



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“A natureza da ligação química em óxidos de amina e óxidos de fosfina”

Daniilo Eduardo Martins

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade
de São Paulo, como parte das exigências para a
obtenção do título de Doutor em Ciências, Área:
Química

RIBEIRÃO PRETO -SP

2022



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“A natureza da ligação química em óxidos de amina e óxidos de fosfina”

Danilo Eduardo Martins

Tese de Doutorado

Prof. Dr. Sérgio Emanuel Galembeck

Orientador

RIBEIRÃO PRETO -SP

2022

FICHA CATALOGRÁFICA

Martins, Danilo Eduardo

A natureza da ligação química em óxidos de amina e óxidos de fosfina –SP. Ribeirão Preto, 2022.

99 p. : il. ; 30cm

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Filosofia de Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Físico Química.

Orientador: Galembeck, Sérgio Emanuel.

1. Óxido de amina. 2. Óxido de fosfina. 3. Ligação química. 4. Química computacional.

Agradecimentos

Ao professor Dr. Sérgio Emanuel Galembeck, pela orientação, e pelas lições que contribuíram para o meu crescimento.

Aos meus pais, Geraldo e Lucineia, que sempre estiveram ao meu lado todos esses anos, apoiando e incentivando em todos os momentos, principalmente nas dificuldades.

À minha irmã, Ana Eliza, pela amizade e boas conversas.

À minha namorada, Fernanda, pelo carinho, incentivo e compreensão em todos os momentos

Aos meus amigos, Bruno, Douglas, Eduardo, Fábio, Gilberto, Luan, Jéssica, Jonas, Rafael e Vânia, pela amizade e pelos bons momentos.

Ao Ali, pela ajuda com os computadores.

Aos professores do DQ pelos ensinamentos.

À CAPES pela bolsa de doutorado.

A todas as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

MARTINS, D. E. **A natureza da ligação química em óxidos de amina e óxidos de fosfina**. 2022. Tese (Doutorado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2022.

A ligação química é um conceito central na teoria química. Nas últimas décadas, ferramentas computacionais como *Quantum Theory of Atoms in Molecules* (QTAIM), *Electron Localization Function* (ELF) e *Natural Bonding Orbitals* (NBO) tem sido utilizadas para investigar a estrutura eletrônica de diversos sistemas na tentativa de encontrar explicação para os fenômenos observados experimentalmente. Dentre estes fenômenos estão as ligações químicas. Embora seu conceito seja antigo e bem estabelecido, ainda existem muitas espécies cujo caráter das ligações não são consenso na literatura. As ligações NO e PO nos óxidos de amina e óxidos de fosfina são exemplos de ligações cujo caráter é debatido a muito tempo na literatura, e a utilização de ferramentas de química computacional podem trazer novos esclarecimentos sobre o real caráter destas ligações. Este trabalho, portanto, tem como objetivo estudar, usando os métodos QTAIM, ELF, NBO e NRT, a estrutura eletrônica de óxidos de amina e seus derivados, R_3NO , e seus respectivos isômeros, R_2NOR , bem como os óxidos de fosfina correspondentes, R_3PO e R_2POR . Também são estudados as moléculas RNO e RPO, por formarem uma ligação dupla entre NO e PO, bem como uma série de moléculas cujas ligações são modelos de ligações covalente, iônica e covalente coordenativa, com a finalidade de comparação. As análises de geometria revelaram que as espécies R_3NO são mais estáveis do que os respectivos isômeros R_2NOR quando os substituintes possuem efeito indutivo retirador de elétrons. Já as espécies R_3PO são sempre mais estáveis do que os seus respectivos isômeros, menos quando $R = H$, caso em que a diferença de energia eletrônica entre ambos é de apenas $0,66 \text{ kcal.mol}^{-1}$. A diferença de energia entre os isômeros varia devido ao efeito do substituinte, que é muito acentuado em R_3NO , mas pouco em R_2NOR , como pode ser visto na variação da ligação NO no primeiro caso, que chega a ser de $0,2 \text{ \AA}$. Este mesmo efeito é observado nas ligações PO, porém com menos intensidade. Os resultados de QTAIM e ELF deixam claro que as ligações NO, em todos os casos, devem ser classificadas como covalentes polares, independentemente do substituinte. Já as ligações PO devem ser classificadas como coordenativas. Esta classificação está baseada na comparação direta com as moléculas modelos estudadas neste trabalho e a comparação com outros trabalhos na literatura envolvendo estes tipos de ligações. Em ambos os casos, NO e PO, o efeito do substituinte não é grande o bastante para alterar a natureza da ligação a ponto de alterar sua classificação. Os resultados de NRT, no entanto, revelam que o substituinte altera a ordem de ligação de forma considerável. Uma comparação direta com as espécies RNO e RPO deixa claro que, mesmo que as ordens de ligações sejam próximas de 2 em alguns casos, não há nenhum indício de que as ligações sejam duplas. A mudança na ordem de ligação ocorre devido ao aumento da carga positiva nos átomos de N e P devido ao efeito indutivo retirador de elétron do substituinte. Desta forma, o aumento na ordem de ligação ocorre devido ao aumento na contribuição iônica, mas que ocorre sem prejuízo do caráter covalente das ligações.

Palavras-chaves: Óxido de amina. Óxido de fosfina. Ligação química. Química computacional.

Abstract

MARTINS, D. E. **The nature of chemical bond in amine oxides and phosphine oxides.** 2022. Tese (Doutorado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2022.

Chemical bonding is a central concept in chemical theory. In the last decades, computational tools such as *Quantum Theory of Atoms in Molecules* (QTAIM), *Electron Localization Function* (ELF) and *Natural Bonding Orbitals* (NBO) have been used to investigate the electronic structure of several systems in an attempt to find an explanation for the phenomena observed experimentally. Among these phenomena are chemical bonds. Although its concept is old and well established, there are still many species whose bond's nature are not consensual in the literature. The NO and PO bonds in amine oxides and phosphine oxides are examples of bonds whose nature has been debated for a long time in the literature, and the use of computational chemistry tools can bring new insights into the real character of these bonds. This work, therefore, aims to study, using QTAIM, ELF, NBO and NRT methods, the electronic structure of amine oxides and their derivatives, R_3NO , and their respective isomers, R_2NOR , as well as the corresponding phosphine oxides, R_3PO and R_2POR . The molecules RNO and RPO are also studied, as they form a double bond between NO and PO, as well as a series of molecules whose bonds are models of covalent, ionic and covalent covalent bonds, for the purpose of comparison. Geometry analyzes revealed that the R_3NO species are more stable than the respective R_2NOR isomers when the substituents have an inductive electron-withdrawing effect. On the other hand, R_3PO species are always more stable than their respective isomers, except when $R = H$, in which case the electronic energy difference between them is only $0.66 \text{ kcal.mol}^{-1}$. The energy difference between the isomers varies due to the effect of the substituent, which is very strong in R_3NO , but little in R_2NOR , as can be seen in the variation of the NO bond in the first case, which reaches 0.2 \AA . This same effect is observed in PO bonds, but with less intensity. The results of QTAIM and ELF make it clear that NO bonds, in all cases, must be classified as polar covalent, regardless of the substituent. On the other hand, PO bonds must be classified as coordinative. This classification is based on a direct comparison with the model molecules studied in this work and a comparison with other works in the literature involving these types of bonds. In both the NO and PO cases, the effect of the substituent is not great enough to change the nature of the bond to the point of altering its classification. The NRT results, however, reveal that the substituent changes the binding order considerably. A direct comparison with the RNO and RPO species makes it clear that, even though the bond orders are close to 2 in some cases, there is no evidence of double bonds. The change in the bond order occurs due to the increase in the positive charge on the N and P atoms due to the electron-withdrawing inductive effect of the substituent. In this way, the increase in the bond order occurs due to the increase in the ionic contribution, but without prejudice to the covalent character of the bonds.

Keywords: Amine oxides. Phosphine oxides. Chemical bond. Computational chemistry.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	12
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1	LIGAÇÃO QUÍMICA, O MODELO DE LEWIS E A LIGAÇÃO COVALENTE	17
2.2	LIGAÇÃO COVALENTE E COVALENTE COORDENATIVA	18
2.3	QUÍMICA COMPUTACIONAL	22
2.3.1	<i>Quantum Theory of Atoms In Molecules</i>	22
2.3.2	<i>Electron Localization Function</i>	26
2.3.3	<i>Natural Bonding Orbitals</i>	28
2.4	CONSTANTE SIGMA	30
3	MÉTODOS COMPUTACIONAIS	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1	A LIGAÇÃO N-O	33
4.1.1	<i>Considerações sobre a Geometria</i>	35
4.1.2	<i>A ligação NO pela perspectiva do QTAIM</i>	39
4.1.3	<i>A ligação NO pela perspectiva da ELF</i>	47
4.1.4	<i>A ligação NO pela perspectiva do NBO e do NRT</i>	54
4.1.5	<i>Considerações finais sobre o caráter da ligação NO e a notação mais adequada</i>	64
4.2	A LIGAÇÃO P-O	66
4.2.1	<i>Considerações sobre a Geometria</i>	67
4.2.2	<i>A ligação PO pela perspectiva do QTAIM</i>	70
4.2.3	<i>Teoria natural de Ressonância</i>	73
4.2.4	<i>Considerações finais sobre o caráter da ligação PO e a notação mais adequada</i>	76
5	CONCLUSÕES	77
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
7	MATERIAL SUPLEMENTAR	85

Índice de tabelas

Tabela 4.1: Energias relativas (kcal/mol) entre os isômeros a e b , comprimento da ligação N-O (Å) e constante de Hammet do efeito indutivo	35
Tabela 4.2: Comprimento da ligação N-O (Å) e σ_p dos substituintes	37
Tabela 4.3: Comprimento da ligação N-O (Å) e σ_p dos substituintes	39
Tabela 4.4: Índice de deslocalização eletrônica, DI(N,O), elipticidade, ϵ_b , densidade eletrônica, $\rho(r_b)/u.a.$, laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho(r_b)/u.a.$, densidade de energia cinética, $G/\rho(r_b)/u.a.$, densidade de energia potencial, $V/\rho(r_b)/u.a.$ e densidade de energia total, $H/\rho(r_b)/u.a.$	41
Tabela 4.5: Volume da bacia, $V(\Omega_i)$; população da bacia, $N(\Omega_i)$; contribuição de cada átomo para a população da bacia de ligação $V(A,B)$ em valores absolutos, A e B , e em porcentagem, $A\%$ e $B\%$; e variância populacional $\sigma^2(\Omega_i)$	49
Tabela 4.6: Volume da bacia, $V(\Omega_i)$; população da bacia, $N(\Omega_i)$; e variância populacional $\sigma^2(\Omega_i)$ de todas as bacias da molécula 1a	51
Tabela 4.7: Volume da bacia, $V(\Omega_i)$; população da bacia, $N(\Omega_i)$; e variância populacional $\sigma^2(\Omega_i)$ de todas as bacias da molécula 2a	52
Tabela 4.8: Energia de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, em kcal mol ⁻¹ , diferença de energia entre os orbitais doadores e receptores, $\epsilon(i) - \epsilon(j)$, em hartree e elementos da matriz de fock, F_{ij} , em hartree obtidos no nível de teoria B3LYP/aug-cc-pVTZ	55
Tabela 4.9: Energia de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, em kcal mol ⁻¹ , diferença de energia entre os orbitais doadores e receptores, $\epsilon(i) - \epsilon(j)$, em hartree e elementos da matriz de fock, F_{ij} , em hartree obtidos no nível de teoria B3LYP/aug-cc-pVTZ	56
Tabela 4.10: Energia de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, em kcal mol ⁻¹ , diferença de energia entre os orbitais doadores e receptores, $\epsilon(i) - \epsilon(j)$, em hartree e elementos da matriz de fock, F_{ij} , em hartree obtidos no nível de teoria B3LYP/aug-cc-pVTZ	57
Tabela 4.11: Energia de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, em kcal mol ⁻¹ , diferença de energia entre os orbitais doadores e receptores, $\epsilon(i) - \epsilon(j)$, em hartree e elementos da matriz de fock, F_{ij} , em hartree obtidos no nível de teoria B3LYP/aug-cc-pVTZ	58
Tabela 4.12: Ordem de ligação natural total (OL), contribuições covalente e iônica para a ordem de ligação em valores absolutos e em porcentagem	60
Tabela 4.13: Carga atômica natural obtida pelo NBO (natural) e cargas atômicas obtidas pelo QTAIM (QTAIM) dos átomos nitrogênio e oxigênio que formam a ligação	63
Tabela 4.14: Energias relativas (kcal/mol) entre os isômeros a e b , comprimento da ligação P-O (Å) e constante de Hammet do efeito indutivo	67
Tabela 4.14: Comprimento da ligação P-O (Å) e σ_p dos substituintes nas moléculas 31 a 36	70
Tabela 4.15: Índice de deslocalização eletrônica, DI(P,O), elipticidade, ϵ_b , densidade eletrônica, $\rho(r_b)/u.a.$, laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho(r_b)/u.a.$, densidade de energia cinética, $G/\rho(r_b)/u.a.$, densidade de energia potencial, $V/\rho(r_b)/u.a.$ e densidade de energia total, $H/\rho(r_b)/u.a.$	71
Tabela 4.16: Ordem de ligação total (OL), contribuições covalente e iônica para a ordem de ligação em valores absolutos e em porcentagem	74

Tabela 4.17: Carga atômica natural obtidas pelo NBO (natural) e cargas atômicas obtidas pelo QTAIM (QTAIM) dos átomos nitrogênio e oxigênio que formam a ligação 75

Índice de esquemas

Esquema 1.1: Moléculas estudadas.....	16
Esquema 4.1: Moléculas estudadas contendo a ligação N-O (1 a 17) e moléculas modelos 18 a 24	35
Esquema 4.2: Moléculas estudadas contendo a ligação P-O (25 a 36).....	63

Índice de figuras

Figura 1.1 a) estrutura geral do carbonodifosforano como apresentada por Tonner e col. ²⁴ ; b) e c) são formas encontradas na literatura de representar os óxidos de amina	14
Figura 2.1: Modelo atômico cúbico, proposto por Lewis em 1916, chamado pelo autor de teoria do átomo cúbico. Imagem retirada do artigo original de 1916	17
Figura 2.2: Mapa de contorno da densidade eletrônica junto com o campo de vetores gradiente da molécula H ₂ NOH	24
Figura 2.3: (a) Ácido benzoico, (b) Ácido biciclooctânico e (c) quinuclidina	30
Figura 4.1: Correlação entre a constante σ_I dos substituintes e o comprimento da ligação N-O em angstroms para os isômeros a ($R^2= 0,9575$)	36
Figura 4.2: Correlação entre a constante σ_I dos substituintes e o comprimento da ligação N-O em angstroms para os isômeros b ($R^2= 0,3308$)	36
Figura 4.3: Correlação entre a constante σ_I dos substituintes e o comprimento da ligação N-O em angstroms para as moléculas 11 a 17 ($R^2= 0,9169$)	39
Figura 4.4: Mapas de contorno da $\rho(r)$ e $\nabla^2\rho(r)$. As espécies 2a e 1b foram utilizadas como exemplo.....	42
Figura 4.5: Isosuperfície da função ELF ($\eta = 0.80$) de algumas moléculas estudadas. As bacias referentes às ligações estudadas estão em verde, as bacias de caroço estão em vermelho, em laranja as bacias de elétrons livres e em azul claro as bacias contendo hidrogênio. As cores dos átomos são branca para hidrogênio, azul para nitrogênio, vermelho para oxigênio, verde para cloro, roxo para carbono e salmão para boro	48
Figura 4.6: Isosuperfície da função ELF com $\eta = 0,900$; $\eta = 0,922$; $\eta = 0,924$; e $\eta = 0,925$. A isosuperfície se divide em duas porque existem duas bacias discínápticas V(C,C)	51

Figura 4.7: Interações envolvendo os orbitais naturais de ligação n_{π} e n_{σ} do oxigênio e os orbitais σ^* (N-R). Interações mostradas apenas para a molécula 1a	55
Figura 4.8: Correlação entre a constante σ_i dos substituintes e a interação de segunda ordem: $n_{O(1)_{\text{pr}}'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-H(4)}$ ($R^2=0,9583$)	56
Figura 4.9: Estruturas de ressonância com maior contribuição em 1a . (ii) representa 3 estruturas degeneradas	59
Figura 4.10: Estruturas de ressonância com maior contribuição em 2a . As estruturas (ii) e (iii) representam 3 estruturas degeneradas cada.....	59
Figura 4.11: Gráfico a contribuição covalente e iônica para a OL	62
Figura 4.12: Três formas de representar o óxido de amina	64
Figura 4.13: Correlação entre a constante σ_i dos substituintes e o comprimento da ligação P-O em Å para os isômeros a (25a a 30a), $R^2=0,8943$	68
Figura 4.14: Correlação entre a constante σ_i dos substituintes e o comprimento da ligação P-O em Å para os isômeros b (25b a 30b), $R^2=0,5441$	69
Figura 4.15: Correlação entre a constante σ_i dos substituintes e o comprimento da ligação P-O em Å para as moléculas 31 a 36 , $R^2=0,9443$	70
Figura 4.16: Três formas de representar o óxido de fosfina	76

Lista de abreviaturas

B3LYP	Funcional de densidade de Lee-Yang-Parr com os 3 parâmetros híbridos de Beck
ELF	Electron Localization Function
G(r)	Densidade de energia cinética
H(r)	Densidade de energia total
MP2	Teoria perturbacional de segunda ordem de Moller-Plasset
NBO	Natural Bonding Orbitals
NRT	Natural Resonance Theory
OL	Ordem de Ligação
PC	Ponto Crítico
PCL	Ponto Crítico de ligação
QTAIM	Quantum Theory of Atoms in Molecules
V(r)	Densidade de energia potencial
$\rho(r)$	Densidade eletrônica
$\nabla^2\rho(r)$	Laplaciano da densidade eletrônica

1 Introdução

A química é a ciência que estuda a estrutura da matéria e as suas transformações. Ela tem como um de seus pontos centrais o conceito de ligação química, uma vez que suas propriedades são muito relevantes, até mesmo determinantes, para a estrutura, a reatividade e as propriedades moleculares.¹ Antes do advento da mecânica quântica, a química era essencialmente uma ciência experimental,² dados empíricos impulsionaram o desenvolvimento de teoria química que culminou no modelo de ligação proposto por Lewis no início do século passado.^{3,4} Conceitos qualitativos como ligação química, valência e estruturas de Lewis forneceram a estrutura dominante para entender as composições e propriedades físicas de substâncias químicas. Mesmo após o surgimento da mecânica quântica, as primeiras aplicações para ligação química geraram conceitos semiempíricos como eletronegatividade, hibridização, ressonância e ordem de ligação, que complementavam os conceitos empíricos já existentes, mas possuíam pouco caráter preditivo, uma vez que precisavam da solução da equação de Schrödinger, em uma época em que isso era impraticável salvo para os casos mais simples.⁵

Com o avanço da computação e dos métodos de cálculos, as soluções antes impossíveis para a equação de Schrödinger, hoje, são rotina em laboratórios de química e podem prever propriedades moleculares com bastante precisão.^{6,7} Em contrapartida, os conceitos empíricos de estrutura química citados acima não são obtidos por estes cálculos,⁸ o que levou Sutcliffe, em um artigo sobre a evolução do conceito de ligação química, a concluir que, pelo ponto de vista da química quântica, o computador dissolveu o conceito de ligação.⁹

Por mais que os cálculos computacionais consigam prever as propriedades moleculares com bastante precisão, modelos simples ainda têm a sua utilidade. A estrutura de Lewis e o modelo de repulsão dos pares eletrônicos,¹⁰ por exemplo, podem fornecer informações qualitativas de geometria e reatividade sem a necessidade de computadores ou mesmo de alguma forma de cálculo. Em vista disso, com objetivo de fazer uma ponte entre os conceitos clássicos de química e os resultados de cálculos da mecânica quântica, nas últimas décadas, uma série de ferramentas computacionais foram desenvolvidas. Podemos citar como exemplo: *Quantum Theory of Atoms in Molecules* (QTAIM),¹¹ *Electron Localization Function* (ELF)¹² e *Natural Bonding Orbitals* (NBO),¹³ dentre outras. Estas ferramentas permitem, não só a interpretação de cálculos de química teórica pelo ponto de vista de modelos clássicos de ligação, como também fornecem informações extras sobre as ligações químicas que não podem ser obtidas experimentalmente. Muitos trabalhos recentes têm utilizado estas ferramentas computacionais para propor reinterpretções de modelos clássicos de ligação ou até mesmo propor novos modelos.¹⁴⁻¹⁶

Um modelo que vem ganhando destaque nos últimos anos é o da ligação de coordenação envolvendo elementos representativos.^{15,17-23} A discussão em cima deste tipo de ligação tomou maior expressão após um artigo de 2006 que reportou um estudo

teórico da estrutura do carbonodifosforano ($(R_3P)_2C$), estrutura na qual o carbono central está ligado a dois átomos de fósforo (**figura 1.1**).²⁴ Os autores consideraram o carbono como sendo bivalente, $C(0)$. Ele faz duas ligações coordenativas com o fósforo e possui dois pares de elétrons livres. Este conceito foi estendido para outras moléculas contendo carbono $C(0)$.^{16, 25} Em um recente artigo de revisão sobre ligações coordenativa em compostos formados por átomos representativos,¹⁵ os autores afirmam que o modelo de ligação coordenativa é importante não apenas para entender a estrutura e reatividade de compostos já conhecidos, mas também serve de guia para algumas novas classes de complexos.

Neste trabalho, são investigadas ligações entre os átomos de N e O e ligações entre átomos de P e O. As características dessas ligações variam muito e algumas destas ligações escapam à descrição clássica de ligações localizadas, descritas por uma estrutura de Lewis, e podem mudar bastante dependendo do ambiente químico. Em se tratando da ligação NO, é possível ver a variedade das características pela diferença entre o comprimento da ligação N-O nas moléculas FNO e FONO₂, 1,14 e 1,51 Å respectivamente,²⁶⁻³⁶ bem como o fato do N possuir diferentes estados de oxidação, desde zero, na hidroxilamina (H_2NOH), até +5 no ácido nítrico (HNO_3).³⁷ Também podemos citar o fato das ligações NO possuírem ordens de ligação variadas, com caráter simple, duplo ou triplo.^{38,39}

Um caso especialmente interessante são os óxidos de amina (R_3NO), uma classe de compostos comumente utilizados em produtos de limpeza e higiene pessoal, bem como em outras áreas da indústria.⁴⁰ Alguns óxidos derivados de piridina ainda possuem aplicações em áreas de química sintética, bioquímica e farmacologia devido ao seu potencial de aplicações em medicamentos com atividade anti cancer, anti HIV e anti microbiana.⁴¹⁻⁴⁴ Estes óxidos possuem uma ligação N-O cujo caráter é discutido há muito tempo. Podemos citar como exemplo o livro "*The nature of the chemical bond*", de Linus Pauling, no qual o autor cita o óxido de trimetilamina ($(CH_3)_3NO$) e considera que a ligação NO, neste caso, é um tipo de ligação dupla, sendo uma covalente e outra iônica.⁴⁵ Podemos dizer, fundamentando-se na estrutura de Lewis, que as ligações NO nestes óxidos são comumente descritas como uma ligação na qual o nitrogênio cede um par de elétrons livres para formá-la, enquanto o oxigênio permanece com os seus 3 pares de elétrons livres. A estrutura da molécula é representada com uma carga formal positiva no nitrogênio e uma negativa no oxigênio, no entanto, há autores que representam esta ligação utilizando uma seta (**figura 1.1**).²⁶ Alguns estudos mais recentes, utilizando ferramentas computacionais, analisaram o caráter da ligação NO em óxidos de amina, porém chegaram a resultados contraditórios. Como exemplo, Dobado e col.²⁷ concluíram que a ligação N-O em moléculas como H_3NO e F_3NO é covalente polar simples. Chesnut,²⁸ por outro lado, considera que os pares de elétrons livres do oxigênio participam da ligação, e, portanto, o N-O é uma ligação tripla. Yang, Andrada e Frenking,²⁹ por sua vez, concluíram que a ligação N-O em compostos R_3NO é coordenativa quando $R = F$ e Cl , mas não para $R = H$ e CH_3 . Diante disso, fica claro que não há consenso sobre o caráter desse tipo de ligação.

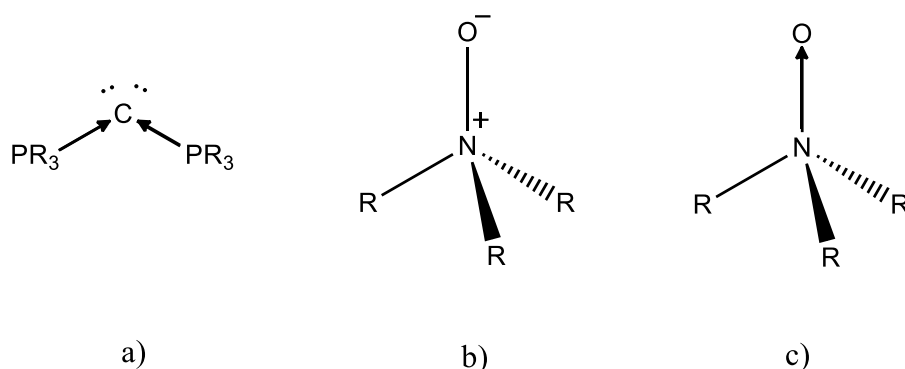


Figura 1.1: a) estrutura geral do carbonodifosforano como apresentada por Tonner e col.²⁴; b) e c) são formas encontradas na literatura de representar os óxidos de amina.

As ligações PO também estão presentes em uma variedade grande de moléculas e possuem características variadas. De forma análoga às moléculas R_3NO , os óxidos de fosfina e seus derivados (R_3PO) são um caso de bastante interesse. Este é um grupo de moléculas com uma vasta aplicação em síntese,⁴⁶ foto iniciador,⁴⁷ catálise,⁴⁸ extração de metais pesados⁴⁹ e em fármacos.⁵⁰ Em um artigo de revisão sobre a aplicação de óxidos de fosfina em fármacos, os autores concluíram que a grande polaridade do grupo faz com que a solubilidade e a estabilidade metabólica dos fármacos aumentem,⁵⁰ como exemplo o derivado da *Mifepristona*, uma antiprogesterona esteroidal, contendo óxido de fosfina.⁵¹ Alguns fármacos comerciais contendo óxido de fosfina são, a título de exemplo, o *Fosamprenavir*, um medicamento utilizado para o tratamento de infecções por HIV,⁵² e o *Fospropofol*, usado como hiptnótico.⁵³

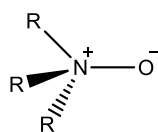
Quanto à natureza da ligação PO nos óxidos de fosfina, diversos trabalhos ao longo dos anos têm sido reportados.^{27-29,54-63} Gilheany, em um artigo de revisão muito abrangente sobre ligações PO, dentre elas as presentes nos óxidos de fosfina, mostra que, segundo resultados teóricos e experimentais, a ligação PO é forte, curta e polar, muito próxima de uma ligação dupla, cuja ordem de ligação normalmente é superior a 2.⁵⁵ Por mais que a ordem de ligação seja próxima de 2, cálculos teóricos de ressonância magnética nuclear (RMN), mais especificamente no efeito de blindagem do fósforo nos óxidos de fosfina, sugerem claramente a ausência de ligações múltiplas na ligação PO.⁵⁶ Gilheany também explica que os orbitais d não participam da interação, o que impede a descrição da ligação PO como uma dupla ligação. A descrição da ligação, portanto, normalmente é feita como uma ligação de coordenação,⁵⁷ sendo o átomo de P o doador de elétrons, além da presença de retrodoação dos 3 pares de elétrons do O.⁵⁸⁻⁶⁰

Da mesma forma que ocorreu com os óxidos de amina, trabalhos mais recentes têm utilizado ferramentas da química computacional para estudar as ligações, mas têm chegado a conclusões conflitantes. Segundo Dobado e col.,²⁷ pelas análises de QTAIM, a ligação PO em óxidos de fosfina são ligações σ simples, pois 3 pares de elétrons são identificados no O, muito polares, quase iônicas. Os autores, todavia, não encontraram evidência alguma da presença de retrodoação π . Chesnut,²⁸ por sua vez, demonstra que

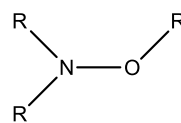
os pares de elétrons livres do oxigênio são responsáveis por até 44 % da ordem total da ligação PO. Em um outro trabalho, Chesnut e Savin,⁶³ utilizando análise de ELF, também mostram que a presença de 3 pares de elétrons isolados no oxigênio é a forma mais correta, bom como demonstraram a polarização ligação PO em óxidos de fosfina. Yang e colaboradores²⁹ afirmam que a ligação PO é descrita corretamente como uma ligação covalente simples, formada entre dois fragmentos carregados eletricamente ($R_3P^+-O^-$), embora haja a presença de retrodoação π , que é de 22 a 32%, dependendo do substituinte.

Tanto o nitrogênio quanto o fósforo são elementos do grupo 15, portanto formam estruturas semelhantes. É interessante fazer a comparação entre as ligações formadas por estas moléculas. Este trabalho, portanto, tem como objetivo estudar, usando os métodos QTAIM, ELF e NBO, a estrutura eletrônica de óxidos de amina e seus derivados, R_3NO , e seus respectivos isômeros, R_2NOR , bem como os óxidos de fosfina correspondentes, R_3PO e R_2POR . Também são estudados as moléculas RNO e RPO, por formarem uma ligação dupla entre NO e PO, bem como uma série de moléculas cujas ligações são modelos de ligações covalente, iônica e covalente coordenativa, com a finalidade de comparação. Todas as espécies estudadas estão expostas no **esquema 1.1**.

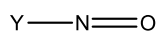
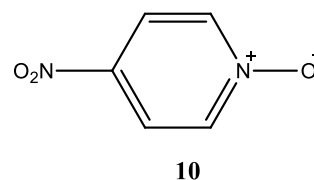
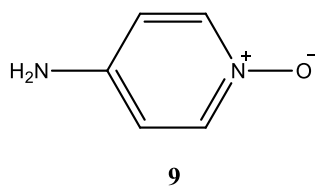
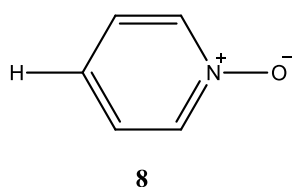
Isômero **a**



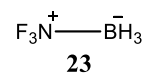
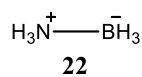
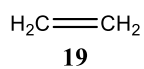
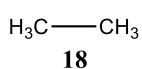
Isomero **b**



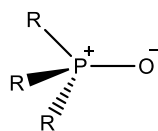
R = H(1), F(2), Cl(3), CH₃(4), OH(5), OCH₃(6), NH₂(7)



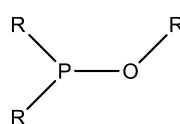
Y = H(11), F(12), Cl(13), CH₃(14), OH(15), OCH₃(16), NH₂(17)



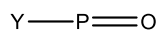
Isômero **a**



Isomero **b**



R = H(25), F(26), Cl(27), CH₃(28), OH(29), OCH₃(30)



Y = H(31), F(32), Cl(33), CH₃(34), OH(35), OCH₃(36)

Esquema 1.1: Moléculas estudadas. As espécies identificadas como isômeros **a** e **b** foram enumeradas com o número referente ao substituinte (R) e o respectivo isômero, como exemplo a espécie **2b** refere-se ao isômero b substituído com flúor. A enumeração utilizada segue a ordem em que a discussão do trabalho foi feita.

2 Fundamentação Teórica

2.1 Ligação química, o modelo de Lewis e a ligação covalente

O conceito de ligação química é central para a compreensão da estrutura das moléculas. O químico Gilbert N. Lewis foi o primeiro a estabelecer uma teoria de ligação abrangente, que explicava e previa o comportamento de um número grande de moléculas, usando um único conceito: o de que as ligações químicas são formadas pelo compartilhamento de um par de elétrons. Segundo Lewis, foi em 1902 que ele formulou a ideia, embora a publicação viesse a ocorrer apenas em 1916, em um artigo intitulado "O átomo e a molécula" (*The atom and the molecule*).³ De forma resumida, as principais hipóteses de Lewis foram: o conceito de que os elétrons se dividiam em internos e externos (os elétrons de valência, ou camada de valência); os átomos tendem a carregar 8 elétrons na camada de valência; e os átomos formam ligações compartilhando elétrons ou transferindo elétrons, chamadas de ligações covalentes e iônicas.

A estrutura da matéria no nível atômico e molecular, no entanto, não era conhecida, tanto que Lewis apresentou a estrutura atômica com o modelo dos átomos cúbicos (**Figura 2.1**) e chegou a postular que a Lei de Coulomb não valeria em curtas distâncias, argumentos necessários para validar seu modelo de ligação. Foi alguns anos depois, com os trabalhos de Heisenberg⁶⁴ e Schrödinger,⁶⁵ em 1925 e 1926, respectivamente, que a real natureza da matéria foi esclarecida. Já em 1927, trabalhos utilizando a nova teoria quântica para tratar a ligação química foram publicados; a título de exemplo, Burrau⁶⁶ relatou o cálculo preciso da ligação de um elétron no íon H_2^+ . Outro exemplo é o trabalho de Heitler e London,⁶⁷ que relataram o tratamento aproximado da ligação de dois elétrons na molécula de H_2 . Estes trabalhos deram início ao modelo baseado em funções de onda, que culminou em duas teorias que se tornaram pilares da química: a teoria de ligação de valência e a teoria dos orbitais moleculares.

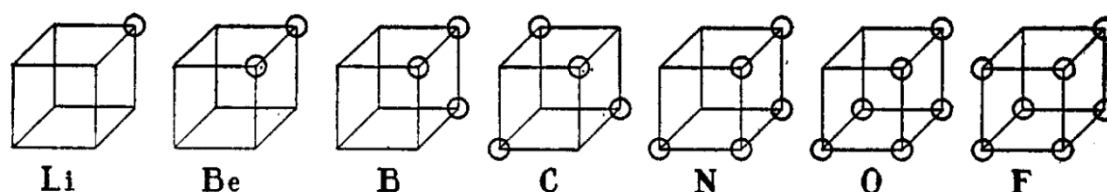


Figura 2.1: Modelo atômico cúbico, proposto por Lewis em 1916, chamado pelo autor de teoria do átomo cúbico. Imagem retirada do artigo original de 1916.³

Apesar dos avanços da mecânica quântica, a visão de Lewis, mesmo após mais de um século de sua publicação, ainda é essencial em química porque fornece uma ferramenta simples, eficiente e robusta que permite prever e explicar a estrutura de quase todos os sistemas químicos no estado fundamental. Por isso, atualmente, quase todos os livros introdutórios de química em cursos universitários começam com a

apresentação e a discussão da ligação química em termos de regra do octeto e de pares de elétrons, que fornece uma base geral para descrever a estrutura e reatividade das moléculas.^{1,37} Em geral, a ligação química é apresentada como uma forma do átomo atingir uma configuração eletrônica estável, que pode ocorrer de três formas, portanto podemos dividir as ligações químicas em três tipos: ligação covalente, ligação iônica e ligação metálica. A ligação covalente ocorre entre dois elementos de eletronegatividade semelhante, a ligação iônica entre um elemento eletronegativo e um eletropositivo, e a ligação metálica entre dois elementos eletropositivos.³⁷

Estes 3 tipos de ligação são casos extremos, as propriedades das ligações são, em sua grande maioria, intermediárias em relação aos 3 tipos de ligação. Nesta tese, as ligações estudadas envolvem os átomos de N e O ou P e O, elementos não metálicos eletronegativos, portanto todas as ligações são, a princípio, covalentes. No entanto, como há diferença de eletronegatividade entre os átomos, existe um certo grau de contribuição iônica. No próximo tópico é apresentado um tipo de ligação intermediária entre a ligação covalente e a ligação iônica, a ligação de coordenação.

2.2 Ligação covalente e covalente coordenativa

Lewis propôs um tipo específico de ligação covalente, na qual os elétrons compartilhados são fornecidos exclusivamente por uma única espécie, formando pares ácidos/bases, formados por doadores e receptores de par de elétron. Hoje são conhecidos como ácidos e bases de Lewis.^{1,37} Sidgwick, sugeriu o termo “*donnor-acceptor*”, bem como a notação utilizando uma seta para descrever este tipo de ligação.⁶⁸⁻⁷⁰ Os livros normalmente colocam um parágrafo curto sobre ela, e depois não a mencionam mais, a não ser para explicar a ligação em complexos de metais de transição.^{1,37,71} Também deixam de lado o termo ligação dativa e a utilização de setas para representar as ligações, adotando a notação das demais ligações covalentes e o nome ligação de coordenação. No entanto, existem trabalhos na literatura que utilizam a ligação de coordenação para explicar algumas ligações em moléculas contendo elementos representativos, bem como os termos ligação dativa e a notação com setas. Podemos citar, a título de exemplo, dois artigos de revisão recentes, um de 2016 intitulado: “*On the nature of the dative bond: Coordination to metals and beyond. The carbon case*”,¹⁴ outro de 2017, com título de “*Dative bonding in main group compounds*”,¹⁵ ambos publicados na revista *Coordination Chemical Reviews*. Podemos citar também o capítulo 4 do livro “*Chemical Bond: Chemical Bonding Across the Periodic Table*”, intitulado “*Donor–Acceptor Complexes of Main-Group Elements*”.⁷² Todos eles fazem um apanhado dos avanços mais recentes em moléculas cujas ligações são consideradas coordenativas ou dativas.

O conceito de ligação de coordenação é um tanto controverso. Retirado diretamente do livro *Química Inorgânica não tão Concisa*, de J.D. Lee,³⁷ a ligação de coordenação é apresentada da seguinte forma: “*Uma ligação covalente resulta do compartilhamento de um par de elétrons por dois átomos, sendo que cada um deles*

contribui com um elétron para a formação da ligação. É possível também ter ligações nos quais o par de elétrons provém de apenas um dos átomos, sendo que o outro não contribui com nenhum elétron. Essas ligações são denominadas ligações coordenativas ou dativas. ” O autor, ainda, faz questão de ressaltar que as ligações são iguais: “Visto que nos compostos de coordenação um par de elétrons é compartilhado por dois átomos, a diferença em relação às ligações covalentes normais reside apenas na maneira como as ligações são formadas. Uma vez formada, as ligações coordenativas são idênticas às ligações covalentes normais. ”

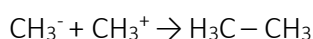
A IUPAC define ligação de coordenação como:

*“Coordination: the formation of a covalent bond, the two shared electrons of which have come from only one of the two parts of the molecular entity linked by it, as in the reaction of a Lewis acid and a Lewis base to form a Lewis adduct (...) The synonym ‘dative bond’ is obsolete (the origin of the bonding electrons has by itself no bearing on the character of the bond formed) ”.*⁷³

Em tradução livre:

“Coordenação: a formação de uma ligação covalente, cujos dois elétrons compartilhados provem de apenas uma das duas partes da molécula ligada por ela, como na reação de um ácido e uma base de Lewis para formar um aduto (...) O sinônimo 'ligação dativa' é obsoleto (a origem dos elétrons de ligação não tem por si só nenhuma relação com o caráter da ligação formada)”

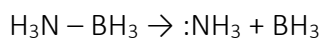
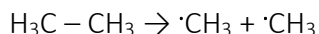
Portanto é um tipo de ligação covalente na qual os elétrons compartilhados originam-se exclusivamente de um único átomo. No entanto, a princípio, qualquer ligação química poderia ser formada desta forma, mesmo uma ligação C-C na molécula de etano poderia ser formada da seguinte forma:



No entanto, todas as moléculas de etano são iguais, a origem dos elétrons que participam da ligação C-C é completamente irrelevante, uma vez que são partículas indistinguíveis e a ligação formada, independentemente da configuração dos átomos pré-ligação, é sempre igual (o que a própria definição da IUPAC faz questão de deixar claro: (“the origin of the bonding electrons has by itself no bearing on the character of the bond formed”). No entanto, se considerarmos a ligação C-C na molécula de etano e a ligação B-N na molécula borano de amônia, independentemente de como tenham sido formadas, elas diferem em sua natureza. Esta discrepância levou Arne Haaland a propor, em 1989, que a diferenciação entre uma e outra deveria ser feita de outra forma, não pela formação da ligação, mas pela sua dissociação.⁷³ Segundo o autor, a dissociação de menor energia da ligação coordenativa é heterolítica, enquanto na ligação covalente “normal”, a dissociação homolítica é a mais favorável.

Importante ressaltar que Haaland escreve “Dative versus covalente bond” no seu trabalho, portanto considera que a ligação seja covalente ou dativa, não que a ligação dativa seja um tipo de ligação covalente, no entanto, normalmente se entende que a ligação seja, sim, um tipo de ligação covalente, uma vez que há compartilhamento de elétrons, ou seja, não existe a transferência dos elétrons de um átomo para outro.^{1,14,15,37,71,72}

Tomando o etano e o borano de amônia como modelo, as dissociações mais favoráveis são:



Ou seja, considerando a forma menos energética para dissociar a ligação, a dissociação da ligação C-C no etano é homolítica, enquanto que a dissociação da ligação B-N é heterolítica. Portanto, pela definição de Haaland, é possível distinguir entre os dois tipos de ligação. Esta pode ser uma forma sistemática de distinguir uma ligação da outra, pois, mesmo que seja possível dissociar a ligação de qualquer uma das formas, desde que se forneça a situação adequada, uma delas é menos energética do que a outra, o que revela certas características dos átomos.

A relevância da classificação da ligação coordenativa como uma forma específica de ligação se dá para esclarecer o caráter da ligação. Se compararmos as duas moléculas, borano de amônia e etano, ambas são isoeletrônicas, a diferença consiste nos dois átomos que formam a ligação central, B e N no primeiro caso e C no segundo. O caráter destas ligações, portanto, praticamente define as propriedades físico químicas da molécula, propriedades estas que são extremamente diferentes: o etano é gasoso em temperatura ambiente e seu ponto de fusão é de $-182,8\text{ }^\circ\text{C}$; já o borano de amônia é sólido em temperatura ambiente e seu ponto de fusão é de $104\text{ }^\circ\text{C}$. A ligação C-C é apolar e sua energia de dissociação é de $89,8\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, enquanto a ligação B-N é muito polar, $5,22\text{ D}$, e a energia de dissociação é de $31,1\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, praticamente um terço da energia da ligação C-C.⁷³ Portanto, fica claro que as propriedades termodinâmicas das duas moléculas são diretamente influenciadas (ou até mesmo definidas) pelo caráter da ligação química.

Em essência, o que a proposta de Haaland sugere é que a ligação de coordenação e as demais ligações covalentes não são indistinguíveis uma vez formadas; a diferença entre elas é estrutural, com consequências na polaridade, estabilidade e reatividade das espécies.

Seguindo a proposta de Haaland, a IUPAC define o termo “*dative bond*” como:

*“The coordination bond formed upon interaction between molecular species, one of which serves as a donor and the other as an acceptor of the electron pair to be shared in the complex formed, e.g, the N \rightarrow B bond in H₃N \rightarrow BH₃. In spite of the analogy of dative bonds with covalent bonds, in that both types imply sharing a common electron pair between two vicinal atoms, the former are distinguished by their significant polarity, lesser strength, and greater length. The distinctive feature of dative bonds is that their minimum-energy rupture in the gas phase or in inert solvent follows the heterolytic bond cleavage path.”*⁷⁵

Há uma certa contradição entre as duas definições da IUPAC, já que no primeiro caso a origem dos elétrons não possui nenhuma influência no caráter da ligação, e como a origem dos elétrons é o que diferencia uma ligação da outra, é possível concluir que as

ligações são iguais. No segundo caso, por outro lado, há uma diferença em três características da ligação coordenativa em relação as demais ligações covalentes, a polaridade, a força e o comprimento. Essa forma de distinção proposta por Haaland em 1989 era muito conveniente na época; hoje, entretanto, com melhores recursos computacionais e metodologias mais sofisticadas, o estudo da ligação química nos fornece dados muito mais esclarecedores, sem depender de dados indiretos e mesmo uma certa intuição.

É conveniente fazer aqui três considerações sobre a ligação de coordenação. A *primeira* é sobre a nomenclatura. Na literatura em inglês, esse tipo de ligação, além de *coordination bond*, é designada por diversos outros nomes, alguns deles são: *semi-polar*, *dipolar*, *coordinate-covalent*, *donor-acceptor* e *dative bond*. Salvo os dois últimos nomes, os demais são sinônimos obsoletos; *donor-acceptor* e *dative bond* são encontrados com uma certa frequência, sendo o termo *donor-acceptor* mais comum na descrição de ligações de coordenação envolvendo metais de transição.^{14,15,16,26,29,72} Em português, o termo mais comum é ligação de coordenação; ligação dativa é pouco usual e as outras formas de designação nem sequer são encontradas em português. Neste trabalho usaremos a nomenclatura mais comum: ligação de coordenação.

A *segunda* consideração é sobre a notação. Como já visto acima, a ligação de coordenação pode ser representada por uma seta, mas é mais comum o uso de apenas um traço, representada de forma idêntica às demais ligações covalentes. Linus Pauling descartou a noção de ligação de coordenação usando seta $A \leftarrow B$. Em contraste, Sidgwick reconheceu o valor de distinguir entre ligações coordenativas, $A \leftarrow B$, e as demais ligações covalentes, $A-B$. Na literatura é comum encontrar ambas as notações, mas neste trabalho usaremos a notação de traço e, caso necessário, a utilização de cargas formais na estrutura de Lewis.

A *terceira* consideração é sobre a identificação de uma ligação de coordenação. Apesar de Haaland ter proposto o método da dissociação da ligação, existem ferramentas de química computacional que podem identificar a diferença estrutural entre um tipo de ligação e outra; estas ferramentas são apresentadas a seguir, na **sessão 2.3**, bem como as informações que elas fornecem para a identificação da ligação.

2.3 Química Computacional

A química computacional, como normalmente é utilizada atualmente, possui duas finalidades preponderantes: a previsão de propriedades observáveis, como geometria e energia, que podem ser confrontadas com medidas experimentais; e a análise mais detalhada da estrutura eletrônica dos átomos e moléculas com o intuito de obter informações que ajudem na compreensão de conceitos comumente utilizados na química.⁷⁶ Como o escopo deste trabalho é o segundo caso, nas sessões seguintes serão discutidas a fundamentação teórica e as informações fornecidas por três técnicas de análise da densidade eletrônica e da função de onda: *Quantum theory of atoms in molecules* (QTAIM),¹¹ *Electron localization function* (ELF)¹² e *Natural bonding orbitals* (NBO).¹³

2.3.1 *Quantum Theory of Atoms In Molecules*

A molécula do ponto de vista da química é formada por átomos ligados entre si por ligações químicas, átomos que possuem características e propriedades bem definidas, que são transferidas para as moléculas.⁷⁷ A mecânica quântica descreve um sistema molecular com uma função de onda, Ψ , que, segundo um importante postulado, contém toda a informação sobre o sistema.⁷⁸ No entanto, Ψ contém informação para o sistema todo, que no caso é a molécula; trata-la como um aglomerado de átomos significa tratar a função de onda como um conjunto de subsistemas quânticos. Para isso, é preciso particionar a função de onda e, uma vez que Ψ contém informação para o sistema, essa partição deve ser fundamentada exclusivamente na própria função de onda.⁷⁷

A teoria quântica dos átomos em moléculas, do inglês, *Quantum theory of atoms in molecules* (QTAIM), é uma análise sobre a densidade eletrônica molecular que alcança exatamente este objetivo.¹¹ Embora a análise seja feita sobre a densidade eletrônica e não sobre a função de onda, as propriedades do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons também são determinadas de forma inequívoca pela densidade eletrônica, como demonstrado por Hohenberg e Khon em 1964.⁷⁹ A escolha da densidade eletrônica se deve ao fato da função de onda Ψ ser uma função de múltiplas dimensões, para cada elétron, ψ é definida por quatro variáveis, sendo três espaciais e uma de *spin*. Uma função de onda que descreva uma molécula com N elétrons será descrita por 4N variáveis, que normalmente são complexas. A densidade eletrônica, por sua vez, é definida em um espaço vetorial real de 3 dimensões (x, y, z), portanto muito mais fácil de se trabalhar. A densidade eletrônica é simbolizada por $\rho(r)$, sendo r a representação das três coordenadas espaciais (r = x, y, z); ela pode ser obtida de duas formas, a primeira é de forma teórica, calculada por algum método químico-quântico computacional, a segunda forma é obtê-la experimentalmente. Independentemente de como $\rho(r)$ é obtida, desde que seja definida em todo o espaço, é possível fazer a análise do QTAIM.⁸⁰ É

importante deixar claro que o QTAIM não calcula a densidade eletrônica, mas a utiliza como ponto de partida, o QTAIM é uma teoria interpretativa.

O QTAIM particiona a densidade eletrônica usando o vetor gradiente, um vetor que indica o sentido e a direção na qual, por deslocamento a partir do ponto especificado, obtém-se o maior incremento possível no valor de uma grandeza, no caso a densidade eletrônica. Ele é definido pela equação:

$$\nabla\rho = \frac{\partial\rho}{\partial x} + \frac{\partial\rho}{\partial y} + \frac{\partial\rho}{\partial z} \quad (1)$$

A **figura 2.2** contém um mapa de contorno da densidade eletrônica da molécula H₂NOH, junto com o campo de vetores gradientes. É uma propriedade do vetor gradiente sempre apontar na direção perpendicular às linhas do mapa de contorno, já que esta é a direção na qual a densidade eletrônica mais aumenta, como pode ser visto pelas linhas do vetor gradiente; cada linha do campo de vetores na imagem é formada pela união de infinitos vetores gradientes, sendo que cada vetor é adicionado ao lado e na direção em que o vetor anterior aponta, formando uma linha que se origina no infinito e termina nos núcleos atômicos, ou melhor, termina nos pontos de máximo cujas posições normalmente coincidem com as posições dos núcleos atômicos. Estas linhas se extinguem no ponto de máximo pois, uma vez que a derivada em todas as direções é zero, $\nabla\rho(r) = 0$, o vetor gradiente neste ponto é nulo e não aponta para direção alguma.

Todos os pontos cujo vetor gradiente é zero, $\nabla\rho(r) = 0$, são chamados de pontos críticos (PC), e existem alguns tipos deles. O primeiro caso são os pontos de máximo, que normalmente coincidem com as coordenadas dos núcleos atômicos, caracterizados pelo sinal da segunda derivada da densidade eletrônica negativo em todas as dimensões. A segunda derivada é conhecida como laplaciano; o laplaciano da densidade eletrônica é definido pela equação:

$$\nabla^2\rho(r) = \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial z^2} \quad (2)$$

Para simplificar a notação, as derivadas parciais serão chamadas de λ_1 , λ_2 e λ_3 , de modo que $\nabla\rho(r) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$. Portanto, um ponto crítico de máximo possui λ_1 , λ_2 e λ_3 negativos. Um segundo tipo de ponto crítico é o ponto crítico de ligação. Este ponto crítico é caracterizado por ser ponto de máximo em relação a duas coordenadas, mas ponto de mínimo em uma delas, a direção entre dois núcleos atômicos, portanto λ_1 positivo, enquanto λ_2 e λ_3 são negativos.

Algumas linhas de grade surgem no infinito, mas não acabam em um núcleo atômico, mas sim em um ponto crítico de ligação (PCL), marcado na imagem como um ponto verde. Estas linhas seccionam a molécula em regiões bem definidas no espaço, regiões chamadas de átomos quânticos. Todos os demais vetores gradientes, os que se extinguem nos pontos de máximo, convergem para a mesma direção. Desta forma, usando apenas as informações contidas na densidade eletrônica, é possível particionar a molécula em átomos com regiões completamente definidas pelos vetores gradientes;

estas regiões possuem sempre um núcleo atômico e são chamadas de bacias atômicas, que dentro do QTAIM representam um átomo.

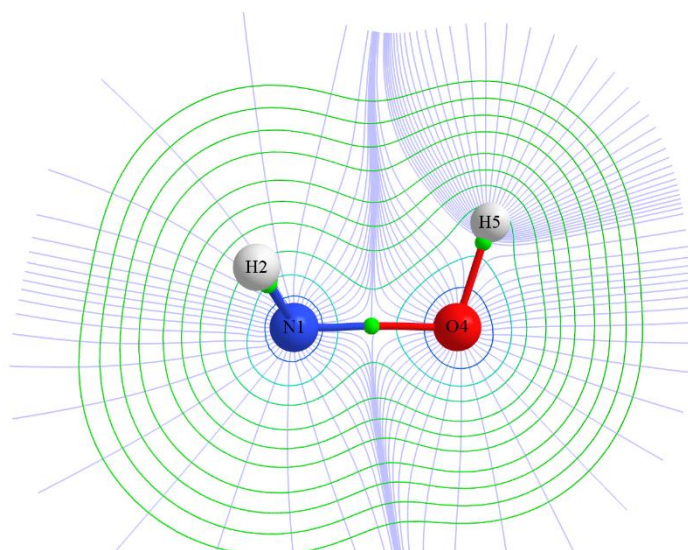


Figura 2.2: Mapa de contorno da densidade eletrônica junto com o campo de vetores gradiente da molécula H_2NOH .

Os PCL, ademais de serem ferramentas para particionar a molécula, também caracterizam ligações químicas. Na realidade, o ponto crítico de ligação pode marcar interações covalentes, não covalentes e iônicas; o que difere umas das outras são as propriedades obtidas destes pontos críticos. Destacamos algumas: a densidade eletrônica, $\rho(r)$, o laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho(r)$, a densidade de energia cinética, $G(r)$, a densidade de energia potencial, $V(r)$, e a densidade de energia total, $H(r)$. Todas foram utilizadas neste trabalho e quando descritas com a coordenada (r_b), refere-se à coordenada do PCL.

\hat{G} e \hat{V} são os operadores de densidade de energia cinética e potencial, respectivamente. Aplicando-os sobre a densidade eletrônica no PCL, eles nos devolvem a densidade de energia cinética e potencial, respectivamente, $G(r_b)$ e $V(r_b)$.

$$G(r_b) = \hat{G}\rho(r_b) \quad (3)$$

$$V(r_b) = \hat{V}\rho(r_b) \quad (4)$$

$H(r_b)$ é a densidade de energia total, a soma de $G(r_b)$ e $V(r_b)$.⁸¹ Como os valores não são limitados a alguns números; pelo contrário, podem assumir qualquer valor, a análise sistemática de diversas interações pode fornecer não apenas uma classificação entre ligações do tipo iônica ou covalente, mas interações intermediárias. A densidade eletrônica, $\rho(r_b)$, isoladamente, não diz muito sobre a ligação, uma vez que o seu valor depende muito de quais átomos estão formando a ligação. O laplaciano da densidade eletrônica, por outro lado, fornece informação mais interessante.⁸² Embora sua formulação seja simples, sua interpretação pode não ser tão intuitiva. O laplaciano mede a curvatura local de uma função. Podemos dizer que, caso $\nabla^2\rho(r_b)$ seja negativo, o valor

de $\rho(r_b)$ é maior do que o valor médio de densidade eletrônica em uma esfera infinitesimal centrada em r_b . Da mesma forma, se $\nabla^2\rho(r_b)$ for positivo, o valor de $\rho(r_b)$ é menor do que o valor médio de densidade eletrônica em uma esfera infinitesimal centrada em r_b . Uma forma de enxergar esta propriedade do laplaciano é analisando as suas três coordenadas separadamente. Como estamos lidando com o PCL, a primeira derivada é zero, já a segunda indica se são pontos de mínimos ou de máximos. Como apenas no eixo entre os núcleos existe um ponto de mínimo (vamos considerar que seja o eixo z), a segunda derivada em relação ao eixo z será positiva; por outro lado, em relação aos eixos x e y, ela será negativa. O laplaciano, a soma das segundas derivadas parciais nas três coordenadas, pode ser tanto positivo quanto negativo, a depender das características da ligação, como a única coordenada cuja segunda derivada é positiva é a z, internuclear, ela determinará se o laplaciano será positivo ou negativo. Portanto se no eixo z a curvatura for muito acentuada, teremos um valor alto, e o laplaciano será positivo; a curvatura acentuada no eixo internuclear indica que existe pouca concentração de densidade eletrônica, portanto característica de ligação iônica. Se no eixo z a curvatura for pouco acentuada, o valor da segunda derivada neste eixo será pequeno (embora ainda positivo), mas a sua contribuição não será suficiente para que o laplaciano seja positivo, de modo que laplaciano negativo caracteriza ligação covalente.

$G(r_b)$, $V(r_b)$ e $H(r_b)$ complementam o laplaciano; uma vez que $G(r_b)$ é sempre positivo e $V(r_b)$ sempre negativo, o sinal de $H(r_b)$ determina qual prevalece no ponto crítico de ligação, se $H(r_b)$ for negativo, então a energia potencial, $V(r_b)$, domina e a concentração de densidade eletrônica entre os átomos causa estabilização, característica de interações covalentes, por outro lado, se $H(r_b)$ for positivo, prevalece $G(r_b)$, característica de interações de camada fechada.⁸³⁻⁸⁵ A magnitude da densidade de energia total reflete a covalência da interação,^{85,86} de modo que as interações covalentes típicas têm valores de $H(r_b)$ muito negativos, enquanto que as interações coordenativas, têm valores de $H(r_b)$ negativos, mas são mais próximas de zero, o que implica que $G(r_b)$ está próximo de $V(r_b)$, portanto a estabilização devido ao compartilhamento de elétrons entre os átomos de ligação não é grande.^{87,88} Um último parâmetro utilizado no trabalho é o índice de deslocalização eletrônica (representado por DI, do inglês, *delocalization index*), valor obtido pela integração da densidade do buraco de Fermi e que está diretamente relacionado com a ordem de ligação.

Saindo das medidas no PC, algumas outras propriedades também são úteis para avaliar a ligação química. A primeira delas é a população média atômica, calculada pela integral da densidade eletrônica por todo o volume da bacia atômica, consoante a equação:

$$N(\Omega_A) = \int_{\Omega_A} \rho(r) dr \quad (5)$$

Na qual N é a carga atômica (o que equivale ao número de elétrons, uma vez que estamos usando unidades atômicas) presentes na bacia do átomo A, cujo volume é Ω_A . Substituindo a carga atômica na equação abaixo:

$$Q_A = Z_A - N(\Omega_A) \quad (6)$$

Onde Z_A é o número atômico do átomo A, de modo que Q_A é a carga atômica, calculada pela diferença entre a carga do átomo isolado e do átomo na molécula.

As demais propriedades calculadas para o ponto crítico da ligação podem ser integradas para toda a região atômica, conforme a equação abaixo.

$$O(\Omega_A) = \int_{\Omega_A} \hat{O}\rho(r) dr \quad (7)$$

Onde O é uma propriedade qualquer, calculada pelo operador \hat{O} .

2.3.2 *Electron Localization Function*

Cálculos de estrutura eletrônica modernos fornecem resultados muito próximos dos obtidos experimentalmente de geometria e energia. Os orbitais canônicos obtidos pelo método Hartree-Fock são deslocalizados por todo o espaço da molécula, portanto não sugerem nenhuma localização eletrônica. Por outro lado, é um consenso na teoria química que os elétrons se agrupam na camada de valência em pares e em regiões específicas das moléculas, seja como pares de elétrons livres, seja formando uma ligação química. Como exemplo, podemos citar o modelo de Lewis³ e o modelo de repulsão dos pares de elétrons de valência de Gillespie,^{10,89} ambos se fundamentam neste conceito.

A formação dos pares de elétrons localizados nos átomos e nas moléculas não é incompatível com a mecânica quântica, apesar dos orbitais moleculares se distribuírem por toda a molécula. Esta localização em pares é uma consequência direta do princípio de exclusão de Pauli, segundo o qual a função de onda total deve ser antissimétrica após a permuta de dois elétrons. Por consequência disso, elétrons de mesmo spin se evitam, ou melhor dizendo, considerando que um elétron esteja em uma dada região no espaço, a probabilidade de se encontrar um segundo elétron de mesmo spin na mesma região é pequena (e na mesma posição é zero). Naturalmente que mesmo elétrons com spins opostos repelem uns aos outros devido a repulsão de Coulomb, pois ambos possuem carga negativa. Este efeito, no entanto, é menor do que a repulsão de Pauli por uma ordem de magnitude⁹⁰ e um elétron permite a presença de outro com spin oposto em sua região: a região é, portanto, ocupada por um par de elétrons.

Considerando que em uma dada região esteja um par de elétrons com spins opostos, qualquer outro elétron que se aproximar terá o spin idêntico a um dos elétrons do par. Neste caso, a densidade de probabilidade deste terceiro elétron será pequena próxima do par, portanto os elétrons acabam se agrupando em pares com spins opostos.⁹¹ Estes pares de elétrons, no entanto, não estão exatamente localizados, pois isso violaria o princípio da incerteza de Heisenberg. Os elétrons estão em uma região no espaço na qual a probabilidade de se encontrar dois elétrons de spins opostos é máxima.

A função de localização eletrônica, do inglês "*Electron Localization Function*" (ELF), desenvolvida por Becke e Edgecombe,¹² quantifica o quão localizado estão estes elétrons. O efeito da exclusão de Pauli pode ser calculada pela densidade condicional do par de elétrons (*conditional Pair density*) com o mesmo spin, $P^{\sigma\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, que mede a probabilidade de se encontrar um elétron na posição \vec{r}_2 na condição de se ter um elétron

de mesmo spin na posição \vec{r}_1 . O elétron na posição \vec{r}_1 , por ser considerado localizado neste ponto, é chamado de ponto de referência. Como a interação elétron-elétron depende exclusivamente da distância entre eles, é possível alterar as coordenadas \vec{r}_1 e \vec{r}_2 para \vec{r} e s , sendo \vec{r} a posição de referência e s a distância entre \vec{r}_1 e \vec{r}_2 ($s = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$). Desta forma, ficamos com $P^{\sigma\sigma}(\vec{r}, s)$, a probabilidade de se encontrar um segundo elétron em uma esfera de raio s ao redor do ponto \vec{r} . Becke e Edgecombe utilizaram uma expansão de Taylor para representar esta probabilidade condicional esférica e obtiveram a seguinte expressão:

$$D_{\sigma} = \sum_{i=1}^{\sigma} |\nabla\Psi_i|^2 - \frac{1}{4} \frac{(\nabla\rho_{\sigma})^2}{\rho_{\sigma}} \quad (8)$$

D_{σ} contém toda a informação sobre a localização eletrônica. Quanto menor o valor de D_{σ} , menor a probabilidade de se encontrar um segundo elétron de mesmo spin ao redor da posição de referência, portanto maior a localização eletrônica nesta região. Para facilitar a interpretação, a função de localização eletrônica foi definida como:

$$ELF = \frac{1}{1+\chi_{\sigma}^2} \quad (9)$$

sendo que

$$\chi_{\sigma} = \frac{D_{\sigma}}{D_{\sigma}^0} \quad (10)$$

e

$$D_{\sigma}^0 = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{\frac{2}{3}} (\rho_{\sigma})^{\frac{5}{3}} \quad (11)$$

D_{σ}^0 corresponde à densidade de spin de um gás de elétrons uniforme e χ_{σ} a um índice de localização eletrônica utilizando este gás como referência. Por fim, a ELF é definida como mostrada acima de modo que seja uma função real em três dimensões, as coordenadas espaciais (x, y, z) e seu valor varie de 0 a 1, sendo que 1 corresponde ao ponto de maior localização eletrônica.

Uma vez que a função ELF seja definida em todo o espaço da molécula, é possível dividi-la em regiões chamadas de bacias (do inglês, *basins*). A partição é feita de forma semelhante àquela feita no QTAIM, usando o vetor gradiente, mas baseado na função ELF, não na densidade eletrônica. Desta forma, cada bacia fica associada a um ponto crítico de máximo. Como a ELF é máxima quando há localização eletrônica, as bacias são associadas a um par de elétron ou a um único elétron desemparelhado e cada bacia está associada a um ponto de máxima local (estes pontos também são chamados de atratores).

2.3.3 Natural Bonding Orbitals

Os Orbitais Naturais de Ligação, do inglês *Natural Bonding Orbitals* (NBO) são uma ferramenta computacional cujo objetivo é semelhante ao da ELF, construir uma ponte entre o conteúdo numérico da função de onda com conceitos fáceis de entender da teoria de ligação. O ponto de partida é uma função de onda de alta qualidade, ou pelo menos uma função de onda que seja suficiente para capturar as propriedades físicas importantes da molécula e, a partir dela, extrair conceitos clássicos como pares de elétrons compartilhados e pares isolados e conceitos relacionados à teoria de ligação de valência, como hibridização, eletronegatividade e ressonância.^{8, 13}

A densidade eletrônica, $\rho(r)$, pode ser representada de uma forma mais geral como uma matriz, chamada de matriz de densidade (ou operador de densidade), Γ . Em 1955, Per-Olov Löwdin⁹³ mostrou que toda a informação contida em Γ poderia ser obtida pelos seus autovetores e respectivos autovalores, o que ele chamou de orbitais “naturais”, já que formavam uma base de orbitais que surgem naturalmente da matriz de densidade, e não uma base arbitrária qualquer. Foster e Weinhold⁹⁴ perceberam que poderiam utilizar os orbitais naturais de Löwdin para construir orbitais atômicos naturais (que são semelhantes aos orbitais do átomo de hidrogênio, obtidos pela equação de Schrödinger) e, a partir deles, obter os orbitais naturais híbridos (sp , sp^2 , sp^3 ...) propostos por Linus Pauling.⁴⁵ Estes orbitais híbridos, por sua vez, podem ser combinados para se obter os orbitais naturais de ligação, desta forma, a descrição da estrutura molecular é feita em termos de orbitais atômicos consistentes com a TLV e de orbitais ligantes σ e π (e seus respectivos orbitais antiligantes) entre dois átomos, que são semelhantes aos orbitais moleculares obtidos para as moléculas diatômicas.

Nem todas as moléculas são bem descritas por ligações simples e estruturas localizadas. O método NBO identifica casos para os quais os efeitos de deslocalização são fortes, como compostos aromáticos e espécies hipervalentes. A natureza e a importância de tais deslocalizações de ressonância são capturadas pela energia de interação de segunda ordem, um paradigma simples envolvendo orbitais doadores e aceitadores de densidade eletrônica. Para compreender melhor esta interação, a função de onda Ψ é dividida entre Lewis $\Psi^{(L)}$ e não-Lewis $\Psi^{(NL)}$, de forma que:

$$\Psi = \Psi^{(L)} + \Psi^{(NL)} \quad (12)$$

Se a estrutura de Lewis fosse 100% representativa do comportamento “real”, teríamos $\Psi = \Psi^{(L)}$, mas como não é, é necessário somar a contribuição dos orbitais $\Psi^{(NL)}$. Quanto maior a contribuição do termo $\Psi^{(NL)}$, mais deslocalizada é a estrutura; deslocalização que é interpretada como doação de densidade eletrônica de um orbital (L), inicialmente duplamente ocupado, para um (NL), inicialmente vazio. A energia dessa interação é conhecida como perturbação de segunda ordem, pois é obtida por meio de um procedimento perturbacional, e fornece informações de como e com qual magnitude a estrutura de Lewis e a estrutura “real” divergem. A energia de segunda ordem é expressa pela seguinte equação:

$$E^{(2)} = q_i \frac{F_{ij}^2}{\varepsilon_j - \varepsilon_i} \quad (12)$$

Na qual q_i é a ocupação do orbital doador, $\varepsilon_j - \varepsilon_i$ é a diferença de energia entre os orbitais i e j , e F_{ij} é o elemento da matriz de Fock fora da diagonal, que reflete a sobreposição dos orbitais i e j . Portanto, a energia de interação de segunda ordem nos fornece não só a intensidade da interação entre os orbitais i e j , mas também o motivo dessa intensidade.⁹⁵

Uma extensão do método do NBO, chamada de teoria de ressonância natural, do inglês *Natural Resonance Theory* (NRT),⁹⁶⁻⁹⁸ permite uma análise da deslocalização eletrônica em termos de estruturas de Lewis. O método da NRT busca uma variedade de estruturas de Lewis localizadas e coeficientes (um valor entre 0 e 1) que indicam o 'peso' da estrutura de Lewis na estrutura real da molécula. Outras informações úteis que podem ser obtidas pelo algoritmo do NBO são as cargas atômicas, a hibridização dos orbitais, a ordem natural de ligação e as contribuições de cada átomo para formar os orbitais naturais de ligação.

2.4 Constante sigma

O ácido benzoico, por ser um ácido fraco, ioniza-se apenas parcialmente em água. No entanto, esta ionização é facilitada por substituintes que retiram elétrons e dificultada por substituintes ricos em elétrons no anel aromático. Louis P. Hammett⁹⁹ demonstrou que era possível usar a relação entre as constantes de ionização do ácido benzoico e as de ácidos benzoicos substituídos, para quantificar o efeito dos grupos substituintes. A equação utilizada por Hammett, que hoje tem o seu nome, é:

$$\sigma = \log K_H - \log K_X \quad (13)$$

Onde σ é a constante que quantifica o efeito do substituinte X, K_H é a constante de ionização para ácido benzoico em água a 25 °C e K_X é a constante correspondente para o ácido benzoico *meta* ou *para* substituído.

O sucesso de Hammett no tratamento do efeito eletrônico de substituintes nas taxas e equilíbrios de reações orgânicas levou outros a aplicar os mesmos princípios ao efeito indutivo. Moléculas como o ácido biciclooctânico¹⁰⁰ ou quinuclidinas¹⁰¹ são ótimos sistemas usados para se obter constantes de efeito indutivo.

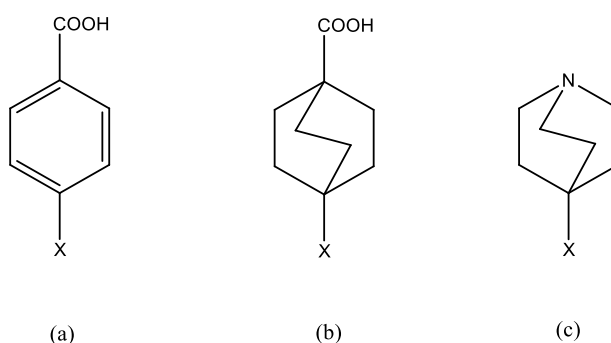


Figura 2.3: (a) Ácido benzoico, (b) Ácido biciclooctânico e (c) quinuclidina.

Swain e Lupton¹⁰² usaram σ' , constante obtida usando o ácido diciclooctânico como referência, para calcular o valor de R e F, contribuições do efeito de ressonância e do efeito indutivo para σ' , respectivamente (R e F são usados pelos autores pois são as iniciais em inglês de ressonância e indutivo, *resonance* e *field*), assumindo que qualquer valor de σ' seria composto exclusivamente por $fF + rR$ (sendo f e r os coeficientes dos efeitos indutivos e de ressonância, respectivamente). Os autores definiram F em termos das constantes de Hammett na posição *meta* e *para*, σ_m e σ_p , conforme a seguinte equação:

$$F = \sigma_I = a\sigma_m + b\sigma_p + \epsilon \quad (14)$$

Na equação (14) os índices **a**, **b** e **ϵ** são obtidos pelo método dos mínimos quadrados. Hansch e cols.¹⁰³ usaram o mesmo procedimento que Swain e Lupton, mas com o objetivo de obter uma equação parametrizada que pudesse ser usada para calcular valores de σ_I de moléculas usando apenas as constantes σ_m e σ_p , sem a necessidade de novos resultados experimentais. A equação 15 foi obtida usando 14 pontos dos dados

obtidos por Baker, Parish e Stock.¹⁰⁴ O valor de r é de 0,9915 e o desvio padrão é $\sigma = 0,0417$.

$$F = \sigma_I = 1,369(\pm 0,186)\sigma_m - 0,373(\pm 0,142)\sigma_p + 0,009(\pm 0,038) \quad (15)$$

Hansch, Leo e Taft,¹⁰⁵ em um artigo de revisão sobre constantes de Hammett, recalcularam a equação 15 ampliando o número de moléculas para 38 e obtiveram a equação abaixo:

$$F = \sigma_I = 1,297 (\pm 0,147)\sigma_m - 0,385 (\pm 0,089)\sigma_p + 0,033 (\pm 0,026) \quad (16)$$

Na qual $r = 0,968$ e $\sigma = 0,046$. A equação, apesar de usar 24 pontos adicionais, é apenas levemente diferente da equação (15). Os autores, no entanto, usaram esta equação para calcular o valor de σ_I para 530 grupos substituintes e estes valores foram usados neste trabalho para analisar o efeito indutivo dos grupos substituintes. Neste mesmo artigo de revisão, os autores compilaram, para os mesmos grupos substituintes, valores das constantes de Hammett σ_m e σ_p , que também foram usadas neste trabalho.

3 Métodos Computacionais

As otimizações de geometria de todas as moléculas foram feitas pelo programa Turbomole 6.3.¹⁰⁶ em estado gasoso, com o método RI-MP2^{107,108} e utilizando as funções de base aug-cc-pVTZ.^{109,110}

As análises da densidade eletrônica foram realizadas pelos métodos QTAIM, usando o programa AIMALL,¹¹¹ ELF, com o programa TopMod09.^{112,113}

As imagens das isosuperfícies do ELF foram feitas usando o UCSF ChimeraX¹¹⁴ em conjunto com o Multiwfn.¹¹⁵

As análises QTAIM e ELF foram feitas utilizando um arquivo no formato “.wfn” gerado pelo Gaussian 09,¹¹⁶ no mesmo nível de teoria utilizado para as otimizações de geometria.

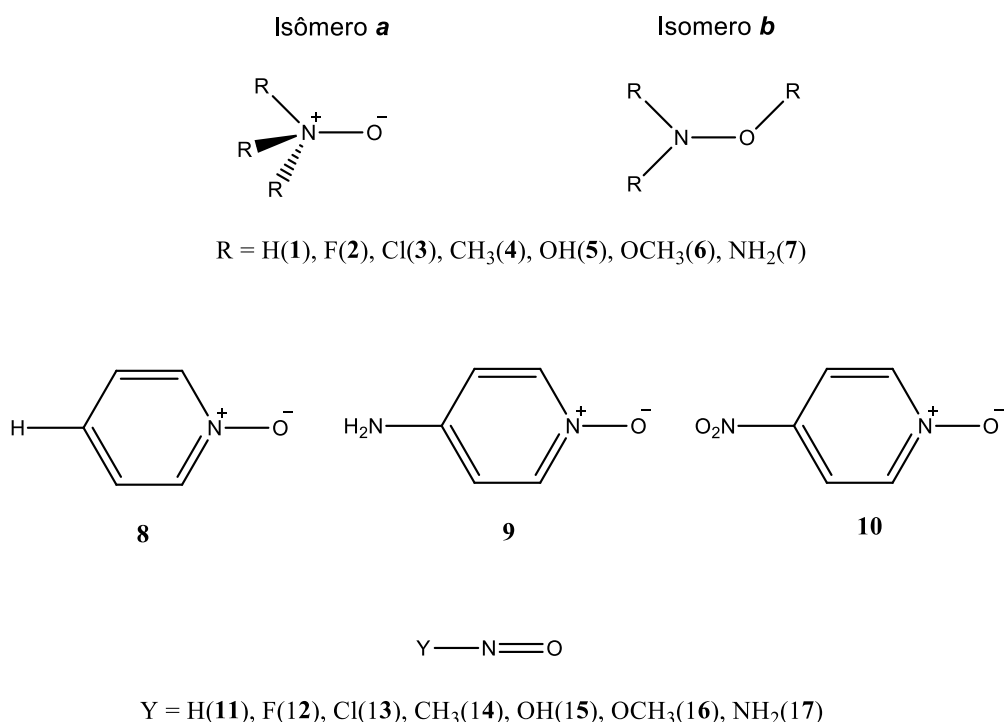
As análises NBO e NRT⁹⁶⁻⁹⁸ foram feitas pelo software NBO 6.0,^{117,118} implementado no Gaussian 09, usando o método B3LYP¹¹⁹ com conjunto de funções de base aug-cc-pVTZ.

4 Resultados e Discussão

Os resultados foram divididos em duas partes. Na primeira, a **sessão 4.1**, são apresentados e discutidos os resultados das moléculas contendo a ligação NO e de algumas moléculas usadas como comparação. Na segunda parte, a **sessão 4.2**, estão os resultados das espécies contendo ligações PO. É na **sessão 4.2** que estão as comparações entre as ligações NO e PO.

4.1 A ligação N-O

O **Esquema 4.1** contém todas as moléculas estudadas que apresentam as ligações N-O e algumas moléculas utilizadas como modelos de ligações iônicas, covalentes e coordenativas. As moléculas enumeradas de **1** a **7** são, na realidade, dois grupos de moléculas representando dois isômeros diferentes, um deles identificado como **a** (**1a** a **7a**) e o outro como **b** (**1b** a **7b**). A ligação NO nos isômeros **a** é de especial interesse, uma vez que o caráter da ligação é muito debatido e não existe um consenso de como se deve tratar estas ligações, já as ligações nos isômeros **b**, que não possuem nenhuma carga formal na estrutura de Lewis e o caráter das ligações não são controversas, estão bem estabelecidas como ligações covalentes simples, de modo que podem ser utilizadas como comparação com as ligações nos isômeros **a**. Somado a isso, os mesmos substituintes foram utilizados em ambos os isômeros, o que torna a comparação do efeito do substituinte em cada caso possível, bem como comparações de estabilidade, uma vez que se pode comparar os isômeros diretamente. As moléculas **11** a **17**, RNO, possuem, segundo a estrutura de Lewis, uma ligação dupla entre os átomos de N e O; os mesmos grupos substituintes das moléculas **1** a **7** foram utilizados, para manter um padrão para comparação.



Esquema 4.1: Moléculas estudadas contendo a ligação N-O (1 a 17) e moléculas modelos 18 a 24.

Os efeitos eletrônicos dos substituintes são compostos de duas partes principais: um componente indutivo e um componente de ressonância¹²⁰. As moléculas de 1 a 7 (ambos os isômeros) e 11 a 17 possuem substituintes com grande efeito indutivo, já as moléculas de 8 a 10 possuem substituintes com efeito de ressonância. O substituinte H, que não possui efeito de ressonância, é o padrão, NH₂ e NO₂, são doador e retirador de densidade eletrônica por ressonância, respectivamente. A opção pelos substituintes na posição *para* se deve ao fato de o efeito indutivo decair com a distância e, uma vez que não é possível isolar estes dois efeitos para se observar apenas o efeito de ressonância, a maior distância possível entre os substituintes e a ligação N-O faz com que o efeito indutivo seja o mínimo possível.

As moléculas 18 a 24 possuem caráter de ligação química bem estabelecido como covalente (18 a 21), coordenativa (22 e 23) e ligação iônica (24), são ligações normalmente usadas em livros didáticos para introduzir conceitos de ligação química. Elas não são objeto de estudo, mas são usadas como comparação, principalmente quanto à adequação das ligações N-O em algum modelo de ligação representado por estas ligações-modelo.

4.1.1 Considerações sobre a Geometria

Começamos a análise da geometria fazendo uma comparação entre as moléculas **1a** a **7a** com seus isômeros, **1b** a **7b**. A **tabela 4.1** contém os comprimentos de ligação N-O de ambos os isômeros (em Å), a diferença de energia eletrônica entre eles e a constante σ_I , que quantifica o efeito indutivo do grupo substituinte. Os valores de σ_I apresentados na **tabela 4.1** são de Hansch e col., 8ª coluna da tabela II,¹⁰⁵ cuja forma de cálculo foi apresentada anteriormente na **sessão 2.4**. Hansch relatou uma série de constantes σ , obtidas por uma diversidade de métodos; os resultados, no entanto, foram semelhantes entre si, mas o método escolhido possui valores para todos os substituintes utilizados neste trabalho. A utilização de σ_I é superior a se utilizar a eletronegatividade dos substituintes, uma vez que é calculada para grupos substituintes inteiros e não apenas para um átomo.

Tabela 4.1: Energias relativas (kcal/mol) entre os isômeros **a** e **b**, comprimento da ligação N-O (Å) e constante de Hammett do efeito indutivo.

Substituinte	$\Delta E = \Delta E(b) - \Delta E(a)$	R(N-O) (a)	R(N-O) (b)	σ^a
1	-19,94	1,360	1,433	0,00
2	24,34	1,147	1,387	0,45
3	11,39	1,169	1,440	0,42
4	-12,69	1,361	1,445	0,01
5	21,54	1,227	1,358	0,33
6	12,63	1,196	1,411	0,29
7	3,91	1,293	1,444	0,08

^a Referência 105, tabla II, 8ª columna.

A ligação NO é sempre mais curta nos isômeros **a** do que nos **b**; no primeiro caso, as ligações variam de 1,147 até 1,361 Å, enquanto no segundo, variam de 1,358 a 1,445 Å. Esta variação ocorre devido ao efeito dos grupos substituintes, que, apesar de possuírem efeitos semelhantes em ambos os isômeros, são de intensidade diferentes. O comprimento da ligação N-O nos isômeros **a** é muito mais sensível aos substituintes do que nos isômeros **b**, visto que a maior diferença de comprimento de ligação em **a** é maior que 0,2 Å, enquanto em **b** é menor que 0,1 Å. O comprimento da ligação N-O é inversamente proporcional ao caráter retirador de elétrons do grupo substituinte, portanto, à medida que o efeito retirador de elétrons do substituinte aumenta (medido pelo aumento do valor de σ_I), o comprimento da ligação N-O diminui. As moléculas **1a** e **4a** (R = H e CH₃), cujos substituintes possuem valor de σ_I igual a 0,00 e 0,01, respectivamente, possuem as ligações N-O mais longas, com 1,360 e 1,361 Å, respectivamente; já as moléculas **2a** e **3a**, maiores valores de σ_I , 0,45 e 0,42, possuem as ligações mais curtas, 1,147 e 1,169 Å, respectivamente. As demais moléculas, seguem o mesmo comportamento; na realidade, nos isômeros **a**, existe uma correlação linear entre o comprimento da ligação N—O e σ_I , com $R^2 = 0,97851$, como é possível ver no gráfico da **figura 4.1**.

O efeito do substituinte nos isômeros **b** não é tão claro quanto nos isômeros **a**. Quando R = H, CH₃ e NH₂ (**1b**, **4b** e **7b**), o mesmo padrão para isômeros **a** é observado, ou seja, quanto maior o valor de σ_I , mais curta a ligação; porém, no caso das moléculas

2b, **3b**, **5b** e **6b**, não há correlação clara entre efeito indutivo (σ_I) e o comprimento da ligação N-O. Um exemplo claro é a ligação N-O na molécula **3b**, cujo valor de σ_I do substituinte é 0,42; seu comprimento de ligação é de 1,440 Å, valores próximos das moléculas **1b** e **4b**, as quais possuem valores de σ_I de 0,00 e 0,01. O comprimento de ligação em **3b** é bem diferente da molécula **2b**, cujo valor de σ_I é 0,45, próximo de 0,42 da molécula **3b**.

Deve-se ressaltar que quando o substituinte é F ou OH, a ligação é um pouco mais curta que as demais, abaixo de 1,4 Å, mas o efeito do substituinte sobre o comprimento da ligação é, em geral, pequena. O gráfico da **figura 4.2** mostra a correlação entre σ_I e o comprimento da ligação; o valor de R^2 é de 0,3308, portanto não há correlação.

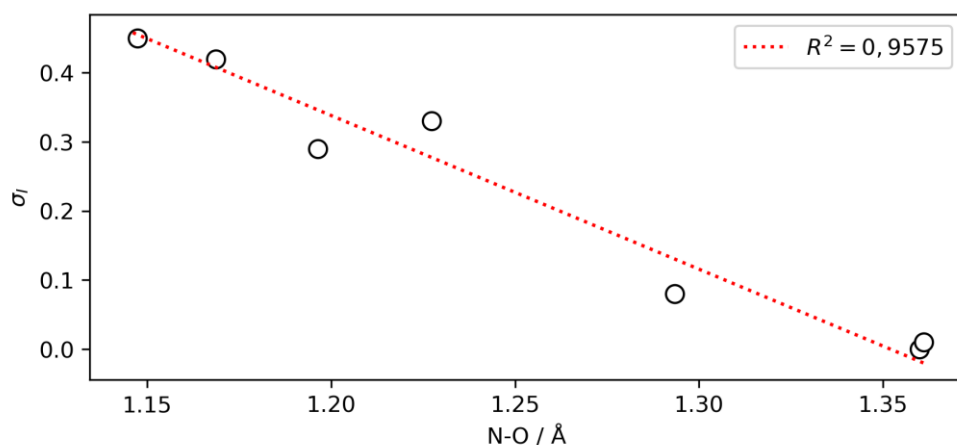


Figura 4.1: Correlação entre a constante σ_I dos substituintes e o comprimento da ligação N-O em angstroms para os isômeros **a** ($R^2 = 0,9575$).

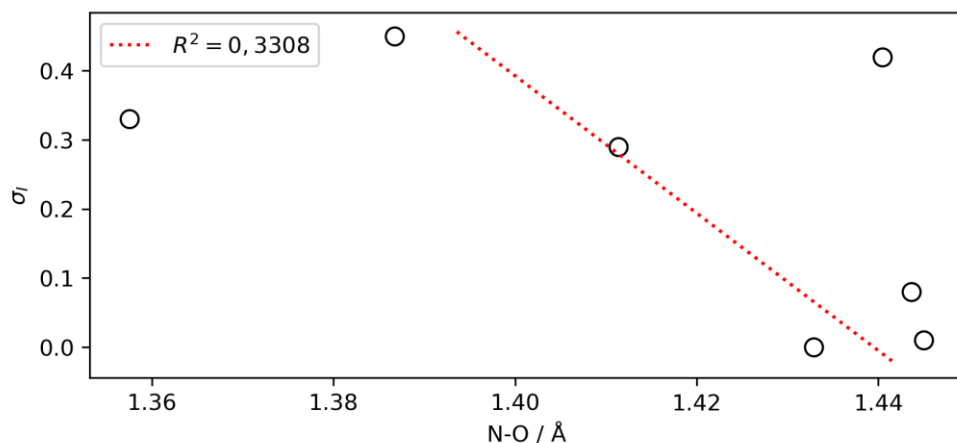


Figura 4.2: Correlação entre a constante σ_I dos substituintes e o comprimento da ligação N-O em angstroms para os isômeros **b** ($R^2 = 0,3308$).

É interessante observar também a diferença de energia entre os isômeros, pois reflete a estabilidade relativa de cada um; ela foi calculada pela equação:

$$\Delta E = \Delta E(\mathbf{b}) - \Delta E(\mathbf{a}) \quad (17)$$

Portanto, valores positivos indicam que o isômero **a** é mais estável do que o **b**, enquanto valores negativos indicam que o isômero **b** é mais estável. A diferença de estabilidade entre os isômeros pode ser diretamente relacionada ao efeito indutivo do substituinte. Quando σ_1 é pequeno (H e CH₃), os isômeros **b** são mais estáveis; por outro lado, os demais casos, em especial quando os substituintes são F e Cl, cujos valores de σ_1 são os mais altos, o isômero **a** é mais estável. Tomando como exemplo os compostos **1** e **2**, que são os mais discrepantes em termos de preferência isomérica, o isômero **1b** é 19,94 kcal.mol⁻¹ mais estável que **1a**, enquanto o isômero **2a** é 24,34 kcal.mol⁻¹ mais estável que **2b**. O que chama a atenção é que, uma vez que as diferenças estruturais são muito grandes nos isômeros **a**, mas pequenas nos isômeros **b**, podemos associar a preferência isomérica com a variação na estabilidade do isômero **a** devido ao efeito do substituinte sobre a ligação N-O no isômero **a**.

A **Tabela 4.2** contém o comprimento de ligação NO e a constante σ_1 em **11** a **17**. Estas moléculas possuem uma ligação NO dupla, de acordo com a estrutura de Lewis. O reflexo disso é o comprimento de ligação mais curto dentre todas as ligações NO vistas até agora, o que pode ser observado quando comparamos as moléculas com os mesmos substituintes, **1a** com **11** (não substituída) ou **4a** com **14** (substituinte CH₃), por exemplo. A ligação NO em **1a** possui comprimento de 1,360 Å, enquanto que em **11** este comprimento é de 1,217 Å; a molécula **4a** (substituinte CH₃), por sua vez, possui ligação de comprimento 1,361 Å, enquanto a ligação na molécula **14** é de 1,220 Å; este mesmo comportamento é observado nas demais moléculas. As ligações em **1a** a **7a**, portanto, estão, no que concerne o comprimento de ligação, entre uma ligação simples e uma dupla.

Nota-se, contudo, que as ligações N-O em **2a** e **3a** (substituintes F e Cl, respectivamente) são menores do que em **11**, **14**, **15**, **16** e **17** (substituintes H, CH₃, OH, OCH₃ e NH₂ respectivamente). Como em **11** a **17** a estrutura de Lewis apresenta ligações NO duplas, fica evidente que as ligações nas moléculas **2a** e **3a** são excepcionalmente curtas.

Quanto ao efeito do substituinte, o efeito observado sobre a ligação N-O em **11** a **17** é semelhante àquele em **1a** a **7a**, mas com menor intensidade. Isso se deve ao fato de em **11** a **17** haver apenas um substituinte, e não três. As moléculas cujos substituintes são F e Cl, **2a** e **3a**, maiores valores de σ_1 , possuem as ligações mais curtas, o que também acontece nas moléculas **12** e **13** (também com os substituintes F e Cl). Da mesma forma, quando os substituintes possuem pouco efeito retirador de elétrons, **11** e **14** (R = H e CH₃), as ligações são as mais longas. O gráfico da **figura 4.3** mostra a correlação entre σ_1 e o comprimento da ligação NO nas espécies **11** a **17**; o coeficiente de correlação é $r^2 = 0,9169$.

Tabela 4.2: Comprimento da ligação N-O (Å) e σ_p dos substituintes.

Substituinte	R(N-O)	σ_1^a
11	1.217	0
12	1.131	0.45
13	1.137	0.42
14	1.220	0.01
15	1.177	0.33
16	1.181	0.29

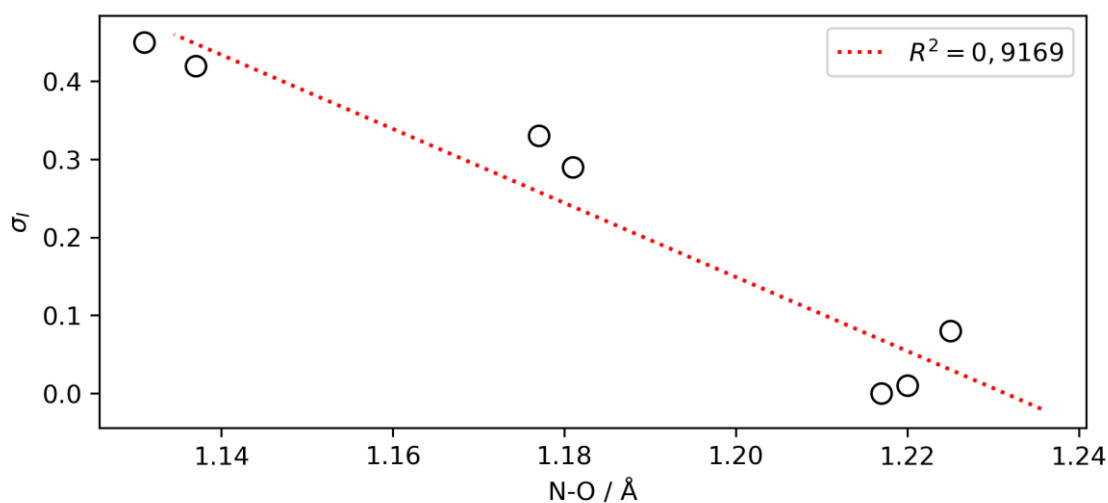


Figura 4.3: Correlação entre a constante σ_I dos substituintes e o comprimento da ligação N-O em angstroms para as moléculas **11** a **17** ($R^2 = 0,9169$).

As ligações N-O nas moléculas **8** a **10** são, à primeira vista, comparáveis às da molécula **1a** a **7a**, porquanto a estrutura de Lewis prevê quatro ligações no átomo de nitrogênio. A diferença é que em **1a** a **7a** são quatro ligações σ e em **8** a **10** são três ligações σ e uma π , que fa parte do sistema π do anel aromático. A **tabela 4.3** contém os comprimentos da ligação NO e as constantes de Hammett do efeito indutivo dos substituintes na posição *para* (σ_p), retiradas de Hansch e col., 3ª coluna da tabela I.¹⁰⁵ A espécie **8** é usada como referência, por ser não substituída, e o valor de σ_p é 0,00; **9** e **10** possuem substituintes NH_2 e NO_2 respectivamente, cujo valor de σ_p é -0,66 e 0,78, doador e retirador de elétrons, respectivamente. Com o intuito de minimizar o efeito indutivo, os substituintes estão na posição *para*, de modo que qualquer mudança na ligação N-O ocorre em virtude do efeito de ressonância e deve ocorrer via interações π .

Os resultados mostram que o comprimento da ligação NO, assim como nos demais casos já mencionados, diminui quando o grupo substituinte é retirador de elétrons. Isso pode ser visto no comprimento da ligação N-O na molécula **10** ($R = \text{NO}_2$), que é menor do que o comprimento da ligação em **8**. A diferença, no entanto, é bem pequena, de apenas 0,003 Å. Por outro lado, na molécula **9** ($R = \text{NH}_2$), cujo substituinte é doador de densidade eletrônica, a ligação NO é 0,01 Å, mais longa do que a ligação NO na molécula **8** ($R = \text{H}$). Lukomska e. col.²⁶ encontraram resultados semelhantes usando o funcional de densidade B3LYP com o mesmo conjunto de funções de base utilizado neste trabalho, mas a diferença no comprimento da ligação obtida foi em torno de 0,02 Å.

A influência dos substituintes nos comprimentos de ligação em **8** a **10**, embora siga o mesmo comportamento observado em **1a** a **7a**, é bem menor, apresentando variação máxima de 0,01 Å, comparado à 0,2 Å nos compostos acíclicos.

Tabela 4.3: Comprimento da ligação N-O (Å) e σ_p dos substituintes.

Substituinte	R(N-O)	σ_p^a
8	1,261	0,00
9	1,271	-0,66
10	1,258	0,78

a Referência 105, tabela I, 3ª coluna

4.1.2 A ligação NO pela perspectiva do QTAIM

A teoria dos átomos em moléculas (QTAIM) é uma ferramenta apropriada para analisar qualquer tipo de interação entre átomos, sejam elas covalentes ou não covalentes, como ligações iônicas ou mesmo interações de Van der Waals. Os valores das propriedades obtidas no ponto crítico de ligação (PCL) podem, não apenas distinguir e classificar estes diferentes tipos de interações, mas também, uma vez que seus valores são quantitativos, fornecer informações mais tênues sobre as interações, sendo possível assim comparar o efeito de substituintes no comportamento das ligações NO. Em vista disso, é interessante começarmos a discussão com as moléculas cujas ligações são modelos, **18** a **24**, para que, quando discutirmos as ligações NO, fique claro o tipo de interação que estamos lidando. A **tabela 4.4** contém os parâmetros de QTAIM mais relevantes para o ponto crítico da ligação N-O nas moléculas **1** a **17** e das ligações modelos, **18** a **24**.

4.1.2.1 Moléculas modelos

Começando por **18** e **19**, etano e etileno, respectivamente, os valores de índice de deslocalização eletrônica, $DI(C,C)$, que mede o número de elétrons deslocalizados entre as bacias atômicas,⁸⁷ são de 0,876 e 1,902 u.a., respectivamente. Estes valores são associados à ordem de ligação formal de 1 e 2. A densidade eletrônica nos pontos críticos de ligação, $\rho(r_b)$, são 0,246 e 0,362 u.a. para as mesmas moléculas, portanto não aumentam na mesma proporção que DI . O mesmo pode ser observado em **20** e **21** (NO e NO₂), os valores de $DI(N,O)$ são 2,377 e 1,891 elétrons, respectivamente, associados às ordens de ligação de 2,5 e 1,5. Por outro lado, os valores de $\rho(r_b)$ são de 0,615 e 0,555 u.a., uma diferença não muito expressiva, apenas 0,080 u.a. Isso revela que a densidade eletrônica não reflete a ordem de ligação e não é suficiente para descrever uma ligação química completamente. Por isso, é necessário fazer a análise do Laplaciano da densidade eletrônica no PCL, $\nabla^2\rho(r_b)$, que mede o quanto a densidade eletrônica está concentrada neste ponto. Ele, em conjunto com outros critérios, é muito eficiente para classificar o tipo de ligação. Tipicamente, o Laplaciano em ligações covalentes é sempre negativo,^{87,88} como é possível observar em todas as ligações covalentes das moléculas modelo, **18** a **21**. Somado a isso, os valores mais negativos, observados para os NO e NO₂, significam maior concentração de densidade eletrônica no PCL, o que reflete o maior caráter covalente.

Oposto à ligação covalente, a espécie NaF, **24**, modelo de ligação iônica, apresenta $\nabla^2\rho(r_b)$ de 0,377 u.a., um valor positivo, típico de interações de camada fechada, como ligações iônicas, ligações de hidrogênio e outras interações de Van der

Walls. Somado a isso, essa espécie iônica possui valor de $DI(\text{Na},\text{F})$ de 0,190 elétrons e a densidade eletrônica no ponto crítico é de apenas 0,043 u.a., ou seja, valores muito baixos, característicos de interações iônicas, nas quais não há compartilhamento de elétrons. Por último, os compostos **22** e **23**, H_3NBH_3 , e seu equivalente substituído por flúor, modelos de ligação coordenativa, possuem valores de $\nabla^2\rho(r_b)$ de 0,443 e 0,593 u.a., respectivamente. Também positivos e ligeiramente maiores que o observado na ligação iônica na espécie **24**, reflexo da baixa concentração de densidade eletrônica em ligações de coordenação. Além disso, os valores de DI e $\rho(r_b)$ são 0,275 e 0,266 u.a. e 0,104 e 0,099 u.a., respectivamente, para ambas as moléculas, valores baixos se comparados com ligações covalentes. A molécula **22**, por mais que seja comumente utilizada na literatura como um exemplo de ligação covalente coordenativa, possui pouco caráter covalente, como é possível ver pelos valores de DI , $\rho(r_b)$ e $\nabla^2\rho(r_b)$, que são mais próximos da ligação iônica do que da covalente.

Os resultados apresentados acima concordam com outros trabalhos da literatura. Por exemplo, Mierzwa, Gordon e Berski¹²¹ estudaram uma série de moléculas contendo a ligação B-N e, dentre elas, a molécula **22** foi utilizada pelos autores como referência. Os valores obtidos pelo QTAIM são muito próximos dos nossos e a molécula foi considerada coordenativa pelos autores. Na realidade eles a consideram como o protótipo deste tipo de ligação. Outro exemplo pode ser visto em Alikhani,¹²² que estudou as ligações C-B, as quais possuem valores de $\rho(r_b)$ próximos a 0,15 u.a. e $\nabla^2\rho(r_b)$ próximo a 0,27 u.a., e também foram tratados como ligações coordenativas.

Tabela 4.4: Índice de deslocalização eletrônica, $DI(N,O)$, elipticidade, ε_b , densidade eletrônica, $\rho(r_b)/u.a.$, laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho(r_b)/u.a.$, densidade de energia cinética, $G/\rho(r_b)/u.a.$, densidade de energia potencial, $V/\rho(r_b)/u.a.$ e densidade de energia total, $H/\rho(r_b)/u.a.$.

Molécula	$DI(O,N)$	ε_b	$\rho(r_b)$	$\nabla^2\rho(r_b)$	$G/\rho(r_b)$	$V/\rho(r_b)$	$H/\rho(r_b)$
1a	1,147	0,000	0,348	-0,181	0,746	-1,622	-0,876
2a	1,499	0,000	0,616	-1,864	0,957	-2,671	-1,714
3a	1,475	0,000	0,575	-1,643	0,937	-2,588	-1,651
4a	1,058	0,000	0,352	-0,205	0,737	-1,619	-0,882
5a	1,259	0,079	0,504	-0,133	0,387	-0,840	-0,453
6a	1,331	0,018	0,543	-1,314	0,871	-2,347	-1,476
7a	1,127	0,004	0,424	-0,518	0,779	-1,865	-1,085
1b	1,001	0,024	0,290	-0,231	0,618	-1,436	-0,818
2b	0,900	0,064	0,346	-0,395	0,636	-1,558	-0,922
3b	0,888	0,088	0,291	-0,118	0,666	-1,434	-0,768
4b	0,901	0,019	0,284	-0,166	0,642	-1,431	-0,788
5b	0,892	0,022	0,367	-0,512	0,657	-1,662	-1,005
6b	0,860	0,083	0,319	-0,287	0,638	-1,500	-0,862
7b	0,843	0,023	0,290	-0,156	0,651	-1,437	-0,786
8	1,271	0,086	0,452	-0,771	0,785	-1,997	-1,212
9	1,253	0,078	0,442	-0,695	0,780	-1,953	-1,173
10	1,275	0,089	0,455	-0,794	0,789	-2,014	-1,225
11	1,648	0,086	0,500	-1,297	0,839	-2,327	-1,487
12	1,739	0,029	0,638	-2,453	1,037	-3,035	-1,998
13	1,738	0,001	0,625	-2,321	1,050	-3,029	-1,979
14	1,608	0,084	0,503	-1,308	0,845	-2,339	-1,495
15	1,610	0,084	0,570	-1,831	0,878	-2,558	-1,681
16	1,595	0,081	0,565	-1,784	0,871	-2,533	-1,661
17	1,487	0,096	0,500	-1,232	0,814	-2,243	-1,430
18	0,876	0,000	0,246	-0,628	0,265	-1,169	-0,904
19	1,902	0,291	0,362	-1,310	0,412	-1,729	-1,317
20	2,377	0,105	0,615	-2,194	1,131	-3,155	-2,023
21	1,891	0,053	0,555	-1,583	0,844	-2,400	-1,556
22	0,275	0,000	0,104	0,443	1,730	-2,392	-0,663
23	0,266	0,002	0,099	0,593	2,050	-2,597	-0,547
24	0,190	0,000	0,043	0,377	1,922	-1,675	0,247

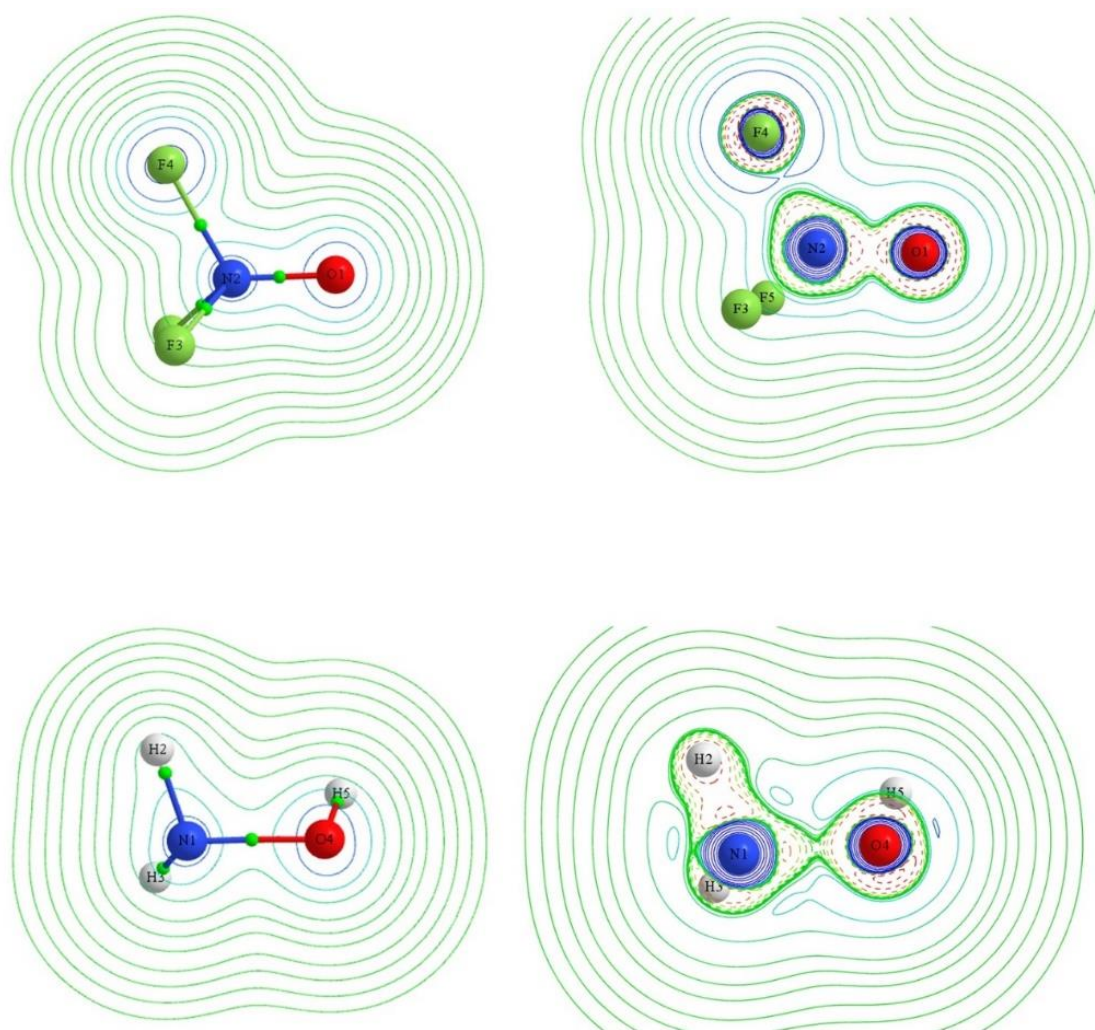


Figura 4.4: Mapas de contorno da $\rho(r)$ e $\nabla^2\rho(r)$. As espécies **2a** e **1b** foram utilizadas como exemplo.

4.1.2.2 O efeito do substituinte nas ligações NO

Voltando a atenção para os óxidos estudados, é interessante começar a análise pelo efeito do substituinte sobre a ligação N-O e depois compará-las com as moléculas-modelo. Antes disso, no entanto, é importante mencionar que todos os valores obtidos são consistentes com os obtidos por outros autores que usam métodos DFT e MP2, com bases *double* ou *triple zeta*.^{26,27,29,30} Como exemplo, podemos citar Lukomska e colaboradores²⁶ que usaram o modelo computacional B3LYP/aug-cc-pVTZ e obtiveram valores de $\rho(r_b)$ e $\nabla^2\rho(r_b)$ de 0,343 e -0,140 u.a., respectivamente, para a molécula **1a**, bem próximos aos apresentados neste trabalho, 0,348 e -0,181, respectivamente.

Observando primeiro as moléculas **1b** a **7b**, todas têm DI(N,O) próximo de 0,90 elétrons, sendo que o menor valor, 0,843 é encontrado na molécula **7b** e o maior, 1,001, na **1b**. Também nota-se que a molécula **2b** possui valor de DI muito próximo da molécula **4b**, de 0,900 na primeira e 0,901 na segunda, mesmo os substituintes tendo efeitos muito diferentes, uma vez que se trata de flúor e metila. O efeito do substituinte não parece ser

determinante no índice de deslocalização. No mais, todas as ligações NO nas moléculas do isômero **b** são próximas de uma ligação simples, como observado na comparação com a molécula **18** (etano).

Tomemos as moléculas **1b** e **2b** como exemplo para analisar o efeito do substituinte sobre $\rho(r_b)$ e $\nabla^2\rho(r_b)$, uma vez que elas possuem os substituintes cujos efeitos retiradores de elétrons são os mais discrepantes e o efeito observado nestas duas moléculas pode ser estendido para os demais compostos. A molécula **1b** possui valor de $\rho(r_b)$ de 0,290 u.a., enquanto em **2b** é de 0,346 u.a., valores próximos aos observados no etano (**18**) e etileno (**19**), 0,246 e 0,362 u.a., respectivamente. Essa diferença de uma molécula para outra pode estar associada ao encurtamento da ligação NO de 1,433 Å em **1b** para 1,387 Å em **2b**. A mesma tendência é observada pelos valores de $\nabla^2\rho(r_b)$, -0,231 e -0,395 u.a., nas moléculas **1b** e **2b**, respectivamente, o que mostra um aumento do caráter covalente e um aumento geral na densidade eletrônica entre os átomos com o aumento do efeito indutivo do substituinte.

O efeito substituinte nas moléculas do isômero **a** são muito mais intensos do que nos isômeros **b**. Tomando as moléculas **1a** e **2a** como exemplo, para termos um padrão de comparação, os valores de DI(N,O) são de 1,147 e 1,499 elétrons, respectivamente, uma diferença muito significativa. Na realidade, os valores de DI(N,O) mostram que a ligação N-O nas moléculas **1a** a **7a** têm um caráter intermediário entre as ligações simples e dupla. Mesmo a molécula **4a**, cujo DI é o menor entre os isômeros **a** (1,058 elétrons), é maior do que qualquer um dos isômeros **b**. Somado a isso, podemos comparar também com os valores de DI nas moléculas **11** a **18**, ligações NO duplas, que variam entre 1,487 (**17**) a 1,739 (**12**) elétrons, o que indica o caráter próximo de dupla ligação nos isômeros **a** quando os substituintes são muito retiradores de elétrons, destacando-se as moléculas **2a** e **3a**, flúor e cloro substituídas, exatamente as ligações NO mais curtas.

Voltando às moléculas **1a** e **2a**, os valores de $\rho(r_b)$ são de 0,348 e 0,616 u.a., respectivamente, já o valor de $\nabla^2\rho(r_b)$ é de -0,181 e -1,864 a.u. nas mesmas moléculas. Este efeito ocorre em todos os isômeros **a** e está diretamente relacionado aos valores de σ_i . Quanto maior este valor, maior o valor de DI, maior a densidade eletrônica e mais negativo o valor de $\nabla^2\rho(r_b)$. O valor negativo do laplaciano indica o caráter covalente da ligação, quanto mais negativo, maior o caráter covalente, pois mais concentrados estão os elétrons entre os núcleos atômicos. A diferença entre **1a** e **2a** é muito grande, o que pode ser reflexo da ligação N-O ser mais curta na molécula **2a**. Os valores, tanto de DI, quanto de $\rho(r_b)$ e $\nabla^2\rho(r_b)$ são muito próximos dos observados para as moléculas **11** a **17**, se levarmos em conta que o comprimento da ligação também é próximo, podemos concluir que o caráter da ligação NO nos isômeros **a** é mais próximo de uma ligação dupla quando o substituinte possui efeito retirador de elétrons suficiente, nos demais casos, entretanto, a ligação NO aproxima-se mais de uma ligação simples.

4.1.2.3 As ligações NO frente às ligações modelos

Todos os valores de $\nabla^2\rho(r_b)$ para a ligação N-O nas moléculas estudadas são negativos, o que indica caráter covalente em todas elas, independentemente do substituinte. Ao compararmos com os modelos de ligação covalente, moléculas **18** a **21**, o valor menos negativo de $\nabla^2\rho(r_b)$ é observado no etano, -0,628 u.a., bem acima do valor

da molécula **1a**, cujo valor de $\nabla^2\rho(r_b)$ é o mais próximo de zero, o que indica que a ligação N-O neste caso tem um pequeno caráter covalente, mas ainda está longe dos valores positivos encontrados nas moléculas com ligações coordenativas, **22** e **23**. Por sua vez, a molécula **2a** tem $\nabla^2\rho(r_b)$ de -1,864 u.a., próximos dos modelos NO e NO₂, indicando um caráter covalente maior.

O valor do $\nabla^2\rho(r_b)$ do etano, embora seja o mais baixo dentre as moléculas covalentes, deve-se ao fato da ligação ser simples. A ligação é 100% covalente, pois a diferença de eletronegatividade ente átomos formadores da ligação é zero. O valor de $\nabla^2\rho(r_b)$ no etileno é mais negativo do que no etano pois a ligação é dupla, e consequentemente há mais concentração de densidade eletrônica no PCL. Como nas ligações NO a diferença de eletronegatividade não é zero, e a densidade de carga no N varia pelo efeito do substituinte, podemos associar a variação de $\nabla^2\rho(r_b)$ ao caráter covalente da ligação, mas também ao fato de que a ligação em **1a** é próxima de uma ligação simples, enquanto que em **2a** é próximo de uma ligação dupla, por isso a diferença tão grande no valor de $\nabla^2\rho(r_b)$.

Os valores de DI também reforçam o caráter covalente das ligações NO, como é possível se observar pela comparação com os valores de DI(N,B) das ligações coordenativas das moléculas **22** e **23**, que são menores do que os dos óxidos, em torno de 0,270 u.a.. O menor valor encontrado para a ligação NO é de 0,843 a.u., próximo a 0,876 do etano. O mesmo é observado para $\rho(r_b)$, nas moléculas **22** e **23** seu valor é de 0,100 u.a. em ambas, valor muito baixo em relação às moléculas contendo a ligação NO e modelos de ligação covalente (**18** a **21**), apontando que estas não possuem nenhum caráter de ligação coordenativa.

4.1.2.4 Alguns parâmetros extras

O caráter de ligação também foi analisado pela densidade da energia total $H(r_b)$, um parâmetro relacionado à covalência de ligação. A densidade de energia total é a soma da densidade de energia cinética e potencial, $G(r_b)$ e $V(r_b)$.⁸¹ Uma vez que $G(r_b)$ é sempre positiva e $V(r_b)$ é sempre negativa, o sinal de $H(r_b)$ determina qual destes componentes prevalece no PCL. Se $H(r_b)$ for negativo, então $V(r_b)$ domina e a concentração de densidade eletrônica entre os átomos causa estabilização da ligação, característica de interações covalentes, por outro lado, se $H(r_b)$ for positivo, prevalece $G(r_b)$, portanto a concentração de densidade eletrônica no PCL desestabiliza a ligação, característica de interações de camada fechada.^{83,84} Os valores apresentados na **tabela 4.4** são de $H(r_b)/\rho(r_b)$, $G(r_b)/\rho(r_b)$ e $V(r_b)/\rho(r_b)$, todos divididos pela densidade eletrônica. Com esta divisão as unidades ficam energia por carga (Hartree/elétron).

Usando como referência a espécie iônica, **24**, cujo valor de $H(r_b)/\rho(r_b)$ é 0,247 u.a., positivo, nota-se que no PCL prevalece a energia cinética. Como $G(r_b)/\rho(r_b)$ prevalece no PCL, para que a ligação seja estável é preciso que $\rho(r_b)$ seja baixo e $\nabla^2\rho(r_b)$ positivo (portanto pouca concentração de densidade eletrônica no PCL). Por outro lado, as ligações covalentes, como no caso do etano, **18**, possuem valor de $H(r_b)/\rho(r_b)$ negativo, portanto prevalece a energia potencial. Nestes casos, a $\rho(r_b)$ estabiliza a ligação, e são

observados valores altos, bem como $\nabla^2\rho(r_b)$ negativo, indicando que há concentração de densidade eletrônica no PCL.

A utilização de $H(r_b)/\rho(r_b)$ traz pouca novidade nestes dois exemplos acima, porém, nas moléculas **22** e **23**, referências da ligação coordenativa, ele é determinante na identificação do caráter da ligação. Os valores de $\rho(r_b)$ e $\nabla^2\rho(r_b)$ em **22** e **23** são próximos a uma ligação iônica; seguindo apenas os parâmetros $\rho(r_b)$ e $\nabla^2\rho(r_b)$, não há nenhum indício de que a ligação nestas moléculas possui algum caráter covalente. Em outras palavras, não é possível diferenciar de forma satisfatória de uma interação iônica. $H(r_b)/\rho(r_b)$, por sua vez, consegue demonstrar esta diferença, pois possuem valores negativos de $H(r_b)/\rho(r_b)$, tanto para **22** quanto para **23** (-0,663 e -0,547 u.a., respectivamente) o que mostra o caráter covalente destas ligações. As interações nestes dois casos, embora não sejam iguais às demais ligações covalentes, são diferentes de uma interação iônica, como já observado por outros autores.^{122,123} Na realidade, de todos os casos na **tabela 4.4**, apenas em **24**, única interação iônica, o valor de $H(r_b)/\rho(r_b)$ é positivo, enquanto que em todos os demais são negativos.

Quando comparamos a energia total entre ligações covalentes, a magnitude da densidade de energia total reflete a covalência da interação de modo que as interações covalentes típicas têm valores de $H(r_b)/\rho(r_b)$ muito negativos, enquanto que as interações coordenativas, embora também apresentem valores negativos de $H(r_b)/\rho(r_b)$, são mais próximas de zero. Como exemplo, usamos a ligação C-C da molécula **18**, cujo valor de $H(r_b)/\rho(r_b)$ é -0,904 u.a.; como mencionado anteriormente, o fato dele ser negativo indica prevalência da energia potencial, indicando uma estabilização com a concentração de densidade eletrônica entre os átomos. Se compararmos com a molécula **22**, cujo valor de $H(r_b)/\rho(r_b)$ é -0,663 u.a., notamos que ele é menor, então a estabilização pela concentração de densidade eletrônica entre os átomos é menor, por isso menor caráter covalente.

Nos óxidos de nitrogênio estudados, $H(r_b)/\rho(r_b)$ corrobora o caráter covalente da ligação N-O em todos eles, mas também mostra como é o efeito do substituinte sobre a ligação. Em moléculas cujo grupo substituinte tem efeito indutivo forte, $H(r_b)/\rho(r_b)$ é notavelmente negativo, -1,714 u.a. em **2a** e -1,651 u.a. em **3a**, próximo aos valores observados em **20** e **21**, confirmando o maior caráter covalente da ligação. Por outro lado, os valores de $H(r_b)/\rho(r_b)$ observados nas moléculas **1a** e **4a** são consideravelmente menos negativos, -0,876 e -0,882 u.a. respectivamente, próximos do valor observado para o etano, -0,904 u.a.. Estes valores observados nas moléculas **1a** e **4a** são próximos do que é obtido em todas as moléculas do isômero **b**, que variam de -0,786 a -1,005 u.a., portanto característicos de ligações simples. Por sua vez, as moléculas **2a** e **3a** possuem valores próximos das moléculas **11** a **17**, que variam de -1,430 a -1,998 u.a., portanto próximas de ligações duplas. As demais ligações NO nos isômeros **a** possuem valores de $H(r_b)/\rho(r_b)$, bem como os demais parâmetros discutidos, que sugerem a ligação ser caráter intermediário entre **2a** e **1a**.

4.1.2.5 A ligação NO nas moléculas aromáticas

As moléculas aromáticas, **8** a **10**, são um caso a parte. De uma forma geral, as ligações NO nestas moléculas se encontram em um estado intermediário entre as ligações nas moléculas do isômero **a** e do **b**. Os valores de $DI(N,O)$, por exemplo, são próximos de 1,3 elétron, logo sugerem que as ligações tenham um caráter acima de uma ligação simples, embora ainda estejam distantes dos valores de 1,902 ou 1,891 elétrons observados nas moléculas **19** e **21**, modelos de dupla ligação. Podemos fazer a mesma comparação utilizando os demais parâmetros. $\rho(r_b)$ possui valores em torno de 0,45 u.a., acima dos observados nos isômeros **b**, mas abaixo dos valores observados para os isômeros **a** (salvo as moléculas **1a** e **4a**, cujo comportamento são similares aos de uma ligação simples). Também vale mencionar o valor de $H(r_b)/\rho(r_b)$, que varia de -1,173 até -1,225 u.a., o que demonstra o forte caráter covalente destas ligações. Os demais parâmetros não apresentam nada de novo e todos revelam o mesmo comportamento, intermediário entre as ligações nas moléculas do isômero **a** e do **b**.

Quanto ao efeito do substituinte, ele existe, porém, é muito fraco. A molécula **8**, por não ser substituída, pode ser usada como referência. Seu valor de $DI(N,O)$ é 1,271 elétrons; se compararmos com a espécie **9**, substituinte NH_2 , retirador de densidade eletrônica, vemos uma diminuição no valor de DI , que é de 1,253 elétrons. Por sua vez, quando comparamos a molécula **8** com a **10**, cujo substituinte NO_2 é doador de densidade eletrônica, vemos um aumento no índice de deslocalização, 1,275 elétrons. Na mesma linha segue a densidade eletrônica, que nas moléculas **8** e **9** são 0,452 e 0,442 u.a. respectivamente, portanto, menores quando o substituinte é NH_2 ; e na molécula **10** é de 0,455, maior do que observado nas outras duas, pois o substituinte é NO_2 .

É desnecessário citar os demais parâmetros, uma vez que eles seguem o mesmo padrão de comportamento. Fica claro que os substituintes nas moléculas **8** a **10** possuem efeitos semelhantes aos observados nas moléculas **1** a **7** e **11** a **17**, porém com uma intensidade muito menor.

O valor é tão pequeno que não é possível sequer afirmar que o efeito observado seja exclusivamente derivado do efeito de ressonância, ou de resquícios do efeito indutivo a longa distância.

4.1.3 A ligação NO pela perspectiva da ELF

Nesta sessão analisaremos as ligações pela perspectiva da função de localização eletrônica (ELF). Ela reproduz o conceito de par de elétrons localizados — tanto na ligação quanto em pares isolados — consistentes com a teoria de repulsão de pares de elétrons da camada de valência (VSEPR) e o modelo de Lewis, de sorte que a ELF é uma ponte entre os conceitos clássicos de ligação química e seus fundamentos físicos na mecânica quântica. ELF divide a molécula em bacias que podem ser classificadas como internas, $C(A)$ ou valência, $V(A)$. As bacias de valência são classificadas de acordo com o número de núcleos a que estão associadas: monossinápticas, $V(A)$, quando associadas a apenas um núcleo, que normalmente são pares isolados; polissináptica, quando associada a mais de um núcleo, e o caso de especial interesse para nós é a dissináptica, $V(A,B)$, associada a dois núcleos, que normalmente se refere a uma ligação. Desta forma, seguindo a mesma sequência da sessão anterior, primeiro fazemos uma discussão das moléculas modelo e o comportamento das ligações químicas frente à ELF, seguido da discussão dos óxidos de amônia, começando pela influência do substituinte sobre a ligação e depois comparando os resultados com as moléculas modelo.

Os resultados estão compilados na **tabela 4.5** e a **figura 4.5** mostra a isosuperfície da função ELF ($\eta = 0,80$) de algumas moléculas estudadas. As bacias que se referem às ligações estudadas estão em verde, as bacias internas estão em vermelho, em laranja as bacias de elétrons livres e em azul claro as bacias contendo hidrogênio. As cores dos átomos são branca para hidrogênio, azul para nitrogênio, vermelho para oxigênio, verde para cloro, roxo para carbono e salmão para boro.

4.1.3.1 Moléculas modelos

Na análise da ELF, as interações compartilhadas e não compartilhadas são inequivocamente identificadas por um critério topológico único: a presença ou a ausência de uma bacia dissináptica.^{124,125} Este argumento é totalmente consistente com o modelo de Lewis. Começando pelos modelos de ligação covalente, etano (**18**), a bacia dissináptica, $V(C,C)$ representa a ligação covalente, como pode ser visto na **figura 4.5**, e a contribuição de cada carbono para formar a bacia $V(C,C)$ é de 50%, característica de ligações covalentes apolares. Nas ligações covalentes polares, como é o caso da molécula NO (**20**), a contribuição do nitrogênio para a formação da bacia $V(N,O)$ é de 30,80%, e na molécula do NO_2 (**21**), a contribuição do nitrogênio é de 55,80%, entretanto, não há grandes mudanças no formato das bacias dissinápticas características da ligação covalente.

Em contrapartida com as ligações covalentes, temos a ligação iônica, na qual não há compartilhamento de elétrons, portanto não há bacia dissináptica, todas elas são monossinápticas. A bacia presente na **tabela 4.5** é a bacia de valência do átomo de flúor, $V(F)$, contendo a população de 7,83 elétrons (próximo de 8). A **figura S4** (material suplementar) deixa claro como é o formato das bacias em uma ligação iônica e o fato de que não existe uma bacia entre os átomos.

As ligações coordenativas, moléculas de referência **22** e **23**, são um caso muito interessante do ponto de vista da ELF. Em **22**, a contribuição do boro é de apenas 3,19%. Na realidade, neste caso não existe uma bacia dissináptica, $V(N,B)$, mas apenas uma bacia monossináptica, $V(N)$, centrada no nitrogênio, na direção do boro. Esta bacia pode ser vista na **figura 4.5**, colorida em verde. Note que é muito parecida com uma bacia de ligação, entretanto, segundo a ELF, é um par de elétrons livre do nitrogênio. Mierzwa, Gordon e Berski¹²¹ obtiveram resultados semelhantes para a mesma molécula. Eles encontraram apenas bacias monossinápticas, $V(N)$ e $V(B)$, e a contribuição do átomo de boro para a ligação é em torno de 4%. Os autores estudaram dez moléculas semelhantes no mesmo artigo, todas contendo uma ligação nitrogênio boro; destas, algumas apresentaram bacias dissinápticas $V(B,N)$, mas a contribuição de nitrogênio para a bacia era sempre superior a 90%, o que levou o autor a concluir que todas as ligações tinham o mesmo caráter de ligação coordenativa. Usando novamente o exemplo das moléculas contendo ligações B-C estudadas por Alikhani,¹²² todas elas possuem bacias dissinápticas $V(C,B)$, mas a contribuição do carbono é em torno de 90%, valor que levou o autor a considerar esta ligação coordenativa. Um terceiro exemplo a ser citado é a ligação coordenativa entre metal e ligante. Orenha e Galembeck¹²⁶ observaram o mesmo comportamento das demais ligações citadas acima em uma ligação Ru-N, ausência de bacias dissinápticas entre os átomos, $V(Ru,N)$, o que pode ser atribuído ao caráter coordenativo dessas ligações.

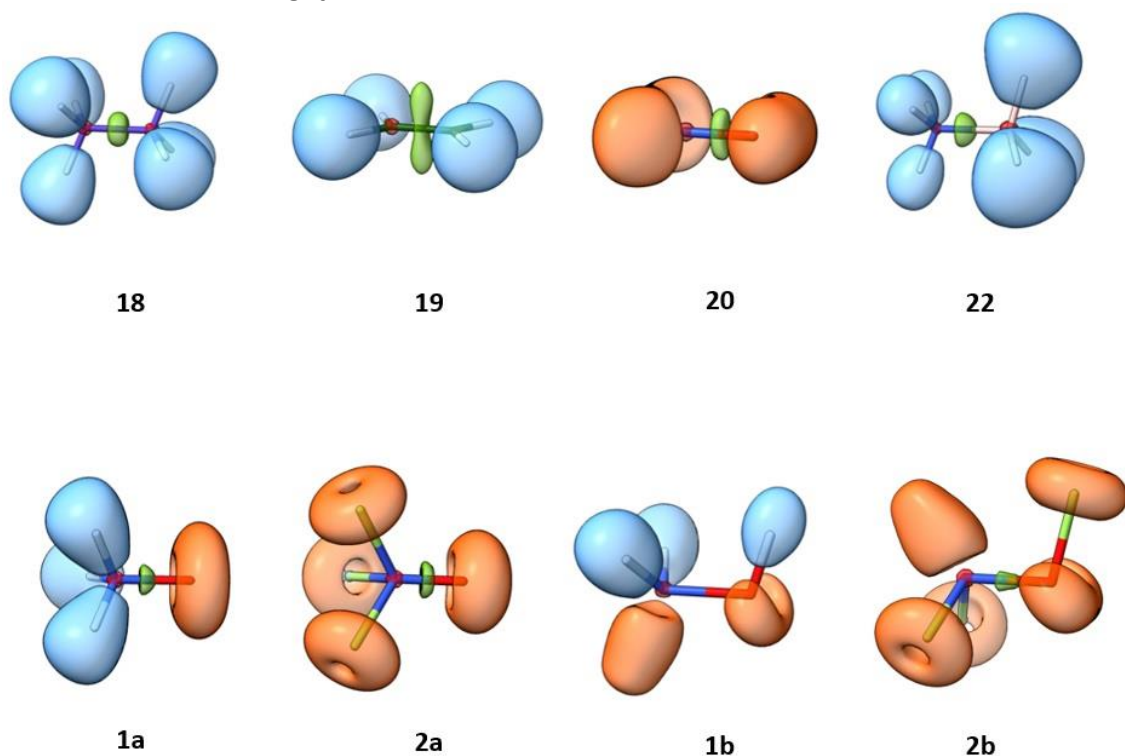


Figura 4.5: Isosuperfície da função ELF ($\eta = 0.80$) de algumas moléculas estudadas. As bacias referentes às ligações estudadas estão em verde, as bacias de caroço estão em vermelho, em laranja as bacias de elétrons livres e em azul claro as bacias contendo hidrogênio. As cores dos átomos são branca para hidrogênio, azul para nitrogênio, vermelho para oxigênio, verde para cloro, roxo para carbono e salmão para boro.

Tabela 4.5: Volume da bacia, $V(\Omega_i)$; população da bacia, $N(\Omega_i)$; contribuição de cada átomo para a população da bacia de ligação $V(A,B)$ em valores absolutos, A e B, e em porcentagem, A% e B%; e varância populacional $\sigma^2(\Omega_i)$.

Molécula	$V(A, B)$	$V(\Omega_i)$	$N(\Omega_i)$	A	B	A%	B%	$\sigma^2(\Omega_i)$
1a	V(N,O)	5.97	1.23	0.92	0.31	74.80	25.20	0.77
2a	V(N,O)	12.55	2.34	1.57	0.76	67.38	32.62	1.23
3a	V(N,O)	9.33	1.94	1.16	0.79	59.49	40.51	1.07
4a	V(N,O)	6.14	1.25	0.92	0.33	73.60	26.40	0.79
5a	V(N,O)	8.89	1.80	1.26	0.53	70.39	29.61	1.02
6a	V(N,O)	9.80	1.94	1.30	0.65	66.67	33.33	1.09
7a	V(N,O)	7.29	1.51	1.08	0.42	72.00	28.00	0.90
1b	V(N,O)	4.32	0.95	0.41	0.54	43.16	56.84	0.64
2b	V(N,O)	6.47	1.28	0.75	0.53	58.59	41.41	0.80
3b	V(N,O)	3.11	0.58	0.54	0.04	93.10	6.90	0.45
4b	V(N,O)	4.16	0.90	0.41	0.49	45.56	54.44	0.62
5b	V(N,O)	5.45	1.24	0.64	0.60	51.61	48.39	0.78
6b	V(N,O)	3.36	0.64	0.68	0.03	95.77	4.23	0.49
7b	V(N,O)	4.38	0.94	0.42	0.52	44.68	55.32	0.64
8	V(N,O)	6.76	1.51	1.03	0.48	68.21	31.79	0.90
9	V(N,O)	7.32	1.46	0.94	0.52	64.38	35.62	0.89
10	V(N,O)	7.50	1.39	0.99	0.44	69.23	30.77	0.85
18	V(C,C)	17.94	1.84	0.92	0.92	50.00	50.00	0.89
19	V(C,C)	58.02	1.74	0.90	0.84	51.72	48.28	0.92
20	V(N,O)	16.56	1.87	0.69	1.55	30.80	69.20	1.23
21	V(N,O)	8.86	1.81	1.01	0.80	55.80	44.20	1.10
22	V(B,N)	18.30	1.89	1.82	0.06	96.81	3.19	0.91
23	V(B,N)	21.83	2.41	2.36	0.05	97.93	2.07	1.09
24	V(Na,F)	3.92	7.83	0.06	7.76	0.77	99.23	0.25

4.1.3.2 Efeito do substituinte

Todas as moléculas de isômeros **a** têm três bacias monossinápticas no oxigênio, $V(O)$, que forma uma superfície toróide. É fácil de ver o formato da bacia na molécula **2a** (Figura 4.5, bacia em laranja), pois ela possui três átomos de flúor que também possuem 3 pares de elétrons livres cada, portanto é o mesmo formato no oxigênio e no flúor. A bacia formada por apenas 2 pares de elétrons possui formato diferente, como é possível ver na mesma figura, molécula **2b**, cuja bacia possui formato semelhante à observada na molécula NO.

Começando com as moléculas **1a** a **7a**, há uma grande variação no volume da bacia $V(N,O)$. Em **1a** e **4a**, o volume das bacias é 5,97 e 6,14 u.a. respectivamente, enquanto em **2a**, **3a**, **5a** e **6a** os volumes são maiores, 12,55, 9,33, 8,89 e 9,80 u.a. respectivamente, de modo que as bacias são maiores quando os substituintes possuem maior efeito indutivo retirador de elétrons. Dentre as moléculas, destacamos **1a** e **2a**, da mesma forma que fizemos quando analisamos os dados de QTAIM, pois H e F possuem

os valores de σ_1 mais discrepantes, e também apresentam a maior diferença nos volumes das bacias.

Na mesma linha segue a variância, σ^2 , que mede a deslocalização na bacia, expressa pela dispersão dos autovalores do operador de contagem de elétrons.¹²⁷ Nas moléculas **2a**, **3a**, **5a** e **6a**, σ^2 é maior que um, enquanto em **1a**, **4a** e **7a**, σ^2 são 0,77, 0,79 e 0,90, respectivamente, indicando que a deslocalização é pequena quando os substituintes não possuem efeito retirador de elétrons.

Comportamento semelhante é observado nas populações de bacias, nos casos em que o substituinte é pouco retirador de elétrons, a população na bacia V(N,O) é menor, como no caso de **1a**, que é 1,23 elétrons, enquanto **2a** tem 2,32 elétrons. Isso está de acordo com os resultados do QTAIM, uma vez que o índice de deslocalização, DI(N,O) também mostra que há mais elétrons compartilhados entre os átomos de N e O quando o substituinte é retirador de elétrons. A ELF, portanto, indica que a ligação NO na molécula **2a** possui caráter parcial de dupla ligação pelo número de elétrons compartilhados.

Neste ponto, uma importante consideração deve ser feita sobre o caráter de dupla ligação. Em uma molécula contendo dupla ligação, é observado duas bacias discínápticas, como é o caso da molécula **19**, etileno. O formato da bacia discínáptica também é muito característico, como pode ser visto na **figura 4.5**; a dupla ligação do etileno dá origem a duas bacias dissínápticas em ambos os lados do plano de simetria σ_h . A função ELF está com o valor da isosuperfície em $\eta = 0,80$, porém, caso este valor seja aumentado, em algum momento a bacia de ligação (em verde) do etileno se dividirá em duas, revelando que possui de fato 2 atratores, como é possível ver na **figura 4.6**. Isso jamais acontece na ligação CC do etano (**18**), pois existe apenas uma bacia discínáptica V(C,C), portanto um único atrator (também mostrado na **figura 4.6**). O mesmo comportamento do etano é observado nas ligações NO. Em todos os casos estudados existe apenas uma bacia discínáptica V(N,O), e não duas, portanto um único atrator, o que deixa evidente que existe apenas uma ligação simples.

Desta forma, com um critério objetivo de classificação da ligação em simples ou dupla, não há qualquer dúvida que as ligações NO nos óxidos de nitrogênio estudados não possuem ligação dupla, por mais que o caráter de dupla ligação aumente, não é decorrência de uma formação de uma interação π propriamente dita, mas apenas uma ligação simples σ cujo caráter foi alterado devido à forte influência do grupo substituinte. Este efeito é discutido em mais detalhes na sessão sobre NRT.

O último parâmetro a ser analisado é a contribuição de cada átomo para a formação da bacia dissínáptica de ligação V(N,O). Nas moléculas **1a** e **4a**, substituintes com pouco efeito indutivo, a contribuição de nitrogênio é de 74,80 e 73,60% respectivamente; já nas moléculas **2a**, **3a** e **6a**, cujos substituintes possuem maior efeito indutivo, a contribuição do nitrogênio é menor, de 67,38, 59,49 e 66,67% respectivamente. Este comportamento pode ser explicado pelo efeito retirador de elétrons do substituinte, uma vez que eles estão ligados apenas ao átomo de nitrogênio. Quando o valor de σ_1 é muito grande, como no caso do átomo de flúor, o nitrogênio perde muito da sua densidade eletrônica, o que faz com que a densidade eletrônica do oxigênio seja direcionada na direção do nitrogênio para compensar. Este efeito é confirmado pela população das bacias de par de elétrons livres no oxigênio, V(O), **tabelas 4.6 e 4.7**, que é de 2,11 em **1a**, mas de apenas 1,80 em **2a**.

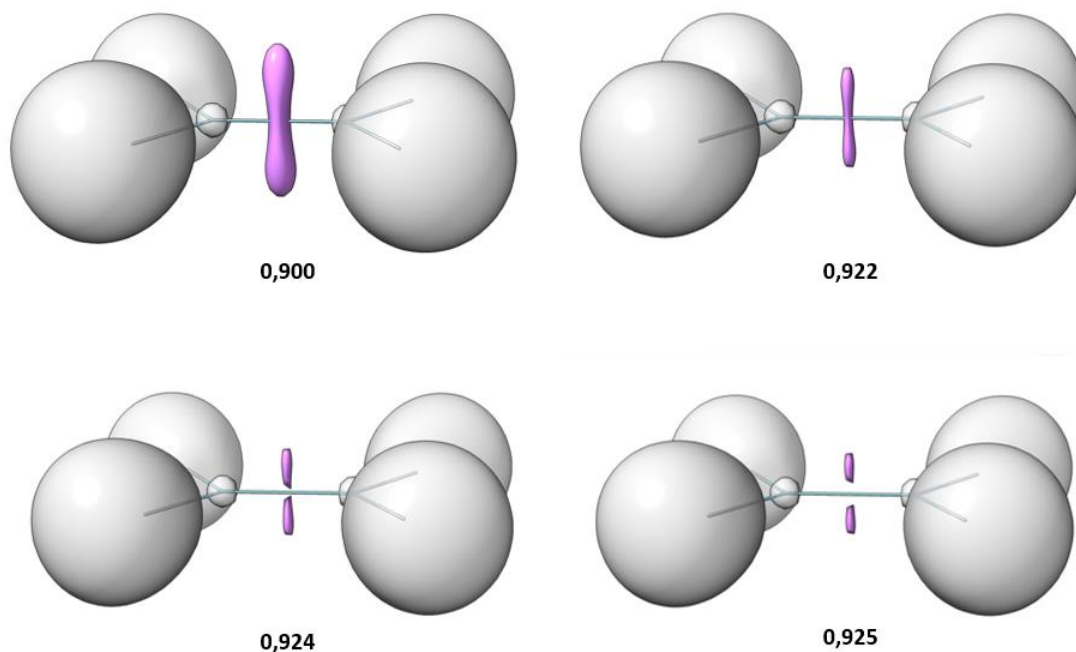


Figura 4.6: Isosuperfície da função ELF com $\eta = 0,900$; $\eta = 0,922$; $\eta = 0,924$; e $\eta = 0,925$. A isosuperfície se divide em duas porque existem duas bacias discinápicas $V(C,C)$.

Os valores de contribuição do átomo de nitrogênio para a formação da bacia $V(N,O)$ não possuem uma correlação clara com o valor de σ_i , como pode ser visto para as moléculas **2a** e **3a**, por mais que no primeiro caso σ_i seja maior, é no segundo caso que a contribuição do nitrogênio é menor.

Tabela 4.6: Volume da bacia, $V(\Omega_i)$; população da bacia, $N(\Omega_i)$; e variância populacional $\sigma^2(\Omega_i)$ de todas as bacias da molécula **1a**.

basin	$V(\Omega_i)$	$N(\Omega_i)$	$\sigma^2(\Omega_i)$
C(O)	0,26	2,10	0,33
C(N)	0,44	2,10	0,29
V(N,H1)	59,01	2,08	0,69
V(N,H2)	58,99	2,08	0,69
V(N,H3)	58,9	2,08	0,69
V(O)	61,18	2,10	0,94
V(O)	61,18	2,12	0,94
V(O)	61,42	2,11	0,94
V(O,N)	5,97	1,23	0,77

Tabela 4.7: Volume da bacia, $V(\Omega_i)$; população da bacia, $N(\Omega_i)$; e variância populacional $\sigma^2(\Omega_i)$ de todas as bacias da molécula **2a**.

Basin	$V(\Omega_i)$	$N(\Omega_i)$	$\sigma^2(\Omega_i)$
C(O)	0,26	2,10	0,33
C(N)	0,45	2,09	0,27
C(F1)	0,16	2,11	0,37
C(F2)	0,17	2,14	0,38
C(F3)	0,16	2,11	0,37
V(O)	39,99	1,83	0,92
V(O)	39,71	1,84	0,92
V(O)	39,86	1,80	0,91
V(O,N)	12,55	2,34	1,23
V(N,F2)	4,55	0,76	0,55
V(N,F3)	4,57	0,75	0,55
V(N,F1)	4,62	0,77	0,56
V(F1)	41,82	3,04	1,19
V(F1)	63,81	3,99	1,30
V(F2)	63,85	3,98	1,29
V(F2)	41,71	3,01	1,19
V(F3)	63,96	4,02	1,30
V(F3)	41,65	3,01	1,19
V(F1)	0,43	0,11	0,10
V(F2)	0,38	0,10	0,10
V(F3)	0,45	0,11	0,11

Voltando nossa atenção para os isômeros **b**, o substituinte tem um efeito semelhante ao observado nos isômeros **a** na bacia $V(N,O)$, mas com menor intensidade. Ou seja, quanto maior o efeito retirador de elétrons do substituinte, maior o volume da bacia de ligação. Tomando **1b** e **2b** como exemplo, os volumes das bacias são 4,32 e 6,47 u.a. respectivamente, e a população em **1b** é 0,95 enquanto em **2b** é 1,28. Por outro lado, a contribuição de cada átomo para a formação da bacia $V(N,O)$ varia muito, em **1b**, o átomo de nitrogênio contribui com apenas 43,16%, mas em **2b** contribui com 58,59%.

Quanto às moléculas **8** a **10**, existe uma variação na ligação quando há mudança de substituinte, porém pouca. A molécula **8**, sem substituinte, possui população igual a 1,51 elétrons, enquanto as moléculas **9** e **10** possuem, respectivamente, 1,46 e 1,39 elétrons. Portanto, em ambos os casos, a população cai, mas é menor quando o substituinte é retirador de elétrons (molécula **10**).

Quanto a contribuição de cada átomo para a formação da bacia discinápica, temos que na molécula **8** o nitrogênio contribui com 68,21 %, na molécula **9** contribui com 64,38 % e na molécula **10** com 69,23 %. O comportamento, portanto, é o oposto ao observado nas moléculas do isômero **a**. Enquanto nas moléculas **1a** a **7a**, quanto mais retirador de densidade eletrônica o substituinte, menos o nitrogênio contribui para a ligação, neste caso a molécula **10**, cujo substituinte é NO_2 , retirador de densidade eletrônica por ressonância, é a que apresenta maior contribuição do nitrogênio para a formação da ligação. Por sua vez, a molécula **9** é a que possui menor contribuição do nitrogênio.

Os valores de volume e população das bacias, assim como a variância e as contribuições atômicas para a formação da bacia são muito semelhantes aos observados nas moléculas **7a**, que possuem características intermediárias entre as moléculas **1a** e **2a** (maior e menor efeito indutivo respectivamente). O efeito do substituinte por ressonância praticamente não influencia o caráter da ligação.

4.1.3.3 As ligações NO frente às ligações modelos

A relevância da comparação com as moléculas modelo, quanto ao ELF, ocorre basicamente na contribuição para a formação das bacias discinálticas. Nas moléculas **1a** a **7a**, a contribuição de nitrogênio para a bacia V(N,O) está entre 60 e 70%, valores comparáveis à bacia em NO e NO₂, uma ligação covalente polar. Nenhum deles está próximo da ligação N-B na molécula **22**. Nos isômeros **b**, a contribuição de cada átomo é próxima de 50%, mostrando que os dois átomos contribuem mais igualmente para a formação da ligação, portanto a ligação N-O nestes compostos são menos polares e o efeito substituinte é menos evidente. Isso pode estar relacionado à estrutura apolar de Lewis para esses compostos. De acordo com a contribuição dos átomos de N e O para V(N,O), todas as ligações N-O são covalentes polares, sem nenhum indício que pudessem ser consideradas, de qualquer forma, com algum caráter coordenativo.

4.1.4 A ligação NO pela perspectiva do NBO e do NRT

Esta seção contém as análises de orbitais naturais de ligação (NBO), especificamente a interação de segunda ordem, as estruturas de Lewis calculadas pela teoria natural de ressonância (NRT) e por último a análise de carga, NPA (*Natural Population Analysis*), que é apresentada em conjunto com a carga atômica obtida pelo QTAIM. A carga atômica não foi apresentada na seção 4.1.3 para que pudesse ser apresentada e comparada com a carga natural obtida pelo NBO. As análises de segunda ordem e de NRT não são diretamente comparáveis com moléculas diferentes, portanto nestes casos foram discutidos apenas os óxidos de nitrogênio.

4.1.4.1 Interação de segunda ordem

A **Tabelas 4.8** contém os valores de energia de interação de segunda ordem ($\Delta E^{(2)}$) mais relevantes das moléculas **1a** e **2a**. Os resultados para estas duas moléculas refletem os das demais moléculas dos isômeros **a**, portanto são usadas como exemplo. Em todas as interações apresentadas na tabela, os orbitais doadores são os três pares de elétrons livres de oxigênio, um n_σ e dois n_π ; os receptores são os orbitais σ^* da ligação N–R. Estas interações estão ilustradas na **figura 4.7**, a primeira linha contém as três interações envolvendo o orbital natural n_σ do oxigênio com os três orbitais σ^* (N–R), a segunda linha contém as interações entre o orbital n_π do oxigênio e os mesmos três orbitais σ^* (N–R). Ainda existem três interações envolvendo o outro orbital n_π do oxigênio com os mesmos orbitais σ^* , porém apenas a direção do orbital n_π muda. As interações mostradas na figura são para a molécula **1a**, no entanto, as interações nas demais (**2a a 7a**) são semelhantes e envolvem os mesmos orbitais.

As interações que envolvem os orbitais n_π do oxigênio (as 6 primeiras na **tabela 4.8**) diferem muito umas das outras; embora ambos os orbitais n_π do oxigênio sejam degenerados, sua orientação especial torna a interação com os orbitais σ^* bastante diferente. A diferença de energia entre os orbitais, $\epsilon(i) - \epsilon(j)$, é constante em todas as interações envolvendo o orbital n_π , uma vez que os três orbitais antiligantes σ^* também são degenerados; $\epsilon(i) - \epsilon(j)$ é de 0,27 Hartree na molécula **2a** e 0,52 Hartree em **1a** (no último caso, algumas interações têm menos de 0,5 kcal.mol⁻¹ e, portanto, são não observadas).

A diferença de energia de interação de segunda ordem entre um orbital n_π e os três orbitais σ^* das ligações N-R ocorre devido os valores dos elementos da matriz de Fock, F_{ij} , que é proporcional à sobreposição dos orbitais.⁹⁵ Para entender melhor essa diferença, tomemos como exemplo as três interações da molécula **1a**: $n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-H(3)}$; $n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-H(4)}$; e $n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-H(5)}$ (as três primeiras interações na **tabela 4.8**). Todas elas se referem ao mesmo orbital doador, o $n_{p\pi'}$ do oxigênio, mas interagindo com os três σ^* , um de cada ligação N-H (as interações estão representadas na segunda linha da **figura 4.7**). Observe que a diferença nos valores de F_{ij} é consequência da orientação espacial dos orbitais, que é mais favorável na interação $n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-H(4)}$, $F_{ij} = 0,065$

Hartree, ao passo que na interação menos favorável, $n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-H(5)}$, F_{ij} é 0,021 Hartree. O mesmo comportamento é observado para as demais moléculas **a**.

As demais interações ocorrem pela doação de densidade eletrônica do par de elétrons n_{σ} do oxigênio para os orbitais naturais σ^* da ligação N-R. Estas interações são idênticas entre si, uma vez que o orbital n_{σ} possui simetria C_{∞} no eixo principal da molécula, portanto a sobreposição com os 3 orbitais σ^* são idênticas. Como não é possível observar as interações na molécula **1a**, uma vez que são muito pequenas, vamos usar as interações da molécula **2a** como exemplo desta vez; as interações são: $n_{O(1)\sigma} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-F(3)}$; $n_{O(1)\sigma} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-F(4)}$ e $n_{O(1)\sigma} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-F(5)}$ (as três últimas interações da **tabela 4.8**). Todas as três têm valor igual de $\epsilon(i) - \epsilon(j)$ e F_{ij} , 0,78 Hartree e 0,036 respectivamente. Ademais, o valor de $\epsilon(i) - \epsilon(j)$ indica uma grande separação energética entre os orbitais; se acrescentarmos o fato de que F_{ij} também não é alto, é natural que a energia de estabilização observada ao final seja de apenas 2,10 kcal.mol⁻¹.

Tabela 4.8: Energia de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, em kcal mol⁻¹, diferença de energia entre os orbitais doadores e receptores, $\epsilon(i) - \epsilon(j)$, em hartree e elementos da matriz de fock, F_{ij} , em hartree obtidos no nível de teoria B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Interação	$\Delta E^{(2)}$	$\epsilon(i) - \epsilon(j)$	F_{ij}	Interação	$\Delta E^{(2)}$	$\epsilon(i) - \epsilon(j)$	F_{ij}
	1a				2a		
$n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-H(3)}$	4,72	0,52	0,044	$n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-F(3)}$	30,69	0,27	0,081
$n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-H(4)}$	10,2	0,52	0,065	$n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-F(4)}$	84,97	0,27	0,135
$n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-H(5)}$	1,05	0,52	0,021	$n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-F(5)}$	13,53	0,27	0,054
$n_{O(1)p\pi''} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-H(3)}$	5,93	0,52	0,050	$n_{O(1)p\pi''} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-F(3)}$	55,46	0,27	0,109
$n_{O(1)p\pi''} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-H(4)}$	---	---	---	$n_{O(1)p\pi''} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-F(4)}$	1,15	0,27	0,016
$n_{O(1)p\pi''} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-H(5)}$	9,61	0,52	0,063	$n_{O(1)p\pi''} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-F(5)}$	72,59	0,27	0,125
$n_{O(1)\sigma} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-H(3)}$	---	---	---	$n_{O(1)\sigma} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-F(3)}$	2,10	0,78	0,036
$n_{O(1)\sigma} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-H(4)}$	---	---	---	$n_{O(1)\sigma} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-F(4)}$	2,10	0,78	0,036
$n_{O(1)\sigma} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-H(5)}$	---	---	---	$n_{O(1)\sigma} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-F(5)}$	2,10	0,78	0,036

¹ As interações estão ilustradas na figura 4.7.

² Os valores faltando são abaixo de 0.5 kcal mol⁻¹.

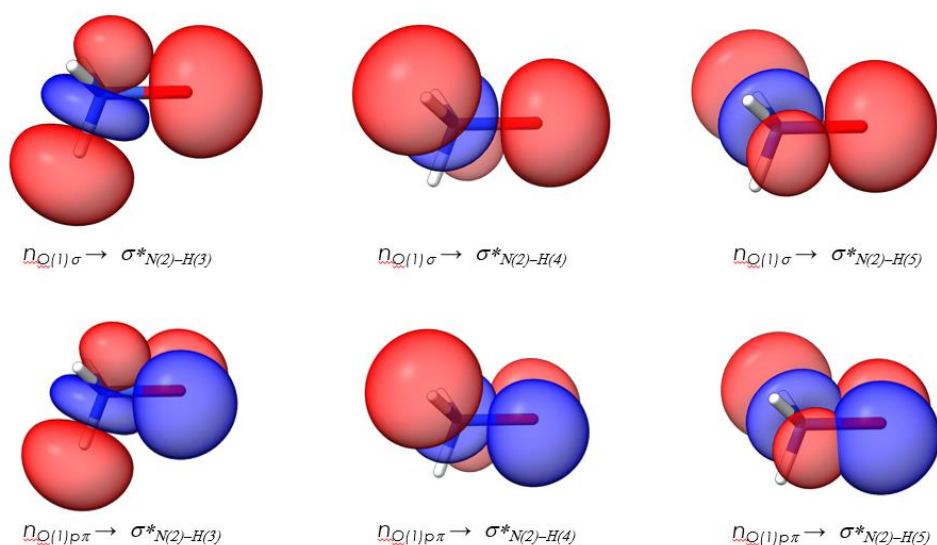


Figura 4.7: Interações envolvendo os orbitais naturais de ligação n_{π} e n_{σ} do oxigênio e os orbitais σ^* (N-R). Interações mostradas apenas para a molécula **1a**.

Comparando as interações nas moléculas **1a** e **2a**, observa-se que todas as interações de segunda ordem são maiores em **2a** do que em **1a**. Como exemplo, usamos as interações $n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-H(4)}$ da molécula **1a** e a interação $n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-F(4)}$ de molécula **2a**, que possuem $\Delta E^{(2)}$ de 10,20 e 84,97 kcal.mol⁻¹, respectivamente. É uma diferença considerável e pode ser explicada pelos valores de $\varepsilon(i) - \varepsilon(j)$ e F_{ij} . Na interação $n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-H(4)}$ (**1a**), $\varepsilon(i) - \varepsilon(j)$ é de 0,52 Hartree, enquanto que na interação $n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-F(4)}$ (**2a**) é de apenas 0,27 Hartree, praticamente a metade. Somado a isso, F_{ij} é menor em **1a**, 0,065 Hartree, do que em **2a**, 0,135 Hartree. Isso explica parcialmente por que a ligação N-O é mais curta na molécula **2a** quando comparada à **1a**. Desta forma, podemos concluir que a intensidade da energia de segunda ordem é proporcional ao efeito indutivo do substituinte. Este mesmo comportamento ocorre em todas as demais moléculas do isômeros **a**, como é possível ver nos valores de energia de uma única interação, a $n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-R(4)}$, para todas as 7 moléculas, **1a** a **7a**, apresentados na **tabela 4.9**, junto com os valores de σ_I . Este comportamento fica ainda mais claro quando olhamos para o gráfico da **figura 4.8**, que mostra a correlação entre a interação $n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-R(4)}$ e a constante σ_I , portanto a correlação entre a interação de segunda ordem e o efeito indutivo do substituinte. O valor em vermelho é um 'outlier' (molécula **5a**, substituinte OH). Considerando todos os 7 pontos, $R^2 = 0,8223$, porém, sem o valor correspondente à **5a**, a correlação passa a ser linear e $R^2 = 0,9583$.

Tabela 4.9: Energia de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, em kcal mol⁻¹, diferença de energia entre os orbitais doadores e receptores, $\varepsilon(i) - \varepsilon(j)$, em hartree e elementos da matriz de fock, F_{ij} , em hartree obtidos no nível de teoria B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Molécula	Interação	$\Delta E^{(2)}$	$\varepsilon(i)-\varepsilon(j)$	$F(i,j)$	σ_I
1a	$n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-H(4)}$	10.2	0.52	0.065	0.00
2a	$n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-F(4)}$	84.97	0.27	0.135	0.45
3a	$n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-F(4)}$	67.45	0.21	0.106	0.42
4a	$n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-F(4)}$	8.77	0.46	0.057	0.01
5a	$n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-F(4)}$	19.46	0.37	0.076	0.33
6a	$n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-F(4)}$	41.48	0.37	0.111	0.29
7a	$n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-F(4)}$	21.03	0.41	0.083	0.08

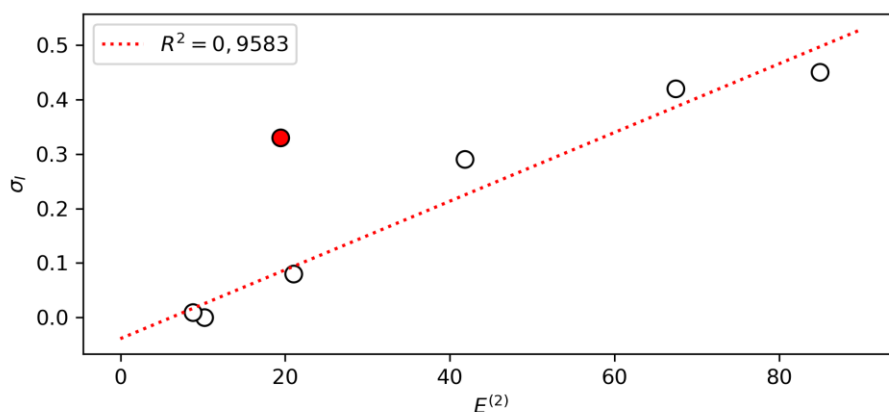


Figura 4.8: Correlação entre a constante σ_I dos substituintes e a interação de segunda ordem: $n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-H(4)}$ ($R^2 = 0,9583$).

As interações de segunda ordem nos isômeros **b** são menos intensas do que nos isômeros **a**. A **tabela 4.10** contém as interações mais relevantes para a molécula **1b** e **2b**. Novamente estas duas moléculas serão usadas como exemplo, mas as demais moléculas (**3b** a **7b**) possuem comportamento semelhante. Na tabela estão presentes apenas duas interações da molécula **1b**, que são as únicas interações comuns em todas as moléculas de **1b** a **7b**, $n_{O(1)p\pi} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-H(3)}$ e $n_{O(1)p\pi} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-H(4)}$. No que compete estas duas interações, quando as comparamos em **1b** e **2b**, o comportamento é o mesmo observado nos isômeros **a**, porém com menor intensidade. Isto é, a interação em **2b** é mais intensa, que pode ser justificado da mesma forma que na molécula **2a**, pela diferença de energia entre os orbitais, $\epsilon(i) - \epsilon(j)$, que é de 0,46 Hartree, menor do que 0,72 Hartree em **1b**. Os elementos da matriz de Fock também aponta para a mesma direção, em **1b** F_{ij} é 0,44, enquanto que em **2b** é de 0,60.

As demais interações presentes na molécula **2b** envolvem o átomo de flúor como doador; são interações que variam muito com o substituinte e nas moléculas **1b** e **4b** (H e CH₃) sequer existem, uma vez que decorrem dos pares de elétrons livres do substituinte. As interações mais intensas, $n_{F(3)p\pi} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-F(3)}$ e $n_{F(4)p\pi} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-F(4)}$, de 10,65 kcal.mol⁻¹, são interações que envolvem apenas os substituintes, a interação ocorre com a doação do par de elétron livre do flúor para o orbital antiligante entre a ligação N-F, mas não envolve a ligação N-O.

Tabela 4.10: Energia de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, em kcal mol⁻¹, diferença de energia entre os orbitais doadores e receptores, $\epsilon(i) - \epsilon(j)$, em hartree e elementos da matriz de fock, F_{ij} , em hartree obtidos no nível de teoria B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Interação	$\Delta E^{(2)}$	$\epsilon(i)-\epsilon(j)$	$F(i,j)$	Interação	$\Delta E^{(2)}$	$\epsilon(i)-\epsilon(j)$	$F(i,j)$
1b				2b			
$n_{O(1)p\pi} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-H(3)}$	3.42	0.72	0.044	$n_{O(1)p\pi} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-F(3)}$	9.78	0.46	0.060
$n_{O(1)p\pi} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-H(4)}$	3.42	0.72	0.044	$n_{O(1)p\pi} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-F(4)}$	9.89	0.46	0.060
$n_{H(3)p\pi} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-O(1)}$	---	---	---	$n_{F(3)p\pi} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-O(1)}$	5.97	0.60	0.053
$n_{H(4)p\pi} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-O(1)}$	---	---	---	$n_{F(4)p\pi} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-O(1)}$	5.98	0.60	0.053
$n_{H(3)p\pi} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-H(5)}$	---	---	---	$n_{F(3)p\pi} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-F(3)}$	10.65	0.51	0.066
$n_{H(4)p\pi} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-H(3)}$	---	---	---	$n_{F(4)p\pi} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-F(4)}$	10.65	0.51	0.066

As interações nas moléculas **11** a **17** estão presentes na **tabela 4.11**. A tabela contém uma única interação, mas para todas as sete moléculas; é uma interação semelhante às presentes em **1** a **7**, que ocorre com a doação de densidade eletrônica do par de elétrons livre do oxigênio para o orbital σ^* da ligação N-R, $n_{O(1)p\pi} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-R(3)}$. Um destaque são os elementos da matriz de Fock, F_{ij} , cujos valores são altos em todos os casos. Por exemplo, se compararmos os valores de F_{ij} das interações nas moléculas **11** a **17** com o valor de F_{ij} das interações nos isômeros **a** (**tabela 4.8**), todas elas possuem valor de F_{ij} maior no primeiro caso, se olharmos os substituintes equivalentes. Como reflexo disso a interação é mais intensa em **11** a **17**.

O efeito do substituinte também é semelhante, as interações mais intensas ocorrem quando os substituintes possuem maior efeito indutivo retirador de elétrons, F e Cl, o que corresponde também às ligações NO mais curtas.

Tabela 4.11: Energia de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, em kcal mol⁻¹, diferença de energia entre os orbitais doadores e receptores, $\epsilon(i) - \epsilon(j)$, em hartree e elementos da matriz de fock, F_{ij} , em hartree obtidos no nível de teoria B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Molécula	Interação	$\Delta E^{(2)}$	$\epsilon(i) - \epsilon(j)$	$F(i,j)$
11	$n_{O(1)p\pi} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-H(3)}$	14.87	0.65	0.087
12	$n_{O(1)p\pi} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-F(3)}$	102.22	0.34	0.165
13	$n_{O(1)p\pi} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-Cl(3)}$	105.55	0.28	0.153
14	$n_{O(1)p\pi} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(3)}$	15.91	0.61	0.088
15	$n_{O(1)p\pi} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-O(3)}$	46.39	0.47	0.132
16	$n_{O(1)p\pi} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-O(3)}$	44.26	0.49	0.131
17	$n_{O(1)p\pi} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-N(3)}$	19.94	0.66	0.102

4.1.4.2 Teoria natural de ressonância (NRT)

As **figuras 4.9** e **4.10** contêm as estruturas de ressonância mais importantes para as moléculas **1a** e **2a**, respectivamente, e as contribuições de cada estrutura obtidas pela análise de NRT. A molécula **1a** possui quatro formas canônicas principais, a estrutura de Lewis **i**, com peso de 93,47 %, e três estruturas degeneradas **ii** com um hidreto e uma dupla ligação NO, com peso de 2,17 % cada. A ordem de ligação natural é 1,065 (**tabela 4.12**), próxima a uma ligação simples. A molécula **2a**, por outro lado, apresenta uma situação completamente diferente. A estrutura de Lewis **i** tem um peso de apenas 31,13% (**figura 4.9**), enquanto a estrutura **ii**, que corresponde a apenas 2,17% da estrutura total na molécula **1a**, representa 14,60% na molécula **2a**; como existem 3 estruturas **ii** degeneradas, se todas as três estruturas forem consideradas, a contribuição total na molécula **2a** é de 43,80%. Portanto, a estrutura com maior peso na molécula **2a** tem uma ligação dupla N-O. Além disso, existe outra estrutura de Lewis, a **iii**, que também são três estruturas degeneradas, com uma ligação N-O tripla, e que contribuem com 5,73% cada. Portanto, a análise de NRT sugere que o caráter de ligação da ligação N—O na molécula **2a** não é simples, mas uma ligação com caráter parcial de dupla, mais curta e mais forte do que na molécula **1a**. Este comportamento é confirmado pela ordem de ligação natural da ligação N-O, que é 1,791 na molécula **2a**. Novamente, as moléculas **1a** e **2a** têm um comportamento extremo, todas as outras moléculas do isômero **a** estudadas se comportam de forma semelhante.

É relevante ressaltar que todos os isômeros **b** possuem apenas uma estrutura de Lewis com mais de 90% de contribuição. Todas as ordens de ligação N—O são próximas de 1,00. Portanto, a estrutura é localizada e a influência dos substituintes é pequena. Quando se trata das moléculas **11** a **17**, cuja ligação NO foi vista que é dupla, apenas uma estrutura de Lewis contendo uma ligação dupla NO tem uma contribuição muito elevada. A ordem de ligação, por sua vez, possui pequenas variações com o efeito do substituinte, embora permaneça próxima a 2,00, de forma geral, a molécula **17**, substituinte NH₂, é uma exceção com ordem de ligação menor, de 1,677.

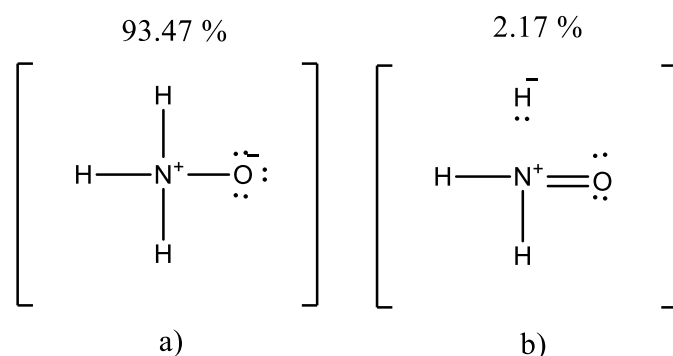


Figura 4.9: Estruturas de ressonância com maior contribuição em **1a**. (b) representa 3 estruturas degeneradas, o valor de 2,17% representa apenas uma das estruturas, as 3 juntas representam 6,51%.

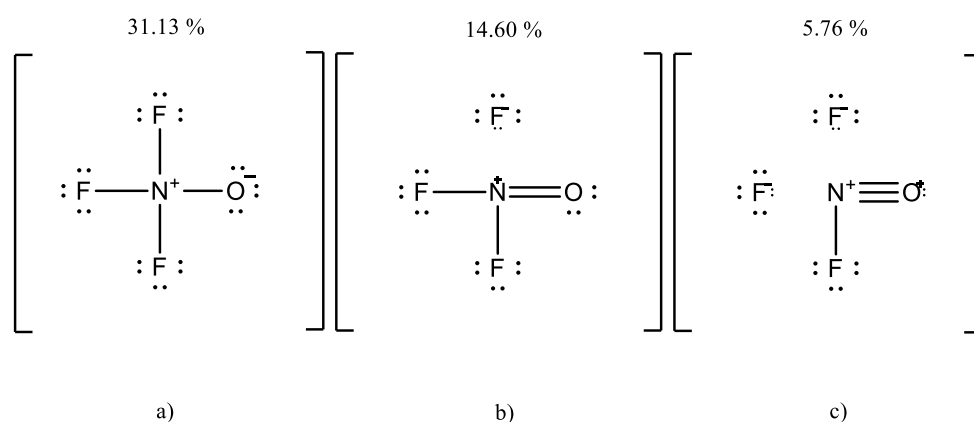


Figura 4.10: Estruturas de ressonância com maior contribuição em **2a**. As estruturas (b) e (c) representam 3 estruturas degeneradas cada, os valores da imagem referem-se a apenas uma estrutura. As estruturas (b) e (c) possuem o total de 4380 e 17,28% respectivamente.

Os grupos substituintes possuem não apenas efeito sobre a ordem natural de ligação, mas também sobre as suas contribuições iônica e covalente. A **tabela 4.12** contém estes dados e, de uma forma geral, nos isômeros **a**, quanto maior o efeito indutivo do substituinte, maior é a ordem de ligação e maior a contribuição iônica para esta ordem. As moléculas **1a** e **4a**, substituintes com menor efeito indutivo, possuem a menor contribuição iônica, de 18,4% e 18,8 % respectivamente, enquanto as moléculas **2a** e **3a**, cujos substituintes possuem maior efeito indutivo, têm 29,9 % e 28,4 % de contribuição iônica. Fazendo uma comparação direta entre as moléculas **1a** e **2a**, a contribuição covalente absoluta para a ordem de ligação no primeiro caso é de 0,870 (de um total de 1,065), enquanto na molécula **2a** esta contribuição covalente é de 1,255 (de um total de 1,791). Portanto, o fato da contribuição iônica passar de 18,4 % para 29,9 % não vem às custas de diminuição da contribuição covalente, mas sim de um aumento

muito grande da porção iônica, que é 0,196 em **1a**, e 0,536 em **2a**. Isso é possível porque a ordem natural de ligação é 1.065 em **1a**, mas 1.791 em **2a**, muito maior.

Comparando as moléculas **11** e **12** (H e F, respectivamente), temos um comportamento semelhante ao observado para as moléculas **1a** e **2a**, que é o aumento na ordem de ligação quando o substituinte é mais retirador de elétrons. Além disso, o aumento na ordem de ligação é devido ao aumento na contribuição iônica, sem prejuízo para a contribuição covalente. A molécula **11** possui ordem de ligação total de 2,025 e a contribuição iônica é de 0,322 (o que corresponde a 15,91 %), já a espécie **12** possui ordem de ligação total de 2,338 e a contribuição iônica é de 0,651 (o que corresponde a 27,83 %).

Tabela 4.12: Ordem de ligação natural total (OL), contribuições covalente e iônica para a ordem de ligação em valores absolutos e em porcentagem.

Molécula	OL total	Covalente	Iônica	Covalente (%)	Iônica(%)
1a	1,065	0,870	0,196	81,64	18,36
2a	1,791	1,255	0,536	70,06	29,94
3a	1,678	1,201	0,477	71,55	28,45
4a	1,038	0,875	0,163	84,29	15,71
5a	1,205	0,978	0,227	81,19	18,80
6a	1,390	1,038	0,355	74,67	25,55
7a	1,112	0,926	0,187	83,23	16,77
1b	0,994	0,661	0,332	66,56	33,44
2b	1,021	0,823	0,198	80,60	19,41
3b	1,008	0,820	0,188	81,33	18,67
4b	0,984	0,815	0,169	82,84	17,16
5b	0,993	0,814	0,179	81,99	18,01
6b	0,998	0,806	0,192	80,78	19,23
7b	0,974	0,782	0,192	80,30	19,70
8	1,444	1,370	0,073	94,92	5,08
9	1,404	1,304	0,100	92,88	7,13
11	2,025	1,703	0,322	84,10	15,91
12	2,338	1,687	0,651	72,17	27,83
13	2,242	1,661	0,581	74,09	25,91
14	1,992	1,652	0,340	82,95	17,05
15	1,982	1,582	0,400	79,82	20,18
16	1,842	1,425	0,416	77,39	22,61
17	1,677	1,317	0,360	78,56	21,44
18	1,027	1,000	0,027	97,38	2,62
19	2,027	2,000	0,027	98,68	1,31
20	1,500	1,057	0,443	70,45	29,55
21	0,921	0,714	0,207	77,57	22,43
22	1,012	0,387	0,625	38,22	61,78

23	1,043	0,351	0,693	33,62	66,38
24	0,001	0,000	0,001	0,00	100,00

Quando se trata dos isômeros **b**, o comportamento é diferente, pois a variação devido ao efeito do substituinte é muito pequena. Por exemplo, a ordem natural de ligação é de 0,984 em **4b** e 1,021 em **2b**, valores muito próximos entre si. Todas são próximas de um, o que sugere que a ligação seja simples. As contribuições iônica e covalente também não variam com o substituinte e em todas as moléculas elas são próximas de 20 e 80% respectivamente.

No que compete à ordem de ligação e suas contribuições iônica e covalente, cabe uma comparação das moléculas estudadas com as moléculas modelo (**figura 4.11**). As moléculas modelo de ligação covalente e iônica possuem comportamento muito claro. **18** e **19**, por exemplo, etano e etileno, modelos de ligação covalente, possuem valores de ordem de ligação de 1,027 e 2,027 respectivamente, valores muito próximos do que é esperado pela estrutura de Lewis. Esta ordem de ligação é formada quase que exclusivamente pela contribuição covalente. A ligação iônica, **24**, por sua vez, possui ordem de ligação aproximadamente zero e nenhuma contribuição covalente. Por último, temos as moléculas modelo de ligação de coordenação, **22** e **23**, cujas ordens de ligação são próximas de um em ambos os casos. Estas ordens de ligação, no entanto, são formadas preponderantemente pela contribuição iônica, acima de 60%. Quando comparamos com as ligações NO, elas não se assemelham a nenhum destes três modelos, mas a um caso intermediário, que é exatamente o caso encontrado nas moléculas NO e NO₂. A ligação possui maior contribuição covalente, e o máximo de contribuição ocorre nas moléculas **12** e **2a**, chegando a quase 30 % de contribuição iônica, muito longe dos 60% observados para as ligações coordenativas. Desta forma, a análise de cargas naturais sugere, assim como o QTAIM e o ELF, que a ligação seja covalente polar, mas em nenhuma hipótese seja considerada coordenativa.

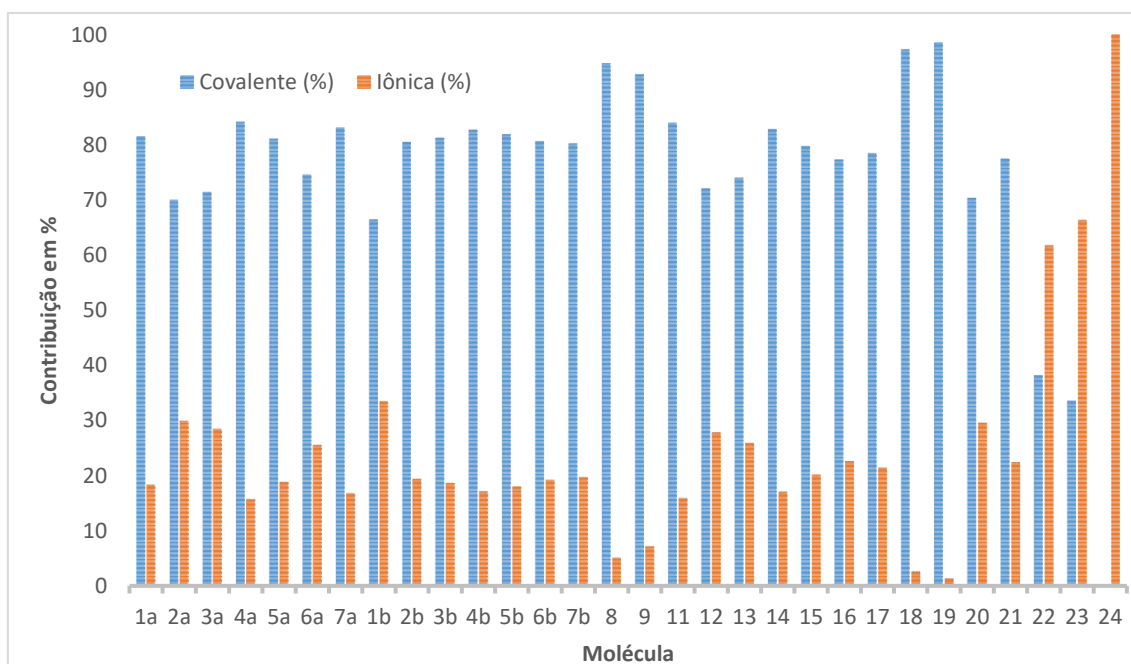


Figura 4.11: Gráfico a contribuição covalente e iônica para a OL.

Apesar da ordem de ligação ser alta nas moléculas do isômero **a** com substituintes com grande efeito indutivo, como no caso da **2a**, que chega a valores muito próximos dos observados nas moléculas **11** a **17**, não há indício algum pelos outros resultados de que a ligação possua uma interação π que possa caracterizar uma ligação dupla. A ligação NO nas moléculas **1a** a **7a** não pode ser dupla, apenas simples, com base na presença de três pares de elétron livre no oxigênio, evidenciado pelas três bacias de valência, V(O), no oxigênio observadas no ELF, a presença de 3 orbitais naturais não ligantes no oxigênio pelo NBO, a elipticidade zero da ligação N-O, o eixo de simetria C₃, a presença de apenas uma bacia de ligação V(N,O) e um único orbital natural de ligação. Isto posto, podemos concluir que o aumento na ordem de ligação causada pelo efeito do substituinte ocorre, em sua maioria, devido à grande contribuição iônica para a ligação quando o substituinte possui grande efeito indutivo, como sugerem os valores de contribuição iônica.

Os valores de carga atômica obtidos pela integração das bacias atômicas do QTAIM e os valores de cargas atômicas naturais obtidos pelo NPA (*Natural Population Analysis*), apresentados na **tabela 4.13**, corroboram essa hipótese. Primeiro considerando as cargas atômicas obtidas pelo QTAIM. Nas moléculas **2a** e **3a**, a carga do nitrogênio é positiva, 1,23 e 0,42 u.a. respectivamente, então há atração eletrostática, uma vez que o oxigênio possui carga negativa em todos os casos (**1a** a **7a**). Por outro lado, quando os substituintes possuem pouco efeito indutivo, como no caso do **1a** e **4a**, a carga do nitrogênio é negativa, portanto, gera uma repulsão eletrostática. Resultado semelhante é observado pelas cargas naturais obtidas pela NPA, o oxigênio possui carga negativa para todas as moléculas, enquanto o nitrogênio varia. Na realidade, segundo o NBO, o nitrogênio possui carga negativa apenas na molécula **1a**, no entanto, a carga é bastante positiva apenas quando o substituinte possui valores altos de σ_i , portanto segue o mesmo

padrão das cargas obtidas pelo QTAIM. Segundo Lepetit e colaboradores, a ligação coordenativa corresponde a um intermediário entre as ligações covalente e iônica,¹⁴ mas não se pode dizer que este seja exatamente o caso aqui, pois há um caráter muito covalente e uma alta polarização somente se o substituinte for retirador de elétrons. Se compararmos com as moléculas modelo de ligação coordenativa, **22** e **23**, elas possuem 61,78 e 66,38 % de contribuição iônica para a ordem da ligação, muito maior do que o observado para os óxidos de amônia. Por outro lado, se compararmos com as moléculas **20** e **21**, NO e NO₂, que possuem ordens de ligação de 0,921 e 1,500, respectivamente, e com contribuições iônicas próximas, de 22,43 e 29,55 %. Podemos, portanto, considerar que as ligações N-O nas moléculas do isômero **a** são covalentes simples, porque em todas elas a ordem de ligação covalente é próxima de 1, porém, caso o substituinte tenha efeito indutivo forte, há também uma contribuição eletrostática considerável, ou seja, uma ligação polar covalente.

Os valores de carga atômica nos isômeros **b** possuem comportamento diferente dos isômeros **a**, pois, uma vez que os substituintes estão ligados tanto no nitrogênio quanto no oxigênio, não existe uma diferença de carga tão grande entre os átomos. Um ponto interessante é a carga do oxigênio, que nos isômeros **a** é sempre negativa, mas na molécula **2b** a carga natural é positiva, 0,003; a carga obtida pelo QTAIM é de -0,032, negativa, mas próxima de zero. Os resultados dos isômeros **b** vão de encontro com o que é observado nos isômeros **a**, de que a contribuição eletrostática é muito relevante para o aumento da ordem de ligação. Desta forma, uma vez que os isômeros **b** não possuem grande contribuição eletrostática, a ordem de ligação é próxima em todas as moléculas (**1b** a **7b**), independentemente do substituinte.

Tabela 4.13: Carga atômica natural obtida pelo NBO (natural) e cargas atômicas obtidas pelo QTAIM (QTAIM) dos átomos nitrogênio e oxigênio que formam a ligação.

Molécula	Natural		QTAIM	
	N	O	N	O
1a	-0.333	-0.719	-0.484	-0.721
2a	0.914	-0.237	1.234	-0.345
3a	0.080	-0.230	0.416	-0.333
4a	0.006	-0.739	-0.452	-0.754
5a	0.723	-0.660	0.899	-0.586
6a	0.723	-0.434	0.881	-0.513
7a	0.405	-0.664	-0.697	-0.433
1b	-0.498	-0.578	-0.534	-0.780
2b	0.532	0.003	0.778	-0.032
3b	-0.191	-0.375	0.014	-0.404
4b	-0.205	-0.449	-0.559	-0.790
5b	0.299	-0.160	0.513	-0.225
6b	0.331	-0.169	0.459	-0.231
7b	0.097	-0.305	0.123	-0.402

8	0.094	-0.515	-0.539	-0.577
9	0.062	-0.563	-0.570	-0.617
10	0.109	-0.462	-0.530	-0.534

4.1.5 Considerações finais sobre o caráter da ligação NO e a notação mais adequada

Diante dos resultados apresentados sobre a ligação NO, é possível chegar a algumas conclusões sobre o caráter da ligação e a notação mais adequada a se utilizar para representá-la, especialmente para as moléculas **1a** a **7a**. As moléculas **1b** a **7b** e **11** a **17**, possuem estrutura de Lewis bem estabelecidas e com carga formal zero, e suas ligações são simples e duplas, respectivamente. As moléculas **1a** a **7a**, por sua vez, apresentam divergência, tanto quanto ao modelo de ligação a ser utilizado, quanto na notação, segundo diversos autores já mencionados. A **figura 4.12** contém três formas de escrever a estrutura de Lewis para as moléculas **1a** a **7a**, todas elas encontradas na literatura,^{26-32,128} utilizando cargas formais, uma dupla ligação entre o nitrogênio e oxigênio e até uma seta para representar a ligação coordenativa.

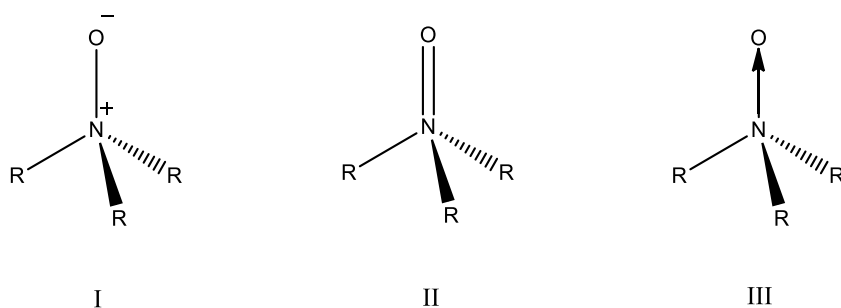


Figura 4.12: Três formas de representar o óxido de amina.

Gillespie e Silvi¹²⁸ utilizam a notação II para representar a estrutura da molécula F_3NO , com uma dupla ligação entre os átomos de nitrogênio e oxigênio. O autor, no

entanto, trata unicamente da molécula flúor substituída, conhecida por ter o comprimento da ligação NO próxima de dupla. É interessante destacar que, como já mencionado na sessão sobre QTAIM, Chesnut²⁸ conclui que a ligação N-O na molécula F₃NO é tripla. Love,³⁰ fundamentado na análise topológica do Laplaciano chega à mesma conclusão. Ambas as estruturas, seja como dupla ligação, seja como tripla, no entanto, violam a regra do octeto, uma vez que o nitrogênio teria, em sua camada de valência, 10 e 12 elétrons respectivamente, portanto um nitrogênio hipervalente. Love defende a notação concluindo que nem sempre os resultados derivados da mecânica quântica levam a estruturas de Lewis aceitáveis, mas que isso não deve ser um problema, pois a estrutura de Lewis não pode invalidar o resultado de cálculos *ab initio*. Se compararmos com os resultados do NRT apresentados nesta tese, fica claro que as conclusões são próximas, pois apresentam estruturas contendo dupla e tripla ligação NO na molécula F₃NO. É preciso lembrar que as estruturas de Lewis fornecidas pelo NRT seguem a regra do octeto, portanto o nitrogênio não é hipervalente, mas representam a estrutura real como uma superposição de estruturas de Lewis, e duas das principais estruturas para a molécula F₃NO são, exatamente, as que contêm dupla e tripla ligação, portanto corroboram as conclusões de Love, Chesnut e Gillespe, mesmo que usando argumentos diferentes.

Dito isso, ainda assim a estrutura II não é adequada, uma vez que, como possui uma dupla ligação, a interpretação desta estrutura leva a conclusão de que existe uma dupla ligação, portanto uma ligação σ e outra π , o que, na prática, não ocorre, como descrito na seção anterior. Isso porque existe a presença de três pares de elétron no oxigênio, evidenciado pelas 3 bacias de valência V(O) no oxigênio observadas no ELF, a presença de 3 orbitais naturais não ligantes no oxigênio pelo NBO, a elipticidade zero da ligação N-O, o eixo de simetria C₃, a presença de apenas uma bacia de ligação V(N,O) e um único orbital natural de ligação. Deste modo, o que se observa é uma interação σ apenas, com 3 pares de elétron no oxigênio, portanto excluimos a notação II e restam as notações I e III.

Alguns autores sugerem que o modelo III seja usado para representar ligações de coordenação, de modo a deixar evidente que se trata de uma ligação com características específicas, mas que deve ser usado com cautela. Por outro lado, as setas são utilizadas em diversas outras notações na química, como em reações químicas e demonstração de mecanismos, o que pode levar a algum tipo de interpretação equivocada. Penso que a notação I, utilizando as cargas formais, é suficiente para descrever a ligação, afinal, ainda se trata de uma ligação covalente. Em se tratando das moléculas **1a** a **7a**, o modelo III não deve ser usado de qualquer forma, mesmo que ele seja a escolha para representar uma ligação coordenativa, pois, consoante os resultados apresentados anteriormente, estas moléculas possuem ligação NO covalente polar. Também deve-se levar em conta que a carga formal na estrutura I indica que existe três pares de elétrons no oxigênio, mas não que o nitrogênio possua carga positiva. A carga formal não é a carga atômica na molécula; como vimos anteriormente, no caso das moléculas **1a** e **4a**, por exemplo, o nitrogênio possui carga negativa, mas em moléculas como a **2a** e **3a**, a carga dele é positiva. A notação mais adequada, ainda assim é a primeira, pois expressa mais fielmente a real

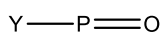
situação da ligação na molécula, como o que muda de uma ligação para a outra é o caráter iônico da ligação, pode-se adicionar os símbolos δ^+ e δ^- para indicar a grande polaridade da ligação.

4.2 A ligação P-O

O **esquema 4.2** contém todas as moléculas estudadas que apresentam as ligações P-O. Nesta sessão elas serão discutidas e comparadas com as moléculas contendo a ligação N-O, cuja diferença entre uma e outra é essencialmente o átomo de N e de P, que pertencem ao mesmo grupo, mas são de períodos diferentes. Os substituintes são os mesmos e os seus efeitos já foram apresentados na **sessão 4.1**, portanto não serão apresentados novamente. As ligações PO também serão comparadas com as moléculas utilizadas como modelos de ligações iônicas, covalentes e coordenativas, apresentadas no **esquema 4.1**. A numeração é uma sequência direta do **esquema 4.1**, portanto começa com o número **25**. As moléculas enumeradas de **25 a 30** são, na realidade, dois grupos de moléculas representando dois isômeros diferentes, um deles identificado como **a (25a a 30a)** e o outro como **b (25b a 30b)**.



R = H(**25**), F(**26**), Cl(**27**), CH₃(**28**), OH(**29**), OCH₃(**30**)



Y = H(**31**), F(**32**), Cl(**33**), CH₃(**34**), OH(**35**), OCH₃(**36**)

Esquema 4.2: Moléculas estudadas contendo a ligação P-O (**25** a **36**).

4.2.1 Considerações sobre a Geometria

Começamos a análise da geometria fazendo uma comparação entre os isômeros **a** e **b**. A **tabela 4.14** contém o comprimento das ligações PO (em Å), a diferença de energia eletrônica entre os isômeros (equação 17) e a constante σ_i nas moléculas **25** a **30**. A ligação PO é sempre mais curta nos isômeros **a** do que nos isômeros **b**; nos isômeros **a**, a ligação PO varia de 1,454 Å (R = F) até 1,500 Å (R = CH₃), enquanto que em **b**, a ligação varia de 1,672 Å (R = CH₃) até 1,689 Å (R = OH). Este comportamento é semelhante ao observado em **1** a **7**, uma vez que o comprimento da ligação NO também é sempre maior nos isômeros **b** do que em **a**. A diferença entre os dois casos, NO e PO, está na intensidade das variações nos comprimentos das ligações devido ao efeito do substituinte, ou seja, a diferença no comprimento da ligação PO entre espécies de um mesmo isômero, mas com substituintes diferentes. Esta variação no comprimento, que chega a 0,2 Å na ligação NO, não passa de 0,05 Å entre as ligações PO. Se considerarmos que o comprimento da ligação NO é menor em média do que a PO, esta diferença fica ainda mais discrepante, uma vez que 0,2 Å corresponde a 14,77 % da ligação NO na molécula **4a** (a mais longa dos isômeros **a**), enquanto que 0,05 Å correspondem a apenas 3,32 % da ligação PO em **28a** (também a ligação mais longa dos isômeros **a**). Isso deixa evidente que o substituinte tem muito mais influência na ligação NO do que na ligação PO.

Tabela 4.14: Energias relativas (kcal/mol) entre os isômeros **a** e **b**, comprimento da ligação P-O (Å) e constante de Hammet do efeito indutivo.

Molécula	$\Delta E = E(b) - E(a)$	(P-O) (a)	(P-O) (b)	σ_i^a
25	0,66	1,49	1,67	0
26	-130,76	1,45	1,68	0,45

27	-67,17	1,47	1,68	0,42
28	-31,04	1,50	1,67	0,01
29	-98,33	1,46	1,69	0,33
30	-104,34	1,47	1,68	0,29

A influência do substituinte nas espécies **25a** a **30a**, embora pequena, possui comportamento semelhante ao observado nas espécies com ligação NO. Quanto maior o efeito retirador de elétrons do substituinte, mais curta a ligação. Este é o caso da espécie **26a**, flúor substituída, cuja ligação é a mais curta, de 1,454 Å; enquanto **25a** e **28a** (substituintes H e CH₃, respectivamente) possuem a ligação mais longa, de 1,494 e 1,500 Å respectivamente. O gráfico da **figura 4.13** mostra claramente que o efeito do substituinte é inversamente proporcional ao efeito indutivo (σ_I), de forma muito semelhante ao gráfico da **figura 4.1**, porém com menor intensidade. A correlação também não é tão boa quanto a observada no 4.1, porém ainda é boa, $R^2 = 0,8943$.

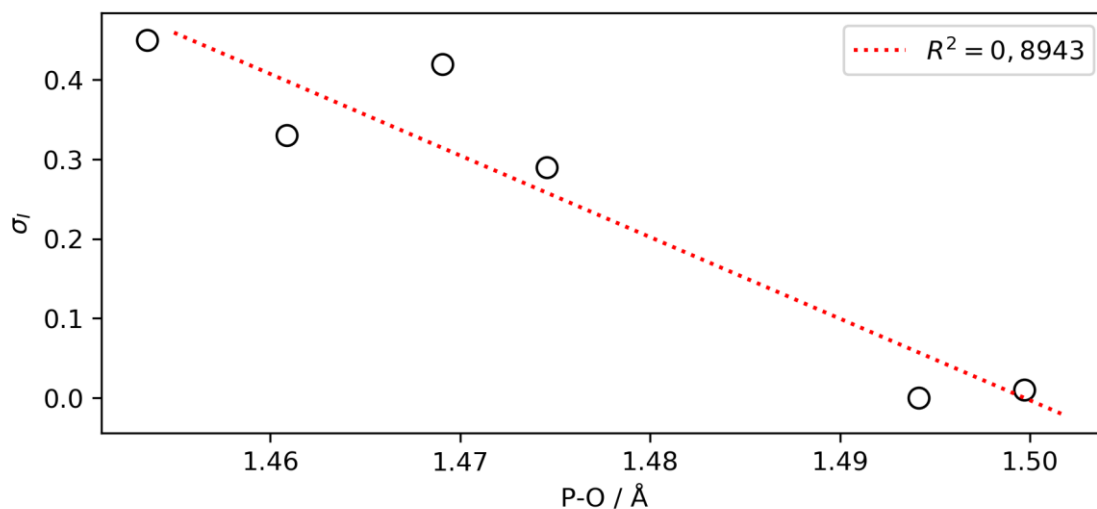


Figura 4.13: Correlação entre a constante σ_I dos substituintes e o comprimento da ligação P-O em Å para os isômeros **a** (**25a** a **30a**), $R^2 = 0,8943$.

Quando olhamos para o efeito do substituinte no isômero **b**, o efeito é o oposto, ou seja, o comprimento da ligação PO é diretamente proporcional ao efeito retirador de elétrons do substituinte, como fica claro no gráfico da **figura 4.14**, a inclinação do gráfico é exatamente a oposta do observado na **figura 4.13**. Embora a correlação seja pequena ($R^2 = 0,5441$), ainda fica evidente que, quanto menor o efeito indutivo, menor o comprimento de ligação. Tomando como exemplo os dois casos que possuem os substituintes com menor valor de σ_I , H e CH₃ (**25b** e **28b**), são exatamente os que possuem a ligação PO mais curta. Um resultado interessante é o observado nas moléculas **28a** e **28b**, cujo substituinte é o CH₃. Veja que **28a** é o caso em que a ligação PO é a mais longa, entretanto, **28b** é o caso em que a ligação PO é a mais curta. Este comportamento não é

apenas oposto ao observado nos isômeros **a**, mas também oposto a todas as moléculas contendo a ligação NO.

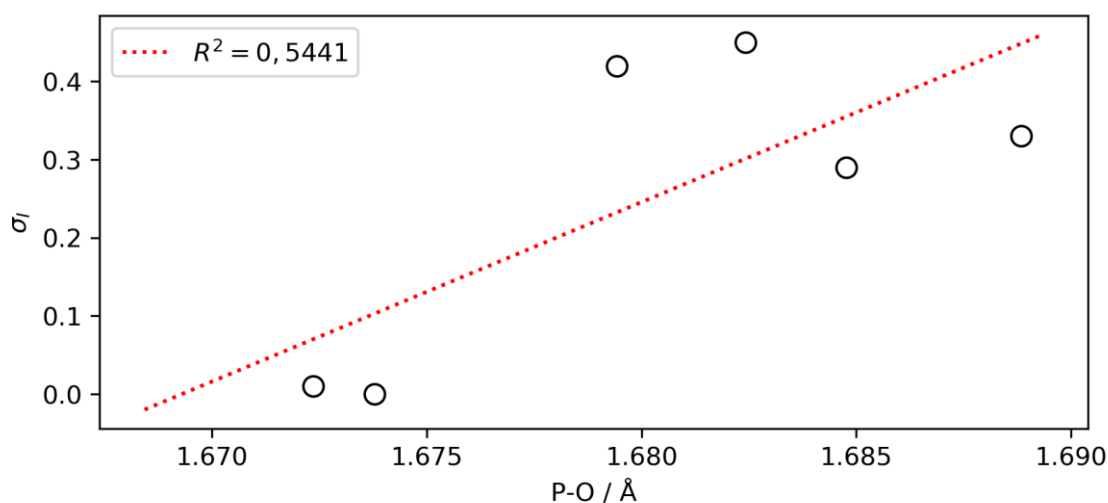


Figura 4.14: Correlação entre a constante σ_1 dos substituintes e o comprimento da ligação P-O em Å para os isômeros **b** (25b a 30b), $R^2 = 0,5441$.

A diferença de energia entre os isômeros **a** e **b**, apresentada na **tabela 4.14** e calculada pela **equação 17** (**sessão 4.1.1**), revela que o isômero **a** é o mais estável em todos os casos, com exceção da espécie não substituída. Entretanto, a diferença de energia neste caso é de apenas 0,66 kcal/mol. Nota-se que as espécies **25** e **28** (H e CH₃), cujos valores de σ_1 são os menores, também são os casos em que a diferença de energia é a menor, sendo a espécie **25** a única com energia positiva, indicando que o isômero **b** seja mais estável, embora apenas por 0,66 kcal/mol, o que torna os isômeros são praticamente isoenergéticos. Quando σ_1 possui valores mais altos (todos os demais casos), a diferença de energia é significativa, chegando até a -130,76 kcal/mol de diferença na espécie 26, o que indica que o isômero **a** é muito mais estável. Esta maior estabilidade pode estar relacionada ao fato da ligação PO ser mais curta nos isômeros **a**, portanto mais forte.

Seguimos agora para a discussão sobre as moléculas RPO. Elas são um caso interessante, pois possuem formalmente (baseado na estrutura de Lewis) uma ligação dupla entre os átomos P e O. O comprimento da ligação é, em média, próximo de 1,5 Å (tabela 4.14), variando de 1,478 Å, quando R = F, até 1,507 Å, quando R = CH₃. Note que o comportamento frente ao substituinte é semelhante ao observado nos isômeros **a**, pois os mesmos substituintes são responsáveis pelas ligações mais longa e mais curta. A diferença entre a ligação mais longa e a mais curta é ainda menor do que a observada nos isômeros **a**, de apenas 0,029 Å, o que corresponde a apenas 1,92 % do valor total da ligação mais longa (1,507 Å, R = CH₃). Comportamento que pode ser associado ao fato de haver apenas um substituinte, portanto menos efeito indutivo no total.

O efeito do substituinte nas demais espécies é semelhante ao que foi discutido no parágrafo anterior, como é possível ver pelo gráfico da figura 4.15, que mostra a correlação entre o comprimento da ligação PO a constante σ_1 ($R^2 = 0,9443$).

Tabela 4.14: Comprimento da ligação P-O (Å) e σ_p dos substituintes nas moléculas **31** a **36**.

Substituinte	R(N-O)	σ_1^α
31	1,508	0
32	1,478	0.45
33	1,485	0.42
34	1,507	0.01
35	1,491	0.33
36	1,486	0.29

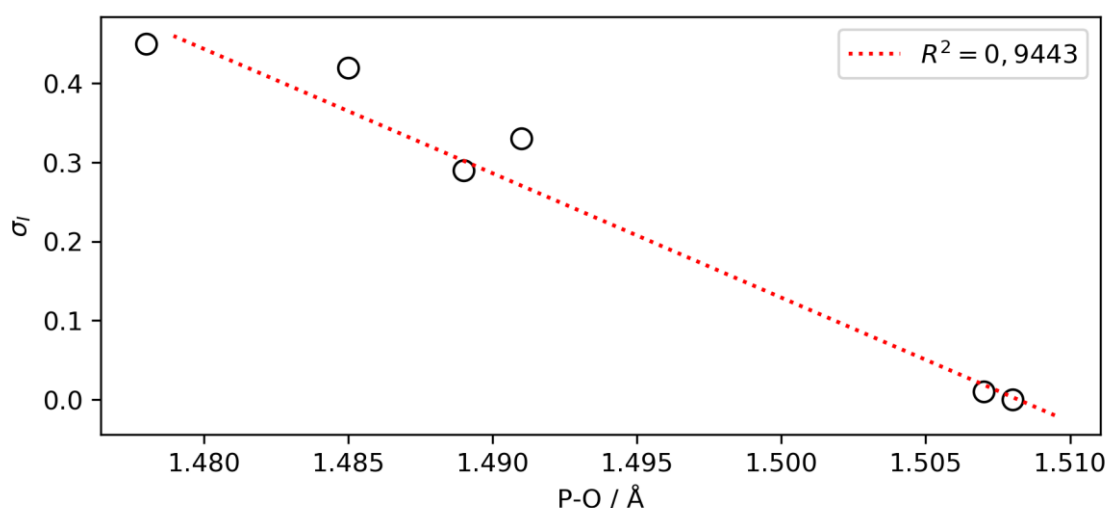


Figura 4.15: Correlação entre a constante σ_1 dos substituintes e o comprimento da ligação P-O em Å para as moléculas **31** a **36**, $R^2 = 0,9443$.

4.2.2 A ligação PO pela perspectiva do QTAIM

Na **sessão 4.1.2**, foi demonstrado como o QTAIM descreve a ligação NO, em todos os casos estudados, como uma ligação covalente polar. A característica fundamental que diferencia uma ligação iônica ou interação de Van der Waals de uma ligação covalente é o valor negativo de $\nabla^2\rho(r_b)$, que foi observado em todas as ligações NO. Entretanto, ligações coordenativas, embora covalentes, podem não possuir $\nabla^2\rho(r_b)$ negativo, mas ainda assim não são ligações iônicas. Esta distinção pode ser feita pela combinação entre valores positivos de $\nabla^2\rho(r_b)$, mas valores negativos de $H/\rho(r_b)$.

Vamos tomar como exemplo as espécies **21**, **22** e **24** (**tabela 4.4**), covalente, coordenativa e iônica respectivamente. A primeira possui valor de $\nabla^2\rho(r_b)$ e de $H/\rho(r_b)$

igual a -1,583 u.a. e -1,556 u.a. respectivamente, ambos negativos. Por outro lado, a espécie NaF, **24**, modelo de ligação iônica, apresenta $\nabla^2\rho(r_b)$ de 0,377 u.a e $H/\rho(r_b)$ de 0,247 u.a., ambos positivos. A ligação de coordenação é o caso intermediário, como é o caso da espécie **22**, H_3NBH_3 , cujo valor de $\nabla^2\rho(r_b)$ é 0,443 u.a., positivo, enquanto que $H/\rho(r_b)$ é de -0,663 u.a., negativo. Isso reflete a característica da ligação de coordenação ser muito polar, mas ainda assim uma ligação covalente. Com isso em mente, os valores obtidos pelo QTAIM, compilados na **tabela 4.15**, descrevem a ligação PO, em todos os casos estudados, como uma ligação de coordenação. Em todos os casos $\nabla^2\rho(r_b)$ é positivo, e em todos os casos $H/\rho(r_b)$ é negativo. Existem variações entre as ligações, mas as características gerais de ligação de coordenação prevalecem em todas elas.

Tabela 4.15: Índice de deslocalização eletrônica, $DI(P,O)$, elipticidade, ϵ_b , densidade eletrônica, $\rho(r_b)/u.a.$, laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho(r_b)/u.a.$, densidade de energia cinética, $G/\rho(r_b)/u.a.$, densidade de energia potencial, $V/\rho(r_b)/u.a.$ e densidade de energia total, $H/\rho(r_b)/u.a.$.

Molécula	$DI(O,P)$	ϵ_b	$\rho(r_b)$	$\nabla^2\rho(r_b)$	$G/\rho(r_b)$	$V/\rho(r_b)$	$H/\rho(r)$
25a	0,944	0,000	0,226	1,344	2,331	-3,173	-0,842
26a	0,687	0,000	0,251	1,647	2,516	-3,391	-0,875
27a	0,804	0,000	0,239	1,540	2,460	-3,310	-0,850
28a	0,706	0,000	0,225	1,318	2,314	-3,164	-0,850
29a	0,647	0,000	0,248	1,587	2,478	-3,353	-0,875
30a	0,635	0,015	0,240	1,490	2,423	-3,294	-0,871
25b	0,656	0,138	0,154	0,559	1,687	-2,469	-0,783
26b	0,511	0,162	0,161	0,478	1,592	-2,443	-0,851
27b	0,602	0,138	0,158	0,477	1,586	-2,420	-0,834
28b	0,604	0,088	0,156	0,558	1,687	-2,478	-0,791
29b	0,514	0,195	0,157	0,473	1,587	-2,424	-0,836
30b	0,507	0,200	0,158	0,485	1,602	-2,438	-0,836
31	1,171	0,088	0,216	1,337	2,351	-3,156	-0,805
32	1,125	0,072	0,232	1,563	2,497	-3,307	-0,810
33	1,168	0,048	0,227	1,513	2,469	-3,272	-0,803
34	1,140	0,086	0,217	1,350	2,361	-3,165	-0,804
35	1,073	0,079	0,226	1,462	2,432	-3,224	-0,812
36	1,198	0,165	0,228	1,462	2,407	-3,270	-0,863

4.2.2.1 O efeito do substituinte nas ligações PO

O efeito do substituinte nas ligações PO é semelhante ao observado nas ligações NO, no entanto, com menor intensidade. De **25a** até **30a**, os valores de $\rho(r_b)$ variam pouco, de 0,225 u.a. até 0,251 u.a. Se tomarmos como exemplo **25a** e **26a**, a diferença de $\rho(r_b)$ entre eles é de apenas 0,025 u.a.; nas ligações NO, a diferença de $\rho(r_b)$ entre **1a** e **2a** (mesmos substituintes) é de 0,268 u.a. Os demais parâmetros também variam

pouco, muito menos do que as variações observadas nas ligações NO. Vale chamar a atenção para o laplaciano, $\nabla^2\rho(r_b)$, porque diferentemente das ligações NO, nas ligações PO ele é positivo. Na ligação NO, o substituinte retirador de elétrons faz com que $\nabla^2\rho(r_b)$ fique menor (ou mais negativo), enquanto que nas ligações PO $\nabla^2\rho(r_b)$ aumenta quando o substituinte possui efeito indutivo maior.

Q que é muito interessante mencionar sobre a ligação PO é que, quanto maior o efeito retirador de elétrons do grupo substituinte, menor o valor de DI. O DI é o índice de delocalização eletrônica entre os átomos que fazem a ligação, portanto, quanto menor o valor de DI, menor a concentração de densidade eletrônica entre os átomos. Tomando novamente **25a** e **26a** como exemplos para fins de comparação, em **25a** o valor de DI é 0,944 u.a. e o de $\rho(r_b)$ é 0,226 u.a.; já para **26a**, DI é de 0,687 u.a. enquanto $\rho(r_b)$ é de 0,251 u.a. Ou seja, quando o substituinte é mais retirador de elétrons, DI é menor, em compensação $\rho(r_b)$ é maior. O mesmo efeito pode ser observado entre as espécies **25b** e **26b** e entre **31** e **32**, embora em menor intensidade. Nos óxidos de amina o que se observa é o contrário, tomando **1a** e **2a** como exemplo, em **1a** o valor de DI é 1,147 u.a. e o de $\rho(r_b)$ é 0,348 u.a.; já para **2a**, DI é de 1,499 u.a. enquanto $\rho(r_b)$ é de 0,616 u.a. Portanto, quando o valor de DI aumento, a densidade eletrônica também aumenta.

Esta diferença no comportamento pode estar associado à diferença no caráter das ligações NO e PO. Diferente das ligações NO, nas quais o valor de $\nabla^2\rho(r_b)$ é negativo, nas ligações PO ele é positivo, o que significa que há uma baixa concentração de elétron no PCL, característico de ligações de coordenação. Portanto, quando o substituinte é mais retirador de elétrons, como o F, a carga do átomo de P aumenta e o caráter da ligação passa a ter maior caráter iônico. O aumento da $\rho(r_b)$ não significa que houve um aumento apenas no ponto crítico, na realidade, como o valor de $\nabla^2\rho(r_b)$ em **26a** é maior do que em **25a**, indica que a densidade eletrônica em **26a** é menos concentrada no PCL e, portanto, mais concentrada nos átomos. O que se nota é um aumento no caráter iônico da ligação. Este comportamento fica mais evidente quando analisarmos a ordem de ligação e cargas atômicas na próxima seção.

4.2.3 Teoria natural de Ressonância

Antes de discutir os resultados pela NRT, é preciso fazer uma observação quanto a elipticidade (ϵ_b), pois ela pode indicar a presença de ligações duplas. Nos isômeros **a** (**25a** a **30a**), ela é muito próxima de zero em todos os casos. O único valor um pouco mais alto é observado em **30a**, mas ainda assim é de 0,015, muito baixo. Os demais são abaixo de $1,0 \cdot 10^{-6}$, o que é aproximadamente zero. Este resultado deixa claro que não há nenhum caráter de dupla ligação nas ligações PO dos isômeros a, ou melhor dizendo, indicam que as ligações são simétricas em relação ao eixo da ligação, portanto uma ligação simples ou tripla, mas não dupla. As estruturas de Lewis para as espécies R_2POR (isômeros **b**) e RPO preveem ligações PO simples e duplas respectivamente, mas para as

espécies R₃PO, não há consenso sobre o caráter da ligação. Nota-se, contudo, que as moléculas do isômero **a** possuem ligações mais curtas do que as respectivas nas espécies RPO. Como exemplo, podemos citar a molécula **25a**, com o comprimento de ligação de 1,494 Å, mais curta do que a respectiva ligação PO na espécie **31**, cujo comprimento é de 1,508 Å. O que indica que a ligação nos isômeros **a** possam ter ordem de ligação acima de 2.

A **tabela 4.16** contém os resultados de ordem de ligação total (OL). Começando pelos isômeros **b** (**25b** a **30b**), todas elas possuem OL próxima de 1, o que está de acordo com o previsto pela estrutura de Lewis. O menor valor é 0,974 em **29b**, enquanto o maior é de 1,025, em **25b**, portanto uma variação de apenas 0,051. Considerando as espécies 31 a 36, dupla ligação segundo a estrutura de Lewis, todas elas possuem OL próxima de 2; o menor valor de 1,980 em **35** e o maior de 2,036 em **31**, uma diferença de apenas 0,056 (o menor e maior valor observado em ambos os casos corresponde aos mesmos substituintes), portanto, pouca influência do substituinte.

Quando se trata dos isômeros **a** (**25a** a **30a**), por outro lado, a OL varia bastante, de 1,147 até 2,180. Embora em alguns casos a OL seja bem próxima de 1, os isômeros **a** sempre possuem OL superior aos isômeros **b**, além disso, o a OL só é próxima de 2 quando o substituinte possui efeito indutivo retirador de elétrons forte. Se compararmos a OL com as espécies contendo a ligação NO, notamos um comportamento semelhante, no entanto, a mudança na OL não altera significativamente o comprimento das ligações PO, como ocorre nas ligações NO. Mesmo entre **25a** e **26a**, cuja OL varia de 1,166 para 2,180 (cerca de 50%), o comprimento da ligação altera-se apenas cerca de 3%.

A **tabela 4.16** também contém as contribuições covalente e iônica para a ordem de ligação em valores absolutos e em porcentagem. Para compreender melhor o efeito, tomamos os óxidos **25a** e **26a** como exemplo. A contribuição covalente em **25a** é de 0,535, enquanto que em **26a** é de 0,713. Embora haja uma variação, o que determina a OL ser praticamente o dobro em **26a** do que em **25a** é a contribuição iônica, que é 1,467 no primeiro caso, contra apenas 0,596 no segundo. Ou seja, a OL iônica é quase 3 vezes maior em **26a** do que em **25a**; estes valores ficam mais claros quando olhamos para a contribuição em porcentagem, que em **25a** é de 51,13 %, mas em **26a** é de 67,82 %. Portanto, o efeito retirador do grupo substituinte não é apenas relevante para a OL total, mas também para o caráter da ligação, que é mais iônica quanto maior o efeito retirador de elétrons do substituinte.

Tabela 4.16: Ordem de ligação total (OL), contribuições covalente e iônica para a ordem de ligação em valores absolutos e em porcentagem.

Molécula	OL total	Covalente	Iônica	Covalente (%)	Iônica(%)
25a	1,166	0,570	0,596	48,87	51,13
26a	2,180	0,713	1,467	32,71	67,28
27a	1,484	0,601	0,883	40,48	59,52
28a	1,147	0,535	0,612	46,66	53,35

29a	2,053	0,702	1,351	34,19	65,81
30a	1,946	0,648	1,299	33,27	66,73
25b	1,024	0,448	0,576	43,72	56,28
26b	0,990	0,380	0,611	38,33	61,67
27b	0,986	0,369	0,617	37,44	62,56
28b	1,003	0,406	0,596	40,52	59,48
29b	0,974	0,377	0,597	38,67	61,33
30b	1,004	0,366	0,638	36,49	63,52
31	2,036	0,996	1,040	48,92	51,08
32	2,015	0,871	1,144	43,22	56,78
33	1,998	0,888	1,110	44,44	55,56
34	2,013	0,947	1,065	47,07	52,93
35	1,980	0,845	1,135	42,69	57,31
36	1,980	0,863	1,117	43,59	56,41

Nos óxidos de amina, o efeito do substituinte é semelhante. Com o objetivo de comparação, vamos analisar as espécies **1a** e **2a** (mesmos substituintes de **25a** e **26a**); como discutido na sessão 4.1.2.2, a OL em **1a** é de 1,065 e a contribuição iônica é 18,36%, enquanto que em **2a** a OL é de 1,791 e a contribuição iônica é bem maior, de 29,94%. A OL de ligação, portanto, aumenta devido ao aumento da ordem de ligação iônica, enquanto que a ordem de ligação covalente não muda muito. Podemos concluir que, embora o comprimento da ligação PO não varie muito, o efeito do substituinte sobre o caráter da ligação em ambos os casos é o mesmo. O substituinte retirador de densidade eletrônica, tanto nos óxidos de amina quanto nos óxidos de fosfina, aumenta a OL porque aumenta a contribuição eletrostática para a ligação.

Este comportamento é reiterado pelas cargas atômicas obtidas pelo NRT e pelo QTAIM, expostos na **tabela 4.17**. Pela carga natural, o P possui sempre carga positiva e acima de 1, enquanto o oxigênio sempre possui carga negativa e abaixo de -1, o que reflete a diferença de eletronegatividade entre eles. Esta diferença não é tão intensa nas ligações NO, uma vez que ambos os átomos são eletronegativos. Comparando os valores de carga no P entre as espécies **25a** e **26a**, que é de 1,320 no primeiro caso e 2,632 no segundo, nota-se que os átomos de flúor ligados ao P retiram muita densidade eletrônica, o que causa uma carga muito positiva e aumenta a interação eletrostática entre os átomos, aumentando a OL devido ao aumento da contribuição iônica.

Quanto às ligações em **25b** a **30b** e em **31** a **36**, as cargas atômicas também refletem a OL. Estes são os casos em que o efeito do substituinte é pouco significativo, portanto as cargas atômicas não variam muito. Nos isômeros **b**, entretanto, existe uma variação nas cargas; tomando as espécies **25b** e **26b** como exemplo, o P possui carga de 0,632 e 1,691 respectivamente. Entretanto, uma vez que o substituinte está ligado também ao O, a carga deste também varia, de -0,968 para -0,407, o que acaba por equilibrar a diferença de carga entre os átomos, independentemente do substituinte, e não há grandes variações na força das interações eletrostáticas. Nas espécies 31 a 36, embora o substituinte esteja ligado apenas ao P, é apenas um substituinte, e o efeito é

mais fraco. A maior variação de carga acontece entre **31** e **32** (HPO e FPO, respectivamente), cujas cargas do P são de 1,092 e 1,555 respectivamente. A diferença, embora exista, é bem menor do que a observada nos isômeros **a** e não alteram muito a OL.

A carga atômica apresenta o mesmo resultado, embora os valores absolutos de carga sejam diferentes, devido à forma como são calculadas.

Tabela 4.17: Carga atômica natural obtidas pelo NBO (natural) e cargas atômicas obtidas pelo QTAIM (QTAIM) dos átomos nitrogênio e oxigênio que formam a ligação.

Molécula	Carga Natural		Carga Atômica	
	P	O	P	O
25a	1,320	-1,061	3,373	-1,520
26a	2,632	-1,025	4,003	-1,508
27a	1,633	-1,002	3,308	-1,455
28a	1,906	-1,105	3,378	-1,553
29a	2,523	-1,051	3,941	-1,533
30a	2,566	-1,080	3,920	-1,548
25b	0,632	-0,968	1,967	-1,397
26b	1,691	-0,407	2,474	-0,640
27b	1,095	-0,807	1,959	-1,009
28b	1,074	-0,830	1,941	-1,364
29b	1,552	-0,568	2,382	-0,810
30b	1,595	-0,555	2,367	-0,812
31	1,092	-0,915	1,919	-1,307
32	1,555	-0,967	2,212	-1,369
33	1,280	-0,943	1,924	-1,334
34	1,263	-0,951	1,931	-1,345
35	1,498	-1,007	2,185	-1,411
36	1,480	-0,985	2,152	-1,357

Pelos valores de carga atômica e contribuição iônica e covalente para a OL, podemos dizer que a ligação PO, da mesma forma que observado pelas análises de QTAIM, é coordenativa, em todos os casos. Por mais que o valor da OL varie entre uma ligação e outra, em regra, todas as ligações PO estudadas (**25 a 36**), mesmo as que possuem OL próxima de 2, possuem caráter iônico superior ao covalente. Podemos atribuir uma faixa de 32,71% até 48,87% de contribuição covalente, variação notadamente causada pelo efeito do substituinte. Já as ligações NO, em todos os casos estudados, são classificadas como ligações covalentes, cuja faixa de contribuição covalente para a OL varia de 70,06% até 94,92%, variações causadas também pelo efeito do substituinte. O ambiente químico influencia no caráter da ligação, mas o que realmente determina o caráter destas ligações, tanto NO quanto PO, são as propriedades dos átomos que as formam. Se compararmos às moléculas modelos de ligação

coordenativa, H_3NBH_3 e F_3NBH_3 (**22 e 23**), a contribuição iônica para a OL é de 38,22 e 33,62 %, respectivamente, valores muito próximos dos encontrados para as ligações PO.

4.2.4 Considerações finais sobre o caráter da ligação PO e a notação mais adequada

Diante dos resultados apresentados sobre a ligação PO, é possível chegar a algumas conclusões sobre o caráter da ligação e a notação mais adequada a se utilizar para representá-la. Da mesma forma que foi feito em relação aos óxidos de amina, faremos aqui a discussão em torno de três estruturas muito utilizadas na literatura para representar a ligação PO, representadas na **figura 4.16**. O átomo de P, diferente do N, pode conter mais de 8 elétrons na camada de valência, como em diversas espécies conhecidas. A estrutura II, portanto, não possui nenhuma restrição neste sentido. O modelo II, mesmo assim, não deve ser utilizado, uma vez que não há a presença de interações π neste caso, assim como nos óxidos de amina. Da mesma forma que discutido anteriormente, a estrutura II leva à conclusão de que a ligação é dupla, portanto contendo uma interação σ e outra π . Este não é o caso aqui, como fica claro pela elipticidade zero e a presença de 3 pares de elétrons livres no oxigênio, como observado no NBO. Deste modo, o que se observa é uma interação σ apenas, com 3 pares de elétron no oxigênio.

A situação não é a mesma em relação aos óxidos de amina, uma vez que a ligação PO é coordenativa. A questão que fica é se a notação para este tipo de ligação deve ser diferenciada com uma seta (estrutura III) ou não. A notação com a utilização de setas tem sido cada vez menos utilizada, embora ainda se encontre casos na literatura, e a notação I representa muito bem a situação da ligação química nas ligações PO, portanto não há motivos suficientes para que se utilize a notação III.

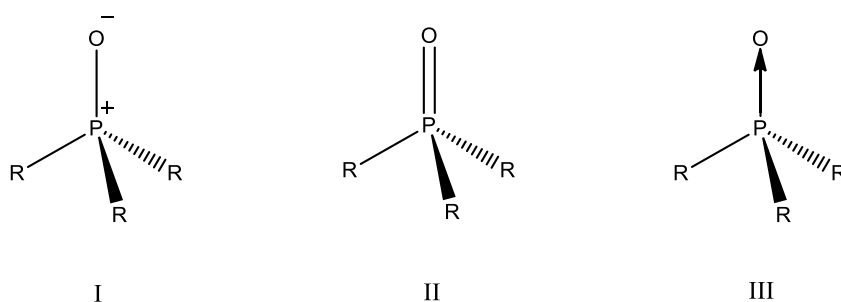


Figura 4.16: Três formas de representar o óxido de fosfina.

5 Conclusões

Os estudos computacionais utilizando QTAIM, ELF, NBO e NRT foram conclusivos quanto ao caráter da ligação e quanto ao efeito do substituinte.

Quanto ao efeito dos substituintes, eles possuem grande influência sobre as ligações NO, sendo este efeito mais acentuado nos óxidos de amina (isômeros **a**) do que nos demais casos. A influência do substituinte fica evidente na diferença de comprimento da ligação, que chega a ser de 0,2 Å. Os resultados de QTAIM demonstram que há um aumento na concentração de densidade eletrônica no PCL quando os substituintes possuem forte efeito indutivo retirador de elétrons. Este efeito é explicado pelas interações de 2ª ordem pelas análises de NBO e os resultados de NRT corroboram estes resultados, mostrando que há um aumento na OL quando os substituintes possuem efeito retirador de elétrons, e que existe uma estrutura de ressonância, cuja contribuição é grande, em que a ligação NO é dupla.

Efeito semelhante é observado nos óxidos de fosfina, o efeito sobre a ligação PO é mais acentuado nos isômeros **a** do que nos demais casos. Os resultados de QTAIM, NBO e NRT são muito semelhantes aos observados nas ligações NO, porém as ligações PO não apresentam diferença significativa no seu comprimento. Mesmo assim, os resultados de NRT revelam que as ligações, tanto nos óxidos de amina, quanto nos óxidos de fosfina, possuem OL maior nos casos em que os substituintes são retiradores de elétrons. Este efeito ocorre devido ao aumento da carga positiva no N e P, o que gera um aumento na contribuição eletrostática para a OL. Em nenhuma das ferramentas utilizadas foram encontrados indícios de que as ligações tenham algum caráter de dupla ligação, mesmo que as OL, em alguns casos, sejam próximas de 2.

Quanto ao modelo de ligação mais indicado para representar os óxidos de amina, os resultados de QTAIM e ELF são inequívocos em relação a isso, sendo que foi feita uma comparação tanto com as moléculas modelos quanto com resultados de outros trabalhos na literatura. A ligação NO, em todos os casos estudados, é covalente polar, enquanto que a ligação PO nos óxidos de fosfina é covalente coordenativa. O substituinte, embora possua efeito sobre o caráter da ligação, não é suficiente para que a ligação seja classificada em outro tipo, o que mostra que o caráter dos átomos que formam a ligação é determinante na natureza da ligação, ficando os substituintes com um papel secundário apenas.

6 Referências Bibliográficas

1. T. L. Brown, H. E. Lmay, B. E. Bursten, J. R. Burdge, *Química: A Ciência Central*, 13ª ed. *Pearson Prentice Hall*, **2016**.
2. M. A. C. Nascimento, *J. Braz. Chem. Soc.*, **19**, 245-256, **2008**.
3. G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 762-785, **1916**.
4. L. Zhao, W. H. E. Schwarz, G. Frenking, *Nat. Ver. Chem.*, **3**, 35–47, **2019**.
5. G. Frenking, S. Shaik, *The Chemical Bond: Fundamental Aspects of Chemical Bonding*, 1ª ed., *Wiley-VCH*, Weinheim, Alemanha, **2014**.
6. C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: theory and models*, 2ª ed., John Wiley & Sons, Chichester, Inglaterra, **2004**.
7. F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2ª ed. John Wiley & Sons, Chichester, Inglaterra, **2007**.
8. C. R. Landis e F. Weinhold, *The QTAIM Perspective of Chemical Bonding*. Em: G. Frenking e S. Shaik (eds.) *The Chemical Bond: Fundamental Aspects of Chemical Bonding*, 1ª ed., Wiley-VCH, Weinheim, Alemanha, **2014**, p. 91.
9. B. T. Sutcliffe, *Int. J. Quant. Chem.* **58**, 645-655, **1995**.
10. R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Q. Rev. Chem. Soc.*, **11**, 339–380, **1957**.
11. R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules – A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1994**.
12. A. D. Becke, K. E., Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **92**, 5397–5403, **1990**.
13. F. Weinhold, C. R. Landis, *Valency and Bonding – A Natural Bond Orbital Donor Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, **2005**.
14. C. Lepetit, V. Maraval, Y. Canac, R. Chauvin, *Coord. Chem. Rev.*, **308**, 59-75, **2016**.
15. L. Zhao, M. Hermann, N. Holzmann e G. Frenking, *Coord. Chem. Rev.* **344**, 163–204, **2017**.
16. L. Zhao, S. Pan, N. Holzmann, P. Schwerdtfeger e G. Frenking, *Chem. Rev.*, **119**, 8781–8845, **2019**.
17. P. Karamanis, N. Otero, D. Xenides, H. Denawi, M. Mandado, M. Rerat, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 21063–21074, **2020**.
18. S. Dutta, S. De, S. Bose, E. Mahal e D. Koley, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **7**, 638–655, **2020**.
19. D. M. Andrada, J. L. Casals-Sainz, A. Pendas, G. Grenking, *Chem. Eur. J.* **24**, 9083 – 9089, **2018**.

20. B. L. Kleissler, J. S. Wenger, T. C. Johnstone, *Inorg. Chem.* 60, 1846–1856, **2021**.
21. I. S. K. Kerkines, A. Papakondylis, A. Mavridis, *J. Phys. Chem. A*, 106, 4435-4442, **2002**.
22. M. Lamanec, R. Lo, D. Nachtigallova, A. Bakandritsos, E. Mohammadi, M. Dracinsky, R. Zboril, P. Hobza, W. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 60, 1942–1950, **2021**.
23. C. F. Nejad, *Angew. Chem. Int. Ed.* 59, 20900 –20903, **2020**.
24. R. Tonner, F. Oxler, B. Neumuller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem., Int.* 45, 8038-8042, **2006**.
25. R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.*, 14, 3260-3272, **2008**.
26. M. Lukomska, A. J. Rybarczyk, M. Jablonski, M. Palusiak, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 16375-16387, **2015**.
27. J. A. Dobado, H. M. García, J. M. Molina, M. R. Sundberg, *J. Am. Chem. Soc.* 120, 8461-8471, **1998**.
28. D. B. Chesnut, *Chem. Phys.*, 291, 141-152, **2003**.
29. T. Yang, D. M. Andrada, G. Frenking, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20, 11856-11866, **2018**.
30. I. Love, *J. Phys. Chem. A*, 110, 10507-10512, **2006**.
31. S. Berski, A. J. Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, 525-526, 24-31, **2012**.
32. D. B. Chesnut, A. L. Crumbliss, *Chem. Phys.*, 315, 53–58, **2005**.
33. A. Y. Rogachev, P. Burger, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 1985–2000, **2012**.
34. A. Greenberg, A. R. Green, J. F. Liebman, *Molecules*, 25, 3703, **2020**.
35. S. Berski, Z. Latajka, A. J. Gordon, *J. Chem. Phys.* 133, 034304, **2010**.
36. S. V. Shishkina, A. I. Slabko, S. Berski, Z. Latajka, O. V. Shishkin, *J. Chem. Phys.* 139, 124308, **2013**.
37. J. D. Lee, Química Inorgânica não tão Concisa, tradução da 5ª ed. Inglesa, Edgard Blucher, São Paulo, Brasil, **1999**.
38. S. Berski, Z. Latajka, *Int. J. Quant. Chem.*, 110, 1890–1900, **2010**.
39. S. Berski, K. Mierzwicki, A. Bil, Z. Latajka, *Chem. Phys. Lett.* 460, 559–562, **2008**.
40. H. Sanderson, C. Tibazarwa, W. Greggs, D. J. Versteeg, Y. Kasai, K. Stanton, R. I. Sedlak, *Risk Analysis*, 29, 857-867, **2009**.
41. E. De Clercq, *Med. Chem. Res.*, 13, 439–478, **2004**.
42. J. Balzarini, M. Stevens, E. D. Clercq, D. Schols, C. Pannecouque, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 135–138, **2005**.
43. L. Medina-Gundrum, C. Cerna, L. Gomez, E. Izbicka, *Invest. New Drugs*, 23, 3–9, **2005**.

44. M. Stevens, E. D. Clercq, J. Balzarini, *Med. Res. Rev.*, 26, 595–625, **2006**.
45. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3^a ed., Cornell University Press, Ithaca, Nova York, EUA, **1960**.
46. A. Gallen, A. Riera, X. Verdauger, A. Garbulosa, *Catal. Sci. Technol.*, 9, 5504-5561, **2019**.
47. C. Dietlin, T. T. Trinh, S. Schweizer, B. Graff, F. Morlet-Savary, P. A. Noirot, e J. Lalevée, *Molecules*, 25, 1671, **2020**.
48. M. Bengalia, S. Rossi, *Org. Biomol. Chem.*, 8, 3824-3830, **2010**.
49. B. F. Mayasoedov, M. K. Chmutova, N. E. Kochetkova, O.E. Koiro, G.A. Pribylova, N.P. Neeterova, T.Ya. Medved e M.I. Kabachnik, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 4, 61-81, **1986**.
50. P. Finkbeiner, J. P. Hehn, e C. Gnam, *J. Med. Chem.*, 63, 7081–7107, **2020**.
51. W. Jiang, G. Allan, X. Chen, J. J. Fiordeliso, O. Linton, P. Tannenbaum, J. Xu, P. Zhu, J. Gunnet, K. Demarest, S. Lundeen, Z. Sui, *Steroids*, 71, 949–954, **2006**.
52. H. Ouyang, Case Study: Fosamprenavir: A Prodrug of Amprenavir. Em: V. J. Stella, R. T. Borchardt, M. J. Hageman, R. Oliyai, H. Maag, J. W. Tilley (eds.), *Prodrugs. Biotechnology: Pharmaceutical Aspects*; Springer: Nova York, **2007**; pp. 541–549.
53. K. P. Garnock-Jones, L. J. Scott, *Drugs*, 70, 469–477, **2010**.
54. D. G. Gilheany, *The Chemistry of Organophosphorous Compounds*; Wiley-Interscience: Chichester, Vol2. **1992**.
55. D. G. Gilheany, *Chem. Rev.* 94, 1339-1374, **1994**.
56. D. B. Chesnut, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 10504-10510, **1998**.
57. A. E. Reed, e P. V. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1434-1445, **1990**.
58. M. W. Schmidt e M. S. Gordon, *Can. J. Chem.* 63, 1609-1615, **1985**.
59. M. W. Schmidt e M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 1922-1930, **1985**.
60. M. W. Schmidt, S. Yabushita e M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* 88, 382-389, **1984**.
61. J. C. Bollinger, R. Houriet, C. W. Kern, D. Perret, J. Weber, e T. Yvernault, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 5352-5358, **1985**.
62. S. S. Wesolowski, N. R. Brinkmann, E. F. Valeev, H. F. Schaefer, M. P. Repasky e W. L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.*, 116, 112-122, **2002**.
63. D. B. Chesnut e A. Savin, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 2335-2336, **1999**.
64. W. Heisenberg, *Z. Phys.* 33, 879–893, **1925**.
65. E. Schrödinger, *Ann. Phys*, 79, 361–376, **1926**.

66. Ø. Burrau, *Naturwissenschaften*, 15, 16–17, **1927**.
67. W. Heitler, F. London, *Z. Phys.* 44, 455–472, **1927**.
68. N. V. Sidgwick, *The Electronic Theory of Valency*, Clarendon Press, Oxford, **1929**.
69. N. V. Sidgwick e S. G. P. Plant, *J. Chem. Soc., Trans.* 127, 209-211, **1925**.
70. N. V. Sidgwick, *Chem. Rev.* 9, 77-88, **1931**.
71. C. E. Housecroft e A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 4ª ed., Pearson, **2012**.
72. G. Frenking e R. Tonner, Donor–Acceptor Complexes of Main-Group Elements. Em: G. Frenking, S. Shaik (eds.), *The Chemical Bond: Chemical Bonding Across the Periodic Table*, 1ª ed., Wiley-VCH, Weinheim, Alemanha, **2014**, p. 71.
73. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2ª ed. (the "Gold Book"). Compilado por: A. D. McNaught e A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**. Online version (2019-) criado por: S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. Acessado em agosto de 2022 em: <https://goldbook.iupac.org/terms/view/C01329>
74. A. Haaland, *Angew. Chem. Int.* 28, 992–1007, **1989**.
75. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2ª ed. (the "Gold Book"). Compilado por: A. D. McNaught e A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**. Online version (2019-) criado por: S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. Acessado em agosto de 2022 em: <https://goldbook.iupac.org/terms/view/D01523>
76. P. Fuentealba, E. Chamorro e J. C. Santos, Understanding and using the electron localization function. Em: A. Toro-Labbé (ed.), *Theoretical and computational chemistry: Theoretical Aspects of Chemical Reactivity*, 1ª ed., Elsevier B. V, Kidlington, **2007**, Pg. 57.
77. R. F. W. Bader, *Chem. Review*, 91, 893-925, **1991**.
78. P. Atkins, R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 4ª Edição, Oxford University Press Inc. Nova York, **2005**.
79. P. Hohenberg, W. Khon, *Phys. Rev. B*, 136, 864-871, **1964**.
80. P. Popelier, *Atoms in molecules: an introduction*; 1ª ed., Prentice Hall, **2000**.
81. R. F. W. Bader, H. Essen, *J. Chem. Phys.*, 80, 1943–1960, **1984**.
82. N. O. J. Malcolm, e P. L. A. Popelier, *Faraday Discussions*, 124, 353-363, **2003**.
83. R. G. A. Bone e R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem.* 100, 10892-10911, **1996**.
84. P. Macchi, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* 120, 13429-13435, **1998**.
85. W. Koch, G. Frenking, J. Gauss, D. Cremer, J. R. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* 109, 5917-5934, **1987**.
86. D. Cramer, E. Kraka, E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23, 627-628, **1984**.

87. S. J. Grabowsky, *Chem. Rev.*, 111, 2597–2625, **2011**.
88. P. L. A. Popelier, *The QAIM Perspective of Chemical Bonding*. Em: G. Frenking, S. Shaik (eds.) *The Chemical Bond: Fundamental Aspects of Chemical Bonding*, 1ª ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2014**, p. 271.
89. R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, Van Nostrand Reinhold, London, **1972**.
90. A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. E. Fassler, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 36, 1808-1832, **1997**.
91. R. F. W. Bader e M. E. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 7391-7399, **1975**.
92. R. F. W. Bader, R. J. Gillespie, P. J. MacDougall, *ibid.* 110, 7329, **1988**.
93. P. O. Löwdin, *Phys. Rev.* 97, 1474, **1955**.
94. J. P. Foster e F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 7211-7218, **1980**.
95. F. Weinhold, e C. R. Landis, *Discovering Chemistry with Natural Bond Orbitals*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, Nova Jersey, **2012**.
96. E. D. Glendening, e F. Weinhold, Natural resonance theory: I. General formalism, *J. Comp. Chem.*, 19, 593–609, **1998**.
97. E. D. Glendening, e F. Weinhold, Natural resonance theory: II. Natural bond order and valency, *J. Comp. Chem.*, 19, 610–627, **1998**.
98. E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, F. Weinhold, Natural resonance theory: III. Chemical applications, *J. Comp. Chem.*, 19, 628–646, **1998**.
99. L. P. Hammett, *Chem. Rev.*, 17, 125-136, **1935**.
100. J. D. Roberts e W. T. Moreland, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 2167-2173, **1953**.
101. K. B. Becker e C. A. Grob, *Helv. Chim. Acta*, 61, 2596–2606, **1978**.
102. C. G. Swain e E. C. Lupton, *J. Am. Chem. S.*, 90, 4328–4337, **1968**.
103. C. Hansch, A. Leo, S. H. Unger, K. H. Kim, D. Nikaitani e E. J. Lien, *J. Med. Chem.*, 16, 1207-1216, **1973**.
104. F. W. Baker, R. C. Parish e L. M. Stock. *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5678-5685, **1967**.
105. C. Hansch, A. Leo e R. W. Taft, *Chem. Rev.* 91, 165-195, **1991**.
106. TURBOMOLE V6.3 2011, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, desde 2007; disponível em: <http://www.turbomole.com>.
107. C. Møller e M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 46, 618-622, **1934**.
108. F. Weigend e M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* 97, 331-340, **1997**.
109. T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, 90, 1007-1023, **1989**.

110. R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr. e R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, 96, 6796-6806, **1992**.
111. AIMAll (Versão 19.10.12), T. A. Keith e T. K. Gristmill, Software, Overland Park KS, EUA, **2019**, (aim.tkgristmill.com).
112. S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster e B. Silvi, TopMod package, **1997**.
113. S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster e B. Silvi, *Comput. Chem.*, 23, 597-604, **1999**.
114. E. F. Pettersen, T. D. Goddard, C. C. Huang, E. C. Meng, G. S. Couch, T. I. Croll, J. H. Morris e T. E. Ferrin, *Protein Sci.* 30, 70-82, **2021**.
115. T. Lu, F. Chen, *J. Comp. Chem.*, 33, 580–592, **2012**.
116. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, e D. J. Fox, Gaussian 09, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
117. E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *J. Comp. Chem.*, 34, 1429–1437, **2013**.
118. E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, e F. Weinhold, NBO 6.0, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, **2013**.
119. (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98, 5648-5652, **1993**. (b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37, 785-789, **1988**.
120. K. P. Vollhardt, N. E. Schore; tradução de R. B. de Alencastro, F. M. da Silva, P. M. Esteves, R. J. Correa e R. Sercheli, Química Orgânica estrutura e função, 4ª ed., Porto Alegre, Bookman, **2004**, p. 595.
121. G. Mierzwa, A. J. Gordon, S. Berski, *J Mol Model*, 26, 136, **2020**.
122. M. E. Alikhani, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 12602-12609, **2013**.
123. S. Mebs, J. Beckmann, *J. Phys. Chem. A*, 121, 7717–7725, **2017**.
124. B. Silvi e A. Savin, *Nature*, 371, 683-686, **1994**.
125. B. Silvi, A. Savin e F. Colonna F, *Can. J. Chem.* 74, 1088-1096, **1996**.
126. R. P. Orenha e S. E. Galembeck, *Int. J. Quantum Chem.*, 20, 119, **2019**.

127. B. Silvi e H. Ratajczak. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 27442-27449, **2016**.

128. R. J. Gillespie e B. Silvi, *Coord. Chem. Rev.*, 223-224, 53-62, **2002**.

7 Material Suplementar

Abaixo estão as tabelas **S1 a S17**, nas quais estão compilados os resultados da análise de ELF para as moléculas **1a a 7a**, **1b a 7b** e **8 a 10**. As tabelas contêm o volume da bacia, $V(\Omega_i)$, a população da bacia, $\bar{N}(\Omega_i)$, e a variância, $\sigma^2(\Omega_i)$.

Tabela S1: Molécula 1a.

Bacia	$V(\Omega_i)$	$N(\Omega_i)$	$\sigma^2(\Omega_i)$
C(O)	0,26	2,1	0,33
C(N)	0,44	2,1	0,29
V(N,H1)	59,01	2,08	0,69
V(N,H2)	58,99	2,08	0,69
V(N,H3)	58,9	2,08	0,69
V(O)	61,18	2,1	0,94
V(O)	61,18	2,12	0,94
V(O)	61,42	2,11	0,94
V(O,N)	5,97	1,23	0,77

Tabela S2: Molécula 2a.

Bacia	$V(\Omega_i)$	$N(\Omega_i)$	$\sigma^2(\Omega_i)$
C(O)	0,26	2,10	0,33
C(N)	0,45	2,09	0,27
C(F1)	0,16	2,11	0,37
C(F2)	0,17	2,14	0,38
C(F3)	0,16	2,11	0,37
V(O)	39,99	1,83	0,92
V(O)	39,71	1,84	0,92
V(O)	39,86	1,80	0,91
V(O,N)	12,55	2,34	1,23
V(N,F2)	4,55	0,76	0,55
V(N,F3)	4,57	0,75	0,55
V(N,F1)	4,62	0,77	0,56
V(F1)	41,82	3,04	1,19
V(F1)	63,81	3,99	1,30
V(F2)	63,85	3,98	1,29
V(F2)	41,71	3,01	1,19
V(F3)	63,96	4,02	1,30
V(F3)	41,65	3,01	1,19
V(F1)	0,43	0,11	0,10
V(F2)	0,38	0,10	0,10
V(F3)	0,45	0,11	0,11

Tabela S3: Molécula 3a.

Bacia	V (Ω_i)	N(Ω_i)	σ^2 (Ω_i)
C(O)	0,27	2,11	0,33
C(N)	0,45	2,09	0,28
C(CI1)	1,91	9,87	0,56
C(CI2)	1,92	9,87	0,56
C(CI3)	1,95	9,89	0,56
V(O)	36,71	1,77	0,89
V(O)	36,82	1,79	0,90
V(O)	36,72	1,83	0,92
V(O,N)	9,33	1,94	1,07
V(N)	9,90	1,13	0,71
V(N)	9,99	1,10	0,70
V(N)	9,80	1,10	0,70
V(CI1)	82,69	2,33	1,02
V(CI1)	77,33	2,35	1,04
V(CI1)	83,25	2,35	1,03
V(CI2)	82,62	2,31	1,01
V(CI2)	77,02	2,32	1,03
V(N,CI2)	1,76	0,19	0,17
V(CI2)	82,90	2,35	1,04
V(CI3)	82,74	2,31	1,01
V(CI3)	76,99	2,31	1,02
V(CI3)	82,77	2,33	1,03
V(N,CI3)	1,74	0,20	0,18
V(Asyn)	0,91	0,15	0,13

Tabela S4: Molécula 4a.

Bacia	V (Ω_i)	N(Ω_i)	σ^2 (Ω_i)
C(O)	0,26	2,10	0,33
C(N)	0,46	2,10	0,29
C(C1)	0,82	2,09	0,25
C(C2)	0,82	2,09	0,25
C(C3)	0,82	2,09	0,25
V(C1,H1)	70,65	2,01	0,58
V(C1,H2)	74,16	2,03	0,58
V(C1,H3)	70,88	2,02	0,59
V(C2,H4)	70,92	2,01	0,59
V(C2,H5)	70,84	2,02	0,59
V(C2,H6)	74,30	2,03	0,59
V(C3,H7)	70,85	2,03	0,59
V(C3,H8)	74,24	2,02	0,58
V(C3,H9)	70,8	2,01	0,59
V(O)	52,74	2,13	0,97
V(O)	52,64	2,07	0,95
V(O)	53,02	2,15	0,96
V(O,N)	6,14	1,25	0,79
V(N,C1)	13,91	1,93	0,96
V(N,C3)	13,83	1,89	0,94
V(N,C2)	13,94	1,90	0,95

Tabela S5: Molécula 5a.

Bacia	V (Ω_i)	N(Ω_i)	σ^2 (Ω_i)
C(O1)	0,26	2,10	0,33
C(N)	0,44	2,08	0,27
C(O2)	0,26	2,11	0,33
C(O3)	0,26	2,10	0,33
C(O4)	0,26	2,11	0,34
V(O2,H1)	44,11	1,73	0,74
V(O3,H2)	43,99	1,74	0,74
V(O4,H3)	44,01	1,74	0,74
V(O1)	45,84	2,00	0,96
V(O1)	45,87	1,99	0,95
V(O1)	45,96	2,00	0,95
V(O1,N)	8,89	1,80	1,02
V(N,O2)	6,91	1,30	0,80
V(N,O3)	7,06	1,30	0,81
V(N,O4)	6,93	1,28	0,80
V(O3)	48,73	2,40	1,01
V(O4)	50,01	2,49	1,03
V(O2)	49,96	2,48	1,03
V(O2)	48,72	2,39	1,02
V(O3)	50,03	2,48	1,02
V(O4)	48,69	2,38	1,01

Tabela S6: Molécula 6a.

Bacia	V (Ω_i)	N(Ω_i)	σ^2 (Ω_i)
C(O1)	0,27	2,10	0,35
C(N)	0,48	2,10	0,29
C(O2)	0,27	2,11	0,35
C(O3)	0,27	2,11	0,34
C(O4)	0,25	2,08	0,34
C(C1)	0,83	2,09	0,25
C(C2)	0,82	2,08	0,25
C(C3)	0,83	2,09	0,25
V(C1,H1)	79,58	2,01	0,57
V(C1,H2)	70,55	2,04	0,59
V(C1,H3)	71,56	2,04	0,58
V(C2,H4)	79,71	2,01	0,57
V(C2,H5)	70,46	2,04	0,59
V(C2,H6)	73,31	2,04	0,58
V(C3,H7)	79,59	2,01	0,57
V(C3,H8)	70,89	2,03	0,58
V(C3,H9)	66,83	2,04	0,59
V(O1)	68,09	3,25	1,27
V(O1,N)	9,80	1,94	1,09
V(O1)	42,61	2,54	1,11
V(N,O2)	6,92	1,25	0,79
V(N)	6,23	0,93	0,63
V(N,O4)	6,06	0,99	0,67
V(O2)	44,06	2,58	1,07

V(O2,C3)	7,87	1,33	0,80
V(O2)	38,51	2,55	1,08
V(O3)	38,09	2,70	1,11
V(O3,C2)	7,47	1,29	0,79
V(O3)	0,86	0,20	0,18
V(O3)	39,43	2,67	1,10
V(O4)	41,37	2,61	1,08
V(O4)	36,5	2,66	1,11
V(O4,C1)	7,45	1,32	0,80
V(Asyn)	0,50	0,18	0,16

Tabela S7: Molécula **7a**.

Bacia	V (Ω_i)	N(Ω_i)	σ^2 (Ω_i)
C(N1)	0,46	2,10	0,28
C(O)	0,28	2,13	0,35
C(N2)	0,44	2,09	0,29
C(N3)	0,45	2,10	0,29
C(N4)	0,44	2,09	0,29
V(N3,H1)	53,89	1,99	0,72
V(N3,H2)	54,58	2,00	0,72
V(N2,H3)	52,95	1,98	0,72
V(N2,H4)	54,26	1,98	0,71
V(N4,H5)	54,70	2,00	0,73
V(N4,H6)	53,42	2,00	0,71
V(N1,O)	7,29	1,51	0,90
V(N1,N2)	9,85	1,63	0,89
V(N1,N3)	10,39	1,68	0,91
V(N1,N4)	10,22	1,68	0,91
V(O)	51,63	2,16	0,99
V(O)	54,65	2,28	1,01
V(O)	43,46	1,75	0,89
V(N2)	74,5	2,31	0,91
V(N3)	73,92	2,28	0,91
V(N4)	72,25	2,25	0,90

Tabela S8: Molécula **1b**.

Bacia	V (Ω_i)	N(Ω_i)	σ^2 (Ω_i)
C(N)	0,44	2,10	0,28
C(O)	0,25	2,09	0,33
V(N,H1)	61,95	2,03	0,70
V(N,H2)	63,13	2,01	0,69
V(O,H3)	49,05	1,75	0,72
V(N)	79,75	2,25	0,85
V(N,O)	4,32	0,95	0,64
V(O)	56,54	2,49	1,02
V(O)	54,87	2,32	0,98

Tabela S9: Molécula 2b.

Bacia	V (Ω_i)	N(Ω_i)	σ^2 (Ω_i)
C(O)	0,26	2,09	0,32
C(N)	0,47	2,1	0,27
C(F1)	0,17	2,12	0,38
C(F2)	0,17	2,11	0,38
C(F3)	0,17	2,12	0,38
V(O)	41,75	2,7	1,03
V(O)	40,35	2,54	1,00
V(F2)	0,63	0,15	0,14
V(O,N)	6,47	1,28	0,8
V(N)	53,87	2,49	0,85
V(F3)	1,09	0,26	0,23
V(F1)	36,81	2,66	1,13
V(N,F3)	2,74	0,54	0,42
V(F1)	1,10	0,27	0,24
V(N,F1)	2,77	0,51	0,41
V(F1)	67,33	4,18	1,31
V(F2)	54,28	3,53	1,23
V(F2)	54,09	3,31	1,18
V(F3)	36,75	2,61	1,12
V(F3)	67,49	4,24	1,31
V(O,F2)	0,84	0,20	0,18

Tabela S10: Molécula 3b.

Bacia	V (Ω_i)	N(Ω_i)	σ^2 (Ω_i)
C(O)	0,25	2,08	0,32
C(N)	0,47	2,1	0,27
C(Cl1)	1,93	9,88	0,56
C(Cl2)	1,94	9,88	0,56
C(Cl3)	1,95	9,89	0,56
V(O)	40,91	2,76	1,09
V(O)	39,18	2,69	1,07
V(O)	1,62	0,38	0,32
V(O,Cl2)	4,25	0,69	0,52
V(N,Cl3)	9,54	1,24	0,77
V(N)	52,53	2,56	0,93
V(N,Cl1)	10,0	1,36	0,82
V(Cl1)	81,36	2,35	1,02
V(Cl1)	153,09	4,25	1,32
V(Cl2)	123,91	3,54	1,21
V(Cl2)	113,21	3,08	1,15
V(Cl3)	146,43	4,19	1,31
V(Cl3)	87,54	2,51	1,08
V(O,N)	3,11	0,58	0,45

Tabela S11: Molécula 4b.

Bacia	V (Ω_i)	N(Ω_i)	σ^2 (Ω_i)
C(O)	0,27	2,10	0,34
C(N)	0,45	2,10	0,29
C(C1)	0,81	2,09	0,25
C(C2)	0,82	2,08	0,25
C(C3)	0,81	2,09	0,25
V(C2,H1)	76,58	2,05	0,57
V(C2,H2)	80,98	2,02	0,56
V(C1,H3)	75,6	2,01	0,57
V(C1,H4)	76,49	2,00	0,58
V(C1,H5)	76,82	2,02	0,58
V(C3,H6)	76,90	2,03	0,59
V(C3,H7)	75,63	2,01	0,57
V(C3,H8)	76,64	2,01	0,58
V(C2,H9)	77,44	2,02	0,56
V(O)	43,57	2,67	1,09
V(O)	41,32	2,43	1,04
V(O,N)	4,16	0,90	0,62
V(O,C2)	7,22	1,32	0,79
V(N,C1)	12,35	1,81	0,93
V(N)	56,28	2,36	0,92
V(N,C3)	13,46	1,88	0,95

Tabela S12: Molécula 5b.

Bacia	V (Ω_i)	N(Ω_i)	σ^2 (Ω_i)
C(O1)	0,26	2,10	0,33
C(N)	0,46	2,10	0,28
C(O2)	0,27	2,12	0,34
C(O3)	0,26	2,10	0,33
C(O4)	0,27	2,12	0,33
V(O2,H1)	49,37	1,71	0,72
V(O3,H2)	47,84	1,70	0,72
V(O4,H3)	49,65	1,70	0,71
V(O1)	40,75	2,54	1,03
V(O1)	39,24	2,53	1,04
V(O1,O4)	2,74	0,83	0,59
V(O1,N)	5,45	1,24	0,78
V(N)	48,52	2,37	0,87
V(N,O3)	5,36	1,24	0,78
V(N,O2)	6,65	1,31	0,81
V(O3)	50,94	2,41	1,03
V(O2)	50,59	2,39	1,01
V(O2)	49,54	2,37	1,01
V(O3)	49,17	2,36	1,02
V(O4)	54,70	2,40	0,98
V(O4)	44,66	2,36	1,00

Tabela S13: Molécula 6b.

Bacia	V (Ω_i)	N(Ω_i)	σ^2 (Ω_i)
C(O1)	0,26	2,09	0,34
C(N)	0,47	2,09	0,28
C(O2)	0,27	2,1	0,35
C(O3)	0,26	2,09	0,35
C(C1)	0,84	2,09	0,25
C(C2)	0,82	2,08	0,25
C(O4)	0,26	2,08	0,34
C(C3)	0,81	2,08	0,25
V(C1,H1)	80,00	2,00	0,56
V(C1,H2)	72,06	2,04	0,58
V(C1,H3)	77,34	2,03	0,57
V(C2,H4)	80,00	2,02	0,56
V(C2,H5)	74,38	2,05	0,58
V(C2,H6)	77,21	2,04	0,57
V(C3,H7)	77,27	2,04	0,57
V(C3,H8)	78,06	2,03	0,56
V(C3,H9)	80,09	2,01	0,56
V(O1)	34,03	2,63	1,06
V(O1)	41,74	2,69	1,06
V(O4)	0,94	0,22	0,19
V(O1)	2,27	0,51	0,42
V(N)	46,11	2,49	0,9
V(N,O3)	5,51	1,18	0,76
V(N,O2)	5,80	1,17	0,75
V(O3)	44,35	2,53	1,06
V(O1,N)	3,36	0,64	0,49
V(O2)	44,45	2,58	1,08
V(O2)	39,91	2,47	1,05
V(O2,C2)	7,29	1,29	0,78
V(O3,C1)	7,47	1,37	0,82
V(O3)	38,05	2,46	1,05
V(O4)	42,62	2,57	1,03
V(O4,C3)	7,16	1,3	0,79
V(O4)	45,73	2,62	1,04
V(O1,O4)	1,26	0,3	0,26

Tabela S14: Molécula 7b.

Bacia	V (Ω_i)	N(Ω_i)	σ^2 (Ω_i)
C(N1)	0,46	2,10	0,28
C(O)	0,27	2,10	0,33
C(N2)	0,44	2,09	0,29
C(N3)	0,44	2,10	0,29
C(N4)	0,46	2,11	0,29
V(N3,H1)	59,52	2,01	0,71
V(N3,H2)	48,98	1,98	0,74
V(N2,H3)	59,99	2,00	0,71
V(N2,H4)	54,01	2,00	0,72
V(N4,H5)	61,6	2,02	0,70
V(N4,H6)	57,95	2,02	0,70
V(N1)	59,71	2,41	0,88
V(N1,N3)	9,43	1,64	0,91
V(N1,N2)	9,33	1,63	0,90
V(N1,O)	4,38	0,94	0,64
V(O)	45,43	2,62	1,05
V(O)	45,77	2,68	1,07
V(O,N4)	4,27	0,91	0,63
V(N2)	68,2	2,17	0,90
V(N3)	74,83	2,19	0,90
V(N4)	60,24	2,27	0,92

Tabela S15: Molécula 8.

Bacia	V (Ω_i)	N(Ω_i)	σ^2 (Ω_i)
C(C1)	0,83	2,09	0,25
C(C2)	0,79	2,08	0,25
C(C3)	0,79	2,08	0,25
C(C4)	0,83	2,09	0,25
C(C5)	0,79	2,08	0,25
C(N)	0,44	2,09	0,29
C(O)	0,27	2,11	0,34
V(C1,H1)	89,36	2,17	0,59
V(C2,H2)	92,84	2,20	0,60
V(C3,H3)	82,54	2,21	0,61
V(C4,H4)	89,36	2,17	0,59
V(C5,H5)	82,55	2,21	0,61
V(C1,C3)	75,47	3,08	1,26
V(C1,C2)	57,36	2,64	1,15
V(C2,C4)	57,41	2,77	1,18
V(C3,N)	28,59	2,70	1,20
V(C4,C5)	75,47	3,08	1,26
V(C5,N)	26,92	2,67	1,19
V(N,O)	6,76	1,51	0,90
V(O)	76,75	3,05	1,14
V(O)	72,13	2,90	1,13

Tabela S16: Molécula 9.

Bacia	V (Ω_i)	N(Ω_i)	σ^2 (Ω_i)
C(C1)	0,80	2,08	0,25
C(C2)	0,78	2,07	0,25
C(C3)	0,82	2,09	0,25
C(C4)	0,80	2,08	0,25
C(C5)	0,82	2,09	0,25
C(N1)	0,44	2,09	0,29
C(N2)	0,49	2,14	0,31
C(O)	0,26	2,09	0,34
V(C1,H1)	86,85	2,17	0,60
V(C3,H2)	82,86	2,21	0,62
V(C4,H3)	86,85	2,17	0,60
V(C5,H4)	82,86	2,21	0,62
V(N2,H5)	58,79	1,88	0,68
V(N2,H6)	58,84	1,89	0,69
V(C1,C3)	77,19	3,09	1,28
V(C1,C2)	47,91	2,69	1,16
V(C2,C4)	51,50	2,86	1,20
V(N2)	38,40	1,10	0,69
V(N2)	38,40	1,10	0,69
V(C2,N2)	12,82	1,80	0,95
V(C3,N1)	26,44	2,60	1,17
V(C4,C5)	77,20	3,09	1,28
V(C5,N1)	28,99	2,84	1,24
V(N1,O)	7,32	1,46	0,89
V(O)	74,83	2,85	1,12
V(O)	79,38	3,22	1,18

Tabela S17: Molécula 10.

Bacia	V (Ω_i)	N(Ω_i)	σ^2 (Ω_i)
C(C1)	0,80	2,08	0,25
C(C2)	0,84	2,10	0,25
C(N1)	0,48	2,12	0,30
C(C3)	0,84	2,10	0,25
C(C4)	0,80	2,08	0,26
C(C5)	0,80	2,08	0,25
C(O1)	0,30	2,14	0,35
C(N2)	0,42	2,08	0,31
C(O2)	0,26	2,11	0,36
C(O3)	0,26	2,11	0,36
V(C2,H1)	82,2	2,22	0,61
V(C5,H2)	78,67	2,18	0,62
V(C3,H3)	82,2	2,22	0,61
V(C1,H4)	78,68	2,18	0,62
V(C1,C2)	73,73	3,00	1,25
V(C1,C4)	57,02	2,91	1,22
V(C2,N1)	27,32	2,66	1,19
V(N1,C3)	29,37	2,77	1,21
V(N1,O1)	7,50	1,39	0,85
V(C3,C5)	73,73	3,00	1,25
V(C4,N2)	19,97	2,35	1,1

V(C4,C5)	52,88	2,73	1,17
V(O1)	74,63	2,86	1,11
V(O1)	79,60	3,16	1,15
V(N2,O2)	10,49	2,42	1,25
V(N2,O3)	9,29	2,28	1,18
V(O2)	58,04	2,61	1,09
V(O2)	57,10	2,72	1,11
V(O3)	57,44	2,60	1,09
V(O3)	57,09	2,72	1,11

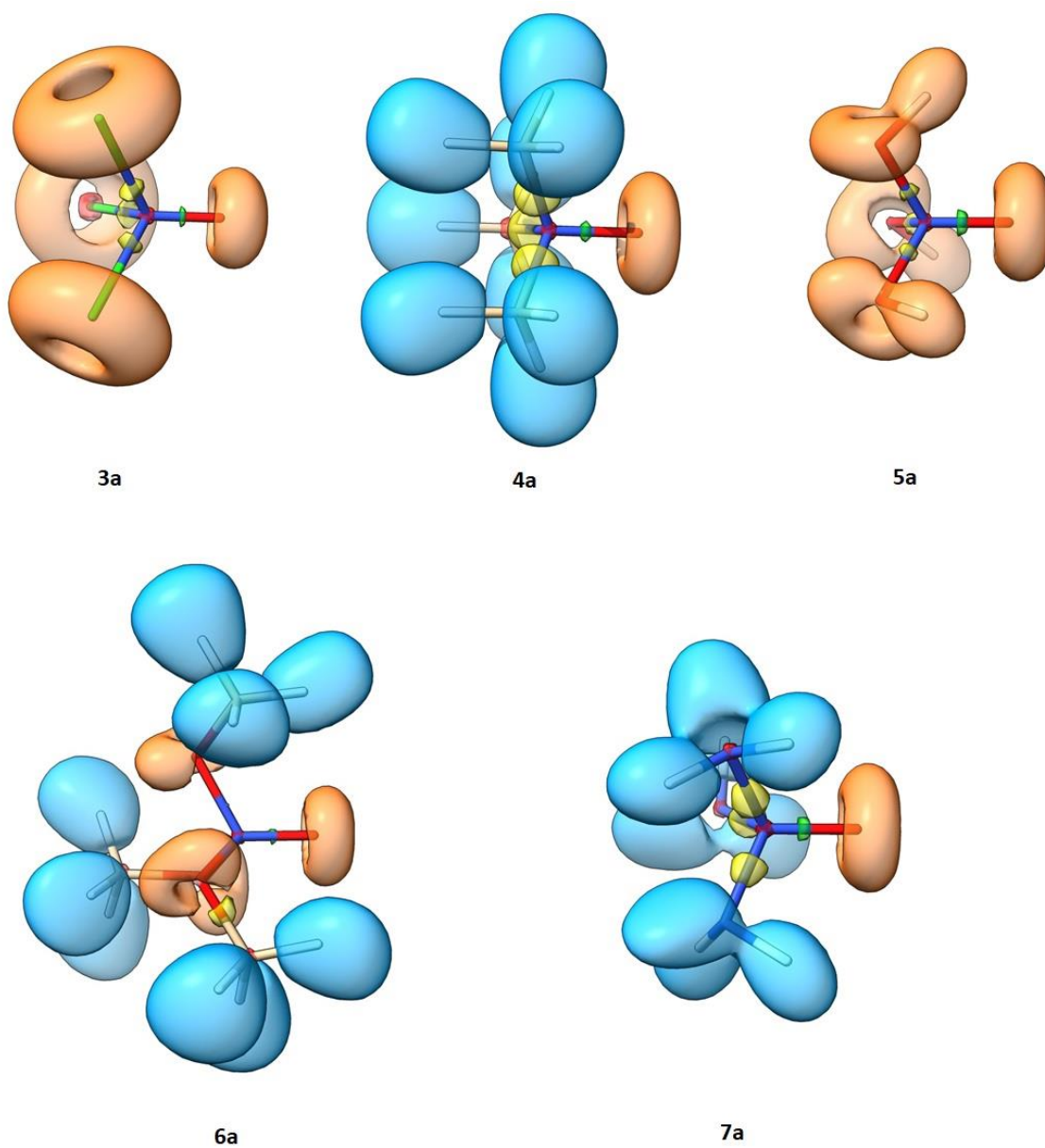


Figura S1: Isosuperfície da ELF ($f = 0,8$) das moléculas **3a** a **7a**,

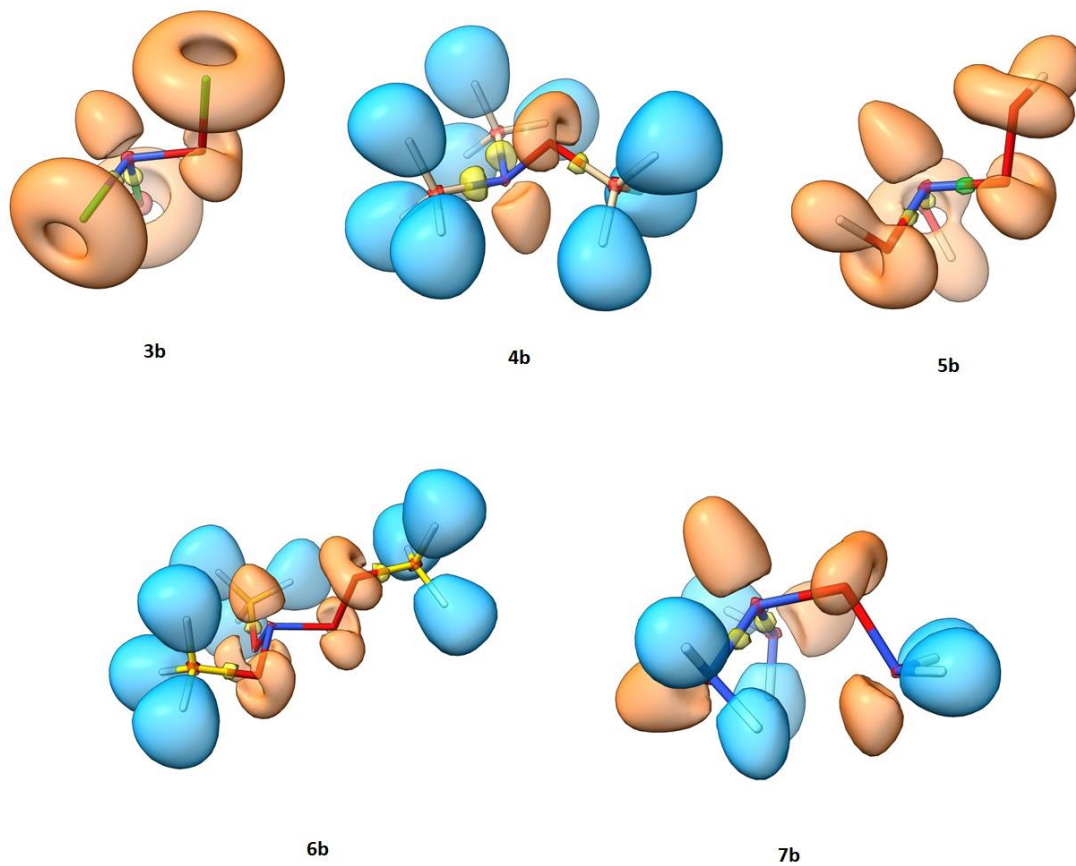


Figura S2: Isosuperfície da ELF ($f = 0,8$) das moléculas **3b** a **7b**,

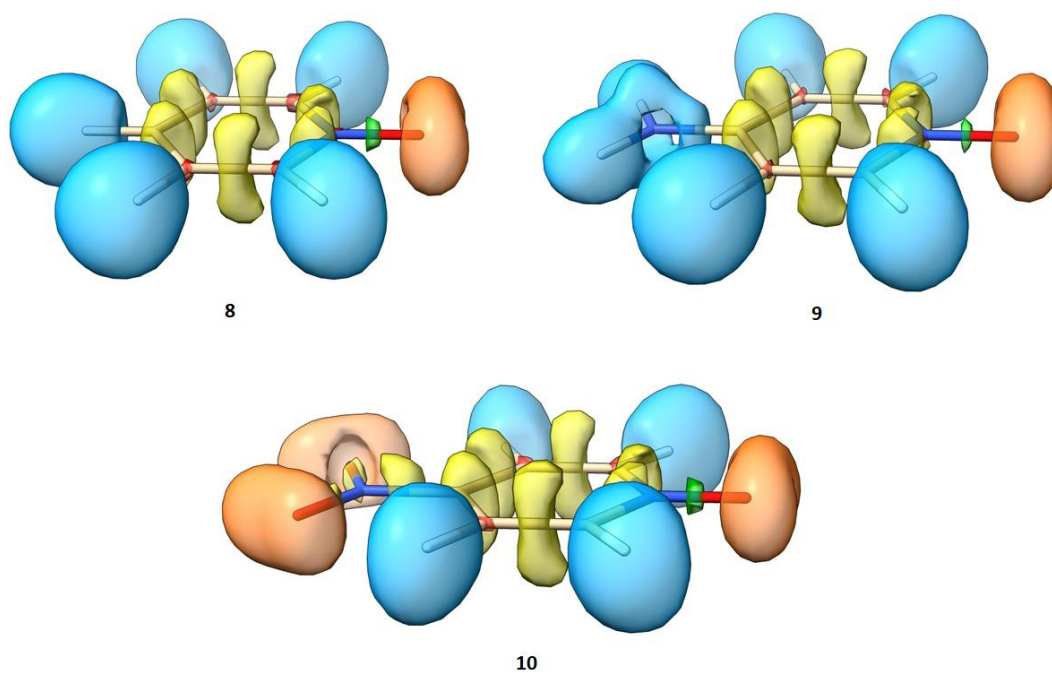


Figura S3: Isosuperfície da ELF ($f = 0,8$) das moléculas **8** a **10**,

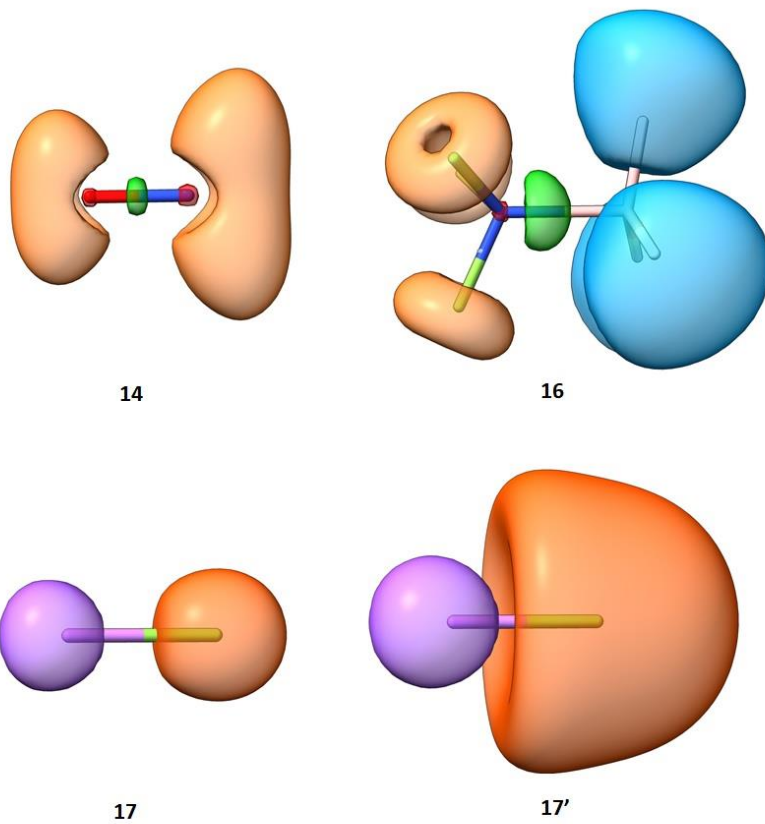


Figura S4: Isosuperfície da ELF ($f = 0,8$) das moléculas **14**, **16** e **17**, A estrutura **17'** é a mesma da **17** com $f = 0,2$.

A seguir estão as tabelas S18 a S25 que contêm a energia de segunda ordem, $\Delta E^{(2)}$, em kcal mol⁻¹, a diferença de energia entre os orbitais doadores e receptores, $\varepsilon(i) - \varepsilon(j)$, em hartree e os elementos da matriz de fock, F_{ij} , em hartree, obtidos no nível de teoria B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Tabela S18: Molécula 3a.

Interação	$\Delta E^{(2)}$	$\varepsilon(i)-\varepsilon(j)$	F(i,j)
$n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-Cl(3)}$	34,47	0,21	0,076
$n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-Cl(4)}$	67,45	0,21	0,106
$n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-Cl(5)}$	5,49	0,21	0,030
$n_{O(1)p\pi''} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-Cl(3)}$	37,14	0,21	0,079
$n_{O(1)p\pi''} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-Cl(4)}$	4,15	0,21	0,026
$n_{O(1)p\pi''} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-Cl(5)}$	66,14	0,21	0,105
$n_{O(1)s} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-Cl(3)}$	2,36	0,70	0,036
$n_{O(1)s} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-Cl(4)}$	2,36	0,70	0,036
$n_{O(1)s} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-Cl(5)}$	2,36	0,70	0,036

Tabela S19: Molécula 4a.

Interação	$\Delta E^{(2)}$	$\varepsilon(i)-\varepsilon(j)$	F(i,j)
$n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(3)}$	4,64	0,46	0,041
$n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(4)}$	8,77	0,46	0,057
$n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(5)}$	0,65	0,46	0,016
$n_{O(1)p\pi''} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(3)}$	4,74	0,46	0,042
$n_{O(1)p\pi''} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(4)}$	0,60	0,46	0,015
$n_{O(1)p\pi''} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(5)}$	8,72	0,46	0,057
$n_{O(1)s} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(3)}$	2,60	1,03	0,046
$n_{O(1)s} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(4)}$	2,60	1,03	0,046
$n_{O(1)s} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(5)}$	2,60	1,03	0,046

Tabela S20: Molécula 5a.

Interação	$\Delta E^{(2)}$	$\varepsilon(i)-\varepsilon(j)$	F(i,j)
$n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(3)}$	19,46	0,37	0,076
$n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(4)}$	4,03	0,37	0,034
$n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(5)}$	6,05	0,37	0,042
$n_{O(1)p\pi''} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(3)}$	15,98	0,36	0,068
$n_{O(1)p\pi''} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(4)}$	13,67	0,37	0,063
$n_{O(1)p\pi''} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(5)}$	---	---	---
$n_{O(1)s} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(3)}$	0,98	0,95	0,027
$n_{O(1)s} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(4)}$	1,13	0,95	0,029
$n_{O(1)s} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(5)}$	1,05	0,95	0,028

Tabela S21: Molécula 6a.

Interação	$\Delta E^{(2)}$	$\varepsilon(i)-\varepsilon(j)$	F(i,j)
$n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(3)}$	41,48	0,37	0,111
$n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(4)}$	7,17	0,28	0,04
$n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(5)}$	23,14	0,34	0,079
$n_{O(1)p\pi''} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(3)}$	1,07	0,37	0,018
$n_{O(1)p\pi''} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(4)}$	55,24	0,28	0,112
$n_{O(1)p\pi''} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(5)}$	27,77	0,34	0,087
$n_{O(1)s} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(3)}$	2,33	0,88	0,04
$n_{O(1)s} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(4)}$	1,46	0,79	0,03
$n_{O(1)s} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(5)}$	2,01	0,85	0,037

Tabela S22: Molécula 7a.

Interação	$\Delta E^{(2)}$	$\varepsilon(i)-\varepsilon(j)$	F(i,j)
$n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-N(3)}$	3,48	0,40	0,033
$n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-N(4)}$	9,05	0,39	0,053
$n_{O(1)p\pi'} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-N(5)}$	21,03	0,41	0,083
$n_{O(1)p\pi''} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-N(3)}$	21,01	0,4	0,082
$n_{O(1)p\pi''} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-N(4)}$	14,27	0,39	0,067
$n_{O(1)p\pi''} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-N(5)}$	---	---	---
$n_{O(1)s} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-N(3)}$	2,43	0,94	0,043
$n_{O(1)s} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-N(4)}$	2,36	0,94	0,042
$n_{O(1)s} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-N(5)}$	2,45	0,95	0,043

Tabela S23: Molécula 8.

Interação	$\Delta E^{(2)}$	$\varepsilon(i)-\varepsilon(j)$	F(i,j)
$n_{O(1)p\pi} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(3)}$	11,31	0,65	0,076
$n_{O(1)p\pi} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(7)}$	11,31	0,65	0,076
$n_{O(1)s} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(3)}$	4,44	1,16	0,064
$n_{O(1)s} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(7)}$	4,44	1,16	0,064

Tabela S24: Molécula 9.

Interação	$\Delta E^{(2)}$	$\varepsilon(i)-\varepsilon(j)$	F(i,j)
$n_{O(1)p\pi} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(3)}$	11,00	0,65	0,075
$n_{O(1)p\pi} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(7)}$	11,00	0,65	0,075
$n_{O(1)s} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(3)}$	4,51	1,17	0,065
$n_{O(1)s} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(7)}$	4,51	1,17	0,065

Tabela S25: Molécula 10.

Interação	$\Delta E^{(2)}$	$\varepsilon(i)-\varepsilon(j)$	F(i,j)
$n_{O(1)p\pi} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(3)}$	11,44	0,65	0,077
$n_{O(1)p\pi} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(7)}$	11,44	0,65	0,077
$n_{O(1)s} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(3)}$	4,34	1,16	0,063
$n_{O(1)s} \rightarrow \sigma^*_{N(2)-C(7)}$	4,34	1,16	0,063