

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTUDO TEÓRICO SOBRE OS MOMENTOS DIPOLARES DE METILAMINAS,
-FOSFINAS, SEUS ADUTOS COM BORANO E SOBRE A FORMAÇÃO
DOS ADUTOS ENTRE FOSFINAS E BORANO

FRANCISCO B.T. PESSINE

Dissertação de Mestrado

Orientador:

Prof. Dr. Paul M. Kuznesof

Campinas

1974

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

À minha mãe

À Maria Cristina

AGRADECIMENTOS

O autor deseja expressar sua gratidão ao seu orientador de pesquisa Prof. Dr. Paul M. Kuznesof pela sugestão do tema e orientação;

à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo auxílio recebido para a utilização do computador do Instituto de Física da Universidade de São Paulo;

ao Prof. Dr. Giuseppe Cilento, Diretor e Prof. Dr. Jayr de Paiva Campello, Diretor Associado do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas pelo apoio recebido durante a realização deste trabalho;

aos funcionários do Centro de Computação da UNICAMP que sempre nos atenderam com a maior boa vontade;

a todos os meus amigos do Instituto de Química que, de algum modo, contribuíram para que esta tese fosse concluída.

Agradecimentos também são devidos ao Prof. Dr. Roy E. Bruns pelas valiosas discussões quanto à orientação no uso do programa CNINDO e inestimável auxílio quanto ao acerto e execução do mesmo junto ao Instituto de Física da USP e Rio Data-Centro da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

ÍNDICE

	<u>Pg.</u>
LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
RESUMO	vi
SUMMARY	viii
PARTE I. Estudos CNDO sobre os Momentos Dipolares das Molé- culas $\text{Me}_x\text{H}_{3-x}\text{N}$, $\text{Me}_x\text{H}_{3-x}\text{P}$, $\text{Me}_x\text{H}_{3-x}\text{NBH}_3$ e $\text{Me}_x\text{H}_{3-x}\text{PBH}_3$ ($\text{Me}=\text{CH}_3$, $x=0\rightarrow 3$).	
	1
A. Introdução	1
1. Momentos Dipolares	1
2. A Ligação Coordenativa	10
3. Objetivo	15
4. O Modelo de Polarização	17
5. O Papel dos Orbitais d do Fósforo	20
B. Método de Cálculo	22
C. Detalhes Computacionais	24
D. Resultados e Discussão	26
1. Momentos Dipolares e Distribuições de Cargas Atômicas Líquidas de Equilíbrio	26
a. Metilaminas	26
b. N-metilaminoboranos	39
c. Metilfosfinas	54
d. P-metilfosfinoboranos	72
2. As Ligações Coordenativas N-B e P-B	92
E. Conclusões	105

	<u>Pg.</u>
PARTE II. Estudo CNDO sobre a Formação dos Adutos entre H_3P , F_3P , Me_3P e H_3B .	108
A. Introdução	108
1. Considerações Gerais	108
2. Objetivo	116
B. Método de Cálculo	117
C. Detalhes Computacionais	118
D. Resultados e Discussão	119
E. Conclusões	143
APÊNDICE A. Derivação da Fórmula Geral para os Momentos Dipolares	144
APÊNDICE B. O Formalismo Matemático do Método de Cálculo	154
1. Equações SCF-MO	154
2. A Aproximação ZDO	158
3. O Formalismo Semi-Empírico CNDO-2	160
a. Extensão do Método CNDO-2 para Elementos da Segunda Fila da Tabela Periódica	166
4. O Formalismo Semi-Empírico CNDO-2D	167
5. A Análise de População nos Formalismos CNDO-2 e CNDO-2D	169
a. Equações CNDO-2 para Análise de População	169
b. Equações CNDO-2D para Análise de População	170
APÊNDICE C. Parâmetros Estruturais para o Cálculo das Coordenadas Cartesianas Atômicas das Moléculas Estudadas	172

	<u>Pg.</u>
APÊNDICE D. Compilação das Coordenadas Cartesianas Atômicas das Moléculas Estudadas	175
APÊNDICE E. A Deortogonalização dos Autovetores CNDO-2	203
APÊNDICE F. Índices de Ligação	210
BIBLIOGRAFIA	215

LISTA DE FIGURAS

<u>Figura</u>		<u>Pg.</u>
I-1	As Tendências dos Momentos Dipolares Experimentais e Calculados para Metilaminas como Função do Número de Grupos Metila	30
I-2	Análise de População Eletrônica para Metilaminas	34
I-3	As Tendências dos Momentos Dipolares Experimentais e Calculados para N-metilaminoboranos como Função do Número de Grupos Metila	42
I-4	Análise de População Eletrônica para N-metilaminoboranos	44
I-5	As Tendências dos Momentos Dipolares Experimentais e Calculados (base <u>sp</u>) para Metilfosfinas como Função do Número de Grupos Metila	57
I-6	As Tendências dos Momentos Dipolares Experimentais e Calculados (base <u>spd</u>) para Metilfosfinas como Função do Número de Grupos Metila	59
I-7	Análise de População Eletrônica (base <u>sp</u>) para Metilfosfinas	64
I-8	Análise de População Eletrônica (base <u>spd</u>) para Metilfosfinas	66
I-9	As Tendências dos Momentos Dipolares Experimentais e Calculados (base <u>sp</u>) para P-metilfosfinoboranos como Função do Número de Grupos Metila	75

<u>Figura</u>		<u>Pg.</u>
I-10	As Tendências dos Momentos Dipolares Experimentais e Calculados (base <u>spd</u>) para P-metilfosfinoboranos como Função do Número de Grupos Metila	77
I-11	Análise de População Eletrônica (base <u>sp</u>) para P-metilfosfinoboranos	79
I-12	Análise de População Eletrônica (base <u>spd</u>) para P-metilfosfinoboranos	81
II-1	A Energia Total das Fosfinas como Função da Deformação Angular: (A) Fosfina	126
	(B) Trifluorofosfina	127
	(C) Trimetilfosfina	128
II-2	A Energia Total dos Fosfinoboranos como Função da Deformação Angular: (A) Fosfinoborano	130
	(B) Trifluorofosfinoborano	131
	(C) Trimetilfosfinoborano	132
II-3	A Energia "HOMO" das Fosfinas como Função da Deformação Angular: (A) Fosfina	135
	(B) Trifluorofosfina	135
	(C) Trimetilfosfina	135
II-4	As Cargas Atômicas Líquidas nos Adutos Fosfinoborano, Trifluoro- e Trimetilfosfinoborano	142

LISTA DE TABELAS

<u>Tabela</u>		<u>Pg.</u>
I-1	Os Momentos Dipolares Experimentais de Metilaminas, Metilfosfinas e de seus Adutos com Borano	2
I-2	Os Valores Experimentais e Calculados dos Momentos Dipolares para Metilaminas	27
I-3	Estimativa dos Momentos do Par Isolado para Metilaminas	31
I-4	Efeitos Qualitativos, através da Análise de População nas Metilaminas, Metilfosfinas e em seus Adutos com Borano, devido à Substituição dos Hidrogênios (N,P) por Metilas	36
I-5	Os Valores Experimentais e Calculados dos Momentos Dipolares para N-metilaminoboranos	40
I-6	Quantidade de Elétrons Transferida de Metilaminas para o Borano na Formação dos Adutos N-metilaminoboranos	46
I-7	Efeitos Qualitativos, através da Análise de População nas Metilaminas e nas Metilfosfinas, devido à Coordenação do Borano	50
I-8	Efeitos Qualitativos, através da Análise de População nos N-metilaminoboranos, devido à Substituição dos Hidrogênios (N) por Metilas	53
I-9	Os Valores Experimentais e Calculados dos Momentos Dipolares para Metilfosfinas	55

<u>Tabela</u>		<u>Pg.</u>
I-10	Estimativa dos Momentos do Par Isolado para Metilfosfinas	61
I-11	População Eletrônica nos Orbitais <u>3d</u> do Fósforo em Metilfosfinas	70
I-12	Os Valores Experimentais e Calculados dos Momentos Dipolares para P-metilfosfinoboranos	73
I-13	Quantidade de Elétrons Transferida de Metilfosfinas para o Borano na Formação dos Adutos P-metilfosfinoboranos	84
I-14	População Eletrônica nos Orbitais <u>3d</u> do Fósforo nos Adutos P-metilfosfinoboranos	86
I-15	Efeitos Qualitativos, através da Análise de População nos P-metilfosfinoboranos, devido à Substituição dos Hidrogênios (P) por Metilas	90
I-16	Índices Totais de Ligação para Metilaminas, Metilfosfinas e seus Adutos com Borano	93
I-17	Índices Parciais de Ligação para os Adutos de Metilaminas e Metilfosfinas com Borano	95
I-18	População Reduzida de Entrosamento (CNDO-2D) da Ligação E-B nos Adutos de Metilaminas e Metilfosfinas com Borano	103
II-1	Os Parâmetros Estruturais dos Doadores X_3P Livres e nas Geometrias dos Adutos	113
II-2	As Energias Total e "HOMO" de Fosfina, Trifluorofosfina, Trimetilfosfina e de seus Adutos com Borano	120

<u>Tabela</u>		<u>Pg.</u>
II-3	Os Ângulos $\text{X}\hat{\text{P}}\text{X}$ Experimentais e Calculados dos Doadores X_3P e de seus Adutos	133
II-4	As Energias de Reorganização Geométrica de Fosfina, Trifluoro- e Trimetilfosfina	137

RESUMO

Esta tese consiste de duas partes. A primeira se refere a uma análise teórica semi-empírica das tendências não usuais dos momentos dipolares como função da substituição metila para quatro séries de moléculas relacionadas: $(\text{CH}_3)_x\text{H}_{3-x}\text{E}$ e $(\text{CH}_3)_x\text{H}_{3-x}\text{E}:\text{BH}_3$, onde E é nitrogênio ou fósforo e $x=0\rightarrow 3$. Os momentos dipolares são avaliados usando os métodos CNDO-2 e CNDO-2D (este último envolvendo uma deortogonalização dos orbitais moleculares canônicos). Também é dada atenção à natureza das ligações coordenadas N-B e P-B.

A melhor concordância com os momentos experimentais é fornecida por CNDO-2D e, para os compostos contendo fósforo, com uma base de orbitais atômicos que inclui os orbitais 3d daquele elemento.

A ligação coordenada é examinada em termos dos Índices de Ligação de Wiberg. Estes Índices sugerem que a ligação P-B - tem maior caráter covalente que a ligação N-B. A natureza destas ligações envolve principalmente as interações $p_\sigma(\text{N})-p_\sigma(\text{B})$ e $p_\sigma(\text{P})-p_\sigma(\text{B})$. Um resultado importante é que CNDO-2D prediz para as fosfinas, uma transferência de elétrons principalmente do fósforo ao boro na formação do aduto com borano, enquanto para as aminas é predita primariamente uma considerável transferência eletrônica entre os hidrogênios sobre N e sobre B.

A segunda parte da tese é um estudo CNDO da energia en

volvida na reorganização geométrica de H_3P , F_3P e $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ desde suas geometrias no estado livre até a configuração assumida nos adutos com borano. Somente são consideradas deformações angulares, sendo obtida uma boa concordância entre os valores dos ângulos de ligação experimentais e os calculados para as geometrias de equilíbrio (molécula livre e no aduto).

As energias de reorganização calculadas para as três fosfinas são todas menores que 2kJ/mol , sugerindo que a contribuição principal à entalpia de formação dos adutos na fase gasosa provém da energia de formação da ligação dativa P-B. Estes resultados são também consistentes com a ordem relativa da estabilidade: $(\text{CH}_3)_3\text{PBH}_3 > \text{F}_3\text{PBH}_3 > \text{H}_3\text{PBH}_3$ e suporta a conclusão - incomum de que a ligação coordenada no $(\text{CH}_3)_3\text{PBH}_3$ sendo maior - que no F_3PBH_3 deve, de fato, ser mais forte. A baixa estabilidade do F_3PBH_3 pode ser atribuída, em parte, à repulsão eletrostática entre os hidrogênios e os flúors carregados negativamente.

As basicidades das fosfinas são relacionadas às energias do orbital molecular ocupado mais alto dessas moléculas. - Essas energias orbitais CNDO são paralelas aos potenciais de ionização moleculares experimentais.

SUMMARY

This thesis consists of two parts. The first attempts a semi-empirical theoretical analysis of the unusual trends in dipole moments as a function of increasing methyl substitution for four series of related molecules: $(\text{CH}_3)_x\text{H}_{3-x}\text{E}$ and $(\text{CH}_3)_x\text{H}_{3-x}\text{E}:\text{BH}_3$, where E is nitrogen or phosphorus and $x = 0-3$. The dipole moments are evaluated using both CNDO-2 and CNDO-2D methods (the latter involving a deorthogonalization of the canonical molecular orbitals). Attention is also given to the nature of the N-B and P-B coordinate bonds.

Best agreement with the experimental moments is provided by CNDO-2D and, for the compounds containing phosphorus, with an atomic orbital basis set which includes the phosphorus-3d orbitals.

The coordinate bond is examined in terms of Wiberg Bond Indices. These Indices suggest that the P-B bond has a greater covalent character than the N-B bond. The nature of these bonds involves mainly $p_\sigma(\text{N})-p_\sigma(\text{B})$ and $p_\sigma(\text{P})-p_\sigma(\text{B})$ interactions. An important result is that CNDO-2D predicts, for the phosphines, electron transfer principally from phosphorus to boron upon adduct formation whereas, for the amines, considerable electron transfer is predicted primarily between the hydrogens on nitrogen and on boron.

The second part of the thesis is a CNDO study of the energetics involved in the geometric reorganization of H_3P , F_3P and $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ from their free state geometry to the configuration

they assume in their borane adducts. Only angular deformations are considered and good agreement between the experimentally observed and the calculated equilibrium bond angles (free molecule and in the adduct) is obtained.

The reorganization energies for the three phosphines are calculated to be all less than 2kJ/mol suggesting that the prime contribution to the gas phase heat of formation of the adducts arises from the energy of P-B dative bond formation. These results are also consistent with the relative order of stability: $(\text{CH}_3)_3\text{PBH}_3 > \text{F}_3\text{PBH}_3 > \text{H}_3\text{PBH}_3$ and support the unusual conclusion that the coordinate bond in $(\text{CH}_3)_3\text{PBH}_3$ being longer than in F_3PBH_3 must, in fact, be stronger. The lower stability of F_3PBH_3 can be attributed, in part, to electrostatic repulsion between the negatively charged fluorines and hydrogens.

The phosphine basicities are related to the energies of the highest occupied molecular orbitals of these molecules. These CNDO orbital energies parallel the experimental molecular ionization potentials.

PARTE I. Estudos CNDO sobre os Momentos Dipolares das Moléculas

$\text{Me}_x\text{H}_{3-x}\text{N}$, $\text{Me}_x\text{H}_{3-x}\text{P}$, $\text{Me}_x\text{H}_{3-x}\text{NBH}_3$ e $\text{Me}_x\text{H}_{3-x}\text{PBH}_3$ ($\text{Me}=\text{CH}_3$, $x=0\rightarrow 3$).

A. Introdução

1. Momentos Dipolares

Os momentos dipolares de metilaminas ($\text{Me}_x\text{H}_{3-x}\text{N}$) foram determinados experimentalmente há alguns anos¹⁻⁵, tendo sido observado uma diminuição gradativa nos valores desta propriedade à medida em que aumenta o número de grupos metila na molécula, conforme nos indica a coluna A da Tabela I-1. Weaver e Parry⁶, utilizando, para estas aminas, dados estruturais e os valores experimentais dos momentos provenientes da espectroscopia de microondas, tentaram analisar a tendência destes últimos em termos das contribuições dos momentos de ligação $\mu(\text{N-C})$ e $\mu(\text{N-H})$ e do momento do par isolado sobre o átomo de nitrogênio. Uma contribuição significativa devido ao par isolado foi preciso, segundo Weaver e Parry, para evitar atribuições de valores extremamente elevados aos momentos das ligações. As magnitudes destas contribuições foram determinadas à luz de um modelo de Polarização⁶ que será resumido na secção A-4.

Tentativas em reproduzir a tendência observada dos momentos através de métodos teóricos ab-initio e semi-empíricos são reportadas por vários pesquisadores⁷⁻¹¹. Em particular, Shillady e outros^{10,11} conseguiram resultados CNDO-2 e CNDO-2D que estão (mormente os valores obtidos com a deortogonalização dos autoveto-

Tabela I-1 Os Momentos Dipolares Experimentais (Debyes) de Metilaminas, Metilfosfinas e de seus Adutos com Borano

A		B		C		D		
$\text{Me}_x\text{H}_{3-x}\text{N}$	Ref.	$\text{Me}_x\text{H}_{3-x}\text{NBH}_3$	Ref.	$\text{Me}_x\text{H}_{3-x}\text{P}$	Ref.	$\text{Me}_x\text{H}_{3-x}\text{PBH}_3$	Ref.	
x=0	1,468	1	5,05	12	0,579	17,18	4,00	33
x=1	1,326	2,3	5,15	12	1,10	19	4,66	31,32
x=2	1,01	4	4,99	12	1,23	20	4,78	31
x=3	0,612	5	4,69	12	1,192	21	4,99	31,32

res CNDO-2) em concordância razoável com os experimentos.

Os momentos dipolares dos N-metilaminoboranos ($\text{Me}_x\text{H}_{3-x}\text{NBH}_3$) foram determinados experimentalmente em solução de benzeno, dioxano e éter etílico por Weaver e Parry¹². Esta série de moléculas apresenta inesperadamente o máximo valor daquela propriedade para o metilaminoborano (MeH_2NBH_3), conforme nos mostra a coluna B da Tabela I-1. Tal característica, juntamente com a tendência dos momentos experimentais foi interpretada de um modo elegante segundo o Modelo de Polarização⁶.

Estudos teóricos a respeito dos momentos dipolares (e outras propriedades das moléculas da série considerada) foram realizados por vários pesquisadores, principalmente em relação ao amoniaborano (H_3NBH_3) utilizando cálculos SCF-MO ab-initio e semi-empíricos. Os diversos métodos^{10,13-16} predizem valores dos momentos na faixa de 5,7 Debyes a 7,3 Debyes, em boa concordância com o alto valor experimental.

Os momentos dipolares de metilfosfinas ($\text{Me}_x\text{H}_{3-x}\text{P}$) foram determinados experimentalmente na fase gasosa¹⁷⁻²¹. A tendência nos valores desta propriedade, mostrada na coluna C da Tabela I-1 também foi interpretada por Weaver e Parry⁶ de acordo com o seu Modelo de Polarização, isto é, os momentos predominantes nas moléculas desta série são aqueles das ligações P-C e P-H. O Modelo postula que o baixo valor dos momentos se deve a não contribuição do par eletrônico isolado sobre o átomo de fósforo ao momento total, em contraste à grande contribuição na série das metilaminas.

Quanto aos estudos teóricos, existem alguns cálculos ab-

initio sobre $\text{H}_3\text{P}^{22-25}$, um sobre Me_3P^{23} e apenas um cálculo semi-em-pírico (CNDO-2 com autofunções pertencentes às bases sp e spd) para H_3P^{26} . Santry e Segal²⁶ observaram que a introdução dos orbitais 3d do fósforo no formalismo CNDO melhora de modo surpreendente os valores teóricos do momento dipolar, aparecendo um termo correspondente ao momento de polarização pd (μ_{pd}), não desprezível, em sentido oposto aos momentos de polarização sp (μ_{sp}) e aos momentos devido às cargas líquidas de equilíbrio (μ_{Q}), o que traz os valores CNDO para mais perto dos dados experimentais. O momento dipolar calculado é, então, uma propriedade sensível ao conjunto de base utilizado.

Lehn e Munsch²⁴ em cálculo ab-initio sobre H_3P em geometria otimizada e utilizando orbitais gaussianos (autofunções sp e spd) predisseram a polaridade da ligação P-H como sendo $\overset{+}{\text{P}}-\overset{-}{\text{H}}$ com uma carga formal de 0,07e sobre P e população dos orbitais d 0,19e. Este sentido da polaridade contraria aquele verificado por Boyd e Lipscomb²⁷ ($\overset{-}{\text{P}}-\overset{+}{\text{H}}$ com um momento dipolar de 0,578 Debyes, calculado com a base spd) e Moccia²⁸ ($\overset{-}{\text{P}}-\overset{+}{\text{H}}$ com momento dipolar de 1,17 Debyes calculado com a base spd e 2,34 Debyes calculado com a base sp). Lehn e Munsch²⁴ concluíram, ainda, que o par eletrônico isolado sobre o fósforo é altamente direcional (apresentando, portanto, elevado caráter p) e que o orbital molecular ocupado de maior energia ("HOMO") está, em sua quase totalidade (88%), concentrado sobre aquele átomo. Este orbital representa o que contém o par isolado com 72% de caráter p ($3p_z$) e 15% de caráter s (3s). Este caráter direcional tão elevado não é predito pela teoria da hibridi-

zação²⁹, pois, em vista do ângulo HPH ser aproximadamente 93,5° (quase o ângulo entre os orbitais p puros) o par eletrônico deveria possuir um caráter próximo de s puro. Em base à teoria da hibridização²⁹, seria, então, justificado o modelo de Weaver e Parry na explicação da tendência dos momentos das moléculas desta série. Tendo em vista, porém, que a maioria dos trabalhos teóricos confere ao par eletrônico isolado sobre o fósforo um caráter direcional tal qual o da amônia, não podemos ignorar a contribuição possível do mesmo ao momento molecular das fosfinas e das metilfosfinas. Hillier e Saunders²³ também estudaram a molécula H₃P mediante cálculo ab-initio indicando, entretanto, uma polaridade P⁻-H⁺ com uma carga formal de -0,32e sobre o fósforo, e momento dipolar perto de 0,34 Debyes, em boa concordância com o experimento (0,579 Debyes)^{17,18}. Este pequeno valor do momento é atribuído a efeitos de polarização dos orbitais d do fósforo, os quais dão origem a um momento que cancela parcialmente o momento devido às cargas líquidas de equilíbrio. A não introdução dos orbitais 3d provoca uma elevação do momento dipolar, o qual passa a ter um valor de 1,60 Debyes. O mesmo cálculo²³ efetuado para Me₃P forneceu um valor de 1,08 Debyes para o momento de dipolo molecular (valor experimental: 1,192 Debyes)²¹ e uma polaridade P⁺-(CH₃)⁻ com uma carga formal de -0,61e sobre o grupo metila. Tal momento, na mesma direção daquele da fosfina apesar de haver uma elevação da carga formal sobre o fósforo (estimada em 0,35e), é fortemente influenciado pela polaridade dos metilas²³, sendo, porém, muito menos dependente da inclusão dos orbitais d nos cál-

culos, que o momento dipolar da fosfina. Esta molécula foi estudada teoricamente por Demuynck e Veillard²² com método ab-initio, tendo sido encontrado um valor de 1,11 Debyes para o seu momento total (calculado considerando-se os ângulos HPH tetraédricos) e uma polaridade P^+-H^- com uma carga líquida de 0,13e sobre o átomo de fósforo, contrária, portanto, àquela prevista por Hillier e Saunders²³. Então, todos os trabalhos teóricos sobre os momentos dipolares de H_3P e Me_3P indicam que o par eletrônico não partilhado pertencente ao fósforo é suscetível de polarização tendo, por conseguinte, grande efeito nos valores do momento total. Isto não está de acordo com o Modelo de Polarização proposto por Weaver e Parry⁶.

Além destes, outros pesquisadores procuraram interpretar as tendências dos momentos dipolares experimentais através de outros modelos, os quais, todavia, não alcançaram tanto sucesso quanto o Modelo de Polarização. Hudson³⁰ propôs, para aquele fim, uma explicação baseada nas mudanças de hibridização dos orbitais sobre o fósforo, ocasionadas pela troca de hidrogênios por metilas. A geometria da fosfina mostra um ângulo HPH de aproximadamente $93,5^\circ$ sugerindo (ao contrário dos cálculos teóricos) grande caráter s ao par isolado sobre o fósforo. À medida em que vai ocorrendo a substituição dos hidrogênios por metilas, a geometria original começa a se modificar devido, em parte, à própria interação estérica entre os grupos CH_3 , o que força uma abertura dos ângulos na molécula. Isto em linguagem de hibridização se reflete como um aumento do caráter híbrido sp³ do par de elétrons isolado, o qual passa,

deste modo, a ter um caráter direcional mais pronunciado, implicando numa elevação do momento de polarização.

Os momentos dipolares experimentais de alguns P-metilfosfinoboranos ($\text{Me}_x\text{H}_{3-x}\text{PBH}_3$) foram determinados primeiramente em solução de benzeno (ã exceção do momento do fosfinoborano, H_3PBH_3) por Morse e Parry³¹ e a tendência mostrada na coluna D da Tabela I-1 poderia ser interpretada de acordo com o modelo de polarização se houvesse alguma contribuição do momento do par eletrônico isolado sobre o fósforo ao momento total das fosfinas. Morse e Parry³¹ forneceram uma explicação para a tendência observada e um resumo da mesma é apresentado na secção A-4.

O momento predominante nas moléculas desta série, sem dúvida, é o da ligação coordenativa P-B. Uma estimativa do valor desta quantidade foi feita por Bryan e Kuczkowski³², os quais, admitindo o valor do momento da ligação P-C dos trabalhos de Weaver e Parry⁶, avaliaram o momento $\mu(\text{P-B})$ entre 3,4 e 4,0 Debyes para a molécula trimetilfosfinoborano. O valor desta quantidade para as demais moléculas da série, provavelmente se situará no mesmo intervalo.

Recentemente foram feitas novas determinações dos momentos dipolares de H_3PBH_3 ³³, MeH_2PBH_3 ³² e Me_3PBH_3 ³² (com espectros -copia de microondas) e de Me_3PBH_3 ^{34,35} (em solução e na fase gasosa). Os novos valores estão em boa concordância com as medidas em solução.

Relativamente aos N-metilaminoboranos cujo estudo foca-lizava em maior proporção os momentos de dipolo, os adutos P-me-

tilfosfinoboranos tem sido pouco estudados teoricamente com enfoque àquela propriedade. Mesmo assim, os trabalhos teóricos realizados sobre estes complexos deram ênfase especial à natureza da ligação coordenativa P-B, haja visto a possível contribuição dos orbitais 3d do fósforo à mesma. Os complexos metil, difluoro e trifluorofosfinoboranos foram analisados mediante o formalismo CNDO-2 por Crasnier, Labarre e Leibovici³⁶ (MeH_2PBH_3) e Labarre e Leibovici³⁷ (F_2HPBH_3 e F_3PBH_3) com respeito à barreira de rotação interna e com o propósito de testar a aplicação daquela teoria à predição e reprodução dos dados experimentais sobre os momentos de dipolo.

A influência dos grupos metila nos momentos dipolares e em outras propriedades eletrônicas de aminas já foram discutidas em termos de vários modelos. Destes, o mais tradicional é aquele baseado no modelo indutivo, mediante o qual, comparado ao hidrogênio, o grupo metila é um "empurrador" de elétrons em um sistema molecular. Em geral tal efeito é de curto alcance e seria definido como resultante de sucessivas polarizações das ligações sigma na cadeia de átomos que constituem a molécula. Assim tratado, este conceito consegue explicar algumas propriedades de um número muito grande de compostos orgânicos, tal como a basicidade das aminas na fase gasosa que segue a ordem:^{38,39} $\text{Me}_3\text{N} > \text{Me}_2\text{HN} > \text{MeH}_2\text{N} > \text{H}_3\text{N}$. Esta sequência é consistente com um efeito +I dos grupos metila e com o modelo de Weaver e Parry, pois, na ausência de qualquer solvente, se aumentarmos o número de grupos CH_3 na molécula (isto é, se trocarmos hidrogênios por metilas) aumentará a polari-

zabilidade da nuvem eletrônica sobre o nitrogênio. Ela será, deste modo, mais disponível a uma interação com um agente polarizante carregado positivamente, tal qual um próton (H^+). Todavia, cálculos teóricos semi-empíricos (CNDO-2) feitos por Lewis⁴⁰ sobre a basicidade das metilaminas concordam com o Modelo de Polarização, mas não com o efeito indutivo.

Já existe muita evidência experimental⁴¹⁻⁴⁴ e teórica^{40, 45-47} as quais sugerem que o tradicional modelo indutivo para os efeitos eletrônicos dos grupos metila precisa ser modificado. Deste modo, tem sido observado experimentalmente que estes grupos além de atuar como doadores de elétrons (+I) também podem agir como receptores. Laurie e Muentner⁴⁴ notaram na determinação dos momentos dipolares através da espectroscopia de microondas, um pequeno efeito de atração de elétrons por parte dos metilas em sistemas saturados e sem substituintes polares. Além do efeito indutivo, os efeitos de polarizabilidade dos grupos metila são admitidos serem os mais importantes na estabilização de íons positivos e negativos na fase gasosa, através de uma interação íon-dipolo induzido. Este fato vem sendo utilizado para racionalizar a ordem de acidez e basicidade de aminas e álcoois na fase gasosa^{38,41,48,49}.

2. A Ligação Coordenativa

As moléculas N-metilaminoboranos e P-metilfosfinoboranos representam exemplos clássicos de ligação coordenativa entre uma base e um ácido de Lewis. As ligações N-B e P-B podem ser descritas, quanticamente, como sendo devidas a uma doação do par eletrônico isolado sobre o nitrogênio ou fósforo, respectivamente, aos orbitais 2p vazios do boro, formando-se uma ligação estável. Uma evidência deste fato é o alto valor do momento dipolar experimental para as moléculas de ambas as séries, como já foi visto. Enquanto a descrição da ligação coordenativa nos N-metilaminoboranos é relativamente simples, pois se trata de uma ligação sigma pura entre dois átomos (N e B), o mesmo não ocorre em relação aos complexos com as metilfosfinas, para os quais considerável discussão tem havido com referência à participação dos orbitais 3d do fósforo na ligação P-B. Vamos apresentar, de maneira sucinta, o resumo de alguns modelos considerados para interpretar e descrever tal ligação.

O modelo hiperconjugativo do borano⁵⁰ supõe uma ligação sigma dativa entre P e B, suplementada por uma outra de simetria pi entre os orbitais 3d vazios do fósforo e elétrons sigma das ligações B-H. Tal modelo já foi aplicado para explicar a elevada estabilidade de compostos do tipo $(R_2PBH_2)_{3,4}$ em frente a altas temperaturas e agentes oxidantes⁵⁰. Graham e Stone⁵¹, Ahrland, Chatt e Davies⁵² e Burg⁵² empregaram-no na interpretação da ordem de basicidade reversa de moléculas contendo N, P, O e S. Em direção ao ácido de Lewis H_3B , a ordem observada é: $P > N, S > O$, en-

quanto em direção ao grupo F_3B , aminas e éteres exibem basicidade mais intensa que fosfinas e sulfetos, sendo a ordem reversa daquela referida ao borano (H_3B). A existência ou não de algumas espécies químicas contendo H_3B ou F_3B também tem sido racionalizada em termos de tal modelo⁵¹.

Rudolph e Parry⁵⁴ utilizaram um modelo o qual supõe que a única ligação entre os átomos P e B nos adutos, é do tipo sigma. Este modelo procura interpretar a intensidade da interação entre o ácido de Lewis H_3B e a base (que contém fósforo) mediante uma relação entre a "força" do ácido e a polarizabilidade do par de elétrons disponível da base de Lewis. Um fato que reforça as idéias de Rudolph e Parry é que o composto F_2HP é uma base mais forte que o F_3P em direção ao H_3B , o que não é predito pelo modelo hiperconjugativo do borano⁵⁴.

Rudolph e Parry^{54,55} consideraram a possibilidade de correlação entre os valores da constante de acoplamento $J(^{31}P-^{11}B)$ e a basicidade (segundo Lewis) de duas séries de fosfinas em direção ao grupo borano, tendo observado que os valores daquela constante para os compostos F_2HPBH_3 , F_3PBH_3 e H_3PBH_3 estão na mesma ordem - que as basicidades das fosfinas F_2HP , F_3P e H_3P . Mais recentemente, Cowley e Damasco⁵⁶ e Rudolph e Schultz⁵⁷ estudaram diversos compostos de coordenação entre derivados de fosfina e borano mediante RMN (Ressonância Magnética Nuclear) procurando interpretar os valores de $J(^{31}P-^{11}B)$ (entre vários outros) e relacioná-los às basicidades das fosfinas e à natureza da ligação coordenativa. - Deste modo, os primeiros⁵⁶ sugeriram que, segundo o modelo

hiperconjugativo do borano, os valores de $J(P-B)$ para os adutos de borano com derivados fluorados de fosfina deveriam apresentar a mesma sequência que a basicidade dos doadores⁵⁵ ($H_3P < F_3P < F_2HP$). Isto ocorreria porque quando trocamos os hidrogênios por flúor, a entrada de elementos mais eletronegativos iria favorecer a hiperconjugação do borano pelo abaixamento de energia e contração dos orbitais 3d do fósforo. Portanto, haveria um aumento da interação pi e, por efeito sinérgico, a ligação sigma P-B seria também fortalecida proporcionando um aumento no valor de $J(P-B)$ para os adutos, o que a experiência demonstra não ocorrer. Não é este o único caso em que tal modelo falha. Também foi constatado em base aos valores de $J(P-B)$, que a basicidade, em direção ao H_3B , das fosfinas substituídas com grupos metila é inconsistente com o referido modelo⁵⁶. Embora os estudos de Cowley e Damasco⁵⁶, Rudolph⁵⁵ e Rudolph e Schultz⁵⁷ estabeleçam uma relação direta entre os valores de $J(P-B)$ e as intensidades das bases, é interessante e oportuno assinalar que Foester e Cohn⁵⁸ encontraram que é possível a correlação entre os valores daquela constante e a estabilidade de alguns adutos, mas não uma relação monotônica entre $J(P-B)$ e a basicidade.

Outras evidências⁵⁶ indicam ser o modelo hiperconjugativo do borano inadequado para a interpretação da ligação dativa nos adutos analisados. Isto não quer dizer, todavia, que está excluída a possibilidade de alguma hiperconjugação entre o ácido e as fosfinas. Cálculos ab-initio de Demuynck e Veillard²² sobre o fosfinoborano (H_3PBH_3) e de Hillier e col.⁵⁹ sobre o trifluorofosfi -

noborano (F_3PBH_3) indicam que o efeito hiperconjugativo do borano, conquanto pequeno, pode ocorrer, embora outros estudos de Guest, Hillier e Saunders⁶⁰ utilizando o método dos orbitais moleculares localizados, ressaltem que a ligação P-B para aquelas moléculas é, em essência, do tipo sigma, não havendo nenhuma retrodoação de elétrons das ligações H-B aos orbitais 3d vazios do fósforo para constituir a ligação de simetria pi. Deste modo⁶⁰, a ligação coordenativa formada verifica-se, principalmente, entre os orbitais 3s e 3p do fósforo e 2p do boro. Além disso, Demuyne e Veillard²² observaram que a transferência de densidade eletrônica de H_3P a H_3B na formação do H_3PBH_3 é pequena ($\sim 0,30e$) e da mesma ordem de grandeza daquela observada para o complexo H_3NBH_3 , onde a ligação principal N-B é do tipo sigma. Um resultado semelhante é reportado por Sabin⁶¹, cujo estudo mostra, entretanto, uma população eletrônica de $0,20e$ nos orbitais d, o que evidencia a importância quantitativa de sua introdução nos cálculos de propriedades moleculares como os momentos de dipolo.

Outra alternativa para a interpretação da ligação P-B dos adutos de metilfosfinas com borano sugere a possível hiperconjugação entre os grupos metila e o fósforo⁵⁶, pela doação de elétrons sigma das ligações C-H aos orbitais 3d daquele elemento. Foester e Cohn⁵⁸ levantaram a hipótese de que este efeito poderia ser um dos responsáveis pela elevada basicidade de MeF_2P em direção ao borano.

Ultimamente a técnica de espectroscopia fotoeletrônica está sendo empregada no estudo de propriedades de algumas aminas,

fosfinas e de seus adutos com borano^{59,62,63}. Deste modo, mediante análise desse espectro do F_3PBH_3 , Hillier e col.⁵⁹ verificaram que a ligação P-B nesse aduto envolve principalmente os orbitais 3s e 3p do fósforo e 2p do boro, sendo notado que o grau de interação pi é muito pequeno e ocorre entre os orbitais 2p(B)-3d(P) e 2p(B)-3p(P) para os quais a população total de entrosamento é aproximadamente 0,08e. Estas considerações estão de acordo com os estudos semi-empíricos CNDO-2 de Labarre e Leibovici sobre as moléculas F_3PBH_3 e F_2HPBH_3 ³⁷. Lloyd e Lynaugh⁶² observaram em estudo fotoeletrônico de N-metilaminoboranos, que a ligação coordenativa N-B se deve a uma delocalização do par eletrônico isolado sobre N ao boro, o que está de acordo com as considerações apresentadas no início desta secção.

3. Objetivo

Em vista do exposto, propuzemo-nos a fazer um estudo teórico detalhado e sistemático, via CNDO-2 e CNDO-2D, a respeito dos momentos dipolares das moléculas pertencentes às séries: metilaminas ($\text{Me}_x\text{H}_{3-x}\text{N}$), metilfosfinas ($\text{Me}_x\text{H}_{3-x}\text{P}$), N-metilaminoboranos ($\text{Me}_x\text{H}_{3-x}\text{NBH}_3$) e P-metilfosfinoboranos ($\text{Me}_x\text{H}_{3-x}\text{PBH}_3$) onde $\text{Me}=\text{CH}_3$ e x varia desde 0 até 3.

Verificaremos a concordância quantitativa dos valores teóricos dos momentos com os experimentais, e também, a reprodutibilidade das diversas tendências dos momentos como função do número de grupos metila.

As tendências experimentais dos momentos das moléculas estudadas foram interpretadas de um modo elegante segundo o Modelo de Polarização. Pretendemos, em base aos resultados CNDO-2 e CNDO-2D obtidos neste trabalho, uma iluminação desse Modelo em termos teóricos.

Outrossim, havia certa discordância, que em parte ainda persiste, sobre qual dos dois métodos utilizados (CNDO-2 e CNDO-2D) torna possível a obtenção de valores dos momentos dipolares mais concordantes com os dados experimentais. Os estudos feitos a esse respeito, ou envolviam um pequeno número de moléculas ou se referiam a moléculas que não guardavam entre si relações como as que são tratadas neste trabalho. Deste modo, aplicando ambos os formalismos a quatro conjuntos de moléculas relacionadas, procuraremos verificar em que extensão um método pode ser melhor que outro no

estudo dos momentos de dipolo e distribuições eletrônicas.

Analisaremos, também, os efeitos nas densidades eletrônicas das moléculas devido à substituição dos átomos de hidrogênios por grupos metila, bem como aqueles devido à coordenação do ácido H_3B às aminas e fosfinas.

A seguir, focalizaremos nossa atenção nas principais ligações nos adutos: a ligação N-B nos complexos N-metilaminoboranos e a ligação P-B nos complexos P-metilfosfinoboranos, em base aos índices parciais e totais de ligação. Verificaremos, ainda, a importância dos efeitos hiperconjugativos dos grupos borano e metila na interpretação da ligação P-B.

Para as moléculas que contêm o elemento fósforo (metilfosfinas e P-metilfosfinoboranos) serão feitos cálculos com dois conjuntos de orbitais atômicos formando a base: um deles (sp) contendo as autofunções 3s e 3p do átomo de fósforo e o outro (spd) contendo as autofunções 3s, 3p e 3d (não ocupados) do referido elemento, haja visto que a inclusão dos orbitais vazios 3d é decisiva para uma interpretação e compreensão corretas das ligações P-B nos adutos P-metilfosfinoboranos.

4. O Modelo de Polarização

Weaver e Parry⁶ postularam que a penetração de um próton na nuvem eletrônica de um íon esférico provoca espessamento e polarização da mesma em sua direção. Visto que o grupo metila tem maior tamanho que o próton, seu efeito de polarização será maior, mas seu poder de penetração, menor e, por conseguinte, pequena a sua capacidade de compactar a nuvem eletrônica. Em consequência disso, se tivermos uma molécula onde haja um par eletrônico isolado não esfericamente simétrico sobre um átomo componente (por exemplo, nitrogênio nas aminas), a substituição de um (ou mais) hidrogênios ligados ao elemento central por um agrupamento metila, resultará num afrouxamento da nuvem eletrônica e uma polarização da mesma em direção ao próprio carbono. Espera-se, então, uma redução do momento do par isolado a qual contribuirá para uma diminuição do valor do momento dipolar total quando o número de grupos metila aumenta. Este Modelo foi utilizado também na interpretação das tendências dos momentos experimentais de metilfosfinas⁶ e dos adutos N-metilaminoboranos⁶ e P-metilfosfinoboranos³¹.

As fosfinas apresentam valores dos momentos dipolares semelhantes aos das aminas (coluna C da Tabela I-1). Segundo o Modelo, na fosfina (H_3P) a contribuição do par isolado ao momento total é praticamente desprezível. Então, a substituição de um H por CH_3 permite um afrouxamento da nuvem eletrônica do fósforo a qual torna-se disponível a ser polarizada em direção ao grupo metila. Este deslocamento se manifesta em sentido oposto aos momentos das ligações P-C e P-H e deve implicar numa diminuição do

momento total. Porém, sua magnitude é pequena e a maior contribuição dos momentos P-C em comparação aos de P-H domina a situação. Em suma, temos uma elevação do momento total com o aumento do número de grupos metila.

Os N-metilaminoboranos apresentam a característica de um momento dipolar máximo (Coluna B da Tabela I-1) correspondente à molécula com um grupo CH_3 (MeH_2NBH_3). De acordo com Weaver e Parry⁶, quando o grupo H_3B se coordena às aminas, há uma forte distorção da nuvem eletrônica (identificada com o par isolado) sobre o nitrogênio em sua direção. Esta é a origem do elevado momento dipolar destas moléculas. Quanto mais polarizável for o par isolado sobre N, mais fácil será a influência exercida pelo borano sobre o mesmo. Deste modo, quando o H_3B se coordena à metilamina, como a nuvem eletrônica sobre esta molécula está algo mais difusa que aquela sobre a amônia, será perturbada com maior facilidade. Um argumento a este favor é a basicidade mais intensa da metilamina em relação à amônia, devido à maior disponibilidade da nuvem eletrônica. O que se observa, então, é uma elevação do momento de dipolo para o metilaminoborano. A pequena polarização do par isolado em direção ao grupo metila não é suficiente para compensar a distorção provocada pelo borano. A diminuição do momento entre metil e trimetilaminoborano deve ser consequência direta da queda do momento do par isolado das aminas livres. À medida em que, a partir da metilamina vão sendo trocados os átomos H(N) por grupos metila, a nuvem eletrônica sobre o nitrogênio se torna cada vez mais difusa e, portanto, passível de maior polarização pelos próprios

metilas da molécula. Estas polarizações dão origem a momentos opostos ao do par isolado, que passam a ser significativos. Deste modo, a simples coordenação do borano à dimetil e trimetilamina é insuficiente para compensar os momentos de polarização exercidos pelo segundo e terceiros grupos CH_3 . O resultado líquido é uma diminuição dos momentos moleculares para as duas últimas moléculas da série.

Os complexos P-metilfosfinoboranos apresentam valores elevados para os momentos de dipolo (coluna D da Tabela I-1) e a tendência dos mesmos como função do número de grupos metila é aquela antecipada segundo o Modelo. Analogamente aos N-metilaminoboranos, o momento predominante nos complexos de metilfosfinas com borano deverá ser o da ligação coordenativa P-B, o qual foi estimado entre 3,4 Debyes e 4,0 Debyes³².

O Modelo de Polarização é consistente com as tendências observadas para outras propriedades moleculares, como por exemplo, basicidade de alquilaminas e alquilfosfinas na fase gasosa. De acordo com Weaver e Parry⁶ basicidade nada mais é do que uma medida da capacidade da nuvem eletrônica se distorcer sob a ação de um centro positivo fortemente polarizante, como um próton. Assim, embora o momento dipolar das aminas metiladas diminua quando se percorre a série de H_3N a Me_3N , a basicidade intrínseca das mesmas aumenta^{38,39}, pois, entrando CH_3 em lugar de $\text{H}(\text{N})$, a disponibilidade da nuvem eletrônica ao redor do nitrogênio se torna maior. A mesma explicação é consistente, segundo aquele Modelo, com a tendência ascendente da basicidade de fosfina a trimetilfosfina.

5. O Papel dos Orbitais d do Fósforo

A importância dos orbitais d em propriedades eletrônicas de elementos da segunda fila da Tabela Periódica tem sido considerada por vários pesquisadores^{26,29,30,64-69}, através de modelos que procuram explicar especialmente as ligações interatômicas de que esses orbitais tomam parte. Um dos modelos mais conhecidos é o da hibridização de Pauling^{29,64}, segundo o qual, a interpretação da natureza da ligação em moléculas como Cl_5P e $[\text{F}_6\text{P}]^-$ etc., requer a inclusão dos orbitais d do fósforo para a formação dos orbitais híbridos sobre este átomo. A utilização desses orbitais, segundo Pauling, envolve a promoção de elétrons de valência aos orbitais d, devendo os átomos serem levados de seu estado fundamental a uma configuração eletrônica apropriada à participação desses orbitais. A energia liberada ao se formar a ligação deverá suplantear aquela requerida à promoção dos elétrons.

Enquanto o esquema de Pauling é bastante aceito para explicar ligações tipo sigma, outros autores^{70,71} consideraram a participação dos orbitais d tendo em vista o grau de entrosamento entre esses orbitais e os de outros átomos, sendo possível, deste modo, a ocorrência de uma interação tipo $(d_{\pi}-p_{\pi})$ como na molécula POCl_3 .

Outro modelo proposto⁶⁵ é o da ligação pi envolvendo a retrodoação, utilizado com frequência para interpretar ligações em compostos que envolvem um elemento da segunda fila da Tabela Periódica e um átomo (N ou P) que possui um par eletrônico (não compartilhado) de valência.

Entretanto, há situações em que é pouco possível a participação efetiva dos orbitais d, por não existirem átomos que possam doar elétrons a eles. Mulliken⁷² e Coulson⁷³ sugeriram que, sendo pequena a participação desses orbitais, sua contribuição à ligação seria apenas considerada em termos de polarização. Somente quando ocorresse participação maciça dos orbitais d (como no caso de elementos de transição que contêm elétrons d) haveria algum significado químico em falar sobre o seu papel efetivo nas ligações.

O esquema sugerido por Coulson foi adotado por vários pesquisadores em cálculos ab-initio. Em particular, Lehn e Munsch²⁴ em estudo teórico sobre a fosfina, admitiram que os orbitais d participam das ligações P-H como função de polarização, isto é, no sentido de que apenas possibilitam maior espaço aos elétrons e não no sentido químico usual.

Em cálculos CNDO²⁶ sobre propriedades eletrônicas (momentos dipolares) de moléculas que contêm átomos da segunda fila da Tabela Periódica, a inclusão dos orbitais d se faz necessária para admitirmos a retropolarização, isto é, o aparecimento de um momento de polarização pd que irá contribuir de modo significativo para o momento molecular total.

B. Método de Cálculo

O método CNDO desenvolvido por Pople e colaboradores⁸ a partir de 1965 é baseado na teoria dos orbitais moleculares do campo auto consistente (teoria SCF-MO). Conta com uma série de aproximações introduzidas na avaliação de um grande número de integrais de repulsão eletrônica a fim de reduzir o tempo de computação das mesmas, mas que não afetam a estrutura lógica do método. Este utiliza dados experimentais (espectroscópicos) para o cálculo de alguns parâmetros que lhe são inerentes e se fazem necessários para simplificar um elevado número de integrais que requerem considerável esforço computacional. Se isto não ocorresse, o método seria não apenas extremamente dispendioso do ponto de vista econômico, mas, também, de utilidade prática limitada, pois só os grandes centros de computação estariam em condições de serem utilizados para os cálculos necessários.

O método CNDO está sendo largamente empregado para o estudo de inúmeras propriedades moleculares (momentos de dipolo, geometrias moleculares, interação spin elétron - spin núcleo, predição de mecanismos de reação, etc.) com relativo sucesso⁸. Apesar disso, comparando-se os dados experimentais com os CNDO-2, notamos que o método não tem sido muito bom na predição de todas as propriedades moleculares que um químico teórico desejaria. Então, outras modificações foram feitas naquele formalismo, de modo a adaptá-lo a estudos específicos sobre algumas propriedades.

De nosso interesse, devemos mencionar que Bloor e colabo-

radores¹¹ mantendo a estrutura CNDO-2, mas fazendo uma deortogonalização dos coeficientes dos orbitais atômicos, verificaram que as discrepâncias entre valores calculados e experimentais (e, na falta desses, ab-initio) para momentos de dipolo e distribuições de cargas atômicas eram, pelo menos estatisticamente, menores que aquela notada quando da utilização de autovetores CNDO-2. Estas observações contrariam as de Prettre e Pullman⁷⁴ (que foram os primeiros a usar o método CNDO-2D) e Boyd⁷⁵. O cálculo dos momentos dipolares via CNDO-2D é feito de modo mais rigoroso, pois faz uso da expressão completa para os momentos. Uma derivação detalhada para esta expressão é fornecida no apêndice A. As equações principais do formalismo CNDO, bem como as do método com deortogonalização, são apresentadas no apêndice B.

C. Detalhes Computacionais

Os parâmetros estruturais (ângulos e distâncias) correspondentes às geometrias de equilíbrio das moléculas pertencentes às quatro séries já mencionadas se encontram no apêndice C. Damos preferência aos dados obtidos através da espectroscopia de micro-ondas. Nos casos dos N-metilaminoboranos, metilfosfinas e de seus adutos com borano uniformizamos os parâmetros para todas as moléculas da série.

As coordenadas cartesianas atômicas foram calculadas mediante o programa PROXYZ nº 94 do QCPE⁷⁶, modificado para as máquinas IBM 1130 e PDP-10 do Centro de Computação da UNICAMP. As coordenadas atômicas para todas as moléculas estudadas são relacionadas no apêndice D.

Os cálculos das propriedades eletrônicas foram levados a efeito usando o programa CNINDO nº 141 do QCPE⁷⁷, seguindo a parametrização original de Pople e colegas⁸. Tal programa foi modificado ora para o computador IBM 370/65 do Rio DataCentro da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, ora para o IBM 360/44 com 128K de memória do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, e organizado em "overlays" pelo prof. R. E. Bruns.

As moléculas com o átomo de fósforo tiveram suas propriedades eletrônicas determinadas mediante o uso de dois conjuntos de base: um (sp) que inclui orbitais 3s e 3p do fósforo e outro (spd) que contém os orbitais 3s, 3p e 3d do mesmo elemento. Foram utilizados neste último caso, os parâmetros desenvolvidos por Santry⁷⁸.

Os cálculos via CNDO-2D seguiram as modificações introduzidas pelo prof. J. E. Bloor que nos enviou, com a maior presteza, uma listagem das mesmas (apêndice E), a qual foi incorporada ao programa CNINDO original.

Os cálculos do momento dipolar completo (com a expressão que inclui o momento homopolar utilizada no formalismo CNDO-2D) foram desenvolvidos usando o programa de propriedades moleculares do Projeto de Teoria Quântica ("Quantum Theory Project") da Universidade da Flórida, Gainesville, Flórida 32601, EUA.

D. Resultados e Discussão

1. Momentos Dipolares e Distribuições de Cargas Atômicas Líquidas de Equilíbrio

a. Metilaminas

Na Tabela I-2 encontramos uma comparação entre os valores dos momentos calculados neste trabalho e os experimentais, a qual pode ser melhor visualizada na Figura I-1.

A fidelidade com que a curva experimental é reproduzida não pode ser totalmente racionalizada em termos dos valores CNDO-2 e CNDO-2D, pois enquanto notamos um paralelismo quase perfeito entre as curvas CNDO-2 e EXP. para as três primeiras moléculas da série, a queda maior no momento dipolar da trimetilamina é reproduzida apenas pelo formalismo com deortogonalização.

Como pode ser observado na referida Tabela, a maior contribuição ao momento molecular de metilaminas é devida ao termo μ_{sp} , isto é, ao momento de todas as polarizações cuja origem é a hibridização do tipo sp. Os valores CNDO-2 estão bem acima dos dos experimentais, donde podemos afirmar que, provavelmente, é exagerada a contribuição de μ_{sp} calculado ao momento total das aminas.

Weaver e Parry⁶ discutiram os momentos totais como tendo origem nos momentos de ligação e no par eletrônico isolado. Se admitirmos o mesmo, observaremos na Tabela I-3 que as quantidades $\mu_{EXP} - \mu_Q^{CNDO-2}$ (obviamente μ_Q é a soma dos momentos de ligação) estão bem perto das estimativas feitas por aqueles autores para os

Tabela I-2 Os Valores Experimentais e Calculados dos Momentos Dipolares (Debyes)
para Metilaminas^a

	μ_Q^b	$\mu_{sp}^{T,c}$	$\mu_{sp}^{N,d}$	μ_{CNDO-2}^e	$\mu_{CNDO-2D}^f$	$\mu_{EXP.}$	Ref.
H ₃ N	0,42	1,65	1,65	2,08	1,57	1,468	1
MeH ₂ N	0,36	1,61	1,67	1,97	1,49	1,326	2,3
Me ₂ HN	0,24	1,50	1,62	1,74	1,47	1,01	4
Me ₃ N	0,24	1,51	1,71	1,75	1,25	0,612	5

a) A mesma simbologia será utilizada nas Tabelas subsequentes

b) Contribuição a μ_{CNDO-2} devido às distribuições de cargas líquidas de equilíbrio

c) Contribuição a μ_{CNDO-2} devido à polarização total sp existente na molécula

d) Contribuição a μ_{CNDO-2} devido apenas à polarização sp sobre o átomo de nitrogênio

$$e) \mu_{CNDO-2} = \mu_Q + \mu_{sp}^T$$

Tabela I-2 cont.

f) Obtido mediante a expressão completa para os momentos utilizando os auto
vetores deortogonalizados

Figura I-1 As Tendências dos Momentos Dipolares Experimentais e Calculados para Metilaminas como Função do Número de Grupos Metila

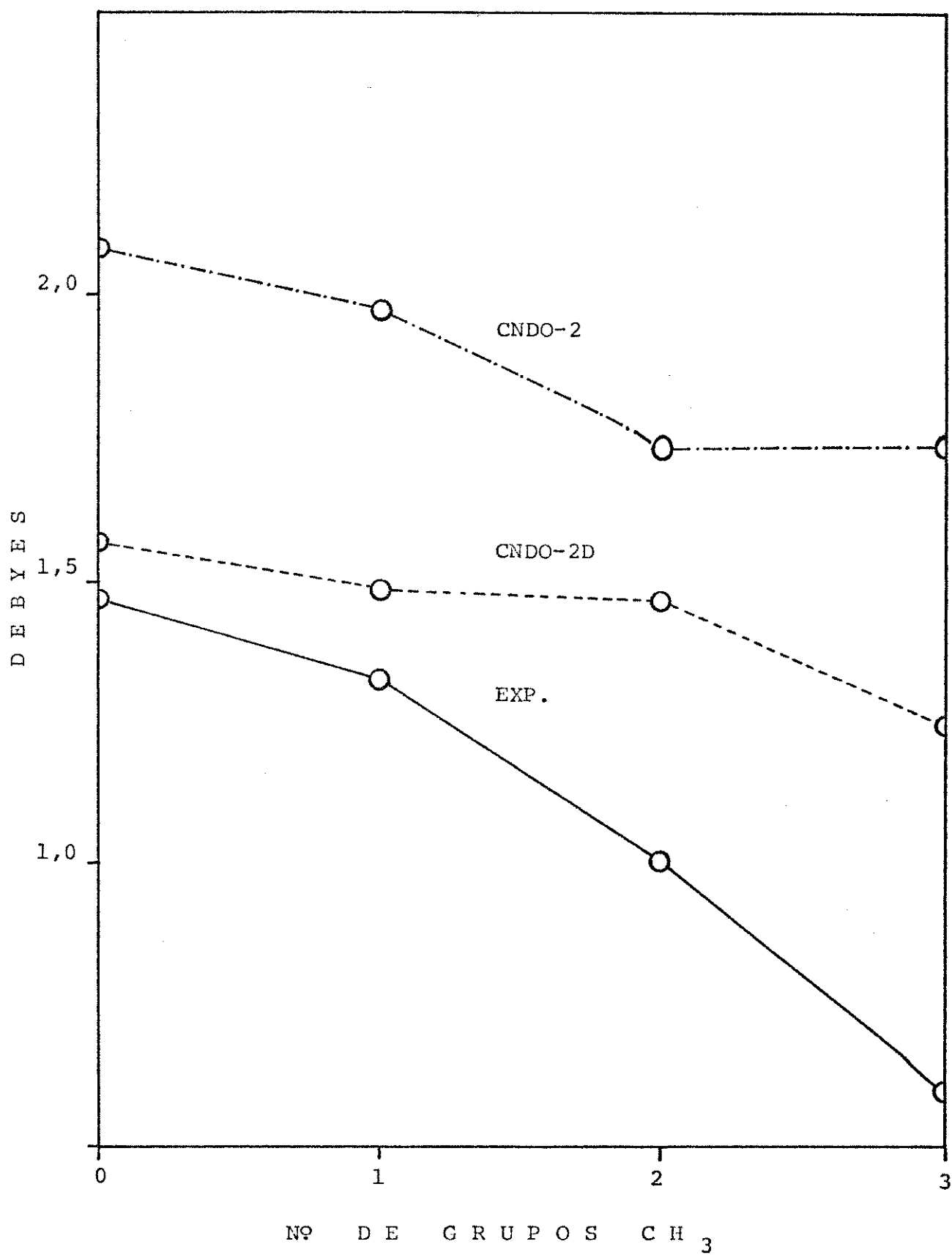


Tabela I-3 Estimativa dos Momentos do Par Isolado (Debyes)
para Metilaminas

	$\mu_{\text{EXP.}}$	μ_Q^a	$\mu_{\text{EXP.}} - \mu_Q^b$	μ_{WP}^c
H_3N	1,47	0,42	1,05	1,14
MeH_2N	1,33	0,36	0,97	0,97
Me_2HN	1,01	0,24	0,77	0,70
Me_3N	0,612	0,24	0,37	0,21

a) Veja rodapé da Tabela I-2

b) Para metilaminas estes valores foram obtidos admitindo-se os momentos das ligações N-C e N-H com o mesmo sinal

c) Estes valores correspondem aos momentos do par isolado estimados por Weaver e Parry⁶

momentos do par isolado destas aminas. Então podemos afirmar que os valores de μ_Q parecem ser razoavelmente bons. Além disso, os resultados conseguidos mediante a diferença mencionada concordam plenamente com as considerações de Weaver e Parry de que os momentos destas moléculas são, em virtude de sua magnitude, devidos em sua maior parte ao momento do par isolado sobre o nitrogênio. Segundo aqueles pesquisadores, se tal não ocorresse, valores extremamente elevados dos momentos das ligações N-C e N-H seriam necessários a fim de que os dados experimentais pudessem ser corretamente interpretados.

Os resultados CNDO-2 e CNDO-2D de uma análise de população eletrônica são encontrados na Figura I-2. Analisamos para cada átomo as cargas líquidas de equilíbrio e a influência sobre as mesmas devido a entrada dos grupos metila.

1) Nitrogênio

O átomo de nitrogênio adquire uma carga líquida negativa que diminui (torna-se menos negativa) na série. Os valores CNDO-2D dessas cargas são menores (menos negativos) que os CNDO-2. É obvio que os cálculos não são consistentes com o tradicional efeito indutivo +I dos grupos metila.

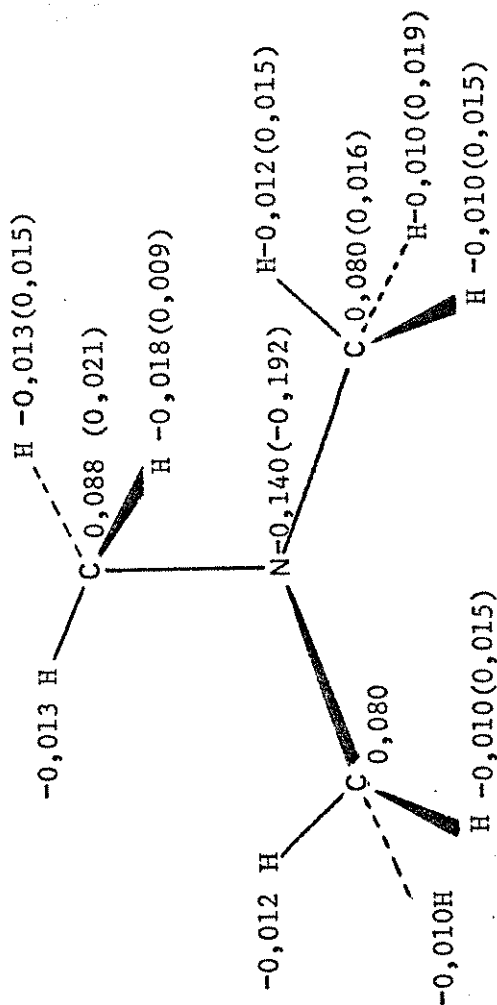
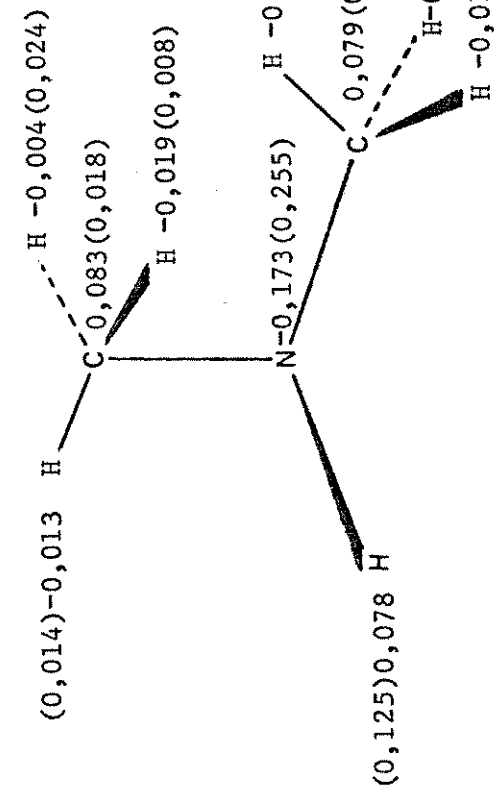
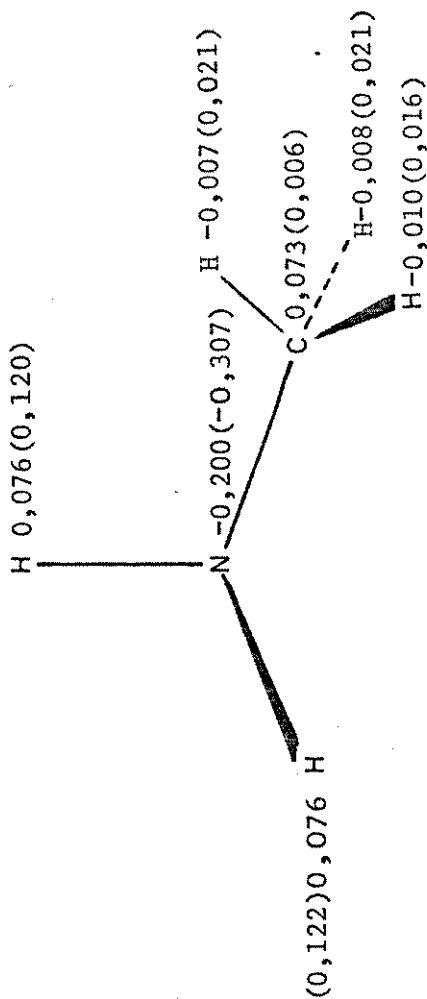
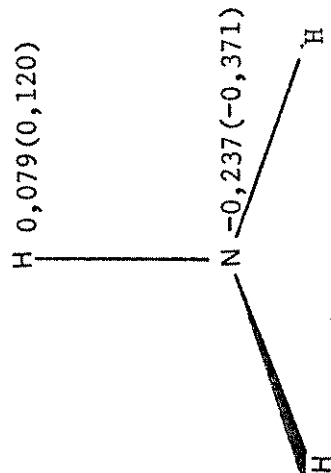
2) Hidrogênio (N)

Estes átomos adquirem uma carga líquida positiva CNDO-2 bem menor que aquela conferida sob a análise de população de Mulliken (CNDO-2D). Tal carga mantém-se praticamente inalterada em toda a série.

Figura I-2 Análise de População Eletrônica para Metilaminas
(valores CNDO-2D entre parêntesis)

Observações

- 1) Para átomos equivalentes sem notação de carga, o valor do par de cargas CNDO-2 — CNDO-2D é igual àquele quotado para um deles
- 2) Para átomos equivalentes sem notação de carga CNDO-2D, o valor da mesma é idêntico àquele de outro átomo com igual carga CNDO-2
- 3) Estas observações são válidas para as demais figuras referentes à análise de população



3) Carbono

Estes átomos tem cargas líquidas CNDO-2 e CNDO-2D positivas (os valores CNDO-2D são menos positivos) e que aumentam (tornam-se mais positivas) quando o número de grupos metila também aumenta.

4) Hidrogênio (C)

Enquanto CNDO-2 prediz uma carga negativa para os átomos de hidrogênio ligados ao carbono, CNDO-2D indica que os mesmos são deficientes em elétrons. Ambos os métodos nos informam que a entrada dos grupos metila aumenta a densidade eletrônica sobre estes hidrogênios. Observamos, deste modo, que as cargas CNDO-2 se tornam mais negativas e as CNDO-2D menos positivas.

5) Grupo Metila

As variações nas cargas dos átomos de carbono e hidrogênio (C) são opostas, e a densidade eletrônica total sobre CH_3 permanece inalterada em toda a série. Este fato nos mostra que a substituição dos hidrogênios (N) por metilas ocasiona apenas uma redistribuição das cargas atômicas líquidas.

As observações acima são mostradas qualitativamente para a série na linha A da Tabela I-4, na qual observamos, ainda, as polaridades das ligações entre os átomos de metilaminas e as variações nas mesmas provocadas pela entrada dos grupos metilas. Como a carga líquida negativa sobre o nitrogênio é diminuída na série, notamos, também, que o mesmo ocorre com as polaridades das liga-

Tabela I-4 Efeitos Qualitativos, através da Análise de População nas Metilaminas,
Metilfosfinas e em seus Adutos com Borano, devido à Substituição dos
Hidrogênios (N,P) por Metilas^{a,b}

	E ^C	H(E)	C	H(C)	CH ₃	B	H(B)	H ₃ B	E-B	E-H	E-C	C-H	B-H
A Metilaminas	+	0	+	+	0	-	-	-	-	+	+	+	-
B N-metilaminoboranos	+	+	0(+)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
C Metilfosfinas (sp)	+	+	0	+	+	-	-	-	-	+	+	+	-
D Metilfosfinas (sp)	+	+	0	+	+	-	-	-	-	+	+	+	-
E P-metilfosfinoboranos (sp)	+	+	0	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
F P-metilfosfinoboranos (sp)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

- a) Tendências nas cargas atômicas líquidas e polaridades das ligações
 - ↑) Indica um aumento da densidade eletrônica ou da polaridade da ligação
 - ↓) Indica uma diminuição da densidade eletrônica ou da polaridade da ligação
 - 0) Indica nenhuma variação na densidade eletrônica ou na polaridade da ligação
 - ↗) Indica o sentido da polaridade da ligação. A flecha aponta para o fim negativo do dipolo
- Quando o resultado CNDO-2D diferir do CNDO-2 o símbolo a ele correspondente será colocado entre parêntesis

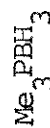
b) A mesma simbologia será utilizada nas tabelas subsequentes

c) E = N,P

d) CNDO-2 prediz uma polaridade $B^- - H^+$ para esta ligação no amoniorano (H_3NEH_3) a qual é invertida com a entrada do primeiro grupo metila

e) CNDO-2D não fornece uma variação regular para a polaridade da ligação P-B calculada com o conjunto de base sp, pois ela aumenta com a entrada do primeiro grupo metila e diminui para as outras moléculas da série

f) CNDO-2D prediz uma polaridade $B^- - H^+$ (calculada com o conjunto de base spd) muito pequena para esta ligação no fosfinoborano (H_3PBH_3), a qual é invertida com a entrada do primeiro grupo metila. Depois, esta polaridade aumenta para Me_2HPBH_3 e diminui para



ções N-C e N-H. Devido às variações opostas nas cargas de C e H(C), a polaridade da ligação C-H deverá aumentar na série de moléculas considerada.

Podemos, agora, fazer uma breve discussão de nossos resultados em termos do Modelo de Polarização. Como indicam os valores quotados na Tabela I-3, a maior parte dos momentos dipolares das metilaminas, em concordância com o modelo, é representada pela contribuição do par isolado ($\mu_{PI} = \mu_{EXP.} - \mu_Q$). Esta quantidade, bem como o termo μ_Q , podem variar na série em virtude dos efeitos de polarização exercidos pelos metilas. Estas influências implicam numa diminuição daqueles termos, maior nos momentos do par isolado, de tal modo que a tendência dos momentos calculados se mantém bastante fiel àquela dos momentos experimentais. Nossos resultados mostram, deste modo, que o Modelo de Weaver e Parry aplicado às metilaminas é suportado teoricamente pelos cálculos semi-empíricos CNDO.

b. N-metilaminoboranos

Os momentos dipolares para os adutos desta série são mostrados na Tabela I-5 e estão em razoável concordância, especialmente aqueles obtidos com o formalismo CNDO-2D, com os dados experimentais. Os valores CNDO-2D não são melhores apenas quantitativamente, mas, também, são os únicos que reproduzem com maior fidelidade a curva dos momentos experimentais como função do número de grupos metila, inclusive o ponto de máximo correspondente ao momento dipolar do metilaminoborano (Figura I-3). Os momentos predominantes nos N-metilaminoboranos são devido às distribuições de cargas de equilíbrio (μ_Q) aparecendo, também, um termo correspondente ao momento de polarização sp (μ_{sp}) de mesmo sentido que μ_Q .

A maior contribuição ao momento μ_Q se deve às cargas nos átomos N e B, como poderá ser verificado a partir das distribuições de cargas líquidas de equilíbrio mostradas na Figura I-4. Como discutiremos adiante em maiores detalhes, o aumento de carga, às custas do nitrogênio, sobre o fragmento borano à medida em que entram grupos metila nas moléculas, acarreta uma elevação do momento μ_Q que é compensado, em parte, pela diminuição dos valores de μ_{sp} .

Os dados experimentais já foram explicados por Weaver e Parry segundo o seu Modelo de Polarização⁶.

Na Figura I-4 os valores das cargas líquidas obtidas mediante o formalismo CNDO-2D são colocados entre parêntesis, e estão em razoável concordância com os resultados ab-initio (para

Tabela I-5 Os Valores Experimentais e Calculados dos Momentos Dipolares (Debyes)
para N-metilaminoboranos^a

	μ_Q	μ_{sp}	μ_{CNDO-2}	$\mu_{CNDO-2D}$	$\mu_{EXR.}$	Ref.
H_3NBH_3	4,99	1,46	6,45	6,22	5,05	12
MeH_2NBH_3	5,25	1,44	6,59	6,33	5,15	12
Me_2HNBH_3	5,34	1,37	6,63	6,31	4,99	12
Me_3NBH_3	5,34	1,25	6,60	6,23	4,69 ^b	12,35

a) Veja rodapé da Tabela I-2

b) Referência 12

Figura I-3 As Tendências dos Momentos Dipolares Experimentais e Calculados para N-metilaminoboranos como Função do Número de Grupos Metila

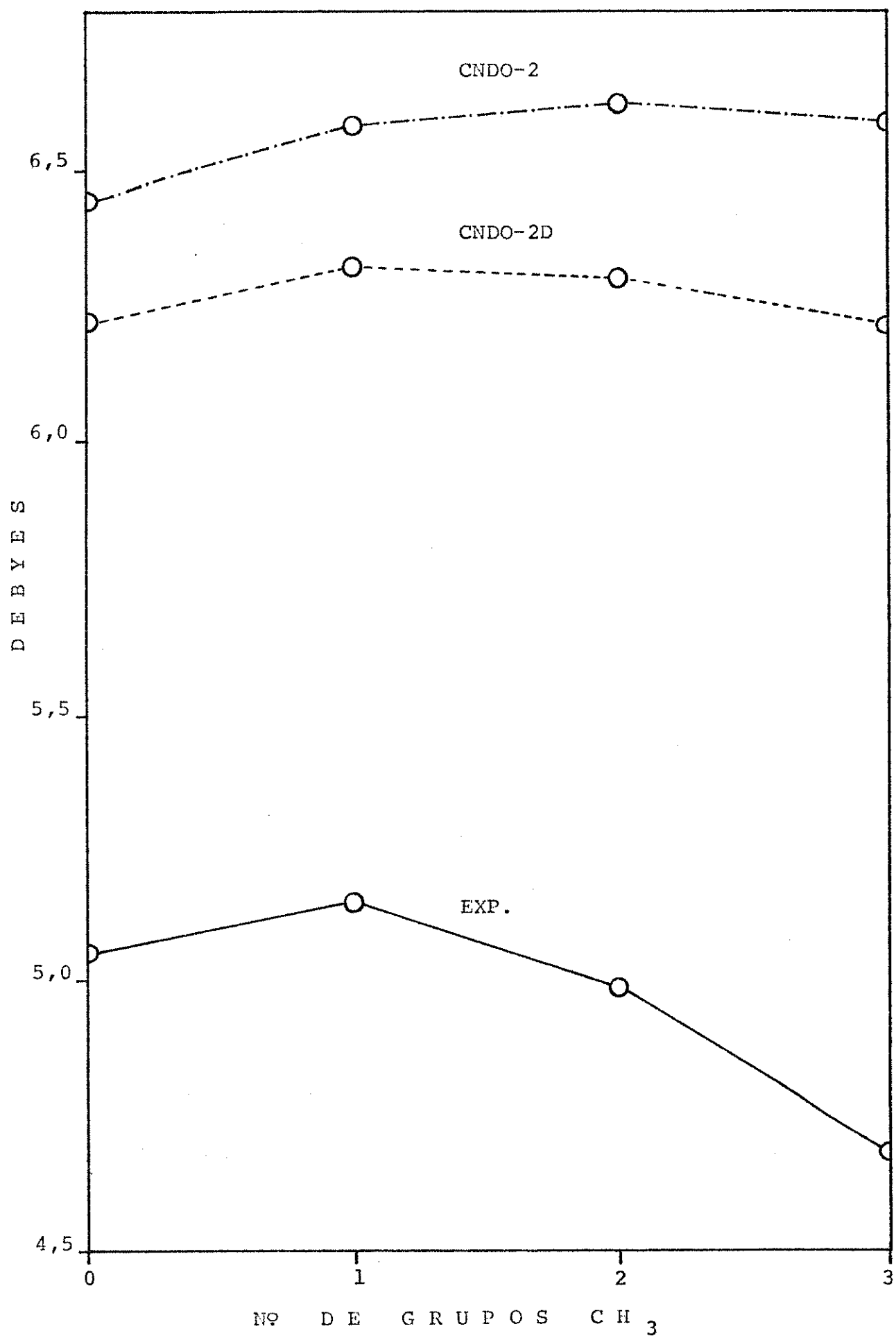
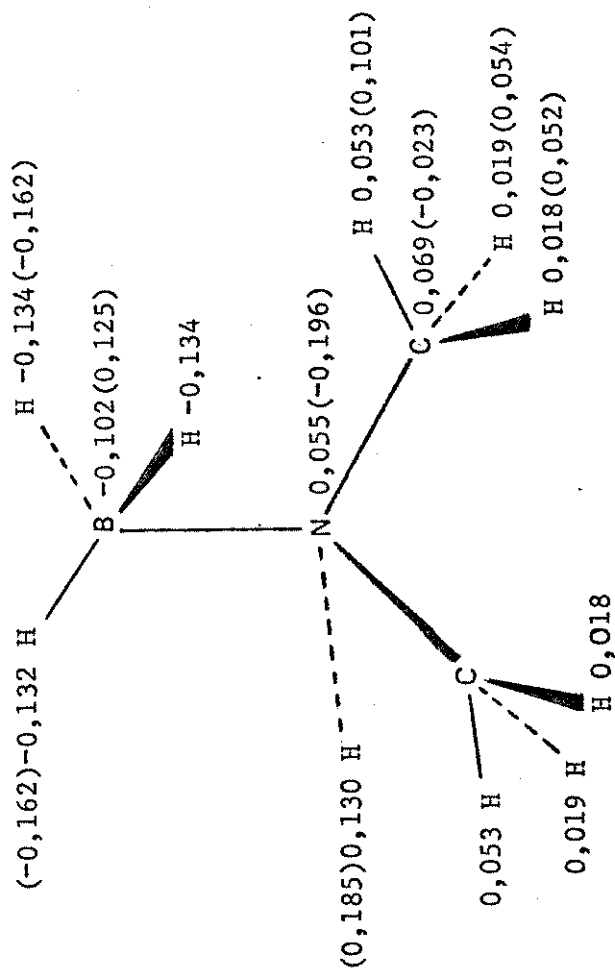
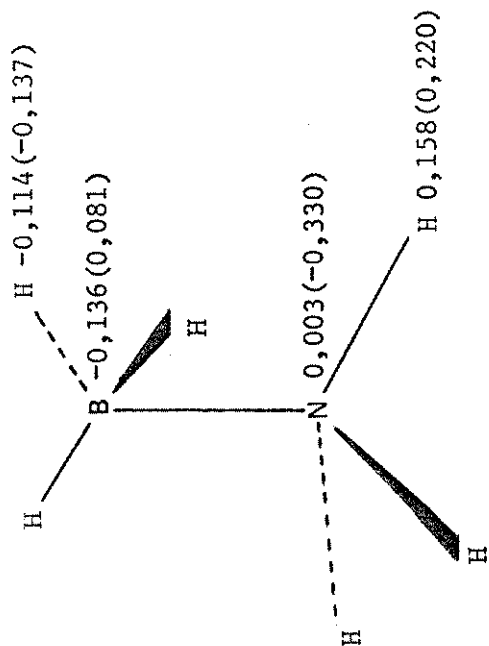
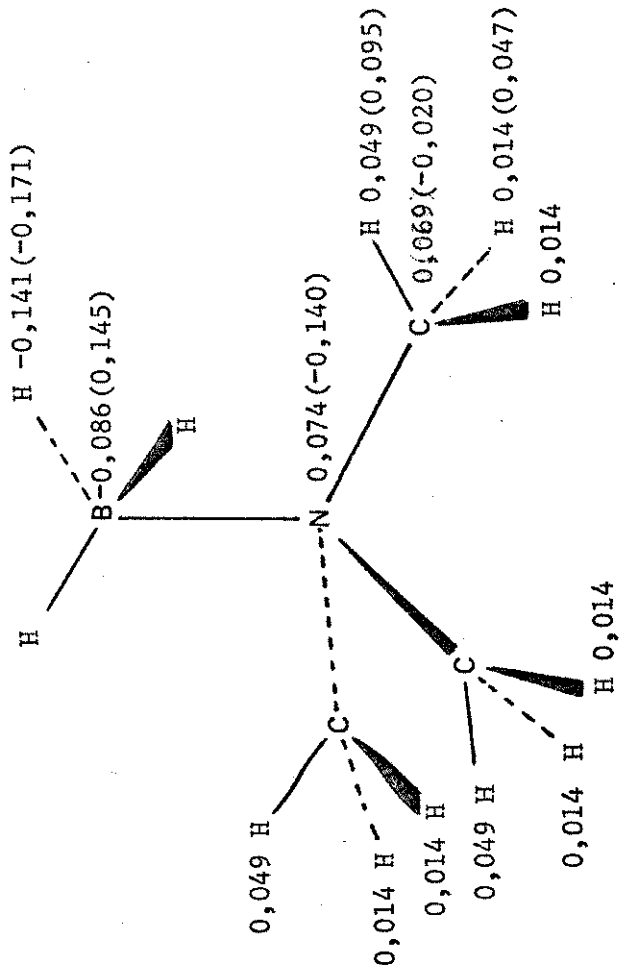
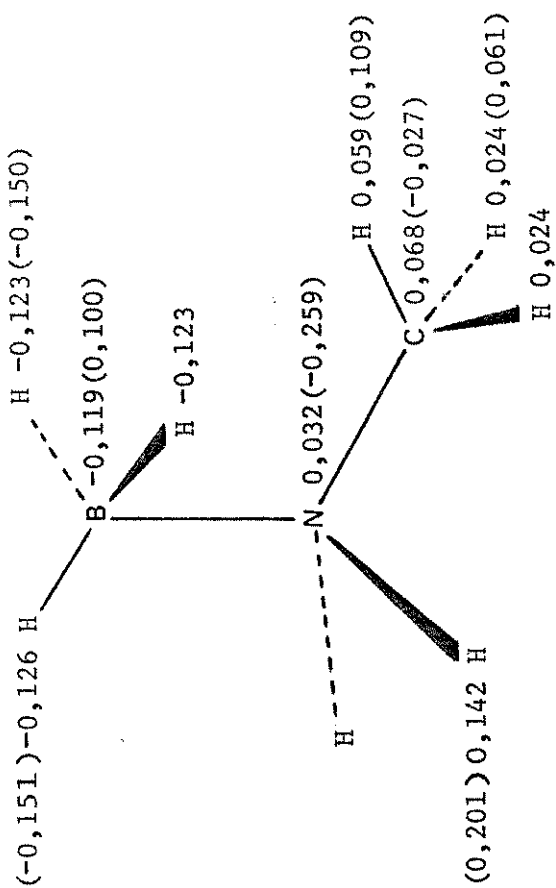


Figura I-4 Análise de População Eletrônica para N-metilamino-
boranos
(valores CNDO-2D entre parêntesis)



H_3NBH_3) de Palke¹⁵, Armstrong e Perkins¹⁶ e Kroll e Shillady⁷⁹. Embora classicamente o átomo de nitrogênio doe elétrons ao orbital vazio 2p do boro, nossos cálculos (CNDO-2 e CNDO-2D) mostram que quase toda a densidade eletrônica transferida se encontra nos hidrogênios ligados ao boro; os hidrogênios ligados ao nitrogênio adquirem cargas positivas sob coordenação, maiores que aquelas das aminas correspondentes. Shillady^{10,11} e outros também reportaram que os átomos H(B) são bem mais negativos nos adutos que no borano livre. Entretanto notamos um fato interessante: enquanto CNDO-2D prediz uma inversão nos sinais das cargas dos átomos N e B, CNDO-2 nos indica que a polaridade da ligação entre esses dois átomos é aquela assinalada de acordo com o pensamento clássico de que o nitrogênio mediante uma doação de elétrons fica "positivo" e o boro, pelo recebimento fica "negativo". Os resultados CNDO-2D são mais consistentes com os pensamentos modernos sobre as distribuições de cargas nas ligações N-B tendo em vista as eletronegatividades relativas desses dois átomos. O que ocorre, segundo os cálculos, não é uma doação pura e simples do par eletrônico isolado sobre o nitrogênio ao boro, mas sim um fluxo de densidade eletrônica dos agrupamentos aminas ao borano. Esta interpretação concorda com estudos teóricos feitos sobre H_3NBH_3 por vários pesquisadores^{10,11, 13-16,80-82}.

A quantidade de elétrons transferida das aminas (como um todo) para o borano (também como um todo) pode ser vista na Tabela I-6. Os valores CNDO-2 estão bem acima dos valores CNDO-2D, mas em ambos os resultados a carga negativa transferida aumenta quando

Tabela I-6 Quantidade de Elêtrons Transferida de Metilaminas
para o Borano na Formação dos Adutos N-metilamino
noranos

	CNDO-2	CNDO-2D	<u>ab-initio</u>
H_3N	0,477	0,330	0,285 ^a
MeH_2N	0,491	0,347	
Me_2HN	0,503	0,357	
Me_3N	0,511	0,367	

a) Referência 13

se processa a substituição de $H(N)$ por CH_3 . Assim, neste caso, os grupos metila atuam com o seu bem conhecido efeito indutivo +I.

Uma análise da influência da coordenação do borano nas cargas líquidas de equilíbrio de cada átomo é apresentada abaixo.

1) Nitrogênio

As Figuras I-2 e I-4 nos mostram que, enquanto nas aminas livres as cargas líquidas calculadas (CNDO-2 e CNDO-2D) são negativas para o nitrogênio, quando ocorre a coordenação do borano às aminas, os métodos de cálculo dão sinais diferentes para as referidas cargas: CNDO-2 nos informa que tal sinal é positivo e CNDO-2D nos mostra ser o mesmo negativo. Vemos que a coordenação do borano às aminas acarreta uma diminuição da densidade de carga negativa sobre N. À medida em que ocorre a substituição dos $H(N)$ por metilas, a quantidade de carga transferida se torna menor quando calculada com o método CNDO-2, não sofrendo uma variação regular quando é avaliada mediante o formalismo CNDO-2D.

2) Hidrogênio (N)

Ambos os métodos de cálculo predizem uma carga líquida positiva para os átomos de hidrogênio. Quando o ácido H_3B se coordena às aminas tal carga positiva é aumentada. Entretanto, os dois formalismos fornecem variações diferentes para esses aumentos de carga: enquanto CNDO-2D nos mostra que eles se tornam cada vez menores na série, CNDO-2 não indica uma variação regular para os mesmos.

3) Carbono

Também para estes átomos os cálculos conferem carga líquida positiva nas aminas livres. Todavia, sob coordenação do borano, os carbonos são eletronicamente enriquecidos, pois embora ainda a carga líquida CNDO-2 conserve o seu sinal, a CNDO-2D se torna negativa. A quantidade de elétrons CNDO-2 recebida pelos carbonos aumenta na série, enquanto a CNDO-2D não sofre uma variação regular, atingindo um valor mínimo (menos negativo) para MeH_2NBH_3 e um máximo (mais negativo) para Me_2HNBH_3 .

4) Hidrogênio (C)

Estes átomos apresentam nas aminas livres uma carga líquida CNDO-2 negativa e CNDO-2D positiva. Quando existe a coordenação do borano às aminas, ambas as cargas se tornam mais positivas, indicando-nos uma diminuição da densidade eletrônica sobre esses hidrogênios sob coordenação. Esta perda é em parte compensada pela substituição metila, haja visto que a medida em que aumenta o número de grupos CH_3 , as cargas positivas sobre esses hidrogênios diminuem.

5) Grupo Metila

As cargas líquidas sobre os metilas das aminas são sempre positivas, mantendo-se inalteradas na série. Ocorrendo a coordenação do borano, as cargas positivas sobre este grupo são grandemente aumentadas, mas a densidade eletrônica perdida diminui quando ocorre a substituição consecutiva dos hidrogênios (N) por metilas.

As observações feitas estão sumarizadas na Tabela I-7.

Analizamos abaixo os efeitos que a substituição dos hidrogênios (N) por metilas ocasiona nas cargas atômicas líquidas de equilíbrio para esta série de adutos.

1) Nitrogênio

À medida em que aumenta o número de grupos CH_3 nas moléculas dos adutos, aumenta também a carga positiva CNDO-2 e diminui (fica menos negativa) a carga negativa CNDO-2D sobre o átomo considerado, tudo fazendo indicar um desvio da densidade eletrônica sobre o nitrogênio a outros átomos das moléculas.

2) Hidrogênio (N)

Adquirem carga líquida positiva a qual diminui com a substituição metila.

3) Carbono

Enquanto o cálculo CNDO-2 confere carga líquida positiva ao carbono, o cálculo com deortogonalização lhe atribui carga líquida negativa. Os valores CNDO-2 mantêm-se constantes na série, mas as cargas CNDO-2D sofrem uma ligeira diminuição, passando a ser menos negativas.

4) Hidrogênio (C)

Ambos os métodos conferem carga líquida positiva aos hidrogênios, a qual diminui à medida em que se processa a substituição dos H(N) por metilas.

Tabela I-7 Efeitos Qualitativos, através da Análise de População nas Metilaminas e nas Metilfosfinas, devido à Coordenação do Borano^{a,b}

	E	H(E)	C	H(C)	CH ₃	B ^C	H(B) ^C	H ₃ B ^C	E-H	E-C	C-H	B-H ^C
Aminas	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	←	↓ (↑)	↑ (↑)	↑
									←	←	→	→
									↑	↑	(↑)	↑
Fosfinas (sp)	↑	↑	↑	↑	↑	↑	0	↑	→	→	←	→
									↑	↑	↑	↑
Fosfinas (sp ^d)	↑	0 (↑)	↑	↑	↑	↑	0	↑	→	→	←	→

a) Tendências nas cargas atômicas líquidas e polaridades das ligações

b) Veja rodapé da Tabela I-4

c) Estas quantidades sumarizam os dados com respeito a H₃B planar, obtidos da referência 10 com r(B-H) = 1,19Å, que mostram B: 0,253e, H: -0,084e

5) Grupo Metila

Observamos que os formalismos CNDO-2 e CNDO-2D indicam ser o grupo metila deficiente em elétrons, isto é, as cargas líquidas sobre os metilas são positivas, assim como foi visto para as aminas. Todavia, a medida em que aumenta o número desses grupos, tal deficiência é parcialmente sanada, visto que a carga positiva sobre CH_3 diminui quando se vai do MeH_2NBH_3 ao Me_3NBH_3 . Podemos observar, ainda, que estes grupos nos adutos apresentam cargas líquidas positivas muito maiores que aquelas nas aminas correspondentes.

6) Boro

CNDO-2 prediz uma carga líquida negativa para o boro, enquanto CNDO-2D lhe indica uma carga positiva. À medida em que aumenta o número de grupos metila na série, observamos que a densidade eletrônica sobre B diminui, parecendo que este átomo cede elétrons para outras partes da molécula.

7) Hidrogênio (B)

CNDO-2 e CNDO-2D conferem cargas líquidas negativas aos átomos H(B) dos adutos considerados, as quais aumentam (tornam-se mais negativas) à medida em que ocorre a substituição dos H(N) por metilas.

8) Grupo Borano

As cargas CNDO-2 e CNDO-2D sobre o fragmento borano em todos os adutos considerados são negativas e sua densidade eletrô-

nica aumenta com a entrada de maior número de grupos metila.

A discussão exposta se encontra resumida na Tabela I-8, onde notamos que ambos os formalismos fornecem as mesmas tendências; à exceção daquela sobre a carga líquida dos hidrogênios (C) de Me_2HNBH_3 para a qual CNDO-2 não prediz variação alguma e CNDO-2D indica um aumento (esses hidrogênios adquirem maior carga negativa).

Na linha B da Tabela I-4 encontramos um resumo dessas influências para a série N-metilaminoboranos.

Tabela I-8 Efeitos Qualitativos, através da Análise de População nos N-metilaminoboranos, devido à Substituição dos Hidrogênios (N) por Metilas^{a,b}

	N	H(N)	C	H(C)	CH ₃	B	H(B)	H ₃ B
H ₃ NBH ₃	↓	↑	-	-	-	↓	↑	↑
MeH ₂ NBH ₃	↓	↑	0 (↓)	↑	↑	↓	↑	↑
Me ₂ HNBH ₃	↓	-	0 (↓)	↑	↑	↓	↑	↑

a) Tendências nas cargas atômicas líquidas

b) Veja rodapé da Tabela I-4

c. Metilfosfinas

Uma comparação entre os momentos dipolares experimentais e calculados (com os conjuntos de base sp e spd) para metilfosfinas é encontrada na Tabela I-9. As tendências desses momentos como função do número de grupos metila são melhor visualizadas nas Figuras I-5 (base sp) e I-6 (base spd) nas quais observamos que as tendências calculadas estão em concordância razoável com a experimental, embora quantitativamente os valores CNDO-2D dos momentos sejam os melhores. A introdução dos orbitais 3d do fósforo no cálculo dos momentos propicia melhor concordância dos valores teóricos com os experimentais em virtude do aparecimento de um momento de polarização, μ_{pd} , de mesmo sentido que μ_Q , e que, portanto, traz os resultados teóricos para mais perto dos valores empíricos. Isto poderá ser observado com maior clareza nas Figuras I-5 e I-6.

Os valores quotados na Tabela I-9, nos mostram que analogamente às metilaminas, também a maior contribuição ao momento total de metilfosfinas é devida aos termos de polarização μ_{sp} e μ_{pd} . Dada a diferença entre os valores experimentais e os CNDO-2 (à exceção do momento dipolar de fosfina, calculado com a base spd) é de se esperar que os termos devido às polarizações sp (μ_{sp}) e pd (μ_{pd}) sejam provavelmente exagerados (os valores de μ_{sp} de metilfosfinas são quase o dobro dos correspondentes para metilaminas).

À medida em que aumenta o número de grupos metila nas moléculas, o termo μ_Q aumenta, visto que a referida substituição produz maior separação de cargas e um maior momento dipolar ao longo da ligação devido à maior distância internuclear $r(P-C)$ compa-

Tabela I-9 Os Valores Experimentais e Calculados dos Momentos Dipolares (Debyes)
para Metilfosfinas^a

	μ_Q	μ_{sp}^T	μ_{sp}^P	μ_{pd}^b	μ_{CNDO-2}^c	$\mu_{CNDO-2D}$	$\mu_{EXP.}$	Ref.
<u>sp</u>								
H ₃ P	-0,75	3,36	3,36	-	2,61	1,26	0,579	17,18
MeH ₂ P	-0,75	3,49	3,48	-	2,76	1,74	1,10	19
Me ₂ HP	-0,75	3,56	3,53	-	2,83	1,98	1,23	20
Me ₃ P	-0,70	3,57	3,52	-	2,87	2,10	1,192	21
<u>spd</u>								
H ₃ P	-0,91	3,35	3,35	-1,95	0,49	0,01	0,579	17,18
MeH ₂ P	-0,83	3,53	3,49	-1,59	1,98	1,52	1,10	19
Me ₂ HP	-0,69	3,64	3,56	-1,16	2,46	1,81	1,23	20
Me ₃ P	-0,49	3,69	3,57	-0,58	2,62	1,81	1,192	21

a) Veja rodapé da Tabela I-2

b) Contribuição a μ_{CNDO-2} devido à polarização pd na molécula

c) $\mu_{CNDO-2} = \mu_Q + \mu_{sp}^T + \mu_{pd} = \mu_Q + \mu_{sp+pd}$

Figura I-5 As Tendências dos Momentos Dipolares Experimentais e Calculados (base sp) para Metilfosfinas como Função do Número de Grupos Metila

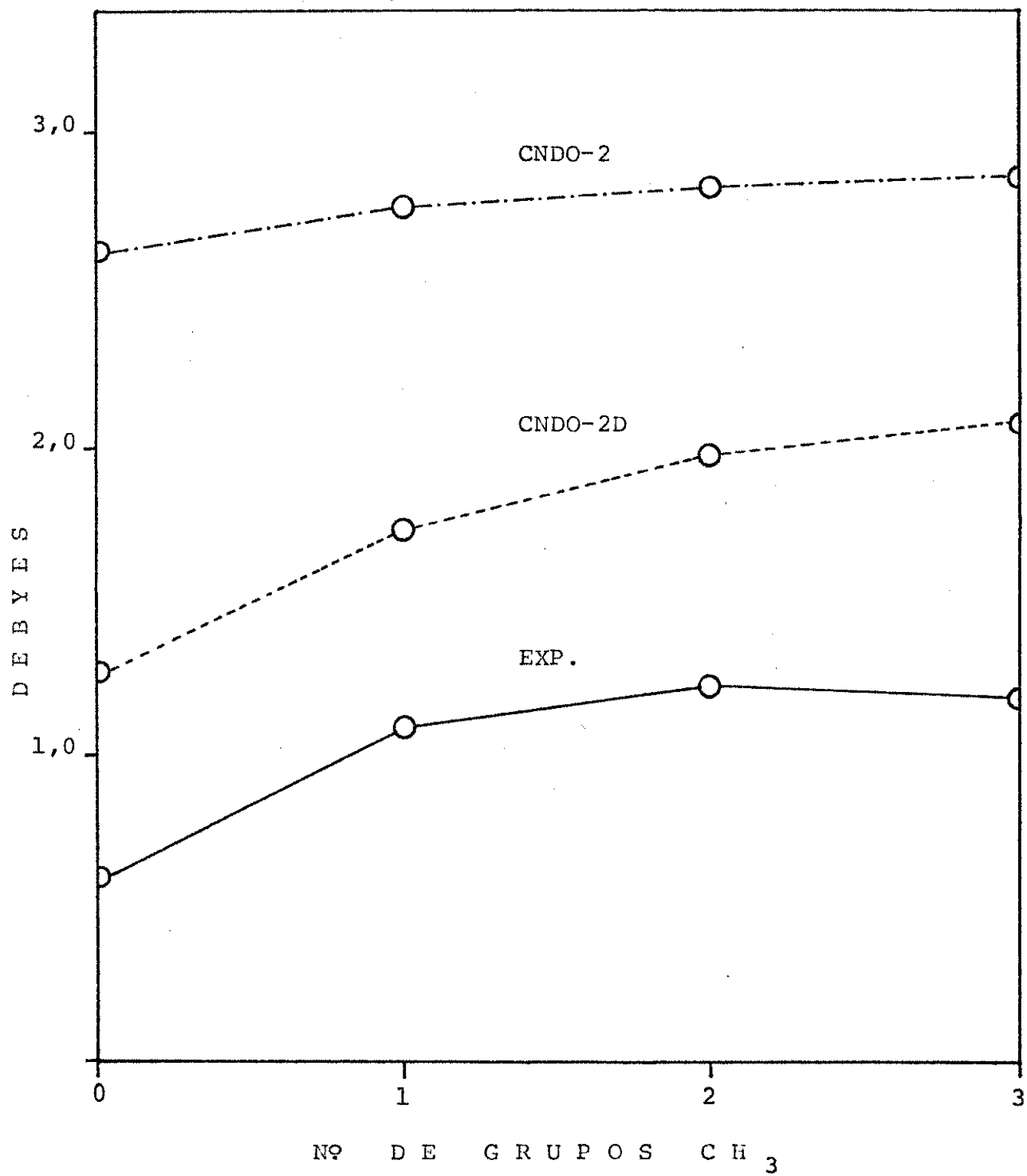
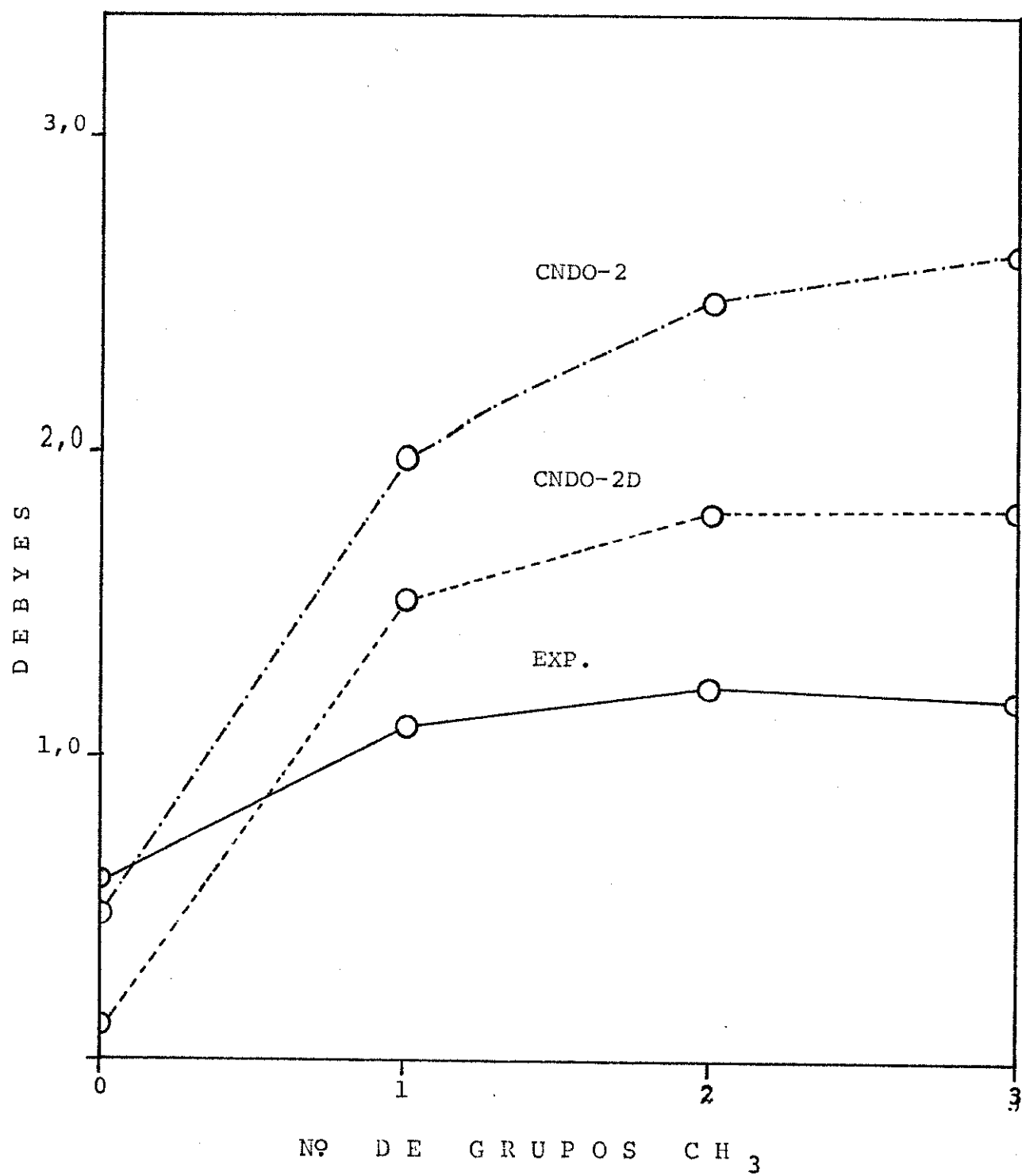


Figura I-6 As Tendências dos Momentos Dipolares Experimentais e Calculados (base spd) para Metilfosfinas como Função do Número de Grupos Metila



rada a $r(P-H)$. Observamos, ainda, na Tabela I-9 que os valores de μ_Q são relativamente invariantes a uma mudança do conjunto de base, em vista das variações de $\mu_{sp} + \mu_{pd}$ que são os principais responsáveis pelas grandes diferenças entre os valores dos momentos moleculares calculados com os dois conjuntos de autofunções.

As tendências sempre ascendentes dos momentos dipolares calculados de metilfosfinas se devem ao fato dos termos μ_Q , μ_{sp} e μ_{pd} variarem no mesmo sentido à medida em que o número dos metilas aumenta na série.

Baseado na hipótese de que os termos μ_Q são bem calculados, podemos estimar, assim como o fizemos para as metilaminas, os momentos do par isolado (μ_{PI}) das metilfosfinas, fazendo-se a diferença entre os valores experimentais dos momentos e os valores de μ_Q . Os resultados podem ser vistos na Tabela I-10 e contrariam as sugestões de Weaver e Parry de que, para metilfosfinas, a contribuição do par isolado ao momento total é desprezível. Desde que o sentido de μ_{EXP} não é conhecido, estimamos os momentos μ_{PI} considerando as duas possibilidades. É importante assinalar que, em qualquer dos dois casos, o termo correspondente ao momento do par isolado existe e deverá ser levado em conta na interpretação das tendências observadas dos momentos de metilfosfinas.

Entretanto, a estimativa do momento do par isolado a partir dos valores experimentais leva-nos a um dilema interessante, desde que não podemos ter certeza dos sinais dos momentos totais de metilfosfinas. Nossa intuição sugere que, como o fósforo tem o par eletrônico isolado, o fim negativo do vetor momento dipolo total

Tabela I-10 Estimativa dos Momentos do Par Isolado (Debyes)
para Metilfosfinas

	$\mu_{\text{EXP.}}$	μ_Q^a	$\mu_{\text{sp+pd}}^{a,b}$	$\mu_{\text{EXP.}} - \mu_Q^c$	
<u>sp</u>				(+)	(-)
H_3P	$\pm 0,579$	-0,75	3,36	1,329	0,171
MeH_2P	$\pm 1,10$	-0,75	3,48	1,85	-0,35
Me_2HP	$\pm 1,123$	-0,75	3,53	1,98	-0,48
Me_3P	$\pm 1,192$	-0,70	3,52	1,892	-0,492
<u>spd</u>				(+)	(-)
H_3P	$\pm 0,579$	-0,91	1,40	1,489	0,331
MeH_2P	$\pm 1,10$	-0,83	1,90	1,93	-0,27
Me_2HP	$\pm 1,123$	-0,69	2,40	1,92	-0,54
Me_3P	$\pm 1,192$	-0,49	2,99	1,68	-0,702

ã) Veja rodapé da Tabela I-2

b) Veja rodapé da Tabela I-9

c) Para as fosfinas, os valores encontrados nas colunas indicadas por (+) e (-) são referidos aos momentos do par isolado calculado utilizando aqueles sinais atribuídos aos momentos experimentais

está no citado átomo e o sentido do momento do par isolado será oposto àquele devido à contribuição das cargas líquidas de equilíbrio (μ_Q). Devemos, então, ter, neste caso, valores altos dos momentos do par isolado para que possamos explicar os dados experimentais. Estes valores dos momentos do par isolado obtidos com a hipótese de que μ_{EXP} ter sentido P^-H^+ são dados na coluna indicada por (+) na Tabela I-10 variam de 1,49 Debyes a 1,93 Debyes, sendo muito maiores que os valores nas aminas correspondentes. Todavia, se admitirmos a ligação P-H de H_3P como sendo não polar, resultará para o momento do par isolado um valor de 0,6 Debyes, correspondente à metade do momento do par isolado de amônia. Considerando, porém, que o vetor momento de dipolo total tem sentido P^+H^- o momento do par isolado de fosfina cai a 0,33 Debyes (coluna (-) da Tabela I-10) aproximadamente um quarto do análogo para a amônia. Com a entrada dos grupos metila, nossa análise mostra que o momento do par isolado aumenta negativamente, o que os leva a supor que para as metilfosfinas o conceito de momento do par isolado perde o seu real significado. Os sinais negativos desses momentos indicam que o centro de cargas negativas não está localizado sobre o fósforo, mas sim, entre o fósforo e o hidrogênio ou entre o fósforo e o grupo metila.

Uma análise para a população eletrônica de metilfosfinas pode ser encontrada nas Figuras I-7 (base sp) e I-8 (base spd), onde os valores CNDO-2D estão colocados entre parêntesis.

Contrariamente às metilaminas, as cargas líquidas negativas se localizam, agora, sobre os hidrogênios (P) e carbonos. A

Figura I-7 Análise de População Eletrônica (base sp) para
Metilfosfinas
(valores CNDO-2D entre parêntesis)

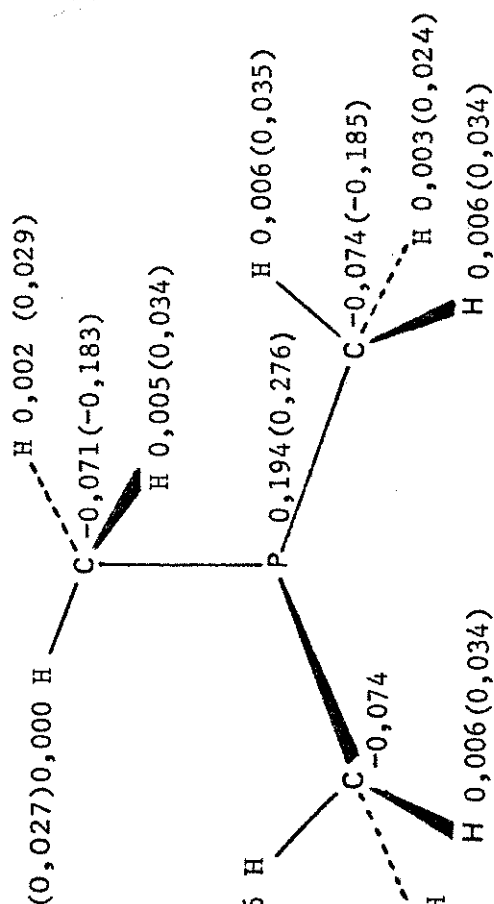
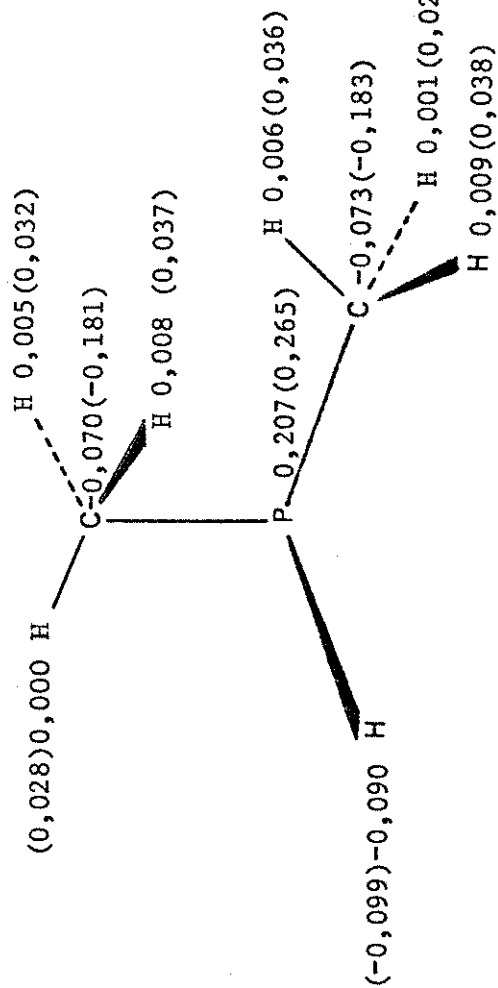
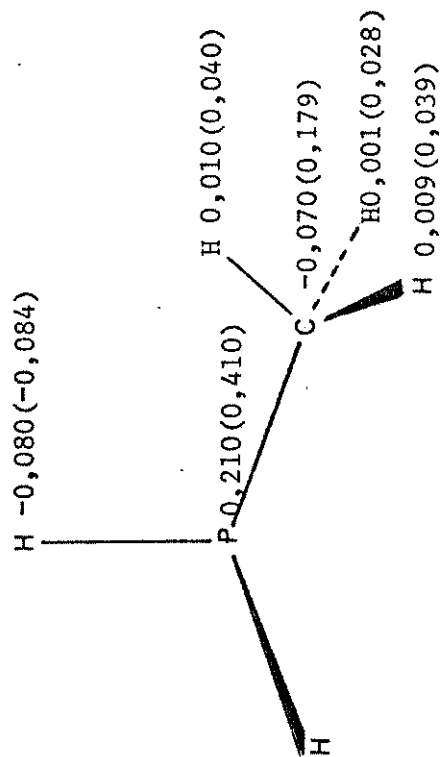
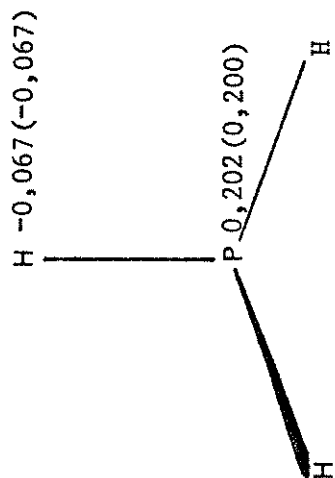
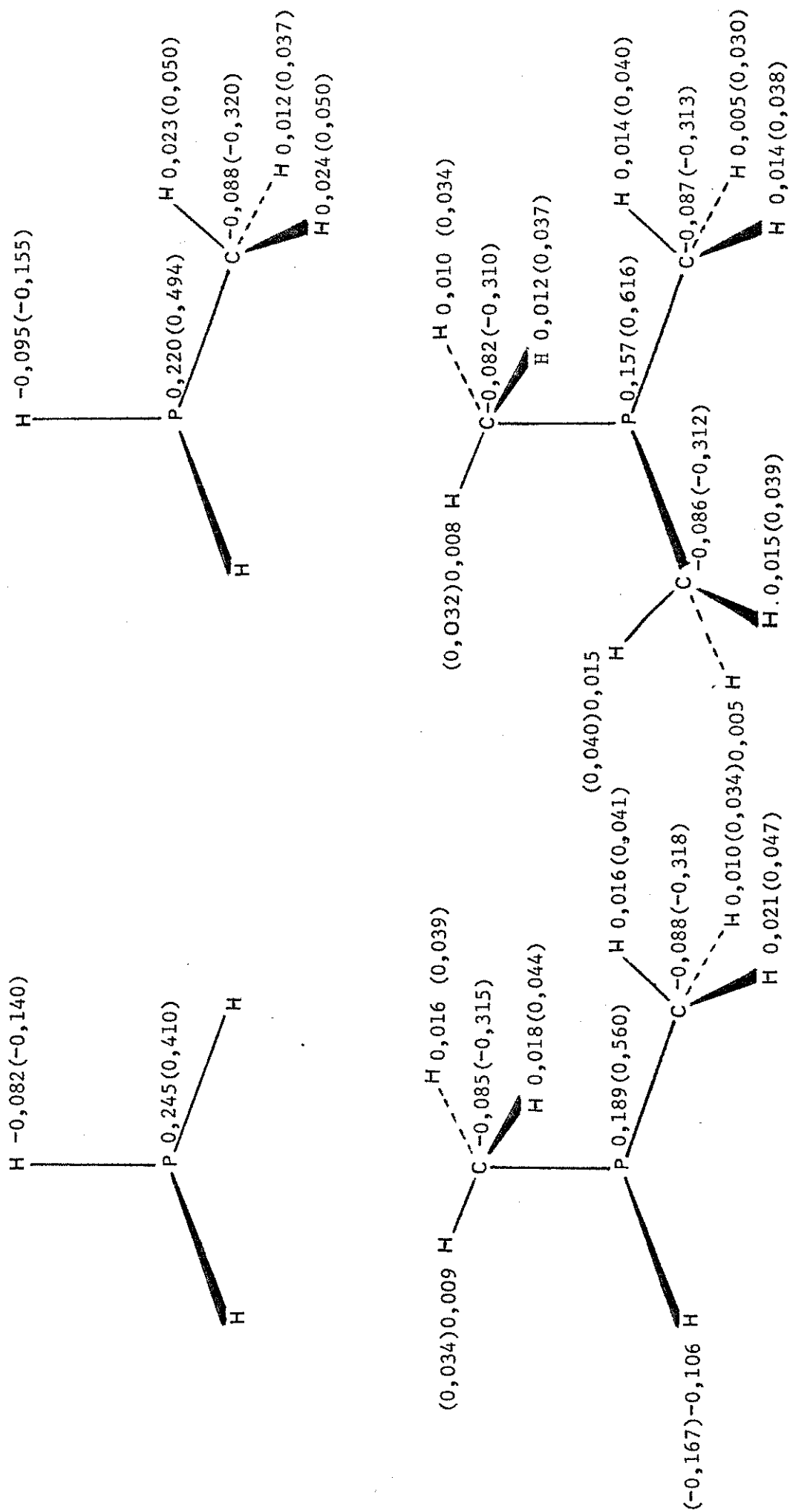


Figura I-8 Análise de População Eletrônica (base spd) para
Metilfosfinas
(valores CNDO-2D entre parêntesis)



introdução dos orbitais 3d do fósforo apenas acarreta um aumento no valor absoluto de todas as cargas líquidas, razão pela qual na discussão que segue consideraremos apenas os resultados obtidos com o conjunto de base spd.

Assim como fizemos para metilaminas podemos analisar em detalhe as distribuições de cargas líquidas de equilíbrio para metilfosfinas, como função da substituição dos hidrogênios (P) por metilas.

1) Fósforo

Contrariamente às metilaminas nas quais o nitrogênio era carregado negativamente, nas metilfosfinas o fósforo é deficiente em elétrons. Porém, à medida em que aumenta o número de grupos metila na série, a densidade eletrônica CNDO-2 sobre o fósforo aumenta, enquanto a CNDO-2D diminui.

2) Hidrogênio (P)

Também contrariamente ao que ocorre para metilaminas, os hidrogênios (P) possuem densidade eletrônica que aumenta quando os mesmos são substituídos por metilas.

3) Carbono

Estes átomos possuem cargas líquidas negativas que se mantêm constantes em toda a série considerada. Ressaltamos que a análise de Mulliken utilizando as autofunções CNDO-2D confere aos carbonos uma densidade eletrônica bem maior que aquela calculada segundo a análise de população característica do método CNDO-2.

4) Hidrogênio (C)

As duas análises de população indicam que os hidrogênios (C) possuem cargas líquidas positivas de equilíbrio, as quais diminuem quando o número de grupos metila aumenta.

5) Grupo Metila

Enquanto na série de metilaminas os metilas apresentam carga líquida positiva que permanece inalterada em toda a série, nas metilfosfinas estes grupos possuem cargas líquidas negativas que aumentam (tornam-se mais negativas) à medida em que fazemos a substituição dos hidrogênios (P) por CH_3 .

O esquema geral de distribuição de cargas é diferente para as metilaminas e metilfosfinas. Nas primeiras, o centro de cargas líquidas negativas era o átomo de nitrogênio, e não havia indicação nenhuma se os grupos metila eram aceptores ou doadores de elétrons, pois suas cargas permanecem constantes em toda a série. Nas segundas, o fósforo cede elétrons às outras partes da molécula, estando os grupos metilas eletronicamente enriquecidos. Este enriquecimento aumenta à medida em que se processa a substituição dos H(P) por CH_3 , parecendo que estes grupos não são doadores de elétrons, mas sim aceptores (resultados CNDO-2D). O método CNDO-2 indica-nos que a entrada dos metilas provoca uma redistribuição de carga em todo o sistema molecular, continuando o fósforo como principal fonte de elétrons.

Nas linhas C (sp) e D (spd) da Tabela I-4 resumimos a discussão apresentada, e observamos também, as polaridades das li-

gações P-C e P-H para as metilfosfinas bem como as variações provocadas nas mesmas pela substituição dos hidrogênios (P) por metilas. A flecha indicativa das polaridades aponta sempre para o fim negativo do dipolo. Observamos que embora nossos valores CNDO-2D dos momentos sejam os melhores, as polaridades das ligações não são afetadas quer pelo uso de um ou outro método de cálculo, quer pela introdução ou não das orbitais d. Nossos cálculos CNDO-2D base spd, indicam a mesma polaridade verificada por Lehn e Munsch²⁴ para a ligação P-H de fosfina mas com uma carga líquida positiva de 0,41e sobre P, enquanto aqueles pesquisadores calcularam uma carga de 0,07e.

Em virtude da importância dos orbitais 3d do fósforo nos cálculos dos momentos dipolares de metilfosfinas, seria interessante considerarmos a população eletrônica nesses orbitais.

A Tabela I-11 nos mostra uma comparação entre o número de elétrons 3d calculados mediante os formalismos CNDO-2 e CNDO-2D para metilfosfinas e um resultado ab-initio para fosfina e trimetilfosfina. Podemos observar que o formalismo com deortogonalização não reflete tão bem quanto o CNDO-2 as populações 3d ab-initio.

Em suma, nossos estudos semi-empíricos, conquanto forneçam valores muito diferentes para os momentos dipolares de metilfosfinas, e cálculos ab-initio de Lehn e Munsch²⁴ para H_3P , indicam ser o par eletrônico isolado sobre o fósforo, suscetível de polarização, tendo, por conseguinte, grande contribuição ao momento dipolar total. Também Hillier e Saunders²³ verificaram que, para

Tabela I-11 População Eletrônica nos Orbitais 3d do Fósforo
em Metilfosfinas

	H_3P	MeH_2P	Me_2HP	Me_3P
CNDO-2	0,167	0,187	0,201	0,201
CNDO-2D ^a	0,057	0,020	-0,025	-0,081
<u>ab-initio</u>	0,260 ^b			0,190 ^b

a) População orbital deortogonalizada

b) Referência 23

H_3P , a contribuição dos efeitos de polarização sobre o átomo de fósforo ao momento total é grande, embora para Me_3P este momento seja dominado pela distribuição de cargas de equilíbrio. As considerações feitas não são consistentes com o Modelo de Polarização utilizado também para interpretar as tendências dos momentos de metilfosfinas como função do número de grupos metila. Sugerimos, assim, que tal Modelo deve ser modificado de modo a incluir o momento do par isolado sobre o fósforo na explicação da tendência dos momentos observados de metilfosfinas e de seus adutos com borano.

d. P-metilfosfinoboranos

A Tabela I-12 nos mostra uma comparação entre os valores experimentais e calculados para os momentos dipolares dos adutos desta série. Estes valores estão plotados nas Figuras I-9 (base sp) e I-10 (base spd), as quais nos mostram um acordo razoavelmente bom entre as tendências calculadas e a experimental. Como tem sido uma constante neste trabalho, resultados CNDO-2D são melhores e aqueles obtidos com o auxílio dos orbitais 3d do fósforo são mais consistentes com os dados empíricos. Em vista disso, os comentários feitos a seguir referem-se apenas aos valores obtidos com as autofunções spd.

Conforme nos informa a Tabela I-12, os momentos predominantes são devidos, similarmente aos N-metilaminoboranos, às distribuições de cargas de equilíbrio (μ_Q). Estes valores, juntamente com os momentos de polarização sp (μ_{sp}) estão parcialmente cancelados por μ_{pd} em sentido oposto a μ_Q e μ_{sp} . A inclusão dos orbitais 3d do fósforo provoca, a par do aparecimento do momento de polarização μ_{pd} , um abaixamento das duas outras contribuições, pois permite ao átomo de fósforo acomodar maior densidade de carga.

Em se tratando dos momentos de ligação, a contribuição predominante nestas moléculas deverá ser a da ligação coordenativa P-B. Isto pode ser inferido das distribuições de cargas de equilíbrio mostradas nas Figuras I-11 (base sp) e I-12 (base spd), e concorda plenamente com as estimativas experimentais para esta quantidade³². Bryan e Kuczkowski³², admitindo o valor do momento da li-

Tabela I-12 Os Valores Experimentais e Calculados dos Momentos Dipolares (Debyes)
para P-metilfosfinoboranos^a

	μ_Q	μ_{sp}^T	μ_{pd}	μ_{CNDO-2}	$\mu_{CNDO-2D}$	$\mu_{EXP.}$	Ref.
<u>sp</u>							
H ₃ PBH ₃	4,60	2,18	-	6,78	5,31	4,00	33
MeH ₂ PBH ₃	4,92	2,21	-	7,12	5,86	4,66 ^b	31,32
Me ₂ HPBH ₃	5,14	2,21	-	7,34	6,21	4,78	31
Me ₃ PBH ₃	5,29	2,19	-	7,48	6,44	4,99 ^b	31,32
<u>spd</u>							
H ₃ PBH ₃	3,48	1,92	-0,77	4,63	3,97	4,00	33
MeH ₂ PBH ₃	4,16	2,01	-0,69	5,70	5,01	4,66 ^b	31,32
Me ₂ HPBH ₃	4,51	2,07	-0,54	6,39	5,62	4,78	31
Me ₃ PBH ₃	4,81	2,08	-0,03	6,86	6,02	4,99 ^b	31,32

a) Veja rodapé da Tabela I-2

b) Referência 31

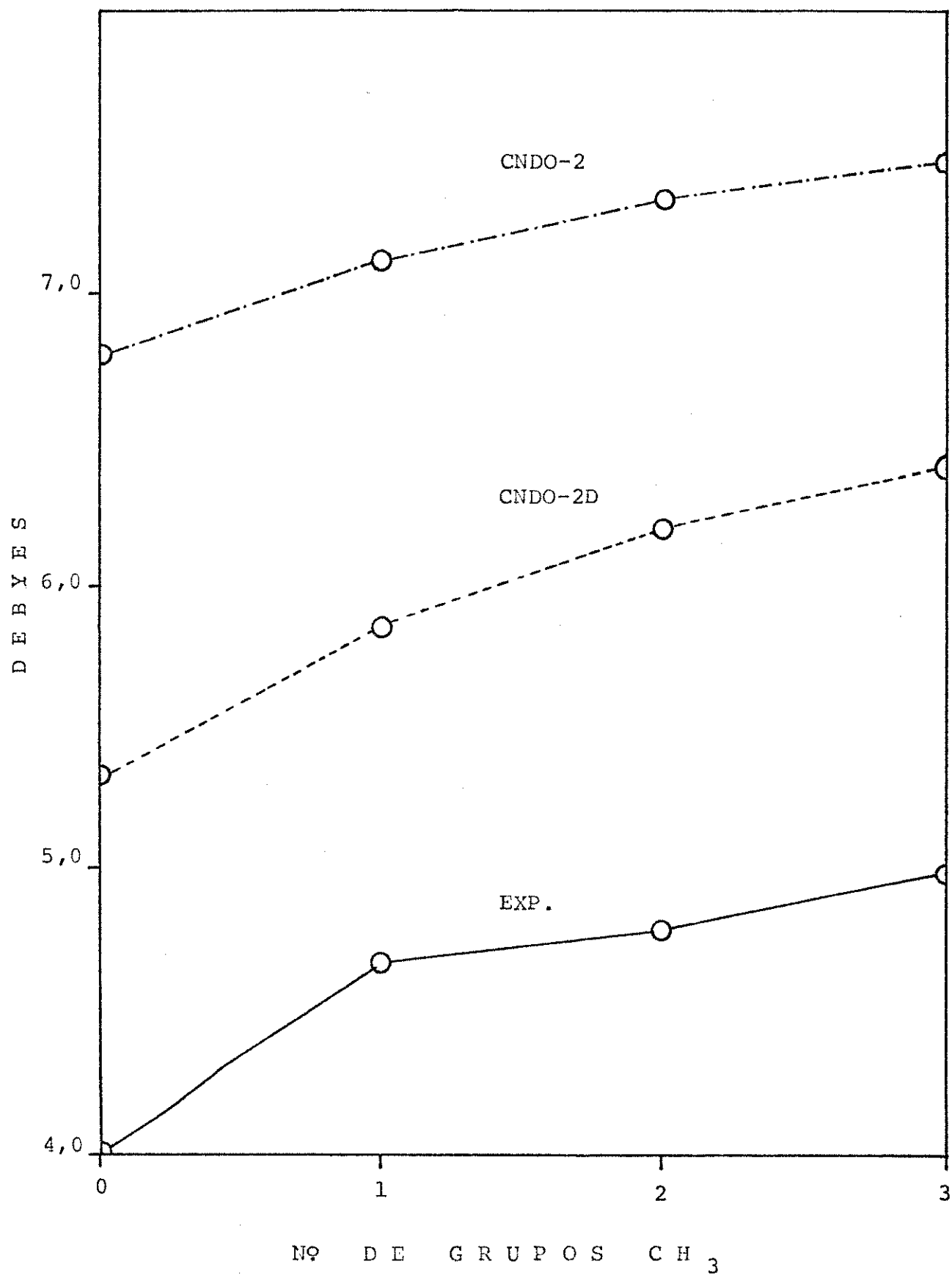


Figura I-10 As Tendências dos Momentos Dipolares Experimentais e Calculados (base spd) para P-metilfosfinoboranos como Função do Número de Grupos Metila

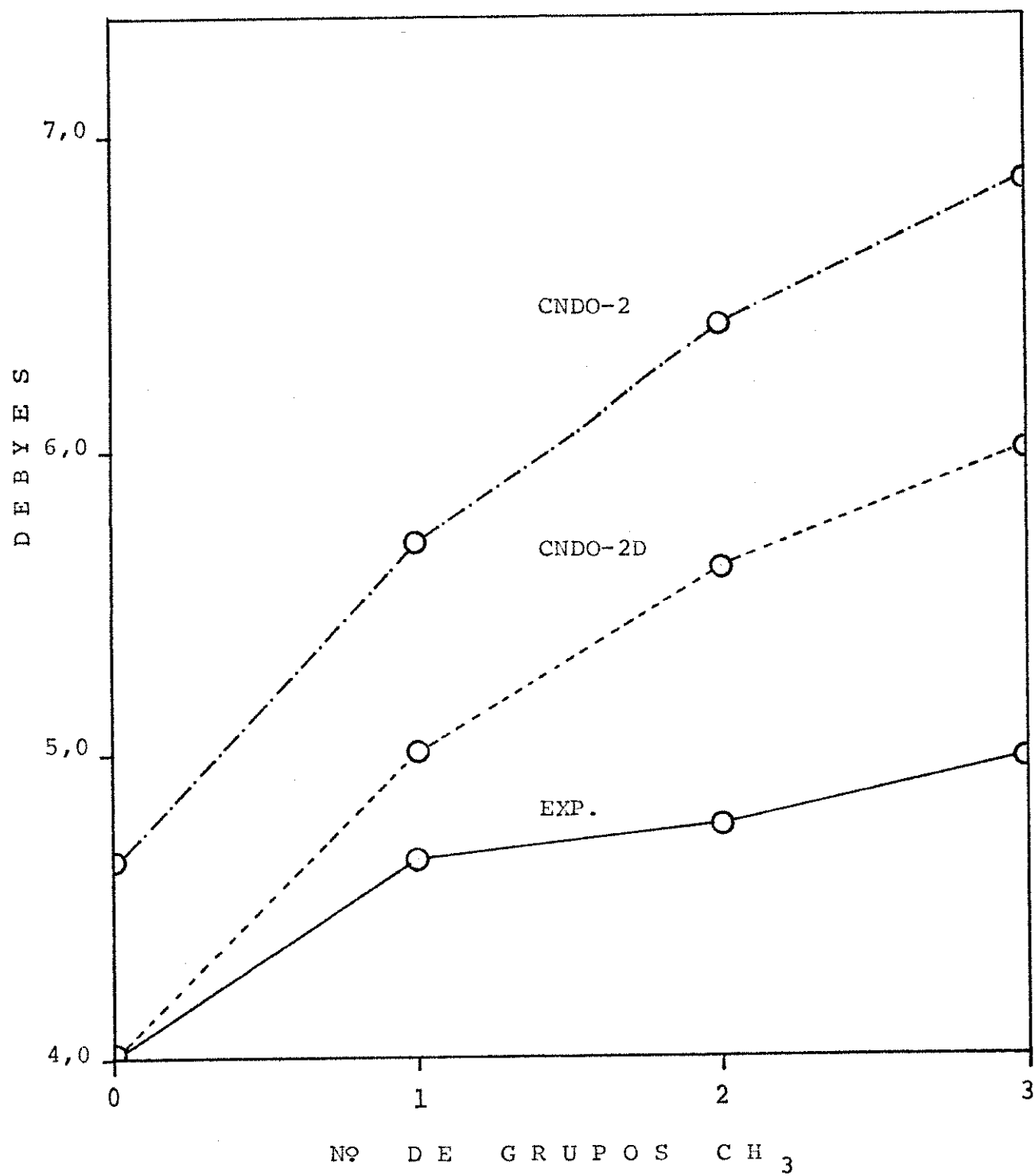


Figura I-11 Análise de População Eletrônica (base sp) para
P-metilfosfinoboranos
(valores CNDO-2D entre parêntesis)

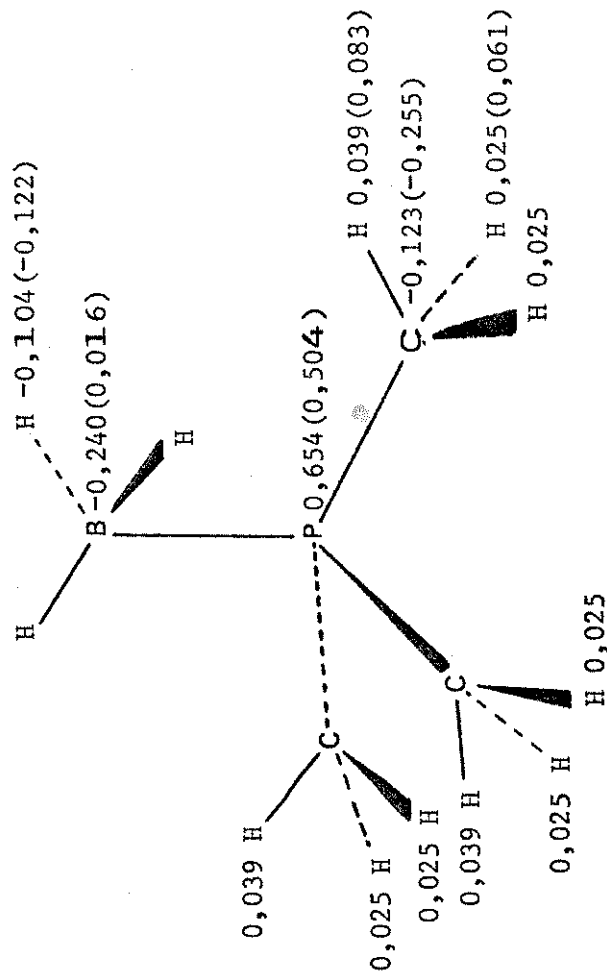
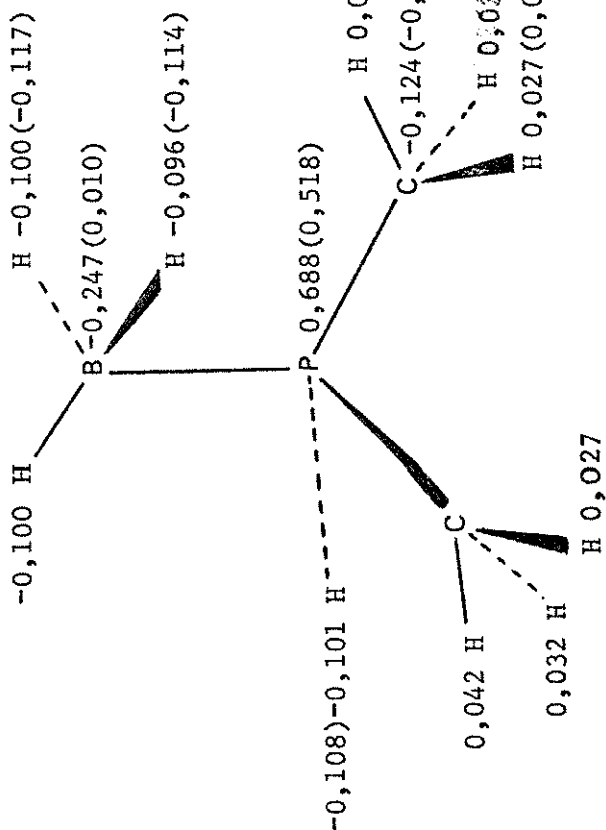
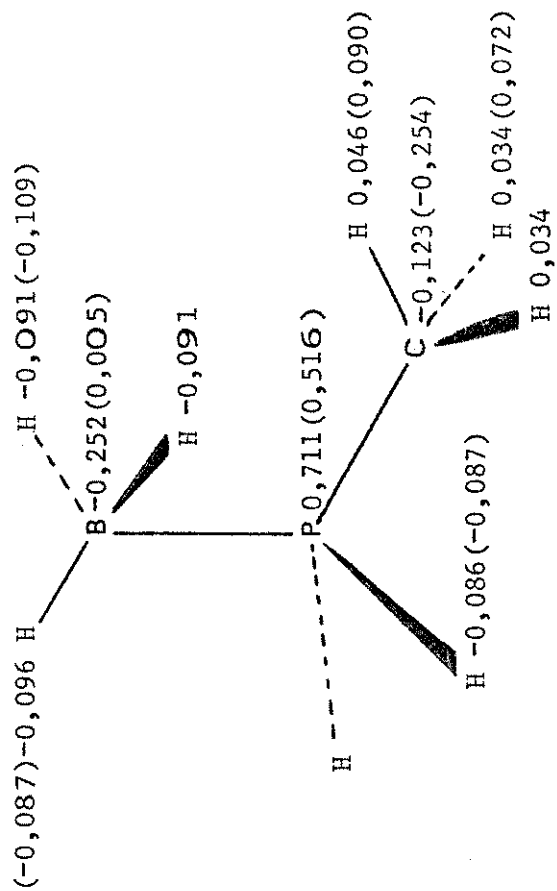
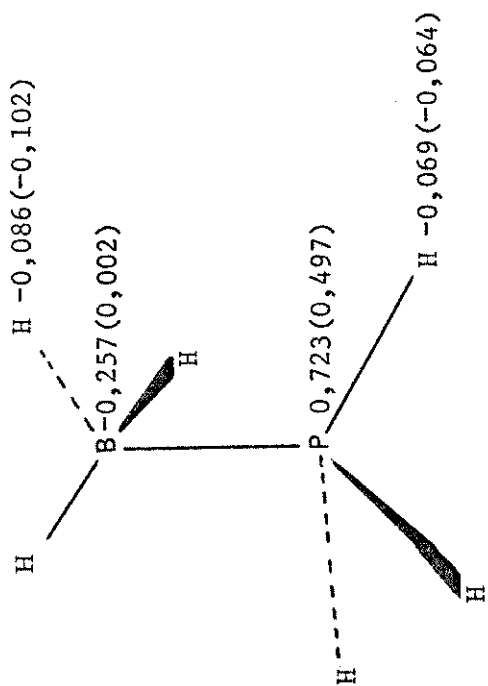
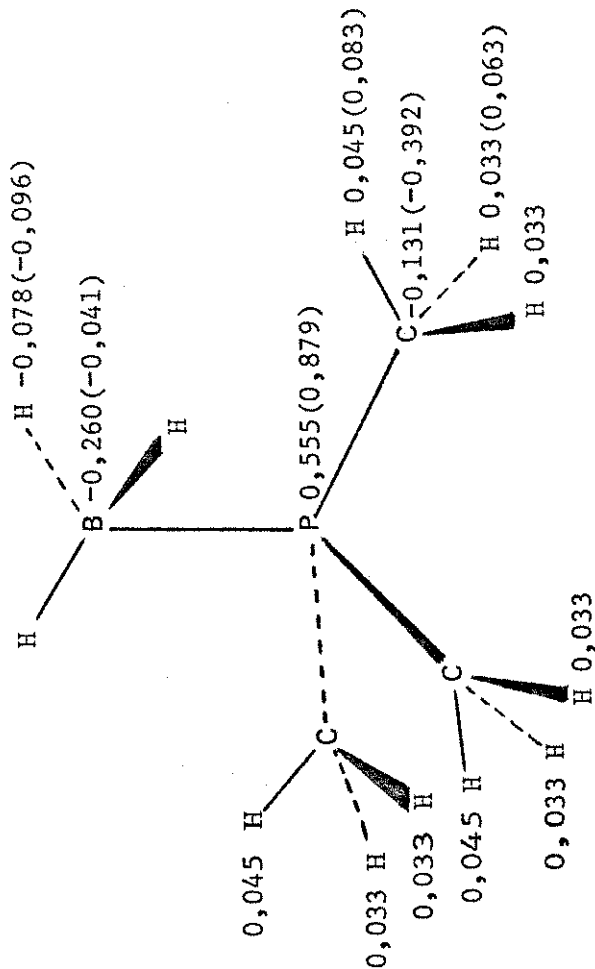
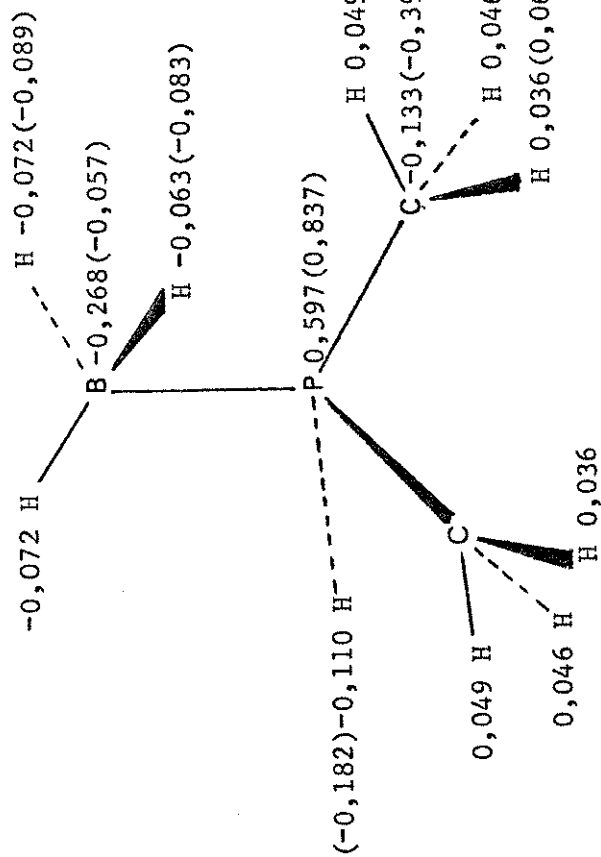
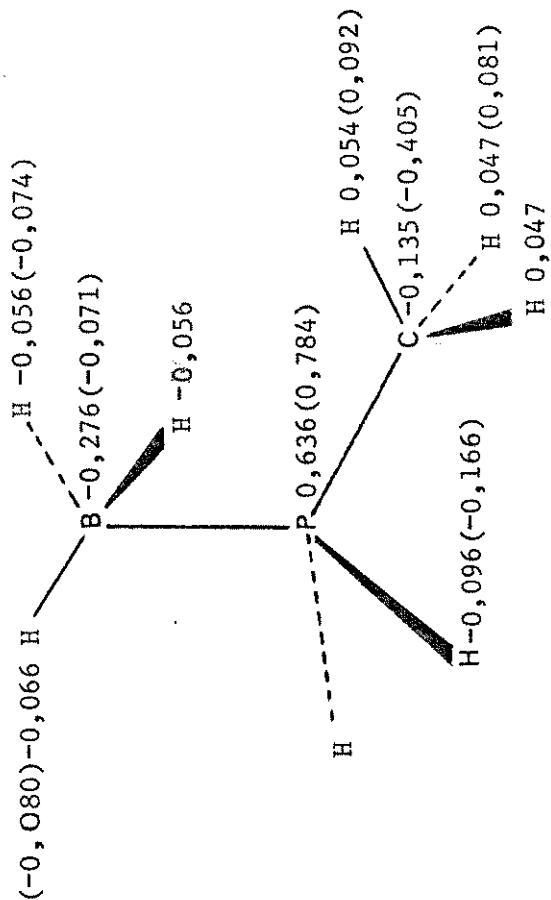
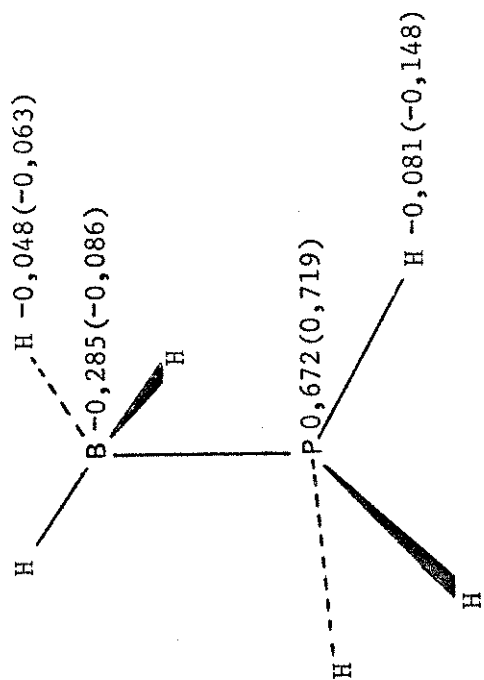


Figura I-12 Análise de População Eletrônica (base spd) para
P-metilfosfinoboranos
(valores CNDO-2D entre parêntesis)



gação P-C do trabalho de Weaver e Parry sobre fosfinas⁶, estimaram o momento μ (P-B) entre 3,4 Debyes e 4,0 Debyes para o trimetilfosfinoborano. Os demais adutos da série deverão ter μ (P-B), pelo menos aproximadamente, no intervalo especificado acima.

Morse e Parry³¹ observaram que a tendência dos momentos experimentais de P-metilfosfinoboranos se assemelha bastante àquela que os momentos dos N-metilaminoboranos mostrariam se as contribuições do par isolado das aminas fossem nulas. Então podemos racionalizá-la, dizendo que para os P-metilfosfinoboranos o elevado valor desta propriedade em comparação com as fosfinas se deve a um momento μ_Q que resulta de uma forte distorção da nuvem eletrônica (par isolado) sobre o fósforo provocada pela coordenação do borano. Esta distorção se tornaria maior à medida em que o número de grupos metila aumenta na série, em virtude da maior disponibilidade da nuvem eletrônica das correspondentes fosfinas.

O Modelo de Weaver e Parry⁶ não prediz contribuição importante de um momento do par isolado aos momentos totais das fosfinas. Nossos resultados sobre distribuição de cargas de equilíbrio mostram que a entrada dos grupos metila nas moléculas acarreta um aumento da densidade eletrônica envolvendo principalmente uma transferência de elétrons do fósforo ao borano (embora os grupos metila e os hidrogênios (P) também tenham suas cargas aumentadas às expensas do fósforo). Este fato se reflete como uma elevação dos valores de μ_Q (Tabela I-12) e, em termos dos momentos de ligação, num aumento de μ (P-B). Comportamento similar foi observado nos adutos de metilaminas com borano.

As cargas atômicas líquidas de equilíbrio obtidas mediante uma análise de população (Figuras I-11 (valores sp) e I-12 (valores spd)) concordam com a idéia, aceita, de que o átomo de fósforo doa o seu par eletrônico não compartilhado ao orbital vazio 2p do boro. Observamos, porém, dois fatos curiosos: 1) quando o cálculo é feito com o conjunto de base sp, CNDO-2 confere maior carga negativa ao boro (comparado a H_3B livre), enquanto CNDO-2D nos mostra que tal átomo mantém-se praticamente sem carga líquida, indicando-nos que a densidade eletrônica proveniente das fosfinas é desviada para os hidrogênios (B); 2) quando o conjunto de base utilizado no cálculo é o spd, CNDO-2 nos indica, à maneira da observação anterior, maior carga líquida negativa sobre o boro (comparado ao H_3B livre). Contudo, CNDO-2D nos evidencia que os elétrons cedidos pelas fosfinas ao ácido H_3B são repartidos quase que igualmente entre o boro e os hidrogênios (B). Este resultado, mais razoável, é oposto àquele obtido com a base sp.

A Tabela I-13 nos fornece a densidade eletrônica transferida das fosfinas para o grupo borano na formação dos adutos. CNDO-2D (base spd) prediz uma transferência de 0,28e de H_3P a H_3B , que se compara favoravelmente com o valor de 0,30e de estudos ab-initio^{22,61}, enquanto CNDO-2 (base spd) transfere perto de 0,43e. Com o aumento da substituição metila, a carga transferida também aumenta. Isto não deve ser, contudo, identificado com o efeito indutivo +I dos metilas, pois à medida em que o número desses grupos aumenta nas moléculas, o que existe é uma redistribuição de cargas em que os próprios metilas são eletronicamente enriquecidos às cus

Tabela I-13 Quantidade de Elêtrons Transferida de Metilfosfinas
para o Borano na Formação dos Adutos P-metilfosfino
boranos

	<u>sp</u>		<u>spd</u>		<u>ab-initio</u>
	CNDO-2	CNDO-2D	CNDO-2	CNDO-2D	
H_3P	0,516	0,305	0,429	0,275	0,30 ^a
MeH_2P	0,530	0,322	0,457	0,301	
Me_2HP	0,541	0,338	0,483	0,317	
Me_3P	0,552	0,354	0,495	0,330	

a) Referências 22,61

tas do fósforo.

A Tabela I-14 nos mostra a quantidade de carga (número de elétrons) nos orbitais 3d do fósforo para as moléculas desta série. É relevante a possibilidade de interação pi que envolve o referido orbital e elétrons sigma de correta simetria das ligações B-H e C-H. Podemos observar (Tabelas I-11 e I-14) que a coordenação do borano às fosfinas propicia um aumento da população eletrônica desses orbitais a qual, todavia, continua sendo ainda muito menor que a densidade eletrônica nos orbitais 3s e 3p do fósforo, indicando que se a interação pi-hiperconjugativa existe, ela é praticamente desprezível em relação à sigma, o que está de acordo com outros estudos teóricos^{22,25,60}.

A entrada dos metilas provoca efeitos contrários nas populações 3d CNDO-2 e CNDO-2D, pois enquanto a primeira aumenta, a segunda diminui.

Assim como fizemos para os adutos da série anterior, vamos analisar os efeitos que a coordenação do borano às fosfinas, provoca nas cargas atômicas líquidas das mesmas. Consideraremos a penas os resultados obtidos com o conjunto de base spd.

1) Fósforo

Como era de se esperar, as cargas líquidas positivas sobre o fósforo aumentam quando ocorre a coordenação do borano às fosfinas. Este aumento se torna, contudo, menor à medida em que substituímos os hidrogênios (P) por metilas.

Tabela I-14 População Eletrônica nos Orbitais 3d do Fósforo
nos Adutos P-metilfosfinoboranos

	H_3PBH_3	MeH_2PBH_3	Me_2HPBH_3	Me_3PBH_3
CNDO-2	0,312	0,338	0,352	0,354
CNDO-2D ^a	0,116	0,081	0,039	-0,015
<u>ab-initio</u>	0,20 ^b			

a) População orbital deortogonalizada

b) Referência 61

2) Hidrogênio (P)

As cargas líquidas calculadas para estes hidrogênios são negativas nas fosfinas livres e mantêm-se praticamente inalteradas quando ocorre a coordenação do borano.

3) Carbono

Contrariamente aos hidrogênios (P), os carbonos, que também possuem carga líquida negativa nas fosfinas, tem suas densidades eletrônicas aumentadas sob coordenação, tornando-se, então, evidente que grande parte da densidade eletrônica sobre o fósforo é desviada para estes átomos. Estas cargas mantêm-se constantes em toda a série, não sendo afetadas pela substituição metila.

4) Hidrogênio (C)

Estes hidrogênios, com cargas líquidas CNDO-2 e CNDO-2D positivas nas fosfinas perdem densidade eletrônica sob coordenação.

5) Grupo Metila

Os grupos metilas nas fosfinas possuem cargas líquidas negativas. Quando ocorre a formação dos complexos, as cargas líquidas negativas são diminuídas indicando-nos que além do fósforo, também parte das cargas sobre os metilas é desviada em direção ao borano. À medida em que ocorre a substituição dos hidrogênios (P) por CH_3 , a densidade de carga perdida durante a formação dos adutos é diminuída.

A discussão exposta pode ser observada qualitativamente na Tabela I-7 na qual notamos uma concordância perfeita entre as

variações CNDO-2 e CNDO-2D. Não discutimos os resultados obtidos com o conjunto de base sp, mas as tendências quotadas na referida Tabela não são qualitativamente afetadas pela introdução dos orbitais 3d do fósforo.

Vamos agora analisar os efeitos nas cargas atômicas líquidas dos adutos da série considerada, ocasionados pela substituição dos hidrogênios (P) pelos grupos metila. Consideraremos apenas os resultados obtidos com o conjunto de autofunções spd.

1) Fósforo

Enquanto o formalismo CNDO-2 nos mostra sob a troca mencionada uma diminuição da carga líquida positiva sobre o fósforo, o CNDO-2D nos fornece um efeito contrário, indicando-nos que quanto maior o número de grupos metila, maior será também a densidade eletrônica desviada do fósforo a outros átomos da molécula.

2) Hidrogênio (P)

Para estes átomos, ambos os formalismos predizem um aumento na densidade eletrônica quando aumenta o número de metilas, o que nos mostra um fluxo de elétrons do fósforo aos hidrogênios (P).

3) Carbono

Ambos os formalismos predizem que, com a entrada dos grupos metila, a carga líquida negativa sobre os carbonos diminui, embora pouco, na série considerada, mantendo-se quase constante. Esta pequena diminuição é mais intensa na teoria CNDO-2D.

4) Hidrogênio (C)

As cargas líquidas positivas CNDO-2 e CNDO-2D sobre estes átomos são levemente diminuídas quando ocorre a entrada dos metilas.

5) Grupo Metila

A densidade eletrônica total sobre os metilas aumenta na série de adutos considerada.

6) Boro

Este átomo nos adutos tem carga líquida negativa, como era de se esperar, já que os ácidos de Lewis são eletronicamente enriquecidos pelas bases de Lewis. Notamos, porém, uma pequena diminuição na carga eletrônica do boro à medida que trocamos os hidrogênios (P) por CH_3 .

7) Hidrogênio (B)

Também estes átomos possuem cargas líquidas negativas, as quais se tornam mais negativas quando ocorre a substituição metila.

8) Grupo Borano

As cargas sobre o boro e hidrogênios (B) nos indicam que o fragmento borano é enriquecido de elétrons com aumento do número de grupos metila.

A exposição acima é mostrada para cada molécula da série na Tabela I-15. À exceção das tendências CNDO-2 e CNDO-2D para as cargas líquidas do fósforo, as demais tendências são concordantes em ambos os formalismos. Um resumo para a série é apresentado nas

Tabela I-15 Efeitos Qualitativos, através da Análise de População nos P-metilfosfinoboranos, devido à Substituição dos Hidrogênios (P) por Metilas^{a,b}

	P	H(P)	C	H(C)	CH ₃	B	H(B)	H ₃ B
H ₃ PBH ₃	↑(↓)	↑	-	-	-	↓	↑	↑
MeH ₂ PBH ₃	↑(↓)	↑	0	↑	↑	↓	↑	↑
Me ₂ HPBH ₃	↑(↓)	-	0	↑	↑	↓	↑	↑

a) Tendências nas cargas atômicas líquidas

b) Veja rodapé da Tabela I-4

linhas E (base sp) e F (base spd) da Tabela I-4, a qual também nos mostra as polaridades de todas as ligações nestes adutos. Os formalismos de cálculo predizem o mesmo sentido para as polaridades spd, embora as variações das mesmas devido à entrada dos metilas sejam, na maioria das vezes opostas.

2. As Ligações Coordenativas N-B e P-B

A covalência das ligações N-B e P-B para os adutos pode ser estimada em termos dos índices parciais e totais de ligação⁸³, cujo formalismo é discutido em detalhe no apêndice F. Os índices parciais $W_{\mu(E)\nu(R)}$ representam a quantidade de carga no orbital atômico μ de um átomo E envolvido na ligação com o orbital atômico ν de um átomo R ($E \neq R$). Os índices parciais $W_{\mu(E)R}$ e $W_{\mu(R)E}$ representam, nessa ordem, a quantidade de carga no orbital atômico μ de E e R , envolvido na ligação com todos os orbitais de R e E , respectivamente. Por fim, os índices totais W_{ER} representam a quantidade de carga de todos os orbitais de E envolvidos nas ligações com todos os orbitais de R . Segundo Wiberg⁸³, quanto mais próximo do valor 1 estiver o índice total W_{ER} tanto maior será o caráter covalente da ligação E-R e, à medida em que os valores de W_{ER} se tornam menores que 1, tal caráter covalente diminui. Todos estes índices de ligação são calculados a partir dos elementos da matriz densidade de cargas CNDO-2, e para as moléculas com fósforo, os cálculos foram feitos apenas com as autofunções do conjunto de base spd.

Na Tabela I-16, a qual contém os índices totais de ligação, o fato de maior evidência é o baixo valor dos mesmos para a ligação N-B nos N-metilaminoboranos (0,72 a 0,75) em comparação com os índices para a ligação P-B nos P-metilfosfinoboranos (1,01 a 1,10). Admitindo a sugestão de Wiberg mencionada acima, os valores quotados na referida Tabela sugerem um considerável caráter iônico à ligação N-B (da ordem de 25% a 28%), enquanto conferem à

Tabela I-16 Índices Totais de Ligação (W_{ER}) para Metilaminas, Metilfosfinas e seus Adutos com Borano

	N-H	N-C	N-B	B(N)-H	P-H	P-C	P-B	B(P)-H
H_3E	0,994	-	-	-	0,993	-	-	-
MeH_2E	0,977	1,045	-	-	0,978	1,073	-	-
Me_2HE	0,962	1,028	-	-	0,962	1,054	-	-
Me_3E	-	1,007	-	-	-	1,037	-	-
H_3EBH_3	0,953	-	0,751	0,969	0,974	-	1,029	0,926
MeH_2EBH_3	0,949	0,973	0,743	0,966	0,962	1,076	1,006	0,927
Me_2HEBH_3	0,945	0,968	0,731	0,963	0,950	1,058	1,099	0,941
Me_3EBH_3	-	0,961	0,719	0,960	-	1,041	1,091	0,941

ligação P-B um carter eminentemente covalente. Os valores de W_{ER} não são, praticamente, afetados pela substituição dos hidrogênios (N ou P) por grupos metila.

Vamos agora analisar a participação dos orbitais individuais nas ligações, o que é feito mediante os índices parciais de ligação. Os índices $W_{\mu(E)\nu(R)}$, que se encontram na Tabela I-17A, nos indicam que os pares de orbitais $p_{\sigma}(B)$ e $p_{\sigma}(N)$ e $p_{\sigma}(B)$ e $s(N)$ são os responsáveis pela maior parte da interação eletrônica entre os átomos N e B nos N-metilaminoboranos. No caso dos complexos com metilfosfinas, as maiores interações ocorrem entre os orbitais $p_{\sigma}(P)$ e $s(B)$, $s(P)$ e $p_{\sigma}(B)$ e $p_{\sigma}(P)$ e $p_{\sigma}(B)$. As contribuições dos demais orbitais são consideravelmente pequenas em comparação àquelas já mencionadas. De um modo geral, os índices parciais significantes (à exceção de $W_{p_{\sigma}(P)p_{\sigma}(B)}$ para as fosfinas) diminuem quando aumenta o número de grupos metila.

A Tabela I-17B nos mostra os valores dos índices parciais de ligação $W_{\mu(E)B}$. Notamos que as contribuições predominantes são devidas aos orbitais $s(N)$ e $p_{\sigma}(N)$ para os adutos de metilaminas e $s(P)$ e $p_{\sigma}(P)$ para os de metilfosfinas, como era de se esperar em vista dos valores quotados na Tabela anterior. A participação dos orbitais d do fósforo que poderiam contribuir a uma ligação de simetria pi (d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$) é desprezível em relação às contribuições de outros orbitais do mesmo átomo. A tendência destes índices como função do número de grupos metila é análoga à observada na Tabela anterior.

Tabela I-17A Índice Parcial de Ligação ($W_{ij}(E) \vee (R)$) para os Adutos de Metilaminas e de Metilfosfinas com Borano^a

	ns (E)-2s (B)	ns (E)-2p _z (B)	np _z (E)-2s (B)	np _z (E)-2p _z (B)	d _z ² (E)-2s (B)	d _z ² (E)-2p _z (B)
H ₃ NEH ₃	0,050	0,238	0,098	0,316	-	-
MeH ₂ NEH ₃	0,050	0,237	0,099	0,314	-	-
Me ₂ HNEH ₃	0,049	0,234	0,099	0,310	-	-
Me ₃ NEH ₃	0,048	0,230	0,099	0,306	-	-
H ₃ PEH ₃	0,078	0,285	0,130	0,348	0,010	0,001
MeH ₂ PBH ₃	0,077	0,276	0,131	0,351	0,011	0,002
Me ₂ HPBH ₃	0,074	0,264	0,131	0,358	0,012	0,004
Me ₃ PBH ₃	0,072	0,250	0,133	0,367	0,013	0,006

a) n= número quântico principal do nível de valência do átomo E (n=2 para E=N, n=3 para E=P)

Tabela I-17B Índice Parcial de Ligação ($W_{\mu(E)B}$) para os Adutos de Metilaminas e de Metilfosfinas com Borano^a

	ns (E)-B	np _x (E)-B	np _y (E)-B	np _z (E)-B	d _z ² (E)-B	d _{xz} (E)-B	d _{yz} (E)-B	d _{x²-y²} (E)-B	d _{xy} (E)-B
H ₃ NBH ₃	0,288	0,025	0,025	0,414	-	-	-	-	-
MeH ₂ NBH ₃	0,287	0,020	0,024	0,412	-	-	-	-	-
Me ₂ HNBH ₃	0,284	0,019	0,021	0,409	-	-	-	-	-
Me ₃ NBH ₃	0,278	0,018	0,018	0,405	-	-	-	-	-
H ₃ PBH ₃	0,364	0,048	0,048	0,479	0,011	0,038	0,038	0,002	0,002
MeH ₂ PBH ₃	0,353	0,035	0,047	0,482	0,013	0,035	0,038	0,002	0,001
Me ₂ HPBH ₃	0,339	0,031	0,037	0,489	0,016	0,034	0,036	0,001	0,001
Me ₃ PBH ₃	0,321	0,027	0,027	0,500	0,019	0,034	0,034	0,001	0,001

a) Veja rodapé da Tabela I-17A

A Tabela I-17C nos mostra os índices parciais de ligação $W_{\mu(B)E}$ ($E=N,P$) e nos informa, como foi antecipado na Tabela I-17A, que os orbitais $s(B)$ e $p_{\sigma}(B)$ são os que mais participam das ligações com o nitrogênio e o fósforo. Enquanto os índices $W_{s(B)N}$ e $W_{s(B)P}$ não são alterados pela entrada dos metilas, notamos uma diminuição gradativa das cargas envolvidas nas ligações entre os demais orbitais.

As interações $s(N) - p_{\sigma}(B)$, $p_{\sigma}(N) - p_{\sigma}(B)$, $s(P) - p_{\sigma}(B)$ e $p_{\sigma}(P) - p_{\sigma}(B)$ representam as maiores contribuições aos índices parciais de ligação das ligações N-B e P-B, o que está de acordo com os resultados ab-initio conhecidos^{13,14,16,22,25}.

A Tabela I-17D contém os índices parciais de ligação W_{sd} onde s é o orbital atômico do hidrogênio (B) e d é um dos orbitais atômicos do fósforo. Estes índices são interessantes porque podem nos mostrar um possível efeito hiperconjugativo do grupo borano. Observamos que a maior participação, em virtude da geometria adotada em que o átomo de boro permanece no eixo z do referencial cartesiano, é devido aos orbitais d que possibilitam ligações de simetria sigma.

Os valores quotados nas Tabelas I-17B e I-17D nos indicam que a hiperconjugação do grupo borano, conquanto consideravelmente pequena, existe e mantém-se praticamente constante para as moléculas da série, não sendo afetada pela substituição dos hidrogênios (P) por metilas. Esta observação é consistente com estudos CNDO-2 de Crasnier, Labarre e Leibovici³⁶ sobre o metilfosfinoborano (MeH_2PBH_3), cálculos ab-initio de Demuynck e Veillard²² e de

Tabela I-17C Índice Parcial de Ligação ($W_{u(B)E}$) para os Adutos de Metilaminas e de Metilfosfinas com Borano

	$2s(B)-N$	$2p_x(B)-N$	$2p_y(B)-N$	$2p_z(B)-N$	$2s(B)-P$	$2p_x(B)-P$	$2p_y(B)-P$	$2p_z(B)-P$
H_3EBH_3	0,148	0,025	0,025	0,554	0,218	0,088	0,088	0,635
MeH_2EBH_3	0,149	0,020	0,024	0,550	0,218	0,070	0,086	0,631
Me_2HEBH_3	0,148	0,019	0,021	0,544	0,218	0,066	0,074	0,627
Me_3EBH_3	0,147	0,018	0,018	0,536	0,218	0,063	0,063	0,623

Tabela I-17D Índice Parcial de Ligação ($W_{H(B)d(P)}$) para os Adutos P-metilfosfinoboranos^a

	$H(B)-d_z^2(P)$	$H(B)-d_{xz}(B)$	$H(B)-d_{yz}(P)$	$H(B)-d_{x^2-y^2}^2(P)$	$H(B)-d_{xy}(P)$
H_3PBH_3					
H(6)	0,001	0,010	0,029	0,001	0,002
H(7)	0,001	0,010	0,029	0,001	0,002
H(8)	0,001	0,038	0,000	0,003	0,000
MeH_2PBH_3					
H(8)	0,001	0,032	0,000	0,003	0,000
H(9)	0,002	0,009	0,029	0,001	0,002
H(10)	0,002	0,009	0,029	0,001	0,002
Me_2HPBH_3					
H(8)	0,001	0,032	0,000	0,003	0,000
H(9)	0,001	0,008	0,024	0,001	0,002
H(10)	0,002	0,008	0,028	0,001	0,002
Me_3PBH_3					
H(8)	0,001	0,032	0,000	0,003	0,000
H(9)	0,001	0,008	0,024	0,001	0,002
H(10)	0,001	0,008	0,024	0,001	0,002

a) Os números dos hidrogênios são referidos nas figuras contidas no apêndice D

Hillier e Saunders²⁵ e resultados experimentais⁶² do espectro fotoeletrônico para o fosfinoborano (H_3PBH_3). Nossos estudos também suportam o ponto de vista de Cowley e Damasco⁵⁶ e de Rudolph e Schultz⁵⁷ os quais mostraram, mediante análise da constante de acoplamento $J(P-B)$ para vários adutos de borano com derivados de fosfina, ser a interação pi entre o fósforo e o boro, desprezível.

Deste modo, em base aos resultados obtidos por nós e também por outros pesquisadores, podemos afirmar que o modelo hiperconjugativo do borano⁵⁶ não se aplica à descrição minuciosa da ligação P-B nos adutos considerados.

Outro tipo de hiperconjugação que pode ocorrer envolve os orbitais 3d do fósforo e elétrons sigma das ligações C-H⁵⁶. A Tabela I-17E nos fornece os índices parciais de ligação W_{sd} onde s é o orbital atômico do hidrogênio (C) e d é um dos orbitais atômicos do fósforo. Os valores destes índices são aproximadamente iguais àqueles correspondentes a $W_{H(B)d(P)}$ e não são, a exemplo destes últimos, afetados pela entrada dos grupos metila. O efeito hiperconjugativo destes grupos parece ser, portanto, de mesma magnitude que aquele do grupo borano.

Nossos resultados a respeito das ligações coordenativas nos N-metilaminoboranos e P-metilfosfinoboranos podem ser questionados em vista da pobre concordância entre as distribuições de carga CNDO-2 e os valores ab-initio, pois, como dissemos, é a partir dos elementos da matriz densidade CNDO-2 que são calculados os índices de ligação. Isto ocorre, todavia, para as duas séries de adutos de modo que podemos, ainda, fazer uma comparação entre as

Tabela I-17E Índice Parcial de Ligação ($W_{H(C)d(P)}$) para os Adutos P-metilfosfinoboranos^a

	$H(C)-d_z^2(P)$	$H(C)-d_{xz}(P)$	$H(C)-d_{yz}(P)$	$H(C)-d_{x^2-y^2}^2(P)$	$H(C)-d_{xy}(P)$
MeH_2PBH_3					
H(5)	0,010	0,005	0,000	0,003	0,000
H(6)	0,002	0,003	0,001	0,000	0,013
H(7)	0,002	0,003	0,001	0,000	0,013
Me_2HPBH_3					
H(5)	0,010	0,005	0,000	0,003	0,000
H(6)	0,002	0,004	0,000	0,000	0,012
H(7)	0,001	0,003	0,001	0,000	0,012
H(11)	0,010	0,001	0,004	0,001	0,002
H(12)	0,001	0,000	0,004	0,009	0,003
H(13)	0,002	0,002	0,002	0,010	0,003
Me_3PBH_3					
H(5)	0,010	0,004	0,000	0,003	0,000
H(6)	0,002	0,003	0,001	0,000	0,011
H(7)	0,002	0,003	0,001	0,000	0,011
H(11)	0,010	0,001	0,003	0,001	0,002
H(12)	0,002	0,000	0,004	0,008	0,003
H(13)	0,002	0,002	0,001	0,008	0,003
H(15)	0,002	0,000	0,004	0,008	0,003
H(16)	0,010	0,001	0,003	0,001	0,002
H(17)	0,002	0,002	0,001	0,008	0,003

a) Veja rodapé da Tabela I-17D

ligações N-B e P-B com alguma segurança.

A existência de uma estreita correlação direta entre a porcentagem de caráter 2s da ligação B-H (ou 3s da P-H) e a constante de acoplamento $J(B-H)$ (ou $J(P-H)$) foi notada por Cowley e Damasco⁵⁶, em analogia com estudos bem conhecidos sobre a constante de acoplamento $J(C-H)$ ⁸⁴. Os valores de $J(B-H)$ para as moléculas da série $Me_xH_{3-x}PBH_3$ seguem a ordem $x=0 > x=1 > x=2 < x=3$. Wiberg⁸³ encontrou uma excelente relação linear entre os valores de $J(C-H)$ e os índices parciais de ligação $W_{H(C)-2s(C)}$. Esperaríamos uma boa concordância entre os valores de $J(B-H)$ e $J(P-H)$ com nossos índices parciais $W_{H(B)-2s(B)}$ e $W_{H(P)-3s(P)}$. Infelizmente, o intervalo coberto pelas constantes de acoplamento (8 Hz para $J(B-H)$ e 6 Hz para $J(P-H)$) e os valores estimados de nossos índices parciais com relação aos adutos considerados são pequenos demais para podermos tirar qualquer conclusão definitiva.

A população reduzida de entrosamento ("Reduced Overlap Population") para as ligações N-B e P-B dos adutos se encontra na Tabela I-18. Esta quantidade, obtida através das autofunções CNDO-2D, representa a população de elétrons que efetivamente pertence aos átomos ligados, ou seja, representa a densidade de carga comum a N e B ou P e B. Enquanto para os N-metilaminoboranos não são observadas alterações nestes valores, na série dos complexos P-metilfosfinoboranos, uma diminuição uniforme ocorre à medida em que se processa a entrada dos grupamentos metila. Isto significa que a substituição dos hidrogênios (P) por metilas implica numa redistribuição das cargas nas moléculas, de tal modo que a população e-

Tabela I-18 População Reduzida de Entrosamento (CNDO-2D) da
 Ligação E-B nos Adutos de Metilaminas (E=N) e de
 Metilfosfinas (E=P, base spd) com Borano

	H_3EBH_3	MeH_2EBH_3	Me_2HEBH_3	Me_3EBH_3
N-B	0,483	0,491	0,492	0,487
P-B	0,500	0,481	0,459	0,435

letrônica efetiva entre os átomos da ligação coordenativa considerada é diminuída.

E. Conclusões

A conclusão mais importante se refere ao fato de que a aplicação do Modelo de Polarização de Weaver e Parry à descrição das tendências dos momentos dipolares de metilfosfinas e de seus adutos com borano não é suportada quer por cálculos semi-empíricos, quer por cálculos ab-initio. Sugerimos, então, em base às discussões apresentadas, que tal Modelo deve ser reformulado de modo que passe a incluir a contribuição do momento do par eletrônico isolado sobre o fósforo ao momento total de metilfosfinas e P-metilfosfinoboranos. Para a interpretação das tendências dos momentos experimentais de metilaminas e N-metilaminoboranos como função do número de grupos metila o Modelo funciona perfeitamente bem, sendo inclusive a tendência experimental reproduzida com bastante fidelidade pelos cálculos CNDO-2D.

A fim de que os momentos dipolares das moléculas que contém o elemento fósforo sejam melhor descritos teoricamente, é essencial que o conjunto de base utilizado no cálculo contenha os orbitais 3d daquele átomo. Isto se faz necessário porque aparece um termo correspondente ao momento da polarização pd em sentido oposto às demais contribuições, implicando numa melhor concordância dos valores teóricos dos momentos com os experimentais. Esta não é uma observação nova, porém, não seria exagero mencioná-la aqui, haja visto a boa concordância entre nossos resultados spd com os dados empíricos.

Conforme dissemos na introdução, nem todos os pesquisadores concordam com a "eficiência" do formalismo CNDO-2D (comparado ao CNDO-2) na descrição dos momentos moleculares. É nosso ponto de

vista que, a rigor, não podemos concluir definitivamente, em base aos cálculos já conhecidos, pela potencialidade de um ou outro método na reprodução dos momentos. O que podemos fazer é uma comparação entre os formalismos quando aplicados a um certo número de moléculas, mas daí à generalização é arriscado. Em particular, para as dezesseis moléculas consideradas neste trabalho, à exceção apenas do momento dipolar da fosfina, todos os demais resultados CNDO-2D (com base spd) foram melhores que os CNDO-2. De um modo geral, também a reprodutibilidade CNDO-2D das curvas dos momentos experimentais como função do número de grupos metila foi mais fiel.

Em relação às distribuições de carga, notamos um fato interessante. Quando o borano se coordena às metilaminas, observamos que CNDO-2 confere uma polaridade $N^+ - B^-$ enquanto CNDO-2D confere uma polaridade $N^- - B^+$ para a ligação N-B que diminui à medida em que os hidrogênios (N) são substituídos por grupos metila. Podemos, então, suspeitar que os átomos N e B são aproximadamente neutros e o que existe é uma transferência de elétrons de todo o fragmento amina ao grupo borano e não especificamente do nitrogênio ao boro. As distribuições de carga não nos permitem concluir se, nestes adutos, os grupos metila são doadores ou aceptores de elétrons.

Com relação aos P-metilfosfinoboranos, CNDO-2 e CNDO-2D concordam em que a polaridade da ligação coordenativa é $P^+ - B^-$ a qual aumenta à medida em que os hidrogênios (P) são trocados por metilas. Isto nos indica que estes grupos atraem elétrons de outras partes da molécula e a transferência de densidade eletrônica ocorre principalmente entre o fósforo e o boro. Enquanto a coordenação do

borano às aminas aumenta a densidade eletrônica do boro e dos hidrogênios (B), a referida coordenação às fosfinas não aumenta de modo significativo a densidade eletrônica daqueles hidrogênios quando - comparada ao valor calculado para o borano livre. Observamos, ainda, que o efeito geral dessa coordenação é aumentar a população de elétrons dos orbitais 3d do fósforo.

Nossos resultados a respeito das ligações coordenativas N-B e P-B nos permitiram concluir que a primeira delas, em toda a série de adutos, apresenta um baixo índice total de ligação em relação à P-B, o que nos indica que esta última possui um caráter - mais covalente.

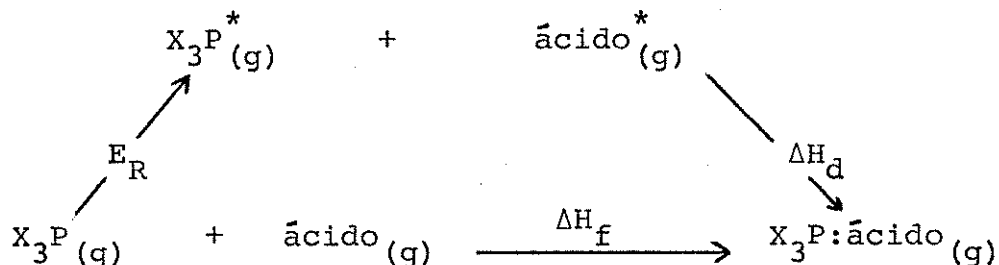
Os índices parciais de ligação que envolvem orbitais d do fósforo nos indicam que a hiperconjugação de elétrons sigma das ligações B-H e C-H com os referidos orbitais é pequena, mostrando-nos que qualquer dos efeitos hiperconjugativos (o do grupo borano e o do grupo metila) não contribui de modo significativo para a ligação coordenativa P-B nos P-metilfosfinoboranos.

PARTE II. Estudos CNDO sobre a Formação dos Adutos entre H_3P , F_3P ,
 Me_3P e H_3B

A. Introdução

1. Considerações Gerais

Considerável trabalho tem havido sobre a termodinâmica de formação dos complexos entre haletos e hidreto de boro e diversas bases de Lewis com vista aos fatores que governam a intensidade da ligação coordenativa entre o doador e o receptor⁸⁵⁻⁹³. O ciclo abaixo⁹⁰ ilustra bem as relações entre as energias envolvidas no processo de formação do aduto na fase gasosa.



onde:

O asterisco indica que o ácido e a base estão em configuração geométrica similar à do composto de adição; E_R é a energia necessária para reorganizar as estruturas do ácido e da base a fim de adaptá-los à conformação do aduto; ΔH_d é a energia de formação da ligação dativa e ΔH_f é a energia de formação do aduto na fase gasosa.

É bem conhecido que^{87,90,91,94}, baseado nas energias livres e entalpias de reação, a ordem de acidez (ou tendência em receber elétrons) dos ácidos de boro geralmente observada é: Br_3B^+

$\text{Cl}_3\text{B} > \text{F}_3\text{B}$. A posição do H_3B nesta sequência não é fixa, em razão de que o mesmo não se encontra na forma monomérica como os demais, mas sim como o dímero B_2H_6 . Isto é, a energia de dissociação do diborano (estimada entre 100 a 290 kJ/mol)^{95,96} é um fator adicional que entra nas considerações termodinâmicas e, em alguns casos pode ser um fator dominante.

A sequência da acidez é contrária àquela esperada em base a argumentos sobre eletronegatividade e considerações estéricas ($\text{F}_3\text{B} \gg \text{Cl}_3\text{B} > \text{Br}_3\text{B}$). Admite-se^{86,91}, então, que a energia necessária para reorganizar a estrutura planar dos ácidos de boro livres (simetria D_{3h}) à forma piramidal (simetria C_{3v}) nos adutos seja mais importante que a eletronegatividade e estereoquímica dos substituintes ligados àquele átomo.

Geralmente os trabalhos que envolvem considerações sobre energias de reorganização geométrica dizem respeito apenas a alterações na estrutura do ácido, admitindo que a reorganização da base é relativamente insignificante. Os primeiros a tentar uma avaliação quantitativa sobre as energias de reorganização dos haletos e hidreto de boro foram Bauer, Finlay e Laubengayer⁸⁵, estudando a reação entre Me_2O (éter dimetílico) e F_3B . A maior parte dessa energia seria proveniente do ácido F_3B , uma vez que, de modo geral, a modificação de estrutura sofrida pelo mesmo é mais drástica (por exemplo, enquanto não são observadas modificações nos parâmetros estruturais da molécula Me_2O ao se formar o aduto Me_2OBF_3 , há deformações significativas no F_3B : a distância $r(\text{B}-\text{F})$ vai de 1,30 Å a 1,41 Å e o ângulo FBF vai de 120° a tetraédrico ($\approx 109,5^\circ$)).

As energias de reorganização estão diretamente relacionadas às capacidades do doador ceder elétrons (basicidade de Lewis) e do receptor recebê-los (acidez de Lewis). Cotton e Leto⁸⁶ fizeram uma estimativa da energia ganha por X_3B ($X=F, Cl, Br$) como resultado da transferência parcial de carga pi intramolecular usando um método de orbitais moleculares simples. Verificaram que a ordem de estabilidade da ligação pi é: $F_3B \gg Cl_3B > Br_3B$, a qual nos leva naturalmente à sequência de acidez já citada. O receptor deverá ter o seu orbital pelo menos parcialmente vazio antes de receber os elétrons do doador e para que isto aconteça, torna-se necessário romper as ligações pi que aparecem no mesmo. Como a energia de estabilização pi no F_3B é a maior, será mais difícil rompê-la e, portanto, a energia de reorganização para o trifluoroborano deverá ser, também, a maior. Deste modo, ele será o ácido de Lewis mais fraco da série. Todavia, em relação ao borano, se admitirmos o modelo teórico segundo o qual antes do diborano reagir com a base para a formação do aduto ele se dissocia em $2H_3B$, este realmente possui um orbital vazio sobre o boro, dada a impossibilidade de interação pi entre os átomos B e H. Este é um dos fatores que pode contribuir para a elevada acidez do borano comparada a haletos de boro e talvez explique o fato de H_3B aceitar um fraco doador (como o CO) e os haletos não o fazerem. Segundo Cotton e Leto⁸⁶, a energia necessária para F_3B ou Cl_3B ficar com um orbital efetivamente vazio sobre o boro é da ordem de 96 a 193 kJ/mol. Outrossim, analisando as entalpias das reações entre haletos de boro e piridina em solução de nitrobenzeno, que seguem a ordem: $-\Delta H(Cl_3B) > -\Delta H(Br_3B) > -\Delta H(F_3B)$

(isto é, a reação com F_3B é a menos exotérmica), Cotton e Leto⁸⁶ sugeriram que esta sequência indica a grande importância da energia de reorganização dos ácidos à estabilidade termodinâmica dos adutos.

Mais recentemente, cálculos teóricos utilizando métodos semi-empíricos^{10,88,97} e ab-initio^{16,98} tem sido levados a efeito com ênfase à avaliação das entalpias de reorganização dos haletos e hidreto de boro. Shriver e Swanson⁹⁷ obtiveram o valor (CNDO) de 159 kJ/mol para a energia de reorganização do composto F_3B (cuja geometria varia de planar até tetraédrica), que concorda com o valor de 143 kJ/mol relatado por Armstrong e Perkins⁹⁸ utilizando o cálculo ab-initio. Para o estudo sobre Cl_3B (deformado de planar até tetraedro), Shriver e Swanson⁹⁷ utilizaram (via CNDO) os conjuntos de base sp e spd (com os orbitais d do átomo de cloro). Os valores obtidos foram, respectivamente, 159 kJ/mol (sp) e 46 kJ/mol (spd). Contudo, considerando deformações verdadeiras, estimamos através dos dados de Shriver e Swanson, a energia de reorganização de Cl_3B (planar até $106,8^\circ$, (ângulo $N\dot{B}Cl$ no aduto $H_3CCN\dot{B}Cl_3$)) em ≈ 11 kJ/mol (spd) e a de F_3B (planar até $105,5^\circ$ (ângulo $N\dot{B}F$ no aduto $H_3CCN\dot{B}F_3$)) em ≈ 105 kJ/mol.

O borano ao formar o complexo H_3NBH_3 teve a energia de reorganização de sua estrutura sigma estimada por Armstrong e Perkins¹⁶ através de cálculo ab-initio com orbitais gaussianos (admi - tindo a geometria de H_3B livre, planar e a no aduto, tetraédrica) em 61 kJ/mol. Shillady¹⁰, mediante o formalismo "Iterative Extended Hückel Method", modificado por Cusachs ("IEHM-Cu") avaliou essa energia em 77 kJ/mol.

Apesar dos ácidos de Lewis sofrerem variações mais pronunciadas em suas geometrias ao formarem os adutos, também alguns doadores (notadamente as fosfinas) tem seus parâmetros estruturais alterados de modo que, talvez, suas energias de reorganização possam exercer uma contribuição significativa à entalpia de formação dos complexos.

Uma comparação entre as estabilidades de Me_3PBH_3 , F_3PBH_3 e H_3PBH_3 foi efetuada qualitativamente³², considerando-se a variação das entalpias de dissociação dos adutos na fase gasosa em termos das energias de reorganização da base e do ácido e da entalpia de formação da ligação dativa. É conhecido um valor para a dissociação de F_3PBH_3 (~ 48 kJ/mol) mas o de Me_3PBH_3 (> 94 kJ/mol) não foi obtido diretamente³², visto que tal aduto só se dissocia à temperatura acima de 200°C . O fosfinoborano (H_3PBH_3), por sua vez, se encontra completamente dissociado à temperatura ambiente³².

Como foi notado³², a distância $r(\text{P-B})$ nos três adutos considerados ($1,937 \text{ \AA}$; $1,836 \text{ \AA}$; $1,901 \text{ \AA}$, respectivamente para H_3PBH_3 ³³, F_3PBH_3 ⁹⁹ e Me_3PBH_3 ³²) parece ser inconsistente com suas estabilidades termodinâmicas. Se admitíssemos que a ligação coordenativa P-B mais curta é também a mais estável e mais forte (e não há nada a priori que indique ser tal afirmativa sempre válida), em vista do baixo valor da entalpia de dissociação do F_3PBH_3 em comparação com a do Me_3PBH_3 , a energia de reorganização da trifluorofosfina deveria ser muito maior que a da trimetilfosfina. Observa-se, entretanto, que a mudança no ângulo XPX (Tabela II-1) de trifluorofosfina sob coordenação é a menor dentre os três doadores

Tabela II-1 Os Parâmetros Estruturais dos Doadores X_3P Livres
e nas Geometrias dos Adutos

	X_3P	Ref.	X_3PBH_3	Ref.
$r(P-H) \text{ \AA}$	1,42212	100	1,399	33
$r(P-F) \text{ \AA}$	1,570	101	1,538	99
$r(P-C) \text{ \AA}$	1,846	102	1,819	32
$H\hat{P}H^\circ$	93,6	100	101,3	33
$F\hat{P}F^\circ$	97,8	101	99,83	99
$C\hat{P}C^\circ$	98,6	102	105,0	32

e isto sugere que a energia de reorganização daquela molécula deve ser a menor. Se admitirmos outros fatores, tais como mudanças nas distâncias $r(\text{P-X})$ e presença (ou não) de ligações π , a situação se complica. Considerando a possibilidade das energias de reorganização das fosfinas serem aproximadamente iguais, chega-se à conclusão extraordinária³² de que o aduto mais estável, Me_3PBH_3 , possui a ligação dativa mais energética, embora não a mais curta da série.

Na primeira parte desta tese, apresentamos alguns modelos empregados para interpretar a ligação coordenativa nos complexos estudados neste trabalho. De modo particular, Rudolph e Parry⁵⁴ propuseram um modelo qualitativo, cujas idéias fundamentais apresentamos abaixo, com o qual tentaram explicar a natureza da ligação coordenativa nos adutos H_3PBH_3 , F_3PBH_3 e Me_3PBH_3 .

De acordo com o Modelo de Polarização⁶ (secção A-4, PARTE I), na fosfina o par eletrônico isolado está muito compactado pelos prótons ligados ao fósforo. Deste modo, se a fosfina formar um composto de adição, a interação sigma deverá ser consequência da distorção do par eletrônico não compartilhado ocasionada pelo campo elétrico positivo do ácido de Lewis ("força do ácido"). Porém, em virtude da compactação da nuvem eletrônica (par isolado), sua polarizabilidade será bastante reduzida e, portanto, a fosfina é um pobre agente coordenante, mesmo em presença de campos elétricos fortes. Em relação à trimetilfosfina, como mencionamos, os grupos metila afrouxam a nuvem de carga, fazendo com que esta molécula seja uma melhor base que a fosfina. Na trifluorofosfina,

os átomos de flúor, altamente eletronegativos, atraem a nuvem eletrônica (sobre o fósforo) em sua direção, fazendo-a disponível a uma interação sigma razoavelmente forte apenas a distâncias anormalmente curtas. Este fato sugere que a trifluorofosfina conseguirá se ligar a ácidos que não necessitem de uma elevada energia de reorganização (como o H_3B) durante a aproximação ao F_3P a distâncias curtas. Isto é consistente com a observação experimental de que F_3B não forma um aduto com F_3P e sugere como a ligação P-B no F_3PBH_3 pode ser mais curta e relativamente fraca.

2. Objetivo

De nosso conhecimento não existe nenhuma avaliação quantitativa das energias de reorganização de fosfinas. Em vista das observações experimentais sobre as estabilidades dos fosfinoboranos e as distâncias de suas ligações P-B, que mostram não existir uma correlação simples entre elas, achamos aconselhável e valioso estimar as energias de reorganização através do método CNDO-2 e tentar extrair dos resultados teóricos uma explicação mais concreta dos dados experimentais.

B. Método de Cálculo

Os cálculos de orbitais moleculares para H_3P , F_3P , Me_3P e seus adutos com borano foram levados a efeito mediante o formalismo CNDO-2, cujas equações principais são apresentadas no apêndice B. Inicialmente utilizamos os conjuntos de base sp e spd. Porém, tendo em vista que para os momentos dipolares (PARTE I) os valores teóricos mais concordantes com os experimentos foram conseguidos com o conjunto de base spd, em nossa discussão consideraremos apenas os resultados referentes a ele.

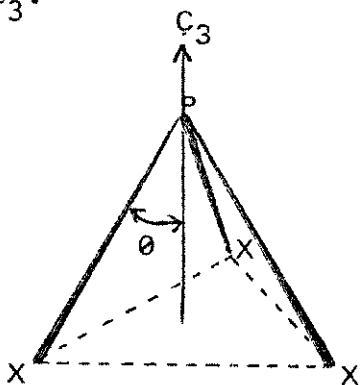
As energias de reorganização geométrica foram calculadas do seguinte modo: em virtude do método CNDO-2 fornecer bons resultados para as geometrias de equilíbrio das moléculas, determinamos as curvas de energia total como função da deformação angular XPX para cada sistema. Verificamos, então, qual ângulo XPX em cada aduto correspondia à energia mínima e refizemos o cálculo para os respectivos doadores X_3P utilizando tal ângulo. A seguir, avaliamos as energias de reorganização pela diferença entre as energias totais correspondentes aos ângulos XPX de energia mínima nos adutos e as energias mínimas das bases livres.

C. Detalhes Computacionais

Os parâmetros de estrutura de H_3P , F_3P , Me_3P e de seus adutos são encontrados no apêndice C. Como havíamos feito no estudo sobre os momentos dipolares (PARTE I), demos preferência aos parâmetros obtidos mediante a espectroscopia de microondas.

As coordenadas cartesianas atômicas (correspondentes às geometrias experimentais e àquelas referentes aos mínimos de energias) calculadas com o programa PROXYZ⁷⁶ são mostradas no apêndice D. No cálculo dessas coordenadas, as distâncias $r(\text{P-X})$ para as bases X_3P foram mantidas constantes, embora saibamos que as mesmas se alteram (diminuem) enquanto se processa a reorganização da geometria dos doadores. A Tabela II-1 nos indica todos os valores das distâncias $r(\text{P-X})$ e ângulos XPX nas moléculas X_3P e nos correspondentes adutos. Um estudo semelhante ao que fizemos poderia ser desenvolvido mantendo-se o ângulo XPX constante e variando-se a distância $r(\text{P-X})$ desde o valor na base livre até o valor no complexo. Isto será investigado posteriormente.

O ângulo teta (θ) em função do qual plotamos os valores das energias é definido como sendo o ângulo entre uma ligação P-X e o eixo de simetria C_3 .



D. Resultados e Discussão

A Tabela II-2 contém os valores das energias totais $-E_T$ e "HOMO" $-\epsilon$ ("Highest Occupied Molecular Orbital") conseguidas com as autofunções do conjunto de base spd e os ângulos $X\hat{P}X$ ($X=H, F, C$) e θ para as fosfinas e seus adutos. As energias totais como função do ângulo θ são mostradas nas Figuras II-1 A, B, C, respectivamente para fosfina, trifluoro- e trimetilfosfina e II-2 A, B e C para os correspondentes adutos na mesma ordem. Na Tabela II-3 apresentamos uma comparação entre os ângulos $X\hat{P}X$ experimentais e os correspondentes às energias mínimas dos doadores e seus adutos. Esses valores, com exceção daquele para Me_3P , nos indicam que os resultados teóricos estão em boa concordância com os experimentos, dando-nos, assim, confiança no método de cálculo.

As energias "HOMO" (isto é, as energias dos elétrons no orbital molecular ocupado de energia mais elevada), ϵ , como função do ângulo θ são mostradas na Figura II-3 para as três bases estudadas. A ordem correspondente a esta quantidade é: $Me_3P > H_3P > F_3P$. Deste modo, os cálculos sugerem (admitindo o teorema de Koopmans) que a trimetilfosfina apresenta o menor potencial de ionização e a trifluorofosfina, o maior, o que está de acordo com os dados experimentais¹⁰³: 8,58 eV para Me_3P , 9,93eV para H_3P e 12,31 eV para F_3P . Desde que o orbital "HOMO" se encontra primariamente localizado sobre o fósforo, sua energia também deveria nos fornecer uma razoável indicação da capacidade do doador ceder elétrons. Porém, a ordem de basicidade experimental^{56,57} é: $Me_3P > F_3P > H_3P$,

Tabela II-2 As Energias Total (E_T , elétrons volt) e "HOMO" (ϵ , elétrons volt) de Fosfina, Trifluorofosfina, Trimetilfosfina e de seus Adutos com Bora
no

	$r(P-X)$ Å	$\angle P-X$ °	θ ° a	E_T (sp $\bar{d}$)	ϵ (sp $\bar{d}$)
H_3P	1,42212	93,6 ^b	57,32	-243,5220	-12,9759
		95,7	58,88	-243,5461	-12,8732
		97,0	59,86	-243,5528	-12,8072
		97,8	60,48	<u>-243,5537^d</u>	-12,7658
		99,0	61,41	-243,5503	-12,7020
		99,5	61,80	<u>-243,5471^e</u>	-12,6751
		100,0	62,20	-243,5430	-12,6475
		101,3 ^c	63,24	-243,5273	-12,5748

Tabela II-2 cont.

	$r(P-X)$	$\overset{\circ}{\Lambda}$	χF_X	θ°	$\overset{\circ}{a}$	$E_T(\text{spd})$	$\epsilon(\text{spd})$
F_3P	1,57		97,8 ^b	60,48		-2434,6632	-13,6675
			98,5	61,02		-2434,6789	-13,6236
			99,2	61,56		-2434,6903	-13,5787
			99,5	61,80		-2434,6938	-13,5591
			99,7	61,96		-2434,6957	-13,5460
			99,83 ^c	62,06		<u>-2434,6968^e</u>	-13,5373
			100,2	62,36		-2434,6990	-13,5125
			100,53	62,62		<u>-2434,6999^d</u>	-13,4901
			101,0	63,00		-2434,6995	-13,4577
			101,5	63,41		-2434,6967	-13,4225
			103,0	64,65		-2434,6746	-13,3127

Tabela II-2 cont.

	$r(P-X) \text{ \AA}$	xPx°	θ° a	$E_T(\text{spd})$	$\epsilon(\text{spd})$
Me_3P	1,846	98,6 ^b	61,09	-951,1949	-11,5030
		100,7	62,76	-951,2848	-11,3401
		102,8	64,48	-951,3501	-11,1714
		105,0 ^c	66,36	-951,3905	-10,9880
		107,0	68,16	-951,4003 ^d	-10,8142
		109,0	70,06	-951,3823 ^e	-10,6319
		111,0	72,10	-951,3335	-10,4392

Tabela II-2 cont.

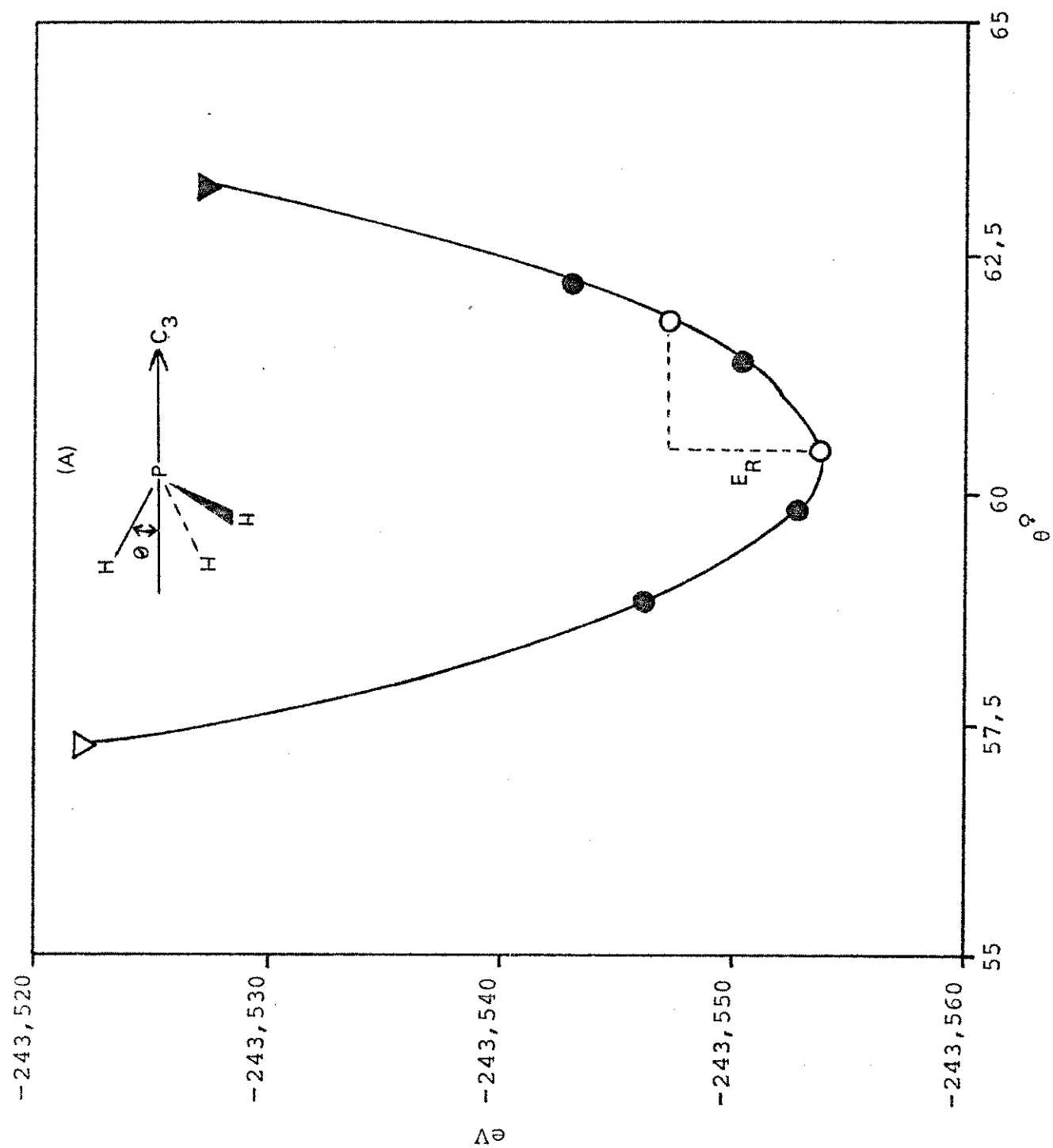
	$r(P-X) \text{ \AA}$	$\chi P X^\circ$	$\theta^\circ \text{ a}$	$E_T(\text{spd})$
H_3PBH_3	1,399	97,0	59,86	-413,9858
		98,0	60,63	-413,9952
		99,0	61,41	-414,0001
		99,5	61,80	-414,0009
		100,0	62,20	-414,0006
		101,3 ^c	63,24	-413,9956
		102,0	63,81	-413,9876
F_3PBH_3	1,538	97,0	59,86	-2601,9359
		98,0	60,63	-2601,9611
		99,0	61,41	-2601,9763
		99,83 ^c	62,06	-2601,9812
		100,5	62,60	-2601,9801
		101,0	63,00	-2601,9763
		103,0	64,65	-2601,9339
Me_3PBH_3	1,819	105,0 ^c	66,36	-1121,3379
		106,0	67,25	-1121,3632
		107,0	68,16	-1121,3807
		108,0	69,09	-1121,3902
		109,0	70,06	-1121,3914
		110,0	71,06	-1121,3838
		111,0	72,10	-1121,3669

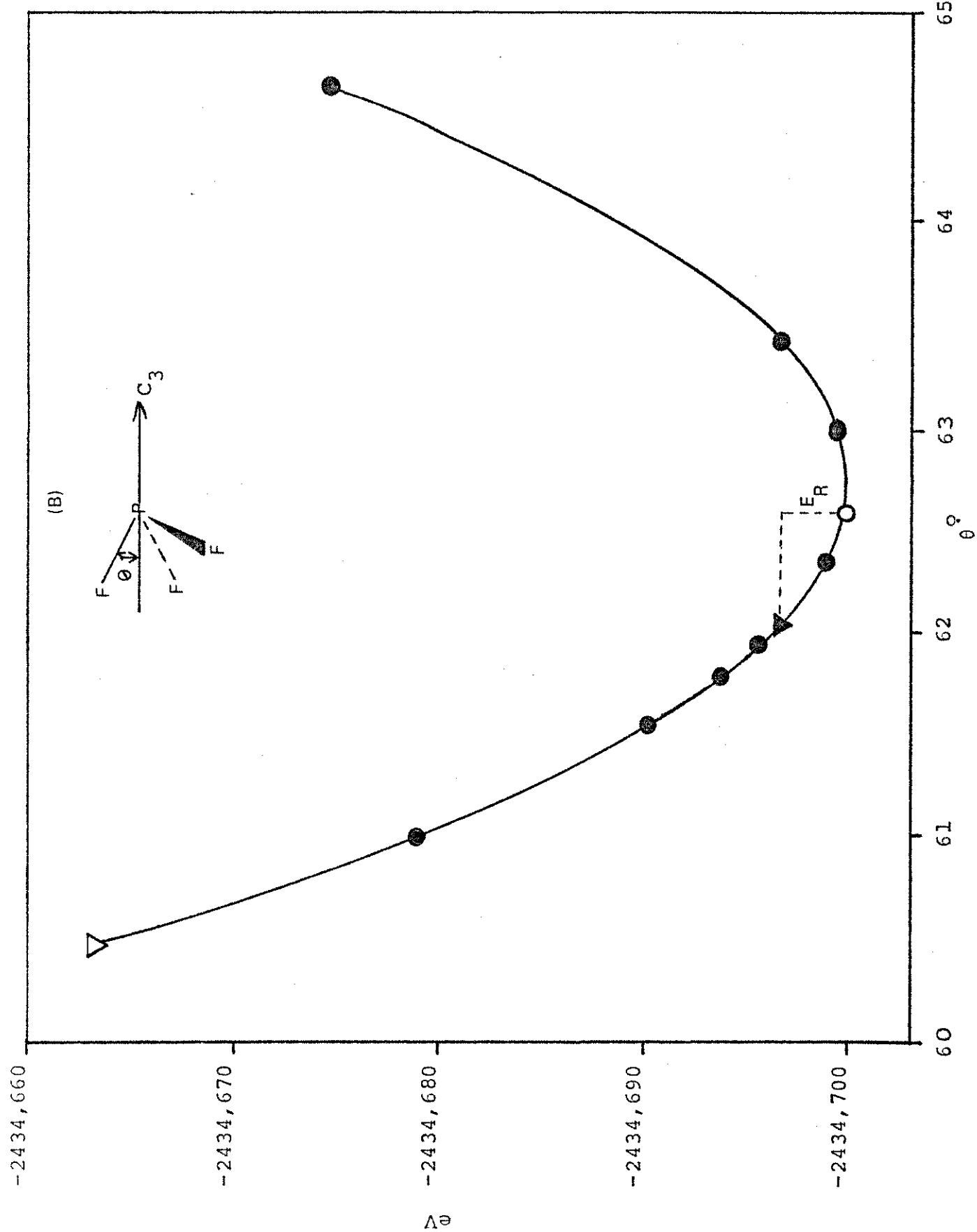
a) Veja a figura na secção Detalhes Computacionais

Tabela II-2 cont.

- b) Valor experimental do ângulo XPX no doador livre
- c) Valor experimental do ângulo XPX no doador em geometria do aduto
- d) Estes valores correspondem às energias das fosfinas na geometria de equilíbrio
- e) Estes valores correspondem às energias das fosfinas na geometria de equilíbrio dos adutos

Figura II-1 A Energia Total (sp_d, elétrons volt) das Fosfinas
como Função da Deformação Angular (θ)
($\theta = 90^\circ$ corresponde à molécula planar)
(○) valores utilizados para o cálculo das energias de reorganização
(▽) corresponde a θ experimental nas fosfinas
(▼) corresponde a θ experimental nos adutos
(A) Fosfina
(B) Trifluorofosfina
(C) Trimetilfosfina





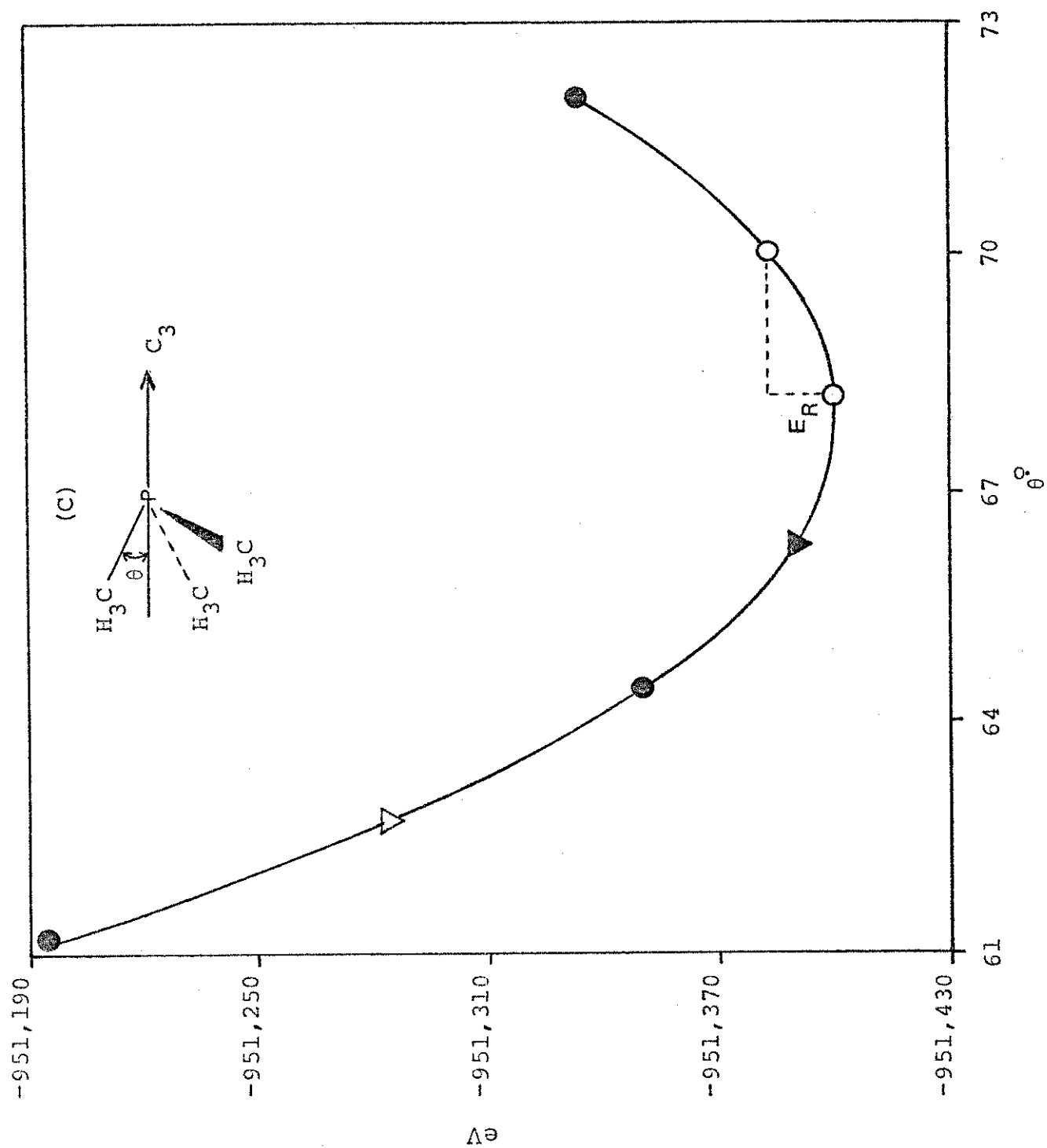


Figura II-2 A Energia Total (sp_d, elétrons volt) dos Fosfinoboranos como Função da Deformação Angular (θ)

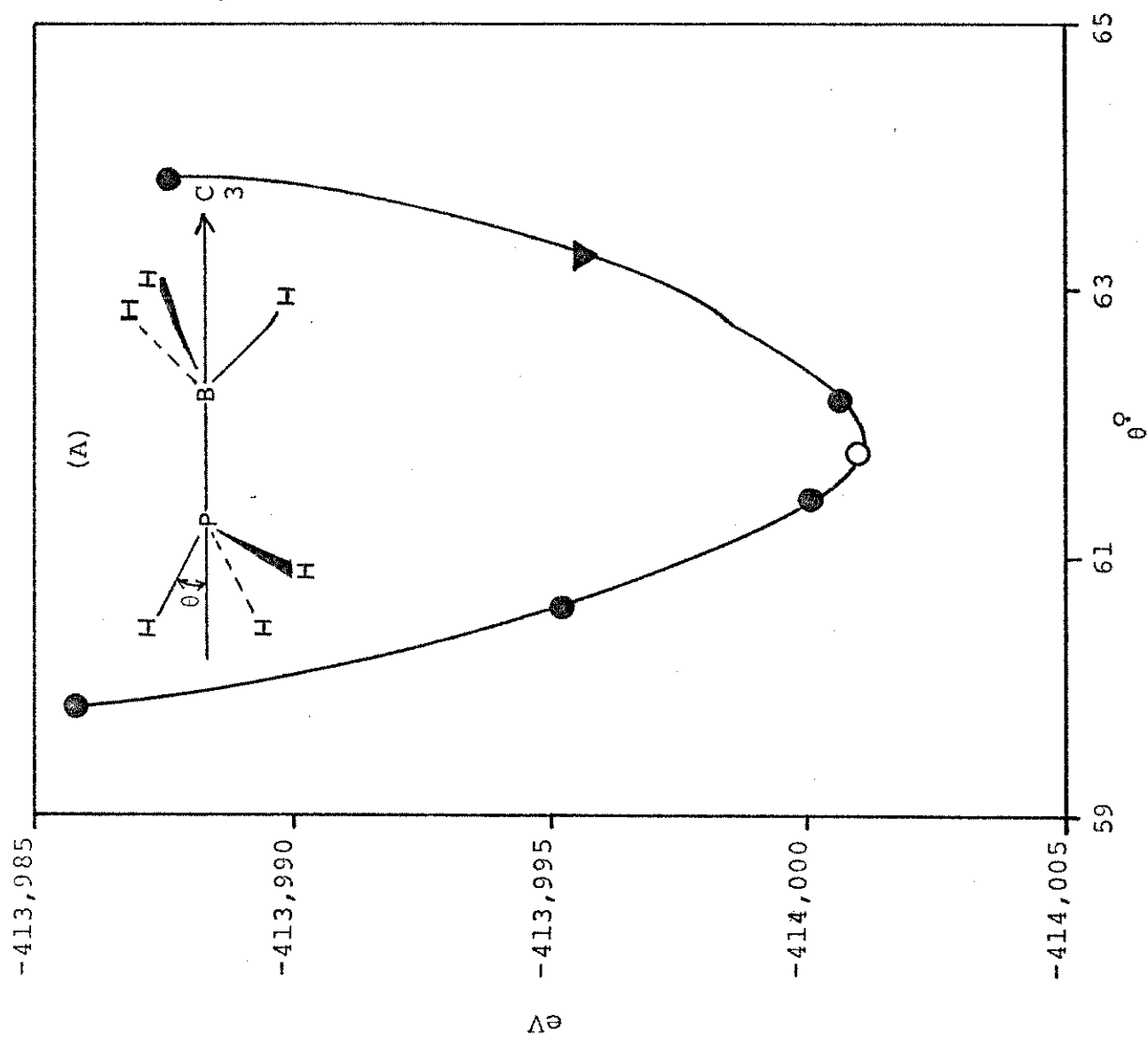
(▼) corresponde a θ experimental nos adutos

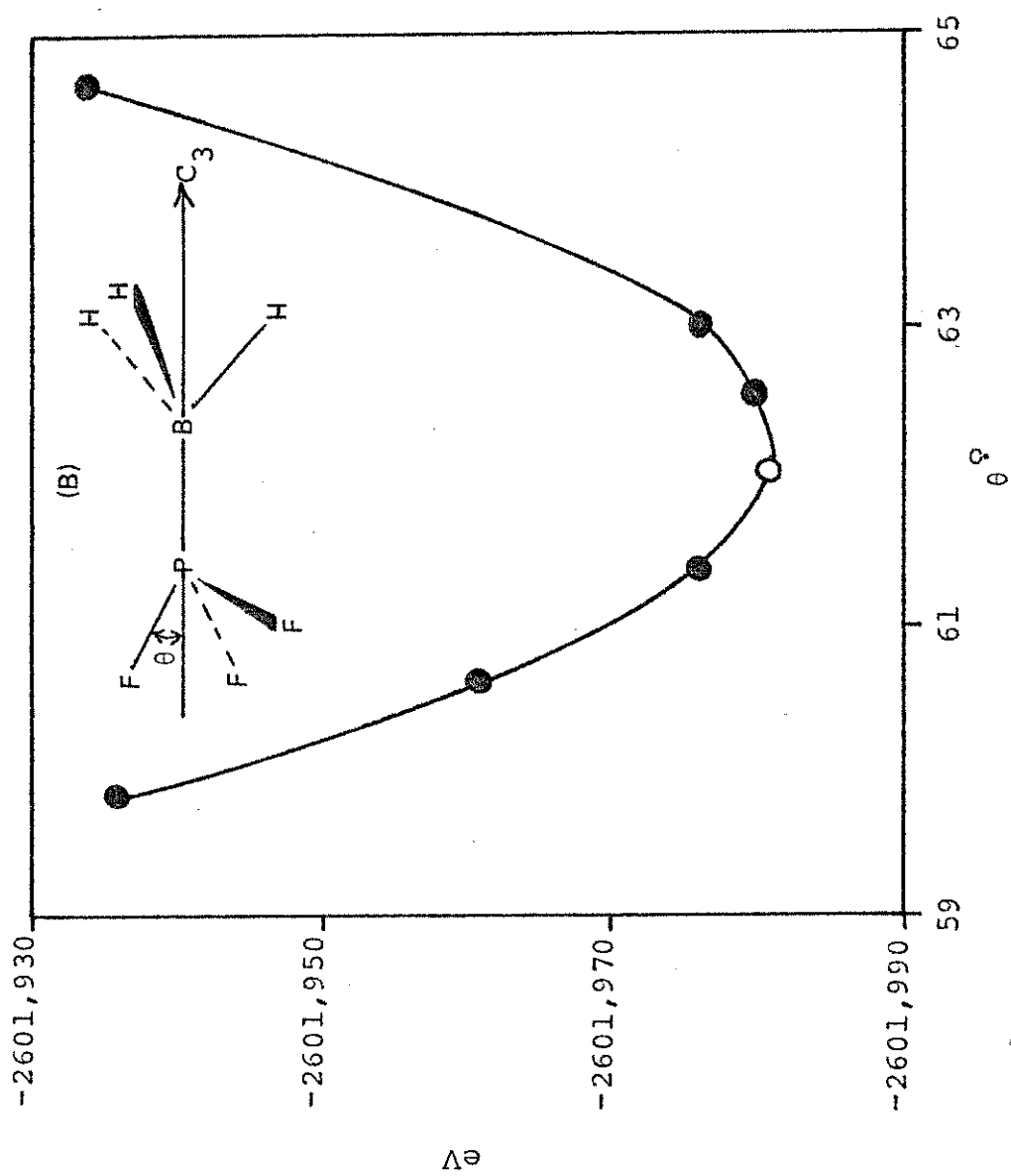
(○) corresponde à energia mínima nos adutos

(A) Fosfinoborano

(B) Trifluorofosfinoborano

(C) Trimetilfosfinoborano





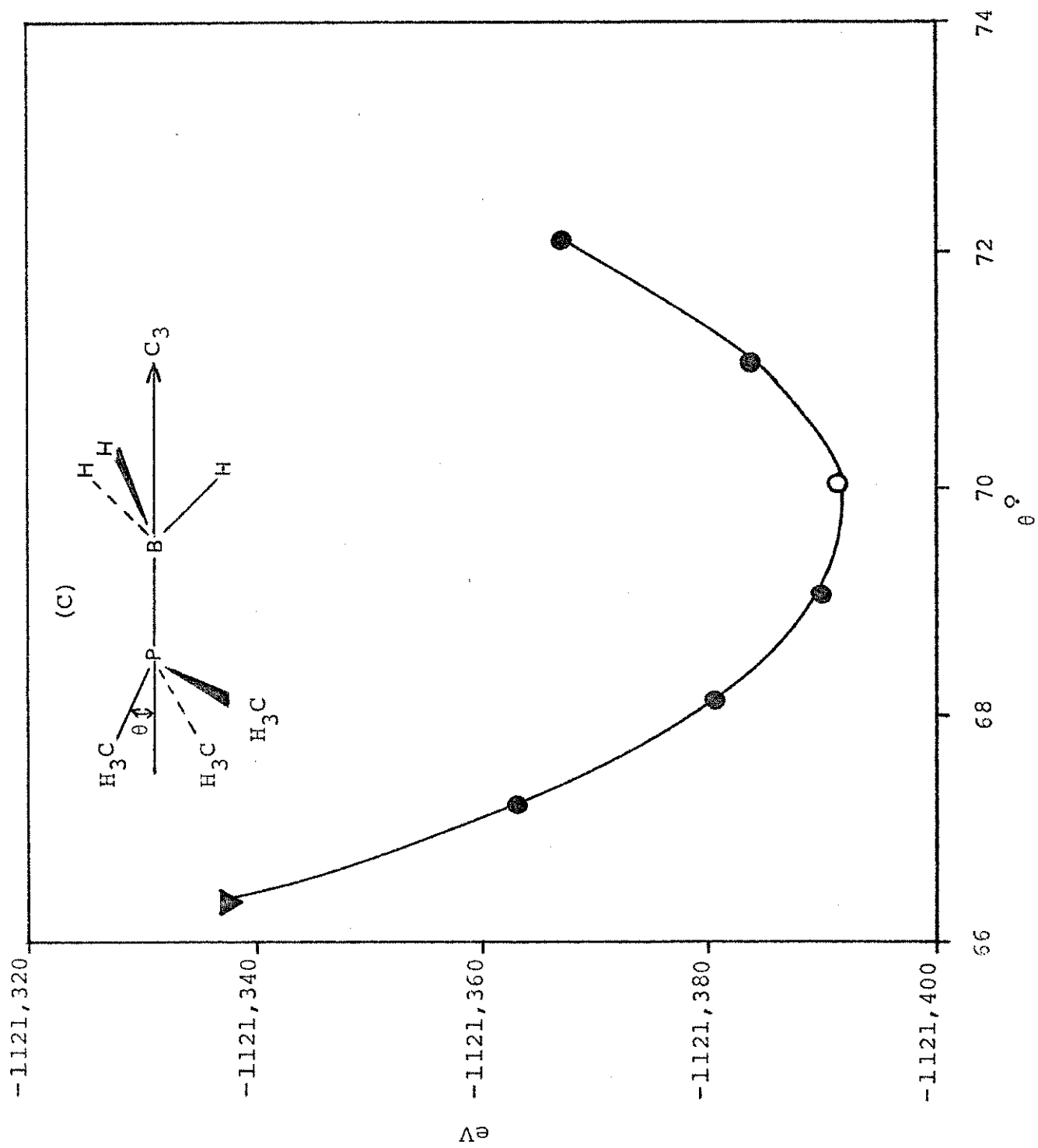


Tabela II-3 Os Ângulos XPX Experimentais e Calculados dos Doadores X_3P e de seus Adutos

	XPX (exp.)	XPX (calc.)	$ \Delta\text{XPX} $
H_3P	93,6º	97,8º	4,2º
F_3P	97,8º	100,53º	2,73º
Me_3P	98,6º	107,0º	8,4º
H_3PBH_3	101,3º	99,5º	1,8º
F_3PBH_3	99,83º	99,83º	0,0º
Me_3PBH_3	105,0º	109,0º	4,0º

Figura II-3 A Energia "HOMO" (spd, elétrons volt) das Fosfinas como Função da Deformação Angular (θ)

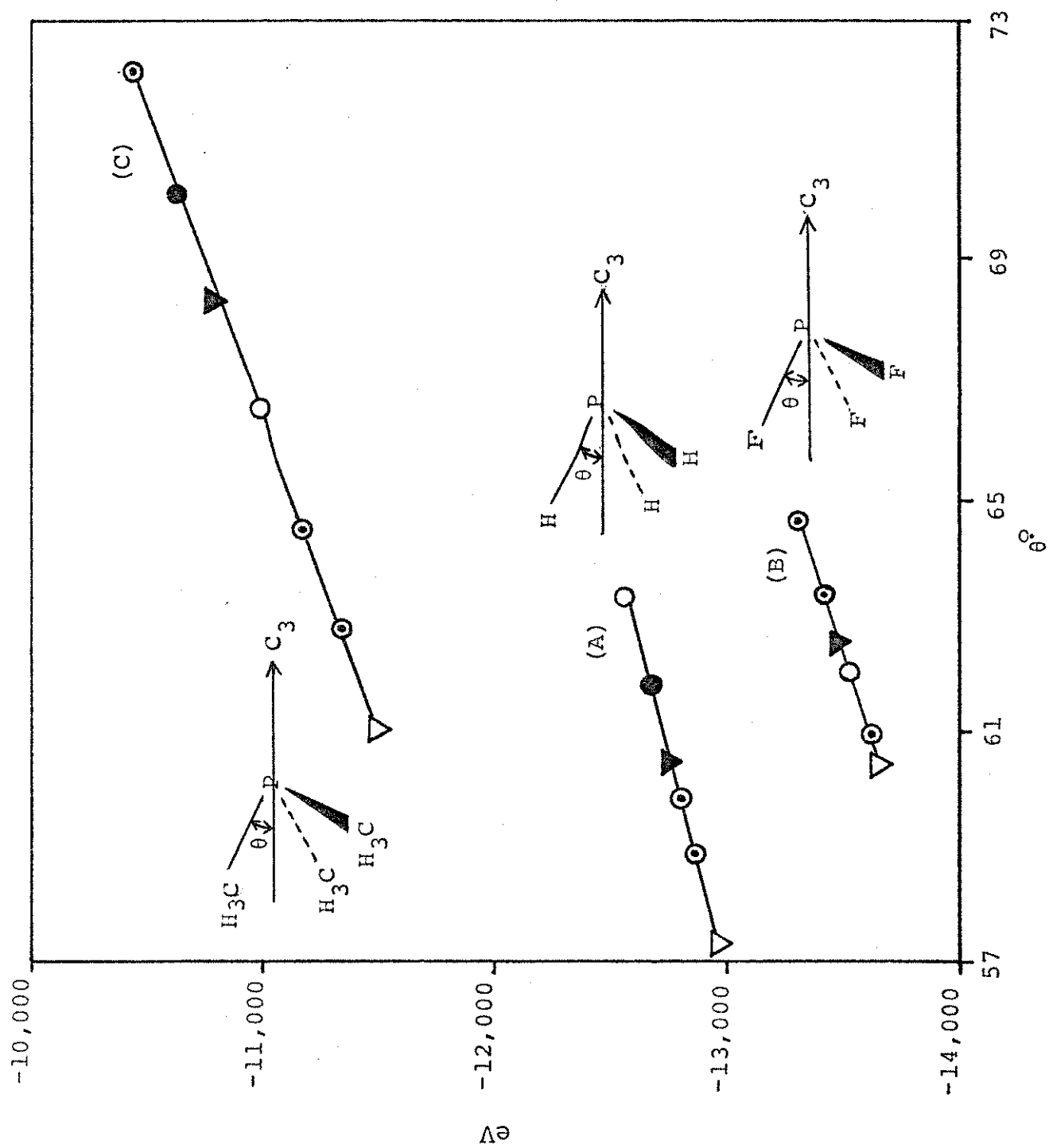
($\nabla, \blacktriangledown$) correspondem, respectivamente, a θ experimental e de equilíbrio calculado para as fosfinas

($\bigcirc, \bullet$) correspondem, respectivamente, a θ experimental e de equilíbrio calculado para os adutos

(A) Fosfina

(B) Trifluorofosfina

(C) Trimetilfosfina



a qual mostra uma inversão entre as posições de H_3P e F_3P para as duas propriedades citadas. Entretanto, esperamos que enquanto as geometrias das moléculas livres tendem àquelas nos adutos, ϵ deve aumentar, porque o par eletrônico necessário à formação do complexo se torna mais disponível (a basicidade, segundo Lewis, dos doadores X_3P aumenta) a uma interação com o ácido H_3B . Este fato é mostrado nitidamente na Figura II-3.

Na Tabela II-4 encontramos as energias de reorganização geométrica para os doadores estudados. É interessante notar que embora os valores dessas energias sejam extremamente pequenos, a sequência das mesmas concorda com a tendência das alterações nos parâmetros estruturais (Tabela II-1). Deste modo, vemos que as maiores variações nos ângulos são verificadas para Me_3P ($\Delta C\hat{P}C=6,4^\circ$) e H_3P ($\Delta H\hat{P}H=7^\circ$) e a menor para F_3P ($\Delta F\hat{P}F=2^\circ$).

Petke e Whitten¹⁰⁴ fizeram um estudo ab-initio sobre fosfina. Através de seus dados avaliamos a energia de reorganização geométrica de H_3P em 15 kJ/mol (correspondente à deformação de $7,7^\circ$ no ângulo $H\hat{P}H$ experimental e distância $r(P-H)$ experimental), valor bem mais elevado que o nosso, mas ainda pequeno em relação aos resultados para os ácidos de boro. Para comparação, calculamos a energia E_R da molécula H_3B utilizando distância $r(B-H)=1,19\text{\AA}$ com os ângulos $H\hat{B}H$ tetraédrico e $114,4^\circ$ (valor médio para os fosfinoboranos) as quais foram avaliadas em 107 kJ/mol e 54 kJ/mol, respectivamente.

Confrontando as magnitudes dos valores das E_R das fosfinas com o valor da E_R para H_3B na geometria dos adutos de fosfina em termos das deformações nos ângulos, ficamos surpresos com o fa-

Tabela II-4 As Energias de Reorganização Geométrica (kJ/mol)
de Fosfina, Trifluoro- e Trimetilfosfina

	E_R (CNDO-2) ^a	E_R (<u>ab-initio</u>)
H_3P	0,64	15,0 ^b
F_3P	0,30	
Me_3P	1,73	

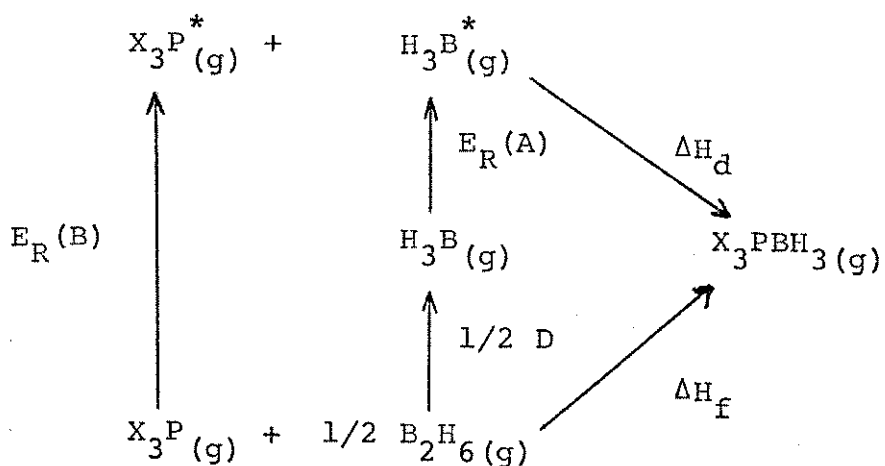
a) Calculadas com os dados sublinhados na Tabela II-2 mul
tiplicados por 96,31 kJ/mol

b) Referência 104

to das E_R dos doadores (especialmente de H_3P e Me_3P), cujas deformações angulares são de, aproximadamente 79° , portanto, pouco maior que a de H_3B a qual vale 69°) serem tão pequenas.

Como já frisamos na introdução, alguns modelos^{50,54,56} foram propostos para explicar a natureza da ligação coordenativa P-B. Apenas o de Rudolph e Parry⁵⁴ sugere, qualitativamente, como uma ligação mais curta pode ser a mais fraca. Do ponto de vista quantitativo, podemos analisar o problema à luz dos resultados obtidos neste trabalho e adotando o critério de estabilidade, através do ciclo de Born-Haber, indicado por Coyle e Stone⁹⁰ e já mencionado na introdução.

O ciclo termodinâmico de formação do complexo X_3PBH_3 ($X=H, F, CH_3$) a partir do B_2H_6 e da base de Lewis X_3P quando ambos, reagentes e produtos, estão na fase gasosa é:



De acordo com o ciclo temos: $\Delta H_f \neq \Delta H_d + E_R(B) + E_R(A) + 1/2 D$.

Sejam $\Delta H_f(M)$, $\Delta H_f(F)$ e $\Delta H_f(H)$ as entalpias de formação dos adutos Me_3PBH_3 , F_3PBH_3 e H_3PBH_3 , respectivamente, e $\Delta H_d(M)$,

$\Delta H_d(F)$, $\Delta H_d(H)$ as entalpias de formação da ligação dativa para aqueles adutos na ordem apresentada. Sejam D a energia de dissociação de B_2H_6 para produzir $2H_3B$ com simetria D_{3h} , $E_R(M)$, $E_R(F)$ e $E_R(H)$ - as energias de reorganização das bases Me_3P , F_3P e H_3P , respectivamente e $E_R(A)$ a energia de reorganização do ácido H_3B . A energia de reorganização total consta, então, das duas contribuições acima, $E_R(B)$ a energia de reorganização geométrica da base, e $E_R(A)$, a equivalente do ácido. Neste estudo, como o receptor é o mesmo para os três adutos, as contribuições de $E_R(A)$ e D são constantes e em nada irão alterar a discussão que segue.

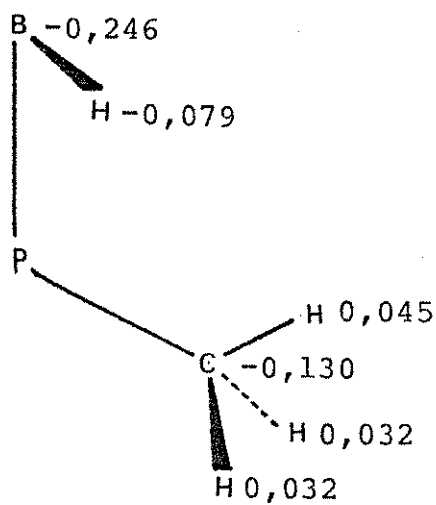
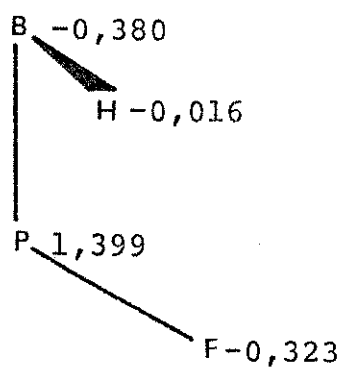
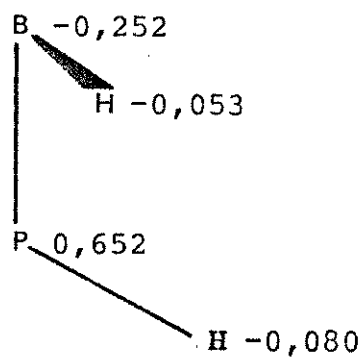
Dados termodinâmicos³² nos informam que $-\Delta H_f(M) > -\Delta H_f(F) > -\Delta H_f(H)$ para os compostos de adição, e nossos resultados indicam $E_R(M) > E_R(H) > E_R(F)$ e todos pequenos. Então é óbvio que as variações de ΔH_f estão diretamente ligadas às variações de ΔH_d . Tal conclusão ressalta o fato³² de que a correlação simples entre comprimento da ligação dativa e estabilidade do aduto deve ser empregada com muito cuidado para compostos de adição. Mesmo assim³², há uma distinção entre estabilidade do complexo (relacionada a ΔH_f) e intensidade da ligação central (relacionada a ΔH_d). Isto segue imediatamente da divisão arbitrária de ΔH_f em termos de ΔH_d e E_R . Se admitirmos que o tradicional conceito sobre intensidade da ligação se mantém (isto é, a ligação mais curta também é a mais forte), deveríamos ter uma energia de reorganização muito maior para F_3P que para Me_3P , o que nossos cálculos demonstram não ocorrer. Visto, assim, que a etapa de reorganização é similar para Me_3P e F_3P , a conclusão é que Me_3PBH_3 tem uma ligação central mais forte, apesar de

mais longa, que o F_3PBH_3 .

É interessante observar que a distribuição de cargas atômicas líquidas fornecida pelo cálculo CNDO-2 (Figura II-4) indica que os potenciais repulsivos entre os hidrogênios (B) e o substituinte ligado ao fósforo (H, F, CH_3) seguem a ordem: $F(P) \dots H(B) > H(P) \dots H(B) \approx Me(P) \dots H(B)$. A ligação P-B no aduto F_3PBH_3 é mais curta que no Me_3PBH_3 e como o efeito repulsivo deverá ser mais intenso com a diminuição da distância entre os centros de carga, é razoável admitirmos que o maior efeito repulsivo existente entre flúor e o hidrogênio no trifluorofosfinoborano irá contribuir para a menor estabilidade deste aduto.

Durig e col.¹⁰⁵ determinaram experimentalmente as constantes de força da ligação P-B para os complexos aqui considerados, encontrando os valores: $2,04 \text{ mdin\AA}^{\circ-1}$, $2,37 \text{ mdin\AA}^{\circ-1}$ e $2,46 \text{ mdin\AA}^{\circ-1}$ respectivamente para H_3PBH_3 , Me_3PBH_3 e F_3PBH_3 . Baseado nesses resultados, aqueles autores sugerem que, apesar de existir uma correlação entre a constante de força e o comprimento da ligação, o valor deste para a ligação P-B em F_3PBH_3 aparece anormalmente pequeno e dá uma indicativa da "baixa" estabilidade do trifluorofosfinoborano.

Figura II-4 As Cargas Atômicas Líquidas nos Adutos Fosfinoborano,
Trifluoro- e Trimetilfosfinoborano



E. Conclusões

- 1) CNDO-2 prediz muito bem os ângulos XPX experimentais para as fosfinas livres e seus adutos.
- 2) As energias "HOMO" dos três doadores aumentam (tornam-se menos negativas) à medida em que eles tendem à conformação geométrica do composto de adição. Admitindo que os valores de ϵ estejam relacionados às basicidades dos doadores, todos eles, durante a reorganização tem aumentada sua disponibilidade em ceder o par de elétrons necessário à ligação com o ácido H_3B . Observamos, ainda, que as energias ϵ são consistentes com os potenciais de ionização das bases consideradas.
- 3) Os valores calculados para as energias de reorganização de H_3P , F_3P e Me_3P estão bem abaixo dos resultados para os ácidos de boro, embora as alterações nos parâmetros estruturais sejam semelhantes, e, assim, podem ser negligenciados no cálculo das entalpias de formação da ligação coordenativa.
- 4) A associação de nossos resultados sobre as E_R com os dados experimentais sobre as entalpias de formação dos adutos, levou-nos a considerar a ligação coordenativa P-B no complexo Me_3PBH_3 como sendo mais forte que no F_3PBH_3 , embora seja a mais longa. Os potenciais repulsivos observados através das cargas líquidas nos átomos nos dão uma indicação da estabilidade dos complexos, que concorda com os experimentos.

APÊNDICE A

Derivação da Fórmula Geral para os Momentos Dipolares

Se ϕ é a função de onda não perturbada que descreve o estado eletrônico fundamental ("ground state") de uma molécula, o momento dipolar da mesma em sua forma mais ampla é expresso por¹⁰⁶:

$$\vec{\mu} = \int \phi^* \vec{\mu} \phi d\tau + e \sum_S Z_S \vec{R}_S \quad (\text{A-1})$$

onde:

$\vec{\mu} = -e\vec{r}$ é o operador do momento de dipolo

$\vec{R}_S$ é a coordenada nuclear do átomo S

eZ_S é a carga do caroço do átomo S

$d\tau$ é o elemento de volume correspondente às coordenadas de todos os elétrons cujas funções de onda constituem ϕ .

O 1º termo da equação acima é o momento devido às cargas eletrônicas e o segundo termo representa o momento devido às cargas dos caroços dos átomos. Na dedução que faremos a seguir, a convenção adotada para o sentido dos momentos será $+-$. Se substituirmos, na fórmula (A-1), $\vec{\mu}$ pelo seu valor $-e\vec{r}$, teremos:

$$\vec{\mu} = -e \int \phi^* \vec{r} \phi d\tau + \sum_S eZ_S \vec{R}_S \quad (\text{A-2})$$

cujas componentes são:

$$\mu_x = -e \int \phi^* x \phi d\tau + e \sum_S Z_S X_S \quad (\text{A-2.1})$$

$$\mu_y = -e \int \phi^* y \phi d\tau + e \sum_S Z_S Y_S \quad (\text{A-2.2})$$

$$\mu_z = -e \int \phi^* z \phi d\tau + e \sum_S Z_S Z_S \quad (\text{A-2.3})$$

Para sistemas com dois elétrons em cada orbital molecular, a fórmula (A-2) se torna¹⁰⁶:

$$\vec{\mu}_r = -2e \sum_i^{OC} \int \psi_i^* \vec{r} \psi_i d\tau + e \sum_S Z_S \vec{R}_S \quad (\text{A-3})$$

onde ψ_i é um orbital molecular e a somatória em i é efetuada em todos os orbitais moleculares ocupados (i é índice de OM). Evidentemente, para o cálculo de $\vec{\mu}_r$ precisamos expressar ψ_i em termos das funções de onda eletrônicas que conhecemos. Geralmente estas são constituídas por orbitais do tipo Slater ou gaussianos. A aproximação mais usual para a avaliação de ψ_i é o método LCAO ("Linear Combination of Atomic Orbitals")¹⁰⁷. Matematicamente:

$$\psi_i = \sum_v c_{vi} \phi_v \quad (\text{A-4})$$

onde v é índice de orbital atômico (OA). Então, substituindo (A-4) em (A-3):

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_r &= -2e \sum_i^{OC} \int \left[\sum_v c_{vi}^* \phi_v^* \vec{r} \sum_\lambda c_{\lambda i} \phi_\lambda \right] d\tau + e \sum_S Z_S \vec{R}_S \\ \vec{\mu}_r &= -2e \sum_i^{OC} \sum_{v,\lambda} c_{vi}^* c_{\lambda i} \int \phi_v^* \vec{r} \phi_\lambda d\tau + e \sum_S Z_S \vec{R}_S \\ \vec{\mu}_r &= -e \sum_{v,\lambda} P_{v\lambda} \vec{R}_{v\lambda} + e \sum_S Z_S \vec{R}_S \end{aligned} \quad (\text{A-5})$$

sendo:

$$P_{v\lambda} = 2 \sum_i^{OC} c_{vi}^* c_{\lambda i} \quad (\text{A-6})$$

e

$$\vec{R}_{v\lambda} = \int \phi_v^* \vec{r} \phi_\lambda d\tau \quad (\text{A-7})$$

Como os coeficientes dos OA e, também estes, são reais,

daqui para a frente omitiremos o símbolo de complexo conjugado (*). A dupla somatória $\sum_{v,\lambda}$ (equação (A-5)) pode ser desmembrada para facilidade de interpretação, de acordo com o esquema de Ruedenberg¹⁰⁸ para partição de momentos dipolares, em três parcelas:

$$\begin{aligned}
 \vec{\mu}_r &= e \sum_S Z_S \vec{R}_S - e \sum_S \sum_{\lambda}^S P_{\lambda\lambda} \vec{R}_{\lambda\lambda} - e \sum_S \sum_{v \neq \lambda}^S P_{v\lambda} \vec{R}_{v\lambda} - \\
 &\quad - e \sum_{S \neq R} \sum_v^S \sum_{\lambda}^R P_{v\lambda} \vec{R}_{v\lambda} \\
 &= -e \sum_S \left(\sum_{\lambda}^S P_{\lambda\lambda} \vec{R}_{\lambda\lambda} - Z_S \vec{R}_S \right) - e \sum_S \sum_{v \neq \lambda}^S P_{v\lambda} \vec{R}_{v\lambda} - \\
 &\quad - e \sum_{S \neq R} \sum_v^S \sum_{\lambda}^R P_{v\lambda} \vec{R}_{v\lambda}
 \end{aligned} \tag{A-8}$$

Simplificadamente:

$$\vec{\mu}_r = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_3 \tag{A-9}$$

Vamos analisar separadamente cada uma das parcelas.

$$I) \vec{\mu}_1 = -e \sum_S \left(\sum_{\lambda}^S P_{\lambda\lambda} \vec{R}_{\lambda\lambda} - Z_S \vec{R}_S \right) \tag{A-10}$$

Esta equação nos indica que $\vec{\mu}_1$ é o momento devido a um sistema de cargas puntiformes centradas nos núcleos dos átomos S. Fazendo:

$$\sum_{\lambda}^S P_{\lambda\lambda} \vec{R}_{\lambda\lambda} = P_{SS} \vec{R}_S \tag{A-11}$$

temos:

$$\vec{\mu}_1 = e \sum_S (Z_S \vec{R}_S - P_{SS} \vec{R}_S) = e \sum_S \vec{R}_S (Z_S - P_{SS}) \tag{A-12}$$

P_{SS} é a população eletrônica sobre o átomo $\underline{S}$. Como Z_S é a carga do caroço do átomo $\underline{S}$, podemos dizer que $Z_S - P_{SS} = \Delta P_{SS}$ é a carga líquida sobre $\underline{S}$. Então:

$$\vec{\mu}_1 = e \sum_S \Delta P_{SS} \vec{R}_S \quad (\text{A-13})$$

$$\text{II)} \quad \vec{\mu}_2 = -e \sum_S \sum_{\nu \neq \lambda}^S P_{\nu\lambda} \vec{R}_{\nu\lambda} \quad (\text{A-14})$$

Como os orbitais atômicos $\underline{\nu}$ e $\underline{\lambda}$ pertencem ao mesmo átomo $\underline{S}$, $\vec{\mu}_2$ nos dá a contribuição ao momento dipolar devido às cargas em orbitais diferentes ($\nu \neq \lambda$) mas de mesmo centro $\underline{S}$. Na equação (A-14) temos:

$$\vec{R}_{\nu\lambda} = \int \phi_\nu \vec{r} \phi_\lambda d\tau = \int \vec{r} \phi_\nu \phi_\lambda d\tau \quad (\text{A-15})$$

De acordo com a fórmula acima, $\vec{R}_{\nu\lambda}$ é proporcional à mistura dos orbitais $\underline{\nu}$ e $\underline{\lambda}$ de mesmo átomo. Esta mistura pode, de certo modo, ser considerada como hibridização e por isso $\vec{\mu}_2$ é frequentemente referido como momento de hibridização. Esta quantidade corresponde ao deslocamento de cargas da posição de equilíbrio, já que o centro de carga de um orbital híbrido não está sobre o núcleo do átomo. Os efeitos do momento $\vec{\mu}_2$ são particularmente importantes no caso de um dos orbitais híbridos ser não ligante e ocupado por dois elétrons, como ocorre com o par eletrônico isolado sobre $\underline{N}$ ou $\underline{P}$ nas aminas ou fosfinas, respectivamente.

$$\text{III)} \quad \vec{\mu}_3 = -e \sum_{S \neq R} \sum_{\nu}^S \sum_{\lambda}^R P_{\nu\lambda} \vec{R}_{\nu\lambda} \quad (\text{A-16})$$

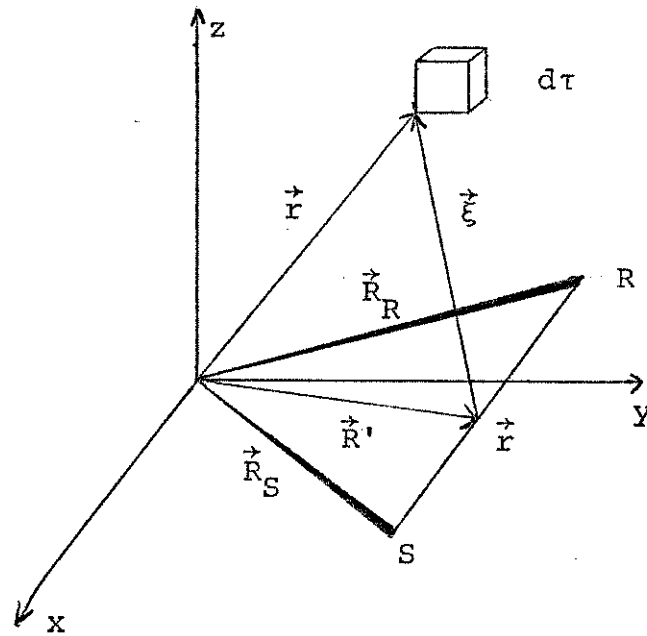
Esta quantidade recebe o nome de momento homopolar ou momento total das ligações. O entrosamento $\phi_v \phi_\lambda$ (que faz parte de $\vec{R}_{v\lambda}$) está, de alguma maneira, relacionado à intensidade da ligação entre R e S. É intuitivo o fato de pensarmos que se uma ligação se torna, por qualquer motivo, mais forte (ou mais fraca), o entrosamento entre os OA que participam da mesma, aumenta (ou diminui). As integrais de dois centros $\vec{R}_{v\lambda}$ são dadas por Coulson e Rogers¹⁰⁹ quando ϕ_v e ϕ_λ são orbitais do tipo Slater normalizados, isto é:

$$\begin{aligned}\phi_{1s} &= \sqrt{\alpha^3/\pi} e^{-\alpha r} \\ \phi_{2s} &= \sqrt{\alpha^5/96\pi} r e^{-\alpha r} \\ \phi_{2p_z} &= \sqrt{\alpha^5/32\pi} r \cos \theta e^{-\alpha r}\end{aligned}\tag{A-17}$$

onde α é o expoente de Slater apropriado para o orbital. A fórmula (A-16) é frequentemente rearranjada de modo a expressar a coordenada eletrônica $\vec{r}$ em termos das coordenadas nucleares dos átomos S e R e das coordenadas desses núcleos em relação ao elemento de volume ocupado pelo(s) elétron(s). Para clarificar este ponto, consideremos o referencial⁹ apresentado na página seguinte.

Sejam r e s os núcleos de dois átomos R e S, de vetores de posição $\vec{R}_R$ e $\vec{R}_S$, respectivamente. Seja $\vec{r}$ o vetor posição de um (ou mais) elétron(s) ocupando o elemento de volume $d\tau$. Seja $\vec{\xi}$ o vetor posição do ponto médio da ligação entre R e S. Seja:

$$\vec{R}' = 1/2 (\vec{R}_R + \vec{R}_S)\tag{A-18}$$



Então podemos escrever:

$$\vec{r} = \vec{\xi} + \vec{r}'$$

$$\vec{r} = \vec{\xi} + 1/2 (\vec{R}_R + \vec{R}_S) \quad (\text{A-19})$$

(A-16) poderá ser escrita como:

$$\vec{\mu}_3 = \vec{\mu}_{R-S} = -e \sum_{S \neq R} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} P_{\nu\lambda} \int \phi_{\nu} \vec{r} \phi_{\lambda} d\tau \quad (\text{A-20})$$

Substituindo (A-19) em (A-20):

$$\vec{\mu}_3 = -e \sum_{S \neq R} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} P_{\nu\lambda} \int \phi_{\nu} \{ \vec{\xi} + 1/2 (\vec{R}_R + \vec{R}_S) \} \phi_{\lambda} d\tau$$

$$\vec{\mu}_3 = -e \sum_{S \neq R} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} P_{\nu\lambda} \{ \int \phi_{\nu} \vec{\xi} \phi_{\lambda} d\tau + 1/2 \int \phi_{\nu} [\vec{R}_R + \vec{R}_S] \phi_{\lambda} d\tau \}$$

$$\vec{\mu}_3 = -e \sum_{S \neq R} \sum_v \sum_{\lambda}^S P_{v\lambda} \{ \vec{\xi}_{v\lambda} + 1/2 [\vec{R}_R + \vec{R}_S] \phi_v \phi_{\lambda} d\tau \}$$

$$\vec{\mu}_3 = -e \sum_{S \neq R} \sum_v \sum_{\lambda}^S P_{v\lambda} \{ \vec{\xi}_{v\lambda} + 1/2 [\vec{R}_R + \vec{R}_S] S_{v\lambda} \} \quad (\text{A-21})$$

onde $S_{v\lambda}$ é a integral de entrosamento entre OA centrados em átomos diferentes. Se o referencial mostrado na figura anterior estiver centrado no ponto médio da ligação R-S, teremos:

$$1/2 [\vec{R}_R + \vec{R}_S] = 0 \quad (\text{A-22})$$

e a equação (A-19) se torna:

$$\vec{r} = \vec{\xi} \quad (\text{A-23})$$

e, portanto:

$$\vec{\mu}_3 = \vec{\mu}_{R-S} = -e \sum_{S \neq R} \sum_v \sum_{\lambda}^S P_{v\lambda} \vec{\xi}_{v\lambda} \quad (\text{A-24})$$

onde $\sum_{S \neq R}$ é uma somatória dupla.

Modificação da expressão dos momentos na aproximação CNDO

Uma das aproximações características do método CNDO é negligenciar o entrosamento entre os OA que pertencem a centros diferentes. Sob isto, as integrais de dois centros $\vec{R}_{v\lambda}$ como as da equação (A-16) serão tomadas como zero. Em consequência, $\vec{\mu}_3 = 0$, ou seja, não existe a contribuição do momento homopolar. Embora o entrosamento diferencial monoatômico seja também desprezado na teo

ria CNDO, $\vec{R}_{\nu\lambda}$ para $\phi_\nu \neq \phi_\lambda$ e ambos pertencentes ao mesmo átomo não o será, de modo que $\vec{\mu}_2 \neq 0$. Isto provoca uma concordância melhor dos valores calculados com os experimentos e representa a "correção" à aproximação das cargas puntiformes. Deste modo, no formalismo CNDO, a expressão do momento ficará:

$$\vec{\mu}_r = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 \quad (\text{A-25})$$

Como $\vec{\mu}_1$ é o análogo ao momento devido à distribuição de cargas puntiformes, ele será indicado por $\vec{\mu}_Q$. $\vec{\mu}_2$, como já vimos, é o momento de hibridização, e será escrito como $\vec{\mu}_h$. Então, (A-25) se torna:

$$\vec{\mu}_r = \vec{\mu}_Q + \vec{\mu}_h \quad (\text{A-26})$$

Na modificação CNDO-2D, $\vec{\mu}_3$ não é desprezado, de modo que o cálculo do momento é feito de maneira mais rigorosa, isto é, com a expressão completa:

$$\vec{\mu}_r = \vec{\mu}_Q + \vec{\mu}_h + \vec{\mu}_{hp} \quad (\text{A-27})$$

onde a contribuição homopolar ($\vec{\mu}_{hp}$) é identificada com $\vec{\mu}_3$.

Uma unidade conveniente para expressarmos momentos dipolares é o Debye: (10^{-8} C.G.S.). Quando isto é feito, o momento devido às cargas atômicas líquidas de equilíbrio é dado por:

$$\mu_Q = 2,5416 \sum_S \Delta P_{SS} \vec{R}_S \quad (\text{A-28})$$

Para elementos da segunda fila da Tabela Periódica, o momento $\vec{\mu}_h$ devido à polarização sp entre orbitais atômicos de va-

lência, em uma direção determinada, x por exemplo, é expresso por:

$$(\mu_{sp})_x = -2,5416 \sum_S \frac{5/\sqrt{3}}{\alpha_S} P_{2s2p_x} \quad (A-29)$$

onde α é o expoente de Slater apropriado para o átomo S. As demais componentes do momento, $(\mu_{sp})_y$ e $(\mu_{sp})_z$, serão representadas por expressões análogas.

Com a inclusão dos orbitais 3d, as fórmulas para a avaliação dos momentos de polarização são modificadas e passam a ser escritas como:

$$(\mu_{sp})_x = -2,5416 \sum_S \frac{7/\sqrt{3}}{\alpha_S} P_{3s3p_x} \quad (A-30)$$

onde α é o expoente de Slater para o átomo S. As expressões para $(\mu_{sp})_y$ e $(\mu_{sp})_z$ são obtidas trocando-se o índice x por y e z, respectivamente. Os termos devido à polarização pd são calculados por:

$$(\mu_{pd})_x = -2,5416 \sum_S \frac{1}{\alpha_S} \left[\frac{7/\sqrt{5}}{\alpha_S} P_{3p_z 3d_{xz}} + \frac{7/\sqrt{5}}{\alpha_S} P_{3p_y 3d_{xy}} + \right. \\ \left. + \frac{7/\sqrt{5}}{\alpha_S} P_{3p_x 3d_{x^2-y^2}} - \frac{7/\sqrt{15}}{\alpha_S} P_{3p_x 3d_{z^2}} \right] \quad (A-31)$$

$$(\mu_{pd})_y = -2,5416 \sum_S \frac{1}{\alpha_S} \left[\frac{7/\sqrt{5}}{\alpha_S} P_{3p_z 3d_{yz}} + \frac{7/\sqrt{5}}{\alpha_S} P_{3p_x 3d_{xy}} - \right. \\ \left. - \frac{7/\sqrt{5}}{\alpha_S} P_{3p_y 3d_{x^2-y^2}} - \frac{7/\sqrt{15}}{\alpha_S} P_{3p_y 3d_{z^2}} \right] \quad (A-32)$$

$$(\mu_{pd})_z = -2,5416 \sum_S \frac{1}{\alpha_S} \left[\frac{14/\sqrt{15}}{\alpha_S} P_{3p_z 3d_{z^2}} + \frac{7/\sqrt{5}}{\alpha_S} P_{3p_x 3d_{xz}} + \right. \\ \left. + \frac{7/\sqrt{5}}{\alpha_S} P_{3p_y 3d_{yz}} \right] \quad (A-33)$$

onde α_S é o expoente de Slater para o átomo $\underline{S}$.

O momento homopolar $\vec{\mu}_{hp}$, em unidades Debye, será dado por:

$$\vec{\mu}_{hp} = -5,0830 \sum_{S \neq R} \sum_v^S \sum_\lambda^R P_{v\lambda} \vec{R}_{v\lambda} \quad (\text{A-34})$$

ou:

$$\vec{\mu}_{hp} = -5,0830 \sum_{S \neq R} \sum_v^S \sum_\lambda^R P_{v\lambda} \int \phi_v \vec{r} \phi_\lambda d\tau \quad (\text{A-35})$$

APÊNDICE B

O Formalismo Matemático do Método de Cálculo

1. Equações SCF-MO

Mostraremos as equações SCF-MO que constituem a base de todo o cálculo teórico de propriedades moleculares segundo o formalismo dos orbitais moleculares do campo autoconsistente.

Na aproximação LCAO ("Linear Combination of Atomic Orbitals"), os orbitais moleculares ψ_i são descritos matematicamente por¹⁰⁷:

$$\psi_i = \sum_v c_{vi} \phi_v \quad (\text{B-1.1})$$

onde o índice v corre em todos os orbitais atômicos (OA) ϕ_v do conjunto de base considerado, e i é índice de orbital molecular (OM). Sendo conhecida a forma explícita dos OA, o problema se resume em determinar os coeficientes c_{vi} .

O tratamento variacional desses coeficientes leva, para moléculas sem elétrons desemparelhados (configuração "closed shell") às equações de Roothaan¹⁰⁷:

$$\sum_v (F_{\mu v} - \epsilon_i S_{\mu v}) c_{vi} = 0 \quad (\text{B-1.2})$$

mediante as quais os coeficientes c_{vi} são determinados. Nesta equação:

$F_{\mu v}$ são os elementos da μ -ésima linha e v -ésima coluna da matriz

de Hartree-Fock.

$S_{\mu\nu}$ são os elementos da μ -ésima linha e ν -ésima coluna da matriz das integrais de entrosamento.

ϵ_i são os elementos diagonais da matriz dos multiplicadores de Lagrange (ou são as energias dos elétrons nos OM).

As fórmulas matemáticas que definem os termos mencionados (e outros a eles relacionados e de interesse) são mostradas a seguir:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - 1/2(\mu\lambda|\nu\sigma)] \quad (\text{B-1.3})$$

onde:

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(p) H^{\text{caroço}}(p) \phi_\nu(p) d\tau_p \quad (\text{B-1.4})$$

e

$$H^{\text{caroço}}(p) = -1/2 \nabla_p^2 - \sum_A Z_A/r_{pA} \quad (\text{B-1.5})$$

para um elétron arbitrário p, em unidades atômicas.

∇_p^2 é o operador Laplaciano para um elétron genérico p.

Z_A é a carga nuclear do átomo A.

r_{pA} é a distância entre o elétron p e o núcleo do átomo A.

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{\text{oc}} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i} \quad (\text{B-1.6})$$

onde i é índice de OM e corre em todos os OM ocupados.

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \phi_\mu(p) \phi_\nu(p) \frac{1}{r_{pq}} \phi_\lambda(q) \phi_\sigma(q) d\tau_p d\tau_q \quad (\text{B-1.7})$$

Esta quantidade é conhecida com o nome de integral de Coulomb e representa a interação entre duas distribuições de carga.

r_{pq} é a distância entre dois elétrons quaisquer p e q . A integral $(\mu\lambda|\nu\sigma)$ é dada por uma equação semelhante à (B-1.7) e é conhecida com o nome de integral de troca ("exchange integral") e resulta do princípio de Pauli da antissimetria das funções de onda que descrevem partículas de spin semi inteiro (férmions). Todas as integrações que aparecem nas fórmulas anteriores são feitas apenas nas coordenadas espaciais.

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(p) \phi_\nu(p) d\tau_p \quad (\text{B-1.8})$$

$$\epsilon_i = H_{ii} + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{B-1.9})$$

onde:

$$H_{ii} = \sum_{\mu,\nu} c_{\mu i} c_{\nu i} H_{\mu\nu} \quad (\text{B-1.10})$$

$$J_{ij} = \sum_{\mu,\nu;\lambda,\sigma} c_{\mu i} c_{\nu i} c_{\lambda j} c_{\sigma j} (\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (\text{B-1.11})$$

$$K_{ij} = \sum_{\mu,\lambda;\nu,\sigma} c_{\mu i} c_{\lambda j} c_{\nu i} c_{\sigma j} (\mu\lambda|\nu\sigma) \quad (\text{B-1.12})$$

Os autovalores ϵ_i são raízes da equação secular:

$$|F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}| = 0 \quad (\text{B-1.13})$$

A energia eletrônica total é dada por:

$$E_{el} = 1/2 \sum_{i,\mu,\nu} P_{\mu\nu} (F_{\mu\nu} + H_{\mu\nu}) \quad (\text{B-1.14})$$

ou

$$E_{el} = \sum_i^{oc} (\epsilon_i + 1/2 \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}) \quad (B-1.15)$$

Para a energia molecular total relativa a elétrons de valência separados e caroços isolados, a repulsão caroço-caroço (no modelo de carga puntiforme) deve ser adicionada. Isto dá:

$$E_{total} = E_{el} + 1/2 \sum_{A,B} Z_A Z_B / R_{AB} \quad (B-1.16)$$

onde:

Z_A é a carga nuclear do átomo A

Z_B é a carga nuclear do átomo B

R_{AB} é a distância internuclear entre os átomos A e B

O maior esforço computacional no cálculo das propriedades moleculares é consumido na avaliação de um número muito grande de integrais de dois, três e quatro centros. Para simplificar esses cálculos, são introduzidas aproximações. A nós interessa a aproximação ZDO^{110,111} ("Zero Differential Overlap", Entrosamento Diferencial Nulo) visto que ela faz parte do formalismo utilizado neste trabalho.

2. A Aproximação ZDO^{110,111} - Entrosamento Diferencial Nulo

Já mencionamos que a avaliação de um elevado número de integrais de repulsão eletrônica se torna difícil não só pelo tempo requerido para a sua computação, como também, pela capacidade de memória do computador a ser utilizado. É, porém, conhecido que muitas dessas integrais que envolvem distribuições de carga de entrosamento entre OA de centros diferentes tem valores próximos de zero. Sendo assim, pela aproximação ZDO, tais integrais são admitidas serem efetivamente nulas. As integrais de energia cinética não envolvem distribuições de carga de entrosamento e, portanto, não são afetadas pela referida aproximação. Então podemos dizer, que, sob ZDO, integrais que envolvem distribuições de carga de entrosamento entre orbitais da base em centros distintos são negligenciados no desenvolvimento matemático de qualquer método de que faça parte tal aproximação. Deste modo:

1) $S_{\mu\nu} = 0$ na normalização dos OM (sendo $\mu \neq \nu$)

2) $(\mu\mu|\lambda\lambda) = (\mu\nu|\lambda\sigma) \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma}$

onde δ é o símbolo de Kronecker.

As simplificações 1) e 2) implicam em modificações das fórmulas vistas anteriormente. As equações de Roothaan passam a ser escritas como:

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \epsilon_i c_{\mu i} \quad (\text{B-2.1})$$

e os elementos da matriz de Hartree-Fock⁸

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - 1/2 P_{\mu\nu} (\mu\mu|\nu\nu) \quad (\text{B-2.2})$$

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} (\mu\mu|\lambda\lambda) - 1/2 P_{\mu\mu} (\mu\mu|\mu\mu) \quad (B-2.3)$$

Se a aproximação ZDO for introduzida para todas as integrais de energia potencial, o novo formalismo é conhecido como aproximação CNDO ("Complete Neglect of Differential Overlap")⁸, o qual, à parte a aproximação ZDO, contém outras simplificações originadas pela introdução de dados espectroscópicos em substituição a algumas quantidades difíceis de serem computarizadas matematicamente.

3. O Formalismo Semi-Empírico CNDO-2⁸

Trata-se de um formalismo baseado na aproximação ZDO. Como o próprio nome do método indica, todas as integrais de repulsão eletrônica que envolvem entrosamento entre orbitais diferentes, mas de mesmo átomo, são desprezadas. Isto é, $\phi_\mu \phi_\nu = 0$ para ϕ_μ e ϕ_ν pertencentes a um átomo A qualquer e $\mu \neq \nu$. Este formalismo trata apenas elétrons de valência, estando os mais internos tomando parte de um caroço não polarizável. Portanto, os orbitais que figuram nas fórmulas adiante são orbitais atômicos de valência. Todas as considerações que faremos a seguir são válidas para sistemas que não possuem elétrons desemparelhados. As aproximações introduzidas neste método são:

Aproximação 1

$$\int \phi_\mu \phi_\nu d\tau = \delta_{\mu\nu} \quad (\text{B-3.1})$$

Os orbitais atômicos de valência formam um conjunto ortonormal. Como os OM nesta teoria são obtidos por LCAO¹⁰⁷, os coeficientes dos OA que aparecem nas equações de Roothaan, já descrita, formam uma matriz unitária. No caso de serem reais (é o que acontece com os OA do tipo Slater), a matriz será ortogonal. Então:

$$\sum_{\mu} c_{\mu i} c_{\nu j} = \delta_{ij} \quad (\text{B-3.2})$$

Aproximação 2

$$(\mu\mu|\lambda\lambda) = (\mu\nu|\lambda\sigma) \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} \quad (\text{B-3.3})$$

onde $\underline{\mu}$ e $\underline{\nu}$ são OA do átomo $\underline{A}$ e $\underline{\lambda}$ e $\underline{\sigma}$ do átomo $\underline{B}$. Isto quer dizer que todas as integrais de dois elétrons que envolvem entrosamento entre diferentes OA de mesma base são desprezadas.

Aproximação 3

$$(\mu\mu|\lambda\lambda) = \gamma_{AB} \quad (\text{B-3.4})$$

onde $\underline{\mu}$ é OA de $\underline{A}$ e $\underline{\lambda}$ é de $\underline{B}$. Esta aproximação se torna necessária para que a invariância dos produtos $\phi_{\underline{\mu}}\phi_{\underline{\lambda}}$ a uma rotação dos orbitais seja mantida no formalismo CNDO. A integral acima nos mostra que a repulsão eletrostática média entre quaisquer elétrons do OA $\phi_{\underline{\mu}}$ pertencente ao átomo $\underline{A}$ e quaisquer elétrons do OA $\phi_{\underline{\lambda}}$ pertencente ao átomo $\underline{B}$ não depende da natureza particular de $\underline{\mu}$ e $\underline{\lambda}$, mas apenas dos átomos a que $\phi_{\underline{\mu}}$ e $\phi_{\underline{\lambda}}$ pertencem. Sob esta aproximação, - (B-2.2) e (B-2.3) se tornam respectivamente:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - 1/2 P_{\mu\nu} \gamma_{AB} \quad (\text{B-3.5})$$

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} \gamma_{AB} - 1/2 P_{\mu\mu} \gamma_{AA} \quad (\text{B-3.6})$$

onde:

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_{\underline{\mu}} H^{\text{caroço}} \phi_{\underline{\nu}} d\tau \quad (\text{B-3.7})$$

$$H^{\text{caroço}} = -1/2 \nabla^2 - V_A - \sum_B V_B \quad (\text{B-3.8})$$

Então:

$$F_{\mu\nu} = (\mu | -1/2 \nabla^2 - V_A | \nu) - \sum_B (\mu | V_B | \nu) - 1/2 P_{\mu\nu} \gamma_{AB} \quad (\text{B-3.9})$$

e

$$F_{\mu\mu} = (\mu | -1/2 \nabla^2 - V_A | \mu) - \sum_B (\mu | V_B | \mu) + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} \gamma_{AB} - 1/2 P_{\mu\mu} \gamma_{AA} \quad (\text{B-3.10})$$

No caso de $\underline{\mu}$ e $\underline{\nu}$ pertencerem ao mesmo átomo $\underline{A}$, por ZDO:

$$(\mu|V_B|\nu) = 0 \quad (B-3.11)$$

e

$$(\mu|-1/2 \nabla^2 - V_A|\nu) = 0 \quad (B-3.12)$$

por simetria, desde que $\underline{\mu}$ e $\underline{\nu}$ não sejam orbitais híbridos.

Aproximação 4

$$(\mu|V_B|\nu) = V_{AB} \delta_{\mu\nu} \quad (B-3.13)$$

A interação entre qualquer elétron no OA ϕ_μ de A com o caroço do átomo B depende apenas dos átomos A e B. Esta condição - também é imposta a fim de que a invariância de $\phi_\mu \phi_\nu$, sob rotação seja mantida. Sob esta aproximação:

$$H_{\mu\mu} = (\mu|-1/2 \nabla^2 - V_A|\mu) - \sum_B V_{AB} \quad (B-3.14)$$

onde $\underline{\mu}$ é OA pertencente ao átomo A e:

$$H_{\mu\nu} = 0 \quad (B-3.15)$$

sendo $\underline{\mu}$ e $\underline{\nu}$ OA do átomo A.

Porém, se $\underline{\mu}$ for de A e $\underline{\nu}$ for de B, $H_{\mu\nu}$ não será nulo, - pois o produto $\phi_\mu \phi_\nu$ estará relacionado à intensidade da ligação entre os átomos. Podemos escrever:

$$H_{\mu\nu} = (\mu|-1/2 \nabla^2 - V_A|\nu) + (\mu|-V_B|\nu) - \sum_C (\mu|V_C|\nu) \quad (B-3.16)$$

onde $C \neq A$ e $C \neq B$.

O termo $(\mu|V_C|\nu)$ corresponde a uma integral de dois elétrons e três centros e será desprezado por ter um valor muito pequeno. Daí:

$$H_{\mu\nu} = (\mu|-1/2 \nabla^2 - V_A - V_B|\nu) \quad (B-3.17)$$

onde $\underline{\mu}$ é OA de A e $\underline{\nu}$ é OA de B.

Este termo nos dá a energia dos elétrons contidos em $\underline{\mu}$ de $\underline{A}$ e $\underline{\nu}$ de $\underline{B}$ no campo de dois caroços. A integral $H_{\underline{\mu}\underline{\nu}}$ é chamada integral de ressonância.

Aproximação 5

$$H_{\underline{\mu}\underline{\nu}} = \beta_{\underline{\mu}\underline{\nu}} = \beta_{AB}^0 S_{\underline{\mu}\underline{\nu}} \quad (\text{B-3.18})$$

Esta aproximação deve ser feita para satisfazer as condições de invariância. Quando se utilizam diferentes conjuntos de base, para que os OM não se modifiquem (e, por decorrência, todas as propriedades), é necessário que $S_{\underline{\mu}\underline{\nu}}$ não se altere. Sendo β_{AB}^0 um parâmetro de ligação que depende apenas da natureza dos átomos $\underline{A}$ e $\underline{B}$ e constante, $H_{\underline{\mu}\underline{\nu}}$ também o será sob uma mudança do conjunto de base. Sob esta aproximação:

$$F_{\underline{\mu}\underline{\mu}} = (\underline{\mu} | -1/2 \nabla^2 - V_A | \underline{\mu}) + \sum_B (P_{BB} \gamma_{BB} - V_{AB}) + (P_{AA} - 1/2 P_{\underline{\mu}\underline{\mu}}) \gamma_{AA} \quad (\text{B-3.19})$$

onde $\underline{\mu}$ é OA de $\underline{A}$ e:

$$F_{\underline{\mu}\underline{\nu}} = \beta_{AB}^0 S_{\underline{\mu}\underline{\nu}} - 1/2 P_{\underline{\mu}\underline{\nu}} \gamma_{AB} \quad (\text{B-3.20})$$

onde $\underline{\mu}$ é OA de $\underline{A}$ e $\underline{\nu}$ é OA de $\underline{B}$.

Introduzindo na equação (B-3.19) a carga líquida ($Q_B = Z_B - P_{BB}$) sobre o átomo $\underline{B}$, vem:

$$F_{\underline{\mu}\underline{\mu}} = (\underline{\mu} | -1/2 \nabla^2 - V_A | \underline{\mu}) + \sum_B [-Q_B \gamma_{AB} + (Z_B \gamma_{AB} - V_{AB})] + (P_{AA} - 1/2 P_{\underline{\mu}\underline{\mu}}) \gamma_{AA} \quad (\text{B-3.21})$$

O termo $(Z_B \gamma_{AB} - V_{AB})$ é chamado integral de penetração e é desprezado no formalismo CNDO-2, de modo que temos:

$$F_{\underline{\mu}\underline{\mu}} = (\underline{\mu} | -1/2 \nabla^2 - V_A | \underline{\mu}) + \sum_B (-Q_B \gamma_{AB}) + (P_{AA} - 1/2 P_{\underline{\mu}\underline{\mu}}) \gamma_{AA} \quad (\text{B-3.22})$$

Não há justificativa para que a integral de penetração seja desprezada^{8,112}. Parece que o erro cometido fazendo-se esta

aproximação compensa erros de sinais opostos introduzidos em outras aproximações. Em suma, as integrais de atração nuclear V_{AB} são iguais às integrais de Coulomb $Z_B \gamma_{AB}$ que são termos de repulsão eletrônica. A avaliação de $(\mu | -1/2 \nabla^2 - V_A | \mu)$ é feita de modo semi-empírico utilizando a média entre o potencial de ionização e a afinidade eletrônica.

$$(\mu | -1/2 \nabla^2 - V_A | \mu) = -1/2 (I_\mu + A_\mu) - (Z_A - 1/2) \gamma_{AA} \quad (B-3.23)$$

onde I_μ é o potencial de ionização do OA μ e A_μ é a correspondente afinidade eletrônica.

Com isto, os elementos diagonais $F_{\mu\mu}$ da matriz de Hartree-Fock ficam:

$$F_{\mu\mu} = -1/2 (I_\mu + A_\mu) + [(P_{AA} - Z_A) - 1/2 (P_{\mu\mu} - 1/2)] \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB} \quad (B-3.24)$$

O parâmetro de ligação β_{AB}^0 é calculado mediante a fórmula:

$$\beta_{AB}^0 = k/2 (\beta_A^0 + \beta_B^0) \quad (B-3.25)$$

onde $k = 1$ para os elementos da 1ª fila da Tabela Periódica.

β_A^0 e β_B^0 dependem unicamente das naturezas dos átomos A e B e são obtidos a partir de cálculos ab-initio. A expressão para a energia total será:

$$E_{\text{total}} = \sum_A E_A + 1/2 \sum_{A \neq B} E_{AB} \quad (B-3.26)$$

onde:

$$E_A = \sum_{\mu}^A P_{\mu\mu} (\mu | -1/2 \nabla^2 - V_A | \mu) + 1/2 \sum_{\mu, \nu} (P_{\mu\mu} P_{\nu\nu} - 1/2 P_{\mu\nu}^2) \quad (B-3.27)$$

representa a contribuição monoatômica à energia total, e:

$$E_{AB} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B (2P_{\mu\nu} \beta_{\mu\nu} - 1/2 P_{\mu\nu}^2 \gamma_{AB}) + (Z_A Z_B R_{AB}^{-1} - P_{AA} V_{AB} - P_{BB} V_{BA} + P_{AA} P_{BB} \gamma_{AB}) \quad (B-3.28)$$

representa a contribuição diatômica à energia total, sendo R_{AB} a distância entre os núcleos A e B.

O formalismo CNDO tem sido utilizado com relativo sucesso no cálculo de propriedades eletrônicas, especialmente momentos dipolares, de um número muito grande de moléculas que contêm apenas elementos da 1ª fila da Tabela Periódica.

a. Extensão do Método CNDO-2 para Elementos da Segunda Fila da Tabela Periódica

A extensão de tal formalismo a elementos mais pesados apresenta inúmeras dificuldades. Santry e Segal²⁶ introduziram modificações no cálculo, de modo a adaptá-lo ao estudo de moléculas contendo átomos da 2ª fila da Tabela Periódica. Por exemplo, em nosso estudo sobre fosfinas e seus adutos com borano, - fizemos cálculos com dois conjuntos de orbitais da base: sp e spd. O cálculo com orbitais s e p envolve as mesmas equações - apresentadas atrás, modificando-se o parâmetro β_A^O que é calculado por:

$$\beta_A^O = \beta_B^O (U_{3s3s}(A) + U_{3p3p}(A)) / (U_{2s2s}(B) + U_{2p2p}(B)) \quad (B-3.29)$$

onde A é um átomo da 2ª fila e B é um átomo da 1ª fila. A quantidade $U_{\mu\mu}$ é dada por:

$$U_{\mu\mu} = -1/2 (I_{\mu} + A_{\mu}) - (Z_A - 1/2) \gamma_{AA} \quad (B-3.30)$$

onde $\mu = 2s, 2p, 3s, 3p$; I_{μ} é o potencial de ionização do elétron no OA μ e A_{μ} é a afinidade eletrônica do OA μ . Z_A e γ_{AA} foram definidos anteriormente. O conjunto de base com os orbitais d que utilizamos contém aqueles orbitais cujo expoente de Slater é o mesmo dos orbitais 3s e 3p. O parâmetro β_{AB}^O é calculado por:

$$\beta_{AB}^O = k (\beta_A^O + \beta_B^O) \quad (B-3.31)$$

onde $k = 0,75$ quando A ou B são átomos do segundo período.

Em suma, os cálculos sp e spd diferem apenas pela omissão dos orbitais 3d no conjunto de base sp.

4. O Formalismo Semi-Empírico CNDO-2D

Já mencionamos que os autovetores CNDO-2 são obtidos mediante a aproximação do entrosamento diferencial nulo e podem ser interpretados como combinações lineares de orbitais atômicos ortogonais (ϕ') os quais são transformados nos orbitais atômicos de Slater (ϕ , não ortogonais) de acordo com o processo de ortogonalização de Lowdin¹¹³:

$$\tilde{C}' = \tilde{C} \tilde{S}^{-1/2} \quad (\text{B-4.1})$$

onde:

$\tilde{C}'$ é a matriz dos coeficientes dos orbitais atômicos ortogonais

$\tilde{C}$ é a matriz dos coeficientes dos orbitais de Slater

$\tilde{S}$ é a matriz das integrais de entrosamento entre os orbitais de Slater

A matriz $\tilde{S}^{-1/2}$, de elementos $1/\sqrt{s_{ij}}$ onde s_{ij} é um elemento da i -ésima linha e j -ésima coluna de $\tilde{S}$, é obtida pela diagonalização da matriz $\tilde{S}$, tomando-se os elementos diagonais como sendo $1/\sqrt{s_{ii}}$ onde s_{ii} é um elemento da diagonal de $\tilde{S}$. Para a determinação desta matriz existem vários programas. O procedimento normal a ser seguido é escrevê-la como¹¹⁴:

$$\tilde{S} = \tilde{1} + \tilde{R} \quad (\text{B-4.2})$$

onde $\tilde{R}$ é a matriz dos resíduos que contém os elementos menores que 0,5. Deste modo, $\tilde{S}^{-1/2}$ poderá ser expandida através da série convergente:

$$\tilde{S}^{-1/2} = \tilde{1} - 1/2 \tilde{R} + 3/4 \tilde{R}^2 + \dots \quad (\text{B-4.3})$$

ou conforme a fórmula geral:

$$\tilde{S}^{-1/2} = \tilde{1} + \sum_{n=1} (-1)^n (2n-1)/2^n \tilde{R}^n \quad (\text{B-4.4})$$

Deste modo, os coeficientes CNDO-2 (C') sobre os orbitais atômicos ortogonais podem ser retransformados nos autovetores C , sobre uma base de orbitais atômicos deortogonalizados, utilizando-se a equação matricial:

$$\tilde{C} = \tilde{S}^{-1/2} \tilde{C}' \quad (\text{B-4.5})$$

Estes novos coeficientes C são usados para computar - o momento dipolar através de uma expressão mais rigorosa (apêndice A) e outras quantidades de interesse, como população de entrosamento, população reduzida de entrosamento, etc.

5. A Análise de População nos Formalismos CNDO-2 e CNDO-2D

Na construção das autofunções CNDO é admitido implicitamente que o conjunto de base é ortogonal. Deste modo, no formalismo CNDO-2 é feita uma análise de população utilizando os orbitais atômicos ortogonais e a população obtida é tomada como a população do conjunto de base original constituído pelos orbitais de Slater.

No formalismo CNDO-2D as autofunções CNDO-2D são retransformadas naquelas que constituem o conjunto de base original e, então, é feita uma análise de população de Mulliken sobre as novas autofunções.

Apresentaremos a seguir, algumas fórmulas utilizadas na análise de população CNDO-2 e CNDO-2D.

a) Equações CNDO-2 para análise de população

a.1) Matriz Densidade de Carga

Os elementos da matriz densidade de carga são dados por:

$$P_{\mu\nu} = \sum_i^{\text{oc}} c_{\mu i}^* c_{\nu i} \quad (\text{B-5.1})$$

onde μ e ν são índices de OA, i é índice de OM e a somatória corre em todos os OM ocupados.

a.2) Carga Atômica Líquida

A carga atômica líquida sobre um átomo A ao qual μ pertence será dada por:

$$Q_A = Z_A - P_{AA} \quad (\text{B-5.2})$$

onde:

Z_A é o número atômico do átomo A

P_{AA} é a somatória das populações eletrônicas de todos os OA centrados no átomo A

b) Equações CNDO-2D para análise de população

b.1) Populações Reduzidas de Entrosamento

São calculadas a partir de:

$$P_{AB} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P'_{\mu\nu} \quad (B-5.3)$$

onde μ corre em todos os OA de A e ν em todos os OA de B.

Os elementos $P'_{\mu\nu}$ são dados por:

$$P'_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{OC} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = 4 \sum_i^{OC} c_{\mu i}^* c_{\nu i} S_{\mu\nu} \quad (B-5.4)$$

onde $S_{\mu\nu}$ é o elemento da matriz das integrais de entrosamento correspondente a $P_{\mu\nu}$.

P_{AB} nos dá a quantidade de elétrons que está efetivamente sendo compartilhada por dois átomos A e B ligados.

b.2) Número Total de Elétrons em uma Ligação A-B

Esta quantidade é calculada mediante:

$$P(A-B) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu} \phi_{\nu} \quad (B-5.5)$$

onde μ é um OA de A e ν é um OA de B.

De acordo com Mulliken¹¹⁵, o entrosamento diferencial monoatômico pode ser escrito como:

$$\phi_{\mu} \phi_{\nu} = 1/2 S_{\mu\nu} (\phi_{\mu} \phi_{\mu} + \phi_{\nu} \phi_{\nu}) \quad (B-5.6)$$

onde $\underline{\mu}$ e $\underline{\nu}$ são OA de $\underline{A}$, e segundo Ruedenberg¹¹⁶, o entrosamento diferencial diatômico pode ser expresso por:

$$\phi_{\mu}(A) \phi_{\nu}(B) = 1/2 S_{\mu(A) \nu(B)} (\phi_{\mu}(A) \phi_{\mu}(B) + \phi_{\nu}(A) \phi_{\nu}(B)) \quad (B-5.7)$$

Deste modo, observamos que a distribuição de carga sobre a ligação A-B é reconhecida como grandeza pelo uso de $S_{\mu(A) \nu(B)}$ mas sua distribuição espacial é descrita parcialmente pela distribuição $\phi_{\mu}(A) \phi_{\mu}(B)$ e parcialmente pela distribuição $\phi_{\nu}(A) \phi_{\nu}(B)$.

Substituindo (B-5.7) em (B-5.5) temos:

$$P(A-B) = \sum_{\nu} (P_{\nu\nu} + \sum_{\mu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}) \phi_{\nu} \phi_{\nu} \quad (B-5.8)$$

Fazendo:

$$Q_{\nu} = P_{\nu\nu} + \sum_{\mu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (B-5.9)$$

que representa a carga atômica global ("gross atom charge") e substituindo em (B-5.8) conseguimos:

$$P(A-B) = \sum_{\nu} Q_{\nu} \phi_{\nu} \phi_{\nu} \quad (B-5.10)$$

APÊNDICE C

Parâmetros Estruturais para o Cálculo das Coordenadas Cartesianas
Atômicas das Moléculas Estudadas

(distâncias em Angstrons e ângulos em graus)

	$\text{H}_3\text{N}^{\text{a}}$	$\text{MeH}_2\text{N}^{\text{b}}$	$\text{Me}_2\text{HN}^{\text{d}}$	$\text{Me}_3\text{N}^{\text{e}}$
r (N-H)	1,01	1,011	1,011	-
r (N-C)	-	1,474	1,474	1,472
r (C-H)	-	1,09 (c)	1,09 (c)	1,09 (c)
H $\hat{\text{N}}$ H	107,3	105,9	-	-
H $\hat{\text{N}}$ C	-	109,47125 (c)	112,0	-
H $\hat{\text{C}}$ N	-	109,47125 (c)	109,47125 (c)	109,47125 (c)
C $\hat{\text{N}}$ C	-	-	109,0	108,7

	$\text{Me}_x\text{H}_{3-x}\text{NBH}_3^{\text{f}}$	$\text{Me}_x\text{H}_{3-x}\text{P}^{\text{h}}$	$\text{Me}_x\text{H}_{3-x}\text{PBH}_3^{\text{j}}$
r (E-B)	1,56	-	1,90
r (E-C)	1,53	1,85	1,81
r (E-H)	1,01	1,43	1,40
r (B-H)	1,19	-	1,22
r (C-H)	1,09 (c)	1,09 (c)	1,08
H $\hat{\text{B}}$ E	109,47125 (c)	-	109,47125 (c)
H $\hat{\text{E}}$ B	109,47125 (c)	-	116,3
C $\hat{\text{E}}$ B	109,47125 (c)	-	114,67
H $\hat{\text{E}}$ H	109,47125 (c,g)	93,5	100,0 (g)
H $\hat{\text{C}}$ E	109,47125 (c)	109,47125 (c)	109,47125 (c)
H $\hat{\text{E}}$ C	(g)	97,0 (i)	103,2 (g)
C $\hat{\text{E}}$ C	(g)	99,0	105,0 (g)
H $\hat{\text{C}}$ H	(g)	(g)	109,3 (g)
H $\hat{\text{B}}$ H	(g)	-	113,5 (g)

	H_3P	F_3P	Me_3P
r (P-H)	1,42212 (h)	-	-
r (P-F)	-	1,570 (l)	-
r (P-C)	-	-	1,846 (n)
r (C-H)	-	-	1,091 (n)
$\text{H}\hat{\text{P}}\text{H}$	93,6 (h)	-	-
	101,3 (k)	-	-
$\text{F}\hat{\text{P}}\text{F}$	-	97,8 (l)	-
	-	99,83 (m)	-
$\text{C}\hat{\text{P}}\text{C}$	-	-	98,6 (n)
	-	-	105,0 (j)
$\text{H}\hat{\text{C}}\text{P}$	-	-	110,7 (n,o)

	$\text{H}_3\text{PBH}_3^{\text{k}}$	$\text{F}_3\text{PBH}_3^{\text{m}}$	$\text{Me}_3\text{PBH}_3^{\text{j}}$
r (P-B)	1,937	1,836	1,901
r (B-H)	1,212	1,207	1,212
r (P-H)	1,399	-	-
r (P-F)	-	1,538	-
r (P-C)	-	-	1,819
r (C-H)	-	-	1,08
$\text{H}\hat{\text{B}}\text{P}$	103,6	103,031562 (p)	105,057083 (p)
$\text{H}\hat{\text{P}}\text{B}$	116,9	-	-
$\text{F}\hat{\text{P}}\text{B}$	-	117,938256 (p)	-
$\text{C}\hat{\text{P}}\text{B}$	-	-	113,638668 (p)
$\text{H}\hat{\text{C}}\text{P}$	-	-	109,6415 (p)
$\text{H}\hat{\text{P}}\text{H}$	101,3 (g)	-	-
$\text{F}\hat{\text{P}}\text{F}$	-	99,83 (g)	-
$\text{C}\hat{\text{P}}\text{C}$	-	-	105,0 (g)
$\text{H}\hat{\text{B}}\text{H}$	114,6 (g)	115,1 (g)	113,5 (g)
$\text{H}\hat{\text{C}}\text{H}$	-	-	109,3 (g)

- a) Referência 117
- b) Referências 2,3
- c) Valores admitidos
- d) Valores interpolados entre os parâmetros de metil e trimetilamina
- e) Referências 5,21
- f) Parâmetros quotados em "Interatomic Distances Supplement" (1956-1959), Chemical Society, London, 1965, Special Publication nº 18; E. W. Hughes, J. Amer. Chem. Soc., 78, 502 (1956); E. L. Lipert e W. N. Lipscomb, ibid., 78, 503 (1956). A respeito do valor da distância $r(\text{N-B})$ não existe concordância satisfatória. Armstrong e Perkins¹⁶ calcularam $r(\text{N-B})$ correspondente à energia mínima do amoníaco (H_3NBH_3) em $1,665\text{\AA}$. Durig e col.³⁴ reportaram um valor experimental de $1,609\text{\AA}$ para aquela distância no trimetilaminoborano (Me_3NBH_3). Nossos cálculos foram repetidos utilizando $r(\text{N-B}) = 1,62\text{\AA}$ e os resultados não apresentaram alterações significativas que justificassem o uso de outro valor para $r(\text{N-B})$ diferente de $1,56\text{\AA}$.
- g) Estes ângulos não foram utilizados no cálculo das coordenadas
- h) Parâmetros padronizados obtidos da referência 100
- i) Média aritmética entre os valores quotados nas referências 19,118
- j) Parâmetros padronizados obtidos da referência 32
- k) Referência 33
- l) Referência 101
- m) Referência 99
- n) Referência 102
- o) Este ângulo não foi modificado durante o cálculo das coordenadas
- p) Valores calculados

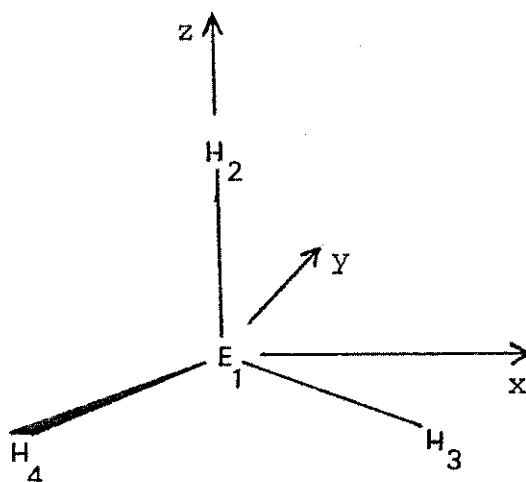
APENDICE D

Compilação das Coordenadas Cartesianas Atômicas das Moléculas
Estudadas

(o esquema de enumeração de metilaminas e de seus adu-
 tos foi mantido para as moléculas que contêm fósforo)
 (todas as dimensões em Angstrons, i.é, 10^{-8} cm)

Tabela de Referência

1) H_3N	9) H_3NBH_3	17) H_3P ($H\hat{P}H=93,6^\circ$)	25) Me_3P ($C\hat{P}C=105,0^\circ$)
2) H_3P	10) H_3PBH_3	18) H_3P ($H\hat{P}H=101,3^\circ$)	26) Me_3P ($C\hat{P}C=107,0^\circ$)
3) MeH_2N	11) MeH_2NBH_3	19) H_3P ($H\hat{P}H=97,8^\circ$)	27) Me_3P ($C\hat{P}C=109,0^\circ$)
4) MeH_2P	12) MeH_2PBH_3	20) H_3P ($H\hat{P}H=99,5^\circ$)	28) H_3PBH_3 ($H\hat{P}H=101,3^\circ$)
5) Me_2HN	13) Me_2HNBH_3	21) F_3P ($F\hat{P}F=97,8^\circ$)	29) H_3PBH_3 ($H\hat{P}H=99,5^\circ$)
6) Me_2HP	14) Me_2HPBH_3	22) F_3P ($F\hat{P}F=99,83^\circ$)	30) F_3PBH_3 ($F\hat{P}F=99,83^\circ$)
7) Me_3N	15) Me_3NBH_3	23) F_3P ($F\hat{P}F=100,53^\circ$)	31) Me_3PBH_3 ($C\hat{P}C=105,0^\circ$)
8) Me_3P	16) Me_3PBH_3	24) Me_3P ($C\hat{P}C=98,6^\circ$)	32) Me_3PBH_3 ($C\hat{P}C=109,0^\circ$)

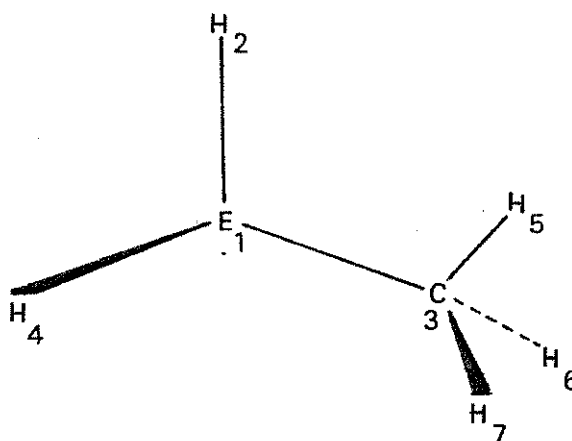


1) H_3N (E=N)

<u>átomo</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,01
3	0,964309	0,0	-0,300349
4	-0,408128	-0,873684	-0,300349

2) H_3P (E=P)

<u>átomo</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,43
3	1,427333	0,0	-0,087300
4	-0,092802	-1,424312	-0,087300

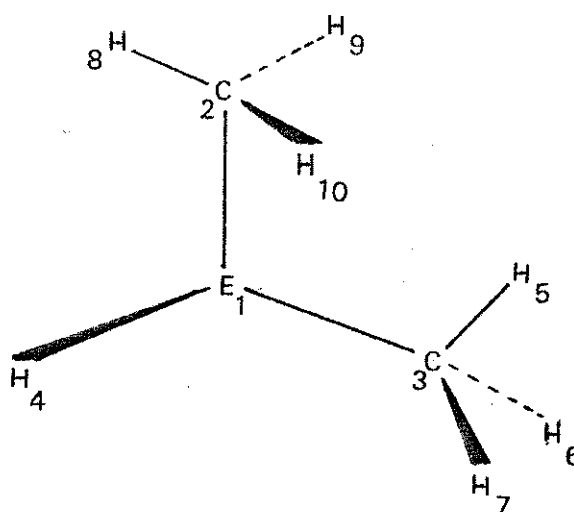


3) MeH₂N (E=N)

<u>átomo</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,011
3	1,389700	0,0	-0,491332
4	-0,486160	-0,842054	-0,276972
5	2,063828	0,0	0,325391
6	1,558513	0,875230	-1,103856
7	1,558513	-0,875230	-1,103856

4) MeH_2P (E=P)

<u>átomo</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,43
3	1,836210	0,0	-0,225457
4	-0,186308	-1,415121	-0,087298
5	2,322074	0,0	0,750264
6	2,134214	0,889980	-0,779738
7	2,134214	-0,889980	-0,779738

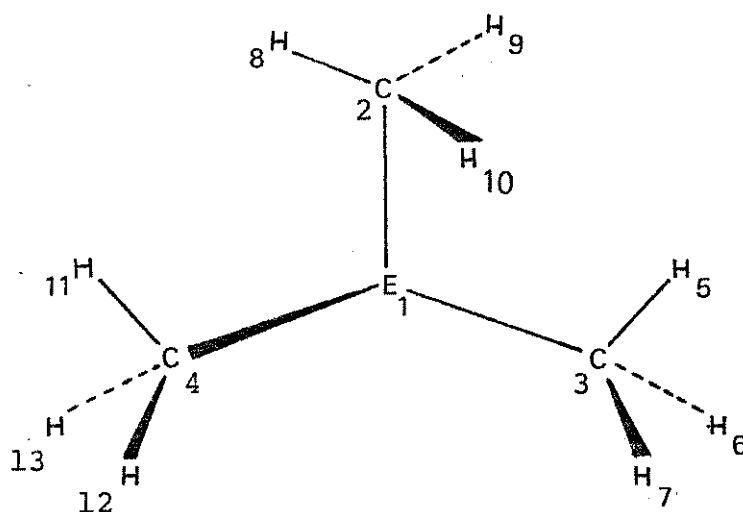


5) Me₂HN (E=N)

<u>átomo</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,474
3	1,393694	0,0	-0,479886
4	-0,530940	-0,772521	-0,378726
5	2,071804	0,0	0,373496
6	1,569945	0,889980	-1,084013
7	1,569945	-0,889980	-1,084013
8	-1,027662	0,0	1,837333
9	0,513831	0,889980	1,837333
10	0,513831	-0,889981	1,837333

6) Me₂HP (E=P)

<u>átomo</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,85
3	1,827223	0,0	-0,289403
4	-0,204047	-1,404597	-0,174272
5	2,346844	0,0	0,668768
6	2,105701	0,889980	-0,853746
7	2,105701	-0,889980	-0,853746
8	-1,027662	0,0	2,213333
9	0,513831	0,889980	2,213333
10	0,513831	-0,889981	2,213333

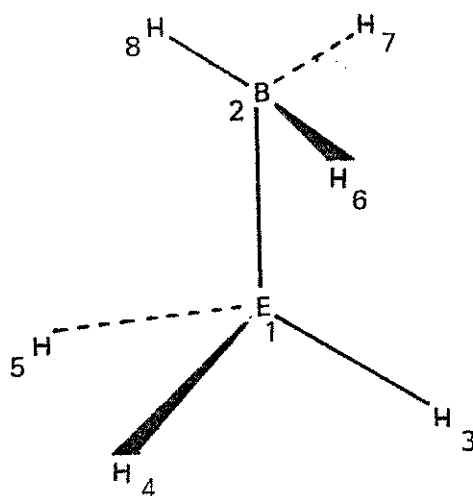


7) Me_3N (E=N)

<u>átomo</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,472
3	1,394293	0,0	-0,471941
4	-0,697147	-1,207493	-0,471941
5	2,067927	0,0	0,384980
6	1,573705	0,889980	-1,075137
7	1,573705	-0,889980	-1,075137
8	-1,027662	0,0	1,835333
9	0,513831	0,889980	1,835333
10	0,513831	-0,889981	1,835333
11	-1,033965	-1,790876	0,384980
12	-0,016109	-1,807859	-1,075137
13	-1,557599	-0,917878	-1,075137

8) Me_3P (E=P)

<u>átomo</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,85
3	1,827223	0,0	-0,289403
4	-0,338844	-1,795530	-0,289403
5	2,346844	0,0	0,668768
6	2,105701	0,889980	-0,853746
7	2,105701	-0,889980	-0,853746
8	-1,027662	0,0	2,213333
9	0,513831	0,889980	2,213333
10	0,513831	-0,889980	2,213333
11	-0,435204	-2,306138	0,668768
12	0,484056	-2,234219	-0,853746
13	-1,265030	-1,904139	-0,853746

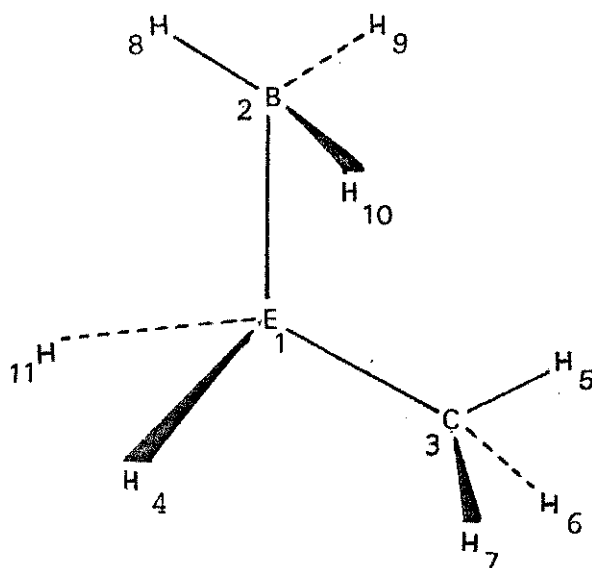


9) H_3NBH_3 (E=N)

<u>átomo</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,56
3	0,952237	0,0	-0,336666
4	-0,476119	-0,824661	-0,336666
5	-0,476119	0,824660	-0,336666
6	0,560971	-0,971631	1,956666
7	0,560971	0,971630	1,956666
8	-1,121942	0,0	1,956666

10) H_3PBH_3 (E=P)

<u>átomo</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,90
3	1,255081	0,0	-0,620298
4	-0,627541	-1,086932	-0,620298
5	-0,627541	1,086930	-0,620298
6	0,575113	-0,996126	2,306666
7	0,575113	0,996124	2,306666
8	-1,150227	0,0	2,306666

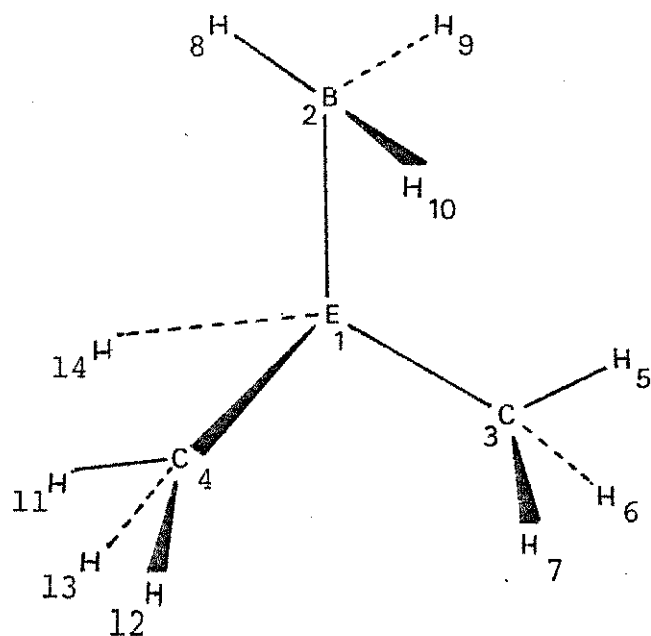


11) MeH_2NBH_3 (E=N)

<u>átomo</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,56
3	1,442497	0,0	-0,509999
4	-0,476119	-0,824661	-0,336666
5	2,127604	0,0	0,337777
6	1,613774	0,889980	-1,115555
7	1,613774	-0,889980	-1,115555
8	-1,121942	0,0	1,956666
9	0,560971	0,971630	1,956666
10	0,560971	-0,971631	1,956666
11	-0,476119	0,824660	-0,336666

12) MeH_2PBH_3 (E=P)

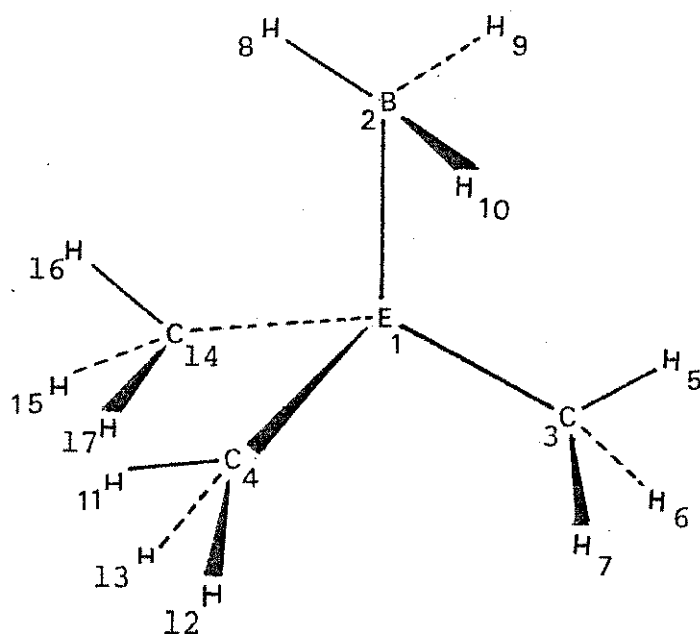
<u>átomo</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,90
3	1,644795	0,0	-0,755477
4	-0,627541	-1,086932	-0,620298
5	2,396938	0,0	0,019558
6	1,759436	0,881815	-1,368386
7	1,759436	-0,881815	-1,368386
8	-1,150227	0,0	2,306666
9	0,575113	0,996125	2,306666
10	0,575113	-0,996125	2,306666
11	-0,627541	1,086930	-0,620298

13) Me_2HNBH_3 (E=N)

<u>átomo</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,56
3	1,442497	0,0	-0,509999
4	-0,721250	-1,249239	-0,509999
5	2,127604	0,0	0,337777
6	1,613774	0,889980	-1,115555
7	1,613773	-0,889980	-1,115555
8	-1,121942	0,0	1,956666
9	0,560971	0,971630	1,956666
10	0,560971	-0,971630	1,956666
11	-1,063804	-1,842558	0,337777
12	-0,036143	-1,842559	-1,115555
13	-1,577633	-0,952578	-1,115555
14	-0,476119	0,824660	-0,336666

14) Me_2HPBH_3 (E=P)

<u>átomo</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,90
3	1,644795	0,0	-0,755477
4	-0,822399	-1,424434	-0,755477
5	2,396938	0,0	0,019558
6	1,759436	0,881815	-1,368386
7	1,759436	-0,881815	-1,368386
8	-1,150227	0,0	2,306666
9	0,575113	0,996125	2,306666
10	0,575113	-0,996126	2,306666
11	-1,198471	-2,075808	0,019558
12	-0,116045	-1,964624	-1,368386
13	-1,643393	-1,082807	-1,368386
14	-0,627541	1,086930	-0,620298

15) Me_3NBH_3 (E=N)

<u>átomo</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,56
3	1,442497	0,0	-0,509999
4	-0,721250	-1,249239	-0,509999
5	2,127604	0,0	0,337777
6	1,613774	0,889980	-1,115555
7	1,613774	-0,889980	-1,115555
8	-1,121942	0,0	1,956666
9	0,560971	0,971631	1,956666
10	-0,560971	-0,971631	1,956666
11	-1,063804	-1,842558	0,337777
12	-0,036143	-1,842559	-1,115555
13	-1,577633	-0,952578	-1,115555
14	-0,721250	1,249238	-0,509999
15	-0,036143	1,842559	-1,115555
16	-1,063804	1,842558	0,337777
17	-1,577633	0,952577	-1,115555

16) Me_3PBH_3 (E=P)

<u>átomo</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,90
3	1,644795	0,0	-0,755477
4	-0,822399	-1,424434	-0,755477
5	2,396938	0,0	0,019558
6	1,759436	0,881815	-1,368386
7	1,759436	-0,881815	-1,368386
8	-1,150227	0,0	2,306666
9	0,575113	0,996125	2,306666
10	0,575113	-0,996126	2,306666
11	-1,198471	-2,075808	0,019558
12	-0,116045	-1,964624	-1,368386
13	-1,643393	-1,082807	-1,368386
14	-0,822399	1,424433	-0,755477
15	-0,116045	1,964624	-1,368386
16	-1,198471	2,075808	0,019558
17	-1,643393	1,082807	-1,368386

17) H_3P (E=P) $H\hat{P}H=93,6^\circ$ (geometria experimental na molécula livre)

<u>átomo</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,42212
3	1,419314	0,0	-0,089296
4	-0,095091	-1,416125	-0,089296

18) H_3P (E=P) $H\hat{P}H=101,3^\circ$ (geometria da molécula no aduto)

<u>átomo</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,42212
3	1,394552	0,0	-0,278659
4	-0,339849	-1,352508	-0,278659

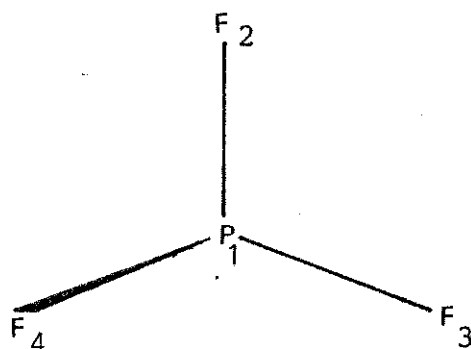
19) H_3P (E=P) $H\hat{P}H=97,8^\circ$ (geometria correspondente à energia mínima da molécula)

<u>átomo</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,42212
3	1,408962	0,0	-0,193004
4	-0,221244	-1,391483	-0,193004

20) H_3P (E=P)

$\text{HPH}=99,5^\circ$ (geometria da molécula correspondente à energia mínima do aduto)

<u>átomo</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,42212
3	1,402616	0,0	-0,234718
4	-0,277260	-1,374940	-0,234718

21) F_3P
 $\text{F}\hat{\text{P}}\text{F}=97,8^\circ$ (geometria experimental na molécula livre)

<u>átomo</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,57
3	1,555474	0,0	-0,213074
4	-0,244251	-1,536177	-0,213074

22) F_3P
 $\text{F}\hat{\text{P}}\text{F}=99,83^\circ$ (geometria da molécula no aduto e correspondente
à energia mínima do mesmo)

<u>átomo</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,57
3	1,546950	0,0	-0,268039
4	-0,318476	-1,513812	-0,268039

23) F_3P

$F\hat{P}F=100,53^\circ$ (geometria correspondente à energia mínima da molécula)

átomo	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,57
3	1,543560	0,0	-0,286918
4	-0,345164	-1,504473	-0,286918

24) Me_3P (E=P)

CPC=98,6° (geometria experimental na molécula livre)

<u>átomo</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,846
3	1,825244	0,0	-0,276042
4	-0,320929	-1,796809	-0,276042
5	2,359160	0,0	0,675385
6	2,130244	0,883839	-0,838256
7	2,130244	-0,883839	-0,838256
8	-1,020569	0,0	2,231641
9	0,510285	0,883839	2,231641
10	0,510285	-0,883839	2,231641
11	-0,414807	-2,322407	0,675385
12	0,495513	-2,252460	-0,838256
13	-1,244626	-1,941653	-0,838256

25) Me_3P (E=P)

CPC=105,0° (geometria da molécula no aduto)

<u>átomo</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,846
3	1,783099	0,0	-0,477780
4	-0,622654	-1,670851	-0,477780
5	2,419743	0,0	0,408203
6	2,023528	0,883839	-1,070488
7	2,023528	-0,883839	-1,070488
8	-1,020569	0,0	2,231641
9	0,510285	0,883839	2,231641
10	0,510285	-0,883839	2,231641
11	-0,844969	-2,267417	0,408203
12	0,121589	-2,204780	-1,070488
13	-1,534812	-1,587511	-1,070488

26) Me_3P (E=P)

CPC=107,09 (geometria correspondente à energia mínima da molécula)

<u>átomo</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,846
3	1,765338	0,0	-0,539717
4	-0,729389	-1,607610	-0,539717
5	2,432513	0,0	0,323507
6	1,984935	0,883838	-1,140456
7	1,984935	-0,883838	-1,140456
8	-1,020569	0,0	2,231640
9	0,510285	0,883838	2,231640
10	0,510285	-0,883838	2,231640
11	-1,005047	-2,215175	0,323507
12	-0,015251	-2,172764	-1,140456
13	-1,624990	-1,442409	-1,140456

27) Me_3P (E=P)

CPC=109,09 (geometria da molécula correspondente à energia mínima do aduto)

<u>átomo</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,846
3	1,745426	0,0	-0,600998
4	-0,842568	-1,528592	-0,600998
5	2,442321	0,0	0,238416
6	1,943924	0,883839	-1,209034
7	1,943924	-0,883839	-1,209034
8	-1,020569	0,0	2,231640
9	0,510285	0,883838	2,231640
10	0,510285	-0,883838	2,231640
11	-1,178980	-2,138911	0,238416
12	-0,164350	-2,129085	-1,209034
13	-1,712427	-1,275776	-1,209034

28) H_3PBH_3 (E=P)

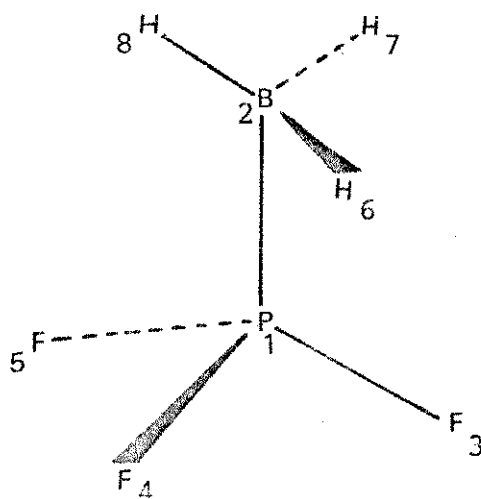
HPH=101,3° (geometria experimental no aduto)

<u>átomo</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,937
3	1,247625	0,0	-0,632956
4	-0,623813	-1,080475	-0,632956
5	-0,623812	1,080475	-0,632956
6	0,589008	-1,020192	2,221992
7	0,589008	1,020192	2,221992
8	-1,178017	0,0	2,221992

29) H_3PBH_3 (E=P)

HPH=99,5° (geometria correspondente à energia mínima)

<u>átomo</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,937
3	1,232944	0,0	-0,661099
4	-0,616472	-1,067760	-0,661099
5	-0,616472	1,067760	-0,661099
6	0,589008	-1,020192	2,221992
7	0,589008	1,020192	2,221992
8	-1,178017	0,0	2,221992



30) F_3PBH_3

$F\hat{P}F=99,83^\circ$ (geometria experimental e correspondente à energia mínima)

<u>átomo</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,836
3	1,358751	0,0	-0,720583
4	-0,679375	-1,176713	-0,720583
5	-0,679375	1,176713	-0,720583
6	0,587958	-1,018372	2,108164
7	0,587958	1,018372	2,108164
8	-1,175915	0,0	2,108164

31) Me_3PBH_3 (E=P)

CPC=105,09 (geometria experimental no aduto)

<u>átomo</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,901
3	1,666372	0,0	-0,729360
4	-0,833186	-1,443120	-0,729360
5	2,406784	0,0	0,056891
6	1,795012	0,880886	-1,340827
7	1,795012	-0,880886	-1,340827
8	-1,170389	0,0	2,215855
9	0,585194	1,013587	2,215855
10	0,585195	-1,013587	2,215855
11	-1,203392	-2,084336	0,056891
12	-0,134637	-1,994969	-1,340827
13	-1,660376	-1,114083	-1,340827
14	-0,833186	1,443120	-0,729360
15	-0,134637	1,994969	-1,340827
16	-1,203392	2,084336	0,056891
17	-1,660376	1,114083	-1,340827

32) Me_3PBH_3 (E=P)

CPC=109,09 (geometria correspondente à energia mínima)

<u>átomo</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
1	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	1,901
3	1,709951	0,0	-0,620344
4	-0,854976	-1,480861	-0,620344
5	2,398101	0,0	0,212032
6	1,877769	0,880886	-1,222239
7	1,877769	-0,880886	-1,222239
8	-1,170389	0,0	2,215855
9	0,585194	1,013587	2,215855
10	0,585194	-1,013587	2,215855
11	-1,199051	-2,076816	0,212032
12	-0,176015	-2,066638	-1,222239
13	-1,701754	-1,185752	-1,222239
14	-0,854976	1,480861	-0,620344
15	-0,176015	2,066638	-1,222239
16	-1,199050	2,076816	0,212032
17	-1,701754	1,185752	-1,222239

APÊNDICE E

A Deortogonalização dos Autovetores CNDO-2

Os autovetores CNDO-2 são deortogonalizados mediante a equação matricial $\tilde{C} = \tilde{S}^{-1/2} C'$, já referida no apêndice B. Para a computação dos novos coeficientes C foi necessária a introdução de modificações no programa CNINDO original. Estas modificações nos foram enviadas pelo prof. Dr. John E. Bloor e são apresentadas a seguir.

MODIFICAÇÕES

1) Na Subrotina INTGRL

após:

```
CALL MATOUT(NATOMS,2)
```

colocamos:

```
WRITE (4) S
```

```
REWIND 4
```

2) Na Subrotina SCFCLO

após:

```
COMMON/INFOC/C(20,3)
```

colocamos:

```
COMMON/LORT/LORTH
```

após:

```
DIMENSION G1(18),F2(18)
```

colocamos:

```
DIMENSION G11(50,50)
```

```
READ(5,42) LORTH
```

```
42 FORMAT(I3)
```

após:

```
CALL SCFOUT(1,2)
```

colocamos:

```
IF(LORTH.EQ.0) GO TO 240
```

```
C SAVE THESE
```

```
WRITE (3) A,B,D,XXX,YYY,XXY,G
```

```
REWIND 3
```

```
C OVERLAP MATRIX SAVED IN INTGRL AS S
```

```
READ(4) A
```

```
REWIND 4
```

```
C SENDS IN OVERLAP MATRIX
```

```
C OVERLAP VECTORS COME BACK IN B
```

```
CALL EIGN(N,RHO)
```

```
KN=150+N
```

```
J=0
```

```
DO 1005 I=151,KN
```

```
J=J+1
```

```
C EIGENVALUES OF OVERLAP MATRIX
```

```
1005 XXX(J)=XXX(I)
```

```
C PRINTS MATRIX B
```

```
WRITE(6,1006)
```

```
CALL SCFOUT(0,2)
```

```
1006 FORMAT(1X,'DEORTOGONALIZED OVERLAP MATRIX')
```

```
DO 1010 I=1,N
```

```
1010 XXX(I)=1.0D0/DSQRT(XXX(I))
```

```

DO 1020 I=1,N
DO 1020 J=1,N
D(I,J)=B(I,J)*XXX(J)
1020 A(I,J)=0.0D0
DO 1030 I=1,N
DO 1030 J=1,N
DO 1030 K=1,N
1030 A(I,J)=A(I,J)+D(I,K)*B(J,K)
C    NON-DEORTOGONALIZED EIGENVECTORS THAT WERE SAVED
      READ (3) B,B
DO 1040 I=1,N
DO 1040 J=1,N
D(I,J)=0.0D0
DO 1040 K=1,N
1040 D(I,J)=D(I,J)+A(I,K)*B(K,J)
C    OVERLAP MATRIX
      READ(4) A
      WRITE (6,1055)
1055 FORMAT(1X'DEORTHOGONALIZED EIGENVECTORS')
      CALL SCFOUT(1,3)
      WRITE(6,1056)
1056 FORMAT(1X'DEORTHOGONALIZED ORBITAL POPULATIONS')
DO 1050 I=1,N
SUMM=0.0D0
DO 1060 M=1,OCCA
SUM=0.0D0
DO 1070 J=1,N
1070 SUM=SUM+D(J,M)*A(I,J)

```

```
G11(I,M)=2.0D0*D(I,M)*SUM
1060 SUMM=SUMM+G11(I,M)
      XXX(I)=SUMM
1050 WRITE(6,1065) I,XXX(I)
1065 FORMAT(3X,I5,F15.8)
      WRITE(6,1057)
1057 FORMAT(1X,/,/, 'DEORTHOCONALIZED ATOMIC POPULATION',/)
      DO 1075 JJ=1,NATOMS
        LLLK=LLIM(JJ)
        LLLI=ULIM(JJ)
        SUMM=0.0D0
        DO 1080 K=LLLK,LLLI
1080 SUMM=SUMM+XXX(K)
        XXX(JJ)=SUMM
1075 WRITE(6,1065) JJ,XXX(JJ)
      DO 1090 I=1,N
        DO 1090 J=1,N
          G11(I,J)=0.0D0
          DO 1090 K=1,OCCA
            G11(I,J)=G11(I,J)+4.0D0*D(I,K)*D(J,K)*A(I,J)
1090 G11(J,I)=G11(I,J)
          DO 380 I=1,N
            DO 360 J=1,N
              XXY(J)=0.0D0
              DO 350 K=1,OCCA
350 XXY(J)=XXY(J)+D(I,K)*D(J,K)*2.0D0
360 CONTINUE
```

```
DO 370 J=1,N
370 B(J,I)=XXY(J)
380 CONTINUE
DO 390 I=1,N
DO 390 J=1,N
390 B(J,I)=B(I,J)
WRITE(6,1095)
1095 FORMAT(/,1X,'OVERLAP POPULATION')
REWIND 4
WRITE(4) A,B,D,XXX,YYY,XXY,G
REWIND 4
DO 2000 I=1,N
DO 2000 J=1,N
2000 D(I,J)=G11(I,J)
CALL SCFOUT(0,3)
IO=0
WRITE(6,2010)
2010 FORMAT(1X,'REDUCED POPULATION',/)
DO 2020 K=1,NATOMS
NORB1=ULIM(K)-LLIM(K)+1
I1=IO+1
I2=IO+NORB1
IOP=IO
DO 2030 L=K,NATOMS
NORB2=ULIM(L)-LLIM(L)+1
SUM=0.0D0
J1=IOP+1
```

```

J2=IOP+NORB2
DO 2040 I=I1,I2
DO 2040 J=J1,J2
2040 SUM=SUM+G11(I,J)
WRITE(6,2045) K,L,SUM
2045 FORMAT(3X,I5,I5,F15.5)
2030 IOP=IOP+NORB2
2020 IO=IO+NORB1
WRITE(6,2021)
2021 FORMAT(//)

REWIND 3
READ(3) A,B,D,XXX,YYY,XXY,G
REWIND 3

```

3) Na Subrotina CPRINT

após:

```
COMMON/PERTBL/EL(18)
```

colocamos:

```
COMMON/LORT/LORTH
```

após:

```
110 CONTINUE
```

colocamos:

```
320 CONTINUE
```

após:

```
280 FORMAT(3X,15H DIPOLE MOMENT=,F10.6,7H DEBYES,//)
```

colocamos:

```
IF(LORTH .EQ.0) GO TO 310
```

```
CONTINUE  
READ(4) A,B,D,XXX,YYY,XXY,G  
REWIND 4  
LORTH=0  
WRITE(6,330)  
330 FORMAT(///1H0,5X,'DIPOLE MOMENT -FROM DEORTH EIGENVECS'///)  
GO TO 320  
310 CONTINUE
```

APÊNDICE F

Índices de Ligação

Introduzido por Salem¹¹⁹ e Wiberg⁸³, o conceito de índice de ligação tem sido ultimamente utilizado para o cálculo da medida da quantidade de carga envolvida em uma ligação entre pares de orbitais, orbitais e átomos e pares de átomos. Tal idéia foi estendida por Armstrong e Perkins¹²⁰, os quais procuraram relacionar índices de ligação com o conceito de covalência, e por Trindle e Sinanoglu¹²¹ que o utilizaram para a determinação do caráter de um dado orbital em orbitais híbridos. Tentaremos apresentar neste apêndice uma idéia geral e simples a respeito dos índices de ligação determinados neste trabalho, também conhecidos com o nome de índices de Wiberg.

Desde que os coeficientes dos OA que constituem o conjunto de base tenham sido determinados mediante o formalismo CNDO-2, uma das quantidades de interesse que pode ser calculada é a matriz densidade de carga cujos elementos, como já vimos, são dados por:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{OC} c_{\mu i}^* c_{\nu i} \quad (F-1)$$

A somatória é efetuada em todos os OM ocupados e os OA $\underline{\mu}$ e $\underline{\nu}$ da base podem pertencer a um ou mais átomos. Como estamos interessados nos índices de ligação, vamo-nos ater aos orbitais $\underline{\mu}$ pertencentes a um átomo $\underline{R}$ e aos orbitais $\underline{\nu}$ pertencentes a um átomo $\underline{S}$, sendo $\underline{R} \neq \underline{S}$.

No caso do método CNDO-2, o conjunto de base é constituído pelos orbitais de valência e, em virtude da aproximação - ZDO ser válida nesse cálculo, podemos escrever:

$$\underline{C}^+ \underline{C} = \underline{I} \quad (\text{F-2})$$

onde:

$\underline{C}$ é a matriz dos coeficientes

$\underline{C}^+$ é a matriz adjunta dos coeficientes

$\underline{I}$ é a matriz identidade

Definição

Define-se como índice parcial de ligação a quantidade:

$$W_{\mu\nu} = P_{\mu\nu}^2 \quad (\text{F-3})$$

que representa a densidade de carga do OA $\underline{\mu}$ pertencente ao átomo $\underline{R}$ envolvido na ligação com o OA $\underline{\nu}$ do átomo $\underline{S}$. Somando-se $W_{\mu\nu}$ em todos os OA $\underline{\nu}$ de $\underline{S}$, temos:

$$W_{\mu S} = \sum_{\nu} W_{\mu\nu} = \sum_{\nu} P_{\mu\nu}^2 \quad (\text{F-4})$$

ou somando-se $W_{\mu\nu}$ em todos os OA $\underline{\mu}$ de $\underline{R}$:

$$W_{R\nu} = \sum_{\mu} W_{\mu\nu} = \sum_{\mu} P_{\mu\nu}^2 \quad (\text{F-5})$$

Ambos, (F-4) e (F-5), representam a quantidade de carga de um OA de um dos átomos envolvida na ligação com todos os OA de outro átomo. Se em (F-4) ou em (F-5) fazemos a somatória em todos os OA $\underline{\mu}$ de $\underline{R}$, ou $\underline{\nu}$ de $\underline{S}$, respectivamente, conseguimos o índice total de ligação:

$$W_{RS} = \sum_{\mu} W_{\mu S} = \sum_{\mu\nu} W_{\mu\nu} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^2 = \sum_{\nu\mu} P_{\mu\nu}^2 = \sum_{\nu} W_{R\nu} = W_{SR} \quad (\text{F-6})$$

Como μ e ν são índices mudos, a ordem da somatória poderá ser invertida. W_{RS} será uma medida da quantidade de elétrons que participam da ligação entre os átomos $\underline{R}$ e $\underline{S}$. Admitindo que cada ligação covalente pura contenha dois elétrons, na fórmula - (F-6) se somarmos W_{RS} em todos os átomos $\underline{R}$ e $\underline{S}$ ($\underline{R} \neq \underline{S}$), o número - total de elétrons envolvidos será o dobro do número de ligações (pois cada termo na somatória é contado duas vezes). Então:

$$\sum_R \sum_{S (\neq R)} W_{RS} = N \quad (F-7)$$

onde N é o número total de elétrons. Nesta base, podemos definir o que seja uma ligação puramente iônica e uma ligação puramente covalente:

a) Se $W_{RS} = 0$, temos:

$$\sum_{RS} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^2 = 0 \quad (F-8)$$

Como $P_{\mu\nu}^2 \geq 0$, apenas a igualdade será cabível. Então:

$$P_{\mu\nu}^2 = 0 \Rightarrow P_{\mu\nu} = 0 \quad (F-9)$$

ou seja, cada termo da equação (F-8) será nulo, não existindo, - assim, quaisquer elétrons entre dois quaisquer pares de orbitais pertencentes a dois átomos distintos. A ligação entre eles terá, então, caráter 100% iônico.

b) Se $W_{RS} = 1$, a ligação será puramente covalente.

Isto poderá ser percebido da equação (F-7), considerando-se o caso mais simples de ligação entre dois átomos apenas, $\underline{R}$ e $\underline{S}$.

$$\sum_R \sum_{S (\neq R)} W_{RS} = W_{RS} + W_{SR} = N \quad (F-10)$$

Como W_{RS} deve ser invariante a uma troca de posição entre os átomos ligados, se:

$$W_{RS} = 1 \Rightarrow W_{SR} = 1 \quad (F-11)$$

Então, em (F-10):

$$N = 1 + 1 = 2 \quad (F-12)$$

Haverá dois elétrons na ligação e ela será covalente pura desde que a hipótese feita anteriormente seja válida. Não necessariamente, porém, W_{RS} será um número inteiro (0 ou 1). Supondo W_{RS} entre os valores extremos 0 e 1, ele nos dará o caráter covalente da ligação (corrigido para o caráter iônico - da mesma). A informação sobre a covalência de uma ligação pode ser inferida das equações (F-4) ou (F-5) indistintamente. Consideremos a equação (F-4) (o mesmo raciocínio abaixo se aplica à equação (F-5)). Salem¹¹⁹ mostrou que as quantidades expressas em (F-4) podem ser calculadas de um modo mais simples, utilizando apenas os elementos diagonais da matriz densidade, através da equação:

$$W_{\mu S} = \sum_v^S W_{\mu v} = \sum_v^S P_{\mu v}^2 = 2 P_{\mu \mu} - P_{\mu \mu}^2 \quad (F-13)$$

Deste modo:

a) Se $P_{\mu \mu} = 0 \Rightarrow W_{\mu S} = 0$ e a ligação será puramente iônica, pois serão nulos todos os termos da somatória $\sum_v^S P_{\mu v}^2$ da equação (F-13).

Podemos mostrar a equivalência entre este resultado e aquele obtido anteriormente, lembrando que:

$$W_{RS} = \sum_{\mu}^R W_{\mu S} \quad (F-14)$$

e que:

$$\sum_R \sum_{S (\neq R)} W_{RS} = N \quad (F-15)$$

b) Se $P_{\mu\mu} = 2 \Rightarrow W_{\mu S} = 0$

Neste caso não dizemos que a ligação é iônica. O resultado pode ser interpretado assim: não há ligação entre os átomos R e S, embora o OA μ de R contenha dois elétrons. Dizemos, então, que o OA μ de R contém um par eletrônico não compartilhado.

c) Se $P_{\mu\mu} = 1 \Rightarrow W_{\mu S} = 1$

A ligação será puramente covalente, desde que admitamos apenas um OA μ de R participando da ligação com S. Este resulta - do equivale àquele já conseguido considerando a quantidade W_{RS} .

$$W_{RS} = \sum_{\mu}^R W_{\mu S} = \sum_{\mu}^R 1 = 1 \quad (F-16)$$

Como vimos, se $W_{RS} = 1 \Rightarrow N = 2$ e a ligação é 100% co - valente.

BIBLIOGRAFIA

- 1) D.K.Coles, W.E.Good, J.K.Bragg e A.H.Sharbaugh, Phys. Rev., 82, 877 (1951)
- 2) D.R.Lide, J. Chem. Phys., 20, 1812 (1952)
- 3) D.R.Lide, ibid., 27, 343 (1957)
- 4) J.E.Wollrab e V.W.Laurie, ibid., 48, 5058 (1968)
- 5) D.R.Lide e D.E.Mann, ibid., 28, 572 (1958)
- 6) J.R.Weaver e R.W.Parry, Inorg. Chem., 5, 718 (1966)
- 7) J.A.Pople, Accts. of Chem. Res., 3, 217 (1970)
- 8) J.A.Pople e D.L.Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, Mc-Graw Hill Book Co., New York, 1970, cap. 4 e referências citadas
- 9) P.M.Kuznesof, Ph. D. Thesis, Northwestern University, Evanston, Illinois, EUA, 1967
- 10) D.D.Shillady, Ph. D. Thesis, University of Virginia, Charlottesville, Virginia, EUA, 1970
- 11) D.D.Shillady, F.B.Billingsley II e J.E.Bloor, Theoret. Chim. Acta, 21, 1 (1971)
- 12) J.R.Weaver e R.W.Parry, Inorg. Chem., 5, 713 (1966)
- 13) A.Veillard, B.Levy, R.Daudel e F.Gallais, Theoret. Chim. Acta, 8, 312 (1967)
- 14) S.D.Peyerimhoff e R.J.Buenker, J. Chem. Phys., 49, 312 (1968)
- 15) W.E.Palke, ibid., 56, 5308 (1972)
- 16) D.R.Armstrong e P.G.Perkins, J. Chem. Soc. (A), 1044 (1969)
- 17) C.A.Burrus, J. Chem. Phys., 28, 427 (1958)

- 18) M.H.Sirvetz e R.E.Weston Jr., ibid., 21, 898 (1953)
- 19) T.Kojima, E.Breig e C.C.Lin, ibid., 35, 2139 (1961)
- 20) R.Nelson, ibid., 39, 2382 (1963)
- 21) D.R.Lide Jr. e D.E.Mann, ibid., 29, 914 (1958)
- 22) J.Demuyne e A.Veillard, Chem. Commun., 873 (1970)
- 23) I.H.Hillier e V.R.Saunders, ibid., 316 (1970)
- 24) J.M.Lehn e B.Munsch, ibid., 1327 (1969)
- 25) I.H.Hillier e V.R.Saunders, J. Chem. Soc. (A), 664 (1971)
- 26) D.P.Santry e G.A.Segal, J. Chem. Phys., 47, 158 (1967)
- 27) D.B.Boyd e W.N.Lipscomb, ibid., 46, 910 (1967)
- 28) R.Moccia, ibid., 40, 2176 (1964)
- 29) L.Pauling, The Nature of the Chemical Bonding, 3rd ed.,
Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1960
- 30) R.F.Hudson, "Structure and Mechanism" em Organophosphorus
Chemistry, Academic Press, New York, 1965, pág. 12
- 31) J.G.Morse e R.W.Parry, J. Chem. Phys., 57, 5365 (1972)
- 32) P.S.Bryan e R.L.Kuczkowsky, Inorg. Chem., 11, 553 (1972)
- 33) J.R.Durig, Y.S.Li, L.A.Carreira e J.D.Odom, J. Amer. Chem.
Soc., 95, 2491 (1973)
- 34) J.R.Durig, Y.S.Li e J.D.Odom, J. Mol. Struct., 16, 443 (1973)
- 35) R.S.Armstrong, G.J.Peacock, K.R.Skamp e R.J.W.LeFèvre, J.
Chem. Soc. Dalton, 1132 (1973)
- 36) F.Crasnier, J. -F.Labarre e C.Leibovici, J. Mol. Struct., 14,
405 (1972)
- 37) J. -F.Labarre e C.Leibovici, Int. J. Quantum Chem., VL, 625
(1972)

- 38) J.I.Brauman, J.M.Riveros e L.K.Blair, J. Amer. Chem. Soc., 93, 3914 (1971)
- 39) M.S.B.Munson, ibid., 87, 2332 (1965)
- 40) T.P.Lewis, Tetrahedron, 25, 4117 (1969)
- 41) J.I.Brauman e L.K.Blair, J. Amer. Chem. Soc., 90, 6561 (1968)
- 42) W.M.Schubert, R.B.Murphy e J.Robins, Tetrahedron, 17, 199 (1962)
- 43) R.G.Pearson e J.Songstad, J. Amer. Chem. Soc., 89, 4253 (1967)
- 44) V.W.Laurie e J.S.Muenter, ibid., 88, 2883 (1966)
- 45) J.A.Pople e M.S.Gordon, ibid., 89, 4253 (1967)
- 46) P.M.Kuznesof e D.F.Shriver, ibid., 90, 1683 (1968)
- 47) M.D.Newton e W.N.Lipscomb, ibid., 89, 4261 (1967)
- 48) J.I.Brauman e L.K.Blair, ibid., 91, 2126 (1969)
- 49) J.I.Brauman e L.K.Blair, ibid., 92, 5986 (1970)
- 50) A.B.Burg, Rec. Chem. Progr., 15, 159 (1954)
- 51) W.A.G.Graham e F.G.A.Stone, J. Inorg. Nucl. Chem., 3, 164 (1956)
- 52) S.Ahrland, J.Chatt e N.R.Davis, Quart. Rev. Chem. Soc., 12, 265 (1958)
- 53) A.B.Burg, J. Chem. Ed., 37, 482 (1960)
- 54) R.W.Rudolph e R.W.Parry, J. Amer. Chem. Soc., 89, 1621 (1967)
- 55) R.W.Rudolph, Ph. D. Thesis, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan, EUA, 1966
- 56) A.H.Cowley e M.C.Damasco, J. Amer. Chem. Soc., 93, 6815 (1971)
- 57) R.W.Rudolph e C.W.Schultz, ibid., 93, 6821 (1971)
- 58) R.Foester e K.Cohn, Inorg. Chem., 11, 2259 (1972)
- 59) I.H.Hillier, J.C.Marriott, V.R.Saunders, M.J.Ware, D.R.Lloyd

- e N.Lynaugh, Chem. Commun., 1586 (1970)
- 60) M.F.Guest, I.H.Hillier e V.R.Saunders, J. Chem. Soc. Far. Trans. II, 867 (1972)
- 61) J.R.Sabin, Chem. Phys. Letts., 20, 212 (1973)
- 62) D.R.Lloyd e N.Lynaugh, J. Chem. Soc. Far. Trans. II, 68, 947 (1972)
- 63) S.Cradock, E.A.V.Ebsworth, W.J.Savage e R.A.Whiteford, ibid., 934 (1972)
- 64) L.Pauling, J. Amer. Chem. Soc., 53, 1367 (1931)
- 65) K.A.R.Mitchell, Chem. Rev., 69, 157 (1969)
- 66) R.S.Mulliken e B.Liu, J. Amer. Chem. Soc., 93, 6738 (1971)
- 67) T.B.Brill, J. Chem. Ed., 50, 392 (1973)
- 68) J.R.Van Wazer, Phosphorus and its Compounds, Wiley Interscience, New York, 1958
- 69) A.J.Kirby e S.G.Warren, The Organic Chemistry of Phosphorus, Elsevier, Amsterdam, 1967
- 70) D.P.Craig, A.Maccoll, R.S.Nyholm, L.E.Orgel e L.E.Sutton, J. Chem. Soc., 332 (1954)
- 71) R.S.Mulliken, J. Phys. Chem., 56, 295 (1952)
- 72) R.S.Mulliken, J. Chem. Phys., 36, 3428 (1962)
- 73) C.A.Coulson, Nature (London), 221, 1106 (1969)
- 74) C.Giessner-Prettre e A.Pullman, Theoret. Chim. Acta, 11, 159 (1968)
- 75) D.B.Boyd, J. Amer. Chem. Soc., 94, 64 (1972)
- 76) P.M.Kuznesof, Quantum Chemistry Program Exchange, Departamento de Química, Universidade de Indiana, Bloomington, Indiana

- 77) P.A.Dobosch, ibid.
- 78) D.P.Santry, J. Amer. Chem. Soc., 90, 3309 (1968)
- 79) J.A.Kroll e D.D.Shillady, ibid., 95, 1422 (1973)
- 80) C.Aslangul, A.Veillard, R.Daudel e F.Gallais, Theoret. Chim. Acta, 23, 211 (1971)
- 81) R.Hoffmann, Adv. Chem. Ser., 42, 78 (1964)
- 82) R.Hoffmann, J. Chem. Phys., 40, 2474 (1964)
- 83) K.B.Wiberg, Tetrahedron, 24, 1083 (1968)
- 84) N.Muller e D.E.Pritchard, J. Chem. Phys., 31, 768 (1959)
- 85) S.H.Bauer, G.R.Finlay e A.W.Laubengayer, J. Amer. Chem. Soc., 65, 889 (1943)
- 86) F.A.Cotton e J.R.Leto, J. Chem. Phys., 30, 993 (1959)
- 87) F.G.A.Stone, Chem. Rev., 58, 101 (1958)
- 88) B.Swanson, D.F.Shriver e J.A.Ibers, Inorg. Chem., 8, 2182 (1969)
- 89) C.T.Mortimer, Reaction Heats and Bond Strengths, Pergamon Press, New York, 1962, pág. 111
- 90) T.D.Coyle e F.G.A.Stone, Progr. Boron Chem., Vol. 1, Ed. H. Steinberg e A.L.McCloskey, Macmillan, New York, 1964, pág. 83
- 91) H.C.Brown e R.R.Holmes, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2173 (1956)
- 92) R.M.Healy e A.A.Palko, J. Chem. Phys., 28, 211 (1958)
- 93) N.N.Greenwood, Proc. Chem. Soc., 5 (1958)
- 94) N.N.Greenwood e P.G.Perkins, J. Chem. Soc., 1141 (1960)
- 95) T.P.Fehlner e S.A.Friedman, Inorg. Chem., 9, 2288 (1970)
- 96) J.H.Wilson e H.A.McGee, J. Chem. Phys., 46, 1444 (1967)
- 97) D.F.Shriver e B.Swanson, Inorg. Chem., 10, 1354 (1971)
- 98) D.R.Armstrong e P.G.Perkins, Chem. Commun., 856 (1969)

- 99) R.L.Kuczkowski e D.R.Lide, J. Chem. Phys., 46, 357 (1967)
- 100) D.E.C.Corbrige, "The Structural Chemistry of Phosphorus Compounds" em Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 3, Ed. E.J.Griffith e M.Grayson, Wiley Interscience, New York, 1966, pág. 57
- 101) Y.Morino, K.Kuchitsu e T.Moritani, Inorg. Chem., 8, 867 (1969)
- 102) L.S.Bartell e L.O.Brockway, J. Chem. Phys., 32, 512 (1960)
- 103) J.D.Eland, J.C.Green, A.F.Orchard e D.W.Turner, citados na referência 23
- 104) J.D.Petke e J.L.Whitten, J. Chem. Phys., 59, 4855 (1973)
- 105) J.D.Odom, S.Riethmiller; S.J.Meischen e J.R.Durig, J. Mol. Struct., 20, 471 (1974)
- 106) G.Jalovsky e W.J.Orville-Thomas, Trans. Far. Soc., 67, 1894 (1971)
- 107) C.C.J.Roothan, Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1951)
- 108) K.Ruedenberg, ibid., 34, 326 (1962)
- 109) C.A.Coulson e M.T.Rogers, J. Chem. Phys., 35, 593 (1961)
- 110) R.G.Parr, ibid., 20, 239 (1952)
- 111) K.Ruedenberg, ibid., 34, 1861 (1961)
- 112) B.J.Nicholson, "Approximate Molecular Orbital Theories" em Advances in Chemical Physics, Vol. XVIII, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1970, pág. 249
- 113) P.O.Lowdin, J. Chem. Phys., 18, 365 (1950)
- 114) S.P.McGlynn, L.G.Vanquickenborne, M.Kinoshita e D.G.Carroll, Introduction to Applied Quantum Chemistry, Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York, 1972

- 115) R.S.Mulliken, J. Chem. Phys., 23, 1833 (1955)
- 116) K.Ruedenberg, ibid., 19, 1433 (1951)
- 117) M.T.Weiss e M.W.P.Strandberg, Phys. Rev., 83, 567 (1951)
- 118) L.S.Bartell, J.Chem. Phys., 32, 832 (1960)
- 119) L.Salem, Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems, W.A. Benjamin, Inc., New York, 1966
- 120) D.R.Armstrong, P.G.Perkins e J.J.P.Stewart, J. Chem. Soc. Dalton, 838 (1973)
- 121) C.Trindle e O. Sinanoglu, J. Amer. Chem. Soc., 91, 853 (1969)