

INVESTIGAÇÃO DE PARES FRUSTRADOS DE LEWIS

Ana Clara Silva Queiroz

Leandro Ramos Marques

Rômulo Augusto Ando

Universidade de São Paulo

ana.queiroz04@usp.br

Objetivos

O presente projeto tem como objetivo principal caracterizar pares frustrados de Lewis (FLPs) formados por diferentes combinações ácido-base, investigando como os efeitos estéricos e eletrônicos influenciam sua formação e estabilidade, com ênfase na ligação B-N. Os objetivos específicos incluem: (i) síntese dos compostos $B(C_6F_5)_3$ -Piridina, $B(C_6F_5)_3$ -2,6-Lutidina, $B(C_6F_5)_3$ -2,4,6-Trimetilpiridina e $B(C_6F_5)_3$ -2,6-Di-tert-butil-4-metilpiridina; (ii) caracterização por espectroscopia Raman; e (iii) atribuição das bandas vibracionais experimentais com suporte de cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

Métodos e Procedimentos

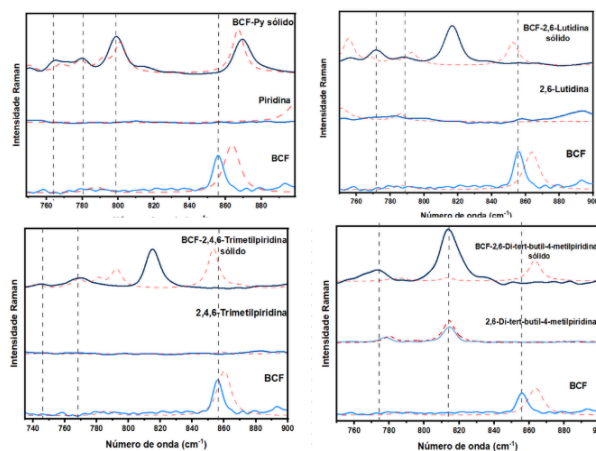
Os pares contendo $B(C_6F_5)_3$ foram obtidos em glovebox sob N_2 , a partir de soluções 0,2M ou 0,4M em diclorometano (DCM) das respectivas bases, posteriormente adicionadas ao BCF previamente pesado. Os compostos foram caracterizados por espectroscopias FT-Raman (Bruker MultiRAM, Nd/YAG, $\lambda_0 = 1064$ nm). Após a evaporação do solvente, os sólidos também foram analisados. As principais bandas foram monitoradas e atribuídas com o auxílio dos cálculos DFT feitos no nível de

teoria B3LYP/6-311G(d,p), considerando a solvatação nos cálculos das espécies em diclorometano por meio do implicit solvent model based on density (SMD). Em nenhum dos cálculos foram encontradas frequências imaginárias.

Resultados

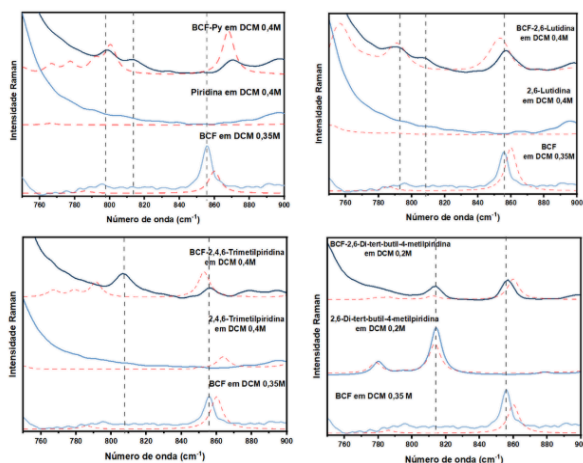
Os espectros experimentais e calculados para os sólidos dos pares de Lewis e suas respectivas bases e ácidos estão apresentados na **Figura 1**:

Figura 1: Comparação dos espectros Raman experimentais dos pares de Lewis sólidos e suas respectivas bases e ácidos de Lewis originais. Os espectros calculados estão representados em vermelho.



A análise estrutural indica a formação de adutos clássicos nos sistemas BCF-Py, BCF-2,6-Lutidina e BCF-2,4,6-Trimetilpiridina, mas não no caso do par BCF-2,6-Di-*tert*-butil-4-metilpiridina. O sistema BCF-2,6-Lutidina, de particular interesse, é descrito na literatura^[1] como exibindo tanto comportamento clássico quanto de FLP à temperatura ambiente. A banda em 856 cm⁻¹, atribuída ao modo de estiramento $\nu(\text{B-C})$ do BCF, foi monitorada como evidência da formação de adutos ou FLPs.^[2] A partir da atribuição das bandas do espectro foi determinado que não houve um deslocamento da banda do BCF mas sim um surgimento de um modo vibracional novo de deformação angular CB(C)C, devido à mudança nas coordenadas normais do BCF quando ele se coordena à Piridina, 2,6-Lutidina, 2,4,6-Trimetilpiridina. Os espectros experimentais e calculados para os pares de Lewis e suas respectivas bases e ácidos em solução estão apresentados na **Figura 2**.

Figura 2: Comparação dos espectros Raman experimentais dos pares de Lewis e suas respectivas bases e ácidos de Lewis originais em diclorometano. Os espectros calculados estão representados em vermelho.



A partir dos espectros em solução, quando observamos tanto a banda do BCF livre quanto a do aduto, é possível inferir a existência de um equilíbrio entre essas espécies no sistema. O equilíbrio entre os adutos e as espécies livres depende da força da interação B-N, influenciando a tendência para a formação ou dissociação das espécies e ele pode ser avaliado a partir do surgimento de novas bandas ou deslocamento de bandas características dos reagentes.

Conclusões

A combinação entre a espectroscopia Raman, aliada aos cálculos DFT, possibilitou uma compreensão aprofundada das interações ácido-base e dos modos vibracionais dos pares de Lewis estudados. Entretanto, estudos complementares em outras condições reacionais são necessários. Os autores declaram não haver conflito de interesses.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP.

Referências

- [1] Geier, S. J., & Stephan, D. W. *Journal of the American Chemical Society*. (2009), 131(10), 3476-3477.
- [2] Marques LR, Ando RA. *Chemphyschem*. (2023);24(6):e202200715.doi:10.1002/cphc.202200715