

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“LIGAÇÃO COVALENTE COORDENADA BORO-
NITROGÊNIO: UM ESTUDO COMPARATIVO ENTRE
MOLÉCULAS DERIVADAS DO ETANO, ETENO E ETINO
ORGÂNICOS E INORGÂNICOS”**

Carina Fernanda Pupim

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do título
de MESTRE(A) EM QUÍMICA, área
de concentração: FÍSICO-QUÍMICA

Orientador(a): Alejandro Lopez Castillo

bolsista CNPq

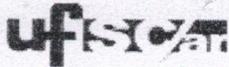
**São Carlos - SP
2016**

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P984L Pupim, Carina Fernanda
Ligação covalente coordenada boro-nitrogênio : um estudo comparativo entre moléculas derivadas do etano, eteno e etino orgânicos e inorgânicos / Carina Fernanda Pupim. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
62 p.

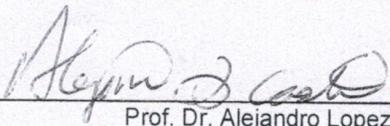
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2016.

1. Ligação coordenada. 2. Boro-nitrogênio. I. Título.

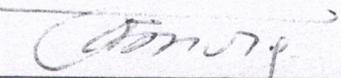


Folha de Aprovação

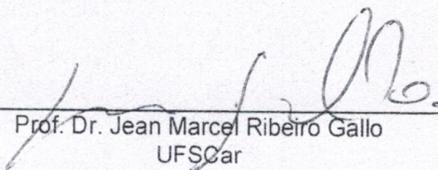
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Carina Fernanda Pupim, realizada em 06/12/2016:



Prof. Dr. Alejandro Lopez Castillo
UFSCar



Prof. Dr. Nelson Henrique Morgon
UNICAMP



Prof. Dr. Jean Marcel Ribeiro Gallo
UFSCar

Dedicatória

*Dedico este trabalho
aos meus pais e irmãos*

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, pela vida que me foi concedida e também por me dar saúde e força para concluir este trabalho.

Agradeço o professor Alejandro pela oportunidade e paciência.

Aos demais professores, que, direta ou indiretamente, contribuíram para este trabalho.

A toda minha família, em especial meu pai e meus irmãos, pelo apoio e incentivo imprescindíveis nessa minha caminhada.

Aos meus colegas de laboratório, por compartilharem conhecimento e experiência.

Aos colegas de profissão, que de alguma forma participaram dessa jornada.

Aos amigos em geral que também me apoiaram e incentivaram.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Lista de Abreviaturas

AP: Análise de População

APL: Análise de População de Löwdin

APM : Análise de População de Mulliken

CC2: Coupled Cluster (aproximação de segunda ordem)

DFT: Density Functional Theory (Teoria do Funcional de Densidade)

EHT: Extended Hückel Theory

EN: eletronegatividade

GGA: Generalized Gradient Approximation

HF: Hartree-Fock

HFR: Hartree-Fock-Roothaan

HOMO: orbital molecular ocupado de mais alta energia

KS: Kohn-Sham

LDA: Local Density Approximation

LSDA: Local Spin-Density Approximation

OL: ordem de ligação

OM: orbital molecular

SCF: Self-consistent Field (Campo auto-consistente)

TZVPP: Triple-zeta Valence plus polarization

Lista de tabelas

TABELA 5.1 - Momento de Dipolo (em debye) para o etano, eteno, etino BN e BP via cálculo DFT (b3-lyp e pwlda) e HF...	20
TABELA 5.2 - Análise de População: método DFT (b3-lyp)	24
TABELA 5.3 - Análise de População: método DFT (pwlda)	25
TABELA 5.4 - Análise de População: método HF	26
TABELA 5.5 - Coeficientes do HOMO-2 para o etano-BN com ligação BN na direção-z	31
TABELA 5.6 - Coeficientes do HOMO para o eteno-BN com ligação π BN na direção-y	32
TABELA 5.7 - Coeficientes do HOMO para o etino-BN com ligação π BN na direção-x e/ou y	33
TABELA 5.8 - Energia (ua) dos átomos isolados para b3-lyp (DFT) e CC2	35
TABELA 5.9 - Comprimento de ligação, Energias molecular (E_{mol}) e atômica (E_{atom}) e ΔE para as moléculas de referência para os métodos DFT/B3-LYP e CC2	35
TABELA 5.10 - Diferenças nas energias de interação entre moléculas orgânicas e inorgânicas ($\Delta E_{CC} - \Delta E_{BN}$) para etano, eteno e etino utilizando DFT/B3-LYP e CC2	36
TABELA 5.11 - Energia de interação do etano-BN, dos fragmentos e da estimativa da energia de ligação B-N utilizando o método CC2	36
TABELA 5.12 - Comprimento de ligação, Energias e ΔE para Etanol para os métodos DFT/B3-LYP e CC2	37
TABELA 5.13 - Comprimento de ligação, Energias e ΔE para Etenol para os métodos DFT/B3-LYP e CC2	39
TABELA 5.14 - Comprimento de ligação, Energias e ΔE para Etanal para os métodos DFT/B3-LYP e CC2	39
TABELA 5.15 - Diferenças entre as energias de interação para CC e BN e entre BN e NB para as moléculas de Etenol e Etanal	40
TABELA 5.16 - Comprimento de ligação, Energias e ΔE para Ácido Etanóico para os métodos DFT/B3-LYP e CC2	41

TABELA 5.17 - Comprimento de ligação, Energias e ΔE para Etenodiol para os métodos DFT/B3-LYP e CC2	42
TABELA 5.18 - Diferenças das energias de interação entre CC e BN e entre BN e NB para as moléculas de Ácido Etanóico e Etenodiol	42
TABELA 5.19 - Comprimento de ligação, Energias e ΔE para Etilamina para os métodos DFT/B3-LYP e CC2	43
TABELA 5.20 - Comprimento de ligação, Energias e ΔE para Etilbenzeno para os métodos DFT/B3-LYP e CC2	45
TABELA 5.21 - Comprimento de ligação, Energias e ΔE para propano para os métodos DFT/B3-LYP e CC2	46
TABELA 5.22 - Comprimento de ligação, Energias e ΔE para fluoretano para os métodos DFT/B3-LYP e CC2	47
TABELA 5.23 - Comprimentos de ligação (ordenado do maior para o menor valor da ligação BN) para as moléculas orgânicas e inorgânicas (em Angstroms), média e diferença dos comprimentos BN e NB e ângulos (DFT/B3-LYP)	48
TABELA 5.24 - Comprimentos de ligação (ordenado do maior para o menor valor da ligação BN) para as moléculas orgânicas e inorgânicas (em Angstroms), média e diferença dos comprimentos BN e NB e ângulos (CC2)	48
TABELA 5.25 - Comprimento das ligações B-Z e N-Z com seus respectivos grupos funcionais e a diferença entre os comprimentos (DFT/B3-LYP) em ordem crescente do módulo de $\Delta d_{-0,18}$	53
TABELA 5.26 - Comprimento das ligações B-Z e N-Z com seus respectivos grupos funcionais e a diferença entre os comprimentos (CC2) em ordem crescente do módulo de $\Delta d_{-0,18}$	53
TABELA 5.27 - Valores de ordem de ligação para todas as moléculas considerando o método CC2	56
TABELA 5.28 - Valores de OL para as ligações entre os átomos principais e os grupos funcionais (método CC2)	58

Lista de figuras

FIGURA 4.1- Fluxograma do ciclo auto-consistente do método HFR	15
FIGURA 5.1 - Moléculas de etano-BN, eteno-BN e etino-BN, nesta sequência ...	20
FIGURA 5.2 - momentos de dipolo das moléculas etano, eteno e etino BN e BP via método DFT (b3-lyp)	21
FIGURA 5.3 - comprimentos de ligação para as moléculas etano, eteno e etino CC, BN e BP, via método DFT (b3-lyp)	22
FIGURA 5.4 - APL utilizando DFT (b3-lyp) para etano, eteno e etino orgânicos e inorgânicos (BN e BP) - para os átomos de C, B, N e P	28
FIGURA 5.5 - APL utilizando DFT (b3-lyp) para etano, eteno e etino orgânicos e inorgânicos (BN e BP) - para os átomos de H	29
FIGURA 5.6 - HOMO-2 do a) etano orgânico e do b) etano-BN	30
FIGURA 5.7 - HOMO do a) eteno orgânico e do b) eteno-BN	32
FIGURA 5.8 - HOMO do a) etino orgânico e do b) etino-BN	33
FIGURA 5.9 - Molécula de Etanol-BN	37
FIGURA 5.10 - Moléculas de Etenol-BN e Etanal-BN, nesta sequência	39
FIGURA 5.11 - Moléculas de Ácido Etanóico-BN e Etenodiol-BN, nesta sequência	41
FIGURA 5.12 - Molécula de Etilamina-BN	43
FIGURA 5.13 – Molécula de Etilbenzeno-BN	44
FIGURA 5.14 - Molécula de Propano-BN	45
FIGURA 5.15 - Molécula de Fluoretano-BN	46
FIGURA 5.16 - Comprimentos de ligação (Å) em função dos grupos ligantes para as moléculas com ligação C-C e B-N simples (CC2)	49
FIGURA 5.17 - Módulo da diferença entre os comprimentos das ligações BN e NB (CC2) em função do grupo ligado aos átomos B ou N e ordenado com o aumento dessa diferença	51
FIGURA 5.18 - gráfico da energia de ligação (eV) B-N e N-B em função dos grupos funcionais para as moléculas com ligações B-N simples considerando o método CC2	54
FIGURA 5.19 - Energia de ligação versus comprimento de ligação B-N para isômeros BN e NB	55

FIGURA 5.20 - Ordem de ligação para moléculas com ligação simples, BN, NB e CC, considerando o método CC2	56
FIGURA 5.21 - OL versus comprimento da ligação B-N para os isômeros BN e NB	57

“LIGAÇÃO COVALENTE COORDENADA BORO-NITROGÊNIO: UM ESTUDO COMPARATIVO ENTRE MOLÉCULAS DERIVADAS DO ETANO, ETENO E ETINO ORGÂNICOS E INORGÂNICOS”

Este trabalho consiste na análise e comparação teóricas de alguns compostos orgânicos e seus correspondentes inorgânicos, pela troca do par BN e, em alguns casos, do par BP nas posições do par CC. Avaliou-se primeiramente as moléculas de etano, eteno e etino orgânicas (com o par CC) e inorgânicas (com os pares BN e BP), que serviram como referência para posterior análise de moléculas, orgânicas e inorgânicas (somente BN), funcionalizadas (etanol, etenol e etanal, ácido etanoico e etenodiol, etilamina, etilbenzeno, propano e fluoretano). Para o etano, eteno e etino (CC, BN e BP) foram avaliados momento de dipolo, análise de população, energia, comprimento de ligação e orbitais moleculares. Neste caso, foram utilizados os métodos DFT (com funcionais b3-lyp e pwlda) e HF. Para as moléculas com grupos funcionais (CC e BN) foram avaliados a energia, o comprimento de ligação e a ordem de ligação, além da comparação entre isômeros. Desta vez os métodos utilizados foram DFT (b3-lyp) e CC2. O software utilizado foi o TURBOMOLE. Assim, verificou-se que o momento de dipolo das moléculas de referência segue a mesma tendência da APL (corroborando com a ideia de doação do par de elétrons da base ao ácido – ácido/base de Lewis). Esta análise, por sua vez, apresenta resultados mais coerentes com a intuição química, muito embora tenha limitações por concentrar as cargas sobre os átomos. Já para as moléculas com grupos funcionais, verifica-se um maior comprimento da ligação, menor energia de ligação e menor OL (ligação “principal”) para as moléculas inorgânicas (com ligação dativa) quando comparadas com as orgânicas (ligação covalente comum). Além disso, as moléculas BN mostraram-se mais estáveis que as NB, muito embora as energias de ligação B-N fossem menores que as das ligações N-B. E, ainda, a análise do comprimento, da energia e da ordem de ligação B-N mostrou que a sequência dos grupos é diferente para os dois isômeros inorgânicos (BN ou NB). Portanto, verifica-se que apenas a análise de eletronegatividade ou de força da ligação não levam, necessariamente, a valores corretos de acidez.

“BORON-NITROGEN COORDINATE COVALENT BOND: A COMPARATIVE STUDY
BETWEEN ORGANIC AND INORGANIC ETHANE, ETHENE, AND ETHYNE
DERIVATIVE MOLECULES”

This work consists in the theoretical analysis and comparison of some organic compounds and its similar inorganics, through the change of the BN pair, and, in some cases, the BP pair, in the place of CC pair. First, ethane, ethene and ethine molecules, organic (with CC pair) and inorganic (with BN and BP pairs), were analysed; they worked as reference for the analysis of organic and inorganic (here, just BN pair) functionalized molecules (ethanol, ethenol and ethanal, ethanoic acid and ethenediol, ethylamine, ethylbenzene, propane and fluoroethane). For ethane, ethene and ethine molecules, dipole moment, population analysis, energy, bond length and molecular orbitals were analysed. In this case, the DFT method (with b3-lyp and pwlda functionals) and HF method were used. For the molecules with functional group (CC and BN), energy, bond length, bond order and a comparison between isomers were done. Here, DFT (b3-lyp) and CC2 methods were used. For all calculations we used TURBOMOLE. So, it was verified that the dipole moment of the reference molecules follows the same tendency of the Löwdin population analysis (corroborating with the idea of the donation of the electrons pair from the basis to the acid – Lewis acid/basis). This analysis presents results coherent with the chemical feeling, although it has limitations because it concentrates the charges over the atoms. For the molecules with functional groups, we verify a bigger bond length, smaller bond energy and smaller bond order (“main” bond) for the inorganic molecules (dative bond) when comparing to organic molecules (common covalent bond). Besides that, BN molecules are more stable than NB ones, although the bond energy of BN molecules is smaller than of the NB ones. And, also, the analysis of bond strength, bond energy and bond order for the B-N bond showed that the functional groups sequence is different according with each inorganic isomer (BN or NB). So, just the analysis of the electronegativity or bond strength doesn't necessarily lead to correct values of acidity.

Sumário

1 – Introdução	01
2 - Objetivo	04
3 - Teoria	05
3.1 - Aproximação de Born-Oppenheimer	06
3.2 - Momento de Dipolo	07
3.3 - Análise de População (AP)	08
4 - Metodologia	11
4.1 - Conjuntos de função de base	11
4.2 - Teoria de Hückel Estendida (EHT)	12
4.3 - Método Hartree-Fock (HF)	12
4.4 - Teoria do Funcional de Densidade (DFT)	16
4.4.1 - Funcionais	18
4.5 - “Coupled Cluster” (CC).....	18
5 - Resultados e Discussões	20
5.1 - Parte 1: Moléculas de Referência: Etano, Eteno e Etino	20
5.1.1 - Momento de Dipolo	20
5.1.2 - Análise de População	23
5.1.3 - Orbital Molecular	30
5.2 - Parte 2: Substituição por grupos funcionais	34
5.2.1 - Referência: Etano, Eteno e Etino	35
5.2.2 - Etanol	37
5.2.3 - Etenol e Etanal	39
5.2.4 - Ácido Etanóico e Etenodiol	41
5.2.5 - Etilamina	43
5.2.6 - Etilbenzeno	44
5.2.7 - Propano	45
5.2.8 - Fluoretano	46
5.2.9 - Análise Geral	47
5.3 - Questões que requerem melhor análise	58
6 - Conclusões	60
7 - Referências Bibliográficas	61

1- Introdução

A análise comparativa de compostos orgânicos e seus correspondentes inorgânicos torna-se interessante quando questões sobre a natureza das ligações covalentes comuns e coordenadas (ou dativas) podem ser confrontadas. Por exemplo, tem-se o grafite (formado por folhas de grafenos) e o respectivo “grafite branco”; ambos possuem estruturas similares compostas por anéis hexagonais, sendo o “grafite branco” constituído por átomos de B e N no lugar do C. Essa substituição altera as propriedades dos compostos; o grafeno tem comportamento de condutor ideal e o grafeno-BN se comporta como um isolante com band-gap da ordem de 6 eV [1]. Entretanto, os dois possuem a propriedade de lubrificante devido à fraca interação entre as folhas de grafenos.

Diversos estudos relacionados a algumas moléculas aqui tratadas (em especial às moléculas tomadas como referência) já foram realizados e apresentados na literatura. A seguir são citados alguns desses estudos:

a) Estudo de sistemas BN para armazenamento de hidrogênio [2], [3] ;
b) estudos com a molécula HBNH foram realizados, sua síntese está sendo investigada [4], [5] bem como estudos teóricos [6] ; c) estudos sobre a natureza da ligação BP [7] ; d) estudo da distorção de sistemas BP [8] ; e) caracterização de coronenos BN e BP [9] ; f) estudo de nanografeno BP [1] , dentre muitos outros.

Os compostos inorgânicos contendo o par BN (cujo par CC é substituído por BN) estudados são, todos, isoeletrônicos aos seus correspondentes orgânicos (tanto aos compostos de referência quanto aos com funções orgânicas). Já os compostos contendo o par BP são apenas isovalentes aos seus respectivos orgânicos (referência). O átomo de P, pertencente ao terceiro período da tabela periódica, apresenta eletronegatividade bastante próxima daquela apresentada pelo B (B: 2,04 e P: 2,19, na escala de Pauling), o que torna o par BP muito próximo ao par CC no que se refere à diferença de eletronegatividade. No entanto, com relação ao tamanho, tem-se que o P é significativamente maior que o B. Já o N, apesar da maior diferença de eletronegatividade (N: 3,04) se assemelha ao B no seu tamanho, o que torna o par BN próximo ao par CC no que se refere ao tamanho.

O carbono é um elemento bastante abundante na natureza, constituindo desde materiais brutos (como diamante e carvão) até compostos orgânicos (hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, etc). O carbono é bem conhecido por formar (quatro) ligações covalentes (simples, duplas e triplas) consideravelmente fortes. A covalência consiste no compartilhamento de elétrons entre os átomos envolvidos na ligação. No caso da ligação simples covalente CC cada átomo contribui com um elétron na formação da ligação.

O boro tem um comportamento bastante peculiar no que diz respeito ao modo como faz ligações. Ele possui três elétrons de valência que podem fazer três ligações através da formação de pares com elétrons provenientes de grupos monovalentes (R). As moléculas resultantes (BR₃) têm 6 elétrons de valência. Essas

espécies possuiriam “vacância” na camada de valência e não obedeceriam à regra do octeto. Isso implica que o átomo de boro possui um orbital molecular vazio tornando-o apto a receber um par de elétrons, i.e., ele se caracteriza por ser um ácido de Lewis [10].

Ácidos de Lewis se ligam fortemente às bases de Lewis; embora essa força não tenha a magnitude de uma ligação covalente comum. Um bom exemplo de base de Lewis seria as aminas (NR_3); elas possuem um par de elétrons isolados em seu orbital molecular. Desta forma, a vacância existente na camada de valência do ácido de Lewis pode ser preenchida pelo par isolado da base de Lewis [10]. Quando isso ocorre se diz que a ligação é coordenada ou dativa e o composto formado, muitas vezes, pode ser chamado de aduto (considera-se, pela IUPAC [11], aduto como sendo “uma nova entidade molecular AB, a qual é formada pela combinação direta de duas entidades moleculares separadas A e B, de uma forma que exista mudança na conectividade, mas não há perda de átomos presentes em cada uma das espécies A e B”). Mais precisamente, a IUPAC define também o aduto de Lewis, que é o aduto formado entre um ácido de Lewis e uma base de Lewis, como é o caso neste estudo.

A escolha do termo mais adequado para descrever a ligação acima ainda é controversa. O termo “dativa” implica em doação; como há um orbital vazio espera-se que ele “receba” os elétrons. No entanto, como a doação é sempre parcial, ou seja, ocorre efetivamente um compartilhamento de elétrons, o termo dativa poderia ser substituído por covalente coordenada, ainda que essa seja de natureza diferente do compartilhamento de uma ligação covalente comum. Assim, neste trabalho optou-se por adotar o termo covalente coordenada (ou simplesmente coordenada).

Neste contexto, vale colocar a definição da IUPAC para “ligação dativa” [12], [13]: “A ligação coordenada é formada sobre interações entre espécies moleculares, uma servindo como doador e outra como acceptor do par de elétrons a ser compartilhado no complexo formado, por exemplo, a ligação $\text{N} \rightarrow \text{B}$ na molécula H_3NBH_3 . Apesar da analogia de ligações dativas com ligações covalentes, na qual os dois tipos implicam em compartilhar um par de elétrons comum entre dois átomos vicinais, a primeira se distingue pela sua polaridade significativa, menor força e maior comprimento. A característica que diferencia as ligações dativas é que sua ruptura de menor energia na fase gasosa ou solvente inerte segue o caminho de uma clivagem de ligação heterolítica.” Quando se tem ligações dativas o produto dessa clivagem são moléculas neutras e não radiculares.

A diferença entre a ligação covalente simples e a coordenada não é muito óbvia, mas algumas observações podem diferenciá-las. Ilustrando a definição da IUPAC, tem-se o exemplo da molécula de etano: a ruptura de menor energia (ou seja, que leva a formação de espécies neutras) da ligação CC procede de forma homolítica, enquanto que para a sua correspondente molécula inorgânica (BN) essa

quebra se dá de forma heterolítica [14]. A ruptura heterolítica de menor energia seria, então, um indício da presença de uma ligação coordenada.

Outra diferenciação entre esses tipos de ligação se dá referente à força da ligação ou em termos energéticos; observa-se que a ligação coordenada é bem mais fraca que uma ligação covalente comum. Por exemplo, quando se compara o etano com a molécula H_3BNH_3 ; para se quebrar a ligação CC da molécula orgânica necessita-se de quase três vezes mais energia do que para quebrar a ligação BN (dativa) [14]. Além disso, o comprimento da ligação coordenada tende a ser maior que o de uma ligação covalente comum (simples); isto está relacionado à força das ligações, que têm naturezas distintas [14].

Uma ligação coordenada será sempre fortemente polar, já que existe a doação do par eletrônico. Essa forte polaridade permanece mesmo quando o átomo que doa o par for o mais eletronegativo. Por exemplo, há uma considerável polaridade na ligação BN mesmo sendo o átomo N (doador) mais eletronegativo que o átomo de B (receptor).

2 - Objetivo

Geral: Este trabalho tem como objetivo estudar teoricamente as substituições de pares CC em moléculas orgânicas por pares BN e, em alguns casos, por pares BP também. Neste contexto, estudou-se o comportamento do par ácido/base de Lewis dessas correspondentes moléculas inorgânicas, que apresentam ligação covalente coordenada ou dativa.

Específico: Avaliar o momento de Dipolo, a AP e OM para as moléculas de referência (etano, eteno e etino) e analisar as energias, comprimentos de ligação, ângulos e OL para as moléculas com grupos funcionais. Para as últimas também se avaliou as diferenças entre os isômeros de posição quando o grupo funcional está ligado ao átomo de B da ligação BN assim como quando este está ligado ao átomo de N da ligação NB.

3 - Teoria

O movimento de partículas subatômicas, como os elétrons, por exemplo, se dá sob a ação de determinadas forças, como a de Coulomb. Assim, o estudo das interações entre essas partículas é importante para compreender a estrutura de átomos e moléculas. Antigamente, por volta do século XVII, acreditava-se que as leis da mecânica clássica, usada para explicar fenômenos macroscópicos, pudesse explicar também o movimento de átomos e partículas subatômicas. No entanto, ao final do século XIX, notou-se que quando se tratava de quantidades muito pequenas de energia e/ou movimento de corpos com massa muito pequena, a teoria clássica não conseguia explicar satisfatoriamente os fenômenos. A partir daí, iniciou-se a formulação de um novo conjunto de conceitos que levaram ao surgimento da mecânica quântica [15].

A dualidade onda-partícula é um conceito bastante importante em Mecânica Quântica. Assim, não existe o deslocamento de uma partícula por uma trajetória definida, mas sim uma distribuição dela pelo espaço como uma densidade que pode ser mais ou menos concentrada. Essa distribuição pode ser representada matematicamente sendo chamada de função de onda, representada por Ψ (psi). Desta forma, “a função de onda contém toda a informação sobre a dinâmica do sistema que ela descreve” [15].

A função de onda possui uma difícil interpretação física. Assim, é comum se estudar a densidade de probabilidade, $|\Psi|^2$, que representa a probabilidade de encontrar o elétron numa dada posição no espaço. Nota-se que a amplitude de uma função de onda pode ser positiva ou negativa, sendo esse sinal importante no fenômeno de interferência quântica. Já a densidade de probabilidade será sempre um valor positivo (ou nulo), pois deve representar uma probabilidade e essa é dada por uma função quadrática.

A função de onda é solução da equação de Schrödinger (equação dependente do tempo, que descreve uma “partícula” de massa m se movendo no espaço tridimensional sujeita a um potencial). A equação de Schrödinger dependente do tempo é dada pela equação 3.1.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right] + V(x, y, z, t) \Psi \quad (3.1)$$

A equação de Schrödinger independente do tempo, que pode ser escrita introduzindo o conceito de operador, pode ser obtida como segue. Se o termo de energia potencial é independente do tempo, ou seja, $V = V(x, y, z)$, a equação de Schrödinger torna-se separável uma vez que o lado direito da equação 3.1 não depende mais do tempo. Neste caso, a função de onda $\Psi(x, y, z, t)$ pode ser escrita como um produto de funções (equação 3.2).

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \cdot f(t) \quad (3.2)$$

Com $f(t)$ dada por $f(t) = e^{-iEt/\hbar}$. Se $V = V(x, y, z)$ não mais depende do tempo, o lado direito da equação 3.1 só dependerá de variáveis que descrevem o espaço, o lado esquerdo continua somente dependendo da variável temporal. Quando duas equações independentes (regidas por variáveis independentes entre si) são iguais elas devem ser necessariamente iguais a uma constante, neste caso E , que possui dimensões de energia. A energia total de um sistema é constante quando este não depende do tempo (conservativo).

Define-se o operador Hamiltoniano como a energia total em termos da energia cinética e potencial. Ele é dado pela equação 3.3.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] + V(x, y, z) \quad (3.3)$$

A equação 3.4 é uma equação de autovalor, sendo a energia E o autovalor e Ψ o autovetor (autofunção). Esta também pode ser chamada de equação de Schrödinger (independente do tempo) e é dada por uma forma mais compacta.

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.4)$$

A resolução da equação de Schrödinger leva às propriedades do sistema por meio de operadores aplicados à função de onda (Ψ). Ou seja, grandezas observáveis clássicas como momento e energia, podem ser calculadas utilizando-se o operador mecânico-quântico correspondente. Esta equação possui solução analítica apenas para átomos hidrogenóides e alguns outros sistemas simples que podem ser reduzidos a um problema de dois corpos efetivos. Em geral, para resolver essa equação faz-se necessário a utilização de métodos numéricos.

Assim, para um sistema com N elétrons e M núcleos, considera-se o Hamiltoniano como sendo dado pela equação 3.5 [16].

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.5)$$

Sendo r_{iA} o módulo da distância entre o elétron i e o núcleo A ; r_{ij} o módulo da distância entre dois elétrons distintos, R_{AB} o módulo da distância entre os núcleos A e B ; Z_A e Z_B representam os números atômicos dos núcleos A e B , respectivamente. O primeiro termo da equação se refere à energia cinética dos elétrons; o segundo à energia cinética dos núcleos; o terceiro à interação elétron-núcleo; o quarto à repulsão entre os elétrons e o quinto à repulsão entre os núcleos.

3.1 - Aproximação de Born-Oppenheimer

Para sistemas que envolvem muitos elétrons e núcleos a equação de Schrödinger torna-se quase intratável e faz-se necessário realizar a separação dos

movimentos eletrônicos dos nucleares. Essa aproximação foi proposta por Born e Oppenheimer em 1927 [16]. Na aproximação Born-Oppenheimer admite-se que os núcleos dos átomos envolvidos, por possuírem uma massa relativamente grande quando comparada a massa dos elétrons, podem ser considerados como estacionários frente ao movimento eletrônico. Assim, essa aproximação considera um desacoplamento entre elétrons e núcleos, o que nos permite calcular o movimento de elétrons e núcleos separadamente [15].

Quando se resolve um sistema de muitos corpos, a aproximação de Born-Oppenheimer se resume às seguintes aproximações: o termo correspondente à energia cinética nuclear é considerado nulo e o termo correspondente à energia de repulsão entre os núcleos é considerado constante [16]. Essa aproximação é adequada quando se quer descrever somente o movimento eletrônico. Entretanto, em alguns casos essa aproximação não é válida quando pequenos deslocamentos na coordenada nuclear provocam significantes modificações na parte eletrônica como em regiões de cruzamentos evitados. Esses termos nucleares, junto com a energia eletrônica obtida para cada configuração nuclear, são necessários para descrever o movimento nuclear confinado, p.e., o movimento vibracional dos núcleos.

3.2 - Momentos de dipolo

As moléculas inorgânicas estudadas, especialmente as moléculas consideradas como referência, apresentam uma grande separação de cargas. Desta forma, a ligação química na molécula (mais especificamente da ligação entre B e N ou B e P) mostra-se polar. Uma grandeza vetorial que descreve precisamente essa polaridade é o momento de dipolo, que constitui um vetor que representa a polaridade da ligação ou da molécula, sendo seu módulo definido como o produto da carga pela distância entre elas. O momento de dipolo possui um valor não nulo para as moléculas inorgânicas aqui estudadas.

A definição Clássica do momento de dipolo de um conjunto de cargas q_i com vetores posição \vec{r}_i é dada pela equação 3.6 [17].

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad (3.6)$$

A definição correspondente, dada pela mecânica quântica, pode ser vista na equação 3.7, onde o primeiro termo é relativo à contribuição eletrônica e o segundo termo à contribuição nuclear [17]. A definição dada é a quase clássica, uma vez que a contribuição eletrônica é descrita quanticamente e a nuclear classicamente. Na equação, Ψ_0 é a função de onda, i se refere aos elétrons (N elétrons total no sistema), \vec{r}_i é o vetor que representa a posição do elétron i ; \mathbf{R}_A a posição da carga nuclear Z_A .

$$\vec{\mu} = - \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \right| \Psi_0 \right\rangle + \sum_A Z_A \mathbf{R}_A \quad (3.7)$$

A parte eletrônica representa o somatório da posição média de cada elétron obtida pela integral representada na equação 3.7. A parte clássica, que descreve a contribuição nuclear, considera os núcleos como cargas pontuais devido ao seu caráter localizado em relação aos elétrons. Nos dois casos o momento de dipolo mantém-se como uma grandeza vetorial.

3.3 - Análises de População (AP)

A Análise de População pode ser uma ferramenta útil para realizar estudos químicos. A AP descreve a distribuição global de cargas de uma molécula, ou seja, ela dá uma ideia da carga presente em cada átomo (ou ligação). A AP pode ser útil, por exemplo, para prever a reatividade de sistemas e definir qual o tipo de ligação presente na molécula. No entanto, essa análise tem fortes limitações. Sua limitação reside no fato de que as cargas, a rigor, estão delocalizadas sobre toda a molécula e não concentradas sobre os átomos, como prevê a AP, i.e., não representa uma propriedade observável de uma molécula [18].

Para se obter a “quantidade” de carga num átomo, é necessário o cálculo da densidade eletrônica (a densidade eletrônica subtraída da carga do núcleo atômico fornece a carga do átomo). A densidade eletrônica pode ser descrita pela sequência de equações (equação 3.8 a 3.14) [18] a seguir.

Parte-se da definição de densidade eletrônica, dada pela equação 3.8, onde a densidade total é expandida em termos de orbitais moleculares. Aqui n_i é relativo à ocupação do orbital molecular i .

$$\rho(r) = \sum_i n_i \rho_i(r) \quad (3.8)$$

A densidade eletrônica é dada pela equação 3.9, com Ψ representando a função de onda referente a um orbital molecular i .

$$\rho_i(r) = \Psi_i^*(r) \Psi_i(r) \quad (3.9)$$

Cada função de onda (orbital molecular) é dada por uma combinação de orbitais atômicos (χ_α) (equação 3.10).

$$\Psi_i(r) = \sum_\alpha C_{\alpha i} \chi_\alpha(r) \quad (3.10)$$

A densidade total pode ser colocada em termos dos orbitais atômicos como mostrada na equação 3.11.

$$\rho(r) = \sum_{\alpha\beta} \sum_i n_i C_{\alpha i} C_{\beta i} \chi_{\alpha}^*(r) \chi_{\beta}(r) \quad (3.11)$$

A densidade total pode ser fatorada como um produto de dois termos: um correspondente à matriz sobreposição (equação 3.12) e outro correspondente à matriz densidade (equação 3.13).

$$S_{\alpha\beta}(r) = \chi_{\alpha}^*(r) \chi_{\beta}(r) \quad (3.12)$$

$$D_{\alpha\beta} = \sum_i n_i C_{\alpha i} C_{\beta i} \quad (3.13)$$

A matriz sobreposição ($S_{\alpha\beta}$) mostra quão sobrepostos estão os orbitais atômicos α e β ; essa sobreposição pode ser entre total e nula. A matriz densidade ($D_{\alpha\beta}$) mostra a contribuição dos orbitais atômicos α e β referente à ocupação eletrônica do orbital molecular i .

Desta forma, a densidade eletrônica num átomo pode ser escrita de forma compacta (equação 3.14).

$$\rho(r) = \sum_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta}(r) \quad (3.14)$$

Neste trabalho foram utilizados dois tipos diferentes de Análise de População: Mulliken (APM) e Löwdin (APL).

A APM foi a AP originalmente proposta e a mais utilizada na literatura. A APM tende a ser bastante sensível ao conjunto de base utilizado, i.e., as cargas relativas obtidas podem depender de como o sistema é descrito. A carga atômica associada na APM é dada pela equação 3.15 [17], sendo Z_A a carga do núcleo atômico e o somatório corresponde à densidade eletrônica sobre o átomo A.

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (DS)_{\mu\mu} \quad (3.15)$$

Para a APL, a carga é dada pela equação 3.16 [17].

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (S^{1/2} D S^{1/2})_{\mu\mu} \quad (3.16)$$

A densidade eletrônica centrada em um átomo pode ser dada genericamente pela equação 3.17 [17].

$$N = \sum_{\mu} (S^{\alpha} D S^{1-\alpha})_{\mu\mu} \quad (3.17)$$

A APM pode ser obtida considerando $\alpha=0$ e a APL por $\alpha=1/2$.

4 - Metodologia

4.1 - Conjuntos de função de Base

A resolução da equação de Schrödinger é complicada para átomos ou moléculas com dois ou mais elétrons. Os métodos descritos nos itens abaixo como campo médio, perturbativos ou correlacionados são praticamente impossíveis de serem resolvidos por métodos numéricos diretos. A convergência numérica é muito complicada de se obter. Um método de resolução numérica exitosa se consegue ao colocar que a solução da equação (linear) de Schrödinger pode ser dada como uma combinação linear de soluções (ou base) de problemas integráveis como o átomo de hidrogênio. Neste caso garante-se que todas as integrais obedecem às restrições da mecânica quântica de forma implícita, em particular que elas se anulem no infinito (para que tenha definida sua transformada de Fourier). A resolução da equação se dá por meio variacional sobre os parâmetros a serem ajustados. Entretanto, o problema ainda pode ser complicado uma vez que essas bases podem ter parâmetros não lineares, como os parâmetros dados de forma exponenciais. Neste caso a convergência também é muito difícil. Para contornar todos esses problemas e ainda resolver a equação de Schrödinger de forma satisfatória, constrói-se um conjunto base para cada átomo separadamente ajustando principalmente o expoente (carga nuclear efetiva). Uma vez estabelecido o conjunto de bases para cada átomo, utiliza-se esse para descrever moléculas. Esse procedimento praticamente garante a convergência dos cálculos para estados eletrônicos bem comportados. Essa base pode ser construída considerando diversos níveis de exigências, ou seja, se for utilizada para descrever uma molécula pequena, essa base pode ter mais parâmetros a ser ajustados, caso contrário, escolhe-se algo menor. A qualidade dos cálculos quânticos depende da escolha de um conjunto de bases que melhor represente os orbitais atômicos e moleculares [19].

Neste trabalho, os cálculos foram realizados utilizando o conjunto de função de base denominada TZVPP (*Triple-zeta Valence plus polarization*). O fato de ser “Triple zeta” implica que cada função da base mínima (onde uma única função da base representa cada um dos orbitais atômicos ocupados) é representada por uma combinação linear de três funções de base [19]. Já a condição de ser uma base com polarização resulta na adição de novas funções (de polarização) ao conjunto de funções de base. Essa adição considera distorções que ocorrem na estrutura eletrônica quando as ligações formam as moléculas. Ou seja, os orbitais atômicos são distorcidos (polarizados) pelos átomos adjacentes na ligação e isso deve ser corrigido no cálculo [19]. Assim, são atribuídos aos átomos valores maiores de momento angular (l) do que aqueles referentes à ocupação dos orbitais. Para o átomo de hidrogênio, por exemplo, tem-se que no seu estado fundamental há a ocupação apenas do primeiro orbital “s”; quando se tem uma molécula cujo um dos átomos é hidrogênio, sua polarização requer a adição de funções p , d , etc, ditas funções de polarização [19].

A função de base aqui utilizada aproxima os orbitais atômicos a um conjunto de gaussianas. As funções (gaussianas) têm a vantagem de que o produto de duas gaussianas pode ser reduzido a uma única gaussiana.

Para a TZVPP aqui utilizada, tem-se as formas contraídas:

H : 3s 2p 1d (total: 14 funções -> 3s+6p+5d)

B, C e N : 5s 3p 2d 1f (total: 31 funções -> 5s+9p+10d+7f)

P: 5s 5p 2d 1f (total: 37 funções -> 5s+15p+10d+7f)

Átomos com os mesmos números de orbitais (e mesmo número de funções), como B, C e N, têm diferentes expoentes e coeficientes presentes nas funções que representam cada orbital.

4.2 - Teorias de Hückel Estendida (EHT)

A Teoria de Hückel Estendida é usada para obter um conjunto de orbitais moleculares aproximados (a partir das funções bases) para iniciar o processo iterativo utilizado para resolver a equação de Schrödinger. Note que isso não seria necessário em um cálculo numérico direto, bastariam as condições iniciais e de contorno. Entretanto, dificilmente haveria convergência. Esse conjunto inicial de orbitais moleculares de partida é muito importante para se obter uma convergência satisfatória e com menor número possível de ciclos de iteração. Os orbitais moleculares iniciais, mais precisamente, os coeficientes da combinação das funções bases são estimados pela EHT. O método estendido considera também os orbitais do tipo σ , enquanto que o Hückel original considera apenas os orbitais π .

4.3 - Método Hartree-Fock (HF)

O método Hartree Fock é um método numérico para resolver a equação de Schrödinger, que considera a aproximação de campo médio. Isto é, parte-se da aproximação de partícula independente (termo de repulsão elétron-elétron é desprezado) e considera que cada elétron sente somente a média dos demais sem influenciar essa mesma média. Obviamente, que isso é uma forte aproximação. Entretanto, essa teoria consegue recuperar mais de 95% da energia total do sistema e é equivalente a considerar correções de primeira ordem no termo de repulsão elétron-elétron. Outros métodos numéricos partem do método HF para suas formulações. Isto é, esses métodos consideram que essa média possa ser perturbada por cada elétron e com isso obter a energia de correlação. Tais teorias (de correlação) são equivalentes a correções de segunda ordem ou superior na perturbação do termo de repulsão e conseguem recuperar parte da energia de correlação.

Para a resolução da equação de Schrödinger considera-se, primeiramente, a aproximação de Born-Oppenheimer, já discutida anteriormente. Trata-se, então, o problema, expandindo-se a função de onda eletrônica num único determinante de Slater. Essa é a aproximação HF, que é de mais fácil resolução, embora o ideal fosse expandir a função num conjunto de determinantes. Assim, a função de onda de muitos elétrons é escrita conforme a equação 4.1, onde se tem as funções orbitais (espacial e de spin) de um único elétron. Tal determinante contém implicitamente diversas propriedades: a) indistinguibilidade dos elétrons, b) obediência ao Princípio da exclusão de Pauli; c) antissimetria por se tratar de um férmion; d) normalizada [20].

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \cdots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (4.1)$$

Representar a função de onda como um determinante de Slater é adequado, pois a função de onda deve ser antissimétrica e essa propriedade é característica dos determinantes. Isso implica que ao se trocar as coordenadas de dois elétrons o sinal do determinante inverte, já que isso equivale a trocar duas linhas do determinante ($F(1,2)=-F(2,1)$). Em contrapartida, quando se tem dois elétrons com os mesmos números quânticos, duas colunas do determinante são iguais e o determinante é nulo. Desta forma, pode-se observar o Princípio de Pauli, que afirma que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente [20].

A equação 4.2 de Hartree-Fock é uma equação de autovalor para os spins-orbitais moleculares. Para sua resolução faz-se uso do teorema variacional (valor esperado do Hamiltoniano é um limite superior para a energia exata do estado fundamental, ou seja, a energia calculada é maior ou igual a energia exata) e da representação da função de onda como um determinante de Slater. Resolve-se considerando que o valor esperado do operador Hamiltoniano seja um mínimo de energia (este operador é composto por operadores de um elétron – energia cinética e potencial de atração e de dois elétrons – energia potencial de repulsão elétron-elétron). Para isso utiliza-se os multiplicadores de Lagrange, já que existem condições de vínculo, ou seja, quer se minimizar uma equação sob uma restrição de manter a norma. Assim, é possível se chegar a equação de HF [20].

Formalizando, a equação clássica de Hartree-Fock pode ser escrita na forma apresentada pela equação 4.2 [20].

$$\mathcal{F}(1)\chi_a(1) = \epsilon_a\chi_a(1) \quad (4.2)$$

Assim, o operador de Fock é descrito na equação 4.3. Nela, o primeiro termo (operador h) diz respeito à energia cinética e à atração elétron-núcleo. O operador J_b é o operador de Coulomb e o K_b o de troca [20].

$$\mathcal{F}(1) = h(1) + \sum_b [J_b(1) - K_b(1)] \quad (4.3)$$

Para a resolução da equação de HF utiliza-se uma formulação matricial, mais adequada para este fim, que deriva da equação de HF. Tem-se, então, a equação matricial dada pela equação 4.4, chamada de equação de Hartree-Fock-Roothaan [20].

$$FC = SC\epsilon \quad (4.4)$$

Na equação 4.4, F é a matriz de Fock, dada pela equação 4.5. Nela aparece o operador de Fock que opera sobre as funções gaussianas (utilizadas como funções base) [20].

$$F_{\mu\nu} = \langle g_\mu(1) | f(1) | g_\nu(1) \rangle \quad (4.5)$$

Ainda na equação 4.4, a matriz C se refere aos coeficientes; ϵ é uma matriz diagonal que contém as energias orbitais e S é a matriz superposição, definida na equação 4.6 [20].

$$S_{\mu\nu} = \langle g_\mu(1) | g_\nu(1) \rangle \quad (4.6)$$

Assim, resolve-se a equação de HFR para encontrar as propriedades do sistema. A solução dessa equação é chamada de solução de campo autoconsistente (SCF: Self Consistent Field), já que é realizada através de aproximações sucessivas (solução iterativa).

A figura 4.1 apresenta o esquema computacional geral para o método de HFR [21].

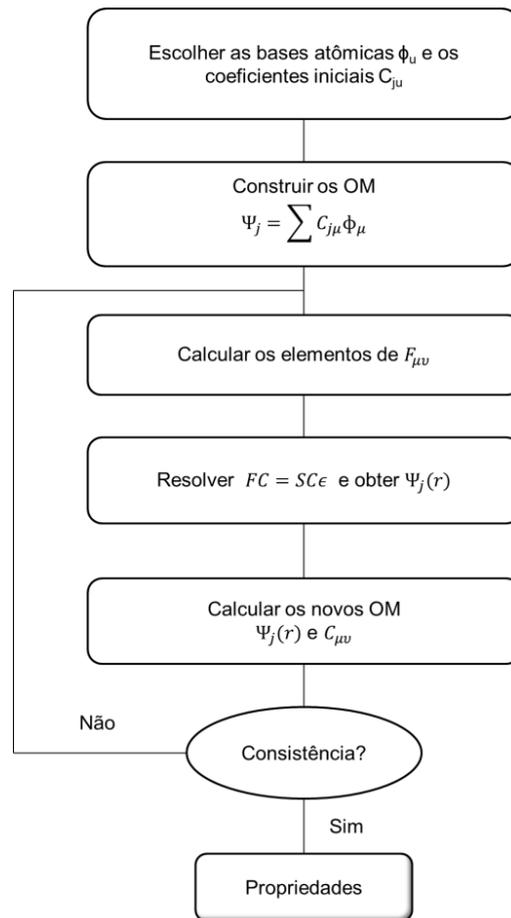


FIGURA 4.1- Fluxograma do ciclo auto-consistente do método HFR

O método HF considera a energia de troca, ou seja, aquela referente à “troca” de posição de dois elétrons. No entanto, o método não considera a energia de correlação eletrônica; os detalhes das interações particulares entre cada par de elétrons não é considerado. Neste método, cada elétron está sujeito a um potencial efetivo que considera suas interações com outros elétrons através apenas de uma média.

Energia de correlação eletrônica

Uma das limitações do método HF é não considerar a energia de correlação eletrônica. Isto é verificado pelo fato de a função de onda que descreve o sistema ser representada por um único determinante. Assim, o elétron sente a média (nuvem eletrônica), mas não interfere na mesma, o que prejudica a descrição correta da interação entre os elétrons. Essa condição leva a uma energia superior a energia exata. A diferença entre a energia exata (não-relativística) e a energia de HF é definida como energia de correlação eletrônica, conforme equação 4.7 [20].

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (4.7)$$

Quando comparada com a energia total do sistema, a energia de correlação é pequena. Entretanto, ela é muito importante na descrição de sistemas Químicos. Os efeitos da correlação eletrônica podem ser responsáveis pela correta descrição de propriedades Químicas. Sua omissão pode levar a resultados absolutamente insatisfatórios [20].

4.4 - Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

Viu-se que no método HF o termo de correlação eletrônica não é incluído nos cálculos. No entanto, esse termo pode ser de grande importância para obter resultados precisos. Assim, para descrever essa interação foi proposta, em 1964, por Hohenberg e Kohn, a Teoria do Funcional de Densidade e, em 1965, por Kohn e Sham uma implementação da DFT [16]. Essa teoria é um dos métodos de cálculo de estruturas eletrônicas de moléculas com mais sucesso atualmente, sendo particularmente útil no estudo de grandes sistemas moleculares, descrevendo sistemas orgânicos, inorgânicos, metálicos e semi-condutores [16] [21].

Outra vantagem do método DFT está no ganho em velocidade computacional e espaço em memória. Assim, considerando-se um sistema com n funções de base, enquanto nos métodos HF o esforço computacional aumenta na ordem de n^4 ou n^5 (para técnicas de interação de configuração), o DFT aumenta na ordem de n^3 . Além disso, tem-se um hamiltoniano bem definido, o que facilita os cálculos [21].

Em DFT, a entidade básica é a densidade eletrônica, $\rho(r)$, que descreve a distribuição de carga em uma molécula. Assim, em mecânica quântica, a função de onda multieletrônica total possui um caráter abstrato, diferentemente da densidade eletrônica, que tem uma formulação conceitual mais acessível quando se pensa em química descritiva. A densidade eletrônica, pode, então, ser adotada como o “observável” mecânico-quântico [21], podendo ser representada pela equação 4.8 [16].

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^M |\Psi_i(r)|^2 \quad (4.8)$$

A DFT se baseia, basicamente, em dois teoremas [16]:

Teorema 1: o potencial externo sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica.

Teorema 2: A energia total do estado fundamental é mínima para a densidade $\rho(r)$ exata.

Assim, o problema de N elétrons pode ser resolvido através de um sistema de equações monoelétrônicas autoconsistentes denominadas equações de

Kohn-Sham [16]. Portanto, os orbitais de KS, Ψ_i^{KS} , são obtidos através da equação de Schrödinger de um elétron, dada pela equação 4.9 [20].

$$H^{KS} \Psi_i^{KS} = \varepsilon_i \Psi_i^{KS} \quad (4.9)$$

Na equação 4.9 o Hamiltoniano é análogo ao operador de Fock e é dado pela equação 4.10 [20].

$$H^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(r) \quad (4.10)$$

O potencial efetivo é obtido minimizando-se a energia (com a restrição de que as funções de um elétron sejam ortonormais). Assim, ele pode ser descrito pela equação 4.11 [20].

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r_1)}{|r - r_1|} dr_1 + v_{xc}(r) \quad (4.11)$$

Onde o primeiro termo à direita é o potencial de atração elétron-núcleo; o segundo é um termo funcional de ρ relativo à aproximação de Hartree (campo médio sentido pelo elétron); e o último é o termo de troca-correlação [16].

Aproximação da Densidade Local (LDA)

Nessa aproximação considera-se um sistema não-homogêneo como localmente homogêneo. Assim, o sistema não-homogêneo é dividido em pequenos volumes (células) dentro dos quais a densidade de energia é calculada considerando um gás de elétrons homogêneo. Então, é feita uma integração sobre o volume do sistema [16].

Apesar da não-homogeneidade da densidade eletrônica nos átomos ou nas moléculas, essa aproximação tem sido bastante utilizada para o cálculo da energia de troca-correlação. É, assim, usada na predição de estruturas, em particular para os complexos de metais de transição e para sistemas no estado sólido, onde a teoria de gás de elétrons homogêneo é aplicável [16] [20].

Para um sistema com *spin* polarizado, esta aproximação se torna Aproximação da densidade de *spin* local (LSDA); aí existem várias formas de se aproximar um gás de elétrons *spin*-polarizado homogêneo. Para resolução é proposta uma função de polarização de spin, que é nula no caso da LDA [20].

Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

Uma forma de se melhorar a aproximação LDA consiste em incluir correções do gradiente da densidade eletrônica no funcional de troca-correlação. Assim, a GGA é uma aproximação que inclui informação sobre a taxa de variação da densidade (que varia com o raio) em relação à posição r . Nela, a equação LDA é substituída por uma função que não dependa apenas da densidade, mas também do gradiente da densidade. Isso é feito para se levar em conta a não-homogeneidade da verdadeira densidade eletrônica [16] [20].

4.4.1 - Funcionais

Para os cálculos do tipo DFT aqui realizados foram utilizados dois funcionais: b3-lyp e pwlda.

O funcional b3-lyp (Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr) é um funcional híbrido (resultado de parâmetros teóricos e empíricos) que considera energias de troca-correlação. Ele agrega diferentes contribuições de energia, ou seja, energias obtidas com diferentes aproximações contribuem diferentemente para a energia total. O funcional de troca-correlação proposto e testado por Becke era o descrito na equação 4.12, onde ΔE_X^{B88} é a correção do gradiente de Becke para o funcional de troca; ΔE_C^{PW91} é a correção do gradiente de Perdew-Wang para o funcional de correlação. Baseado no ajuste dos calores de formação de pequenas moléculas, Becke sugeriu os seguintes valores para os coeficientes: $a_0=0.2$, $a_X=0.72$ e $a_C=0.81$ [22].

$$E_{XC} = (1 - a_0) E_X^{LSDA} + a_0 E_X^{HF} + a_X \Delta E_X^{B88} + E_C^{LSDA} + a_C \Delta E_C^{PW91} \quad (4.12)$$

O funcional Becke-3LYP no Gaussian 92/DFT usa os mesmos valores para os coeficientes, mas usa LYP para o funcional de correlação. Também é usada aqui a expressão de correlação local VWN. A equação para a energia de troca-correlação para o funcional b3-lyp pode, então, neste caso, ser escrita na forma dada pela equação 4.13 [22].

$$E_{XC}^{B3-LYP} = (1 - a_0) E_X^{LSDA} + a_0 E_X^{HF} + a_X \Delta E_X^{B88} + a_C E_C^{LYP} + (1 - a_C) E_C^{VWN} \quad (4.13)$$

O outro funcional, pwlda (Perdew-Wang; *Local Density Approximation*) é um funcional de troca-correlação que utiliza a LDA.

4.5 - “Coupled Cluster” (CC)

O método CC tem como base a separação de um sistema de muitos elétrons em vários aglomerados de poucos elétrons. Assim, calcula-se, num mesmo aglomerado, as interações entre os elétrons e, em seguida, as interações entre os diferentes aglomerados [20].

Desta forma, escreve-se a função de onda de CC conforme a equação 4.14.

$$\phi = e^{\hat{T}} \phi_0 \quad (4.14)$$

Nela o operador $e^{\hat{T}}$ pode ser expandido como uma série de Taylor, conforme a equação 4.15.

$$e^T = 1 + T + \frac{1}{2!} T^2 + \dots \quad (4.15)$$

Assim, \hat{T} é chamado de operador de cluster e definido conforme equação 4.16.

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_p \quad (4.16)$$

Nesta equação os dois primeiros termos podem ser definidos conforme as equações 4.17 e 4.18 [20].

$$\hat{T}_1 = \sum_{a,r} t_a^r r^+ a \quad (4.17)$$

$$\hat{T}_2 = \sum_{a<b} \sum_{r<s} t_{ab}^{rs} r^+ s^+ ab \quad (4.18)$$

Assim, a e b representam orbitais ocupados no determinante de Slater; r e s representam orbitais virtuais; os coeficientes t são reais e chamados amplitudes de cluster.

Desta forma, quando se trunca a equação 4.16 no segundo termo tem-se um Coupled Cluster de segunda ordem, ou, CC2.

5 - Resultados e Discussões

5.1 - Parte 1: Moléculas de Referência: Etano, Eteno e Etino

Nesta seção serão analisadas as moléculas de etano, eteno e etino e suas correspondentes inorgânicas BN e BP. A figura 5.1 a seguir ilustra as moléculas etano-BN, eteno-BN e etino-BN.

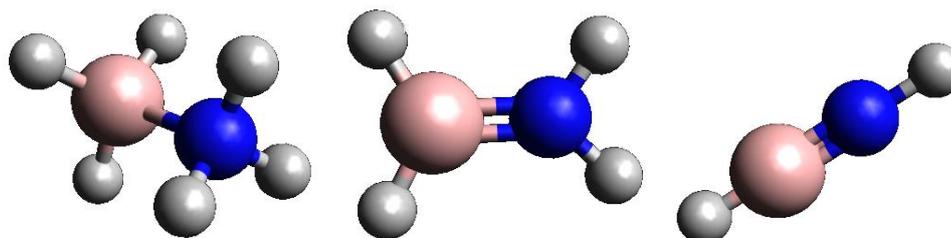


FIGURA 5.1 - Moléculas de etano-BN, eteno-BN e etino-BN, nesta sequência

5.1.1 - Momento de Dipolo

A seguir tem-se a tabela 5.1 com os valores de momento de dipolo obtidos por diferentes métodos para cada molécula. Por simetria, os dipolos são nulos para as moléculas orgânicas. Para todos os cálculos utilizou-se a base TZVPP.

TABELA 5.1 - Momento de Dipolo (em debye) para o etano, eteno, etino BN e BP via cálculo DFT (b3-lyp e pwlda) e HF

	Momento de Dipolo (D)					
	DFT (b3-lyp)		DFT (pwlda)		HF	
	BN	BP	BN	BP	BN	BP
Etano	5,3570	4,0402	5,4627	3,8260	5,3690	4,4523
Eteno	1,9515	1,5038	2,1349	1,6848	1,7060	1,2132
Etino	0,0097	0,9956	0,1680	1,1216	0,3620	0,8283

Os resultados obtidos com os dois funcionais e o HF são similares para as três moléculas do tipo BN e BP. As moléculas com ligação simples e com maior quantidade de hidrogênios ligados têm o maior dipolo, que diminui à medida que a ordem de ligação aumenta e o número de hidrogênios ligados diminui. Um número maior de hidrogênios “fornece” mais densidade eletrônica, aumentando as cargas e conseqüentemente o dipolo. Além disso, com a diminuição da distância (aumento da ordem de ligação) o dipolo tende a diminuir, uma vez que o dipolo elétrico é

proporcional às cargas e à distância média entre os centros de cargas positivas e negativas. Essas duas tendências seguem na mesma direção.

A título de comparação, tem-se que o momento de dipolo experimental do etano-BN (em solução de dioxano) é, aproximadamente, 4,9 D [23], valor de mesma ordem de grandeza do obtido através dos cálculos. As demais moléculas, apesar de serem “simples”, não tiveram seus valores de dipolo experimental encontrados. Existem na literatura outros resultados teóricos para essas moléculas e esses coincidem, dentro das aproximações consideradas, com os resultados apresentados neste trabalho.

A figura 5.2 a seguir mostra a tendência dos momentos de dipolo para as três moléculas BN e BP através do método DFT (b3-lyp). Nela nota-se que o dipolo das moléculas BN etano e eteno são maiores que o das moléculas BP, ocorrendo uma inversão nas moléculas de etino.

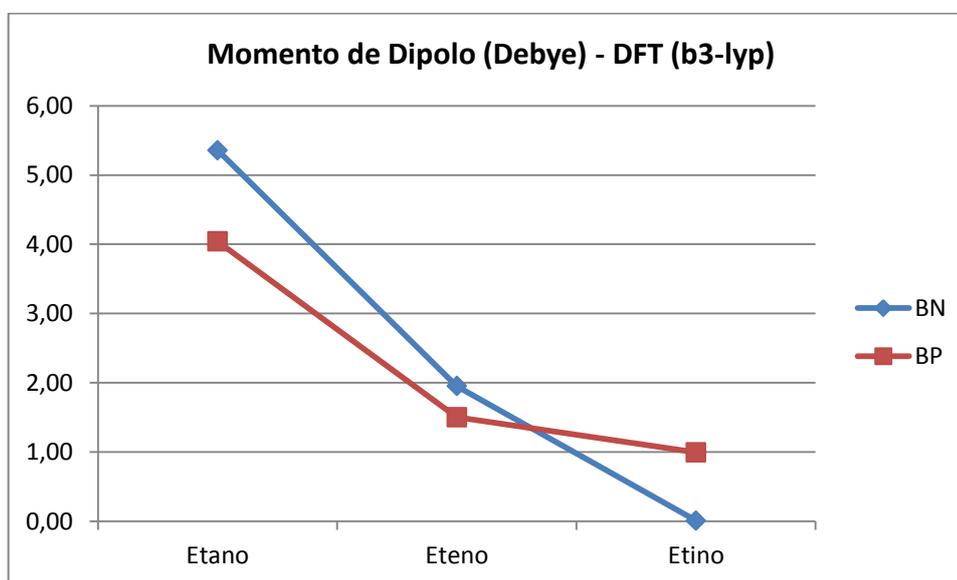


FIGURA 5.2 - momentos de dipolo das moléculas etano, eteno e etino BN e BP via método DFT (b3-lyp)

Como os dipolos das moléculas BN são maiores do que aqueles para as moléculas BP e a distância BP é maior que a distância BN (P tem maior raio que o N) conclui-se então que as cargas nos sistemas BN são maiores que aquelas dos sistemas BP. Exceção deve ser feita para o etino-BN, onde a separação de cargas possivelmente deve ser menor que o correspondente etino-BP. Assim, uma hipótese seria assumir que a ligação tripla BN tenha uma forte contração (distância) relativa em relação à ligação tripla BP e as demais ligações. No entanto, essa contração não ocorre como será mostrado a seguir.

A diminuição do dipolo dos sistemas BN segue a sequência (em debye): 5,4; 2 e quase nulo. Para os sistemas BP segue a sequência: 4; 1,4 e 1. Desta forma, os sistemas BN e BP mostram um dipolo elevado para moléculas do tipo etano. O dipolo diminui drasticamente para moléculas do tipo eteno. A única

diferença marcante é o caso do etino-BN, que tem um dipolo aparentemente muito baixo. O etino-BN deveria ter um dipolo superior a 1,0 D se comparada com a tendência das outras 5 moléculas, especialmente a de etino-BP, cujo momento deveria ser menor do que para o etino-BN, se este seguisse a mesma tendência. Pode-se especular que para a molécula etino-BN a redução das cargas nos átomos de B e N e/ou a contração da separação dos centros cargas efetivas é muito maior que aquela que ocorre nas outras moléculas estudadas. (Note que, a contração da separação dos centros de cargas pode não ser proporcional à diminuição do comprimento de ligação (aumento da ordem de ligação)). Possivelmente, a drástica diminuição do dipolo na molécula de etino-BN não parece estar associada ao comprimento de ligação, mas sim a carga como mostrado abaixo.

A figura 5.3 a seguir mostra como variam os comprimentos de ligação (b3-lyp) para essas moléculas. Nela é possível observar que o encurtamento da ligação do eteno para o etino é praticamente o mesmo para as moléculas BN e BP. Portanto, novamente, a grande diminuição no momento de dipolo no etino BN parece ser um problema associado à carga e não ao comprimento.

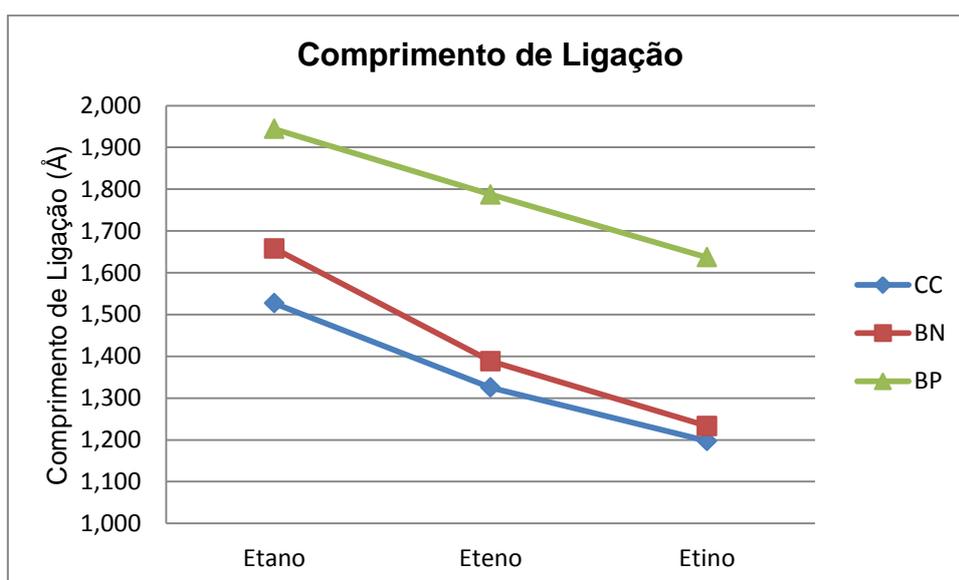


FIGURA 5.3 - comprimentos de ligação para as moléculas etano, eteno e etino CC, BN e BP, via método DFT (b3-lyp)

O dipolo elétrico do etano-BN é maior que aquele do etano-BP. O dipolo do eteno-BN é semelhante ao do eteno-BP. Entretanto, para o etino-BN o dipolo deste é menor que aquele para o etino-BP. Aparentemente, as populações relativas dos átomos de B, N e P e o comprimento das ligações B-N e B-P não permitem explicar satisfatoriamente os diferentes dipolos relativos às seis moléculas. Talvez a análise das populações dos átomos de H's consiga dar um indicativo do comportamento dos dipolos. Na figura 5.5, apresentamos as populações dos átomos de H's para as seis moléculas. Nota-se uma "inversão" nas intensidades das cargas dos H's ligados ao N e ao P quando se compara o eteno e o etino, ou seja, o átomo de H ligado ao P "adquire" maior carga positiva que aquele ligado ao N. Um efeito

inverso se nota nas cargas do H's ligados ao átomo de B na mesma sequência de moléculas, ou seja, a população positiva aumenta nos H's ligado ao átomo de B para a moléculas do tipo BN em relação aos H's ligado ao átomo de B para a moléculas do tipo BP. Portanto, a explicação pode ser encontrada na diminuição relativa nas cargas dos átomos de H's ligados ao átomo de N e o aumento nas cargas dos átomos de H's ligados ao átomo de B uma vez que os dois grupos de átomos de H's têm contribuições opostas para a composição do módulo do dipolo.

Verifica-se também que os momentos de dipolo elétrico para as moléculas inorgânicas apontam sempre para o boro (considerando a definição do dipolo apontando para a carga negativa). A princípio isso seria conflitante com a simples análise da diferença de eletronegatividade, já que as eletronegatividades do N e do P são maiores que a do B. No entanto, considerando a existência do par de Lewis (formação de uma ligação coordenada), ou seja, a “doação” de elétrons do N e do P para o B, a direção do dipolo descreve corretamente a formação dessa ligação coordenada.

5.1.2 - Análise de População

A seguir têm-se as tabelas 5.2, 5.3 e 5.4, referentes às análises de população realizadas (APM e APL). As tabelas 5.2 e 5.3 se referem ao método DFT (para os funcionais b3-lyp e pwlda, respectivamente) e a tabela 5.4 ao método HF. Os valores apresentados foram dados com somente duas casas após a vírgula para facilitar as discussões. Esses valores representam a carga média sobre o átomo. Para todos os cálculos utilizou-se a base TZVPP.

Outra observação a ser feita é que a análise de população dos hidrogênios, correspondentes aos etanos e etenos, é a total, ou seja, foi multiplicada por 3 e 2, respectivamente. Em H(X), o X refere-se a qual átomo o H está ligado.

Nessas tabelas também se encontram as distâncias de ligação entre CC, BN e BP para cada molécula.

TABELA 5.2 - Análise de População: método DFT (b3-lyp)

	Etano-CC: 1,527 Å		Eteno-CC: 1,325 Å		Etino-CC: 1,197 Å	
	Mulliken (brutto)	Löwdin	Mulliken (brutto)	Löwdin	Mulliken (brutto)	Löwdin
C	-0,23	-0,57	-0,20	-0,43	-0,24	-0,30
H	0,23	0,57	0,20	0,43	0,24	0,30
	Etano-BN: 1,658 Å		Eteno-BN: 1,388 Å		Etino-BN: 1,233 Å	
	Mulliken (brutto)	Löwdin	Mulliken (brutto)	Löwdin	Mulliken (brutto)	Löwdin
B	-0,33	-1,43	-0,09	-0,99	-0,14	-0,75
N	-0,12	0,18	-0,25	0,13	-0,13	0,16
H (B)	-0,06	0,65	0,01	0,47	0,07	0,34
H (N)	0,51	0,60	0,33	0,39	0,20	0,25
	Etano-BP: 1,944 Å		Eteno-BP: 1,787 Å		Etino-BP: 1,637 Å	
	Mulliken (brutto)	Löwdin	Mulliken (brutto)	Löwdin	Mulliken (brutto)	Löwdin
B	-0,33	-1,34	-0,13	-0,89	-0,02	-0,63
P	0,10	0,10	-0,12	-0,03	-0,23	-0,01
H (B)	0,02	0,73	0,10	0,52	0,11	0,32
H (P)	0,21	0,51	0,15	0,40	0,14	0,32

TABELA 5.3 - Análise de População: método DFT (pwlda)

	Etano-CC: 1,509 Å		Eteno-CC: 1,323 Å		Etino-CC: 1,202 Å	
	Mulliken (brutto)	Löwdin	Mulliken (brutto)	Löwdin	Mulliken (brutto)	Löwdin
C	-0,36	-0,60	-0,27	-0,45	-0,28	-0,30
H	0,36	0,60	0,27	0,45	0,28	0,30
	Etano-BN: 1,607 Å		Eteno-BN: 1,380 Å		Etino-BN: 1,237 Å	
	Mulliken (brutto)	Löwdin	Mulliken (brutto)	Löwdin	Mulliken (brutto)	Löwdin
B	-0,63	-1,54	-0,28	-1,06	-0,27	-0,78
N	-0,09	0,20	-0,17	0,15	-0,04	0,19
H (B)	0,16	0,70	0,11	0,51	0,11	0,34
H (N)	0,56	0,64	0,34	0,40	0,20	0,25
	Etano-BP: 1,885 Å		Eteno-BP: 1,769 Å		Etino-BP: 1,640 Å	
	Mulliken (brutto)	Löwdin	Mulliken (brutto)	Löwdin	Mulliken (brutto)	Löwdin
B	-0,53	-1,42	-0,25	-0,96	-0,07	-0,67
P	-0,06	0,05	-0,19	-0,04	-0,25	-0,01
H (B)	0,23	0,80	0,20	0,56	0,15	0,34
H (P)	0,36	0,57	0,24	0,44	0,17	0,34

TABELA 5.4 - Análise de População: método HF

	Etano-CC: 1,524 Å		Eteno-CC: 1,314 Å		Etino-CC: 1,180 Å	
	Mulliken (brutto)	Löwdin	Mulliken (brutto)	Löwdin	Mulliken (brutto)	Löwdin
C	-0,14	-0,55	-0,14	-0,43	-0,19	-0,30
H	0,14	0,55	0,14	0,43	0,19	0,30
	Etano-BN: 1,673 Å		Eteno-BN: 1,386 Å		Etino-BN: 1,219 Å	
	Mulliken (brutto)	Löwdin	Mulliken (brutto)	Löwdin	Mulliken (brutto)	Löwdin
B	-0,12	-1,37	0,16	-0,92	0,04	-0,69
N	-0,14	0,16	-0,41	0,08	-0,28	0,12
H (B)	-0,27	0,61	-0,13	0,45	0,01	0,32
H (N)	0,53	0,60	0,38	0,39	0,23	0,25
	Etano-BP: 1,998 Å		Eteno-BP: 1,803 Å		Etino-BP: 1,624 Å	
	Mulliken (brutto)	Löwdin	Mulliken (brutto)	Löwdin	Mulliken (brutto)	Löwdin
B	-0,22	-1,31	-0,04	-0,84	-0,03	-0,61
P	0,28	0,14	-0,04	-0,06	-0,16	-0,03
H (B)	-0,18	0,68	-0,03	0,51	0,04	0,32
H (P)	0,12	0,49	0,11	0,39	0,15	0,32

As populações referentes às moléculas apolares de carbono serão adotadas como referência de estudo para a comparação com as demais moléculas substituídas.

b3-lyp

A população de Mulliken (APM) obtida para os compostos orgânicos apresenta similar valor para os átomos de C e de H (efetivo), isto é, são da ordem de 0,2 em módulo correlacionando com a escala de eletronegatividade (EN), ou seja, o átomo de C concentra as cargas negativas. A APL também reflete similar correlação com a escala de EN, mas os módulos diferem para as moléculas (etano, eteno e etino). Esses módulos diminuem, respectivamente, obedecendo a seguinte série: 0,6; 0,4 e 0,3. Essa diminuição deve estar associada ao número de hidrogênios presentes na molécula (ligados ao Carbono) e, conseqüentemente à ordem de ligação entre os carbonos (que varia inversamente com a população). Isto é, um

número maior de átomos de hidrogênios “doam” uma carga maior para o carbono, o que é coerente com a diminuição das populações à medida que se diminui o número de hidrogênios. Essa tendência de diminuição do módulo das cargas ocorre para todas as moléculas e todos os métodos quando se considera a APL.

As moléculas BN e BP têm comportamentos qualitativamente semelhantes entre si. Nota-se que a APM não caracteriza de forma relevante esses sistemas, mostrando apenas que o átomo de N teria carga negativa com o H (efetivo) mais “ácido” ligado ao N. Para os sistemas BP nota-se que P torna-se mais negativo e o B menos para a APM. Em contrapartida, a APL indica claramente a formação da ligação coordenada e a consequente localização de uma carga (negativa) significativa no átomo de B para todas as moléculas e para os dois sistemas BN e BP. No caso dos sistemas BN, a carga localizada no átomo de B é ligeiramente mais negativa que aquela do sistema BP. Assim, como para as moléculas de carbono, observa-se novamente uma tendência decrescente no módulo da população do átomo de B (1,4; 1,0 e 0,8 no BN e 1,4; 0,9 e 0,6 no BP) para a série etano, eteno e etino, valendo raciocínio semelhante ao realizado para as moléculas de carbono.

pwlda

Para as moléculas orgânicas o comportamento é semelhante ao b3-lyp.

Com a APM, tanto para o sistema BN como para o BP, verifica-se que existe uma maior diferenciação entre as moléculas (etano-BX, eteno-BX e etino-BX) para o funcional *pwlda* quando comparada ao funcional b3-lyp. Neste caso (*pwlda*), o átomo de B sempre concentra um módulo maior de carga negativa. De certa forma, a formação, ainda que parcial, do par de Lewis é observada para esse funcional principalmente para o análogo etano e menos para o eteno e muito menos ainda para o etino. A APL se comporta para esse funcional de forma semelhante ao b3-lyp, ou seja, os módulos das cargas diminuem do etano para o eteno e deste para o etino; assim para BN: 1,5; 1,1 e 0,8 e para BP: 1,4; 1,0 e 0,7 (as cargas dos hidrogênios efetivos também diminuem nessa sequência, ou seja, há uma menor “doação” de elétrons, conforme já discutido anteriormente). Além disso, observa-se uma pequena carga positiva no N e praticamente nula no P. Isso poderia ser interpretado como uma “disputa” entre forças contrárias no que se refere à doação do par de elétrons para formar o par de Lewis e a diferença de eletronegatividade.

HF

Para sistemas orgânicos o comportamento é semelhante ao b3-lyp.

Para os sistemas BN e BP o comportamento é semelhante ao do funcional b3-lyp. A APM se assemelha ao b3-lyp, com uma tendência de o N parecer ser mais eletronegativo que o B. A APL também se comporta para o HF de forma

semelhante ao b3-lyp. Ou seja, há uma maior concentração de carga (B) no etano seguido pelo eteno e etino, como já discutido anteriormente.

Na figura 5.4, a seguir, tem-se a APL para o funcional b3-lyp (átomos de C, B, N e P), a fim de uma melhor visualização do comportamento (já discutido) dessa análise de população.

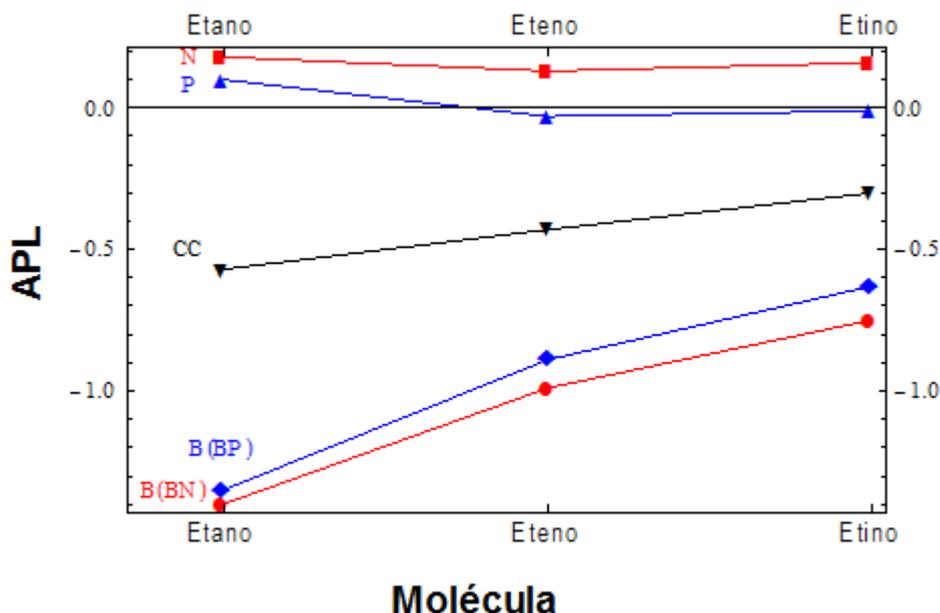


FIGURA 5.4 - APL utilizando DFT (b3-lyp) para etano, eteno e etino orgânicos e inorgânicos (BN e BP) - para os átomos de C, B, N e P

Na figura 5.4 é possível visualizar que o C tem sua população diminuída (fica menos negativo) conforme aumenta a ordem de ligação. Já para a molécula BN verifica-se uma população ligeiramente positiva para o N (que doa o par) e fortemente negativa para o B, que tem sua população diminuída (fica menos negativo) conforme aumenta a ordem de ligação. A molécula BP apresenta comportamento semelhante ao da molécula BN, com pequenas diferenças nos valores das cargas.

A APL relativa aos átomos de H para o funcional b3-lyp é apresentada na figura 5.5. As cargas relativas à APL foram divididas por 3 e 2 para o etano e eteno, respectivamente, a fim de se obter a carga individual dos hidrogênios.

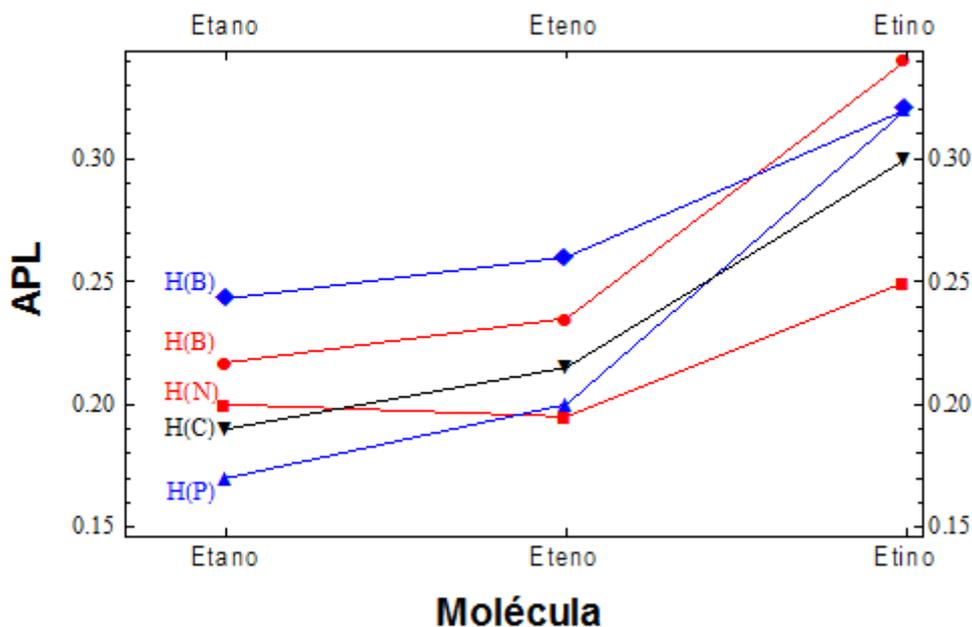


FIGURA 5.5 - APL utilizando DFT (b3-lyp) para etano, eteno e etino orgânicos e inorgânicos (BN e BP) - para os átomos de H

Existe uma diminuição total das cargas do etano pro eteno e deste pro etino, uma vez que o número de átomos de H diminui e, portanto, a carga total diminui. Verifica-se (na Fig. 5.5) uma maior acidez nos hidrogênios do etino, seguidos dos hidrogênios do eteno e etano, respectivamente. Um número menor de hidrogênios na molécula faz com que a perda de carga individual de cada átomo de H seja maior, ou seja, a fração relativa de átomos de H diminui em relação aos átomos “principais”.

Além disso, nota-se, também, que os hidrogênios ligados ao átomo de B são mais positivos que os respectivos ligados ao N ou P. Essa mesma característica é notada também nas moléculas individuais que formam o aduto. Isso talvez poderia advir da fraca ligação coordenada como explicado abaixo.

A fim de se investigar essa diferença fez-se a APL para as moléculas de BH_3 e NH_3 , obtendo-se os valores de cargas $-0,67$ e $-0,43$ para o B e N, respectivamente (e, portanto, as cargas individuais dos hidrogênios são maiores no boro). Assim, o B parece atrair para si os elétrons dos H com maior força que o N mesmo este sendo mais eletronegativo e também possuindo um par isolado de elétrons. Ou seja, a tendência observada para as duas moléculas separadas se conserva para o etano-BN (a carga do H é praticamente invariante tanto para as moléculas separadas quanto unidas). Cabe também salientar que a ligação N-H é mais energética que a B-H, como será visto posteriormente.

No geral, nota-se que APL, para todos os métodos, localiza uma população mais positiva no átomo de N quando comparado ao átomo de P. Como a EN favorecerá a concentração de população menos positiva no N, poder-se-ia

concluir que o fator mais importante que leva a essa distribuição se dá pela ligação mais forte entre os átomos de B e N do que aquele entre B e P, devido ao fato de pertencerem ao mesmo período. As populações localizadas nos hidrogênios modulam também essa pequena diferença entre as populações do N e do P.

Verifica-se também que APL reflete a tendência do dipolo, ou seja, a tendência de diminuição da carga conforme o aumento da ordem de ligação juntamente com a diminuição do comprimento da ligação.

5.1.3 - Orbital Molecular

A fim de verificar o caráter da ligação dativa realizou-se a análise dos orbitais moleculares.

a) Etano-BN

O orbital molecular (OM) de mais alta energia que descreve a ligação entre os átomos de B e N é o HOMO-2 (OM número 7). Da mesma forma, o OM de mais alta energia que descreve a ligação entre os átomos de C para a molécula orgânica é o OM número 7 também. Para ambos, esse orbital também contém parte das ligações com os átomos de H. O HOMO-2 para a molécula orgânica e inorgânica é apresentado na Fig.5.6. O OM da molécula orgânica (Fig.5.6.a) é simétrico, devido às contribuições idênticas de cada átomo de C. Entretanto, o OM da molécula inorgânica (Fig.5.6.b) não é simétrico, por existir uma grande contribuição do átomo de N para a formação da ligação BN.

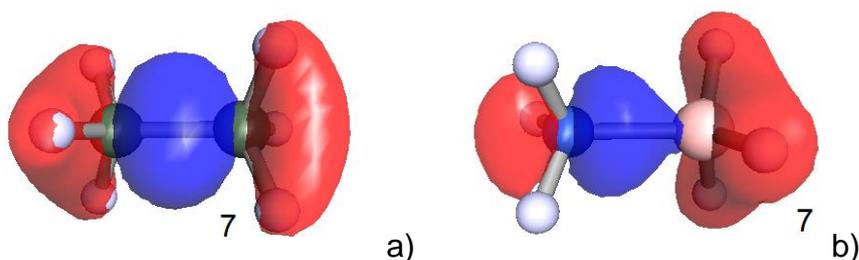


FIGURA 5.6 - HOMO-2 do a) etano orgânico e do b) etano-BN

Os coeficientes (maiores que 0,1) relativos às contribuições de cada orbital atômico para o HOMO-2, bem como o quadrado desses coeficientes (representando a densidade eletrônica) estão apresentados na tabela 5.5.

TABELA 5.5 - Coeficientes do HOMO-2 para o etano-BN com ligação BN na direção-z

E _{HOMO-2} = -0,5117 ua		
	coeficientes	(coeficientes) ²
B (s)	0,122635	0,015039
B (s)	0,177282	0,031429
B (p _z)	0,181298	0,032869
N (s)	-0,168134	0,028269
N (s)	-0,120072	0,014417
N (p _z)	-0,281349	0,079157
N (p _z)	-0,262216	0,068757
N (p _z)	-0,172645	0,029806
H (s)	0,122035	0,014893
H (s)	0,122034	0,014892
H (s)	0,122034	0,014892

Analisando os coeficientes na tabela 5.5 percebe-se uma maior contribuição do Nitrogênio para a ligação σ coordenada. A soma dos quadrados dos coeficientes para o B é, aproximadamente, 0,079, enquanto que para o N o valor é 0,220. Para os hidrogênios esse valor é de 0,045. Ou seja, pode-se inferir aproximadamente uma contribuição relativa de 64% do átomo de N (23% do átomo de B e 13% para os átomos de H) para a formação da ligação coordenada σ . Neste caso, era de se esperar uma porcentagem elevada da contribuição do átomo de N, pois o par "isolado" deste átomo basicamente é o responsável por essa ligação σ . Entretanto, os demais átomos da molécula também contribuem para esse orbital molecular com simetria sigma uma vez que existem sete dessas ligações na molécula. Esse resultado é aproximado, pois foram computados somente os coeficientes acima de 0,1.

b) Eteno-BN

O orbital molecular de mais alta energia (HOMO - OM número 8), que descreve a ligação "principal" das moléculas eteno orgânica e eteno-BN, é apresentado na Fig.5.7. O HOMO de ambas as moléculas descrevem a ligação π entre os átomos "principais". Nota-se que o OM da molécula orgânica (a) é simétrico, diferentemente da molécula inorgânica (b).

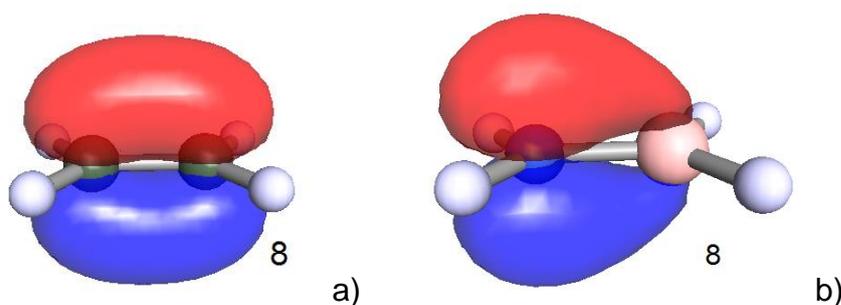


FIGURA 5.7 - HOMO do a) eteno orgânico e do b) eteno-BN

Os coeficientes (maiores que 0,1) relativos às contribuições de cada orbital atômico para o HOMO, bem como o quadrado desses coeficientes para a molécula inorgânica estão apresentados na tabela 5.6. O eixo z corresponde ao eixo da ligação σ B-N.

TABELA 5.6 - Coeficientes do HOMO para o eteno-BN com ligação π BN na direção-y

$E_{\text{HOMO}} = -0,4383 \text{ H}$		
	coeficientes	(coeficientes) ²
N (p_y)	0,383309	0,146926
N (p_y)	0,361610	0,130762
N (p_y)	0,283352	0,080288
B (p_y)	0,133911	0,017932

Analisando a figura e os coeficientes nota-se que se trata de uma ligação π (sobreposição lateral). Percebe-se que existe uma maior contribuição do Nitrogênio; a soma dos quadrados dos coeficientes é, aproximadamente, 0,358 para o Nitrogênio e 0,018 para o Boro. Desta forma, pode-se inferir que a ligação coordenada da dupla tem um maior caráter π . Ou seja, a partir desses valores podemos inferir aproximadamente uma contribuição relativa de 95% do átomo de N (e 5% do átomo de B) para a formação da ligação coordenada π . Neste caso, idealmente seria esperado uma contribuição 100% do átomo de N na formação dessa ligação π . O par “isolado” seria o único responsável por essa ligação π uma vez que essa é a única ligação com simetria π na molécula. Novamente aqui só foram computados os coeficientes com valores maiores que 0,1.

Para a respectiva molécula orgânica (eteno-CC) cada átomo de carbono contribui com 0,165 (soma dos quadrados dos coeficientes para cada C). Esse valor é intermediário entre as contribuições do B e do N na molécula inorgânica, o que é coerente visto que para a molécula orgânica a ligação não é polar e cada C contribui igualmente para a ligação, diferentemente da molécula BN cuja contribuição do N deve ser mesmo maior.

c) Etino-BN

O orbital molecular de mais alta energia (HOMO - OM número 7), que descreve a ligação “principal” das moléculas etino orgânica e etino-BN, é apresentado na Fig.5.8. Para ambos os casos, apresenta-se somente um dos orbitais degenerados. Novamente nota-se a simetria do orbital referente à molécula orgânica (a), o que a difere da molécula de etino-BN (b).

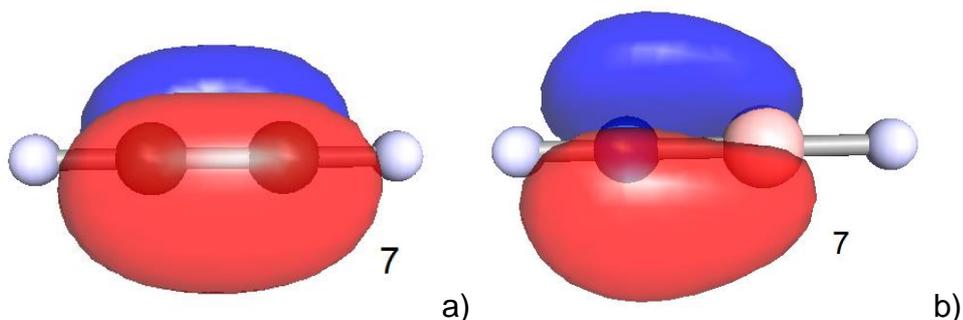


FIGURA 5.8 - HOMO do a) etino orgânico e do b) etino-BN

Para a molécula inorgânica, os coeficientes (maiores que 0,1) relativos às contribuições de cada orbital atômico para o HOMO, bem como o quadrado desses coeficientes estão apresentados na tabela 5.7. O eixo z corresponde ao eixo da ligação σ B-N.

TABELA 5.7 - Coeficientes do HOMO para o etino-BN com ligação π BN na direção-x e/ou y

$E_{\text{HOMO}} = -0,4257 \text{ H}$		
	coeficientes	(coeficientes) ²
N (p_x)	0,260295	0,067753
N (p_y)	-0,247657	0,061334
N (p_x)	0,241453	0,058300
N (p_y)	-0,229730	0,052776
N (p_x)	0,174877	0,030582
N (p_y)	-0,166386	0,027684
B (p_x)	0,149272	0,022282
B (p_y)	-0,142025	0,020171
B (p_x)	0,106382	0,011317
B (p_y)	-0,101217	0,010245

Analisando a figura e os coeficientes, nota-se que se trata também de uma ligação π (sobreposição lateral). Percebe-se que existe uma maior contribuição do Nitrogênio; a soma dos quadrados dos coeficientes é, aproximadamente, 0,298 para o Nitrogênio e 0,064 para o Boro. Porém, neste caso, têm-se dois orbitais

degenerados (HOMO); um correspondente a ligação π no eixo x e outra no eixo y. Assim, tem-se que a ligação coordenada se “divide” entre as duas ligações π , o que condiz com os valores das contribuições; a contribuição do Nitrogênio é maior que a do Boro, mas o valor é menor que o do eteno, onde a coordenada tinha maior contribuição apenas em uma ligação π . Desta forma, pode-se inferir que a ligação coordenada da tripla tem um maior caráter π . Ou seja, a partir desses valores podemos inferir aproximadamente uma contribuição relativa de 82% do átomo de N (e 18% do átomo de B) para a formação da ligação coordenada π . Neste caso, era de se esperar uma contribuição alta do átomo de N na formação dessas ligações π . Por exemplo, o par “isolado” e um par covalente seriam os responsáveis pelas duas ligações π . Baseado em suposições qualitativas, talvez pudéssemos inferir uma contribuição de 75% do átomo de N (3 elétrons) frente a 25% do átomo de B (1 elétron).

5.2 - Parte 2: Substituição por grupos funcionais

Nesta seção são apresentados os resultados dos cálculos para o etano-BN substituído por grupos funcionais. Alguns isômeros das moléculas anteriores correspondem ao eteno-BN substituídos. As correspondentes moléculas orgânicas substituídas também fazem parte da análise e servirão como referências de estudo.

Os resultados apresentados se referem aos cálculos de DFT (b3-lyp) e CC2. Não se notou grandes diferenças entre eles, o que indica que os resultados podem ser confiáveis. Para todos os cálculos utilizou-se a base TZVPP.

No presente estudo, as moléculas que constituem isômeros são apresentadas conjuntamente para melhor comparação. As figuras são todas referentes às moléculas denominadas BN ($X=B$ e $Y=N$), sendo o átomo X referente àquele ligado à função orgânica.

Nas tabelas encontram-se os valores de comprimento de ligação (X-Y), energia da molécula, soma da energia dos átomos isolados e energia de interação - ΔE (que é a diferença entre a soma das energias dos átomos isolados e a energia total da molécula; desta forma, ΔE refere-se à energia total de ligação). Para as moléculas similares e isoeletrônicas aqui estudadas, pode-se afirmar que quanto maior a energia de interação, mais estável será a molécula. Em relação à energia dos átomos isolados, o erro de superposição de base foi desconsiderado uma vez que essa análise é somente para termos uma referência semi-quantitativa; a ordem desse erro, para a base aqui utilizada, é bem menor do que a aproximação adotada.

Para o cálculo da Energia dos átomos isolados tem-se que os valores obtidos e utilizados estão apresentados na tabela 5.8.

TABELA 5.8 - Energia (ua) dos átomos isolados para b3-lyp (DFT) e CC2

Elemento	E (ua) – DFT (b3-lyp)	E (ua) – CC2
H	-0,4988	-0,5000*
C	-37,8382	-37,7750
B	-24,6463	-24,5911
N	-54,6009	-54,5151
O	-75,0669	-74,9757
F	-99,7363	-99,6290

*valor da solução exata

Analisando a energia de interação (ΔE), verificou-se que, com exceção da molécula de etenodiol, todas as moléculas orgânicas, incluindo as de referência, apresentaram ΔE maior que suas respectivas moléculas inorgânicas (BN e NB), para os dois métodos utilizados. Isso implica que as moléculas orgânicas são mais estáveis que suas respectivas inorgânicas; essa estabilidade está relacionada principalmente a maior energia da ligação covalente C-C em relação à ligação coordenada B-N, como será discutido a seguir. Também se observou que todas as moléculas BN (grupo funcional ligado ao B) têm energia mais baixa (ou energia de interação mais alta) que suas correspondentes NB para ambos os métodos; no entanto o comprimento das ligações BN são maiores que as ligações NB. Isso será discutido posteriormente.

5.2.1 - Referência: Etano, Eteno e Etino

Os principais resultados para as moléculas de referência orgânicas e inorgânicas, para os dois métodos utilizados, são condensados na tabela 5.9. A figura 5.1 (na seção 5.1) ilustra as moléculas de referência (etano-BN, eteno-BN e etino-BN).

TABELA 5.9 - Comprimento de ligação, Energias molecular (E_{mol}) e atômica (E_{atom}) e ΔE para as moléculas de referência para os métodos DFT/B3-LYP e CC2

XY	X-Y (Å)	E_{mol} (ua)	E_{atom} (ua)	ΔE (ua)	ΔE (eV)	método
CC _{etano}	1,527	-79,8011	-78,6689	1,1322	30,808	DFT
BN _{etano}	1,658	-83,1954	-82,2397	0,9557	26,005	DFT
CC _{etano}	1,522	-79,6709	-78,5501	1,1209	30,500	CC2
BN _{etano}	1,647	-83,0619	-82,1062	0,9557	26,007	CC2
CC _{eteno}	1,325	-78,5672	-77,6714	0,8958	24,376	DFT
BN _{eteno}	1,388	-82,0257	-81,2422	0,7834	21,318	DFT
CC _{eteno}	1,333	-78,4406	-77,5501	0,8905	24,232	CC2
BN _{eteno}	1,391	-81,8962	-81,1062	0,7900	21,498	CC2
CC _{etino}	1,197	-77,3144	-76,6739	0,6406	17,431	DFT
BN _{etino}	1,233	-80,7926	-80,2447	0,5479	14,910	DFT
CC _{etino}	1,213	-77,2017	-76,5501	0,6516	17,732	CC2
BN _{etino}	1,245	-80,6745	-80,1062	0,5683	15,464	CC2

Nota-se que o comprimento da ligação X-Y é maior para o etano, intermediário para o eteno, sendo para o etino o menor (tanto para o par CC quanto para BN). Essa sequência segue a ordem de ligação; simples, dupla e tripla, respectivamente. Também é possível observar que, para cada classe de molécula, a distância carbono-carbono é menor que a boro-nitrogênio; a média dos raios de B e N é maior que o raio do C (raio covalente em pm: B:88, N:70 e C:77), o que poderia explicar parcialmente a diferença nos raios. Porém, o par BN é formado por uma ligação coordenada e isso tem influência na distância entre os átomos; o par de Lewis teria uma “natureza” diferente de uma ligação covalente comum (uma ligação covalente simples normalmente tem o comprimento próximo da soma dos raios covalentes dos átomos envolvidos). A ligação coordenada mostrou-se com um comprimento maior do essa soma. Além disso, tem-se que a ligação coordenada é mais fraca que uma ligação covalente comum.

Com relação à estabilidade, tem-se que os compostos orgânicos são quimicamente mais estáveis que os inorgânicos para as três moléculas e para os dois métodos utilizados. Isto é verificado analisando as energias de interação (ΔE); esta se mostrou superior para os compostos orgânicos. A diferença encontrada entre as energias de interação das moléculas orgânicas e suas respectivas inorgânicas está apresentada na tabela 5.10.

TABELA 5.10 - Diferenças nas energias de interação entre moléculas orgânicas e inorgânicas ($\Delta E_{CC} - \Delta E_{BN}$) para etano, eteno e etino utilizando DFT/B3-LYP e CC2

	$(\Delta E_{CC} - \Delta E_{BN})$ (eV)	
	DFT/B3-LYP	CC2
Etano	4,803	4,494
Eteno	3,058	2,733
Etino	2,521	2,267

Energia da ligação B-N

Para as moléculas com ligações B-N simples foi possível estimar a energia de ligação entre os átomos B e N. Esse cálculo foi realizado através da diferença entre a energia da molécula e a energia dos fragmentos isolados (esse cálculo foi realizado com o método CC2). Na tabela 5.11 estão apresentadas essas energias de interação para a molécula de etano-BN.

TABELA 5.11 - Energia de interação do etano-BN, dos fragmentos e da estimativa da energia de ligação B-N utilizando o método CC2

Energias (eV)		
Etano-BN	BH ₃ + NH ₃	Ligação B-N
26,007	24,543	1,464

Nota-se que a energia da ligação B-N é relativamente fraca quando comparada com uma ligação covalente comum. A energia da ligação C-C para o

etano foi estimada (partiu-se da molécula de metano, estimou-se a energia da ligação C-H e descontou-se da molécula de etano); assim, a ligação C-C do etano corresponde a, aproximadamente, 3,688 eV de energia, valor consideravelmente maior que os 1,464 eV da ligação B-N.

Considerando que o comprimento da ligação C-C e a OL C-C variam pouco com a adição de grupos funcionais (o que será discutido posteriormente), pode-se tomar como base o valor de 3,688 eV de energia para todas ligações C-C (a ordem de grandeza é praticamente a mesma).

5.2.2 - Etanol

Os resultados condensados para a molécula de etanol (orgânica) e para os dois isômeros inorgânicos (BN e NB), considerando os dois métodos de cálculo (DFT/B3-LYP e CC2), estão apresentados na tabela 5.12. A molécula de etanol-BN está representada na figura 5.9.

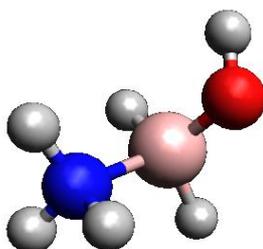


FIGURA 5.9 - Molécula de Etanol-BN

TABELA 5.12 - Comprimento de ligação, Energias e ΔE para Etanol para os métodos DFT/B3-LYP e CC2

XY	X-Y (Å)	E molécula	E átomos	ΔE_{total}	$\Delta E_{total}(eV)$	$\Delta E_{ligação}(eV)$	método
CC	1,521	-155,0176	-153,7358	1,2818	34,879		DFT/B3-LYP
BN	1,712	-158,4693	-157,3067	1,1626	31,636 ¹		DFT/B3-LYP
NB	1,616	-158,3633	-157,3067	1,0566	28,752		DFT/B3-LYP
CC	1,513	-154,8109	-153,5258	1,2851	34,970	3,688*	CC2
BN	1,685	-158,2618	-157,0819	1,1798	32,105 ¹	0,585	CC2
NB	1,606	-158,1492	-157,0819	1,0673	29,043	1,666	CC2

¹mais estável inorgânico; *etano

O comprimento das ligações indica uma ligação simples, i.e., o comprimento da ligação CC do etanol orgânico e das ligações BN do etanol-BN e etanol-NB são semelhantes às ligações das moléculas de referência (etano e etano-BN). Note que, a ligação CC é também mais curta que as ligações BN como no caso das moléculas de referência.

Nota-se também que o par BN apresenta maior comprimento de ligação que o par NB; ambas as ligações são coordenadas. A análise da energia de ligação (diferença da energia dos fragmentos e da molécula, como calculado para o etano inorgânico) indica que a ligação B-N, com maior comprimento, possui uma energia de ligação (ou de estabilização) mais baixa (0,585 eV) que a da ligação N-B (1,666 eV). Ou seja, essa energia e o comprimento da ligação estão inversamente correlacionados. E ainda, nota-se que a ligação C-C (etano-referência: 3,688 eV) tem uma energia de ligação bem maior que as ligações BN e NB coordenadas.

Apesar de a ligação NB ser mais forte que a BN, a molécula mais estável não é a de etanol-NB.

Poderia-se pensar que quando o grupo retirador de elétrons (para moléculas orgânicas, neste caso aqui o grupo OH) está ligado ao átomo de B (molécula BN) esse teria sua densidade eletrônica diminuída e se tornaria mais propenso a atrair o par de elétrons do átomo de N. Mas isso não condiz com a ligação B-N na molécula etanol-BN ser mais fraca. Além disso, a APL do átomo de B dá uma densidade eletrônica ainda negativa e assim o efeito do grupo OH não necessariamente tornaria o grupo, contendo o átomo de B, um ácido de Lewis mais forte. Ou seja, isso não implicaria que a ligação BN seria mais forte para o isômero etanol-BN do que para o etanol-NB. Mesmo assim, o isômero etanol-BN é o mais estável. Essa maior estabilidade está associada principalmente à ligação do átomo de B com o átomo O do grupo OH, que possui uma energia de ligação maior que para a respectiva ligação N-OH. Além disso, na molécula de etanol-BN há um número maior de ligações N-H, quando comparado com a molécula de etanol-NB que possui maior número de ligações B-H. As ligações N-H possuem maior energia de ligação que as ligações B-H; cerca de 0,2 eV de diferença, diferença essa que também contribui para a maior estabilidade da molécula BN. Para todas as moléculas estudadas, o isômero-BN será mais estável que o isômero-NB e, portanto, a energia responsável por essa estabilidade provém das ligações “secundárias” e não da “principal” B-N.

A APL para os dois etanóis inorgânicos reforça a ideia de que a ligação BN é mais fraca que a NB. Sendo que para o etanol-BN tem-se as cargas B: -1,43 e N: 0,15 enquanto que para o etanol-NB essas são B: -1,46 e N: 0,29. Esses valores realçam a doação do par do N para o B, sendo esta mais efetiva para a ligação N-B do isômero-NB, cuja ligação é realmente mais forte. Avaliando-se as moléculas como um todo, vê-se que o oxigênio do grupo OH possui as seguintes cargas para BN e NB respectivamente: 0,19 e -0,02. Ou seja, para a molécula BN não há a retirada efetiva de elétrons do átomo de B pelo O (já que o B seria um ácido de Lewis), enquanto que para a molécula NB o oxigênio possui pequena carga negativa.

Analisando a estabilidade do etanol frente aos seus respectivos inorgânicos, tem-se que o composto orgânico é 3,243/2,865 eV (B3-LYP/CC2) mais estável que o correspondente mais estável isômero inorgânico (etanol-BN). Por sua

vez, a molécula de etanol-BN possui energia de interação maior que o respectivo NB, sendo essa diferença da ordem de 2,884/3,062 eV (B3-LYP/CC2).

5.2.3 - Etenol e Etanal

Os resultados condensados para as moléculas de etenol e etanal (orgânicas) e para os quatro isômeros inorgânicos (BN e NB), considerando os dois métodos de cálculo (DFT/B3-LYP e CC2), estão apresentados nas tabelas 5.13 e 5.14. As moléculas de etenol-BN e etanal-BN estão representada na figura 5.10.

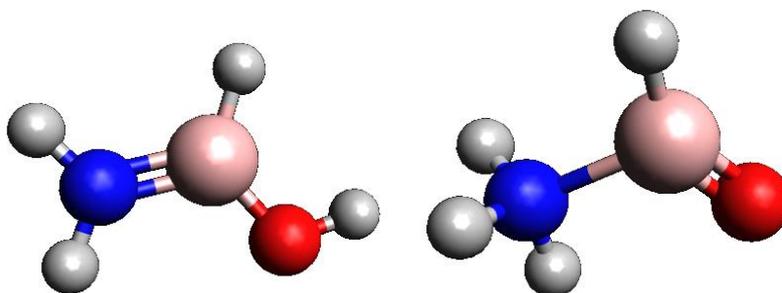


FIGURA 5.10 - Moléculas de Etenol-BN e Etanal-BN, nesta sequência

TABELA 5.13 - Comprimento de ligação, Energias e ΔE para Etenol para os métodos DFT/B3-LYP e CC2

XY	X-Y (Å)	E molécula	E átomos	ΔE_{total}	ΔE_{total} (eV)	$\Delta E_{ligação}$ (eV)	Método
CC	1,326	-153,7941	-152,7383	1,0558	28,730	-	DFT/B3-LYP
BN	1,400	-157,3179	-156,3091	1,0088	27,450 ¹	-	DFT/B3-LYP
NB	1,377	-157,1790	-156,3091	0,8699	23,671	-	DFT/B3-LYP
CC	1,332	-153,5903	-152,5258	1,0645	28,967	-	CC2
BN	1,401	-157,1143	-156,0819	1,0323	28,092 ¹	-	CC2
NB	1,384	-156,9739	-156,0819	0,8920	24,273	-	CC2

¹mais estável inorgânico

TABELA 5.14 - Comprimento de ligação, Energias e ΔE para Etanal para os métodos DFT/B3-LYP e CC2

XY	X-Y (Å)	E molécula	E átomos	ΔE_{total}	ΔE_{total} (eV)	$\Delta E_{ligação}$ (eV)	Método
CC	1,501	-153,8116	-152,7383	1,0733	29,207 ²		DFT/B3-LYP
BN	1,765	-157,2671	-156,3091	0,9580	26,069		DFT/B3-LYP
NB	1,503	-157,1239	-156,3091	0,8148	22,172 ³		DFT/B3-LYP
CC	1,497	-153,6110	-152,5258	1,0852	29,530 ²	3,688*	CC2
BN	1,749	-157,0674	-156,0819	0,9854	26,815	0,249	CC2
NB	1,500	-156,9125	-156,0819	0,8305	22,600 ³	1,569	CC2

²mais estável orgânico; ³menos estável inorgânico; *etano

Para o par de isômeros funcionais há diferenças no comprimento das ligações. O comprimento da ligação dos álcoois indica uma ligação dupla e para os aldeídos uma ligação simples. Novamente, a ligação CC é menor que as correspondentes ligações BN, como discutido para as moléculas descritas anteriormente. A geometria planar obtida para todos etenóis indica também a existência de ligação dupla.

Analisando as energias de interação, verifica-se que as moléculas orgânicas são mais estáveis que suas respectivas inorgânicas tanto para o etenol quanto para o etanal. E ainda, as inorgânicas BN são mais estáveis que suas respectivas NB, também para as duas moléculas. Esse resultado está apresentado na tabela 5.15.

TABELA 5.15 - Diferenças entre as energias de interação para CC e BN e entre BN e NB para as moléculas de Etenol e Etanal

	DFT/B3-LYP		CC2	
	$\Delta E^{CC} - \Delta E^{BN}$ (eV)	$\Delta E^{BN} - \Delta E^{NB}$ (eV)	$\Delta E^{CC} - \Delta E^{BN}$ (eV)	$\Delta E^{BN} - \Delta E^{NB}$ (eV)
Etenol	1,279	3,779	0,875	3,819
Etanal	3,138	3,897	2,715	4,215

Embora as moléculas de etanal-BN sejam mais estáveis que as de etanal-NB, verifica-se que as ligações N-B são mais curtas e também mais estáveis que as B-N. As energias de ligação B-N calculadas via método CC2 são: 0,249 eV para o etanal-BN e 1,569 eV para o etanal-NB. A ligação B-N tem em torno de 1,75 Å, essa ligação é um pouco menor que a ligação de hidrogênio (ponte de hidrogênio) e, portanto, essa molécula deve sofrer facilmente uma dissociação heterolítica. Em termos de energia, a ligação B-N também se aproxima de uma ligação de hidrogênio, cuja energia oscila em torno de 0,23 eV (para ligação entre O e H).

A maior estabilidade da molécula de etanal-BN advém principalmente da ligação B=O, que é muito mais estável que a N=O (cerca de 3,8 eV de diferença) e não da ligação “principal” B-N, conforme discutido para o etanol.

Verifica-se também que as ligações BN e NB são energeticamente menos estáveis que a ligação CC, que tem uma energia aproximada de 3,688 eV.

Comparando-se os isômeros, nota-se que a molécula orgânica do aldeído é mais estável que a do enol (cerca de 0,477/0,563 eV (B3-LYP/CC2), corroborado também por medidas experimentais), i.e., esse par de moléculas orgânicas constitui um equilíbrio químico - tautomerismo - deslocado para a formação do aldeído. A situação contrária é observada para os isômeros inorgânicos, ou seja, o enol é a conformação mais estável para as respectivas moléculas inorgânicas, tanto para o isômero-BN quanto para o isômero-NB. O enol-BN é cerca de 1,381/1,276 eV (B3-LYP/CC2) mais estável que o aldeído; para NB os números são 1,499/1,673 eV (B3-LYP/CC2). Assim, nota-se um favorecimento à formação da carbonila (C=O) e de uma ligação simples entre carbonos para a

molécula orgânica. Para a molécula com o par BN verifica-se preferencialmente a formação de uma ligação simples entre o átomo B (ou N) com o átomo de oxigênio. Nas moléculas inorgânicas há a formação preferencial de uma ligação dupla entre os átomos de B e N. Uma segunda ligação entre B e N estabiliza os isômeros, pois uma ligação coordenada σ seria trocada por um par de ligações: uma ligação covalente σ e uma ligação coordenada π . A ligação coordenada σ tem um grande comprimento o que tornaria o aldeído “inorgânico” instável. Efetivamente, verifica-se que na ligação dupla, a ligação coordenada possui um grande caráter π , enquanto a ligação covalente possui maior caráter σ , como ocorre para as moléculas de referência.

5.2.4 - Ácido Etanóico e Etenodiol

Os resultados condensados para as moléculas de ácido etanóico e etenodiol (orgânicas) e para os quatro isômeros inorgânicos (BN e NB), considerando os dois métodos de cálculo (DFT/B3-LYP e CC2), estão apresentados nas tabelas 5.16 e 5.17. As moléculas de ácido etanóico-BN e etenodiol-BN estão representada na figura 5.11.

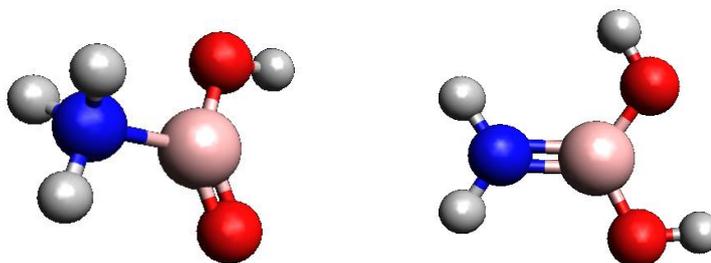


FIGURA 5.11 - Moléculas de Ácido Etanóico-BN e Etenodiol-BN, nesta sequência

TABELA 5.16 - Comprimento de ligação, Energias e ΔE para Ácido Etanóico para os métodos DFT/B3-LYP e CC2

XY	X-Y (Å)	E molécula	E átomos	ΔE_{total}	ΔE_{total} (eV)	$\Delta E_{ligação}$ (eV)	método
CC	1,503	-229,0732	-227,8052	1,2680	34,505 ²		DFT/B3-LYP
BN	1,687	-232,5598	-231,3760	1,1837	32,211		DFT/B3-LYP
NB	1,566	-232,3307	-231,3760	0,9547	25,978 ³		DFT/B3-LYP
CC	1,496	-228,7991	-227,5015	1,2975	35,307 ²	3,688*	CC2
BN	1,670	-232,2859	-231,0577	1,2283	33,423	0,681	CC2
NB	1,589	-232,0486	-231,0577	0,9909	26,964 ³	0,833	CC2

²mais estável orgânico; ³menos estável inorgânico; *etano

TABELA 5.17 - Comprimento de ligação, Energias e ΔE para Etenodiol para os métodos DFT/B3-LYP e CC2

XY	X-Y (Å)	E molécula	E átomos	ΔE_{total}	ΔE_{total} (eV)	$\Delta E_{ligação}$ (eV)	método
CC	1,326	-229,0251	-227,8052	1,2199	33,196	-	DFT/B3-LYP
BN	1,415	-232,6059	-231,3760	1,2299	33,467 ¹	-	DFT/B3-LYP
NB	1,383	-232,3584	-231,3760	0,9823	26,731	-	DFT/B3-LYP
CC	1,331	-228,7459	-227,5015	1,2444	33,861	-	CC2
BN	1,413	-232,3286	-231,0577	1,2709	34,584 ¹	-	CC2
NB	1,386	-232,0676	-231,0577	1,0100	27,483	-	CC2

¹mais estável inorgânico

Nota-se que o diol possui comprimentos de ligação da ordem de ligações duplas (novamente menor comprimento para molécula CC) e o ácido carboxílico aparece com comprimentos de ligações simples. Para os dois casos o comprimento de ligação das moléculas orgânicas são menores que as respectivas inorgânicas, analogamente ao discutido anteriormente. Verifica-se também a planaridade dos dióis, devido à presença da ligação dupla.

Analisando as energias de interação, verifica-se que as moléculas orgânicas são mais estáveis que suas respectivas inorgânicas para o ácido etanóico. No entanto, para o diol isso não é observado; tem-se que o etenodiol-BN é mais estável que o orgânico em torno de 0,7 eV (CC2). Comparando as moléculas inorgânicas, verifica-se que as moléculas-BN são muito mais estáveis que suas respectivas NB, tanto para o ácido etanoico quanto para o etenodiol. Essas diferenças estão apresentadas na tabela 5.18. Essa maior estabilidade relativa entre os isômeros BN e NB advém das ligações “secundárias”, i.e., das ligações mais energéticas: B-OH, B=O e N-H.

TABELA 5.18 - Diferenças das energias de interação entre CC e BN e entre BN e NB para as moléculas de Ácido Etanóico e Etenodiol

	DFT (b3-lyp)		CC2	
	$\Delta E^{CC} - \Delta E^{BN}$ (eV)	$\Delta E^{BN} - \Delta E^{NB}$ (eV)	$\Delta E^{CC} - \Delta E^{BN}$ (eV)	$\Delta E^{BN} - \Delta E^{NB}$ (eV)
Ác.Etanóico	2,294	6,232	1,884	6,460
Etenodiol	-0,271	6,736	-0,723	7,101

Embora a molécula de ácido etanoico-BN seja mais estável que a do ácido etanoico-NB, a energia de ligação B-N para o isômero-BN é menor que aquela para o isômero-NB, ou seja, 0,681 eV e 0,833 eV (CC2), respectivamente. Ou seja, apesar de muito próximas essas energias, ainda sim verifica-se que a ligação NB é mais forte que a BN. E ainda, que a estabilidade da molécula BN provém da ligação B=O, como já discutido. Aqui também tem-se que a ligação CC é mais estável que

ambas as ligações BN e NB, sendo a energia de ligação CC aproximadamente 3,688 eV (etano).

Comparando-se os isômeros, verifica-se que a molécula orgânica do ácido carboxílico é mais estável que a do etenodiol em cerca de 1,310/1,446 eV (B3-LYP/CC2). Entretanto, para os isômeros inorgânicos tem-se que os dióis são mais estáveis. O etenodiol-BN é cerca de 1,256/1,161 eV (B3-LYP/CC2) mais estável que o ácido etanoico-BN. Para os isômeros-NB os números são 0,752/0,519 eV. Similar explicação dada ao par etanal/etenol poderia ser utilizada no par ácido etanoico/etenodiol devido à presença da dupla ligação BN que poderia estabilizar os isômeros inorgânicos.

5.2.5 - Etilamina

Os resultados condensados para a molécula de etilamina (orgânica) e para os dois isômeros inorgânicos (BN e NB), considerando os dois métodos de cálculo (DFT/B3-LYP e CC2), estão apresentados na tabela 5.19. A molécula de etilamina-BN está representada na figura 5.12.

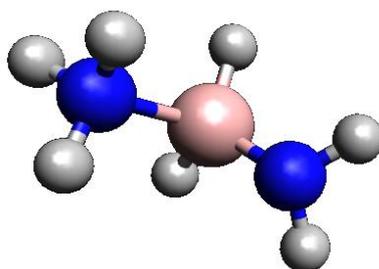


FIGURA 5.12 - Molécula de Etilamina-BN

TABELA 5.19 - Comprimento de ligação, Energias e ΔE para Etilamina para os métodos DFT/B3-LYP e CC2

XY	X-Y (Å)	E molécula	E átomos	ΔE_{total}	$\Delta E_{total}(eV)$	$\Delta E_{ligação}(eV)$	método
CC	1,522	-135,1416	-133,7685	1,3730	37,362		DFT/B3-LYP
BN	1,724	-138,5788	-137,3394	1,2395	33,728 ¹		DFT/B3-LYP
NB	1,636	-138,5038	-137,3394	1,1645	31,687		DFT/B3-LYP
CC	1,515	-134,9474	-133,5651	1,3822134	37,612	3,688*	CC2
BN	1,688	-138,3820	-137,1213	1,2607587	34,307 ¹	0,259	CC2
NB	1,624	-138,3032	-137,1213	1,1819457	32,162	1,782	CC2

¹mais estável inorgânico; *etano

Verifica-se que os comprimentos de ligação são comparáveis às ligações simples como discutidos acima. Novamente, tem-se que o composto orgânico é mais estável: a etilamina é 3,634/3,305 eV (B3-LYP/CC2) mais estável que o composto BN. E ainda, o composto BN é cerca de 2,041/2,145 eV (B3-

LYP/CC2) mais estável que o correspondente NB. Apesar do isômero-BN ser mais estável, existe evidência experimental somente para o análogo NB, que é denominada “hidrazina borano” [24]. Isso provavelmente se deve a pouca estabilidade da ligação BN no isômero-BN como discutido a seguir: embora a molécula de etilamina-BN seja mais estável que a etilamina-NB, a ligação BN do isômero-BN possui menor energia que a respectiva ligação do isômero-NB, i.e., 0,259 eV e 1,782 eV (CC2), respectivamente. E ainda, ambas são menos energéticas que a ligação CC (3.688 eV para o etano). O comprimento da ligação B-N da etilamina-BN (1.69 Å) é quase da ordem do comprimento da ligação de hidrogênio.

Através da molécula de etilamina-BN é possível notar a diferença entre uma ligação covalente simples e uma coordenada. A ligação coordenada σ dessa molécula possui um comprimento de 1,724/1,688 Å (B3-LYP/CC2), referente à ligação do átomo B com o grupo NH_3 . A ligação do átomo B com o átomo N do grupo NH_2 é uma ligação covalente simples σ , com comprimento de 1,488/1,496 Å (B3-LYP/CC2). A diferença nos comprimentos dessas duas ligações mostra que a ligação coordenada tem uma natureza diferente de uma ligação covalente simples.

5.2.6 - Etilbenzeno

Os resultados condensados para a molécula de etilbenzeno (orgânica) e para os dois isômeros inorgânicos (BN e NB), considerando os dois métodos de cálculo (DFT/B3-LYP e CC2), estão apresentados na tabela 5.20. A molécula de etilbenzeno-BN está representada na figura 5.13.

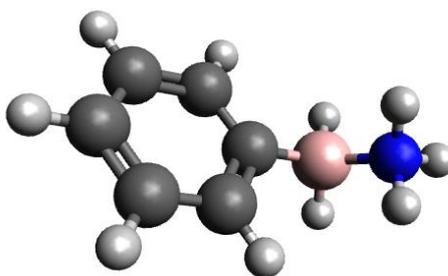


FIGURA 5.13 - Molécula de Etilbenzeno-BN

TABELA 5.20 - Comprimento de ligação, Energias e ΔE para Etilbenzeno para os métodos DFT/B3-LYP e CC2

XY	X-Y (Å)	E molécula	E átomos	ΔE_{total}	$\Delta E_{total}(eV)$	$\Delta E_{ligação}(eV)$	método
CC	1,535	-310,7889	-307,6929	3,0959	84,245		DFT/B3-LYP
BN	1,673	-314,1963	-311,2638	2,9325	79,798		DFT/B3-LYP
NB	1,675	-314,1741	-311,2638	2,9103	79,194		DFT/B3-LYP
CC	1,527	-310,3470	-307,2003	3,1467	85,626	3,688*	CC2
BN	1,653	-313,7512	-310,7564	2,9948	81,493	1,210	CC2
NB	1,655	-313,7264	-310,7564	2,9700	80,817	1,370	CC2

* etano

Verifica-se que os comprimentos de ligação são da ordem de ligação simples, sendo as moléculas orgânicas com valores menores, o que condiz com a maior energia de estabilização das moléculas orgânicas. Assim, obteve-se que a molécula orgânica é 4,447/4,133 eV (B3-LYP/CC2) mais estável que o isômero-BN e esta é apenas 0,604/0,676 eV (B3-LYP/CC2) mais estável que o isômero-NB. Como o grupo fenil interfere quimicamente pouco na natureza das moléculas BN e NB, em comparação com os outros grupos funcionais discutidos anteriormente, essas são semelhantes em termos de comprimento de ligação, de energia de estabilização e em termos de energia das ligações B-N. A energia de ligação BN do isômero-BN é 1,210 eV e para o outro isômero essa energia é 1,370 eV (CC2). E ainda, para a ligação CC tem-se 3,688 eV de energia.

5.2.7 - Propano

Os resultados condensados para a molécula de propano (orgânica) e para os dois isômeros inorgânicos (BN e NB), considerando os dois métodos de cálculo (DFT/B3-LYP e CC2), estão apresentados na tabela 5.21. A molécula de propano-BN está representada na figura 5.14.

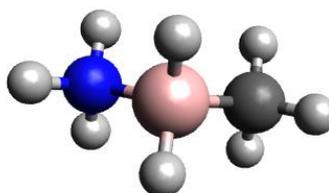


FIGURA 5.14 - Molécula de Propano-BN

TABELA 5.21 - Comprimento de ligação, Energias e ΔE para propano para os métodos DFT/B3-LYP e CC2

XY	X-Y (Å)	E molécula	E átomos	ΔE_{total}	$\Delta E_{total}(eV)$	$\Delta E_{ligação}(eV)$	método
CC	1,528	-119,1014	-117,5046	1,5968	43,451		DFT/B3-LYP
BN	1,672	-122,5061	-121,0754	1,4306	38,929		DFT/B3-LYP
NB	1,644	-122,4883	-121,0754	1,4129	38,448		DFT/B3-LYP
CC	1,521	-118,9140	-117,3251	1,5889	43,236	3,688*	CC2
BN	1,654	-122,3152	-120,8812	1,4340	39,020	1,231	CC2
NB	1,631	-122,2962	-120,8812	1,4149	38,503	1,713	CC2

* etano

Semelhantes discussões ao caso do grupo fenil podem ser realizadas aqui com a diferença de: As moléculas orgânicas são 4,522/4,216 eV (B3-LYP/CC2) mais estáveis que o isômero-BN. Por sua vez, esse isômero é mais estável em 0,482/0,517 eV (B3-LYP/CC2) que o respectivo isômero-NB. A energia de ligação B-N é de 1,231 eV para o isômero-BN e de 1,713 eV (CC2) para o isômero-NB. Esses valores de energia de ligação estão relacionados ao comprimento de ligação B-N e estão mais distantes entre si do que aqueles referentes ao etilbenzeno. Ou seja, o grupo metil parece interferir mais fortemente na ligação B-N do que o grupo fenil. Abaixo, agruparemos todas as moléculas e tentaremos discutir as diferenças e semelhanças dos diversos isômeros em função dos grupos ligados a esses. Para termos de comparação, a ligação CC do etano tem uma energia em torno de 3,688 eV.

5.2.8 – Fluoretano

Os resultados condensados para a molécula de fluoretano (orgânica) e para os dois isômeros inorgânicos (BN e NB), considerando os dois métodos de cálculo (DFT/B3-LYP e CC2), estão apresentados na tabela 5.22. A molécula de fluoretano-BN está representada na figura 5.15.

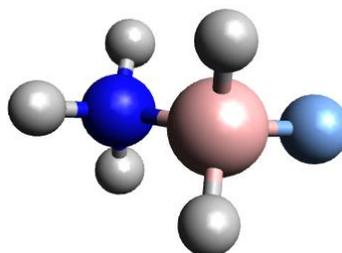


FIGURA 5.15 - Molécula de Fluoretano-BN

TABELA 5.22 - Comprimento de ligação, Energias e ΔE para fluoretano para os métodos DFT/B3-LYP e CC2

XY	X-Y (Å)	E molécula	E átomos	ΔE_{total}	$\Delta E_{total}(eV)$	$\Delta E_{ligação}(eV)$	método
CC	1,510	-179,0492	-177,9064	1,1427	31,096		DFT/B3-LYP
BN	1,677	-182,5130	-181,4773	1,0357	28,184		DFT/B3-LYP
NB	1,593	-182,3654	-181,4773	0,8881	24,168		DFT/B3-LYP
CC	1,504	-178,8250	-177,6791	1,1459	31,182	3,688*	CC2
BN	1,662	-182,2894	-181,2352	1,0542	28,686	1,008	CC2
NB	1,590	-182,1322	-181,2352	0,8969	24,407	1,424	CC2

* etano

Semelhantes discussões aos casos anteriores no que se refere aos comprimentos relativos da ligação C-C e das ligações B-N diferindo no seguinte: as moléculas orgânicas são 2,912/2,496 eV (B3-LYP/CC2) mais estáveis que o isômero-BN. Por sua vez, esse isômero é mais estável em 4,016/4,279 eV (B3-LYP/CC2) que o respectivo isômero-NB. A energia de ligação B-N é de 1,008 eV para o isômero-BN e de 1,424 eV (CC2) para o isômero-NB. Esses valores de energia de ligação estão relacionados ao comprimento de ligação B-N. Como grupo funcional F é um forte acceptor de elétrons, pelo menos quando ligado às moléculas orgânicas, poder-se-ia esperar uma grande diferença entre os isômeros inorgânicos principalmente no que se refere à desestabilização da ligação B-N no isômero-BN. Entretanto, notam-se diferenças comparáveis ao grupo metil (molécula de propano-BN e NB).

5.2.9 - Análise Geral

As propriedades discutidas acima, como comprimentos de ligação CC, BN e NB e os ângulos entre o primeiro átomo da função química e os átomos da ligação BN ou NB estão resumidas nas tabelas 5.23 e 5.24.

TABELA 5.23 - Comprimentos de ligação (ordenado do maior para o menor valor da ligação BN) para as moléculas orgânicas e inorgânicas (em Angstroms), média e diferença dos comprimentos BN e NB e ângulos (DFT/B3-LYP)

sistema	CC(Å)	BN(Å)	NB(Å)	(BN+NB)/2	BN-NB	X	XBN(°)	XNB(°)
etanal*	1,501	1,765	1,503	1,634	0,262	=O	113,1	130,7
etilamina	1,522	1,724	1,636	1,680	0,088	-NH ₂	105,8	113,3
etanol	1,521	1,712	1,616	1,664	0,096	-OH	105,0	113,9
ác.etanóico**	1,503	1,687	1,566	1,627	0,121	=O -OH	116,3 103,1	128,9 115,3
fluoretano	1,510	1,677	1,593	1,635	0,084	-F	103,0	116,4
propano	1,528	1,672	1,644	1,658	0,028	-CH ₃	107,2	114,7
etilbenzeno	1,535	1,673	1,675	1,674	-0,002	-fenil	106,3	116,3
etano ¹	1,527	1,658	1,658	1,658	0	-H	105,0	111,1
etenodiol**	1,326	1,415	1,383	1,399	0,032	-OH -OH	123,9 118,3	124,5 124,6
etenol*	1,326	1,400	1,377	1,3885	0,023	-OH	118,8	122,1
eteno ¹	1,325	1,388	1,388	1,388	0	-H	119,1	123,3
etino ¹	1,197	1,233	1,233	1,233	0			

¹ referência, * e ** isômeros

TABELA 5.24 - Comprimentos de ligação (ordenado do maior para o menor valor da ligação BN) para as moléculas orgânicas e inorgânicas (em Angstroms), média e diferença dos comprimentos BN e NB e ângulos (CC2)

sistema	CC(Å)	BN(Å)	NB(Å)	(BN+NB)/2	BN-NB	X	XBN(°)	XNB(°)
etanal*	1,497	1,749	1,500	1,624	0,249	=O	113,3	130,6
etilamina	1,515	1,688	1,624	1,656	0,064	-NH ₂	104,6	112,1
etanol	1,513	1,685	1,606	1,645	0,079	-OH	104,5	112,8
ác.etanóico**	1,496	1,670	1,589	1,629	0,081	=O -OH	117,0 102,4	129,3 114,5
fluoretano	1,504	1,662	1,590	1,626	0,072	-F	102,6	115,8
propano	1,521	1,654	1,631	1,642	0,023	-CH ₃	106,1	113,3
etilbenzeno	1,527	1,653	1,655	1,654	-0,002	-fenil	104,3	113,8
etano ¹	1,522	1,647	1,647	1,647	0	-H	104,9	111,0
etenodiol**	1,331	1,413	1,386	1,399	0,027	-OH -OH	118,1 124,1	124,4
etenol*	1,332	1,401	1,384	1,392	0,017	-OH	118,2	123,8
eteno ¹	1,333	1,391	1,391	1,391	0	-H	118,8	123,1
etino ¹	1,213	1,245	1,245	1,245	0			

¹ referência, * e ** isômeros

Observa-se que quando a função química está ligada ao átomo de B a ligação B-N é maior e o isômero correspondente é mais estável que aquele com a função química ligada ao átomo de N, cuja ligação B-N sofre um encurtamento. Exceção a essa regra de comprimento da ligação B-N é o etil-benzeno, cujos comprimentos são praticamente os mesmos, ou seja, o grupo fenil pouco interfere na ligação B-N. Aqui podemos classificá-lo como inerte frente a essa propriedade.

Para as moléculas com dupla ligação, essa tendência também é observada, porém com diferenças menos acentuadas devido à presença da

componente covalente σ na ligação dupla. Esses dados sobre o comprimento das ligações C-C e B-N estão condensados nas tabelas 5.23 e 5.24.

Os comprimentos de ligação (somente para moléculas com ligação C-C e B-N simples) em função dos grupos ligantes com o método CC2 são apresentados na figura 5.16.

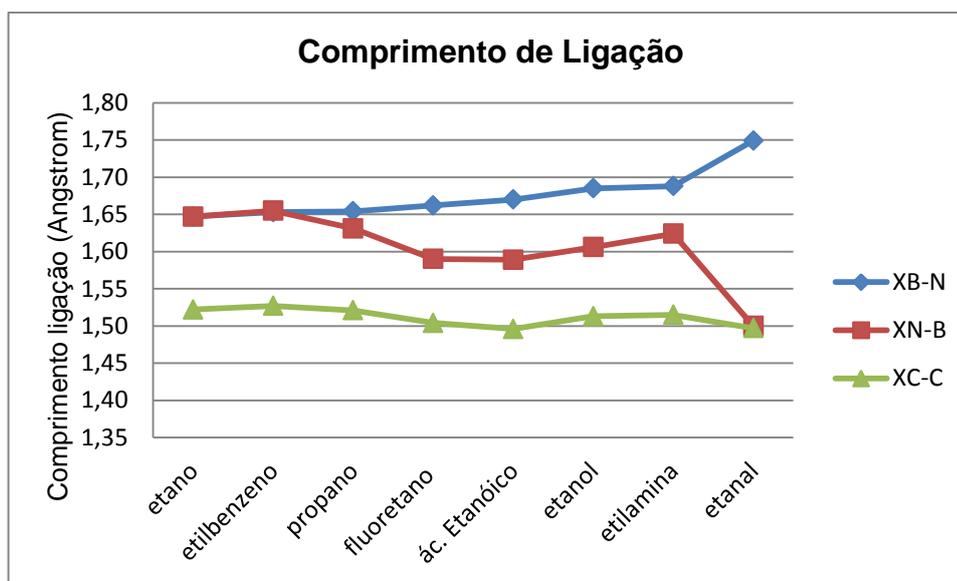


FIGURA 5.16 - Comprimentos de ligação (Å) em função dos grupos ligantes para as moléculas com ligação C-C e B-N simples (CC2)

A análise das tabelas 5.23, 5.24 e da figura 5.16 mostra que, para as moléculas orgânicas, a mudança dos grupos funcionais, ligadas aos átomos de C, não altera significativamente o comprimento da ligação covalente C-C quando comparado relativamente às ligações coordenadas B-N. Uma ordenação dos grupos funcionais foi estabelecida em relação ao aumento da ligação B-N do isômero-BN. Verifica-se, então, que a ligação B-N é relativamente pouco sensível aos grupos fenil e metil. A sensibilidade aumenta para nos grupos: flúor, ácido carboxílico, álcool e amina. A função aldeído tem um efeito ainda maior que os demais grupos, ou seja, há uma maior distensão na ligação B-N do isômero-BN e uma forte contração desta para o isômero-NB. Ou seja, o efeito de contração/expansão da ligação B-N é (aproximadamente) invertido para os dois isômeros, mas curiosamente o valor médio da ligação B-N é sempre muito próximo ao comprimento da ligação BN do etano-BN.

Nas moléculas-NB tem-se que o maior comprimento de ligação se dá para as moléculas de etil-benzeno-NB, etano-NB e propano-NB. Esse comprimento vai diminuindo na sequência etilamina-NB, etanol-NB, Fluoretano-NB, ácido etanoico-NB e etanal-NB. Ou seja, a ordem no aumento da ligação B-N não é a mesma que a da diminuição no comprimento da ligação N-B. Ou seja, a relação

entre os comprimentos BN e NB não é exatamente inversa, depende também da especificidade da molécula.

Verifica-se também que o maior comprimento de ligação se dá para o etanal-BN, cerca de 1,75 Å. Esse valor é próximo de uma ligação de hidrogênio (~1,8 Å), que é uma ligação intermolecular e, portanto, a princípio, de maior comprimento que uma intramolecular, já que se trata de átomos pequenos (segundo período da tabela periódica).

É importante notar que o ácido etanóico e etanal inorgânicos são mais instáveis frente aos seus isômeros etenodiol e etenol inorgânicos, respectivamente. Nestes dois casos, provavelmente a presença de uma ligação covalente σ junto com uma ligação coordenada (π quando se refere à ligação dupla) estabiliza os isômeros inorgânicos com ligação dupla. Tal estabilização não seria necessária para as moléculas análogas orgânicas. Adicionalmente, o aduto etanal-BN por ter uma ligação coordenada muito fraca deve facilmente decompor e, portanto, talvez sua síntese não seja possível.

Ainda analisando as tabelas 5.23 e 5.24, observa-se também que as médias entre os comprimentos das ligações BN e NB (para ligações simples) são praticamente constantes, em torno de $1,64 \pm 0,01$ Å (CC2) para todas as moléculas com ligações simples; valor esse muito próximo da ligação B-N do etano-BN (1,647 Å). Ou seja, quando se tem um aumento no comprimento da ligação B-N, concomitantemente há uma diminuição na ligação N-B, havendo, portanto, uma conservação na média dos comprimentos que são próximos ao comprimento da ligação BN da molécula de referência. Uma interpretação para isso poderia ser que a força de ligação entre um determinado grupo funcional e o átomo de B é, de forma aproximada, inversamente proporcional à força de ligação entre o átomo de N e o mesmo grupo funcional com consequência proporcional ao enfraquecimento (no caso do isômero-BN) ou fortalecimento (no caso do isômero-NB) da ligação B-N.

Poder-se-ia inferir que quando o grupo “retirador de elétrons” se liga ao átomo de B, este se tornaria mais propenso a formar um par ácido/base de Lewis mais forte por tornar-se um ácido de Lewis mais forte. O inverso poder-se-ia observar quando o grupo estivesse ligado ao átomo N, pois diminuiria a tendência da doação do par de elétrons e a ligação de Lewis fica prejudicada. No entanto, esta análise vai ao encontro da ligação B-N ser mais fraca no isômero-BN. Essa análise simplificada é invalidada pelo fato do átomo B, na formação do par de Lewis nas moléculas de referências, ter carga negativa elevada (estimada via APL), que é conservada em todas as moléculas inorgânicas funcionalizadas estudadas.

Os fatores que governam a acidez de Lewis em compostos de boro podem ser muito mais complicados do que uma simples análise de eletronegatividade. Isso ocorre, por exemplo, com os ácidos BCl_3 e BF_3 ; pela escala de eletronegatividade esperar-se-ia uma maior acidez do composto BF_3 (quando se tem uma base como NH_3). No entanto, o que se observa é que o BCl_3 é mais ácido

[25]. Isto pode ser explicado, simplificadamente, em termos de orbitais: como o átomo de F pertence ao mesmo período (da Tabela Periódica) que o átomo de B, poderia haver uma forte sobreposição de seus orbitais de valência e, desta forma, o orbital vazio do B ficaria menos disponível para realizar a ligação dativa. Assim, uma estimativa quantitativa da força de um ácido de Lewis é bastante duvidosa, não existindo um critério universal para tanto [25]. Os grupos funcionais estudados que se ligam ao átomo de B têm diferentes estruturas eletrônica e espacial e a obtenção de uma “escala” de acidez não é trivial. Além disso, cálculos modernos indicam que a força de uma ligação coordenada não é uma medida adequada de acidez [25]. Assim, verifica-se que não só a ligação coordenada tem realmente uma natureza peculiar como o átomo de B possui comportamento distinto do átomo de C.

O módulo da diferença dos comprimentos $|d_{BN} - d_{NB}|$ entre as ligações B-N dos isômeros inorgânicos é apresentado nas tabelas 5.23 e 5.24. O módulo da diferença nos comprimentos ($|d_{BN} - d_{NB}|$) em função dos grupos funcionais está apresentado na figura 5.17.

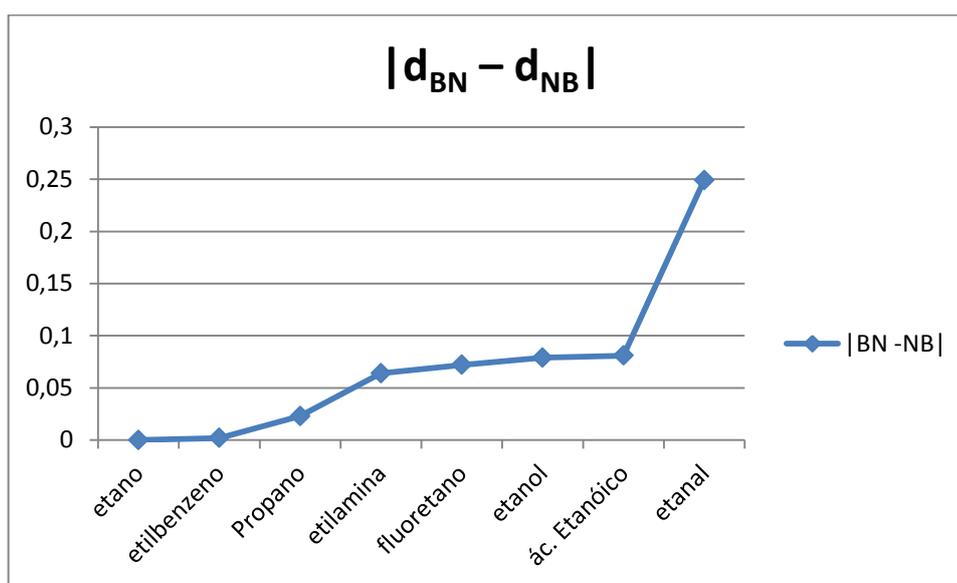


FIGURA 5.17 - Módulo da diferença entre os comprimentos das ligações BN e NB (CC2) em função do grupo ligado aos átomos B ou N e ordenado com o aumento dessa diferença.

Verifica-se, portanto, que para as moléculas de etilbenzeno e propano a diferença nos comprimentos são as menores, ou seja, a interferência na ligação com B ou N é pequena quando se tem os agrupamentos fenil e metil. Essa diferença é um pouco maior para as moléculas etilamina, fluoretano, etanol e ácido etanoico. Por fim, tem-se que para o aldeído a maior diferença é obtida.

Nas mesmas tabelas (5.23 e 5.24) nota-se também que os grupos funcionais estão mais afastados do átomo N (isômeros-NB) do que do átomo B (isômeros-BN) principalmente para moléculas com ordem de ligação (OL) próxima à

unidade. O ângulo $X\hat{N}B$ é significativamente maior que o $X\hat{B}N$, pois as moléculas que compõem o aduto (aduto de Lewis) possuem estruturas diferentes. A molécula BH_3 é planar e o NH_3 é piramidal, devido ao par de elétrons isolados. Os ângulos $H\hat{B}H = 120^\circ$ e $H\hat{N}H = 106,4^\circ$ das moléculas BH_3 e NH_3 se deformam quando as moléculas se ligam para formar o etano-BN. Ao formar o aduto os ângulos $X\hat{N}B$ e $X\hat{B}N$ refletem a geometria das moléculas BH_3 e NH_3 . Os ângulos para a molécula de etano-BN são: $H\hat{B}H = 113,6^\circ$ e $H\hat{N}H = 107,9^\circ$, respectivamente. Ou seja, em relação ao BH_3 há uma diminuição do ângulo, pois é uma molécula planar e a adição de uma ligação faz com que os átomos saiam do plano. Para o NH_3 observa-se um aumento no ângulo, pois o par, antes isolado, agora faz uma ligação, ocasionando um afastamento dos hidrogênios (entre si). Além disso, o módulo dessas variações angulares é menor para o N, visto que antes da ligação BN ele já possuía um par isolado, que influencia nos ângulos verificados. O efeito do encurtamento da ligação B-N no isômero-NB também poderia contribuir no afastamento dos grupos em relação ao átomo N devido a um maior impedimento estérico.

Para sistemas com ligações duplas (e triplas) algo semelhante ao comportamento das moléculas com ligações simples também pode ser notado. Entretanto, a diferença entre o comprimento das ligações B-N nos isômeros inorgânicos tenderiam a diminuir pelo acréscimo de ligações covalentes σ (mais fortes e mais curtas) às ligações π . Os compostos inorgânicos são mais estáveis para os isômeros com ligação dupla BN (etenol e etenodiol). Diferentemente, os compostos orgânicos (etanal e ácido etanoico) são mais estáveis quando o grupo carbonila está ligado ao átomo C, mesmo a ligação C-C tendo uma OL menor. Talvez a adição de uma ligação covalente σ nos compostos inorgânicos dê uma grande estabilização à ligação BN. Neste caso, a diferença entre os ângulos $X\hat{N}B$ e $X\hat{B}N$ é menor pelo fato dos comprimentos das ligações duplas B=N serem próximos para ambas as moléculas inorgânicas, mas ainda $X\hat{N}B > X\hat{B}N$. Tais ângulos são próximos de 120° , o que condiz com a planaridade e uma ligação dupla.

A análise das moléculas aqui estudadas permite afirmar que a ligação coordenada, além de possuir um maior comprimento, é uma ligação mais fraca que a ligação covalente simples. Considerando-se o comprimento, observa-se que os raios atômicos de B e de N somados dão um valor de 158 pm, que é consideravelmente menor que o valor encontrado para as moléculas inorgânicas com ligação coordenada B-N simples, que é de aproximadamente 170 pm. Ligações covalentes simples, normalmente, possuem seu comprimento próximo à soma dos raios dos seus respectivos átomos: o átomo C, por exemplo, possui um raio de 77 pm (com ligação covalente hipotética de 154 pm) e uma ligação covalente C-C simples de aproximadamente de 150 pm. Além disso, com a molécula de etilamina-BN pôde-se, como já mencionado, obter o comprimento aproximado de uma ligação covalente simples B-N da ordem de 150 pm; próximo aos 158 pm referentes à soma dos raios atômicos dos átomos B e N.

Os comprimentos das ligações (“secundárias”) entre os átomos B (ou N) e o mais próximo (Z) dos grupos funcionais de cada molécula (exceto, obviamente, para as moléculas de referência) para os dois métodos estão nas tabelas 5.25 e 5.26. Também está na tabela a diferença entre os comprimentos de ligação B-Z e N-Z ($\Delta d = d_{BZ} - d_{NZ}$). Como o átomo de B possui maior raio espera-se que B-Z seja maior que N-Z. Por isso, inseriu-se uma última coluna descontando a diferença dos raios, que é de 0,18 Angstroms (raios: B=0,88 e N=0,70).

TABELA 5.25 - Comprimento das ligações B-Z e N-Z com seus respectivos grupos funcionais e a diferença entre os comprimentos (DFT/B3-LYP) em ordem crescente do módulo de $\Delta d-0,18$.

Molécula	B-Z	d_{BZ} (Å)	N-Z	d_{NZ} (Å)	Δd (Å)	$\Delta d-0,18$ (Å)
Etil-benzeno	B-Benzeno	1,603	N-Benzeno	1,452	0,151	-0,029
Propano	B-CH ₃	1,610	N-CH ₃	1,481	0,129	-0,051
Ác. Etanóico	B=O	1,254	N=O	1,184	0,070	-0,110
Etilamina	B-NH ₂	1,488	N-NH ₂	1,443	0,045	-0,135
Etanal	B=O	1,242	N=O	1,203	0,039	-0,141
Etanol	B-OH	1,436	N-OH	1,426	0,010	-0,170
Etenodiol	B-OH	1,379*	N-OH	1,390	-0,011	-0,191
Fluoretano	B-F	1,401	N-F	1,428	-0,027	-0,207
Etenol	B-OH	1,376	N-OH	1,418	-0,042	-0,222

*média

TABELA 5.26 - Comprimento das ligações B-Z e N-Z com seus respectivos grupos funcionais e a diferença entre os comprimentos (CC2) em ordem crescente do módulo de $\Delta d-0,18$.

Molécula	B-Z	d (Å)	N-Z	d (Å)	Δd (Å)	$\Delta d-0,18$ (Å)
Etil-benzeno	B-Benzeno	1,596	N-Benzeno	1,443	0,153	-0,027
Propano	B-CH ₃	1,606	N-CH ₃	1,474	0,132	-0,048
Ác. Etanóico	B=O	1,266	N=O	1,202	0,064	-0,116
Etilamina	B-NH ₂	1,496	N-NH ₂	1,438	0,058	-0,122
Etanal	B=O	1,259	N=O	1,229	0,030	-0,150
Etanol	B-OH	1,444	N-OH	1,423	0,021	-0,159
Etenodiol	B-OH	1,381*	N-OH	1,389	-0,008	-0,188
Fluoretano	B-F	1,404	N-F	1,416	-0,012	-0,192
Etenol	B-OH	1,380	N-OH	1,411	-0,031	-0,211

*média

Descontado o raio do átomo de B, as menores diferenças aparecem nas moléculas de etilbenzeno e propano. Ou seja, os grupos fenil e metil parecem influenciar pouco a ligação X-Z. Lembrando que para esses mesmos grupos a distância da ligação “principal” B-N nas moléculas BN e NB também sofrem pouca alteração. Já as maiores diferenças aparecem para o fluoretano, etenodiol e etenol. As OL’s são maiores para as ligações B-Z (como será visto mais adiante). Assim, a maior estabilidade das moléculas BN provém dessas ligações e não da ligação “principal” B-N. Desta forma, a fim de se obter uma distância “relativa” (ou seja, uma

distância que considerasse apenas a interação e não o tamanho dos átomos) descontou-se os 0,18 Angstroms referente à diferença dos raios do B e N. Desta forma, verifica-se que todas as distâncias efetivas N-Z são maiores que aquelas relacionadas à ligação B-Z, o que se relaciona com a OL verificada para todas elas.

Análise da energia de ligação B-N e N-B

Na figura 5.18 a seguir tem-se um gráfico da energia das ligações B-N e N-B em função dos grupos funcionais para as moléculas com ligação BN simples considerando o método CC2.

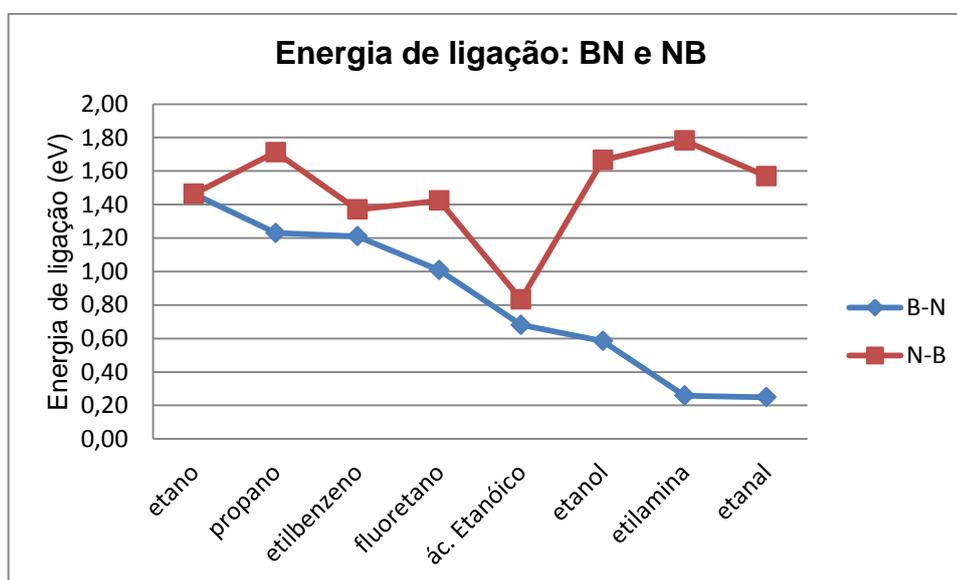


FIGURA 5.18 - gráfico da energia de ligação (eV) B-N e N-B em função dos grupos funcionais para as moléculas com ligações B-N simples considerando o método CC2

Verifica-se, pela figura 5.18, que a diminuição da energia de ligação observada para as moléculas BN segue a mesma tendência do aumento do comprimento de ligação para estas moléculas, verificado na figura 5.17. Assim, para as moléculas BN, a tendência da energia de ligação B-N (“principal”) é similar àquela do comprimento de ligação já realizada.

A diminuição no comprimento de ligação B-N, para as moléculas N-B, não segue exatamente a mesma sequência que o aumento na energia de ligação. Esse aumento segue a sequência: ácido etanoico-NB, etil-benzeno-NB, fluoretano-NB, etano-NB, etanal-NB, etanol-NB, propano-NB e etilamina-NB.

O comportamento da energia de ligação B-N (E) em relação ao comprimento (d_{BN}) está descrito na figura 5.19 para os isômeros BN e NB.

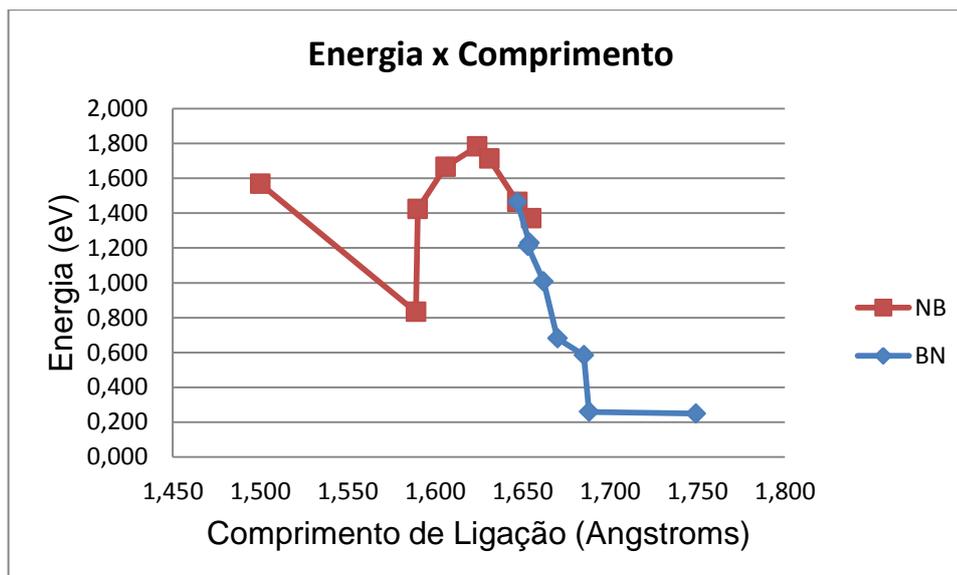


FIGURA 5.19 - Energia de ligação versus comprimento de ligação B-N para isômeros BN e NB

Verifica-se, na figura 5.19 para as moléculas BN uma clara tendência da diminuição de energia de ligação com o aumento do comprimento de ligação (com pequena inversão entre etilbenzeno e propano, cujos valores são muito próximos). Entretanto, para as moléculas NB, não há uma correlação evidente quando se relaciona energia e comprimento de ligação. Note que a curva $E(d_{NB})$ apresenta um máximo de em torno da ligação B-N para os grupos amina e metil (1,782 e 1,713 eV, respectivamente), que dista significativamente do etano-BN (1,464 eV), cujo sistema não é “perturbado” pelos grupos funcionais.

Análise da Ordem de Ligação

A seguir tem-se a tabela 5.27 com os valores de ordem de ligação para todas as moléculas, considerando o método CC2.

TABELA 5.27 - Valores de ordem de ligação para todas as moléculas considerando o método CC2

Ordem de Ligação			
	BN	NB	CC
Etano	1,13	1,13	1,45
Etanol	0,98	1,25	1,43
Etanal	0,76	1,51	1,47
Ác Etanoico	0,80	1,29	1,44
Etilamina	0,97	1,21	1,43
Etil-benzeno	1,13	1,20	1,43
Propano	1,11	1,19	1,44
F-etano	1,05	1,25	1,45
Eteno	2,04	2,04	2,29
Etenol	1,79	2,07	2,20
Etenodiol	1,66	2,06	2,14
Etino	2,95	2,95	3,17

Na figura 5.20 tem-se um gráfico com os valores das ordens de ligação para as moléculas com ligações simples, seguindo a ordem do aumento do comprimento de ligação para as moléculas BN (portanto, há a diminuição da ordem de ligação para moléculas BN).

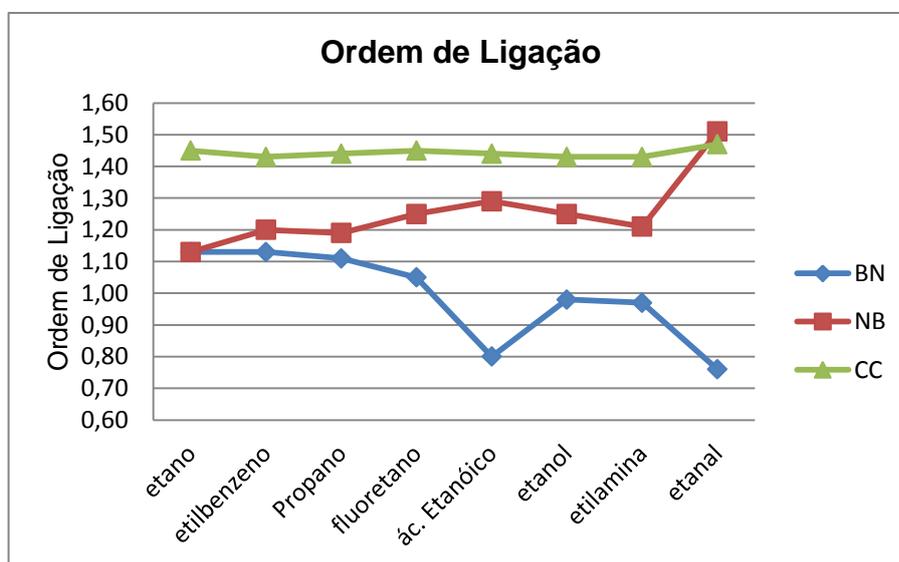


FIGURA 5.20 - Ordem de ligação para moléculas com ligação simples, BN, NB e CC, considerando o método CC2

Analisando a tabela e o gráfico, verifica-se que as moléculas orgânicas possuem as maiores ordens de ligação, seguidas das moléculas NB e, por último, com as menores ordens de ligação estão as moléculas BN. Isto é coerente com os

comprimentos de ligação, cujo gráfico mostra menores comprimentos para as moléculas orgânicas, seguidas das NB e, com maiores comprimentos, as BN.

A sequência no decaimento das ordens de ligação para moléculas BN segue, praticamente, a mesma do aumento no comprimento das ligações (com exceção do ácido etanoico, que possui uma OL relativamente baixa), que, por sua vez, segue a tendência da energia de ligação. Ou seja, observa-se uma coerência entre os valores de comprimento de ligação, energia de ligação (para moléculas inorgânicas) e ordem de ligação para as moléculas BN.

Verifica-se também que as moléculas orgânicas possuem OL praticamente invariante, enquanto que para as moléculas inorgânicas varia relativamente muito mais. Ou seja, a ligação coordenada é mais sensível ao grupo funcional ligado a um dos átomos da ligação.

Um gráfico de OL versus comprimento de ligação (BN ou NB) é apresentado na figura 5.21 para o método CC2.

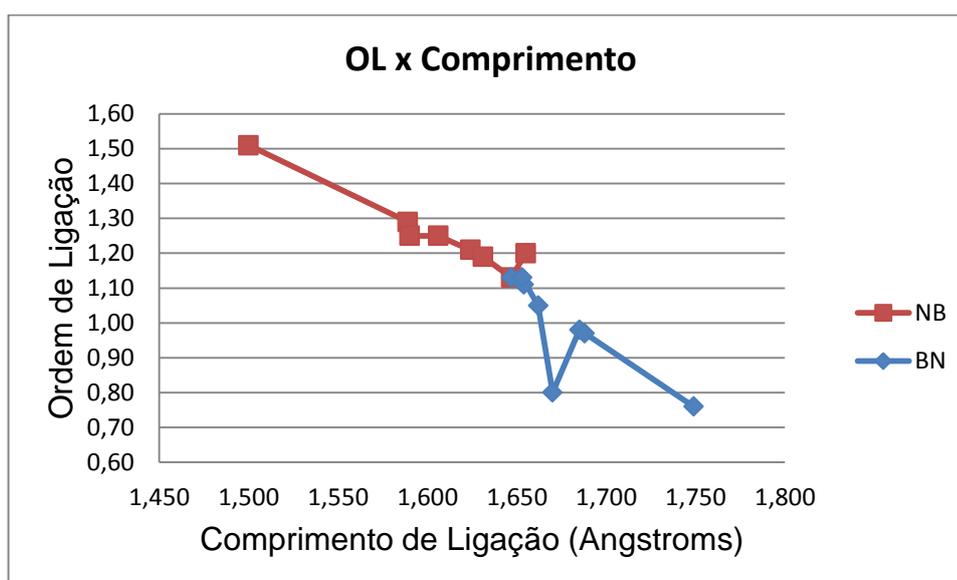


FIGURA 5.21 - OL versus comprimento da ligação B-N para os isômeros BN e NB

Nota-se que, no geral, para ambas as moléculas, ocorre um decréscimo na OL, praticamente linear, conforme se aumenta o comprimento da ligação. Para a molécula BN a tendência no decaimento é bastante clara com exceção do ácido etanoico. Para as moléculas NB também se verifica um decaimento similar, mas a sequência dos grupos não é a mesma estabelecida para as moléculas BN.

Os valores das OL para as ligações entre os átomos principais (B, N e C) e os grupos funcionais (ligações “secundárias”) são apresentados na tabela 5.28 obtidos com o método CC2.

TABELA 5.28 - Valores de OL para as ligações entre os átomos principais e os grupos funcionais (método CC2)

molécula	Ligação	OL (C)	OL (B)	OL (N)
Etano	X-H	1,41	1,49	1,31
Etanol	X-OH	1,10	1,34	0,93
Etanal	X=O	1,89	2,29	1,56
Ác. Etanóico	X=O	1,86	2,15	1,65
	X-OH	1,17	1,35	1,01
Etilamina	X-NH ₂	1,28	1,53	1,12
Etil-benzeno	X-Benzeno	1,51	1,50	1,35
Propano	X-CH ₃	1,44	1,51	1,25
Flúor-etano	X-F	0,91	1,10	0,75
Etenol	X-OH	1,23	1,56	0,98
Etenodiol	X-OH	1,23	1,47	1,01

Nota-se que a OL(B) é maior que OL(C) e essa é maior que a OL(N). Verifica-se que, para as moléculas BN, a OL das ligações entre o B e os grupos funcionais é sempre maior que para a molécula NB. A energia de estabilização das moléculas BN não provém da ligação “principal” B-N, mas sim da ligação entre o B e o grupo funcional. Também é digno de nota que a OL para a molécula BH₃ é 1,51 e NH₃ é 1,32, ou seja, praticamente a mesma que o aduto etano-BN.

5.3 - Questões que requerem melhor análise

- O momento de dipolo do etano-BN e eteno-BN é maior que os respectivos BP, ocorrendo inversão no etino. Foi verificado que não se trata de um problema de distância, visto que as ligações BN e BP, do eteno para o etino, decrescem proporcionalmente. Ao se analisar as cargas dos H's, verifica-se uma inversão na variação das populações dos H's ligados aos átomos de B, N e P, o que explicaria a inversão do dipolo.

- A APL para as moléculas de referência mostra que os H's ligados ao B possuem maior carga positiva em relação aos H's ligados ao N e P, p.e., para o aduto etano-BN e também para as moléculas separadas (BH₃ e NH₃). Para as moléculas separadas uma explicação poderia advir da geometria plana do BH₃.

- Na APL para as moléculas de referência os H's (B) possuem maior carga positiva que H's (N); então por que a ligação B-H possui menor energia que a N-H (cerca de 0,2 eV de diferença)? Quando se analisa as distâncias verifica-se que a ligação N-H é mais curta que a B-H (cerca de 0,2 Å de diferença). No entanto, ao se descontar a diferença dos raios do B e N (0,18 Å), os comprimentos de ligação se tornam muito próximos. Ainda sim, parece que a energia da ligação está mais bem

correlacionada com o comprimento da ligação do que com a APL; portanto, um maior módulo nas cargas associadas aos átomos não indicam, necessariamente, maior força de ligação. Observa-se também maior OL para a ligação B-H do que para N-H.

- As moléculas BN são mais estáveis que as NB, mas as ligações BN são mais fracas e maiores que as NB. A energia, portanto, provém de ligações secundárias. A explicação envolve a ligação coordenada e a química do elemento boro, cujos comportamentos não são triviais. A explicação não é semelhante para todos os grupos funcionais; cada molécula possui sua particularidade. Verifica-se que, para uma dada molécula, o grupo funcional se liga mais fortemente ao B, seguido do C e, por último do N. Ou seja, a OL das ligações “secundárias” para as moléculas orgânicas é intermediária às moléculas BN e NB.

- Por que a diferença de energia da ligação (NB – BN) é bem menor para o grupo fenil do que para o grupo metil sendo que as diferenças nos comprimentos são pequenas para ambas as moléculas? E ainda: por que essa diferença de energia de ligação (NB – BN) é próxima para os grupos metil e flúor?

- Qual a explicação das sequências dos grupos para comprimento de ligação, energia de ligação e ordem de ligação (ligações “principais”)? Por que apenas o ácido etanoico foge da sequência obtida para moléculas BN quando se analisa OL? Por que a grande discrepância entre as moléculas etanal-BN e etanal-NB quando se analisa comprimento de ligação, energia de ligação e ordem de ligação?

- Por que a ligação coordenada é mais sensível aos grupos funcionais que uma ligação CC? Sendo mais fraca a ligação coordenada, que a ligação CC, essa seria mais sensível a perturbações.

6 - Conclusões

Verifica-se que o dipolo elétrico das moléculas de referência analisadas diminui do etano para eteno e deste para o etino e, portanto, segue a mesma tendência da população de Löwdin. Assim, a ideia de doação do par de elétrons para formar o par ácido/base de Lewis pode ser ilustrada por essas duas análises (AP e dipolo). Desta forma, APL apresenta melhores resultados que a APM, quando se compara aos conhecimentos prévios em Química. Ainda sim, ela apresenta limitações, uma vez que as cargas reais estão delocalizadas sobre toda a molécula e este tipo de análise concentra em demasia as cargas sobre os átomos. Outra observação é que a inversão nos dipolos do etino BN e BP parece ser um problema associado às cargas e não às distâncias. Outro ponto importante foi a verificação de que, quando se tem uma ligação dupla ou tripla a ligação dativa possui maior caráter π .

Com relação às moléculas com grupos funcionais verificou-se que as moléculas orgânicas são mais estáveis que as inorgânicas (exceção para o etenodiol). Além disso, as ligações covalentes CC são mais fortes (e menores) que as coordenadas BN e NB. Conclui-se, especialmente com a análise da molécula de etilamina-BN, que a ligação coordenada é maior (e mais fraca) que a ligação covalente B-N. Também verificou-se que a inserção de grupos funcionais pouco altera o comprimento e a ordem de ligação para as moléculas orgânicas, enquanto que as inorgânicas são mais sensíveis a esses grupos. Observa-se também que, apesar das moléculas BN serem mais estáveis que as NB, as ligações NB são mais fortes (a maior energia das moléculas BN provém de ligações “secundárias”). A análise do comprimento, da energia e da ordem de ligação B-N mostrou que a sequência dos grupos são diferentes para os dois isômeros inorgânicos.

7 - Referências Bibliográficas

1. LÓPEZ-CASTILLO, A. "Prediction of boron–phosphorous nanographene-like material". *International Journal of Quantum Chemistry*, 2012. **112**(19): p. 3152-3157.
2. HAMILTON, C.W.; BAKER, R.T.; STAUBITZ, A. & MANNERS, I. "B-N compounds for chemical hydrogen storage". *Chemical Society Reviews*, 2009. **38**(1): p. 279-293.
3. STOWE, A.C.; SHAW, W.J.; LINEHAN, J.C.; SCHMID, B. & AUTREY, T. "In situ solid state ¹¹B MAS-NMR studies of the thermal decomposition of ammonia borane: mechanistic studies of the hydrogen release pathways from a solid state hydrogen storage material". *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007. **9**(15): p. 1831-1836.
4. ZHANG, F.; MAKSYUTENKO, P.; KAISER, R.I.; MEBEL, A.M.; GREGUŠOVÁ, A.; PERERA, S.A. & BARTLETT, R.J. "On the directed gas phase synthesis of the imidoborane molecule (HNBH) — an isoelectronic molecule of acetylene (HCCH)". *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010. **114**(46): p. 12148-12154.
5. THOMPSON, C.A. & ANDREWS, L. "Reactions of B atoms with NH₃ to produce HBNH, BNBH, and B₂N". *Journal of the American Chemical Society*, 1995. **117**(40): p. 10125-10126.
6. BAIRD, N.C. & DATTA, R.K. "Ab initio molecular orbital study of iminoborane". *Inorganic Chemistry*, 1972. **11**(1): p. 17-19.
7. PESTANA, D.C. & POWER, P.P. "Nature of the boron-phosphorus bond in monomeric phosphinoboranes and related compounds". *Journal of the American Chemical Society*, 1991. **113**(22): p. 8426-8437.
8. PUPIM, C.F.; MORGON, N.H. & LOPEZ-CASTILLO, A. "Spurious phosphorus pyramidalization induced by some DFT functionals". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2015. **26**: p. 1648-1655.
9. de ABREU, L. & LOPEZ-CASTILLO, A. "Theoretical characterization of the BN and BP coronenes by IR, Raman, and UV-VIS spectra". *The Journal of Chemical Physics*, 2012. **137**(4): p. 044309.
10. FRENKING, G. "Inorganic chemistry: Peculiar boron startles again". *Nature*, 2015. **522**(7556): p. 297-298.
11. Acesso em: 23/03/2016; Disponível em: <http://goldbook.iupac.org/A00138.html>.
12. LEPETIT, C.; MARAVAL, V.; CANAC, Y. & CHAUVIN, R. "On the nature of the dative bond: Coordination to metals and beyond. The carbon case". *Coordination Chemistry Reviews*, 2016. **308**, Part 2: p. 59-75.
13. Acesso em: 19/02/2016; Disponível em: <http://goldbook.iupac.org/D01523.html>
14. HAALAND, A. "Covalent versus dative bonds to main group metals, a useful distinction". *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1989. **28**(8): p. 992-1007.
15. ATKINS, P. & de PAULA, J. "Físico-Química". Sétima ed. Vol. 2. 2002.

16. de LIMA, D.B. "Variações do Grafeno: uma Abordagem Ab-initio de Novas Estruturas Bidimensionais", 2012, USP: São Paulo.
17. SZABO, A. & OSTLUND, N.S. "Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory", 1996.
18. HUNT, P.; Acesso em: 11/03/2016 ; Disponível em:
http://www.huntresearchgroup.org.uk/teaching/teaching_comp_chem_year4/L7_bonding.pdf.
19. GUIMARÃES, A.R. "Geração, Contração e Polarização de Bases Gaussianas para Cálculos Quânticos de Átomos e Moléculas", 2013, USP: São Carlos.
20. MORGON, N.H. & COUTINHO, K. "Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular". 1a ed 2007, São Paulo.
21. MORGON, N.H. & CUSTODIO, R. "Teoria do funcional de densidade". Química Nova, 1995. **18**(1): p. 44-55.
22. STEPHENS, P.J.; DEVLIN, F.J.; CHABALOWSKI, C.F. & FRISCH, M.J. "Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields". The Journal of Physical Chemistry, 1994. **98**(45): p. 11623-11627.
23. WEAVER, J.R.; SHORE, S.G. & PARRY, R.W. "Dipole moment of ammonia-borane". The Journal of Chemical Physics, 1958. **29**(1): p. 1-2.
24. HÜGLE, T.; KÜHNEL, M.F. & LENTZ, D. "Hydrazine borane: a promising hydrogen storage material". Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(21): p. 7444-7446.
25. SIVAEV, I.B. & BREGADZE, V.I. "Lewis acidity of boron compounds". Coordination Chemistry Reviews, 2014. **270-271**: p. 75-88.