

Algumas considerações sobre os índices de ligação de três centros.

Fernando C. Rangel ¹(PG)*, Kleber C. Mundim¹(PQ)

¹ Departamento de química, UnB, Brasília-DF, Brasil.

Palavras Chave: Índices de ligação, funções base.

-Introdução

O principal passo no que diz respeito a compreender a natureza da ligação química foi dado por Lewis. A simplicidade do modelo de Lewis, bem como sua utilidade, ainda representa um desafio para a química teórica, no que diz respeito a sua conciliação com as descrições quantitativas de alta exatidão providas pelos cálculos da química quântica moderna. A ordem de ligação entre dois centros foi formalizada por Wiberg [1] da seguinte maneira:

$$I_{AB} = \sum_a^A \sum_b^B P_a^b P_b^a, \text{ onde } P \text{ é a matriz densidade de}$$

primeira ordem e a e b são os orbitais atômicos referentes aos átomos A e B respectivamente. Estes índices são sempre positivos e levam a números próximos a 1, 2 e 3 para ligações simples, duplas e triplas respectivamente.

Existem, entretanto, alguns exemplos, como diborano, nos quais a descrição da ligação B-H-B como 2centros-2elétrons não é apropriada, sendo este um exemplo clássico de ligação de 3c-2e.

Em 1975 Giambiagi[2] estendeu esta fórmula para três centros o que seria: $I_{ABC} = \sum_a^A \sum_b^B \sum_c^C P_a^b P_b^c P_c^a$, sendo posteriormente, estes índices, generalizados para índices de grupo por Mundim[3].

O principal objetivo deste trabalho é sugerir uma análise mais confiável para a atribuição de uma ligação de três centros em um sistema molecular através do estudo de algumas estruturas que já são conhecidas como detentoras de ligações de três centros[4,5].

Resultados e Discussão

Na tabela 1 o acréscimo de funções base induz um aumento no I_{ABC} para o sistema [CIFCI]. Este aumento é seguido pelos I_{AB} e I_{AC} , mas de forma mais acentuada no índice I_{AC} , o que pode ser observado no decréscimo da razão I_{AB}/I_{AC} .

Os índices de três e dois centros podem ser relacionados da seguinte forma: $I_{AB} = \sum_c^C \frac{I_{ABC}}{P_c^c}$ assim, um índice I_{ABC} , por ter sinal negativo caso de uma ligação 3c-4e, contribuiria de forma a diminuir o valor do índice de dois centros como no sistema [CIFCI] tabela 1. Outro importante fator é que a inclusão de funções difusas, adequada para cálculos em espécies de carga negativa, e funções polarização demonstram o quanto os índices de ligação dependem do tipo de base para a descrição da ligação química entre muitos centros. No caso do

sistema [FHF] há um decréscimo nos índices de três centros e I_{AC} acompanhados por um aumento dos índices I_{AB} . Isso leva a um aumento na razão

I_{AB}/I_{AC} o que coloca em xeque a relevância da contribuição da ligação de três centros para a estabilidade deste sistema. Para as moléculas H_2O e BeH_2 o acréscimo de funções polarização causa um aumento no índice de três centros, neste caso com sinal positivo, o que seria uma contribuição do tipo 3c-2e. Mesmo com este aumento os índices continuam sendo muito baixos e a razão I_{AB}/I_{AC} muito baixa o que sugere uma contribuição insignificante da ligação do tipo 3c-2e.

Tabela 1. Sistema, bases utilizadas, índices de três e dois centros, razão entre índices de dois centros.

Sistema	Base	I_{ABC}	I_{AB}	I_{AC}	$\frac{I_{AB}}{I_{AC}}$
[CIFCI]	STO-6G	- 0,2336	0,4981	0,2199	2,265
	6-31+G*	- 0,2501	0,5764	0,3195	1,804
	6-311+G*	- 0,2681	0,5711	0,3456	1,652
[FHF]	STO-6G	- 0,2153	0,4921	0,1913	2,572
	6-31++G**	- 0,0232	0,5945	0,0753	7,895
	6311++G**	- 0,0189	0,7637	0,0560	13,64
H ₂ O	STO-6G	0,0002	0,9801	0,0007	1400
	6-31G**	0,0354	1,0382	0,0267	38,88
	6-311G**	0,0654	1,1601	0,0519	22,35
BeH ₂	STO-6G	0,0000	0,9981	0,0001	9981
	6-31G**	0,0107	1,0022	0,0118	84,93
	6-31G**	0,0174	1,0016	0,0196	51,10

* Cálculos realizados no nível MP2/aug-cc-6-311G.

Conclusões

Com base nos cálculos realizados em nosso laboratório concluímos que, para uma atribuição confiável a uma ligação como sendo de três centros, os índices de ligação de três centros devem analisados em conjunto com os índices de dois centros bem como a relação entre eles.

Agradecimentos

Os autores deste projeto agradecem a CAPES e CNPq pelo suporte financeiro dado ao projeto.

1 Wiberg, K. B., Tetradron., **1968**, 24, 1083.

2 Giambiagi M., Giambiagi M., Gempel DR, J. Chim. Phys. Phys.- Chim. Biol. **1975**, 72 (1):15

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

3 Mundim K. C.; Giambiagi M, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*,

1992,88(20):2995

4 Molina J. M.; Dobado J. A., *Ther Chem Acc*, **2001**,105,328

5 Ponec R.; Yuzhakv G.; Cooper D. L. , *Ther Chem Acc*,
2004,112,419