B–Cl na Série $Cl_3B\cdots NR_3$ .

A Tabela 3 condensa os resultados da aplicação do modelo de recobrimento e QTAIM para o ácido  $BCl_3$  e as demais bases nitrogenadas. Nessa série, uma das características interessante é a presença do cloro ligado ao boro. Esse átomo apresenta uma eletronegatividade moderada, mas com um raio atômico bem maior que o flúor e o hidrogênio.

A polarizabilidade de recobrimento segue a seguinte tendência:  $BCl_3\cdots NEt_3 < BCl_3\cdots NHEt_2 < BCl_3\cdots NH_3 < BCl_3\cdots NH_2Et < BCl_3\cdots NH(CH_3)_2 < BCl_3\cdots NH_2CH_3 < BCl_3\cdots N(CH_3)_3$ . A presença de substituintes volumosos, com três grupos etila ligados ao nitrogênio, pode provocar dois efeitos. Um dos efeitos a ser contabilizado é a

presença da repulsão eletrônica por orbitais do cloro à ligação B...N, já que os substituintes apresentam a característica de doar densidade eletrônica para o nitrogênio. Esse efeito também foi apontado nos sistemas com BF<sub>3</sub>. Um outro efeito aqui indicado é a consequência do volume do cloro e dos substituintes, que ocasiona um aumento relevante do impedimento estérico no momento da interação entre o ácido e a base, causando uma diminuição na polarizabilidade de recobrimento, pois a carga compartilhada entre as espécies terá um baixo valor, como também a covalência dessa ligação. Os grupos metila, apresentam um volume menor, sendo a eles conferido um menor impedimento estérico, podendo assim compartilhar uma carga maior na ligação.

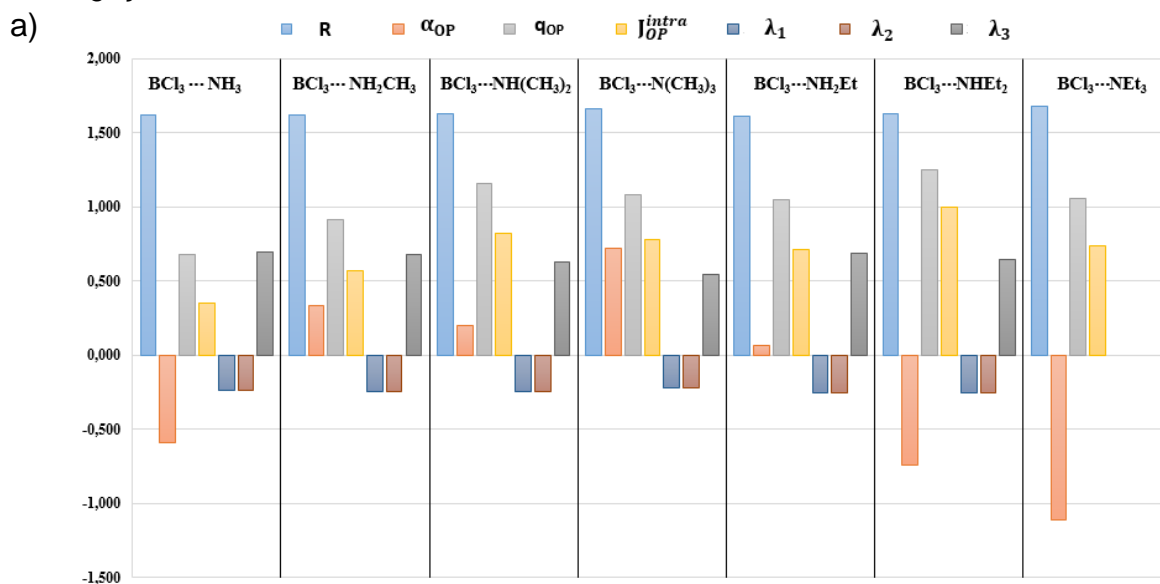
**Tabela 3.** Propriedades das ligações químicas da série Cl<sub>3</sub>B...:NR<sub>3</sub>. Distância de ligação (R, em Å), polarizabilidade de recobrimento ( $\alpha_{OP}$ , em Å<sup>3</sup>), densidade de recobrimento ( $q_{OP}$ , em  $e$ ), repulsão intra-recobrimento  $J_{OP}^{intra}$  (em Hartree) e propriedades do ponto crítico de ligação (BCP): densidade do ponto crítico ( $\rho$ ), elipticidade ( $\epsilon$ ), e os autovalores da Hessiana da densidade  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$ .

		R	$\alpha_{OP}$	$q_{OP}$	$J_{OP}^{intra}$	$\rho$	$\epsilon$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$
BCl <sub>3</sub> ...NH <sub>3</sub>	B...N	1,619	-0,595	0,677	0,347	0,132	0,001	-0,241	-0,241	0,696
	B-Cl	1,835	0,304	0,72	0,360	0,132	0,034	-0,208	-0,201	0,331
	N-H	1,016	0,247	0,809	0,542	0,346	0,012	-1,376	-1,360	0,783
BCl <sub>3</sub> ...NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	B_N	1,619	0,33	0,914	0,568	0,135	0,002	-0,251	-0,250	0,678
	B-Cl	1,843	0,255	0,776	0,402	0,130	0,022	-0,200	-0,196	0,323
	N-H	1,017	0,363	0,73	0,495	0,349	0,014	-1,376	-1,357	0,803
	N-CH <sub>3</sub>	1,481	0,492	0,707	0,410	0,248	0,006	-0,453	-0,451	0,262
BCl <sub>3</sub> ...NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	B...N	1,632	0,198	1,154	0,823	0,135	0,007	-0,246	-0,245	0,630
	B-Cl	1,843	0,121	0,776	0,403	0,131	0,018	-0,204	-0,201	0,335
	N-H	1,017	0,308	0,471	0,333	0,351	0,014	-1,378	-1,359	0,820
	N-CH <sub>3</sub>	1,484	0,041	0,813	0,516	0,250	0,006	-0,462	-0,459	0,268
BCl <sub>3</sub> ...N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	B...N	1,663	0,716	1,084	0,778	0,129	0,001	-0,226	-0,226	0,542
	B-Cl	1,842	0,863	0,73	0,365	0,130	0,024	-0,200	-0,196	0,324
	N-CH <sub>3</sub>	1,489	-0,149	0,859	0,584	0,250	0,009	-0,468	-0,464	0,277
BCl <sub>3</sub> ...NH <sub>2</sub> Et	B...N	1,615	0,062	1,047	0,711	0,137	0,001	-0,255	-0,255	0,687
	B-Cl	1,836	0,538	0,816	0,436	0,129	0,019	-0,198	-0,195	0,320
	N-H	1,018	0,303	0,662	0,453	0,347	0,013	-1,366	-1,349	0,806
	N-Et	1,487	0,857	0,827	0,535	0,246	0,024	-0,453	-0,442	0,262
BCl <sub>3</sub> ...NHEt <sub>2</sub>	B...N	1,624	-0,743	1,249	0,995	0,137	0,012	-0,256	-0,253	0,647
	B-Cl	1,835	1,418	0,676	0,328	0,128	0,018	-0,196	-0,193	0,319
	N_H	1,495	-4,497	0,825	0,521	0,350	0,014	-1,370	-1,350	0,826

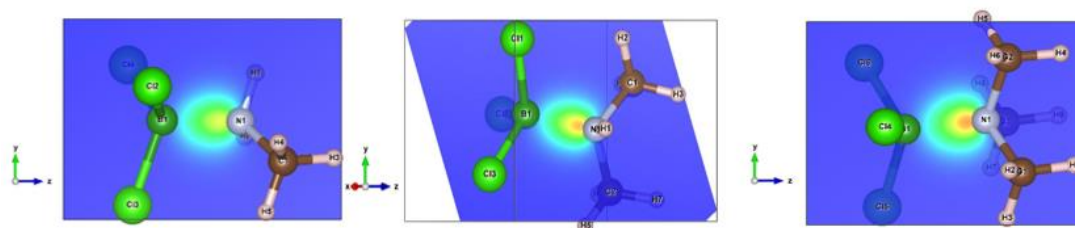
	N–Et	1,507	0,274	-0,158	0,158	0,245	0,018	-0,454	-0,446	0,270
BCl <sub>3</sub> ⋯Net <sub>3</sub>	B⋯N	1,681	-1,112	1,056	0,735	-	-	-	-	-
	B–Cl	1,849	1,682	0,753	0,437	-	-	-	-	-
	N–Et	1,515	-0,485	0,771	0,509	-	-	-	-	-

As propriedades  $q_{OP}$  e  $J_{OP}^{intra}$  seguem um padrão em que à medida que se aumenta a densidade de carga no recobrimento da ligação, causado por uma doação de carga da etila e metila, ocorre um aumento na repulsão intra-recobrimento. Também é observado que o aumento da distância de ligação do BCl<sub>3</sub>⋯NEt<sub>3</sub> provoca uma diminuição dos valores de  $q_{OP}$  e  $J_{OP}^{intra}$ . Torna-se mais evidente quando comparamos o BCl<sub>3</sub>⋯NHEt<sub>2</sub> e o BCl<sub>3</sub>⋯NEt<sub>3</sub>, onde as distâncias da ligação B⋯N são de 1,624 e 1,681 Å, respectivamente. Os resultados podem ser analisados de forma mais esquemática, quando avaliamos a Figura 6a. Pode-se notar que a maior doação de carga devido a inserção de grupos metilas, provoca um aumento na densidade de recobrimento ilustrada na figura 6b, gerada pelo BOPP.

**Figura 6.** Esquema ilustrativo com os resultados obtidos para as propriedades das ligações B⋯N na série Cl<sub>3</sub>B⋯NR<sub>3</sub> estudada.



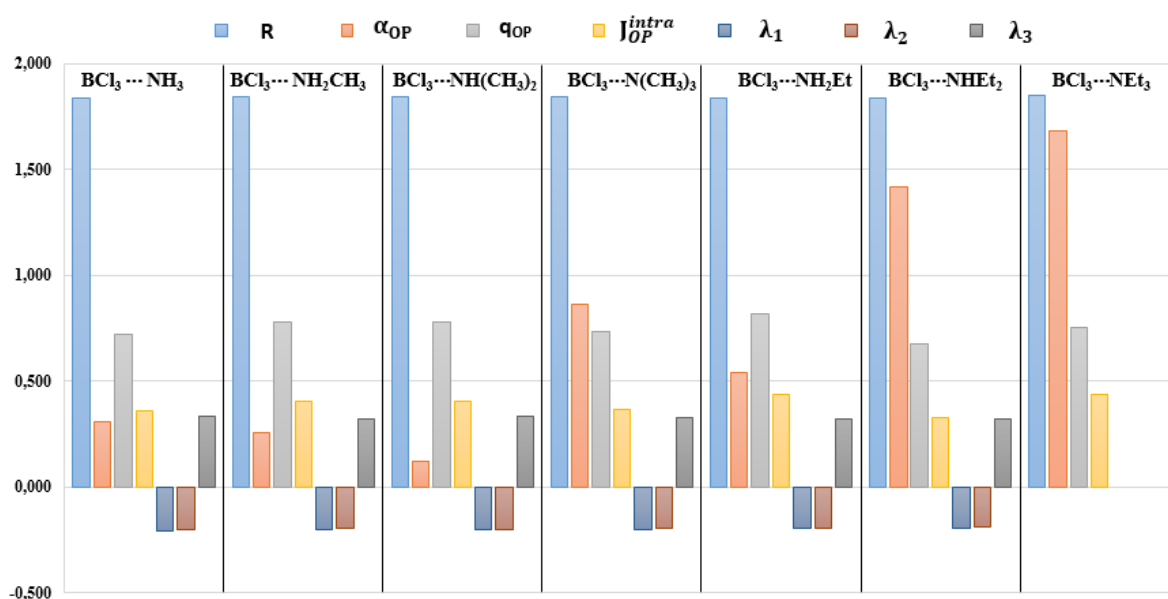
b)



Ao fato da presença dos átomos de cloro ligados ao boro e seu caráter eletronegativo, podemos avaliar a polarizabilidade de recobrimento. Constatando que as suas características nas ligações  $B\cdots N$  e  $B-Cl$ , são causalidades dos efeitos de repulsão eletrônica na densidade de ligação e o quesito da presença de espécies volumosas que participam da interação, pode-se avaliar que a medida que a ligação  $B\cdots N$  se torna menos polarizável, ou seja menos covalente, os valores do  $\alpha_{OP}$  da ligação  $B-Cl$  se tornam maiores (ligação mais macia). O efeito é mais vislumbrado quando os grupos etila estão presentes, pois sofrem um maior impedimento estérico que diminui a interação  $B\cdots N$  e aumenta a interação  $B-Cl$ .

Ao avaliar o  $q_{OP}$  e  $J_{OP}^{intra}$  para as ligações  $B-Cl$ , pode-se identificar valores um pouco constantes, sendo mais evidenciado o aumento da polarizabilidade de recobrimento, por um maior compartilhamento da carga entre as espécies. Os resultados podem ser analisados de forma mais esquemática, quando avaliamos a Figura 7.

**Figura 7.** Esquema ilustrativo com os resultados obtidos para as propriedades das ligações  $B-Cl$  na série  $Cl_3B\cdots NR_3$  estudada.



#### 6.4 Análise das Ligações $B\cdots N$ e $B-Br$ na Série $Br_3B\cdots NR_3$ .

A Tabela 4 condensa os dados teóricos obtidos pelo modelo de recobrimento QTAIM para os adutos de Lewis estudados com o ácido  $BBr_3$ . A presença dos átomos de bromo mostra características intermediárias em questão de eletronegatividade,

sendo que o mesmo também possui um raio atômico bem maior que os demais átomos discutidos até o momento. Essas características afetam o modo de interação entre as moléculas, assim a polarizabilidade de recobrimento das ligações B...N apresentou a ordem:  $\text{BBr}_3\cdots\text{NHEt}_2 < \text{BBr}_3\cdots\text{NH}_3 < \text{BBr}_3\cdots\text{NH}_2\text{CH}_3 < \text{BBr}_3\cdots\text{NH}(\text{CH}_3)_2 < \text{BBr}_3\cdots\text{NH}_2\text{Et} < \text{BBr}_3\cdots\text{N}(\text{CH}_3)$ . A priori, pode-se constatar que a presença de grupos etila na base promove um efeito estérico devido a presença de átomos de bromo, como também existe os efeitos repulsivos dos orbitais do bromo com a ligação B...N. A inserção dos grupos metil menores aumenta a polarizabilidade de recobrimento da ligação B...N por haver um maior compartilhamento de carga, criando assim uma ligação mais covalente.

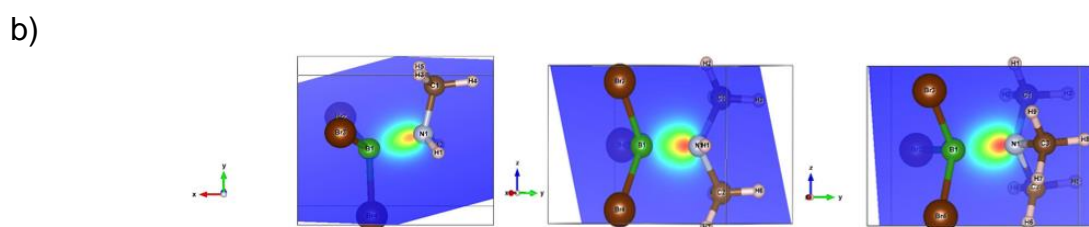
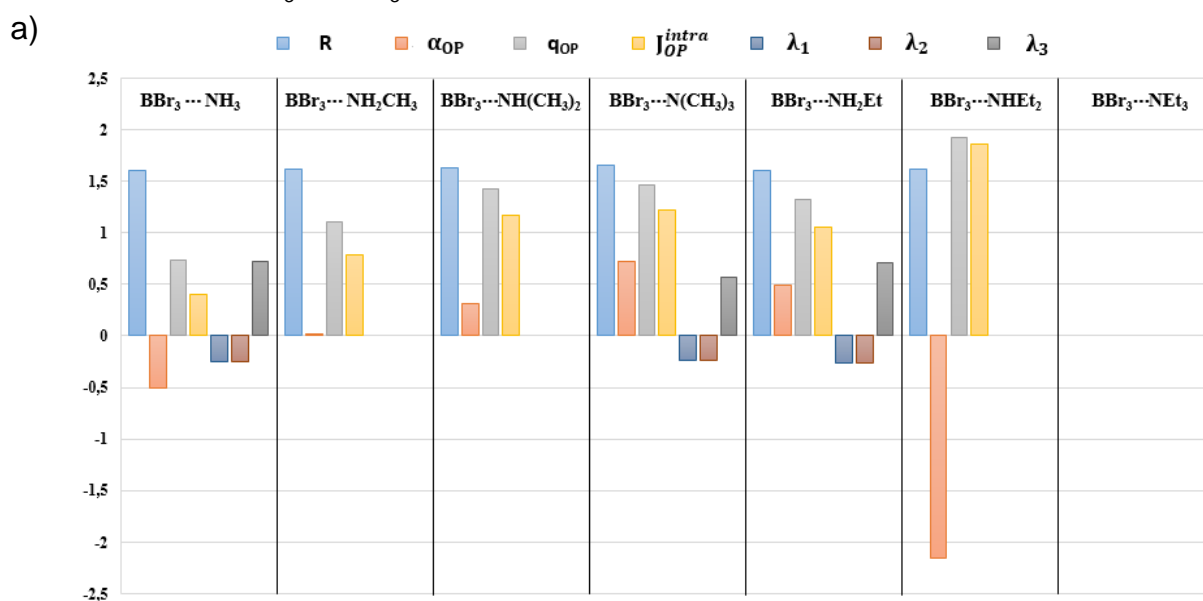
**Tabela 4** Propriedades das ligações químicas da série  $\text{Br}_3\text{B}\cdots\text{NR}_3$ . Distância de ligação (R, em Å), polarizabilidade de recobrimento ( $\alpha_{\text{OP}}$ , em Å<sup>3</sup>), densidade de recobrimento ( $q_{\text{OP}}$ , em e), repulsão intra-recobrimento  $J_{\text{OP}}^{\text{intra}}$  (em Hartree) e propriedades do ponto crítico de ligação (BCP): densidade do ponto crítico ( $\rho$ ), elipticidade ( $\epsilon$ ), e os autovalores da Hessiana da densidade  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$ .

		R	$\alpha_{\text{OP}}$	$q_{\text{OP}}$	$J_{\text{OP}}^{\text{intra}}$	$\rho$	$\epsilon$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$
BBr <sub>3</sub> ...NH <sub>3</sub>	B...N	1,60886	-0,501	0,731	0,401	0,135	0,001	-0,249	-0,249	0,723
	B-Br	2,00094	0,58	0,717	0,342	0,120	0,039	-0,159	-0,153	0,097
	N-H	1,01713	0,266	0,809	0,544	0,345	0,011	-1,374	-1,360	0,781
BBr <sub>3</sub> ...NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	B_N	1,61183	0,023	1,106	0,779	-	-	-	-	-
	B-Br	2,01114	0,506	0,733	0,352	-	-	-	-	-
	N-H	1,01767	0,388	0,723	0,494	-	-	-	-	-
	N-CH <sub>3</sub>	1,48425	0,204	0,707	0,408	-	-	-	-	-
BBr <sub>3</sub> ...NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	B...N	1,6264	0,308	1,431	1,165	-	-	-	-	-
	B-Br	2,00074	0,452	0,638	0,280	-	-	-	-	-
	N-H	1,01805	0,267	0,421	0,316	-	-	-	-	-
	N-CH <sub>3</sub>	1,4879	-0,009	0,799	0,504	-	-	-	-	-
BBr <sub>3</sub> ...N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	B...N	1,65974	0,722	1,469	1,221	0,132	0,001	-0,232	-0,232	0,564
	B-Br	2,02997	0,416	0,653	0,288	0,117	0,032	-0,151	-0,146	0,089
	N-CH <sub>3</sub>	1,50259	-0,123	0,804	0,526	0,248	0,008	-0,462	-0,458	0,274
BBr <sub>3</sub> ...NH <sub>2</sub> Et	B...N	1,60666	0,486	1,324	1,057	0,139	0,000	-0,261	-0,261	0,708
	B-Br	2,0139	0,47	0,735	0,352	0,117	0,023	-0,150	-0,147	0,092
	N-H	1,01844	0,197	0,696	0,486	0,347	0,012	-1,367	-1,351	0,804
	N-Et	1,48949	0,297	0,824	0,524	0,244	0,027	-0,447	-0,436	0,260
BBr <sub>3</sub> ...NHEt <sub>2</sub>	B...N	1,62037	-2,155	1,917	1,854	-	-	-	-	-
	B-Br	2,0026	-0,812	0,702	0,334	-	-	-	-	-

	N–H	1,019	-5,176	-0,314	0,166	-	-	-	-	-
	N–Et	1,49914	-0,388	0,886	0,592	-	-	-	-	-
BBr <sub>3</sub> ···NEt <sub>3</sub>	B···N	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B–Br	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	N–Et	-	-	-	-	-	-	-	-	-

O  $q_{OP}$  e  $J_{OP}^{intra}$  aumentam em decorrência dessa doação de carga na ligação B···N. Pode-se analisar que à medida que a polarizabilidade de recobrimento cresce na sequência, ocorre também um aumento dos efeitos repulsivos intra-recobrimento acompanhado por um aumento na carga de recobrimento. Os resultados dessas análises da Tabela 4 podem ser melhor visto na esquematização da Figura 8a. Pode-se notar que a maior doação de carga devido a inserção de grupos metilas, provoca um aumento na densidade de recobrimento ilustrada na figura 8b, gerada pelo BOPP.

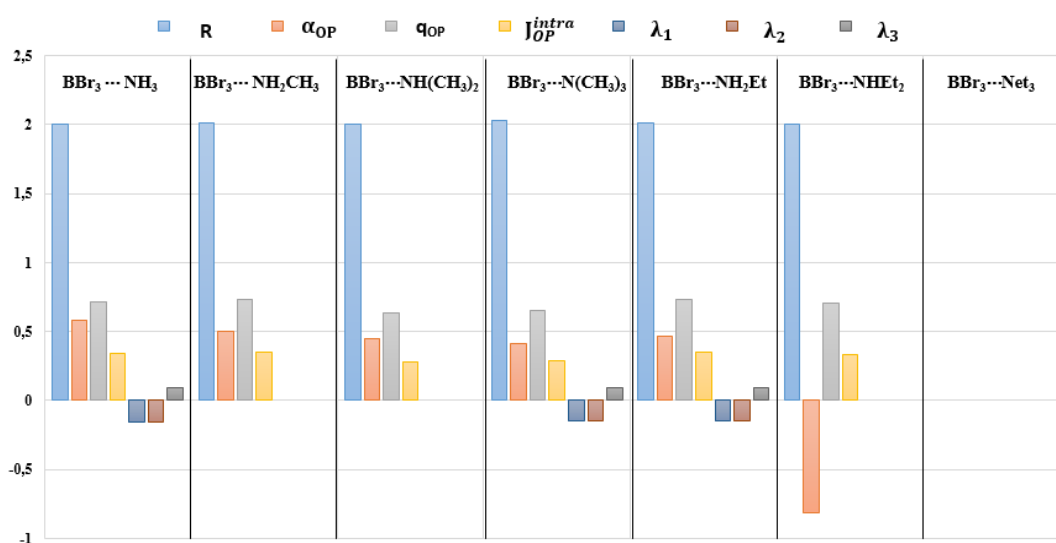
**Figura 8.** Esquema ilustrativo com os resultados obtidos para as propriedades das ligações B···N na série Br<sub>3</sub>B···NR<sub>3</sub> estudada.



As polarizabilidades de recobrimento nas ligações B–Br apresentam um aumento à medida que ligação B···N se torna menos polarizável, mostrando efeitos condizentes com outros sistemas. Sendo que as variações nessas ligações não foram

tão ociosas. As variações das propriedades de recobrimento seguem essa sequência,  $\text{BBr}_3 \cdots \text{NHEt}_2 < \text{BBr}_3 \cdots \text{N}(\text{CH}_3) < \text{BBr}_3 \cdots \text{NH}(\text{CH}_3)_2 < \text{BBr}_3 \cdots \text{NH}_2\text{Et} < \text{BCl}_3 \cdots \text{NH}_2\text{CH}_3 < \text{BCl}_3 \cdots \text{NH}_3$ . Assim, o efeito que prevalece é causado pelo tamanho do substituinte e do bromo, que é o efeito estérico. A densidade de carga e os valores da repulsão intra-recobrimento variam em pequenos valores. Os resultados dessas análises da Tabela 4, podem ser melhor visto na esquematização da Figura 9.

**Figura 9.** Esquema ilustrativo com os resultados obtidos para as propriedades das ligações B–Br na série  $\text{Br}_3\text{B} \cdots \text{NR}_3$  estudada.



### 6.5 Análise das Ligações $\text{B} \cdots \text{N}$ , com a Mudança do Ácido

Na mudança do ácido para base  $\text{NH}_3$ , pode-se observar efeitos causados por diversos fatores, como repulsão eletrônica, distância da ligação  $\text{B} \cdots \text{N}$  e a mudança das características dos átomos ligados ao boro, como a eletronegatividade e raio atômico. Esses fatores contribuem para as alterações e tendências nas propriedades de recobrimento e topologia da densidade pela QTAIM. Os resultados obtidos estão condensados na Tabela 5.

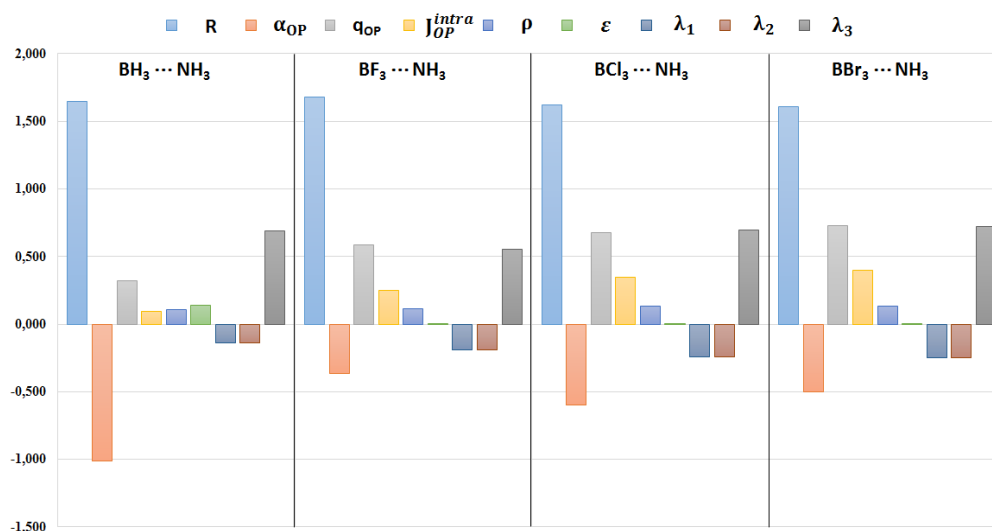
**Tabela 5.** Análise mudança de ácidos para a mesma base  $\text{NH}_3$ : Distância de ligação (R, em Å), polarizabilidade de recobrimento ( $\alpha_{OP}$ , em Å<sup>3</sup>), densidade de recobrimento ( $q_{OP}$ , em e), repulsão intra-recobrimento  $J_{OP}^{intra}$  (em Hartree) e propriedades do ponto crítico de ligação (BCP): densidade do ponto crítico ( $\rho$ ), elipticidade ( $\epsilon$ ), e os autovalores da Hessiana da densidade  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$ .

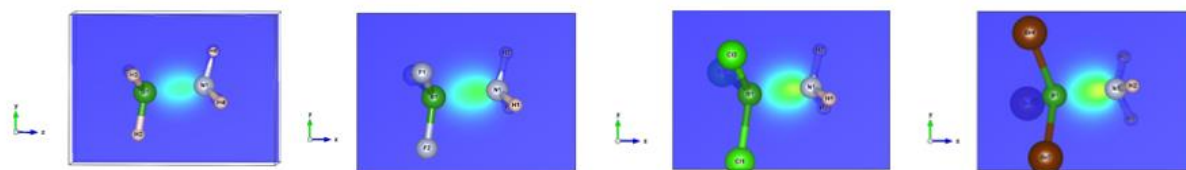
	R	$\alpha_{OP}$	$q_{OP}$	$J_{OP}^{intra}$	$\rho$	$\epsilon$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$
$\text{BH}_3 \cdots \text{NH}_3$ B...N	1,647	-1,014	0,322	0,096	0,108	0,140	-0,138	-0,138	0,687

BF <sub>3</sub> ...NH <sub>3</sub>	B...N	1,680	-0,364	0,585	0,250	0,112	0,001	-0,188	-0,187	0,551
BCl <sub>3</sub> ...NH <sub>3</sub>	B...N	1,619	-0,595	0,677	0,347	0,132	0,001	-0,241	-0,241	0,696
BBr <sub>3</sub> ...NH <sub>3</sub>	B...N	1,610	-0,501	0,731	0,401	0,135	0,001	-0,249	-0,249	0,723

Avaliando a Tabela 5, observa-se que a polarizabilidade de recobrimento aumenta quando mudamos o ácido de Lewis de BH<sub>3</sub>, para os que possuem os halogenetos em sua estrutura. Assim, é possível indagar que a ligação mais covalente em relação ao  $\alpha_{OP}$  é a formada com o BF<sub>3</sub>. Apesar do flúor ser uma espécie que pode repelir a ligação B...N, tem-se que o efeito da distância de ligação tem influência, tornando a carga compartilhada mais distribuída no espaço. Pode-se notar que os valores da carga de recobrimento e repulsão intra-recobrimento aumentam na ordem BH<sub>3</sub> < BF<sub>3</sub> < BCl<sub>3</sub> < BBr<sub>3</sub>. Quando ocorre a substituição do flúor por um cloro ou bromo, a eletronegatividade diminui, mas ocorre a formação de uma interação mais curta na ligação B...N, criando assim uma região compacta, elevando o valor do  $q_{OP}$  e  $J_{OP}^{intra}$ . Os valores do  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ , para a concavidade da ligação seguem essa sequência: BBr<sub>3</sub> < BCl<sub>3</sub> < BF<sub>3</sub> < BH<sub>3</sub>. Os resultados estão elencados abaixo, na Figura 10a, uma melhor estrutura esquemática da tabela. Quanto a densidade de recobrimento na figura 10b, é notável um aumento consecutivo na região da ligação B...N, à medida que as propriedades de recobrimento aumentam, as quais são utilizadas para descrever o caráter da ligação.

**Figura 10.** Esquema ilustrativo com os resultados obtidos para as propriedades das ligações B...N para os diferentes ácidos de Lewis, para a base NH<sub>3</sub>.





Na Tabela 6 estão presentes os resultados de diferentes ácidos mantendo as bases fixas. A partir dessa relação pode-se questionar de forma efetiva as consequências da mudança do ácido para uma mesma base.

**Tabela 6.** Avaliação das propriedades de ácidos e as bases nitrogenadas com ligantes metila: Distância de ligação (R, em Å), polarizabilidade de recobrimento ( $\alpha_{OP}$ , em Å<sup>3</sup>), densidade de recobrimento ( $q_{OP}$ , em  $e$ ), repulsão intra-recobrimento  $J_{OP}^{intra}$  (em Hartree) e propriedades do ponto crítico de ligação (BCP): densidade do ponto crítico ( $\rho$ ), elipticidade ( $\epsilon$ ), e os autovalores da Hessiana da densidade  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$ .

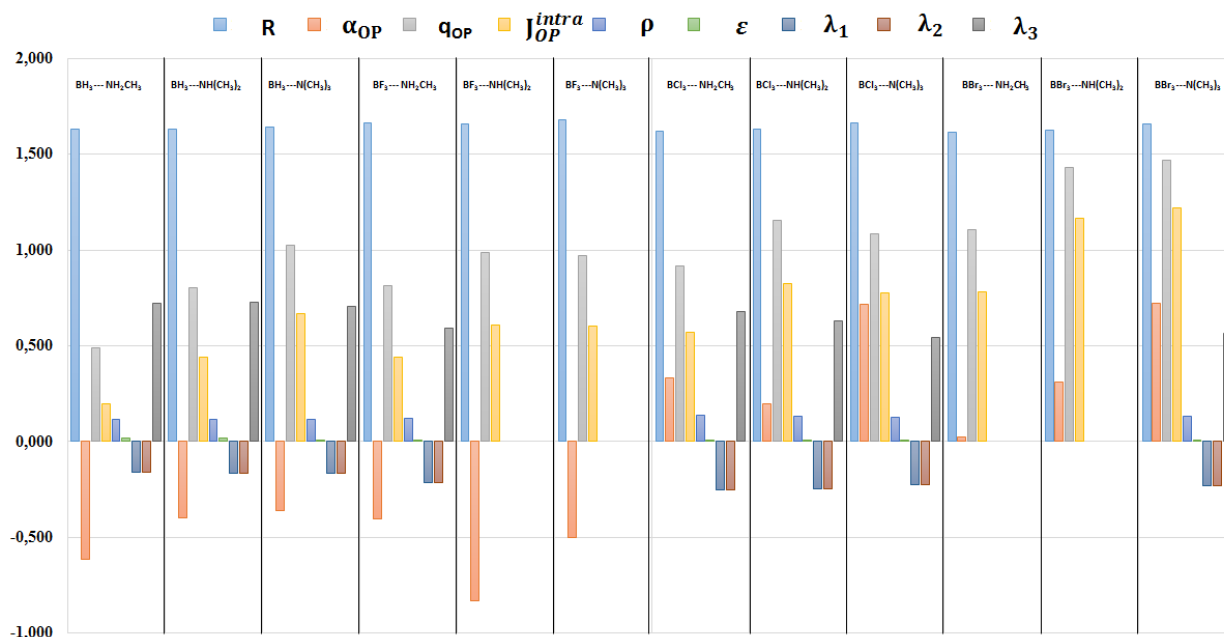
		R	$\alpha_{OP}$	$q_{OP}$	$J_{OP}^{intra}$	$\rho$	$\epsilon$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	
BH <sub>3</sub> ...	NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	B...N	1,633	-0,614	0,490	0,197	0,114	0,017	-0,160	-0,158	0,721
BH <sub>3</sub> ...	NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	B...N	1,633	-0,399	0,805	0,438	0,117	0,016	-0,168	-0,165	0,725
BH <sub>3</sub> ...	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	B...N	1,639	-0,361	1,027	0,670	0,117	0,002	-0,164	-0,163	0,703
BF <sub>3</sub> ...	NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	B...N	1,662	-0,401	0,813	0,440	0,120	0,002	-0,214	-0,213	0,590
BF <sub>3</sub> ...	NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	B...N	1,660	-0,83	0,985	0,608	-	-	-	-	-
BF <sub>3</sub> ...	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	B...N	1,678	-0,501	0,968	0,604	-	-	-	-	-
BCl <sub>3</sub> ...	NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	B...N	1,619	0,33	0,914	0,568	0,135	0,002	-0,251	-0,250	0,678
BCl <sub>3</sub> ...	NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	B...N	1,632	0,198	1,154	0,823	0,135	0,007	-0,246	-0,245	0,630
BCl <sub>3</sub> ...	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	B...N	1,663	0,716	1,084	0,778	0,129	0,001	-0,226	-0,226	0,542
BBr <sub>3</sub> ...	NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	B...N	1,612	0,023	1,106	0,779	-	-	-	-	-
BBr <sub>3</sub> ...	NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	B...N	1,630	0,308	1,431	1,165	-	-	-	-	-
BBr <sub>3</sub> ...	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	B...N	1,660	0,722	1,469	1,221	0,132	0,001	-0,232	-0,232	0,564

A mudança do ácido em relação às bases com características doadoras de elétrons mostra uma vertente de efeitos para tendências mais polarizáveis aos ácidos que apresentam características intermediárias de eletronegatividade. Quando ocorre a adição de grupos metila no átomo de nitrogênio, ocorre um aumento na doação de carga. Para que ocorra compensação, em certos casos, é necessário que as moléculas se ajustem tridimensionalmente, assim o alongamento da ligação ocorre devido aos efeitos repulsivos causados pelos átomos eletronegativo, como é o caso

do flúor. Pode ser visto que na molécula  $\text{BF}_3 \cdots \text{NH}(\text{CH}_3)_2$ , o valor de  $\alpha_{\text{OP}}$  é menor que o da molécula  $\text{BF}_3 \cdots \text{NH}_2\text{CH}_3$ , em que a inserção de mais densidade na ligação  $\text{B} \cdots \text{N}$  cria uma maior zona de repulsão. É notório um aumento consecutivo da carga de recobrimento e da repulsão intra-recobrimento, mas poderia ser que essas forças repulsivas sejam compensadas se ocorresse um ajuste na distância da ligação, sendo esse fator dependente do funcional e base utilizado.

Nessa série, é claramente observada a relação entre a polarizabilidade de recobrimento com a densidade do BCP, que tende a aumentar para valores mais negativos de  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ . Nesse sentido, quanto maior os valores negativos de  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ , mais polarizável tende a ser a contribuição de recobrimento das ligações. Esses resultados da Tabela 6 estão esquematizados na Figura 11.

**Figura 11.** Esquema ilustrativo com os resultados obtidos para as propriedades das ligações  $\text{B} \cdots \text{N}$  para os diferentes ácidos de Lewis, para a base  $\text{NR}_3$  com substituintes metil.



Os resultados comparativos para a mudança do ácido frente a bases nitrogenadas com grupos etilas, estão presentes na Tabela 7.

**Tabela 7** Resultados das propriedades de ácidos e as bases nitrogenadas com ligantes etila: Distância de ligação ( $R$ , em Å), polarizabilidade de recobrimento ( $\alpha_{\text{OP}}$ , em Å<sup>3</sup>), densidade de recobrimento ( $q_{\text{OP}}$ , em  $e$ ), repulsão intra-recobrimento  $J_{\text{OP}}^{\text{intra}}$  (em Hartree) e propriedades do ponto crítico de ligação (BCP): densidade do ponto crítico ( $\rho$ ), elipticidade ( $\epsilon$ ), e os autovalores da Hessiana da densidade  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$ .

		$R$	$\alpha_{\text{OP}}$	$q_{\text{OP}}$	$J_{\text{OP}}^{\text{intra}}$	$\rho$	$\epsilon$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$
$\text{BH}_3 \cdots \text{NH}_2\text{Et}$	$\text{B} \cdots \text{N}$	1,631	-0,310	0,679	0,322	0,115	0,010	-0,162	-0,160	0,724

BH <sub>3</sub> ···NHEt <sub>2</sub>	B···N	1,633	-0,015	0,879	0,497	0,117	0,026	-0,169	-0,165	0,716
BH <sub>3</sub> ···NEt <sub>3</sub>	B···N	1,648	0,380	0,847	0,522	-	-	-	-	-
BF <sub>3</sub> ···NH <sub>2</sub> Et	B···N	1,658	-0,661	0,878	0,498	0,121	0,001	-0,217	-0,217	0,598
BF <sub>3</sub> ···NHEt <sub>2</sub>	B···N	1,659	-2,313	1,027	0,655	-	-	-	-	-
BF <sub>3</sub> ···NEt <sub>3</sub>	B···N	1,692	-0,791	0,895	0,556	-	-	-	-	-
BCl <sub>3</sub> ···NH <sub>2</sub> Et	B···N	1,615	0,062	1,047	0,711	0,137	0,001	-0,255	-0,255	0,687
BCl <sub>3</sub> ···NHEt <sub>2</sub>	B···N	1,624	-0,743	1,249	0,995	0,137	0,012	-0,256	-0,253	0,647
BCl <sub>3</sub> ···NEt <sub>3</sub>	B···N	1,681	-1,112	1,056	0,735	-	-	-	-	-
BBr <sub>3</sub> ···NH <sub>2</sub> Et	B···N	1,601	0,486	1,324	1,057	0,139	0,000	-0,261	-0,261	0,708
BBr <sub>3</sub> ···NHEt <sub>2</sub>	B···N	1,620	-2,155	1,917	1,854	-	-	-	-	-
BBr <sub>3</sub> ···NEt <sub>3</sub>	B···N	-	-	-	-	-	-	-	-	-

A medida que se modificam os halogênios ligados ao boro, cria-se um caráter de elevada eletronegatividade. Na sequência de Br < Cl < F, tem-se um aumento gradativo da eletronegatividade, mas ocorre um aumento do impedimento estérico na ordem inversa. Como consequência, a adição de grupos etila favorece um aumento da polarizabilidade de recobrimento quando o ácido é o BH<sub>3</sub>. O mesmo não possui átomos eletronegativos para criar um efeito repulsivo na ligação, como também não possui espécies que causem um efeito estérico. Assim o aumento do  $\alpha_{OP}$  nessa sequência (BH<sub>3</sub>···NH<sub>2</sub>Et < BH<sub>3</sub>···NHEt<sub>2</sub> < BH<sub>3</sub>···NEt<sub>3</sub>) é justificável. Quando relacionamos esses resultados com as séries de ácidos com espécies mais eletronegativas, podemos constatar um efeito inverso, isso é característico da natureza das espécies eletronegativas com pares de elétrons isolados. A presença desses pares de elétrons cria uma repulsão entre a densidade eletrônica dos halogênios e densidade de recobrimento da ligação B···N, se tornando mais intensa a medida que são adicionados grupos etila. Assim também é justificável o aumento dos valores do  $q_{OP} e J_{OP}^{intra}$ , à medida que a densidade de recobrimento aumenta.

### 6.6 Análise das Ligações B···O para as Bases com Metila e Etila

Na Tabela 8, estão presentes os resultados para os diferentes ácidos ligados à bases com o heteroátomo oxigênio.

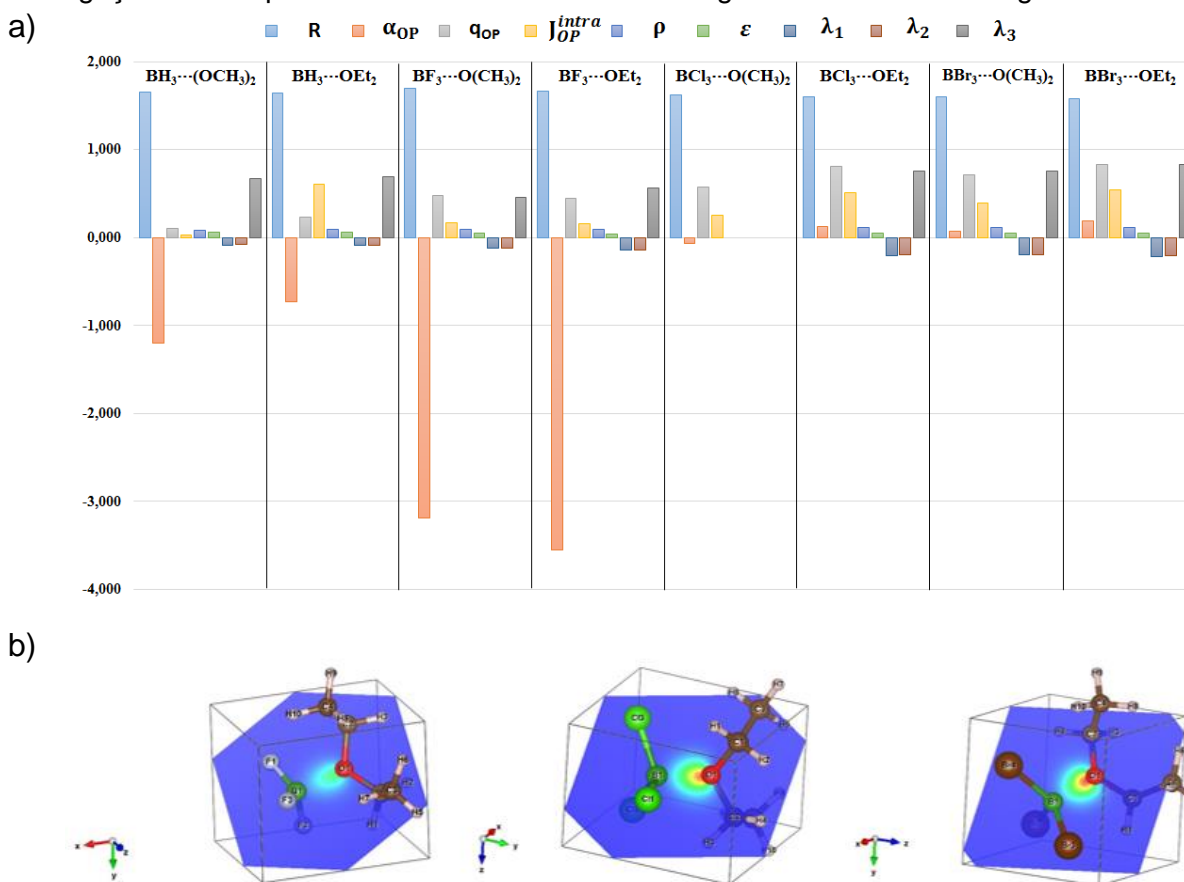
**Tabela 8.** Propriedades das ligações químicas para os ácidos de Lewis, frente a bases com oxigênio: Distância de ligação (R, em Å), polarizabilidade de recobrimento ( $\alpha_{OP}$ , em Å<sup>3</sup>), densidade de recobrimento ( $q_{OP}$ , em  $e$ ), repulsão intra-recobrimento  $J_{OP}^{intra}$  (em Hartree) e propriedades do ponto crítico de ligação (BCP): densidade do ponto crítico ( $\rho$ ), elipticidade ( $\epsilon$ ), e os autovalores da Hessiana da densidade  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$ .

		R	$\alpha_{OP}$	$q_{OP}$	$J_{OP}^{intra}$	$\rho$	$\epsilon$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$
BH <sub>3</sub> ...O(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	B...O	1,649	-1,203	0,100	0,030	0,087	0,062	-0,084	-0,079	0,667
	B-H	1,213	0,301	0,872	0,496	0,174	0,207	-0,399	-0,331	0,479
	O-CH <sub>3</sub>	1,428	0,104	0,530	0,278	0,248	0,020	-0,431	-0,423	0,536
BH <sub>3</sub> ...OEt <sub>2</sub>	B...O	1,643	-0,732	0,227	0,606	0,089	0,065	-0,093	-0,087	0,686
	B-H	1,214	-0,489	1,006	0,609	0,174	0,205	-0,396	-0,329	0,483
	O-Et <sub>2</sub>	1,440	-0,229	0,685	0,426	0,241	0,044	-0,418	-0,401	0,484
BF <sub>3</sub> ...O(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	B...O	1,700	-3,19	0,473	0,173	0,088	0,048	-0,124	-0,118	0,452
	B-F	1,355	0,883	0,546	0,296	0,190	0,038	-0,548	-0,528	2,062
	O-CH <sub>3</sub>	1,433	0,0585	0,547	0,290	0,243	0,005	-0,411	-0,409	0,532
BF <sub>3</sub> ...OEt <sub>2</sub>	B...O	1,660	-3,551	0,45	0,153	0,095	0,035	-0,148	-0,143	0,558
	B-F	1,366	0,995	0,53	0,366	0,188	0,039	-0,541	-0,521	2,033
	O-Et <sub>2</sub>	1,442	0,0915	0,57	0,331	0,235	0,044	-0,394	-0,377	0,507
BCl <sub>3</sub> ...O(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	B...O	1,626	-0,068	0,571	0,256	-	-	-	-	-
	B-Cl	1,821	0,177	0,757	0,394	-	-	-	-	-
	O-CH <sub>3</sub>	1,447	0,053	0,542	0,284	-	-	-	-	-
BCl <sub>3</sub> ...OEt <sub>2</sub>	B...O	1,598	0,123	0,808	0,506	0,113	0,054	-0,205	-0,194	0,759
	B-Cl	1,836	-0,007	0,793	0,423	0,132	0,088	-0,216	-0,199	0,323
	O-Et <sub>2</sub>	1,465	0,201	0,696	0,418	0,222	0,045	-0,348	-0,333	0,445
BBr <sub>3</sub> ...O(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	B...O	1,60055	0,069	0,71	0,389	0,113	0,046	-0,200	-0,191	0,754
	B-Br	2,00756	0,522	0,688	0,315	0,119	0,088	-0,162	-0,148	0,087
	O-CH <sub>3</sub>	1,45184	0,103	0,556	0,295	0,228	0,010	-0,354	-0,351	0,502
BBr <sub>3</sub> ...OEt <sub>2</sub>	B...O	1,58074	0,189	0,826	0,545	0,119	0,052	-0,222	-0,211	0,826
	B-Br	1,9988	0,794	0,706	0,340	0,122	0,086	-0,168	-0,155	0,092
	O-Et <sub>2</sub>	1,46894	0,433	0,693	0,421	0,219	0,053	-0,339	-0,322	0,436

O oxigênio é um átomo que apresenta dois pares isolados, enquanto o nitrogênio possui um par isolado, além disso a eletronegatividade do oxigênio é maior. Quando grupos etila são ligados ao átomo de oxigênio, ocorre uma maior doação de carga por esses grupos em comparação com grupos metila, favorecendo um aumento polarizabilidade de recobrimento. Esse efeito é contrário para a base BF<sub>3</sub>, pois a presença dos pares isolados do flúor repelem o recobrimento da interação B...N, como também a presença dos pares isolados do oxigênio promovem um aumento

consecutivo dessa repulsão, gerando valores baixos do  $\alpha_{OP}$ . Na Figura 12 estão resultados da Tabela 8 esquematizados. Para os mapas da densidade de recobrimento gerada pelo BOPP presentes na figura 12b, pode-se notar que há um aumento dessa densidade nessa sequência  $BF_3 \cdots NEt_2 < BCl_3 \cdots NEt_2 < BBr_3 \cdots NEt_2$ , sendo esses resultados compatíveis com o aumento dos parâmetros que descrevem as características das ligações química, pelo BOPP.

**Figura 12.** Esquema ilustrativo com os resultados obtidos para as propriedades das ligações B...O para os ácidos de Lewis distintos ligados à bases com oxigênio.



## 7. CONCLUSÕES

A aplicação dos modelos BOPP e QTAIM para avaliação de ligações em moléculas ácido-base de Lewis forneceu resultados coerentes com a intuição química. Os resultados estão diretamente associados à qualidade do funcional wB97X-D. Um dos parâmetros estudados foi a polarizabilidade de recobrimento ( $\alpha_{OP}$ ) que está associada com grau de covalência da ligação química. Todavia também foi avaliado a carga de recobrimento e a repulsão intra-recobrimento que possuem uma relação com a polarizabilidade de recobrimento, referente aos aspectos do grau de compactação da densidade eletrônica compartilhada. O modelo de recobrimento apresentou uma relação com os valores obtidos pelo QTAIM, para uma comparação relativa dos modelos.

Nos sistemas avaliados para o ácido  $BH_3$ , pôde-se perceber que a inserção de grupos doadores de carga cria um aumento do compartilhamento de carga entre o nitrogênio e o boro, favorecendo o fortalecimento da ligação  $B \cdots N$ . Além disso, foi visível o aspecto inverso para a covalência da ligação  $B-H$  nos mesmo sistemas. Foi possível ver um aumento discreto dos valores negativos de  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  referentes a ligação  $B \cdots N$ , podendo-se assim concluir por comparação uma efetividade do modelo de recobrimento. Na mudança do átomo de nitrogênio para oxigênio na base, percebeu-se que a troca da metila por etila ocasiona um aumento na covalência da ligação  $B-O$ .

Os sistemas de ácidos de Lewis com halogênio na estrutura possuem propriedades diferentes do ácido com hidrogênio. Dentre essas diferenças estão a eletronegatividade, elétrons presentes no orbital p e o tamanho dos átomos. A partir desses aspectos, o modelo de recobrimento buscou entender o caráter a ligação ácido-base. Para o  $BF_3$ , a inserção de grupos doadores de carga ao nitrogênio, provocou um aumento da densidade de carga, como também um aumento da repulsão intra-recobrimento, causada justamente um efeito oposto quando comparado ao  $BH_3$ . Quanto ao  $BCl_3$  e  $BBr_3$ , pode-se notar que a mudança no tamanho desses átomos está relacionado com as propriedades da ligação  $B \cdots N$ .

Ao aumentar o número de grupos etila na estrutura da base, causou um aumento do impedimento estérico, provocando um aumento do tamanho da ligação, como também uma diminuição da polarizabilidade de recobrimento. Para grupos metil,

o efeito doador de carga prevaleceu, tornando a ligação B...N, cada vez mais covalente.

Para o entendimento teórico das ligações químicas das estruturas estudadas, o modelo de recobrimento apresentou tendências coerentes com propriedades como eletronegatividade e quimicamente intuitivas, além de concordar com tendências obtidas usando o QTAIM, mas com algumas divergências em alguns pontos. Quando foi posto em comparação com os valores do QTAIM, só foram relevantes relacionar com os resultados do BH<sub>3</sub>, pois apresentou uma maior quantidade de resultados de ambos os modelos. Sendo assim é possível concluir que o modelo de recobrimento tem muito a oferecer quanto ao estudos das ligações, em função dos seus parâmetros que descrevem por meio da polarizabilidade de recobrimento o caráter da ligação.

## 8. REFERÊNCIAS

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5<sup>o</sup> ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

BESSAC, F.; FRENKING, G. Why is  $\text{BCl}_3$  a Stronger Lewis Acid With Respect to Strong Bases than  $\text{BF}_3$ ?, **Inorg.Chem.** v.42, n. 42, 2003.

BURT, J.; EMSLEY, J.W.; LEVASON, W.; REID, G.; TINKLER, I.S. Systematics of  $\text{BX}_3$  and  $\text{BX}_2^+$  complexes (X= F, Cl, Br, I) with Neutral Disphosphine and Diarsine ligands. **Inorg. Chem.** v. 55, p. 8852-8864, 2016.

BADER, R.F.W. et al. Properties of Atoms in Molecules: Atoms Forming Molecules. **J.Phys.Chem**, v 104, p 1779-1794, 2000

GORDON, M.S.; FREITAG, M.A.; BANDYOPADHYAY, P.; JENSEN, J.H; KAIRYS, V.; STEVENS, W.J.; **Phys. Chem.** v.105, 2001.

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

MALTA, O.L., Theory of absorption and Raman scattering by the overlap region in a chemical bond, **Chem. Phys. Let.** v. 406, p. 192-196, 2005.

MORGON, N.H., COUTINHO. K., **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. 1<sup>o</sup> ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.

MOURA JR, R.T., **Propriedade da região de recobrimento da ligação química – aplicação em moléculas e métodos de embedding do estado sólido**. Tese (Dourado em química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, p. 173. 2013

OLIVEIRA, B.G.; ARAÚJO, R.C.M.U.; RAMOS, M.Z. A topologia molecular QTAIM e a descrição mecânica-quântica de ligações de hidrogênio e ligações de di-hidrogênio. **Quim. Nova.** v.33, n. 5, p. 1155-1162, 2010.

PEDROZA, A.C. Teoria do Funcional da Densidade uma possível solução para o problema de muitos elétrons da mecânica quântica. **Physicae Organum.** v 2, n.1, 2016.

PIELA L., **Ideas of quantum chemistry**. 1<sup>o</sup> ed. Oxford: Elsevier, 2007.

ROWSELL, B. D.; GILLESPIE, R. J.; Ligand Close-Packing and the Lewis Acidity of  $\text{BF}_3$  and  $\text{BCl}_3$ . **Inorg. Chem.** v. 38, p. 4659-4662, 1999.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W., **Química Inorgânica**. 4<sup>a</sup> Ed. Bookman: Porto Alegre, 2003.

SHRIVER, D. W.; ATKINS, P. W., **Inorganic Chemistry**. 5<sup>o</sup> ed. Oxford University Press, Oxford, 2001.