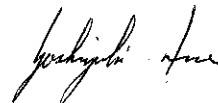


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar correspondente a redação final da Tese defendida por Juan Omar Machuca Herrera e Aprovado pela Comissão Julgadora.

20 de junho de 1988.



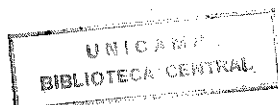
MECÂNICA MOLECULAR : O ESTUDO DO CAMPO DE  
FORÇA E SUA APLICAÇÃO AOS COMPLEXOS DE  $SbCl_5$   
COM ALGUNS LIGANTES  $P=O$ ,  $C=O$  E  $S=O$

JUAN OMAR MACHUCA HERRERA

TESE DE DOUTORAMENTO

ORIENTADOR : PROF. DR. YOSHIYUKI HASE

CAMPINAS - FEVEREIRO - 1988



## AGRADECIMIENTOS

Es un placer poder escribir esta hoja, que espero sea la única en esta tesis que este libre de correcciones. Son muchas las personas a las que gustaria de agradecer, porque de una u otra forma participaron de este trabajo.

En particular, es gratificante poder dar las gracias a la persona que hizo posible mi estada en Brasil y poder realizar este trabajo en esta Universidad, me refiero al Prof. Dr. Roy E. Bruns, com quien espero poder participar de muchas otras reuniones semanales.

De la misma manera gustaria de agradecer al Prof. Dr. Yoshiyuki Hase por, el tema de este trabajo, la orientación de este y por su paciencia, muchas veces puesta a prueba en las diferentes discusiones que durante este trabajo existieron.

Gustaria también de agradecer a todos mis colegas y amigos, porque sin ellos este trabajo habría sido una penitencia muy difícil de cumplir.

Finalmente quiero expresar mi gratitud para con FAPESP y CAPES por el soporte financiero dado a este proyecto.

A TODOS GRACIAS

## RESUMO

Foi proposta uma generalização da metodologia da mecânica molecular utilizando : o método de Newton-Raphson com duplo critério de otimização, as condições de Eckart, as primeiras e segundas derivadas analíticas da função potencial e a inclusão explícita de um conjunto de termos cruzados na função potencial, com a finalidade de obter um único campo de força molecular que possa ser usado no método de mecânica molecular e no tratamento de coordenadas normais simultaneamente.

As equações básicas para obter o campo de força generalizado foram matematicamente deduzidas e posteriormente incorporadas no programa computacional FORCES-1, escrito em Fortran IV, para tais objetivos.

Um conjunto de propriedades moleculares tais como : estruturas geométricas, barreiras de rotações internas, momentos dipolares, números de onda normais vibracionais, amplitudes médias de vibração, funções termodinâmicas e entalpias de formação, podem ser calculadas usando o programa FORCES-1, obtendo-se resultados numéricos comparáveis com os dados experimentais.

A potencialidade da metodologia proposta foi verificada nos resultados obtidos para as propriedades moleculares acima assinaladas de um conjunto de ligantes oxo-doadores :  $\text{POCl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ),  $\text{COCl}_n(\text{CH}_3)_{2-n}$  ( $n = 0, 1, 2$ ) e  $\text{SOCl}_n(\text{CH}_3)_{2-n}$  ( $n = 0, 1, 2$ ). Os parâmetros otimizados destes ligantes livres foram utilizados na obtenção do campo de força para estudar os complexos moleculares destes ligantes com pentacloreto de antimônio.

## ABSTRACT

A generalization of molecular mechanics theory was proposed using the Newton-Raphson method with double optimization criterium techniques, Eckart's conditions, analytical first and second derivatives of the potential function and the explicit consideration of a limited set of cross terms, with the objective of obtaining an unique force field that can be used both in the molecular mechanics and in normal coordinates treatment.

Basic equations generalizing the force field were mathematically deduced and afterward introduced in the computational program FORCES-1 written in Fortran IV.

A group of molecular properties, geometric structures, internal rotation barrier heights, dipole moments, normal vibrational wavenumbers, root mean square amplitudes of vibrations, thermodynamic quantities and enthalpies of formation, can be obtained by using the FORCES-1 program. These calculated molecular properties are in good agreement with those obtained experimentally.

The potential of this method was verified determining results for the above mentioned molecular properties for a group of oxo-donor ligands :  $\text{POCl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ),  $\text{COCl}_n(\text{CH}_3)_{2-n}$  ( $n = 0, 1, 2$ ) and  $\text{SOCl}_n(\text{CH}_3)_{2-n}$  ( $n = 0, 1, 2$ ). The optimized parameters for these ligands were used to study the force field of the molecular complexes between these ligands and antimony pentachloride.

## INDICE

	Página
I. INTRODUÇÃO	1
II. GENERALIZAÇÃO DA FUNÇÃO POTENCIAL EMPÍRICA PARA CÁLCULOS DE MECÂNICA MOLECULAR	9
1. Função Potencial Generalizada	10
2. Separação das Rotações e Translações das Vibrações Internas	21
3. Energia e Constantes de Força como Função da Geometria Molecular	23
4. Amplitudes Médias de Vibração	24
III. PARAMETRIZAÇÃO DO CAMPO DE FORÇA EMPÍRICO	25
IV. PROPRIEDADES MOLECULARES CALCULADAS DOS LIGANTES LIVRES	35
1. Geometrias Moleculares	39
2. Números de Onda Vibracionais Fundamentais	43
3. Entalpias de Formação, Momentos Dipolares, Alturas de Barreras de Rotação Interna e Amplitudes Médias de Vibração	51
V. PROPRIEDADES MOLECULARES DOS COMPLEXOS DE $SbCl_5$ COM LIGANTES $P=O$ , $C=O$ E $S=O$ , E EFEITO DE COORDENAÇÃO	54
1. Geometrias Moleculares	63
2. Números de Onda Vibracionais Fundamentais	68
3. Propriedades Termodinâmicas	77
4. Efeito de Coordenação	78

VI. CONCLUSÕES FINAIS	79
1. Metodologia	79
2. Função Potencial e Parametrização	81
3. Resultados Calculados	83
VII. BIBLIOGRAFIA	84
APÊNDICE 1	88
APÊNDICE 2	94
APÊNDICE 3	100

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

A teoria denominada "método do campo de força empírico" ou "mecânica molecular" é conhecida como um dos métodos recentemente mais usados em cálculos de propriedades moleculares, por razões de tempo e facilidade de cálculos, resultados razoáveis, etc. Este método é uma formulação empírica da aproximação de Born-Oppenheimer, diferenciando-se dos métodos quânticos de orbitais moleculares principalmente em que, a mecânica molecular é caracterizada por não considerar os elétrons diretamente de uma molécula e tratar os átomos como unidades ligadas entre si por funções de energia potencial. Ao contrário, os métodos de orbitais moleculares se interessam fundamentalmente pela distribuição tridimensional dos elétrons em torno do sistema dos núcleos.

A mecânica molecular, dentro da sua aproximação adiabática, assume que os núcleos movimentam-se livremente e que todas as interações internucleares são aditivas. Isto permite considerar a energia do sistema como uma soma de funções de energia potencial. Estas funções podem ser escolhidas arbitrariamente, dependendo em grande parte dos sistemas a serem estudados. O conjunto de funções de energia potencial assim definidas é comumente conhecido como "campo de força empírico", o qual representa a energia potencial molecular em um determinado sistema de coordenadas.

O campo de força empírico usado na teoria da mecânica molecular pode ser obtido, como primeira aproximação, do campo de força vibracional, derivado de análise de coordenadas normais, mediante ajuste de mínimos quadrados, tentando reproduzir da melhor maneira possível os números de onda vibracionais fundamentais observados.

Assim, o campo de força empírico de mecânica molecular deve representar um conjunto de propriedades moleculares relacionadas e não apenas uma em particular como acontece com o campo de força vibracional.

Formalmente podemos dizer que o tratamento de coordenadas normais é um caso particular da mecânica molecular, feito assumindo-se que se trabalha na geometria de equilíbrio, além das constantes de força serem ajustadas para cada molécula. No entanto na mecânica molecular as constantes de forças são as derivadas segundas da energia potencial com respeito as coordenadas internas utilizadas.

A respeito de como é usada a mecânica molecular e quem são estes usuários, existe na literatura uma quantidade de trabalho que a partir da década dos sessenta tem aumentado exponencialmente. Isto pode ser observado no "Chemical Abstracts", no qual existe uma sessão denominada "Molecular Mechanics", que abrange todos os trabalhos aparecidos nos diferentes periódicos a este respeito.

Nesta última década surgiram dois excelentes livros. O primeiro, escrito por Allinger e Burkert [1], que tem sido um dos pioneiros desta área. Nele o autor dá uma descrição de como usar este tipo de método na obtenção de propriedades moleculares para os principais grupos funcionais orgânicos. Este livro é dirigido principalmente a pesquisadores eminentemente experimentais que poderiam, eventualmente e com baixo custo, prever a viabilidade de novas rotas de síntese orgânica.

O outro livro, foi escrito por Rasmussen [2], que tem trabalhado no desenvolvimento de funções do potencial para tratar complexos inorgânicos de metais de transição tipo :Co, Ni, Cu, entre outros, com ligantes do tipo amino. Embora, mesmo que o enfoque seja diferente ao dado por Allinger, este é essencialmente o problema orgânico, do ponto de vista de função potencial.



Aspectos matemáticos assim como fundamentos filosóficos acerca da mecânica molecular podem ser encontrados neles, além de uma extensa revisão bibliográfica. Para quem estiver interessado em se iniciar nestes métodos é muito interessante revisá-los.

Atualmente existem diferentes versões para realizar cálculos de mecânica molecular, as diferenças podem ser tanto na função potencial, quanto no método usado na otimização da geometria molecular, ou ambas ao mesmo tempo. Assim todos os métodos existentes para fazer cálculos de mecânica molecular podem, em princípio, ser agrupados da seguinte maneira, segundo o método utilizado para minimizar a energia potencial :

- 1.- **Métodos de primeira ordem** ; os quais só calculam as primeiras derivadas da energia potencial, geralmente utilizam técnicas do tipo "etapas descendentes", para tentar encontrar o mínimo de uma função de várias variáveis. Tradicionalmente o critério de convergência do método é que a norma do vetor gradiente seja menor que um valor assinalado previamente. São muito simples de serem programados e funcionam muito bem longe do ponto do equilíbrio, perto deste a convergência torna-se muito lenta.
  
- 2.- **Métodos híbridos** ; os quais calculam as primeiras derivadas da energia potencial e aproximam as segundas derivadas através de relações de recorrência no vetor gradiente. Tentando assim recuperar a matriz Hessiana (matriz das segundas derivadas), de maneira que na última iteração, possa-se obter a matriz hessiana completa, sem ter que calculá-la explicitamente.

3.- Métodos de segunda ordem : os quais avaliam as primeiras e segundas derivadas da energia potencial. Destes, o mais conhecido é o método de Newton-Raphson. Estes são bem mais sofisticados que os anteriores, pelo qual a implementação é muito mais complicada posto que a avaliação das derivadas segundas da energia potencial requer um trabalho adicional bem maior que o necessário para obter as derivadas primeiras. Matematicamente eles possuem condições necessárias e suficientes para satisfazer as condições de mínimos globais de funções de várias variáveis.

A classificação anterior é relativa e totalmente independente do tipo de função de energia potencial usada. Agora podemos adicionar um outro fator, indicando como estas derivadas podem ser avaliadas :

- 1.- As primeiras e segundas derivadas são avaliadas numericamente.
- 2.- As primeiras derivadas são avaliadas analiticamente e as segundas obtidas numericamente.
- 3.- As primeiras e segundas derivadas são calculadas analiticamente.

Existem alguns programas computacionais que são exemplos típicos destas classificações, assim o programa **MM2** [1,3], é um dos métodos característico de primeiro ordem. Um outro programa, **BIGSTRN**, [4,5], é do tipo híbrido. Finalmente o programa **CFF** [2], é do tipo método de segunda ordem.

Existe uma série de artigos onde são discutidas em detalhe as principais vantagens e desvantagens de utilizar derivadas analíticas em vez de numéricas. Em particular, são interessantes os artigos de Ermer [6-8], Altona e Faber [9,10] e White e col. [11,12], que defende o uso de métodos numéricos no cálculo das primeiras e segundas derivadas da energia potencial.

Todos os programas computacionais antes citados usam o mesmo tipo de função potencial que corresponde a um campo de força de valência simples que é uma função somente de termos diagonais. Esta escolha pode, em princípio, ser explicada pela considerável simplificação das expressões das derivadas da energia potencial quando os termos cruzados (ou seja os termos não-diagonais) são eliminados.

Por uma outra parte propriedades tais como geometrias moleculares de energias mínimas, alturas de barreiras de rotação interna, entalpias de formação, funções termodinâmicas, entre outras, são bem reproduzidas por um campo de força de valência simples.

A situação é muito diferente quando se refere aos números de onda vibracionais fundamentais calculados, usando esta função potencial diagonal. Falando em termos das conhecidas "Frequências características de grupos funcionais" muito populares entre químicos orgânicos, podemos dizer que usando esta função potencial é possível obtê-las dentro das suas regiões espectrais típicas. Entretanto, diferenças de até 100-200  $\text{cm}^{-1}$  em relação aos valores observados são características desta função potencial simples.

A generalização de uma função potencial, além do considerável trabalho matemático e computacional que é requerido, apresenta mais uma outra dificuldade, a de quais termos cruzados devem ser incluídos, posto que é impossível e também não é necessário incluir todos eles. Desafortunadamente a escolha destes termos é arbitrária e de natureza empírica [6-10].

Sabendo que não podíamos fugir desta arbitrariedade, nossa metodologia para escolhê-los, foi considerar um conjunto pequeno de termos cruzados que influíam fortemente nos movimentos vibracionais, os quais não são possíveis de reproduzir satisfatoriamente sem incluí-los.

Assim foram explicitamente considerados três tipos de interações entre coordenadas internas :

- 1.- Termos cruzados para interações entre coordenadas de estiramentos.
- 2.- Termos cruzados para interações entre coordenadas de estiramentos e deformações angulares.
- 3.- Termos cruzados para interações entre coordenadas de deformações angulares.

A descrição matemática destes termos cruzados efetivos será apresentada em detalhe no Capítulo II.

A etapa de desenvolvimento dos algoritmos matemáticos para realizar a generalização de nossa função potencial foi um dos objetivos principais deste trabalho. Como resultado desta primeira etapa, desenvolvemos nosso próprio programa computacional, **FORCES-1**, ao qual foram adicionadas as rotinas necessárias para realizar todos nossos cálculos, usando o seguinte modelo geral :

- 1.- Cálculos iterativos das geometrias moleculares, até atingir a convergência e obter uma energia mínima.
- 2.- Análise vibracional completa, usando a estrutura final obtida na etapa anterior.
- 3.- Cálculos das propriedades termodinâmicas, tais como : entalpias de formação e funções termodinâmicas.

A etapa seguinte em todo cálculo de mecânica molecular é a Parametrização, a qual é muito importante nestes tipo de teoria, posto que se o conjunto de parâmetros escolhidos não é bom, qualquer cálculo realizado utilizando-os não vai ser correto. Razão pela qual esta etapa representa um consumo de tempo e paciência considerável, além de uma dose razoável de informação experimental de boa qualidade.

Como segundo objetivo, foi avaliar a aplicabilidade da mecânica molecular para os compostos inorgânicos, que possuem suas propriedades moleculares ainda fora de nosso conhecimento. Desta forma a função potencial foi parametrizada para três grupos de moléculas diferentes, do seguinte tipo :

- 1.- Tipo A :  $\text{POCl}_n(\text{CH}_3)_{3-n}$  ,  $n=0,1,2,3$
- 2.- Tipo B :  $\text{COCl}_n(\text{CH}_3)_{2-n}$  ,  $n=0,1,2$
- 3.- Tipo C :  $\text{SOCl}_n(\text{CH}_3)_{2-n}$  ,  $n=0,1,2$

Posteriormente, nossa função potencial foi utilizada para tentar estudar um conjunto de complexos moleculares destes três grupos com pentacloreto de antimônio ( $\text{SbCl}_5$ ). A precária informação experimental existente para estes complexos moleculares, devida principalmente a Lindqvist [13], no que diz respeito a algumas estruturas de raios-X, e a Hase e col. [14,15], no que diz respeito aos espectros vibracionais no estado sólido de alguns destes complexos, nos levou a transferir integralmente o campo de força empírico otimizado para os ligantes livres para o campo de força empírico dos complexos moleculares, otimizando somente os parâmetros mais importantes dos complexos moleculares. Detalhes de toda a etapa da parametrização são dados no Capítulo III.

Finalmente podemos mostrar nos Capítulos IV e V os resultados que obtivemos para as moléculas livres e para os complexos moleculares respectivamente. O Capítulo VI é uma visão global e conclusões finais de tudo o que representa nosso trabalho, tentando ser críticos em relação as perspectivas levantadas com os nossos cálculos, em especial para os complexos, os que ainda consideramos de carácter exclusivamente qualitativos, pelas razões que durante o recorrer deste trabalho serão dadas.

Finalmente, sem tentar fazer apologia dos cálculos de mecânica molecular, só queremos mostrar que quando utilizados corretamente eles podem ser uma ajuda muito poderosa em diferentes estudos da química estrutural.

## CAPÍTULO II

## GENERALIZAÇÃO DA FUNÇÃO POTENCIAL EMPÍRICA PARA CÁLCULOS DE MECÂNICA MOLECULAR

Numerosos estudos críticos sobre as funções de energia potencial mais utilizadas em cálculos de mecânica molecular podem ser encontrados na literatura, destacando-se entre eles os trabalhos de Schleyer e col.[16], Rasmussen e col.[17], Allinger e Burkert [1] e Boyd e col.[18,19], que foram o ponto de partida de nosso próprio trabalho.

Em particular o método desenvolvido por Boyd e col.[18], é uma forma muito clara e precisa de realizar cálculos de mecânica molecular utilizando o método de Newton-Raphson, com um enfoque mais físico-químico. A função potencial usada é do tipo campo de força de valência simples, sem considerar nenhum dos termos cruzados.

As principais modificações feitas no tratamento de mecânica molecular nesta tese, comparadas com as propostas por Boyd, são as seguintes :

- 1.- Inclusão explícita na função potencial de um conjunto de termos cruzados, que consideram um número determinado de interações, usando coordenadas de estiramento dos comprimentos das ligações, deformações angulares dos ângulos de valência e interações não ligadas do tipo 1,3 de Urey-Bradley.
- 2.- Separação dos movimentos traslacionais e rotacionais das vibrações moleculares internas usando o algoritmo proposto por Thomas e Emerson [20], baseado na utilização das condições de Eckart [21].

## 2.1 FUNÇÃO POTENCIAL GENERALIZADA .

Classicamente a energia potencial  $U$ , de uma molécula formada por  $N$  átomos, pode ser dada por uma função das posições atômicas em termos das coordenadas internas :  $R_{ij}$ ,  $\theta_{ijk}$ ,  $\phi_{ijkl}$  e  $\delta_{ijkl}$ , onde  $R_{ij}$  é a magnitude do vetor formado pelos átomos  $i$  e  $j$  (pode ser um comprimento de ligação, ou uma distância interatômica entre dois átomos não-ligados),  $\theta_{ijk}$  é o ângulo de valência, formado pelos vetores dos comprimentos das ligações  $R_{ij}$  e  $R_{jk}$ ,  $\phi_{ijkl}$  é o ângulo diedro de rotação sobre o eixo da ligação  $R_{jk}$ , e  $\delta_{ijkl}$  é uma coordenada formada pelo ângulo entre o vetor  $R_{jl}$  e o plano formado pelos átomos  $i$ ,  $j$ , e  $k$  (por exemplo, esta coordenada existe em deformações fora do plano efetuadas por uma ligação carbonila, ou pelas ligações C-H em movimentos fora do plano, em anéis aromáticos).

A energia potencial molecular, em função destas coordenadas e dentro da aproximação proposta neste trabalho, pode ser escrita da seguinte maneira :

$$U = \{U(R_{ij}) + \{U(\theta_{ijk}) + \{U(\phi_{ijkl}) + \{U(\delta_{ijkl}) + \\ \{ \{ U(R_{ij}, R_{kl}) + \{ \{ U(R_{ij}, \theta_{klm}) + \{ \{ U(\theta_{ijk}, \phi_{lmn}) \} \} \} \} \} \quad (1)$$

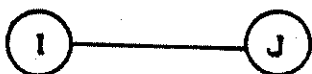
Os primeiros quatro termos são característicos de uma função potencial diagonal, e os três termos restantes são os termos cruzados que temos adicionado na função de energia potencial, transformando-a em uma função potencial generalizada. As expressões analíticas destas funções junto a sua representação gráfica são mostradas na Figura 1. Devemos destacar que as funções aqui apresentadas são limitadas nos termos que utilizamos em nosso programa computacional. Os termos cruzados que temos incluído na expressão da energia potencial segundo a equação (1) são mostrados em na Figura 2, de forma análoga ao feito para os termos diagonais.



FIGURA 1

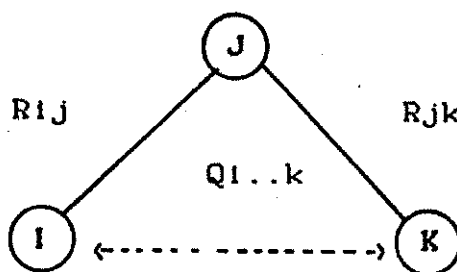
## TERMOS DIAGONAIS DA FUNÇÃO POTENCIAL GENERALIZADA

1.- Coordenada de Estiramento :

a.- Comprimentos de Ligação :  $R_{ij}$ 

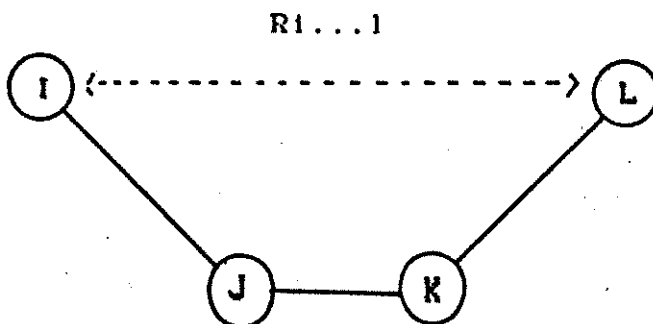
$$U(R_{ij}) = 1/2K_r((R_{ij} - R_{ij}^0)^2 - K'_r(R_{ij} - R_{ij}^0)^3)$$

b.- Interações não-ligadas 1,3 tipo Urey-Bradley :



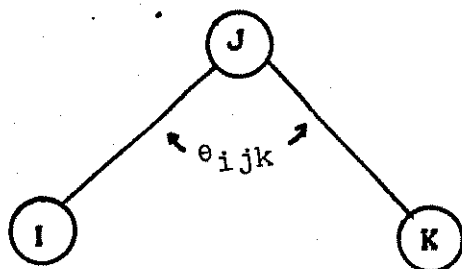
$$U(Q_{ik}) = 1/2F_q(Q_{ik} - Q_{ik}^0)^2$$

c.- Interações não-ligadas 1,4 e superiores tipo Van der Waals e eletrostáticas :



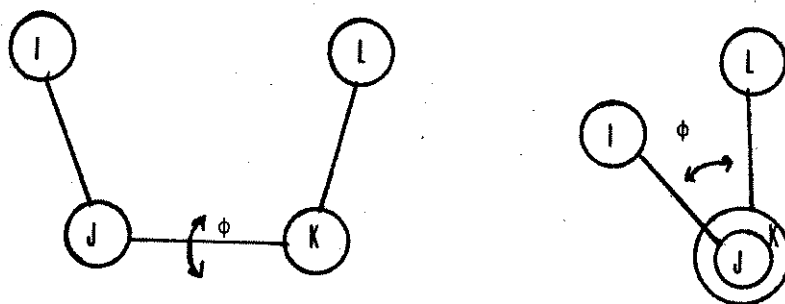
$$U(R_{i...1}) = A \exp(-BR_{i...1}) - C/R_{i...1}^6 + q_i q_l / DR_{i...1}$$

2.- Coordenada de Deformação Angular :  $\theta_{ijk}$



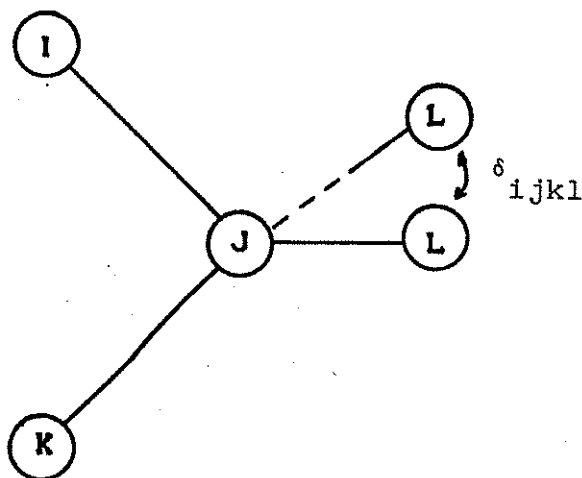
$$U(\theta_{ijk}) = 1/2K_{\theta} [(\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 + K'_{\theta} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^6]$$

3.- Coordenada Torcional :  $\phi_{ijkl}$



$$U(\phi_{ijkl}) = 1/2K_{\phi} [(1 + s \cos(n\phi))]$$

4.- Coordenada de Deformação Fora do Plano :  $\delta_{ijkl}$



$$U(\delta_{ijkl}) = 1/2K_{\delta} (\delta_{ijkl})^2$$

Os parâmetros  $K$  e  $K'$ , para as funções de potencial de estiramento da ligação  $R_{ij}$  e para as deformações angulares  $\theta_{ijk}$ , assim como  $F_q$  para as interações 1,3 de Urey-Bradley,  $K_\phi$  para as funções torcionais e  $K_\delta$  para as funções de deformação fora do plano, são chamados de "parâmetros de energia" e podem ser relacionados com as constantes de força destas coordenadas. Os parâmetros:  $R_{ij}^0$ ,  $Q_{ik}^0$ ,  $\theta_{ijk}^0$ , e  $\delta_{ijkl}^0$ , são denominados valores "naturais" ou "ideais" destas coordenadas, correspondendo a valores definidos para uma situação hipotética onde não existem quaisquer tensões entre estas coordenadas.

As interações não ligadas do tipo 1,4 e superiores, correspondem as interações dos tipos de Van der Waals e eletrostáticas. As primeiras são representadas por uma função de Buckingham modificada [18], com os parâmetros de energia  $A$ ,  $B$  e  $C$ , característicos para cada par de átomos não ligados. As interações eletrostáticas são representadas por uma função do tipo lei de Coulomb, onde os "q" são cargas atômicas efetivas (em unidades de elétrons). "D" é a constante dielétrica microscópica, assumida igual a unidade em todos nossos cálculos.

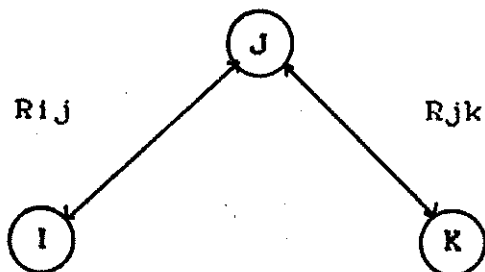
A função potencial torcional é representada por uma função cosenoidal periódica que é uma simplificação de uma expansão em séries de Fourier de cossenos. Nesta função "n" é o período da função e "g" é o sinal, segundo seja um máximo ou mínimo da função. A função potencial para as deformações fora do plano é do tipo harmônica muito simples, na qual o valor do ângulo  $\delta_{1-j-k-l}$  no equilíbrio é assumido igual a zero.

FIGURA 2

## TERMOS NAO-DIAGONAIS DA FUNÇAO POTENCIAL GENERALIZADA

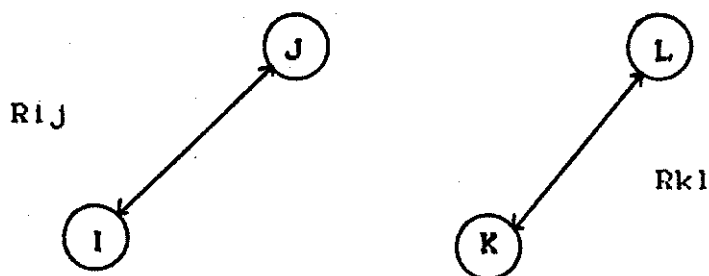
## 1.- Interações : Estiramento-Estiramento

a) tipo 1 :



$$U(R_{ij}, R_{jk}) = 1/2K_{rr} [(R_{ij} - R_{ij}^0) (R_{jk} - R_{jk}^0)]$$

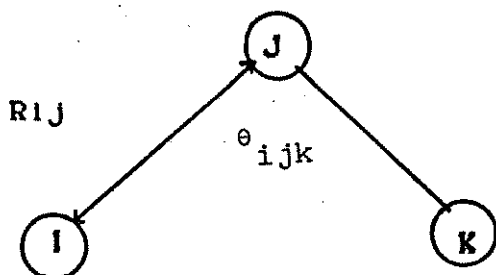
b) tipo 2 :



$$U(R_{ij}, R_{kl}) = 1/2K_{rr} [(R_{ij} - R_{ij}^0) (R_{kl} - R_{kl}^0)]$$

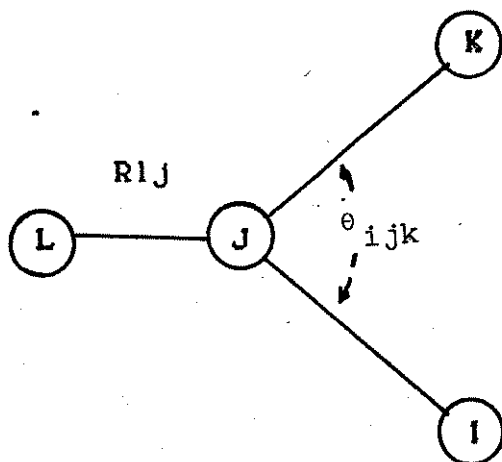
## 2.- Interações : Estiramento-Deformação Angular

a) tipo 1 :



$$U(R_{ij}, \theta_{ijk}) = 1/2K_{r\theta} [(R_{ij} - R_{ij}^0) (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)]$$

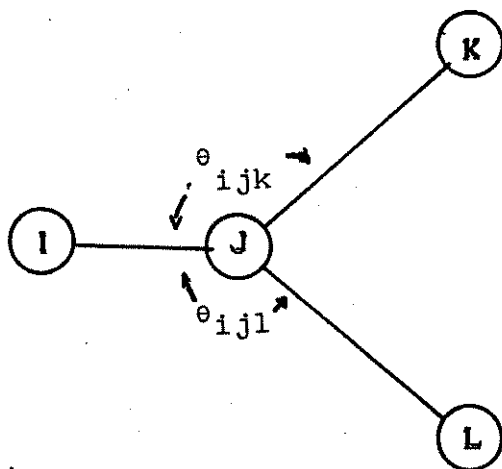
b) tipo 2 :



$$U(R_{1j}, \theta_{ijk}) = \frac{1}{2K_{r\theta}} [(R_{1j} - R_{1j}^0) (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)]$$

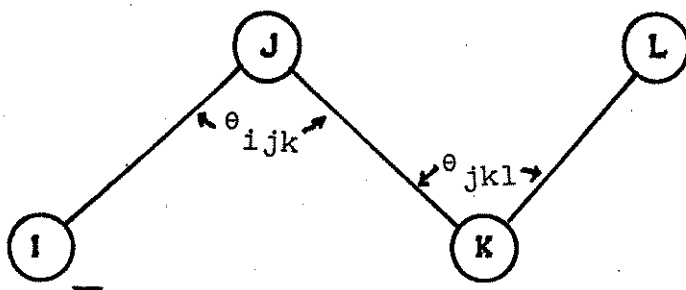
### 3. - Interações : Deformação-Deformação

a) tipo 1 :



$$U(\theta_{ijk}, \theta_{ijl}) = \frac{1}{2K_{\theta\theta}} [ (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0) (\theta_{ijl} - \theta_{ijl}^0) ]$$

b) tipo 2 :



$$U(\theta_{ijk}, \theta_{jkl}) = \frac{1}{2K_{\theta\theta}} [ (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0) (\theta_{jkl} - \theta_{jkl}^0) ]$$

A energia potencial  $U$ , escrita segundo a equação (1) pode agora ser expandida em séries de Taylor, considerando até termos quadraticos, em torno do ponto de equilíbrio das coordenadas internas, obtendo-se a equação (2).

$$\begin{aligned}
 U = & U_0(\dots R_{ij}^0, \dots \theta_{ijk}^0, \dots \phi_{ijkl}^0, \dots \delta_{ijkl}^0) + \left[ (\partial U(R_{ij}) / \partial R_{ij})_0 \Delta R_{ij} \right. \\
 & + 1/2 \left[ (\partial^2 U(R_{ij}) / \partial R_{ij}^2)_0 \Delta R_{ij}^2 + \left[ (\partial U(\theta_{ijk}) / \partial \theta_{ijk})_0 \Delta \theta_{ijk} \right. \right. \\
 & + 1/2 \left[ (\partial^2 U(\theta_{ijk}) / \partial \theta_{ijk}^2)_0 \Delta \theta_{ijk}^2 + \left[ (\partial U(\phi_{ijkl}) / \partial \phi_{ijkl})_0 \Delta \phi_{ijkl} \right. \right. \\
 & + 1/2 \left[ (\partial^2 U(\phi_{ijkl}) / \partial \phi_{ijkl}^2)_0 \Delta \phi_{ijkl}^2 + \left[ (\partial U(\delta_{ijkl}) / \partial \delta_{ijkl})_0 \Delta \delta_{ijkl} \right. \right. \\
 & + 1/2 \left[ (\partial^2 U(\delta_{ijkl}) / \partial \delta_{ijkl}^2)_0 \Delta \delta_{ijkl}^2 + \right. \\
 & \left. \left. \left[ \left[ (\partial U(R_{ij}, R_{kl}) / \partial R_{ij})_0 \Delta R_{ij} + (\partial U(R_{ij}, R_{kl}) / \partial R_{kl})_0 \Delta R_{kl} \right] + \right. \right. \\
 & \left. \left. 1/2 \left[ \left[ (\partial^2 U(R_{ij}, R_{kl}) / \partial R_{ij} \partial R_{kl})_0 \Delta R_{ij} \Delta R_{kl} \right] + \right. \right. \\
 & \left. \left. \left[ \left[ (\partial U(R_{ij}, \theta_{klm}) / \partial R_{ij})_0 \Delta R_{ij} + (\partial U(R_{ij}, \theta_{klm}) / \partial \theta_{klm})_0 \Delta \theta_{klm} \right] + \right. \right. \\
 & \left. \left. 1/2 \left[ \left[ (\partial^2 U(R_{ij}, \theta_{klm}) / \partial R_{ij} \partial \theta_{klm})_0 \Delta R_{ij} \Delta \theta_{klm} \right] + \right. \right. \\
 & \left. \left. \left[ \left[ (\partial U(\theta_{ijk}, \theta_{lmn}) / \partial \theta_{ijk})_0 \Delta \theta_{ijk} + (\partial U(\theta_{ijk}, \theta_{lmn}) / \partial \theta_{lmn})_0 \Delta \theta_{lmn} \right] + \right. \right. \\
 & \left. \left. 1/2 \left[ \left[ (\partial^2 U(\theta_{ijk}, \theta_{lmn}) / \partial \theta_{ijk} \partial \theta_{lmn})_0 \Delta \theta_{ijk} \Delta \theta_{lmn} \right] \right. \right. \quad (2)
 \end{aligned}$$

onde :

$$\Delta R_{ij} = R_{ij} - R_{ij}^0, \quad \Delta \theta_{ijk} = \theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0, \quad \dots$$

Analisando a equação (2) podemos verificar que o primeiro termo  $U_0$ , é a energia total da molécula, referida a um estado hipotético ideal, em função das coordenadas internas em seus valores naturais. As primeiras derivadas formam as  $3N$  componentes do vetor gradiente da energia potencial, as quais num processo de minimização devem aproximar-se de zero. As segundas derivadas são os elementos da matriz hessiana de dimensões  $3N$  por  $3N$ .

A etapa a seguir é a otimização da equação (2), isto pode ser feito através da diferenciação dos elementos  $\Delta R_{ij}, \Delta \theta_{ijk}$  e demais. No entanto, este procedimento em coordenadas internas é muito simples, mas estas coordenadas para uma molécula de topologia qualquer podem apresentar vários vínculos redundantes entre si.

Escrever as equações que vinculam as condições de redundâncias, e que permitem a eliminação delas é geralmente uma tarefa muito difícil, posto que para cada sistema existe um conjunto particular de equações. Isto impossibilita a generalização desta metodologia.

Uma forma elegante e eficaz de evitar este problema é transformar os elementos :  $\Delta R_{ij}, \Delta \theta_{ijk}$ , e outros, a coordenadas cartesianas as quais por sua condição de ortogonalidade eliminam as relações de vínculo existentes nas coordenadas internas de valência. Podemos usar um conjunto de coordenadas cartesianas, escrito de uma maneira geral :

$$X_i^\alpha \quad (i = 1, \dots, N, \alpha = x, y, z)$$

onde alfa refere-se as três coordenadas do átomo i.

Agora a energia potencial U pode ser expressa em coordenadas cartesianas, usando o conjunto de :  $\Delta R_{ij}, \Delta \theta_{ijk}, \Delta \phi_{ijkl}$ , e  $\Delta \delta_{ijkl}$ . Esta transformação é feita considerando que estes deltas são deslocamentos infinitesimais em volta do ponto de equilíbrio, e que podemos expandi-los em séries de Taylor em torno deste ponto. Estas expansões são feitas considerando até os termos quadráticos, eliminando-se todos os termos superiores. Estas equações de transformação possuem por exemplo a seguinte forma :

$$\Delta R_{ij} = \left[ (I_r^\alpha \Delta X_i^\alpha + J_r^\alpha \Delta X_j^\alpha) + 1/2 \sum \sum (PQ)_r^{\alpha\beta} \Delta X_p^\alpha \Delta X_q^\beta \right] \\ (\alpha, \beta = x, y, z, P, Q = I, J) \quad (3)$$

$$\Delta \theta_{ijk} = \left[ (I_\theta^\alpha \Delta X_i^\alpha + J_\theta^\alpha \Delta X_j^\alpha + K_\theta^\alpha \Delta X_k^\alpha) + 1/2 \sum \sum (PQ)_\theta^{\alpha\beta} \Delta X_p^\alpha \Delta X_q^\beta \right] \\ (\alpha, \beta = x, y, z, P, Q = I, J, K) \quad (4)$$

Expressões inteiramente análogas são achadas para as transformações das coordenadas torcionais  $\Delta^\phi_{ijkl}$  e das coordenadas de deformações fora do plano  $\Delta^\delta_{ijkl}$ .

Os coeficientes  $I_r^\alpha, I_\theta^\alpha$ , e outros, são as derivadas primeiras das coordenadas internas com relação as coordenadas cartesianas  $(x, y, z)$  :

$$I_r^\alpha = (\partial R_{ij} / \partial X_i^\alpha)_0 ; \quad I_\theta^\alpha = (\partial \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha)_0 \quad (5)$$

Os coeficientes  $(PQ)_r^{\alpha\beta}$  são as segundas derivadas (considerando só os elementos que são diferentes de zero) :

$$(I^\alpha I^\beta)_r = (\partial^2 R_{ij} / \partial X_i^\alpha \partial X_j^\beta)_0 ; \quad (I^\alpha I^\beta)_r = (\partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha \partial X_j^\beta)_0 \quad (6)$$

A diferença com relação a maneira proposta por Boyd, que avalia as primeiras derivadas analiticamente e as segundas derivadas numericamente, é que em nosso sistema computacional todas as derivadas são calculadas analiticamente. No **APÊNDICE 1**, são dadas as equações de transformação para os quatro tipos de coordenadas internas consideradas. Vale destacar que no trabalho de Altona e Faber [10] as expressões dadas no Apêndice A, apresentam uma série de erros que em nosso trabalho foram corrigidos. Analogamente no **APÊNDICE 2**, são dadas as equações para as transformações dos termos cruzados (não-diagonais).

As equações (3) e (4) são escritas de maneira geral, válidas para qualquer parâmetro estrutural  $B_i$ .

$$\Delta B_i = \{ \{ P_i^\alpha \Delta X_p^\alpha + 1/2 \} \{ (PQ)_i^{\alpha\beta} \Delta X_p^\alpha \Delta X_q^\beta \} \quad (7)$$

onde os coeficientes  $P_i^\alpha$  são dados pela equação (5) e os coeficientes  $(PQ)_i^{\alpha\beta}$  avaliados usando a equação (6). Substituindo a equação geral (7) na equação (2) podemos obter uma expressão geral para a energia potencial  $U$  em coordenadas cartesianas :

$$U = U_0 + \{ \{ \{ F_i P_i^\alpha \Delta X_p^\alpha + 1/2 \} \{ (F_i (PQ)_i^{\alpha\beta} + F_i' P_i^\alpha Q_i^\beta) \Delta X_p^\alpha \Delta X_q^\beta \} \} + \{ \{ \{ F_{ij} S_{ij}^\alpha T_j^\beta \Delta X_s^\alpha \Delta X_t^\beta \} \} \quad (8)$$



Os fatores  $F_i$ ,  $F_i'$  e  $F_{ij}$  possuem a forma geral :

$$\begin{aligned} F_i &= \partial U(B_i) / \partial B_i + \sum \partial U(B_i, B_j) / \partial B_i \\ F_i' &= \partial^2 U(B_i) / \partial B_i^2 \\ F_{ij} &= \partial^2 U(B_i, B_j) / \partial B_i \partial B_j \end{aligned} \quad (9)$$

Expressões analíticas dos fatores  $F_i$  e  $F_i'$  para os diferentes parâmetros estruturais são dados no **APÊNDICE 1**. O fator  $F_{ij}$  típico de termos cruzados é dado no **APÊNDICE 2**. Os índices "  $p, q = i, j, \dots, k$  " e "  $s, t = i, j, \dots, k$  " das diferentes somas, são sobre todos os átomos que formam o parâmetro estrutural considerado. Assim a equação (8) pode ser escrita da seguinte forma :

$$U = U_0 + \sum A_i^\alpha \Delta X_i^\alpha + 1/2 \sum \sum C_{ij}^{\alpha\beta} \Delta X_i^\alpha \Delta X_j^\beta \quad (10)$$

onde os elementos do vetor  $A_i^\alpha$  são formados pelos coeficientes que multiplicam os  $\Delta X_i^\alpha$ , os elementos da matriz  $C_{ij}^{\alpha\beta}$  são todos os fatores que são multiplicados pelos  $\Delta X_i^\alpha \Delta X_j^\beta$ , da equação (8).

Aplicando a condição necessária de mínimo de energia potencial  $U$  :

$$\partial U / \partial \Delta X_i^\alpha = 0 \quad (i = 1, \dots, N, \alpha = x, y, z) \quad (11)$$

Assim, da equação (10) obtivemos um conjunto de  $3N$  equações algebraicas lineares para os elementos de  $X_i^\alpha$ , dados pela seguinte equação :

$$-A_i^\alpha = \sum \sum C_{ij}^{\alpha\beta} \Delta X_j^\alpha \quad (i = 1, \dots, N, \alpha, \beta = x, y, z) \quad (12)$$

Devido as aproximações realizadas, o sistema de equações lineares (12) deve ser resolvido iterativamente, gerando um novo conjunto de  $X_i^\alpha$  da forma :

$$\begin{aligned} X_i^\alpha(\text{novas}) &= X_i^\alpha(\text{antigas}) + \Delta X_i^\alpha \\ (i = 1, \dots, N, \alpha = x, y, z) \end{aligned} \quad (13)$$

Assim começa um novo ciclo ao serem resolvidas as equações (2)-(13), usando os valores de  $X_i^\alpha$  (novas), processo que é repetido até que os  $\Delta X_i^\alpha$  da equação (13) sejam considerados suficientemente pequenos. Na iteração final os valores  $A_i^\alpha$  devem ser iguais a zeros teoricamente, de maneira que as primeiras derivadas sejam nulas, podendo-se escrever a energia potencial final da forma seguinte :

$$U = U_0 + 1/2 \sum \sum C_{ij}^{\alpha\beta} \Delta X_i^\alpha \Delta X_j^\beta \quad (14)$$

A partir desta equação os números de onda vibracionais da molécula podem ser encontrados facilmente, diagonalizando a matriz  $C$ , a qual previamente é multiplicada pelos recíprocos das raízes quadradas das massas atômicas,  $M_i$ , assim :

$$CM_{ij}^{\alpha\beta} = C_{ij}^{\alpha\beta} / (M_i M_j)^{1/2} \quad (15)$$

$(i, j = 1, \dots, N, \alpha = x, y, z)$

Os modos normais vibracionais em coordenadas cartesianas de deslocamentos são obtidos diretamente a partir dos vetores próprios da matriz  $CM$ .

Usando a estrutura molecular final, podemos obter os momentos de inércia, a partir dos valores próprios do tensor de inércia  $T$ .

$$T = \begin{vmatrix} \sum M_i (y_i^2 + z_i^2) & -\sum M_i x_i y_i & -\sum M_i x_i z_i \\ -\sum M_i x_i y_i & \sum M_i (x_i^2 + z_i^2) & -\sum M_i y_i z_i \\ -\sum M_i x_i z_i & -\sum M_i y_i z_i & \sum M_i (x_i^2 + y_i^2) \end{vmatrix} \quad (16)$$

onde  $x_i, y_i, z_i$ , são as coordenadas cartesianas do átomo  $i$ , relativas ao centro de massas da molécula.

Os números de onda vibracionais e os momentos de inércia são utilizados para calcular as contribuições translacionais, rotacionais e vibracionais, as quais são usadas na avaliação das funções termodinâmicas para um estado gasoso. Estas por sua vez, são usadas para obter as entalpias de formação.

## 2.2 SEPARAÇÃO DAS ROTAÇÕES E TRANSLAÇÕES DAS VIBRAÇÕES INTERNAS

No mínimo de energia, a matriz  $C$  de dimensões  $3N$  por  $3N$ , dada pela equação (11) é singular de ordem 6. Isto é devido a existência de três rotações e três translações de uma molécula como todo, que mantém inalterada a energia potencial molecular. Para tratar a separação destes movimentos das vibrações internas, existem pelo menos três métodos. Para os dois primeiros faremos um ligeiro comentário acerca deles, maiores detalhes podem ser encontrados nos artigos originais.

O primeiro denominado "método da matriz inversa generalizada", deduzido por Lifson e Warshel [22], requer a diagonalização da matriz  $C$  em cada interação gerando uma nova matriz  $C'$  de dimensões  $3N-6$  por  $3N-6$ . Isto produz um aumento considerável do tempo de cálculo, a pesar de ser computacionalmente muito simples de implementar.

O segundo método devido a Boyd [18] é conhecido como "método da matriz reduzida". Nesta formulação seis coordenadas quaisquer são mantidas fixas, por conveniência, podemos escolher o plano  $xy$  como plano molecular e fixar  $\Delta x_1 = \Delta y_1 = \Delta z_1 = \Delta y_2 = \Delta z_2 = \Delta z_3 = 0$ . Isto é equivalente a fixar a origem do sistema molecular, podendo agora eliminar as linhas e as colunas correspondentes a estas coordenadas mantidas fixas na matriz  $C$  obtendo-se uma matriz  $C'$  análoga à do método anterior. Este método apresenta duas desvantagens: uma que o processo de minimização da energia potencial é dependente da orientação inicial da molécula e a outra é que para geometrias moleculares iniciais afastadas do ponto do equilíbrio a convergência é lenta e muito oscilante. O tempo de cálculo é menor que o primeiro método e a implementação computacional é bem mais elaborada.

O terceiro método é devido a Thomas e Emerson [20], os quais usam as condições de Eckart [21] de uma maneira mais elegante e muito eficaz. Neste método o centro de massas é fixado e as rotações infinitesimais em  $\Delta X_i$  condicionadas da seguinte forma :

$$\text{Traslações : } \sum M_i \Delta X_i^\alpha = \sum M_i \Delta Y_i^\alpha = \sum M_i \Delta Z_i^\alpha = 0$$

$$(i = 1, \dots, N, \alpha = x, y, z)$$

Rotações :

$$\begin{aligned} \sum M_i (x_i \Delta Y_i - y_i \Delta X_i) &= 0 \\ \sum M_i (y_i \Delta Z_i - z_i \Delta Y_i) &= 0 \\ \sum M_i (z_i \Delta X_i - x_i \Delta Z_i) &= 0 \end{aligned} \quad (i = 1, \dots, N) \quad (17)$$

Sendo  $M_i$  a massa atômica do átomo  $i$ ,  $x_i, y_i, z_i$  as coordenadas cartesianas deste átomo e  $\Delta X_i, \Delta Y_i, \Delta Z_i$  os deslocamentos cartesianos  $\Delta X_i^\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ). Escrevendo estas equações em forma matricial :

$$\sum D_{ij}^{\alpha\beta} \Delta X_i^\alpha = 0 \quad (j=1, \dots, 6, \alpha, \beta=x, y, z, i=1, \dots, N) \quad (18)$$

$D$  é uma matriz de dimensões 6 por  $3N$ . Podemos agora juntar estas seis condições a equação (11) formando um só conjunto de equações, mediante o uso do método "dos multiplicadores de Lagrange". O novo sistema acrescido é :

$$B = \begin{pmatrix} C & D^+ \\ D & O \end{pmatrix} \quad (19)$$

Onde  $D^+$  é a matriz transposta de  $D$ , e  $O$  é uma matriz nula de dimensões 6 por 6. Assim devemos resolver um sistema de  $3N+6$  equações lineares da seguinte forma :

$$-G_i^\alpha = \sum B_{ij}^{\alpha\beta} \Delta Y_j^\alpha \quad (i=1, \dots, N, \alpha = x, y, z) \quad (20)$$

Com  $G$  e  $Y$  vetores de dimensões  $3N+6$  da forma :

$$\begin{aligned} G &= (A_1, A_2, \dots, A_N^3, 0, 0, 0, 0, 0, 0) \\ Y &= (\Delta X_1, \Delta X_2, \dots, \Delta X_N^3, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_6) \end{aligned} \quad (21)$$

Onde os  $\lambda_i$  são os multiplicadores de Lagrange. Estes valores para nosso trabalho são irrelevantes e não serão considerados.

A implementação deste último método é mais complicada que os anteriores, no entanto o tempo de cálculo adicional é muito pequeno, além de não apresentar as desvantagem encontradas no método usado por Boyd. Esta técnica foi implementada em nosso programa computacional FORCES-1.

### 2.3 ENERGIAS E CONSTANTES DE FORÇA COMO FUNÇÃO DA GEOMETRIA MOLECULAR

Estes tipos de relações são muito simples, trata-se de uma formulação mais ou menos empírica de incorporar os efeitos sofridos por um determinado parâmetro estrutural ao ser modificada sua vizinhança molecular. A nossa metodologia aqui é ilustrada para o caso de uma coordenada interna de estiramento de uma ligação  $R_{ij}$ , escrevendo para este fim uma função potencial cúbica :

$$U(R_{ij}) = 1/2K_r [(R_{ij} - R_{ij}^0)^2 - K'_r(R_{ij} - R_{ij}^0)^3] \quad (22)$$

Onde  $K$  e  $K'$  são dois parâmetros a serem ajustados. Tomando a primeira derivada da equação anterior :

$$(\partial U(R_{ij})/\partial R_{ij})_0 = K_r [(R_{ij} - R_{ij}^0) - 3/2K'_r(R_{ij} - R_{ij}^0)^2] \quad (23)$$

Assim os efeitos das modificações na geometria molecular são considerados explicitamente pela equação (23). As constantes de força são obtidas como as segundas derivadas da equação (22) :

$$(\partial^2 U(R_{ij})/\partial R_{ij}^2)_0 = K_r [1 - 3K'_r(R_{ij} - R_{ij}^0)] \quad (24)$$

Os parâmetros  $K$  e  $K'$ , geralmente são obtidos a partir dos valores das constantes de força espectroscópicas.

## 2.4 AMPLITUDES MÉDIAS DE VIBRAÇÃO

As amplitudes médias de vibração  $L_{ij}$  para uma distância interatômica  $R_{ij}$  são calculadas pela equação :

$$L_{ij}^2 = \langle \delta R^2 \rangle = \sum_n \gamma_n^2 \langle Q_n^2 \rangle \quad (25)$$

onde os valores  $\langle Q_n^2 \rangle$  são conhecidos como "parâmetros de frequências" e podem ser calculados usando a equação :

$$\langle Q_n^2 \rangle = h/8\pi^2 c \omega_n \coth (hc\omega_n / 2kT) \quad (26)$$

sendo  $\omega_n$  o número de onda vibracional (cm<sup>-1</sup>) e T a temperatura absoluta. Os valores de  $\gamma_n$  podem ser calculados como :

$$\gamma_n = \sum_i \partial R / \partial X_i A_{in} \quad (27)$$

onde  $A_{in}$  são os elementos da matriz de coordenadas normais cartesianas de deslocamentos. As derivadas na equação (4) correspondem aos elementos da matriz B de Wilson [23], para distâncias internucleares  $R_{ij}$ .

## CAPÍTULO III

## PARAMETRIZAÇÃO DO CAMPO DE FORÇA EMPÍRICO

O processo de parametrização é o centro dos cálculos de mecânica molecular no sentido de interligar a teoria de campo de força com as aplicações numéricas, pelo que deve ser feito de forma cuidadosa e consistente com as propriedades que estão tentando-se obter.

A informação necessária para realizar a parametrização é muito dependente do tipo de propriedades moleculares que estamos interessados em avaliar. Em nosso caso particular o interesse foi nas seguintes propriedades : energéticas (geometrias moleculares de energias mínimas, energias totais relativas, alturas de barreiras de rotação interna, entalpias de formação), vibracionais (números de onda vibracionais fundamentais, energias de ponto zero e amplitudes médias de vibração), e as funções termodinâmicas.

Para as propriedades energéticas, as quais dependem mais diretamente da geometria molecular, a informação mais interessante é das geometrias moleculares experimentais que são usadas para refinar o conjunto de parâmetros "naturais ou ideais". Esta informação usualmente pode ser obtida espectroscopicamente (espectroscopia de microondas) ou por métodos de difração (método de difração de elétrons em fase gasosa, e com certos cuidados, o método de difração de raios-X, para estado sólido).

A este conjunto de parâmetros geométricos podemos adicionar os parâmetros de Van der Waals e as cargas atômicas efetivas que são necessários para considerar o conjunto de interações entre átomos não-ligados .

Os parâmetros de Van der Waals podem ser de dois tipos, que estão relacionados entre si, em ambas situações a função potencial de Buckingham modificada utilizada é a mesma. Um primeiro conjunto de parâmetros é "A, B, e C", neste caso estes parâmetros são característicos dos pares de átomos não ligados. Um segundo conjunto é usar os parâmetros atômicos "R\* e  $\epsilon$ " definidos por Hill [24], onde  $R^*$  é o raio de Van der Waals e  $\epsilon$  é definido como a "dureza ou moleza" deste átomo. Estas duas grandezas são características atômicas. É muito comum expressar os parâmetros A, B, e C em função de  $R_i^*$  e  $\epsilon_i$ , através do uso das seguintes equações :

$$A = 5750 \epsilon_{ij}$$

$$B = 1 / [(R_i^* + R_j^*) 0.0736]$$

$$C = 0.01563 \epsilon_{ij} (R_i^* + R_j^*)^6$$

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2}$$

As cargas atômicas efetivas usadas para calcular as interações eletrostáticas quando existem ligações polares podem ser obtidas de cálculos de orbitais moleculares ou obtidas experimentalmente a partir dos momentos de ligação, os quais por sua vez são deduzidos de medidas de intensidades absolutas nos espectros infravermelho. Neste trabalho as cargas atômicas das moléculas livres foram obtidas de valores dos momentos de ligação existentes. Para os complexos moleculares elas foram obtidas de cálculos de orbitais moleculares, usando o método semi-empírico CNDO/2 [25], o qual foi previamente extendido até elementos do quinto período, para poder tratar o átomo de Sb [26,27].

As propriedades vibracionais são muito sensíveis aos valores dos "parâmetros de energia", os quais formam um conjunto de parâmetros que são obtidos indiretamente da informação experimental. Estes parâmetros são deduzidos, tradicionalmente, a partir dos valores das constantes de forças espectroscópicas, obtidas de análise de coordenadas normais .



As propriedades termodinâmicas não precisam ser parametrizadas, a exceção é a entalpia de formação que dependendo do esquema utilizado para calculá-la precisaria dos chamados "parâmetros de incrementos de grupos" ou "parâmetros de energias de ligação". Em nosso trabalho escolhemos este último tipo de parâmetros. O método de cálculo da entalpia de formação é o mesmo usado por Boyd [18].

Nas Tabelas 1-3, mostramos os valores dos parâmetros obtidos para os ligantes livres. A continuação, na Tabela 4, são mostrados os parâmetros que foram adicionados para considerar os complexos moleculares, que devido a falta de informação experimental foi necessário utilizar o máximo número de parâmetros das moléculas livres.

TABELA 1: PARAMETROS DO CAMPO DE FORÇA DOS LIGANTES LIVRES P=O

## Comprimentos de ligação

	$K(\text{mdinas}/\text{Å})$	$R_0(\text{Å})$	$K'(\text{Å}^{-1})$	$I_g(\text{Kcal/mol})$
P=O	9,83	1,454	3,9	133,0
P-Cl	2,20	2,015	3,0	88,0
P-C	2,05	1,770	3,0	75,5
C-H	4,49	1,100	0,0	95,0

## Deformações angulares

	$H(\text{mdinas } \text{Å}/\text{rad}^2)$	$\theta_0(\text{graus})$
O=P-C	0,450	115,0
O=P-Cl	0,600	115,0
Cl-P-Cl	0,450	104,0
Cl-P-C	0,400	104,0
C-P-C	0,350	104,0
P-C-H	0,180	109,5
H-C-H	0,485	109,5

## Interações de Urey-Bradley

	$F_q(\text{mdinas}/\text{Å})$	$Q_0(\text{Å})$
O...C	0,55	2,90
O...Cl	0,60	2,90
Cl...Cl	0,32	3,10
Cl...C	0,20	3,00
C...C	0,20	2,90
P...H	0,60	2,40
H...H	0,05	1,80

## Termos cruzados

## Estiramentos-Estiramentos

	$f_{rr'}(\text{mdinas}/\text{Å})$
PCl;PCl	-0,180
PCl;PC	-0,150
PC ;PC	0,040
CH ;CH	-0,010

## Deformações-Deformações

	$f_{\theta\theta'}(\text{mdinas } \text{Å}/\text{rad}^2)$
OPCl;OPCl	0,140
OPCL;OPC	-0,050
OPC ;OPC	0,070
PCH ;PCH	0,001
HCH ;HCH	0,003

### Continuação da Tabela 1

#### Estiramentos-Deformações

	$f_{r\theta}$ (mdinas/rad <sup>2</sup> )
PC ;HCH	0,170

#### Torção

	$U_0$ (Kcal/mol)	s(fase)	n(período)
P-C	3,240	11	3,0

#### Interações não-ligadas de Van der Waals

Átomo	$R^*$ (Å)	$\epsilon$ (Kcal/mol)	E.A. (Kcal/mol)
P	2,10	0,170	75,50
O	1,75	0,065	59,56
C	1,90	0,045	170,90
Cl	2,05	0,300	28,92
H	1,45	0,050	52,10

E.A.: Energia de atomização

**TABELA 2 : PARAMETROS ADICIONAIS PARA O CAMPO DE FORÇA  
DOS LIGANTES LIVRES C=O**

#### Comprimentos de ligação

	$K$ (mdinas/Å)	$R_0$ (Å)	$K'$ (Å <sup>-1</sup> )	$I_g$ (Kcal/mol)
C=O	10,50	1,200	5,0	190,0
C-C	3,80	1,490	3,0	101,0
C-Cl	1,70	1,780	2,0	82,5
C-H	4,73	1,100	0,0	95,0

## Continuação da Tabela 2

### Deformações angulares

### Interações de Urey-Bradley

	H(mdinas $\text{\AA}/\text{rad}^2$ )	$\theta_o$ (graus)		$F_q$ (mdinas/ $\text{\AA}$ )	$Q_o$ ( $\text{\AA}$ )
O=C-Cl	0,300	122,0	O...Cl	0,35	2,60
O=C-C(a)	0,650	128,0	O...C	0,40	2,40
O=C-C(b)	0,650	124,0	O...C	0,40	2,40
C-C-Cl	0,600	110,0	C...Cl	0,90	2,75
C-C-C	0,250	118,0	C...C	0,37	2,60
C-C-H	0,510	109,5	C...H	0,20	2,20
H-C-H	0,485	109,5	H...H	0,05	1,80

(a): ângulo no acetil cloreto; (b): ângulo na acetona

### Termos cruzados

#### Estiramentos Estiramentos

#### Estiramentos-Deformações

	$f_{rr'}$ (mdinas/ $\text{\AA}$ )		$f_{re'}$ (mdinas/ $\text{rad}^2$ )
CH;CH	-0,01	OC;C-C-Cl	0,78
CC;CCl	-0,37	OC;C-C-C	0,40
CC;CC	-0,26	CC;H-C-H	-0,05

#### Deformações-Deformações

	$f_{\theta\theta'}$ (mdinas $\text{\AA}/\text{rad}^2$ )
CCH;CCH	-0,020
HCH;HCH	-0,016

### Torções

### Deformações não-planares

	$U_o$ (Kcal/mol)	s(fase)	n(período)		$K_\delta$ (mdinas $\text{\AA}/\text{rad}^2$ )
OCCH	-0,432	+1	3,0	C=O	0,320
CCCH	0,173	+1	3,0	C-C	0,017
ClCCH	0,302	+1	3,0	C-Cl	0,076

**TABELA 3 : PARAMETROS ADICIONAIS PARA O CAMPO DE FORÇA  
DOS LIGANTES LIVRES S=O**

**Comprimentos de ligação**

	$K(\text{mdinas}/\text{Å})$	$R_0(\text{Å})$	$K'(\text{Å}^{-1})$	$I_g(\text{Kcal/mol})$
S=O	8,10	1,465	6,0	120,0
S-Cl	1,95	2,070	2,0	58,0
S-C	1,80	1,820	2,0	72,5
C-H	4,70	1,100	0,0	95,0

**Deformações angulares**

**Interações de Urey-Bradley**

	$H(\text{mdinas } \text{Å}/\text{rad}^2)$	$\theta_0(\text{graus})$		$F_q(\text{mdinas}/\text{Å})$	$Q_0(\text{Å})$
O=S-Cl	0,810	107,0	O...Cl	0,30	2,80
O=S-C	0,950	108,0	O...C	0,10	2,60
Cl-S-Cl	0,350	94,0	Cl...Cl	0,43	3,10
Cl-S-C	0,260	93,5	Cl...C	0,57	2,90
C-S-C	0,160	93,5	C...C	0,70	2,65
S-C-H	0,400	109,5	S...H	0,18	2,40
H-C-H	0,485	109,5	H...H	0,05	1,80

**Termos cruzados**

**Estiramentos-Estiramentos**

**Estiramentos-Deformações**

	$f_{rr'}(\text{mdinas}/\text{Å})$		$f_{r\theta}(\text{mdinas}/\text{rad}^2)$
CH ;CH	-0,010	SO;CSC	-0,970
SCl;SCl	-0,070	SO;ClSCL	0,900
SC ;SC	-0,280	SO;CLSC	-0,300
SCl;SC	-0,180	SC;HCH	0,080

### Continuação da Tabela 3

#### Deformações - Deformações

	$f_{\theta\theta}$ , (mdinas $\text{\AA}^2/\text{rad}^2$ )
OSC ; OSC	-0,150
OSC1 ; OSC1	0,210
OSC1 ; OSC	-0,180
SCH ; CH	-0,025
HCH ; HCH	-0,010

#### Torção

	$U_0$ (Kcal/mol)	s(fase)	n(período)
CSCCL	1,814	+1	3,0
CSCH	1,814	+1	3,0

#### Interações de Van der Waals

Átomo	$R^*$ ( $\text{\AA}$ )	$\epsilon$ (Kcal/mol)	E.A. (Kcal/mol)
S	2,10	0,200	66,40

E.A.: Energia de atomização

**TABELA 4 : PARAMETROS ADICIONAIS PARA O CAMPO DE FORÇA  
DOS COMPLEXOS MOLECULARES**

**comprimentos de ligação**

	$K(\text{mdinas}/\text{Å})$	$R_0(\text{Å})$	$K'(\text{Å}^{-1})$	$I_g(\text{Kcal/mol})$
Sb-O	0,50	2,100	2,0	45,00
P-O	6,25	1,535	4,0	66,50
C-O	9,00	1,240	2,0	140,00
S-O	5,00	1,600	4,0	75,00
Sb-Cl	1,60	2,360	2,0	60,00

**Deformações angulares**

**Interações de Urey-Bradley**

	$H(\text{mdinas } \text{Å}/\text{rad}^2)$	$\theta_0(\text{graus})$		$F_q(\text{mdinas}/\text{Å})$	$Q_0(\text{Å})$
Cl-Sb-Cl	0,50	90,00	Cl..Cl	0,10	3,30
Cl-Sb-O	0,65	90,00	Cl..O	0,25	3,30
Sb-O-P	0,40	145,00	Sb..P	0,05	3,50
Sb-O-C	0,40	150,00	Sb..O	0,10	3,25
Sb-O-S	0,80	120,00	Sb..S	0,35	3,32

**Termos cruzados**

**Estiramentos - Estiramentos**

	$f_{rr'}(\text{mdinas}/\text{Å})$
Sb-Cl ; Sb-Cl <sub>ax.</sub>	0,080
Sb-Cl ; Sb-O	0,200

### Continuação da Tabela 4

#### Torções

	$U_0$ (Kcal/mol)	s(fase)	n(período)
Sb-O	0,720	-1	2
P-O	1,008	+1	3
C-O	1,440	-1	2
S-O	0,324	-1	3

#### Interações de Van der Waals

	$R^*$ (Å)	$\epsilon$ (Kcal/mol)	E.A. (Kcal/mol)
Sb	2,20	0,20	61,00

E.A.: Energia de atomização



## CAPÍTULO IV

## PROPRIEDADES MOLECULARES CALCULADAS DOS LIGANTES LIVRES

Os resultados obtidos para os ligantes livres, usando a função potencial generalizada, são analisados considerando em primeiro lugar, as geometrias moleculares e os números de onda vibracionais fundamentais. Em seguida são discutidas um conjunto de propriedades diversas. As estruturas moleculares otimizadas mais estáveis destes ligantes  $P=O$ ,  $C=O$  e  $S=O$  são mostradas nas Figuras 3-5.

Nas Tabelas 5-7 são listados os resultados dos parâmetros geométricos calculados para os ligantes  $P=O$ ,  $C=O$ , e  $S=O$ , respectivamente. Na Tabela 5, são mostrados também os cálculos feitos utilizando a função potencial diagonal juntamente com a mesma generalizada, podendo-se assim fazer uma comparação para as moléculas com  $P=O$  do efeito dos termos cruzados nas geometrias moleculares calculadas. Para os outros ligantes  $C=O$  e  $S=O$  os resultados somente correspondem aos obtidos usando a função potencial generalizada.

As vibrações moleculares destes ligantes livres são apresentadas nas Tabelas 8-10. Na Tabela 8, usando os ligantes  $P=O$  como no caso das geometrias moleculares, são mostrados os efeitos dos termos cruzados nos números de onda vibracionais. Na Tabela 11 são resumidos os valores calculados das constantes de força de estiramentos, como função da geometria molecular.

Finalmente, na Tabela 12 são apresentadas um conjunto de propriedades que são menos sensíveis ao tipo de função potencial utilizada, tais como :entalpias de formação, momentos dipolares, alturas de barreiras de rotação interna. Na Tabela 13 são mostradas as amplitudes médias de vibração.

FIGURA 3

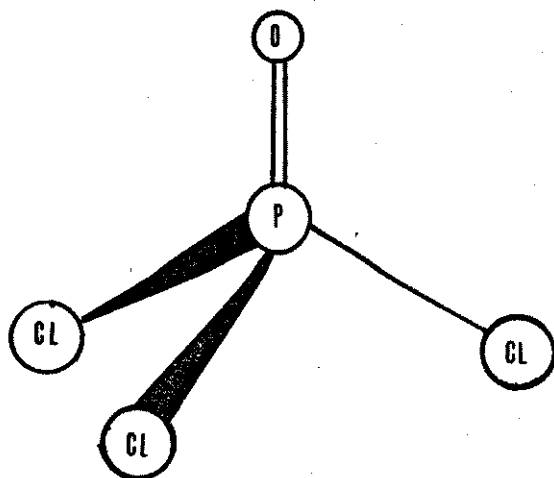
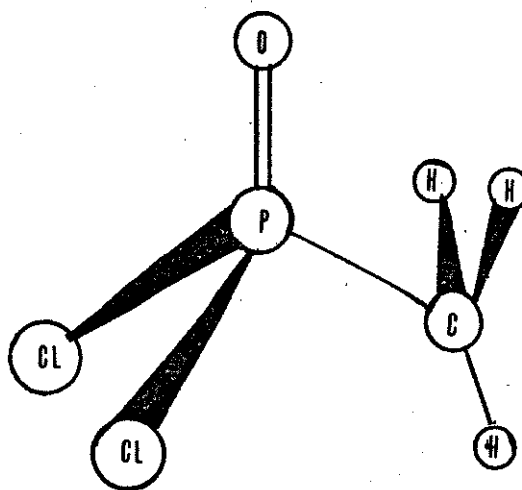
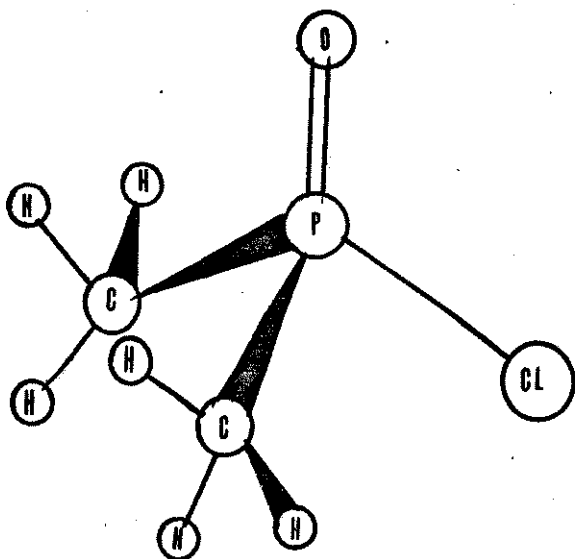
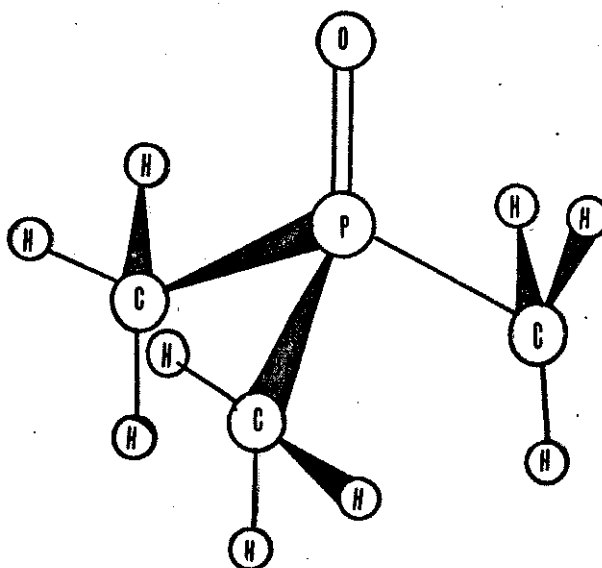
ESTRUTURAS MOLECULARES DOS LIGANTES LIVRES  $P=O$ 1.- POCl<sub>3</sub>2.- POCl<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>3.- POCl(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>4.- PO(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

FIGURA 4

## ESTRUTURAS MOLECULARES DOS LIGANTES LIVRES C=O

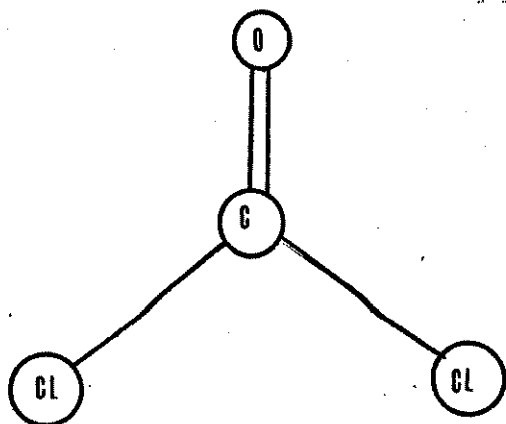
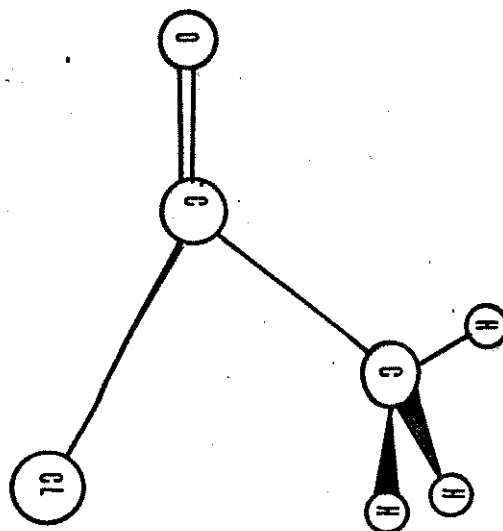
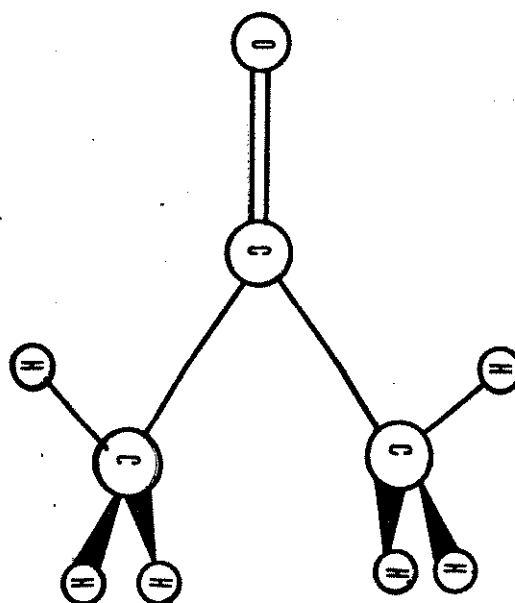
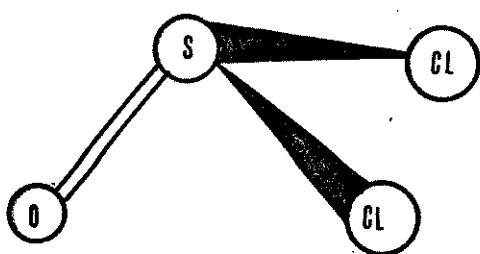
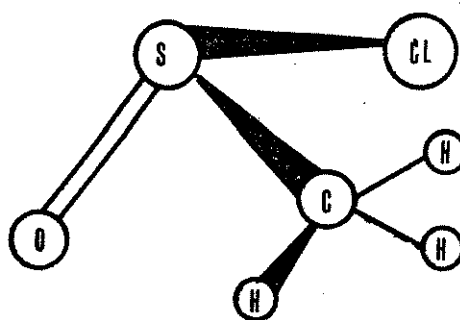
1.- COCl<sub>2</sub>2.- COClCH<sub>3</sub>3.- CO(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

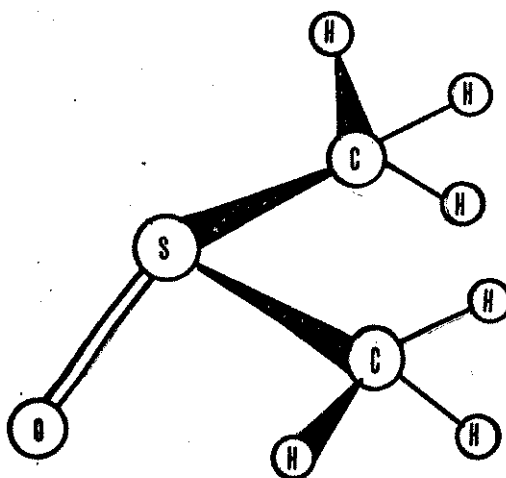
FIGURA 5  
ESTRUTURAS MOLECULARES DOS LIGANTES LIVRES S=O



1.- SOCL2



2.- SOCLCH3



3.- SO(CH3)2

## 4.1 GEOMETRIAS MOLECULARES

As geometrias moleculares calculadas usando métodos de mecânica molecular, em geral, podem ser obtidas com precisões comparáveis as experimentais e muitas vezes bem melhores comparando com as obtidas de cálculos ab-initio. No entanto, isto as vezes depende do tipo de grupo funcional considerado, como veremos mais adiante.

Analisando a Tabela 5, os resultados para os ligantes  $P=O$  mostram que as geometrias moleculares são relativamente insensíveis ao tipo de função potencial utilizada, ou seja, resultados obtidos incluindo os termos cruzados são muito similares aos obtidos com a função potencial diagonal.

Os resultados numéricos são muito bons comparados aos experimentais existentes. As diferenças entre os valores calculados e observados, são menores que 0,01 para os comprimentos de ligações, e menores que 1 grau para os ângulos de valência. Estas diferenças são típicas de cálculos de mecânica molecular, com funções potenciais de boa qualidade.

Considerando agora os resultados para as moléculas com o grupo  $C=O$  (Tabela 6), podemos ver que a discrepância é relativamente grande nos comprimentos de ligação  $C=O$ , que é muito difícil de parametrizar simultaneamente, para aldeídos, haletos de acilos e cetonas. Análise de coordenadas normais feitas para aldeídos e cetonas [43], tem mostrado também que simples correlações lineares entre as variações da constante de força e o comprimento da ligação  $C=O$  não são possíveis. Esta situação é muito característica de sistemas planares, onde possam existir efeitos de ressonância com alguma ligação, ou mesmo por um efeito de hiperconjugação com a participação de grupos metílicos.

Agora , para remediar em parte esta situação e poder obter geometrias moleculares satisfatórias, em cloreto de carbonila, acetona, e moléculas com o grupo C=O em geral, é necessário parametrizar, ao menos a função potencial do comprimento de ligação C=O, separadamente para cada um destes grupos funcionais. Desafortunadamente, isto conduz a um aumento considerável dos parâmetros que são necessários para reproduzir somente os valores dos comprimentos C=O experimentais satisfatoriamente, mas praticamente não são necessários para outras propriedades moleculares.

Os resultados obtidos para os ligantes S=O (Tabela 7) , estão em boa concordância com os experimentais. As diferenças existentes, em parte é devida as dúvidas existentes nos resultados experimentais, devido a que as geometria moleculares observadas, por métodos de difração e espectroscópicos de microondas mostram algumas diferenças. Mesmo com algumas deficiências, os resultados reproduzem bem a estrutura piramidal do átomo de enxófre nestes compostos, o que conduz a uma estrutura molecular com uma simetria  $C_s$  muito distorcida, que está de acordo com a estrutura molecular de simetria  $C_1$  encontrada em estudos de microondas [28].

Em geral podemos indicar que as geometrias moleculares calculadas usando esta metodologia são muito boas para sistemas moleculares não-planares, e planares com grupos funcionais localizados. Em sistemas planares com possibilidades de ressonância, esta deve ser modificada para tentar explicar as variações sofridas nas geometrias moleculares devidas a delocalização de elétrons.

TABELA 5 : GEOMETRIAS MOLECULARES DOS LIGANTES LIVRES P=O

(Comprimentos de ligação em Å, ângulos em graus)

## 1.- POC13

	obs. (a)	calc. (1)	calc. (2)
P=O	1,448	1,450	1,451
P-Cl	1,993	2,001	1,999
O=P-Cl	115,7	115,0	115,0
Cl-P-Cl	103,3	103,4	103,4

## 2.- POC12CH3

	obs. (b)	calc. (1)	calc. (2)
P=O	1,453	1,457	1,457
P-Cl	2,032	2,011	2,010
P-C	1,800	1,798	1,797
C-H	1,100	1,099	1,098
O=P-Cl	114,5	113,3	113,3
O=P-C	117,4	117,8	118,0
C-P-Cl	101,8	102,1	102,1
Cl-P-Cl	103,3	104,4	104,3
P-C-H	110,0	110,7	110,9

## 3.- POC1(CH3)2

	obs.	calc. (1)	calc. (2)
P=O	-----	1,463	1,463
P-Cl	-----	2,019	2,019
P-C	-----	1,805	1,804
C-H	-----	1,098	1,098
O=P-Cl	-----	112,1	111,8
O=P-C	-----	116,2	116,4
C-P-Cl	-----	103,4	103,3
C-P-C	-----	104,1	104,0
P-C-H	-----	110,4	110,7

## 4.- PO(CH3)3

	obs. (c)	calc. (1)	calc. (2)
P=O	1,476	1,469	1,469
P-C	1,809	1,810	1,812
C-H	1,107	1,098	1,097
O=P-C	114,4	115,0	115,1
C-P-C	104,1	103,5	103,4
P-C-H	110,3	110,2	110,5

(a) : ref.[29] , (b) : ref.[30], (c) : ref.[31]

calc.(1) : uso de função potencial diagonal

calc.(2) : uso de função potencial generalizada

TABELA 6 : GEOMETRIAS MOLECULARES DOS LIGANTES LIVRES C=O

(Comprimentos de ligação em Å, ângulos em graus)

	C12C=O		CH3C1C=O		(CH3)2C=O	
	Obs.(a)	Calc.	Obs.(b)	Calc.	Obs.(c)	Calc.
C=O	1,116	1,196	1,185	1,195	1,222	1,203
C-Cl	1,746	1,769	1,796	1,793	-----	-----
C-C	-----	-----	1,505	1,503	1,507	1,511
C-H	-----	-----	1,092	1,102	1,085	1,103
O=C-Cl	124,35	124,45	121,2	120,1	-----	-----
O=C-C	-----	-----	127,2	125,2	121,4	121,8
Cl-C-Cl	111,30	111,13	-----	-----	-----	-----
Cl-C-C	-----	-----	111,6	112,8	-----	-----
C-C-C	-----	-----	-----	-----	117,2	116,8
C-C-H	-----	-----	110,2	109,9	110,3	110,4

(a) : ref.[32] , (b) : ref.[33] , (c) : ref.[34]

TABELA 7 : GEOMETRIAS MOLECULARES DOS LIGANTES LIVRES S=O

(Comprimentos de ligação em Å, ângulos em graus)

	C12S=O		CH3C1S=O		(CH3)2S=O	
	Obs.(a)	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.(b)	Calc.
S=O	1,443	1,458	-----	1,465	1,477	1,469
S-Cl	2,076	2,067	-----	2,066	-----	-----
S-C	-----	-----	-----	1,813	1,810	1,806
C-H	-----	-----	-----	1,099	1,095	1,099
O=S-Cl	106,28	106,26	-----	105,9	-----	-----
O=S-C	-----	-----	-----	106,8	106,7	106,9
Cl-S-Cl	96,10	96,52	-----	-----	-----	-----
Cl-S-C	-----	-----	-----	97,4	-----	-----
C-S-C	-----	-----	-----	-----	96,4	96,7
S-C-H	-----	-----	-----	108,4	107,5	108,5

(a) : ref [35] , (b) : ref.[28]



## 4.2 NÚMEROS DE ONDA VIBRACIONAIS FUNDAMENTAIS

Como já tínhamos comentado anteriormente, a importância dos termos cruzados, cuja necessidade pode ser discutível para as geometrias moleculares calculadas, é vital para conseguir reproduzir bem os números de ondas vibracionais fundamentais observados. A influência destes termos cruzados podemos analisá-la a partir dos resultados mostrados na Tabela 8 para os ligantes P=O, para os quais as vibrações moleculares foram calculadas usando as funções potenciais diagonal e generalizada. Devemos destacar que o número de termos cruzados incluídos na função potencial generalizada é, a nosso critério, o mínimo necessário para conseguir resultados satisfatórios.

Os resultados obtidos para as vibrações moleculares associadas com os movimentos de estiramentos das ligações são muito bem reproduzidos, nos ligantes P=O (Tabela 8) e S=O (Tabela 10). Os números de onda vibracionais calculados para alguns estiramentos dos ligantes C=O (Tabela 9), mostram algumas diferenças, com relação aos observados.

As vibrações moleculares devidas aos movimentos de deformações angulares são calculadas razoavelmente bem, a exceção é apresentada pelos movimentos de "rocking", os quais, apesar dos termos cruzados incluídos, mostram diferenças, que no caso de  $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$  são de até  $70 \text{ cm}^{-1}$ . No caso dos ligantes P=O esta diferença é de menos de  $20 \text{ cm}^{-1}$  em todos os casos. Os ligantes S=O mostram uma situação intermediária entre estes dois grupos.

A dificuldade de reproduzir os números de onda vibracionais associados com movimentos de "rocking" é muito comum mesmo em análise de coordenadas normais. Teoricamente esta dificuldade é ainda um problema que deve ser resolvido. No entanto, numericamente este problema pode ser contornado incluindo-se mais termos cruzados.

Em geral podemos destacar que as diferenças de até  $100 \text{ cm}^{-1}$  encontradas nos números de onda vibracionais, quando é utilizado um campo de força diagonal, podem ser reduzidas a menos de  $15 \text{ cm}^{-1}$  usando este mesmo campo com alguns termos cruzados. Nosso campo de força é equivalente a um campo de força vibracional de Urey-Bradley modificado, que é muito estudado em tratamentos de coordenadas normais.

As constantes de força calculadas para alguns estiramentos dos ligantes são resumidas na Tabela 11.

TABELA 8 : NÚMEROS DE ONDA VIBACIONAIS DOS LIGANTES LIVRES P=O  
(cm<sup>-1</sup>)

1.- POC13 (C3v)

			obs. (a)	calc. (1)	calc. (2)
A <sub>1</sub>	1	v P=O	1324	1328	1331
	2	v PC13	486	509	491
	3	δ PC13	267	254	266
E	4	v PC13	594	577	592
	5	δ PC13	333	353	332
	6	ρ PCL3	186	188	188

(a): ref. [36]

2.- POC12CH3 (C<sub>3v</sub>)

			obs. (a)	calc. (1)	calc. (2)
A'	1	v CH3	2998	2995	2998
	2	v CH3	2918	2921	2918
	3	v CH3	1416	1416	1417
	4	v P=O	1297	1296	1288
	5	δ CH3	1316	1255	1315
	6	ρ CH3	894	914	911
	7	v P-C	757	741	757
	8	v P-C1	497	511	497
	9	δ P=O	349	360	352
	10	ρ PC12	285	281	290
	11	δ PC12	200	197	198
A''	12	v CH3	3005	2992	2995
	13	δ CH3	1416	1416	1417
	14	ρ CH3	902	903	900
	15	v P-C1	552	547	561
	16	δ P=O	325	353	333
	17	τ P-C	264(b)	271	271
	18	ρ PC12	226	225	224

(a): ref. [37]

(b): banda observada no espectro Raman do sólido, ref. [38]

## Continuação da Tabela 8

3.- POCl(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (C<sub>2v</sub>)

			obs. (a)	calc. (1)	calc. (2)
A'	1	v CH <sub>3</sub>	2988	2995	2998
	2	v CH <sub>3</sub>	2988	2992	2995
	3	v CH <sub>3</sub>	2916	2919	2916
	4	δ CH <sub>3</sub>	1412	1420	1421
	5	δ CH <sub>3</sub>	1400	1418	1419
	6	δ CH <sub>3</sub>	1303	1280	1313
	7	v P=O	1246	1226	1245
	8	ρ CH <sub>3</sub>	930	921	917
	9	ρ CH <sub>3</sub>	906	910	907
	10	v PC <sub>2</sub>	696	710	709
	11	v P-C1	488	509	505
	12	δ OPC1	334	358	343
	13	ρ PC <sub>2</sub>	298	358	306
	14	δ PC <sub>2</sub>	237	306	243
	15	τ P-C	---	271	271
A''	16	v CH <sub>3</sub>	2988	2994	2998
	17	v CH <sub>3</sub>	2988	2991	2994
	18	v CH <sub>3</sub>	2916	2920	2917
	19	δ CH <sub>3</sub>	1412	1417	1418
	20	δ CH <sub>3</sub>	1400	1414	1415
	21	δ CH <sub>3</sub>	1292	1260	1309
	22	ρ CH <sub>3</sub>	865	906	905
	23	ρ CH <sub>3</sub>	865	895	892
	24	v PC <sub>2</sub>	751	730	767
	25	δ OPC1	367	360	370
	26	ρ PC <sub>2</sub>	237	227	226
	27	τ P-C	---	262	262

(a): espectro observado do sólido no Raman e em solução de CCl<sub>4</sub> no IV, ref. [39]

4.- PO(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (C<sub>3v</sub>)

			obs. (a)	calc. (1)	calc. (2)
A1	1	v CH <sub>3</sub>	2974	2995	2998
	2	v CH <sub>3</sub>	2906	2918	2914
	3	δ CH <sub>3</sub>	1408	1422	1422
	4	δ CH <sub>3</sub>	1300	1272	1310
	5	v P=O	1161	1186	1198
	6	ρ CH <sub>3</sub>	964	926	921
	7	v PC <sub>3</sub>	667	688	671
	8	ρ PC <sub>3</sub>	320	325	316
A2	9	v CH <sub>3</sub>	----	2990	2993
	10	ρ CH <sub>3</sub>	----	886	883
	11	δ CH <sub>3</sub>	----	1416	1417
	12	τ P-C	216	247	247

## continuação da Tabela 8

E	13	v	CH3	2974	2994	2997
	14	v	CH3	2974	2991	2994
	15	v	CH3	2906	2918	2916
	16	$\delta$	CH3	1438	1421	1421
	17	$\delta$	CH3	1430	1415	1415
	18	$\delta$	CH3	1283	1256	1304
	19	$\rho$	CH3	962	914	914
	20	$\rho$	CH3	867	901	897
	21	v	PC3	741	709	745
	22	$\delta$	P=O	360	361	371
	23	$\tau$	P-C	287	272	271
	24	$\rho$	PC3	250	254	253

(a): espectro observado do sólido no Raman, ref. [40]

TABELA 9 : NÚMEROS DE ONDA VIBRACIONAIS DOS LIGANTES LIVRES C=O  
(cm<sup>-1</sup>)1.- C12C=O (C<sub>2v</sub>)

			obs. (a)	calc.	
A1	1	v	C=O	1827	1839
	2	v	C-C1	567	466
	3	$\delta$	CC1	285	282
B1	4	v	C-C1	849	735
	5	$\rho$	CC12	440	302
B2	6	$\delta$	C=O	580	543

(a): ref. [41]

2.- CH3C1C=O (C<sub>s</sub>)

			obs. (b)	calc.			obs. (b)	calc.			
A'	1	v	CH3	3029	3023	A''	11	v	CH3	3029	3025
	2	v	CH3	2934	2938		12	$\delta$	CH3	1432	1437
	3	v	C=O	1822	1819		13	$\rho$	CH3	1029	1034
	4	$\delta$	CH3	1432	1428		14	$\delta$	C=O	514	515
	5	$\delta$	CH3	1370	1373		15	$\tau$	C-C	238	181
	6	v	C-C	1109	1108						
	7	$\rho$	CH3	958	977						
	8	v	C-C1	608	605						
	9	$\delta$	OCC1	436	432						
	10	$\delta$	CCCL	348	346						

(b): ref. [42]

## continuação da Tabela 9

3.- (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=O (C<sub>2v</sub>)

			obs. (c)	obs. (d)	calc
A1	1	v CH <sub>3</sub>	3020	3004	3024
	2	v CH <sub>3</sub>	2926	2937	2936
	3	v C=O	1738	1731	1732
	4	δ CH <sub>3</sub>	1438	1435	1427
	5	δ CH <sub>3</sub>	1360	1355	1361
	6	ρ CH <sub>3</sub>	1067	1072	1017
	7	v C-C	779	777	775
	8	δ CCC	483	385	380
A2	9	v CH <sub>3</sub>	2973	2972(e)	3023
	10	δ CH <sub>3</sub>	1432	1426(e)	1426
	11	ρ CH <sub>3</sub>	----	872(e)	974
	12	τ C-C	----	112(e)	132
B1	13	v CH <sub>3</sub>	3020	3018	3023
	14	v CH <sub>3</sub>	2926	2920	2936
	15	δ CH <sub>3</sub>	1456	1410	1429
	16	δ CH <sub>3</sub>	1363	1364	1368
	17	v C-C	1218	1216	1218
	18	ρ CH <sub>3</sub>	896	891	979
	19	δ C=O	528	530	525
B2	20	v CH <sub>3</sub>	2973	2972	3024
	21	δ CH <sub>3</sub>	1438	1454	1439
	22	ρ CH <sub>3</sub>	1093	1090	1064
	23	δ C=O	384	484	485
	24	τ C-C	105	130(e)	160

(c): ref.[43] , (d) : ref.[44]

(e): bandas observadas no espectro Raman do sólido, ref.[44]

TABELA 10 : NÚMEROS DE ONDA VIBRACIONAIS DOS LIGANTES LIVRES S=O  
(cm<sup>-1</sup>)1.- Cl<sub>2</sub>S=O (C<sub>s</sub>)

			obs. (a)	obs. (b)	calc.
A'	1	v S=O	1229	1251	1231
	2	v SCl <sub>2</sub>	490	492	491
	3	δ OSCl	344	344	342
	4	ρ SCl <sub>2</sub>	194	194	192
A''	5	v SCl <sub>2</sub>	443	455	457
	6	ρ OSCl	284	284	285

(a): ref.[45] , (b) : ref.[46]

## Continuação da Tabela 10

2.- CH<sub>3</sub>CIS=O (C1)

		obs. (a)	calc.
A	1 v CH <sub>3</sub>	----	3009
	2 v CH <sub>3</sub>	----	3006
	3 v CH <sub>3</sub>	----	2915
	4 δ CH <sub>3</sub>	----	1435
	5 δ CH <sub>3</sub>	----	1430
	6 δ CH <sub>3</sub>	----	1296
	7 ρ CH <sub>3</sub>	----	912
	8 ρ CH <sub>3</sub>	----	906

(a): ref. [47]

		obs. (a)	calc.
A	9 τ CH <sub>3</sub>	----	234
	10 v S=O	1150	1148
	11 δ S=O	----	299
	12 v S-C1	----	487
	13 v S-C	----	658
	14 δ OSC1	----	359
	15 δ CLSC	----	276

3.- (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S=O (C<sub>B</sub>)

		obs. (a)	calc.
A'	1 v CH <sub>3</sub>	3001	3009
	2 v CH <sub>3</sub>	3001	3007
	3 v CH <sub>3</sub>	2922	2915
	4 δ CH <sub>3</sub>	1419	1431
	5 δ CH <sub>3</sub>	1440	1441
	6 δ CH <sub>3</sub>	1310	1305
	7 ρ CH <sub>3</sub>	1004	917
	8 ρ CH <sub>3</sub>	930	913
	9 τ CH <sub>3</sub>	231	243
	10 v S=O	1101	1106
	11 δ S=O	332	333
	12 v S-C	661	661
	13 δ CSC	309	306

(a): ref. [48]

		obs. (a)	calc.
A''	14 v CH <sub>3</sub>	3001	3009
	15 v CH <sub>3</sub>	3001	3005
	16 v CH <sub>3</sub>	2922	2915
	17 δ CH <sub>3</sub>	1404	1427
	18 δ CH <sub>3</sub>	----	1428
	19 δ CH <sub>3</sub>	1293	1295
	20 ρ CH <sub>3</sub>	881	899
	21 ρ CH <sub>3</sub>	915	904
	22 τ CH <sub>3</sub>	207	211
	23 δ S=O	376	377
	24 v S-C	685	685

**TABELA 11 : CONSTANTES DE FORÇA DE ESTIRAMENTOS**  
(mdinas/Å)

	<b>K(P=O)</b>	<b>K(P-Cl)</b>	<b>K(P-C)</b>
POC13	10,279	2,518	-----
POC12CH3	9,573	2,292	1,556
POC1(CH3)2	8,853	2,126	1,415
PO(CH3)3	8,119	-----	1,279
	<b>K(C=O)</b>	<b>K(C-Cl)</b>	<b>K(C-C)</b>
COC12	11,194	1,811	-----
COC1CH3	11,225	1,563	3,361
CO(CH3)2	10,097	-----	3,092
	<b>K(S=O)</b>	<b>K(S-Cl)</b>	<b>K(S-C)</b>
SOC12	9,089	1,989	-----
SOC1CH3	8,110	2,001	1,876
SO(CH3)2	7,535	-----	1,954



#### 4.3 ENTALPIAS DE FORMAÇÃO , MOMENTOS DIPOLARES, ALTURAS DE BARREIRAS DE ROTAÇÃO INTERNA E AMPLITUDES MÉDIAS DE VIBRAÇÃO

Estas propriedades moleculares apresentam uma característica em comum : elas são relativamente insensíveis ao campo de força utilizado. Além de formar um conjunto de propriedades que são obtidas a partir dos resultados dos cálculos de mecânica molecular.

As entalpias ou calores de formação são calculados usando o método " dos parâmetros de incrementos de ligações ", ao qual são adicionadas a energia estérica total, a energia de atomização e a energia vibracional de ponto zero. Os resultados que obtivemos para os ligantes livres são muito bons, como podemos observar na Tabela 12. A exceção é o  $\text{COCl}_2$ , para o qual a geometria molecular e os números de onda vibracionais, calculados não foram satisfatórios. As entalpias observadas são reproduzidas com diferenças menores que 1 Kcal/mol, típicas de cálculos de mecânica molecular.

Os momentos dipolares calculados usando o tratamento de cargas pontuais, estão em muito boa concordância com os observados. O método usado no cálculo do momento dipolar na teoria da mecânica molecular é muito aproximado, comparado com os sofisticados métodos usados nos métodos de orbitais moleculares, no entanto os resultados obtidos são comparáveis.

Agora, podemos comentar que as alturas das barreiras de rotações internas calculadas reproduzem satisfatoriamente os valores observados, considerando que estes são tomados de medidas feitas no estado sólido, e que sem dúvida são modificadas em relação aos valores observados em fase gasosa.

Finalmente os valores das amplitudes médias de vibração calculadas são comparados com resultados experimentais de difração de elétrons em fase gasosa e mostrados na Tabela 13.

TABELA 12 : ENTALPIAS DE FORMAÇÃO , MOMENTOS DIPOLARES,  
E BARREIRAS DE ROTAÇÃO DOS LIGANTES LIVRES

( Entalpias e barreiras em Kcal/mole, momentos dipolares em Debyes)

	$-\Delta H_f$		$\mu$		Barreira de Rotação	
	Obs. (a)	Calc.	Obs. (b)	Calc.	Obs.	Calc.
POCl <sub>3</sub>	134,0	134,4	2,42	2,16	-----	-----
POCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	127,1	126,9	3,35	3,43	4,45(c)	4,18
POCl(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-----	116,7	-----	4,08	-----	3,98
PO(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	104,0	104,8	4,29	4,44	4,17(d)	3,71
COCl <sub>2</sub>	52,3	63,2	1,19	1,87	-----	-----
COClCH <sub>3</sub>	58,4	58,6	2,71	2,59	1,296(e)	1,481
CO(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	51,9	51,6	2,86	2,98	0,830(f)	0,709
SOCl <sub>2</sub>	50,6	50,1	1,45	1,58	-----	-----
SOClCH <sub>3</sub>	-----	43,8	-----	3,62	-----	3,014
SO(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	34,60	36,3	3,90	4,10	2,840(g)	2,655

(a) : entalpias de formação observadas , ref.[49]

(b) : momentos dipolares experimentais , ref.[50]

(c) : ref.[38] (d) : ref.[51] (e) : ref.[42] (f) : ref.[44]

(g) : ref.[28]

TABELA 13 : AMPLITUDES MÉDIAS DE VIBRAÇÃO ( Å )

Ligantes P=O

	POCl <sub>3</sub>		POCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		POCl(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		PO(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
	calc.	obs. (a)	calc.	calc.	calc.	calc.	obs. (b)	
P=O	0,035	0,033	0,036	0,036	0,036	0,037	0,039	
P-C	-----	-----	0,058	0,068	0,068	0,063	0,054	
P-Cl	0,057	0,042	0,059	0,050	0,050	-----	-----	
O...Cl	0,065	0,064	0,064	0,059	0,059	-----	-----	
O...C	-----	-----	0,073	0,073	0,073	0,069	0,085	
Cl...Cl	0,082	0,077	0,086	-----	-----	-----	-----	
Cl...C	-----	-----	0,086	0,086	0,086	-----	-----	
C...C	-----	-----	-----	0,093	0,093	0,090	0,110	

(a) : ref.[29] , (b) : ref.[31]

## Continuação da Tabela 13

## Ligantes C=O

	COCL <sub>2</sub>		COClCH <sub>3</sub>		CO(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
	calc.	obs. (c)	calc.	obs. (d)	calc.	obs. (e)
C=O	0,038	0,037	0,038	0,038	0,039	0,039
C-C	-----	-----	0,053	0,051	0,056	0,049
C-Cl	0,058	0,051	0,056	0,051	-----	-----
O...Cl	0,069	0,057	0,065	0,057	-----	-----
O...C	-----	-----	0,059	0,058	0,062	0,062
Cl...Cl	0,067	0,069	-----	-----	-----	-----
Cl...C	-----	-----	0,062	0,067	-----	-----
C...C	-----	-----	-----	-----	0,072	0,075

(c) : ref. [31] , (d) : ref. [33] , (e) : ref. [34]

## Ligantes S=O

	SOCl <sub>2</sub>		SOC1CH <sub>3</sub>	SO(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	calc.	obs. (f)	calc.	calc.
S=O	0,038	0,024	0,052	0,051
S-Cl	0,061	0,051	0,051	-----
S-C	-----	-----	0,068	0,061
O...C	-----	-----	0,073	0,067
O...Cl	0,065	0,076	0,061	-----
Cl...Cl	0,090	0,101	-----	-----
Cl...C	-----	-----	0,077	-----
C...C	-----	-----	-----	0,078

(e) : ref. [35]

## CAPÍTULO V

PROPRIEDADES MOLECULARES DOS COMPLEXOS DE  $SbCl_5$  COM LIGANTES  
 $P=O$ ,  $C=O$  E  $S=O$  , E EFEITO DE COORDENAÇÃO

Os complexos moleculares formados por pentacloroeto de antimônio com oxo-ligantes tem sido estudados detalhadamente através do método cristalográfico por difração de raios-X [13]. Alves [52], realizou um estudo espectroscópico vibracional de um conjunto de complexos moleculares de  $SbCl_5$  com diversos tipos de ligantes oxo-doadores. Recentemente, Kessler e col. [53,54], tem feito estudos sobre a estrutura e estabilidade de uma série destes complexos moleculares usando espectroscopia vibracional e ressonância magnética nuclear de e .

Extensos estudos acerca da estabilidade destes complexos, baseado principalmente em medidas calorimétricas, tem sido realizados por Gutmann [55], que introduziu o conceito de donicidade, ou seja "Donor Number", que devia refletir uma propriedade molecular característica do ligante. Este parâmetro tem permitido construir uma escala de valores relativos, acerca da força de um determinado ligante em relação ao pentacloroeto de antimônio considerado um receptor de referência.

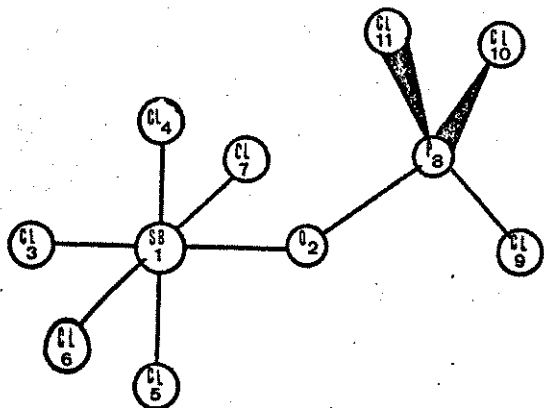
Neste capítulo nos referimos aos resultados obtidos ao usar a mecânica molecular no estudo destes complexos moleculares. As estruturas moleculares calculadas são mostradas nas Figuras 6, 7 e 8. Os parâmetros geométricos são dados nas Tabelas 14, 15 e 16. Os números de onda vibracionais fundamentais calculados são mostrados nas Tabelas 17, 18 e 19. Na Tabela 20 são resumidas as constantes de força de estiramentos calculadas destes complexos, finalmente as propriedades termodinâmicas são resumidas na Tabela 21.

FIGURA 6

## ESTRUTURAS MOLECULARES DOS COMPLEXOS COM LIGANTES P=O

(Energias em Kcal/mol, momentos dipolares em Debyes)

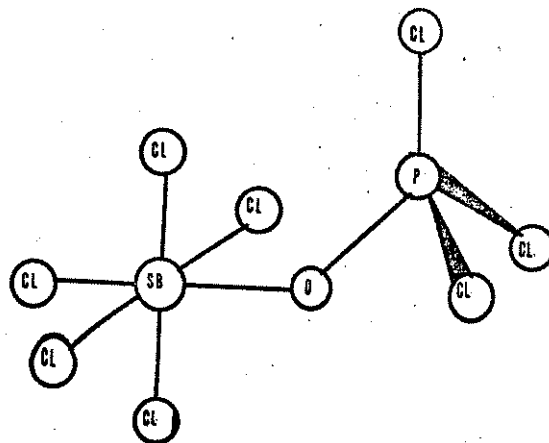
## 1 : SbCl5-OPCl3



## Estrutura 1

Energia total = -35,8531

Momento dipolar = 9,5360

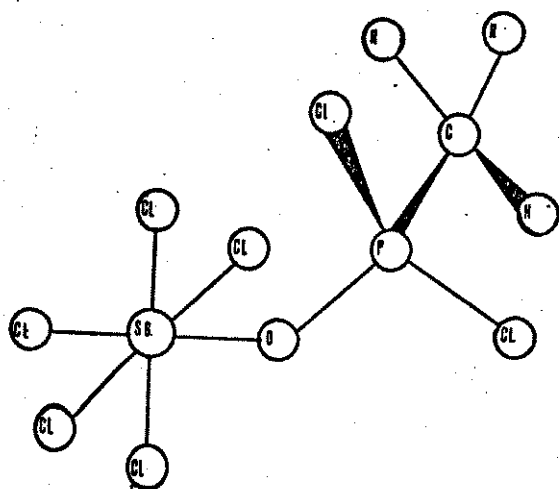


## Estrutura 2

Energia total = -30,8714

Momento dipolar = 9,7479

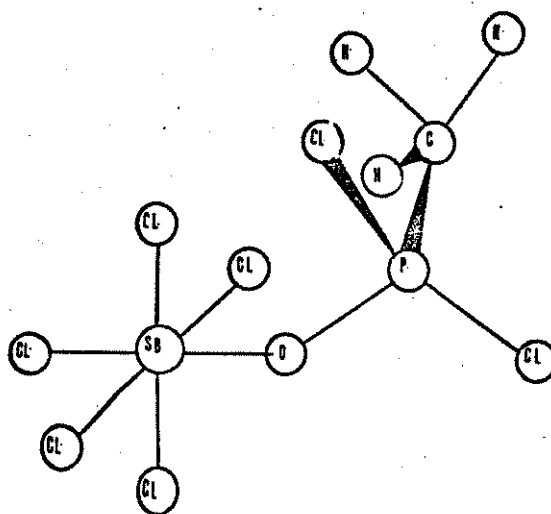
## 2 : SbCl5-OPCl2CH3



## Estrutura 1

Energia total = -43,1704

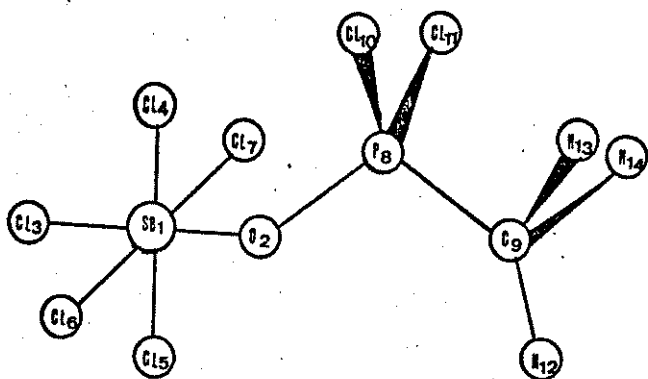
Momento dipolar = 10,5107



## Estrutura 2

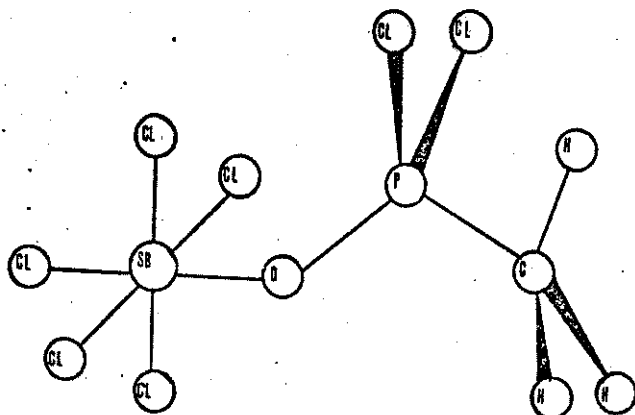
Energia total = -39,1717

Momento dipolar = 10,4795

**Estrutura 3**

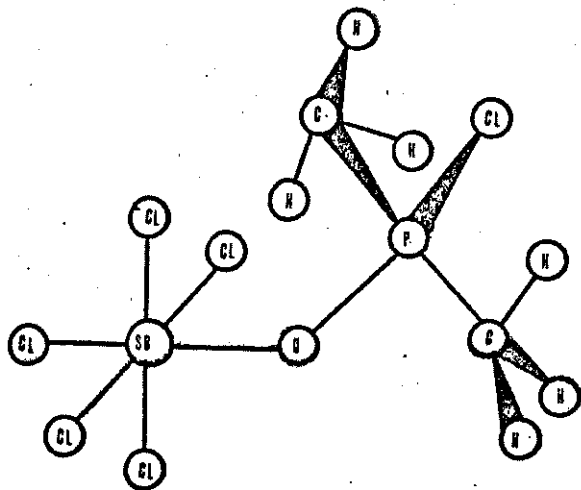
Energia total = -38,3429

Momento dipolar = 11,1178

**Estrutura 4**

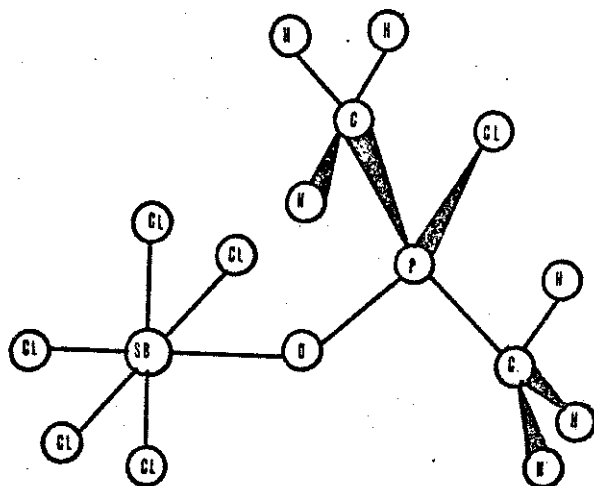
Energia total = -42,5034

Momento dipolar = 11,1133

**3 : Sbc15-OPCl(CH3)2****Estrutura 1**

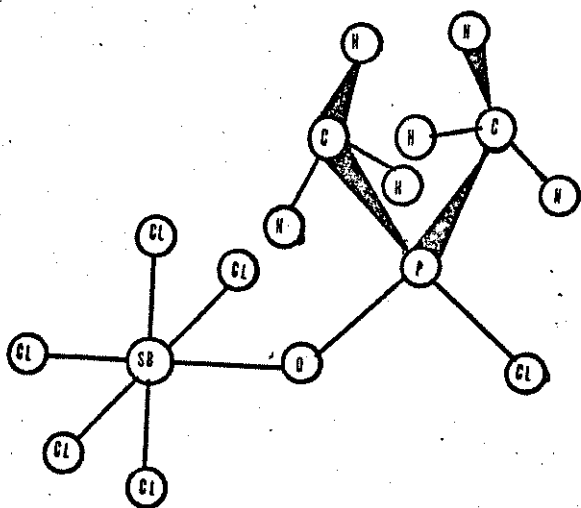
Energia total = -52,5378

Momento dipolar = 11,9662

**Estrutura 2**

Energia total = -56,3232

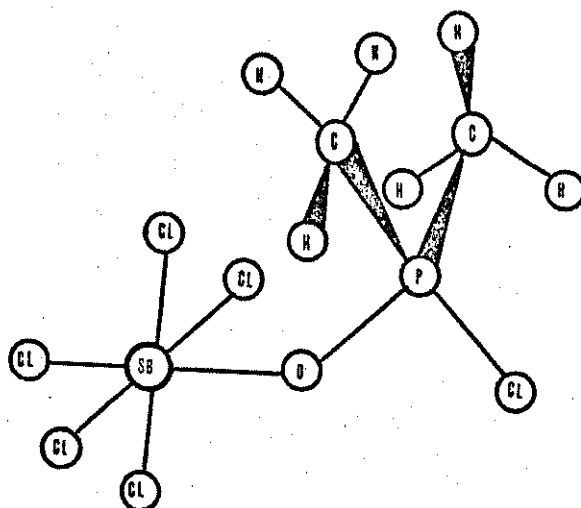
Momento dipolar = 11,9925



Estrutura 3

Energia total = -48,7017

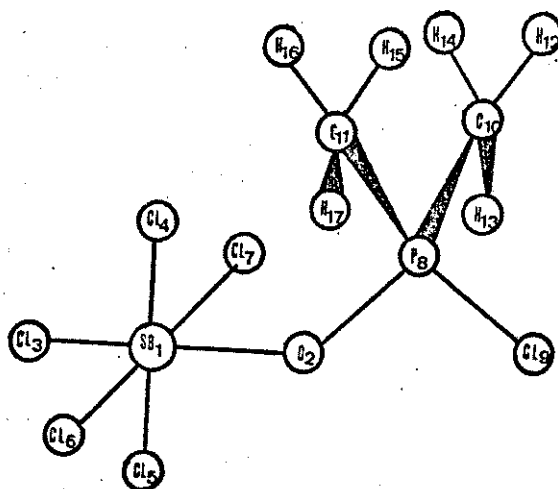
Momento dipolar = 11,3948



Estrutura 4

Energia total = -53,1817

Momento dipolar = 11,4141

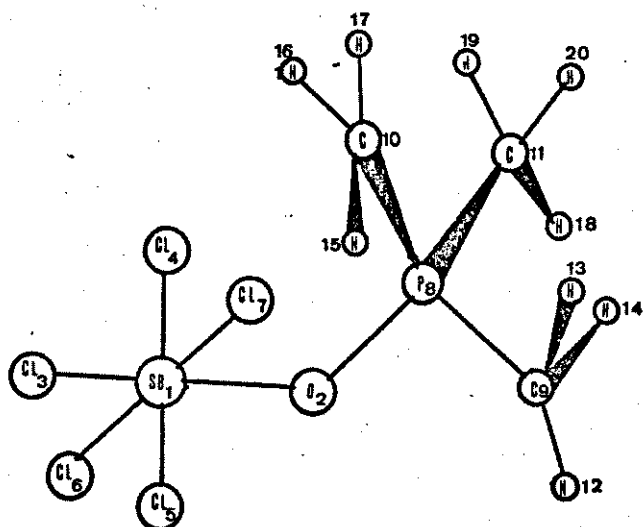


Estrutura 5

Energia total = -56,9094

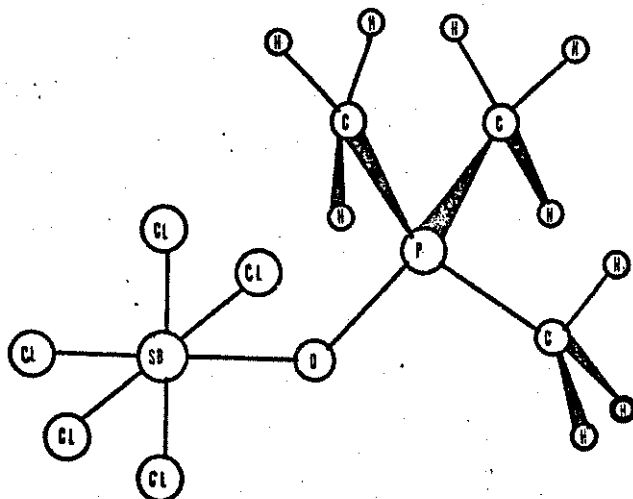
Momento dipolar = 11,4945

## 4 : SbCl5-OP(CH3)3

**Estrutura 1**

Energia total = -73,0650

Momento dipolar = 12,8925

**Estrutura 2**

Energia total = -76,7832

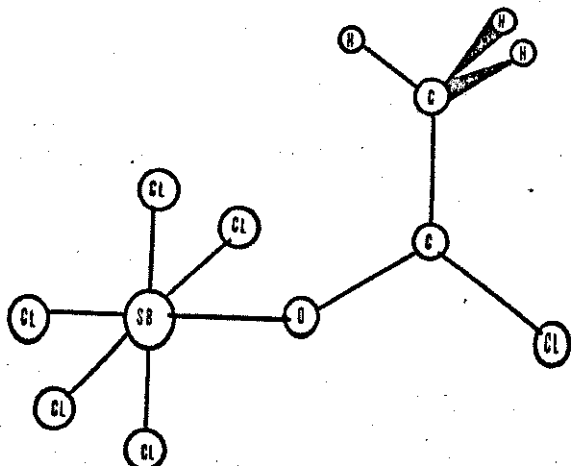
Momento dipolar = 12,8915



FIGURA 7

ESTRUTURAS MOLECULARES DOS COMPLEXOS COM LIGANTES C=O  
(Energias em Kcal/mol , momentos dipolares em Debyes)

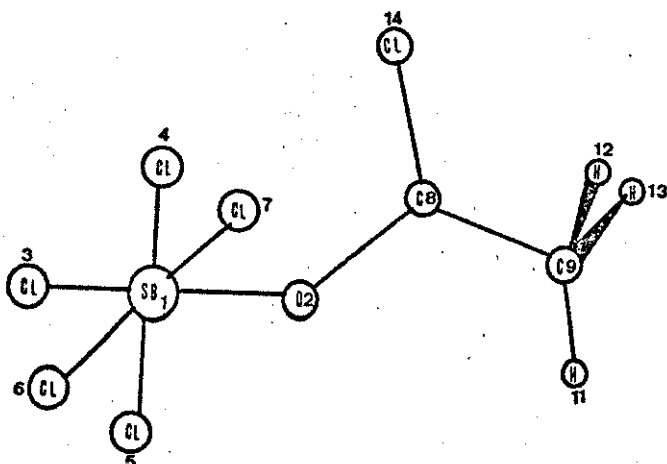
1 : SbCl<sub>5</sub>-OCClCH<sub>3</sub>



**Estrutura 1**

Energia total = -25,8428

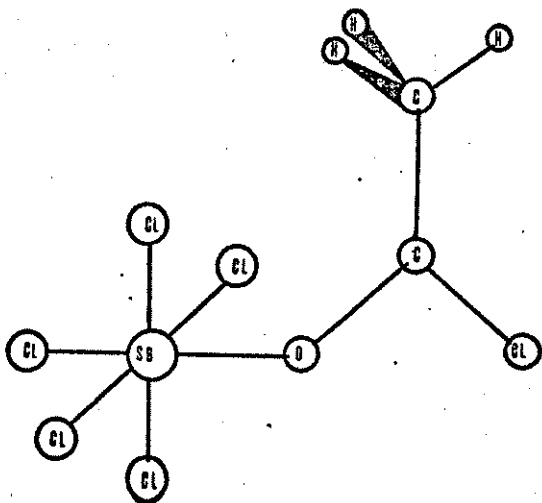
Momento dipolar = 7,3709



**Estrutura 2**

Energia total = -26,1312

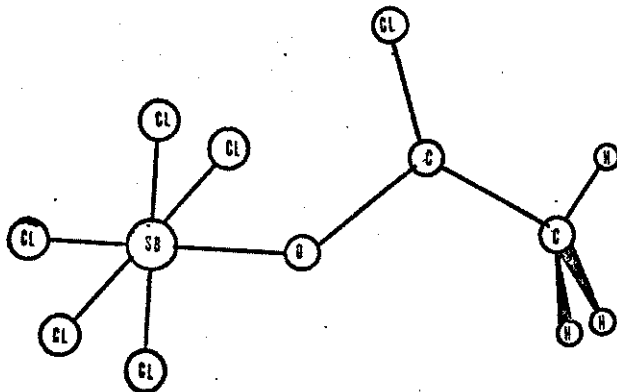
Momento dipolar = 6,7027



**Estrutura 3**

Energia total = -25,8602

Momento dipolar = 6,5140

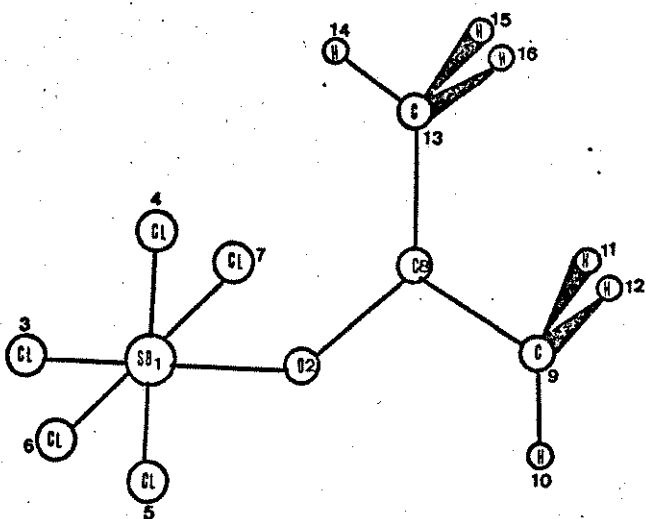


**Estrutura 4**

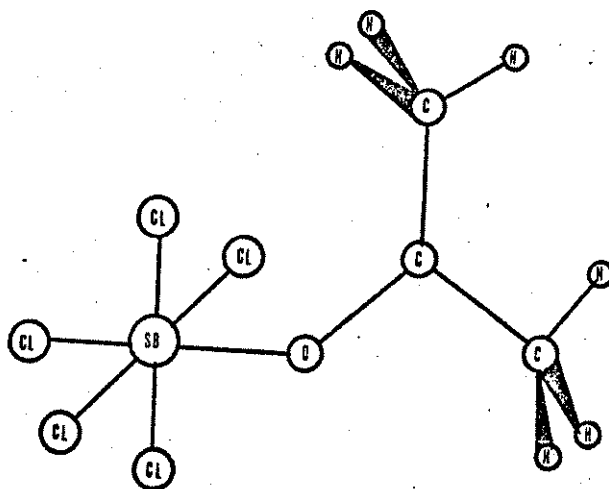
Energia total = -24,2474

Momento dipolar = 7,3693

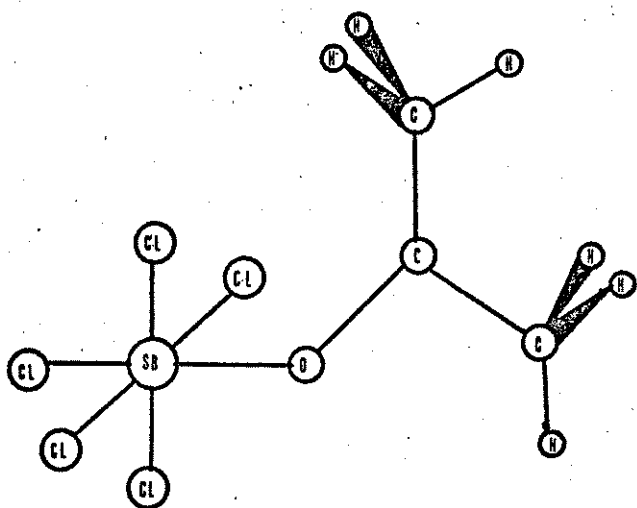
## 2 : SbCl5-OC(CH3)2

**Estrutura 1**

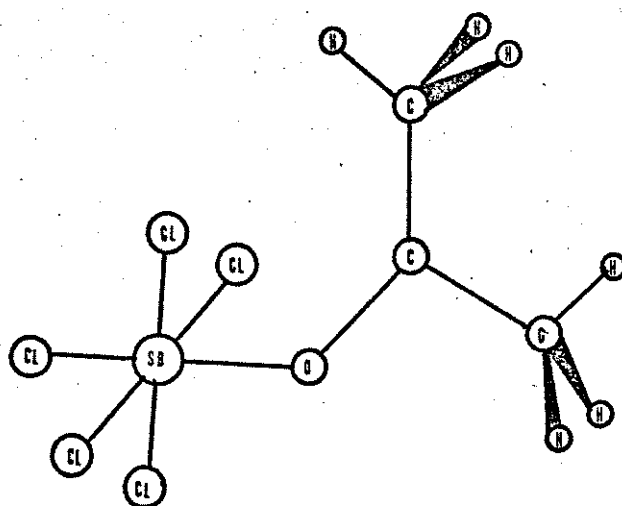
Energia total = -41,8711  
 Momento dipolar = 9,0168

**Estrutura 2**

Energia total = -42,7963  
 Momento dipolar = 8,8692

**Estrutura 3**

Energia total = -41,1568  
 Momento dipolar = 9,0009

**Estrutura 4**

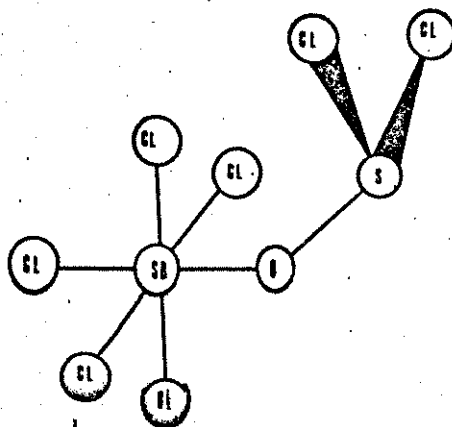
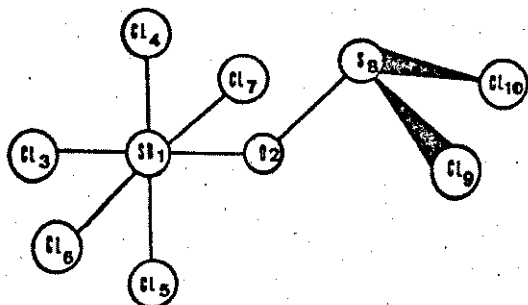
Energia total = -41,6006  
 Momento dipolar = 8,8431

FIGURA 8

## ESTRUTURAS MOLECULARES DOS COMPLEXOS COM LIGANTES S=O

(Energias em Kcal/mol , momentos dipolares em Debyes)

1 : Sbc15-OSC12

**Estrutura 1**

Energia total = -10,9444

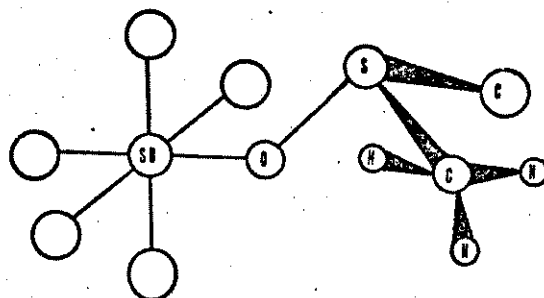
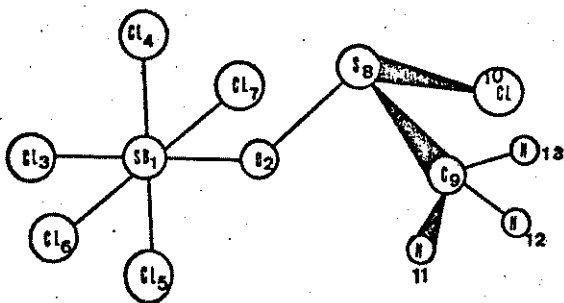
Momento dipolar = 4,6091

**Estrutura 2**

Energia total = -5,0800

Momento dipolar = 4,6355

2 : Sbc15-OSC1CH3

**Estrutura 1**

Energia total = -31,4477

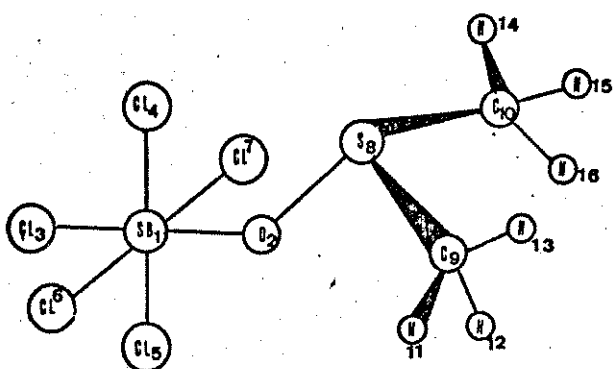
Momento dipolar = 8,6567

**Estrutura 2**

Energia total = -25,0086

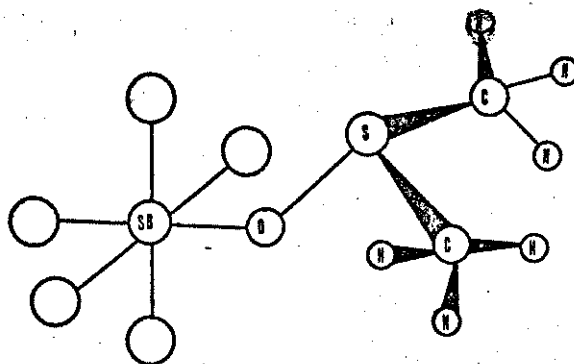
Momento dipolar = 8,5872

## 3 : SbCl5-OS(CH3)2

**Estrutura 1**

Energia total = -43,2729

Momento dipolar = 9,8391

**Estrutura 2**

Energia total = -41,2215

Momento dipolar = 9,7959

## 5.1 GEOMETRIAS MOLECULARES

Estudos por difração de raios-X para os complexos moleculares  $SbCl_5-OPCl_3$  [13],  $SbCl_5-OP(CH_3)_3$  [13] e  $SbCl_5-OS(CH_3)_2$  [56] mostram que estes formam uma configuração octaédrica distorcida com o átomo central de antimônio coordenado por cinco átomos de cloro e um de oxigênio. É também observado que a ligação Sb-Cl trans à ligação de coordenação Sb-O é ligeiramente mais curta que as outras ligações Sb-Cl cis. Para o complexo  $SbCl_5-SO(CH_3)_2$  o estudo mostrou a presença de dois tipos de moléculas apresentando-se em ambas estruturas distorções da configuração octaédrica muito mais significativas, que as observadas para os complexos com ligantes P=O. Por outro lado, para os complexos com ligantes C=O, apesar de existirem evidências espectroscópicas de suas presenças, até agora não tem sido reportado nenhum estudo cristalográfico sobre estas mesmas.

As estruturas moleculares calculadas correspondentes às de energias mínimas para os complexos com ligantes P=O mostram uma simetria molecular  $C_s$ , que também são observadas experimentalmente no estado sólido [13]. A exceção é  $SbCl_5-OPCl_2CH_3$  que mostra uma simetria  $C_1$ . Para os complexos com ligantes S=O estas estruturas calculadas apresentam simetria  $C_s$  para os ligantes  $SOCl_2$  e  $SO(CH_3)_2$ , a estrutura cristalina deste último complexo experimentalmente determinada mostra que as estruturas existentes na cela cristalina são mais próximas de uma simetria  $C_1$  do que  $C_s$ . Este fato pode ser explicado em termos da perturbação causada pelo campo cristalino. O complexo molecular formado pelo ligante  $SOClCH_3$  mostra uma simetria molecular  $C_1$ .

As estruturas moleculares de energias mínimas para os complexos com ligantes C=O mostram um plano molecular consistente com uma simetria  $C_s$ , que não pode ser verificada experimentalmente. Estudos de raios-X nos complexos  $SbCl_5-COClC_6H_5$  [57] e  $SbCl_5-COHN(CH_3)_2$  [58], mostram que estas estruturas são semelhantes às estruturas por nós calculadas.

Os parâmetros moleculares calculados e mostrados nas Tabelas 14, 15 e 16, em geral mostram uma boa concordância com os valores experimentais observados no estado sólido. Assim, as variações nos comprimentos das ligações P=O, C=O e S=O, envolvidas diretamente na coordenação são muito bem reproduzidas, também o fortalecimento das ligações mais afastadas do centro da coordenação como são as ligações P-Cl e P-C, C-Cl e C-C, S-Cl e S-C é concordante com as variações experimentais observadas nas estruturas cristalinas destes complexos.

Experimentalmente o comprimento da ligação de coordenação Sb-O mostra variações significativas, que em geral são um pouco diferentes das calculadas, em partes esta diferença pode ser originada na aproximação simplificada do modelo da ligação.

O ângulo de valência Sb-O-X, (X=C, P, S) calculado, mostra uma concordância muito boa com valores experimentais, Para os complexos com ligantes P=O este valor ficou por volta de 145 graus, sendo próximo do valor obtido para os complexos com ligantes C=O que ficou em torno de 155 graus. Por sua vez para os complexos com ligantes S=O este ângulo ficou em cerca de 122 graus, muito diferente dos complexos anteriores.

Em geral podemos comentar que as geometrias calculadas para os complexos moleculares mostram boa concordância com os valores observados para estes compostos no estado sólido.

Finalmente podemos fazer um pequeno comentário em torno dos momentos dipolares calculados, embora não exista informação experimental para os complexos estudados, o que torna difícil avaliar a qualidade destes valores. Baseados em informações de outro tipos de complexos moleculares [59], nos quais é observado um incremento dramático de momentos dipolares desde o ligante livre ao complexo molecular. Esta situação é a mesma em todos nossos complexos, os valores para os ligantes livres em uma faixa de 2,5 a 4,5 Debyes é alterada para valores entre 8,0 e 13,5 Debyes. Existem alguns estudos que indicariam que este grande aumento nos valores dos momentos dipolares se originaria em uma transferencia de carga desde o átomo de oxigênio do ligante para o átomo de antimônio.

TABELA 14 : PARAMETROS MOLECULARES DOS COMPLEXOS COM LIGANTES P=O

(Comprimentos de ligação em Å , ângulos em graus)

	POCl <sub>3</sub>		POCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	POCl(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	PO(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Obs.
	Obs.	Calc.	Calc.	Calc.	Calc.	
Sb-O	2,17	2,15	2,15	2,15	2,15	1,94
P-O	1,47	1,52	1,53	1,53	1,54	1,56
Sb-C13(*)	2,32	2,35	2,35	2,35	2,35	2,34
Sb-C14	2,35	2,36	2,36	2,36	2,36	2,34
Sb-C15	2,33	2,36	2,36	2,36	2,36	2,35
Sb-C16	2,33	2,36	2,36	2,36	2,36	2,33
P-Cl	1,95	1,99	2,00	2,01	-----	-----
P-C	-----	-----	1,79	1,80	1,80	1,83
Sb-O-P	145,00	143,74	143,18	143,36	144,15	144,90
O-Sb-C14	86,20	91,50	91,49	91,51	91,60	90,70
O-Sb-C15	85,10	90,58	90,58	90,58	90,45	87,90
Cl3-Sb-C14	93,00	88,84	88,80	88,76	88,79	90,10
Cl3-Sb-c15	95,70	89,09	89,13	89,16	89,16	91,30
O-P-Cl	111,97	114,27	112,42	110,69	-----	-----
O-P-C	-----	-----	117,13	115,59	114,00	108,70
Cl-P-Cl	106,90	104,27	102,69	-----	-----	-----
Cl-P-C	-----	-----	105,44	104,32	-----	-----
C-P-C	-----	-----	-----	105,16	104,58	109,63

(\*) : Para a numeração ver Figura 6.

TABELA 15 : PARAMETROS MOLECULARES DOS COMPLEXOS COM LIGANTES C=O

(Comprimentos de ligações em Å , ângulos em graus )

	COClCH <sub>3</sub>	CO(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	COCLC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COHN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Calc.	Calc.	Obs.	Obs.
Sb-O	2,16	2,15	2,32	2,05
C-O	1,23	1,24	1,24	1,30
Sb-C13(*)	2,35	2,35	2,32	2,33
Sb-C14	2,36	2,36	2,32	2,33
Sb-C15	2,36	2,36	2,32	2,34
Sb-C16	2,36	2,36	2,32	2,34
C-Cl	1,79	-----	1,71	-----
C-C	1,50	1,51	1,45	-----
Sb-O-C	155,50	153,20	145,93	124,49
O-Sb-C14	92,58	92,11	86,28	89,39
O-Sb-C15	90,44	90,33	81,30	85,21
Cl3-Sb-C14	88,44	88,71	96,56	92,90
Cl3-Sb-C15	88,54	88,85	95,85	92,54
O-C-Cl	117,74	-----	121,07	-----
O-C-C	129,48	121,23	120,98	-----
Cl-C-C	112,78	-----	117,94	-----
C-C-C	-----	117,54	-----	-----

(\*) : Para numeração ver Figura 7.



TABELA 16 : PARAMETROS MOLECULARES DOS COMPLEXOS COM LIGANTES S=O

(Comprimentos de ligações em Å , ângulos em graus)

	SOC12		SOC1CH3		SO(CH3)2	
	Calc.		Calc.		Obs. (a)	
					I	II
Sb-O	2,21	2,20	2,19	2,05	2,10	
S-O	1,61	1,62	1,63	1,65	1,51	
Sb-C13(*)	2,35	2,35	2,35	2,29	2,29	
Sb-C14	2,36	2,36	2,36	2,33	2,33	
Sb-C15	2,36	2,36	2,36	2,35	2,35	
Sb-C16	2,36	2,36	2,36	2,37	2,37	
S-Cl	2,05	2,05	----	----	----	
S-C	----	1,81	1,80	1,89	1,83	
Sb-O-S	122,77	121,27	121,71	119,70	122,60	
O-Sb-C14	93,83	92,78	93,75	-----	-----	
O-Sb-C15	89,87	90,02	89,80	-----	-----	
C13-Sb-C14	88,10	88,49	88,07	-----	-----	
C13-Sb-C15	88,21	88,71	88,34	-----	-----	
O-S-Cl	104,76	103,94	-----	-----	-----	
O-S-C	-----	106,05	106,22	103,20	95,50	
Cl-S-Cl	97,71	-----	-----	-----	-----	
Cl-S-C	-----	98,73	-----	-----	-----	
C-S-C	-----	-----	97,88	100,40	96,40	

(\*) : Para numeração ver Figura 8.

(a) : refere-se as duas estruturas deste complexo, ref.[561]

## 5.2 NÚMEROS DE ONDA VIBRACIONAIS FUNDAMENTAIS

Para os complexos moleculares estudados nesta tese, os espectros vibracionais Raman e infravermelho foram investigados experimentalmente de uma maneira precária e incompleta. Mesmo nestas condições, estes espectros tem sido utilizados durante muito tempo na identificação através do deslocamento específico de alguma banda associada com a formação de complexos, além do que a magnitude deste deslocamento tem sido considerada em muitos casos uma medida direta da força do ligante doador.

Os números de onda calculados para estes complexos moleculares, até onde é possível comparar com os valores observados em fase condensada, mostram uma concordância razoável. Isto é observado no deslocamento das bandas dos estiramentos das ligações P=O, C=O e S=O após a formação da ligação de coordenação Sb-O, em relação aos ligantes livres. Estiramentos associados com as ligações adjacentes ao centro de coordenação mostram deslocamentos positivos com magnitudes que variam em cada tipo de complexos. Bandas associadas aos movimentos de estiramentos do grupo SbCl<sub>5</sub> são encontradas entre 400 e 300cm<sup>-1</sup> mostrando-se pouco sensíveis a troca de ligantes. Outras bandas que aparecem abaixo de 300 cm<sup>-1</sup> são praticamente impossíveis de ser atribuídas a um movimento determinado, por causa dos acoplamentos existente entre os diversos modos vibracionais.

Em complexos com ligantes P=O o deslocamento da vibração deste estiramento é de aproximadamente 200 cm<sup>-1</sup>, que é bem reproduzido pelos cálculos, estimando-se que as diferenças com os valores observados podem ser devidas às medidas experimentais que foram feitas no estado sólido, onde os efeitos do campo cristalino são consideráveis. Os cálculos também reproduzem bem os deslocamentos das vibrações dos estiramentos P-Cl e P-C, de aproximadamente 20 cm<sup>-1</sup>.

A situação para os complexos com ligante C=O foi um pouco diferente devido a controvérsia existente em torno da existência destes complexos. Estudos espectroscópicos infravermelho por Steel e Gates [60], para o complexo  $SbCl_5-COClCH_3$  no estado sólido, mostram uma banda muito forte em  $2100\text{ cm}^{-1}$  e não na região de  $1600-1800\text{ cm}^{-1}$  onde deveria aparecer a banda do estiramento C=O após a coordenação. Esta banda foi atribuída ao estiramento da ligação tripla C=O do íon acílio que seria formado em lugar do complexo indicado.

Os números de onda vibracionais calculados mostram que a vibração de estiramento C=O aparece em  $1715\text{ cm}^{-1}$  no complexo com  $COClCH_3$  e em  $1679\text{ cm}^{-1}$  com  $CO(CH_3)_2$ . Estes valores são razoavelmente coincidentes com os valores medidos em solução de  $CCl_4$  [61,62]. As vibrações do estiramento C-C mostram pequenos deslocamentos nestes complexos, que são bem reproduzidos por nossos cálculos, assim no caso do  $CO(CH_3)_2$  foi observada uma banda fraca em  $1270\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento simétrico C-C que foi calculada em  $1235\text{ cm}^{-1}$ . Para o  $COClCH_3$  esta banda é observada em  $1139\text{ cm}^{-1}$  e calculada em  $1123\text{ cm}^{-1}$ .

Os complexos com ligantes S=O experimentalmente mostram que o deslocamento da vibração de estiramento S=O após a coordenação é por volta de  $100-150\text{ cm}^{-1}$ , os cálculos conseguem reproduzir razoavelmente estes deslocamentos, mostrando algumas diferenças para o complexo com o ligante  $SO(CH_3)_2$ . Os estiramentos S-Cl e S-C são reproduzidos um pouco melhor, como é dado na Tabela 19. Acreditamos que as discrepâncias consideráveis mostradas nas estruturas moleculares observadas no estado sólido e que os cálculos não conseguem reproduzir, devem de certa forma influenciar nos valores dos números de onda vibracionais observados.

Adicionalmente queremos fazer um pequeno comentário em relação as vibrações dos estiramentos Sb-Cl que são muito pouco sensíveis as modificações sofridas na molécula ao trocar de ligante, todas elas são observadas numa faixa de 370 a 290  $\text{cm}^{-1}$  tanto no Raman quanto no infravermelho. Os números de onda calculados reproduzem razoavelmente bem estas vibrações. As vibrações devidas às deformações angulares Cl-Sb-Cl e Cl-Sb-O experimentalmente devem aparecer abaixo de 200  $\text{cm}^{-1}$  e praticamente não foram analisadas.

Finalmente podemos comentar, que a partir dos números de ondas vibracionais calculados tentamos atribuir a vibração do estiramento da ligação da coordenação Sb-O. Segundo estudos feitos por Brugard e col.[63] esta banda é atribuída na região de 450  $\text{cm}^{-1}$  a 390  $\text{cm}^{-1}$ . Resultados muito similares foram observados por Kessler e col.[53], que atribuem este modo vibracional entre 390  $\text{cm}^{-1}$  a 420  $\text{cm}^{-1}$ . Valores diferentes são dados por Hase e col.[14], que baseado em cálculos de coordenadas normais para o complexo  $\text{SbCl}_5\text{-POCl}_3$ , atribuem que esta vibração estaria por volta de 100  $\text{cm}^{-1}$ , mostrando também que de acordo com a distribuição da energia potencial calculada este modo estaria muito misturado com vibrações de deformações.

A partir do análise dos nossos resultados podemos indicar que uma banda fundamental que aparece entre 380  $\text{cm}^{-1}$  a 450  $\text{cm}^{-1}$  mostra uma considerável mistura dos modos vibracionais de deformações com o estiramento Sb-O, em boa concordância com o estudo feito por Hase e col. [14].

TABELA 17 : NÚMEROS DE ONDA VIBRACIONAIS DOS COMPLEXOS  
COM LIGANTES P=O  
( cm-1 )

1. SbCl<sub>5</sub>-POCl<sub>3</sub>

A'	Nº	obs. (a)	calc.	A''	Nº	obs. (a)	calc.
	1	1158	1178		18	622	616
	2	622	618		19	363	436
	3	524	512		20	355	357
	4	383	456		21	209	201
	5	363	357		22	168	164
	6	335	336		23	150	162
	7	334	312		24	144	155
	8	296	298		25	101	120
	9	296	283		26	---	53
	10	209	202		27	---	24
	11	180	171				
	12	150	163				
	13	144	154				
	14	124	136				
	15	113	123				
	16	101	109				
	17	36	65				

2. SbCl<sub>5</sub>-POCl<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

A	Nº	calc.	A	Nº	calc.
	1	2999		19	301
	2	2995		20	298
	3	2921		21	270
	4	1409		22	236
	5	1406		23	210
	6	1321		24	183
	7	1139		25	172
	8	909		26	165
	9	899		27	164
	10	773		28	158
	11	586		29	156
	12	519		30	136
	13	459		31	126
	14	440		32	124
	15	358		33	112
	16	357		34	71
	17	336		35	54
	18	315		36	27

## Continuação da Tabela 17

3. SbCl<sub>5</sub>-POCl(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

	Nº	calc.		Nº	calc.
A'	1	2999	A''	27	2998
	2	2996		28	2995
	3	2919		29	2920
	4	1412		30	1411
	5	1408		31	1404
	6	1319		32	1316
	7	1100		33	902
	8	916		34	896
	9	904		35	789
	10	726		36	454
	11	531		37	357
	12	459		38	267
	13	357		39	236
	14	337		40	196
	15	321		41	164
	16	308		42	158
	17	298		43	127
	18	269		44	57
	19	255		45	31
	20	178			
	21	171			
	22	160			
	23	138			
	24	125			
	25	121			
	26	77			

4. SbCl<sub>5</sub>-PO(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

	Nº	obs.	calc.		Nº	obs.	calc.
A'	1		2999	A''	32		2998
	2		2997		33		2995
	3		2996		34		2994
	4		2918		35		2918
	5		2916		36		1413
	6		1414		37		1409
	7		1410		38		1405
	8		1407		39		1312
	9		1315		40		914
	10		1305		41		898
	11	1043(b)	1062		42		880
	12		921		43	772(c)	773
	13		911		44		456
	14		891		45	372(c)	357
	15	772(b)	769		46	290(c)	276
	16	690(b)	691		47		261
	17	448(c)	475		48		248
	18	372(c)	357		49		196
	19	352(c)	341		50		164
	20	334(c)	328		51		158

## Continuação da Tabela 17

	Nº	obs.	calc.		Nº	obs.	calc.
A'	22		298	A''	52		128
	23		271		53		67
	24		259		54		34
	25		192				
	26		171				
	27		161				
	28		143				
	29		139				
	30		122				
	31		85				

(a) : ref.[14] , (b) : ref.[15] , (c) : ref.[63]

TABELA 18 : NÚMEROS DE ONDA VIBRACIONAIS DOS COMPLEXOS  
COM LIGANTES C=O  
( cm<sup>-1</sup> )

## 1. Sbc15-COCLCH3

	Nº	Obs.	Calc.		Nº	Calc.
A'	1		3033	A''	22	2944
	2		2944		23	1438
	3	1709(d)	1715		24	1039
	4		1432		25	636
	5		1385		26	357
	6	1139(d)	1123		27	295
	7		981		28	176
	8		651		29	164
	9		468		30	159
	10		431		31	129
	11		358		32	70
	12		333		33	15
	13		310			
	14		298			
	15		213			
	16		174			
	17		163			
	18		147			
	19		131			
	20		124			
	21		85			

## Continuação da Tabela 18

2. SbCl<sub>5</sub>-CO(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Nº	Obs.	Calc.	Nº	Obs.	Calc.
A' 1		3024	A" 27		3024
2		3022	28		3023
3		2937	29		1433
4		2936	30		1432
5	1590(e)	1679	31		1063
6		1441	32		971
7		1428	33		569
8		1372	34	373(e)	357
9		1360	35	294(e)	293
10	1270(e)	1235	36		200
11		1025	37		164
12		992	38		160
13		785	39		157
14		592	40		129
15	434(f)	422	41		80
16	373(f)	358	42		0
17	349(f)	336			
18	331(f)	312			
19		298			
20		222			
21		181			
22		166			
23		161			
24		140			
25		127			
26		95			

(d) : ref.[61] , (e) : ref.[62] , (f) : ref. [53]

TABELA 19 : NÚMEROS DE ONDAS VIBRACIONAIS DOS COMPLEXOS  
COM LIGANTES S=O  
( cm<sup>-1</sup> )

1. SbCl<sub>5</sub>-SOCl<sub>2</sub>

Nº	Obs.(g)	Calc.	Nº	Obs.(g)	Calc.
A' 1	1160	1061	A" 16	495	506
2	515	508	17	364	364
3	390	444	18	357	352
4	364	358	19		164
5	344	335	20		161
6	299	311	21		152
7		299	22		115
8		255	23		24
9		209	24		14
10		168			
11		161			
12		140			
13		131			
14		113			
15		86			



## Continuação da Tabela 19

## 2. Sbc15-SOC1CH3

	Nº	Calc.		Nº	Calc.
A	1	3009	A	18	299
	2	3006		19	291
	3	2918		20	248
	4	1432		21	217
	5	1428		22	186
	6	1297		23	171
	7	975		24	164
	8	906		25	161
	9	898		26	157
	10	666		27	140
	11	512		28	135
	12	439		29	131
	13	398		30	118
	14	358		31	88
	15	357		32	34
	16	336		33	22
	17	313			

## 3. Sbc15-SO(CH3)2

	Nº	Obs. (h)	Calc.		Nº	Obs. (h)	Calc.
A'	1		3009	A''	25		3009
	2		3007		26		3005
	3		2915		27		2915
	4		1438		28		1427
	5		1429		29		1426
	6		1303		30		1294
	7	881	965		31		902
	8		910		32		896
	9		875		33	728	694
	10	685	673		34		408
	11	502	446		35	365	358
	12	365	358		36		213
	13	344	336		37		188
	14	326	317		38		164
	15		307		39		157
	16	289	299		40		121
	17	256	275		41		27
	18		215		42		17
	19		174				
	20		163				
	21		152				
	22		141				
	23		129				
	24		95				

(g) : ref.[63], (h) : ref.[64]

TABELA 20 : CONSTANTES DE FORÇA DE ESTIRAMENTOS DOS COMPLEXOS  
COM LIGANTES P=O , C=O E S=O  
( mdinas / Å )

	POCl3	POCl2CH3	POCl(CH3)2	PO(CH3)3
KSb-O	0,346	0,352	0,357	0,352
KP=O	7,551	6,935	6,352	5,782
KP-Cl	2,699	2,460	2,269	-----
KP-C	-----	1,676	1,586	1,501
KSb-Clax.	1,716	1,720	1,723	1,730
KSb-Cl <sub>eq</sub> .	1,584	1,583	1,584	1,587
	COClCH3	CO(CH3)3		
KSb-O	0,323	0,335		
KC=O	9,499	9,159		
KC-Cl	1,572	-----		
KC-C	3,431	3,194		
KSb-Clax.	1,696	1,713		
KSb-Cl <sub>eq</sub> .	1,589	1,590		
	SOCl2	SOCI CH3	SO(CH3)2	
KSb-O	0,161	0,210	0,218	
KS=O	6,298	5,319	4,872	
KS-Cl	2,133	2,158	-----	
KS-C	-----	1,941	1,603	
KSb-Clax.	1,738	1,745	1,748	
KSb-Cl <sub>eq</sub> .	1,591	1,589	1,592	

### 5.3 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

As propriedades termodinâmicas que foram calculadas para os complexos moleculares são as entalpias de formação e as entalpias de reação para a formação destes complexos. Discutir sobre as entalpias de formação seria interessante desde que os respectivos valores experimentais existissem, não entanto, até agora não há evidências na literatura que tais medidas tenham sido feitas.

A situação para as entalpias de reação é um tanto diferente, devido principalmente aos trabalhos de Gutman [55], os quais obtiveram estes valores para a reação do pentaclorcto de antimônio com diferentes ligantes doadores, entre eles ligantes P=O, C=O e S=O. Tais medidas foram realizadas em solução de dicloroetano, considerado como um solvente referência. Estas, são conhecidas como "Donor Number (DN)" ou donicidade, propriedade típica do solvente em relação ao pentaclorcto de antimônio considerado como receptor padrão.

**TABELA 21 : ENTALPIAS DE FORMAÇÃO E REAÇÃO DOS COMPLEXOS COM LIGANTES P=O, C=O E S=O**

Ligante	complexo ( Kcal/mol )			DN(a)
$-\Delta H_f^o$	$-\Delta H_f^o$	$-\Delta H_{\text{reac.}}$		
POCl <sub>3</sub>	134,4	240,7	12,9	11,7
POCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	126,9	229,6	9,3	----
POCl(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	116,7	224,8	14,7	----
PO(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	104,8	226,2	28,0	33,0
COClCH <sub>3</sub>	58,6	155,5	3,5	0,7
CO(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	51,6	159,6	14,6	17,0
SOCl <sub>2</sub>	50,1	152,9	9,4	0,4
SOClCH <sub>3</sub>	43,8	156,9	19,7	----
SO(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	34,3	152,2	24,5	29,8

(a) : DN = donicidade de Gutman , ref.[55]

#### 5.4 EFEITO DE COORDENAÇÃO

O efeito de coordenação através da mecânica molecular pode ser estudado geometricamente, vibracionalmente e também termodinamicamente. Os resultados numéricos foram dados anteriormente neste Capítulo. Abaixo ressaltaremos algumas conclusões tiradas.

Primeiramente, os complexos com o comprimento da ligação Sb-O maior são também os que tem a maior distorção na configuração octaédrica do átomo de Sb central. Este fato está em bom acordo com as observações experimentais de Lindqvist [13]. Sobre as variações nos comprimentos das ligações P=O, C=O e S=O, podemos dizer, que apesar destas serem geralmente consideráveis, não existe linearidade simples entre estas e as donicidades.

Vibracionalmente o efeito de coordenação poderia ser estudado através do deslocamento das bandas sensíveis à coordenação. Da mesma maneira que nos problemas geométricos, estes deslocamentos calculados não mostram relações lineares com as donicidades. Sobre o estiramento Sb-O, não é possível de estudar separadamente devido ao intenso acoplamento vibracional desta com outras vibrações do esqueleto.

Assim, embora a coordenação provoque variações significativas das propriedades geométricas e vibracionais, estas não podem ser usadas individualmente para discutir o efeito de coordenação diretamente. É necessário desenvolver melhor estas metodologias de modo geral.

Finalmente podemos usar as propriedades termodinâmicas, em particular, as entalpias de reação para estudar este efeito, posto que a correlação encontrada entre estas e as donicidades é muito boa como pode-se observar na Figura 13 do **APÊNDICE 3**. Estes resultados podem representar uma nova maneira de avaliar de forma qualitativa, e talvez quantitativa o efeito de coordenação através da estimação teórica das donicidades.

## CAPÍTULO VI

### CONCLUSÕES FINAIS

Nesta tese são mostradas primeiramente as qualidades da metodologia da mecânica molecular quando é formalizada em conjunto com o método de otimização de Newton-Raphson, e em seguida as aplicações para os compostos que realmente suas funções potenciais possuem características inorgânicas, escolhendo como exemplos os complexos moleculares de  $SbCl_5$  com ligantes oxo-doadores.

#### 1. METODOLOGIA

Baseando-se nos resultados obtidos e métodos empregados queremos finalizar destacando alguns detalhes de interesse geral.

**1.1** O método de Newton-Raphson usando derivadas de primeira e segunda ordem analíticas da função potencial é uma ferramenta poderosa na procura correta de possíveis mínimos globais desta função considerada juntamente com a utilização de um duplo critério de convergência, baseando-se nas propriedades do vetor gradiente e da matriz hessiana, simultaneamente.

**1.2** A utilização das condições de Eckart na separação dos movimentos translacionais e rotacionais da molécula como um todo, das vibrações internas, é claramente superior a os métodos empregados por Boyd e Warshel.

A combinação do método de Newton-Raphson com esta técnica permite a convergência energética e geométrica de uma molécula em poucas iterações, compensando significativamente o aumento de tempo computacional devido ao uso do método de Newton-Raphson com duplo critério de convergência e gerando resultados de alta precisão.

- 1.3 Apesar das múltiplas vantagens oferecidas pelo método de Newton-Raphson, este possui um inconveniente fundamental, que os cálculos de mecânica molecular devem ser efetuados usando as coordenadas do ponto inicial não muito afastado do ponto de equilíbrio, se estas coordenadas afastam-se muito do ponto de equilíbrio, o método torna-se muito instável, gerando as vezes soluções oscilantes em torno deste ponto. No entanto esta situação pode ser corrigida utilizando alguma outra técnica, de etapas decedentes por exemplo, a que aproximaria as coordenadas até um ponto suficientemente próximo onde o método de Newton-Raphson possa ser utilizado.

Assim a utilização do método de Newton-Raphson em combinação com as condições de Eckart nos cálculos de mecânica molecular, constitui uma metodologia muito eficiente, garantindo resultados de alta precisão através de um processo de dupla convergência, obtendo-os rapidamente e em poucas iterações.

## 2. FUNÇÃO POTENCIAL E PARAMETRIZAÇÃO

Tentar generalizar uma função potencial molecular não é tarefa fácil, como foi mostrado nesta tese, posto que além do trabalho matemático e computacional é necessário manter o equilíbrio entre a sofisticação numérica ao incluir muitos termos cruzados e a simplicidade prática de usar só o número mínimo destes termos adicionais. Ou seja, segundo o nosso "critério espectroquímico vibracional", são os mais importantes para reproduzir satisfatoriamente um conjunto de dados espectrais vibracionais previamente assinalados, juntamente com as demais propriedades moleculares tais como : estruturas geométricas, funções termodinâmicas.

**2.1 Propriedades geométricas :** Em geral podemos indicar que a função potencial usada nesta tese reproduziu bem as geometrias moleculares dos ligantes livres e seus complexos moleculares com  $SbCl_5$ . Algumas diferenças observadas, particularmente nos complexos moleculares, poderiam teoricamente ser corrigidas através da discussão sobre o que é uma ligação de coordenação deste tipo de compostos e da modificação adequada da função potencial desta ligação, mas o trabalho que implica estas modificações não compensa as pequenas vantagens obtidas dentro das finalidades desta tese.

**2.2 Propriedades vibracionais :** As vibrações normais de uma molécula são muito sensíveis aos termos cruzados da função potencial. De modo geral a concordância entre os números de onda vibracionais calculados teoricamente e observados experimentalmente é satisfatória.

Embora existam algumas vibrações que não conseguimos reproduzir sem ter que adicionar termos especiais. Este resultado é exatamente igual ao obtido através da análise de coordenadas normais. A solução com uma adição de termos especiais dará, sem dúvida, resultados numericamente razoáveis, mas implica sacrificar a simplicidade da função potencial generalizada devido a confusão no entendimento físico destes termos adicionais. Este ponto poderia ser resolvido com um estudo ainda mais detalhado da função potencial. Outras propriedades vibracionais como as amplitudes médias de vibração mostram-se bem menos sensíveis aos termos cruzados da função potencial.

**2.3 Propriedades termodinâmicas :** As entalpias de formação dependem essencialmente da função potencial considerada através dos números de onda normais vibracionais e mostram ser relativamente sensíveis a esta. Embora exista um outro fator que é também importante na estimação das entalpias que é denominado "incrementos de grupos", o qual é estimado empiricamente, e de alguma forma absorve as discrepâncias produzidas no cálculo desta propriedade.

Baseados nesta discussão podemos dizer que é possível escrever uma função potencial molecular que possa reproduzir bem todas as propriedades moleculares acima mencionadas ao mesmo tempo. Assim as geometrias moleculares são sensíveis aos termos principais da função potencial e também em particular as interações não ligadas; por sua vez, os números de onda normais são muito sensíveis a todos os termos da função potencial, com a exceção das interações não ligadas.



As propriedades termodinâmicas dependem secundariamente da função potencial através destas duas propriedades anteriores.

### 3. RESULTADOS CALCULADOS

A qualidade da metodologia de mecânica molecular desenvolvida nesta tese para reproduzir as propriedades moleculares é ilustrada nas Figuras 9-13, no APÊNDICE 3. Excolentes correlações foram encontradas para as propriedades geométricas, vibracionais e também termodinâmicas. Os resultados numéricos indicam claramente que a metodologia desenvolvida conjuntamente com a parametrização apresentada pode ser utilizada como ferramenta básica teórica ou como uma técnica alternativa para investigar propriedades moleculares.

Os exemplos de cálculos para alguns ligantes oxo-doadores e seus complexos moleculares com  $SbCl_5$  mostra que não há razão de limitar a aplicabilidade do método de mecânica molecular somente a compostos nos quais as funções potenciais são dominadas por características orgânicas, pelo contrário, qualquer composto pode ser tratado por esta metodologia, desde que a função potencial seja analisada corretamente através do ponto de vista físico-químico.

## BIBLIOGRAFIA

1. N.L.Allinger and U.Burkert: "Molecular Mechanics", ACS Monograph 177, (1982)
2. K.Rasmussen: "Potencial Energy Functions in Conformational Analysis", LNC, Vol. 37, (1985)
3. N.L.Allinger and Y.H.Yuh: "MM2", QCPE N° 395
4. K.Mislow: Acc.Chem.Res., 9,1 (1976)
5. K.Mislow and D.J.Iverson : "BIGSTRN2", QCPE N° 410
6. O.Ermer : Struct.Bonding (Springer-Verlag, Berlin), 27,161 (1976)
7. O.Ermer : Angew.Chem.Int.Ed.Engl., 16,798 (1977)
8. O.Ermer and S.Lifson : J.Am.Chem.Soc., 95,4121 (1973)
9. C.Altona and D.H.Faber : Top.Curr.Chem., 45,1 (1974)
10. C.Altona and D.H.Faber : Computer and Chemistry, 1,203 (1977)
11. D.N.J.White and M.J.Bovill : J.Chem.Soc.Perkin Trans. II, 1610 (1977)
12. D.N.J.White : Computer and Chemistry : 1,225 (1977)
13. I.Lindqvist : "Inorganic Adduct Molecules of Oxo-Compounds", Springer-Verlag, Berlin (1963)
14. Y.Gushikem, L.O.Alves, Y.Hase and Y.Kawano : J.Coord.Chem., 6,179 (1977)
15. Y.Hase e O.L.Alves : Eclética Química, 3,35 (1978)
16. E.M.Engler, J.D.Andose and P.v.R.Schleyer : J.Am.Chem.Soc., 95, 8005 (1973)
17. K.Rasmussen and S.R.Niketic : "The consistent Force Field : A Documentation", Springer-Verlag, Berlin (1977)
18. R.H.Boyd, S.M.Breitling and M.Mansfield : A.I.Ch.Eng.11., 19, 1016 (1973)
19. R.H.Boyd : J.Chem.Phys., 49, 2574 (1968)
20. M.W.Thomas and D.Emerson : J.Mol.Struct., 16, 473 (1973)

21. C.Eckart : Phys.Rev., **47**, 552 (1935)
22. S.Lifson and A.Warshel : J.Chem.Phys., **49**, 5116 (1968)
23. E.B.Jr.Wilson, J.C.Declius and P.C.Cross : "Molecular Vibrations",  
New York, McGraw-Hill (1955)
24. T.L.Hill : J.Chem.Phys., **14**, 465 (1946)
25. J.A.Pople, D.P.Santry and G.A.Segal : J.Chem.Phys., **43**, S129 (1965)
26. J.O.Machuca-Herrera e Y.Hase : **39a** Reunião Anual da SBPC, Brasília,  
DF (1987)
27. J.O.Machuca-Herrera e Y.Hase : **IV** SBQT, Caxambú, MG (1987)
28. V.Typke : Z.Naturforsch., **33a**, 842 (1978)
29. T.Morotani, K.Kuchitsu and Y.Morino : Inorg.Chem., **10**, 344 (1971)
30. L.V.Vilkov, N.J.Sadova and J.L.Zil'berg : Zh.Struk.Khim., **8**, 463  
(1967)
31. C.J.Wilkins, K.Hagen, L.Hedberg, Q.Shen and K.Hedberg : J.Am.Chem.  
Soc., **97**, 6352 (1975)
32. K.M.Sinnot : J.Chem.Phys., **34**, 851 (1961)
33. P.Nosberger, A.Bander and Hs.H.Gunthard : Chem.Phys., **1**, 418 (1973)
34. J.D.Swalem and C.C.Costain : J.Chem.Phys., **31**, 1562 (1958)
35. I. Hargittai : Acta.Chim.Acad.Sci.Hung., **60**, 231 (1969)
36. R.R.Filgueras, C.E.Blom and A.Muller : Spectrochim.Acta, **36a**, 745  
(1982)
37. J.R.Durig, B.R.Mitchell, J.S.DiYorio and F.Block : J.Phys.Chem.,  
**70**, 3190 (1967)
38. J.R.Durig and J.M.Casper : J.Phys.Chem., **75**, 1956 (1971)
39. J.R.Durig, D.M.Wertz, B.R.Mitchell, F.Block and J.M.Greene : J.Phys.  
Chem., **71**, 3815 (1967)
40. F.Watari, E.Takayama and K.Aida : J.Mol.Struct., **55**, 169 (1979)
41. J.Overend and J.R.Scherer : J.Chem.Phys., **32**, 1289 (1960)
42. J.Overend, R.A.Nyquist, J.C.Evans and W.J.Potts : Spectrochim.Acta,  
**17**, 1205 (1961)

43. P.Cosse and J.H.Schachtschneider : J.Chem.Phys., **44**, 97 (1966)
44. H.Hollenstein and Hs.H.Gunthard : J.Mol.Spectrosc., **84**, 457 (1980)
45. K.Ramaswamy and S.Jayaraman : J.Mol.Struct., **7**, 470 (1971)
46. T.Shimanouchi : J.Phys.Chem.Ref.Data, **6**, 993 (1977)
47. L.J.Bellamy : "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Vol II, pag. 200, Second Edition, Chapman and Hall, London (1980)
48. M.Tranquille, P.Labarbe, M.Fovassier and M.T.Forel : J.Mol.Struct., **8**, 273 (1971)
49. J.D.Cox and R.Pilcher : "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic Press, New York (1977)
50. D.M.McClellan : "Tables of Experimental Dipole Moments", W.H.Freeman and Co., San Francisco (1963)
51. H.Rojhantelab, J.Nibler and C.J.Wilkins : Spectrochim.Acta, **32a**, 519 (1976)
52. O.L.Alves : Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas (1977)
53. J.E.Kessler, C.T.G.Knight and A.M.Merbach : Inorg.Chim.Acta, **115**, 75 (1986)
54. J.E.Kessler, C.T.G.Knight and A.M.Merbach : Inorg.Chim.Acta, **115**, 85 (186)
55. V.Gutmann : "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions", Plenum Press, London (1978)
56. J.Yamamoto, S.Ito, T.Tsuboi, T.Tsuboi and K.Tsukihara : Bull.Chem. Soc.Jpn., **58**, 470 (1985)
57. B.Chevrier, J.M.le Carpentier and R.Weiss : Acta.Cryst., **B28**, 2667 (1972)
58. L.Brun and C.J.Braden : Acta Cryst., **20**, 749 (1966)
59. M.Webster : Chem.Rev., **66**, 87 (1966)
60. D.Steele and P.N.Gates : J.Mol.Struct., **1**, 349 (1967-1968)

61. D.Cook : Can.J.Chem., 40, 480 (1962)
62. R.C.Paul and S.L.Chadha : J.Inorg.Nucl.Chem., 31, 1679 (1969)
63. M.Burgard, J.P.Brunette and M.J.F.Leroy : Inorg.Chem., 15, 1225  
(1976)
64. M.Burgard and M.J.F.Leroy : J.Mol.Struct., 20, 153 (174)

## APÊNDICE 1

EXPRESSOES ANALÍTICAS PARA AS PRIMEIRAS E SEGUNDAS DERIVADAS  
DOS PARÂMETROS ESTRUTURAIS : R ,  $\theta$  ,  $\phi$  ,  $\delta$  .

1.- Distância Interatômica :  $R_{ij}$

Função :

$$U(R_{ij}) = 1/2K_r [(R_{ij} - R_{ij}^0)^2 - K'_r (R_{ij} - R_{ij}^0)^3]$$

Derivadas :

$$(\partial U(R_{ij})/\partial R_{ij})_0 = K_r [(R_{ij} - R_{ij}^0) - \frac{3}{2}K'_r (R_{ij} - R_{ij}^0)^2] = F_1$$

$$(\partial^2 U(R_{ij})/\partial R_{ij}^2)_0 = K_r [1 - 3K'_r (R_{ij} - R_{ij}^0)] = F_2$$

Equações de transformação .

Primeiras derivadas :

$$\partial R_{ij}/\partial X_i^\alpha = -(X_j^\alpha - X_i^\alpha)/R_{ij} \quad , \quad \partial R_{ij}/\partial X_j^\alpha = (X_j^\alpha - X_i^\alpha)/R_{ij}$$

Segundas derivadas :

$$\begin{aligned} \partial^2 R_{ij}/\partial X_i^\alpha \partial X_i^\beta &= \partial^2 R_{ij}/\partial X_j^\alpha \partial X_j^\beta = -\partial^2 R_{ij}/\partial X_i^\alpha \partial X_j^\beta \\ &= (\delta^{\alpha\beta} - e_{ij}^{\alpha} e_{ij}^{\beta})/R_{ij} \end{aligned}$$

onde  $e_{ij}^{\alpha} = \partial R_{ij}/\partial X_j^\alpha$

Contribuição aos elementos do vetor gradiente .

$$\partial U/\partial X_i^\alpha = F_1 \partial R_{ij}/\partial X_i^\alpha \quad , \quad \partial U/\partial X_j^\alpha = F_1 \partial R_{ij}/\partial X_j^\alpha$$

Contribuição aos elementos da matriz Hessiana .

$$\partial^2 U/\partial X_i^\alpha \partial X_i^\beta = F_1 \partial^2 R_{ij}/\partial X_i^\alpha \partial X_i^\beta + F_2 \partial R_{ij}/\partial X_i^\alpha \partial R_{ij}/\partial X_i^\beta$$

$$\partial^2 U/\partial X_i^\alpha \partial X_j^\beta = F_1 \partial^2 R_{ij}/\partial X_i^\alpha \partial X_j^\beta + F_2 \partial R_{ij}/\partial X_i^\alpha \partial R_{ij}/\partial X_j^\beta$$

$$\partial^2 U/\partial X_j^\alpha \partial X_j^\beta = F_1 \partial^2 R_{ij}/\partial X_j^\alpha \partial X_j^\beta + F_2 \partial R_{ij}/\partial X_j^\alpha \partial R_{ij}/\partial X_j^\beta$$

2.- Ângulo de valência :  $\theta_{ijk}$   $0 < \theta < \pi$

Função :

$$U(\theta_{ijk}) = 1/2K_{\theta} [(\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 + K'_{\theta}(\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^6]$$

Derivadas :

$$(\partial U(\theta_{ijk}) / \partial \theta_{ijk})_0 = K_{\theta} [(\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0) + 3K'_{\theta}(\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^5] = F_1$$

$$(\partial^2 U(\theta_{ijk}) / \partial \theta_{ijk}^2)_0 = K_{\theta} [1 + 15K'_{\theta}(\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^4] = F_2$$

Equações de transformação .

definindo-se :

$$\cos \theta_{ijk} = -\vec{e}_{ij} \cdot \vec{e}_{jk}, \quad d_{ij}^{\alpha} = e_{ij}^{\alpha} / R_{ij}$$

Primeiras derivadas :

$$\partial \theta_{ijk} / \partial X_i^{\alpha} = -(e_{jk}^{\alpha} + e_{ij}^{\alpha} \cos \theta_{ijk}) / R_{ij} \sin \theta_{ijk} = I_{\theta}^{\alpha}$$

$$\partial \theta_{ijk} / \partial X_k^{\alpha} = (e_{ij}^{\alpha} + e_{jk}^{\alpha} \cos \theta_{ijk}) / R_{jk} \sin \theta_{ijk} = K_{\theta}^{\alpha}$$

$$\partial \theta_{ijk} / \partial X_j^{\alpha} = -(\partial \theta_{ijk} / \partial X_i^{\alpha} + \partial \theta_{ijk} / \partial X_k^{\alpha}) = J_{\theta}^{\alpha}$$

Segundas derivadas :

$$\partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_i^{\alpha} \partial X_i^{\beta} = d_{ij}^{\alpha} I_{\theta}^{\beta} + d_{ij}^{\beta} I_{\theta}^{\alpha} - \cot \theta_{ijk} (I_{\theta}^{\alpha} I_{\theta}^{\beta} + d_{ij}^{\alpha} d_{ij}^{\beta} - \delta^{\alpha\beta} / R_{ij}^2)$$

$$\partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_k^{\alpha} \partial X_k^{\beta} = -d_{jk}^{\alpha} K_{\theta}^{\beta} - d_{jk}^{\beta} K_{\theta}^{\alpha} - \cot \theta_{ijk} (K_{\theta}^{\alpha} K_{\theta}^{\beta} + d_{jk}^{\alpha} d_{jk}^{\beta} - \delta^{\alpha\beta} / R_{jk}^2)$$

$$\partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_i^{\alpha} \partial X_k^{\beta} = K_{\theta}^{\beta} (d_{ij}^{\alpha} - \cot \theta_{ijk} I_{\theta}^{\alpha}) + (e_{jk}^{\alpha} e_{jk}^{\beta} - \delta^{\alpha\beta}) / R_{ij} R_{jk} \sin \theta_{ijk}$$

$$\partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_i^{\alpha} \partial X_j^{\beta} = -(\partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_i^{\alpha} \partial X_i^{\beta} + \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_i^{\alpha} \partial X_k^{\beta})$$

$$\partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_j^{\alpha} \partial X_k^{\beta} = -(\partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_k^{\alpha} \partial X_k^{\beta} + \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_i^{\alpha} \partial X_k^{\beta})$$

$$\begin{aligned} \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_j^{\alpha} \partial X_j^{\beta} = & -\partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_i^{\alpha} \partial X_j^{\beta} + \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_k^{\alpha} \partial X_k^{\beta} \\ & + \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_i^{\beta} \partial X_k^{\alpha} \end{aligned}$$

Contribuição aos elementos do vetor gradiente .

$$\partial U / \partial X_i^{\alpha} = F_1 \partial \theta_{ijk} / \partial X_i^{\alpha}, \quad \partial U / \partial X_j^{\alpha} = F_1 \partial \theta_{ijk} / \partial X_j^{\alpha}$$

$$\partial U / \partial X_k^{\alpha} = F_1 \partial \theta_{ijk} / \partial X_k^{\alpha}$$

Contribuição aos elementos da matriz Hessiana .

$$\partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_i^\beta = F_1 \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha \partial X_i^\beta + F_2 \partial \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha \partial \theta_{ijk} / \partial X_i^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_j^\beta = F_1 \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha \partial X_j^\beta + F_2 \partial \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha \partial \theta_{ijk} / \partial X_j^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_k^\beta = F_1 \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha \partial X_k^\beta + F_2 \partial \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha \partial \theta_{ijk} / \partial X_k^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_j^\alpha \partial X_j^\beta = F_1 \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_j^\alpha \partial X_j^\beta + F_2 \partial \theta_{ijk} / \partial X_j^\alpha \partial \theta_{ijk} / \partial X_j^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_j^\alpha \partial X_k^\beta = F_1 \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_j^\alpha \partial X_k^\beta + F_2 \partial \theta_{ijk} / \partial X_j^\alpha \partial \theta_{ijk} / \partial X_k^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_k^\alpha \partial X_k^\beta = F_1 \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_k^\alpha \partial X_k^\beta + F_2 \partial \theta_{ijk} / \partial X_k^\alpha \partial \theta_{ijk} / \partial X_k^\beta$$

3.- Ângulo diedro :  $\phi_{ijkl}$

Função :

$$U(\phi_{ijkl}) = 1/2K_\phi [1 + \text{scos}(n\phi)]$$

Derivadas :

$$(\partial U(\phi_{ijkl}) / \partial \phi_{ijkl})_0 = -1/2K_\phi n s[\sin(n\phi)] = F_1$$

$$(\partial^2 U(\phi_{ijkl}) / \partial \phi_{ijkl}^2)_0 = -1/2K_\phi n^2 s[\cos(n\phi)] = F_2$$

Equações de transformação .

definindo-se :

$$\vec{\mu} = \vec{e}_{ij} \times \vec{e}_{jk} \quad \text{e} \quad \vec{\nu} = \vec{e}_{jk} \times \vec{e}_{kl}$$

onde a sinal do ângulo diedro é dada por :

$$(\vec{\mu} \times \vec{\nu}) \cdot \vec{e}_{jk}$$

Primeiras derivadas :

$$\partial \phi_{ijkl} / \partial X_i^\alpha = -\vec{\mu} / R_{ij} \sin^2 \theta_{ijk} = I_\phi^\alpha$$

$$\partial \phi_{ijkl} / \partial X_l^\alpha = +\vec{\nu} / R_{kl} \sin^2 \theta_{jkl} = L_\phi^\alpha$$

$$\partial \phi_{ijkl} / \partial X_j^\alpha = [R_{ij} \cos \theta_{ijk} / R_{jk} - 1] I_\phi^\alpha - R_{kl} \cos \theta_{jkl} L_\phi^\alpha / R_{jk} = J_\phi^\alpha$$

$$\partial \phi_{ijkl} / \partial X_k^\alpha = -(I_\phi^\alpha + J_\phi^\alpha + L_\phi^\alpha) = K_\phi^\alpha$$



Segundas derivadas :

definindo-se :

$$f_{mn}^{\alpha\beta} = 0 \quad \text{se } \alpha = \beta$$

$$= -f_{mn}^{\beta\alpha} = (-1)^{(\beta-\alpha)} e_{mn}^{(6-\alpha-\beta)} \quad \text{se } \alpha < \beta$$

$$\partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_i^\alpha \partial X_i^\beta = 2I_\phi^\alpha (d_{ij}^\beta - \cot \theta_{ijk} I_{\theta_{ijk}}^\beta) - f_{jk}^{\alpha\beta} / (R_{ij} \sin \theta_{ijk})^2$$

$$\partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_i^\alpha \partial X_j^\beta = I_\phi^\alpha (d_{jk}^\beta - 2d_{ij}^\beta - 2\cot \theta_{ijk} J_{\theta_{ijk}}^\beta) +$$

$$(f_{jk}^{\alpha\beta} + R_{ij} f_{ij}^{\alpha\beta} / R_{jk}) / (R_{ij} \sin \theta_{ijk})^2$$

$$\partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_i^\alpha \partial X_l^\beta = 0$$

$$\partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_l^\alpha \partial X_l^\beta = -2L_\phi^\alpha (d_{kl}^\beta + \cot \theta_{jkl} L_{\theta_{jkl}}^\beta) + f_{jk}^{\alpha\beta} / (R_{kl} \sin \theta_{jkl})^2$$

$$\partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_j^\alpha \partial X_l^\beta = -R_{kl} / R_{jk} [L_\phi^\alpha (d_{kl}^\beta \cos \theta_{jkl} - L_{\theta_{jkl}}^\beta \sin \theta_{jkl}) +$$

$$\cos \theta_{jkl} (\partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_l^\alpha \partial X_l^\beta)]$$

$$\partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_j^\alpha \partial X_j^\beta = (R_{ij} \cos \theta_{ijk} / R_{jk} - 1) \partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_i^\alpha \partial X_j^\beta +$$

$$I_\phi^\alpha [(R_{ij} \cos \theta_{ijk} / R_{jk} - 1) d_{jk}^\beta + R_{ij} \sin \theta_{ijk} K_{\theta_{ijk}}^\beta / R_{jk}]$$

$$- R_{kl} / R_{jk} [\cos \theta_{jkl} \partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_j^\alpha \partial X_l^\beta +$$

$$L_\phi^\alpha (d_{jk}^\beta \cos \theta_{jkl} - \sin \theta_{jkl} J_{\theta_{jkl}}^\beta)]$$

$$\partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_i^\alpha \partial X_k^\beta = -(\partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_i^\alpha \partial X_i^\beta + \partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_i^\alpha \partial X_j^\beta)$$

$$\partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_k^\alpha \partial X_l^\beta = -(\partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_l^\alpha \partial X_l^\beta + \partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_j^\alpha \partial X_l^\beta)$$

$$\partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_j^\alpha \partial X_k^\beta = -(\partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_i^\alpha \partial X_j^\beta + \partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_j^\alpha \partial X_j^\beta +$$

$$\partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_j^\alpha \partial X_k^\beta)$$

$$\partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_k^\alpha \partial X_k^\beta = -(\partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_i^\alpha \partial X_k^\beta + \partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_k^\alpha \partial X_l^\beta) +$$

$$\partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_j^\alpha \partial X_j^\beta + \partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_i^\beta \partial X_j^\alpha + \partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_j^\beta \partial X_l^\alpha$$

Contribuição aos elementos do vetor gradiente .

$$\begin{aligned} \partial U / \partial X_i^\alpha &= F_1 \partial \phi_{ijkl} / \partial X_i^\alpha, & \partial U / \partial X_j^\alpha &= F_1 \partial \phi_{ijkl} / \partial X_j^\alpha \\ \partial U / \partial X_k^\alpha &= F_1 \partial \phi_{ijkl} / \partial X_k^\alpha, & \partial U / \partial X_l^\alpha &= F_1 \partial \phi_{ijkl} / \partial X_l^\alpha \end{aligned}$$

Contribuição aos elementos da matriz Hessiana .

$$\begin{aligned} \partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_i^\beta &= F_1 \partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_i^\alpha \partial X_i^\beta + F_2 \partial \phi_{ijkl} / \partial X_i^\alpha \partial \phi_{ijkl} / \partial X_i^\beta \\ \partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_j^\beta &= F_1 \partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_i^\alpha \partial X_j^\beta + F_2 \partial \phi_{ijkl} / \partial X_i^\alpha \partial \phi_{ijkl} / \partial X_j^\beta \\ \partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_k^\beta &= F_1 \partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_i^\alpha \partial X_k^\beta + F_2 \partial \phi_{ijkl} / \partial X_i^\alpha \partial \phi_{ijkl} / \partial X_k^\beta \\ \partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_l^\beta &= F_1 \partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_i^\alpha \partial X_l^\beta + F_2 \partial \phi_{ijkl} / \partial X_i^\alpha \partial \phi_{ijkl} / \partial X_l^\beta \\ \partial^2 U / \partial X_j^\alpha \partial X_j^\beta &= F_1 \partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_j^\alpha \partial X_j^\beta + F_2 \partial \phi_{ijkl} / \partial X_j^\alpha \partial \phi_{ijkl} / \partial X_j^\beta \\ \partial^2 U / \partial X_j^\alpha \partial X_k^\beta &= F_1 \partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_j^\alpha \partial X_k^\beta + F_2 \partial \phi_{ijkl} / \partial X_j^\alpha \partial \phi_{ijkl} / \partial X_k^\beta \\ \partial^2 U / \partial X_j^\alpha \partial X_l^\beta &= F_1 \partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_j^\alpha \partial X_l^\beta + F_2 \partial \phi_{ijkl} / \partial X_j^\alpha \partial \phi_{ijkl} / \partial X_l^\beta \\ \partial^2 U / \partial X_k^\alpha \partial X_k^\beta &= F_1 \partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_k^\alpha \partial X_k^\beta + F_2 \partial \phi_{ijkl} / \partial X_k^\alpha \partial \phi_{ijkl} / \partial X_k^\beta \\ \partial^2 U / \partial X_k^\alpha \partial X_l^\beta &= F_1 \partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_k^\alpha \partial X_l^\beta + F_2 \partial \phi_{ijkl} / \partial X_k^\alpha \partial \phi_{ijkl} / \partial X_l^\beta \\ \partial^2 U / \partial X_l^\alpha \partial X_l^\beta &= F_1 \partial^2 \phi_{ijkl} / \partial X_l^\alpha \partial X_l^\beta + F_2 \partial \phi_{ijkl} / \partial X_l^\alpha \partial \phi_{ijkl} / \partial X_l^\beta \end{aligned}$$

4.- Deformação fora do plano :  $\delta_{ijkl}$

Função :

$$U(\delta_{ijkl}) = 1/2 K_\delta (\delta_{ijkl})^2$$

Derivadas :

$$\begin{aligned} (\partial U(\delta_{ijkl}) / \partial \delta_{ijkl})_0 &= K_\delta (\delta_{ijkl}) & &= F_1 \\ (\partial^2 U(\delta_{ijkl}) / \partial \delta_{ijkl}^2)_0 &= K_\delta & &= F_2 \end{aligned}$$

Equações de transformação .

definindo-se :

$$\cos(\pi/2 - \delta) = (\vec{e}_{jk} \cdot (\vec{e}_{jl} \times \vec{e}_{ij})) / \sin \theta_{ijl}$$

Primeiras derivadas :

$$\partial \delta_{ijkl} / \partial X_i^\alpha = -(\vec{e}_{jl} \times \vec{e}_{jk}) / R_{ij} \sin \theta_{ijl}$$

$$\partial \delta_{ijkl} / \partial X_k^\alpha = -(\vec{e}_{jl} \times \vec{e}_{ij}) / R_{jk} \sin \theta_{ijl}$$

$$\partial \delta_{ijkl} / \partial X_l^\alpha = -(\vec{e}_{ij} \times \vec{e}_{jk}) / R_{jl} \sin \theta_{ijl}$$

$$\partial \delta_{ijkl} / \partial X_j^\alpha = -(\partial \delta_{ijkl} / \partial X_i^\alpha + \partial \delta_{ijkl} / \partial X_k^\alpha + \partial \delta_{ijkl} / \partial X_l^\alpha)$$

Segundas derivadas :

Seguindo as indicações de Boyd (18), as segundas derivadas foram nulas pois o valor do ângulo no ponto de equilíbrio é zero .

Contribuição aos elementos do vetor gradiente .

$$\partial U / \partial X_i^\alpha = F_1 \partial \delta_{ijkl} / \partial X_i^\alpha \qquad \partial U / \partial X_j^\alpha = F_1 \partial \delta_{ijkl} / \partial X_j^\alpha$$

$$\partial U / \partial X_k^\alpha = F_1 \partial \delta_{ijkl} / \partial X_k^\alpha \qquad \partial U / \partial X_l^\alpha = F_1 \partial \delta_{ijkl} / \partial X_l^\alpha$$

Contribuição aos elementos da matriz Hessiana .

$$\partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_i^\beta = F_2 \partial \delta_{ijkl} / \partial X_i^\alpha \partial \delta_{ijkl} / \partial X_i^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_j^\beta = F_2 \partial \delta_{ijkl} / \partial X_i^\alpha \partial \delta_{ijkl} / \partial X_j^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_k^\beta = F_2 \partial \delta_{ijkl} / \partial X_i^\alpha \partial \delta_{ijkl} / \partial X_k^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_l^\beta = F_2 \partial \delta_{ijkl} / \partial X_i^\alpha \partial \delta_{ijkl} / \partial X_l^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_j^\alpha \partial X_j^\beta = F_2 \partial \delta_{ijkl} / \partial X_j^\alpha \partial \delta_{ijkl} / \partial X_j^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_j^\alpha \partial X_k^\beta = F_2 \partial \delta_{ijkl} / \partial X_j^\alpha \partial \delta_{ijkl} / \partial X_k^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_j^\alpha \partial X_l^\beta = F_2 \partial \delta_{ijkl} / \partial X_j^\alpha \partial \delta_{ijkl} / \partial X_l^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_k^\alpha \partial X_k^\beta = F_2 \partial \delta_{ijkl} / \partial X_k^\alpha \partial \delta_{ijkl} / \partial X_k^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_k^\alpha \partial X_l^\beta = F_2 \partial \delta_{ijkl} / \partial X_k^\alpha \partial \delta_{ijkl} / \partial X_l^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_l^\alpha \partial X_l^\beta = F_2 \partial \delta_{ijkl} / \partial X_l^\alpha \partial \delta_{ijkl} / \partial X_l^\beta$$

## APÊNDICE 2

### EXPRESSÕES ANALÍTICAS PARA AS PRIMEIRAS E SEGUNDAS DERIVADAS DOS TERMOS CRUZADOS .

#### 1.- Estiramentos - Estiramentos tipo 1

Função :

$$U(R_{ij}, R_{jk}) = K_{rr'} (R_{ij} - R_{ij}^0) (R_{jk} - R_{jk}^0)$$

Derivadas :

$$(\partial U(R_{ij}, R_{jk}) / \partial R_{ij})_0 = K_{rr'} (R_{jk} - R_{jk}^0) = F_1$$

$$(\partial U(R_{ij}, R_{jk}) / \partial R_{jk})_0 = K_{rr'} (R_{ij} - R_{ij}^0) = F_2$$

$$(\partial^2 U(R_{ij}, R_{jk}) / \partial R_{ij} \partial R_{jk})_0 = (\partial^2 U(R_{ij}, R_{jk}) / \partial R_{jk} \partial R_{ij})_0 = K_{rr'} = F_3$$

Contribuições aos elementos do vetor gradiente .

$$\partial U / \partial X_i^\alpha = F_1 \partial R_{ij} / \partial X_i^\alpha \quad \partial U / \partial X_k^\alpha = F_2 \partial R_{jk} / \partial X_k^\alpha$$

$$\partial U / \partial X_j^\alpha = F_1 \partial R_{ij} / \partial X_j^\alpha + F_2 \partial R_{jk} / \partial X_j^\alpha$$

Contribuições aos elementos da matriz Hessiana .

$$\partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_i^\beta = F_1 \partial^2 R_{ij} / \partial X_i^\alpha \partial X_i^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_j^\beta = F_1 \partial^2 R_{ij} / \partial X_i^\alpha \partial X_j^\beta + F_3 \partial R_{ij} / \partial X_i^\alpha \partial R_{jk} / \partial X_j^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_k^\beta = F_3 \partial R_{ij} / \partial X_i^\alpha \partial R_{jk} / \partial X_k^\beta$$

$$\begin{aligned} \partial^2 U / \partial X_j^\alpha \partial X_j^\beta = & F_1 \partial^2 R_{ij} / \partial X_j^\alpha \partial X_j^\beta + F_2 \partial^2 R_{jk} / \partial X_j^\alpha \partial X_j^\beta + \\ & F_3 (\partial R_{ij} / \partial X_j^\alpha \partial R_{jk} / \partial X_j^\beta + \partial R_{jk} / \partial X_j^\alpha \partial R_{ij} / \partial X_j^\beta) \end{aligned}$$

$$\partial^2 U / \partial X_j^\alpha \partial X_k^\beta = F_2 \partial^2 R_{jk} / \partial X_j^\alpha \partial X_k^\beta + F_3 \partial R_{ij} / \partial X_j^\alpha \partial R_{jk} / \partial X_k^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_k^\alpha \partial X_k^\beta = F_2 \partial^2 R_{jk} / \partial X_k^\alpha \partial X_k^\beta$$

#### 2.- Estiramentos - Estiramentos tipo 2

Função :

$$U(R_{ij}, R_{kl}) = K_{rr'} (R_{ij} - R_{ij}^0) (R_{kl} - R_{kl}^0)$$

Derivadas :

$$(\partial U(R_{ij}, R_{kl}) / \partial R_{ij})_0 = K_{rr'} (R_{kl} - R_{kl}^0) = F_1$$

$$(\partial U(R_{ij}, R_{kl}) / \partial R_{kl})_0 = K_{rr'} (R_{ij} - R_{ij}^0) = F_2$$

$$(\partial^2 U(R_{ij}, R_{kl}) / \partial R_{ij} \partial R_{kl})_0 = (\partial^2 U(R_{ij}, R_{kl}) / \partial R_{kl} \partial R_{ij})_0 = K_{rr'} = F_3$$

Contribuições aos elementos do vetor gradiente .

$$\partial U / \partial X_i^\alpha = F_1 \partial R_{ij} / \partial X_i^\alpha \qquad \partial U / \partial X_j^\alpha = F_1 \partial R_{ij} / \partial X_j^\alpha$$

$$\partial U / \partial X_k^\alpha = F_2 \partial R_{jk} / \partial X_k^\alpha \qquad \partial U / \partial X_l^\alpha = F_2 \partial R_{jk} / \partial X_l^\alpha$$

Contribuições aos elementos da matriz Hessiana .

$$\partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_i^\beta = F_1 \partial^2 R_{ij} / \partial X_i^\alpha \partial X_i^\beta \qquad \partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_j^\beta = F_1 \partial^2 R_{ij} / \partial X_i^\alpha \partial X_j^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_k^\beta = F_3 \partial R_{ij} / \partial X_i^\alpha \partial R_{kl} / \partial X_k^\beta \qquad \partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_l^\beta = F_3 \partial R_{ij} / \partial X_i^\alpha \partial R_{kl} / \partial X_l^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_j^\alpha \partial X_j^\beta = F_1 \partial^2 R_{ij} / \partial X_j^\alpha \partial X_j^\beta \qquad \partial^2 U / \partial X_j^\alpha \partial X_k^\beta = F_3 \partial R_{ij} / \partial X_j^\alpha \partial R_{kl} / \partial X_k^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_j^\alpha \partial X_l^\beta = F_3 \partial R_{ij} / \partial X_j^\alpha \partial R_{kl} / \partial X_l^\beta \qquad \partial^2 U / \partial X_k^\alpha \partial X_k^\beta = F_2 \partial^2 R_{kl} / \partial X_k^\alpha \partial X_k^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_k^\alpha \partial X_l^\beta = F_2 \partial^2 R_{kl} / \partial X_k^\alpha \partial X_l^\beta \qquad \partial^2 U / \partial X_l^\alpha \partial X_l^\beta = F_2 \partial^2 R_{kl} / \partial X_l^\alpha \partial X_l^\beta$$

### 3.- Estiramentos - Deformações tipo 1

Função :

$$U(R_{ij}, \theta_{ijk}) = K_{r\theta} (R_{ij} - R_{ij}^0) (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)$$

Derivadas :

$$(\partial U(R_{ij}, \theta_{ijk}) / \partial R_{ij})_0 = K_{r\theta} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0) = F_1$$

$$(\partial U(R_{ij}, \theta_{ijk}) / \partial \theta_{ijk})_0 = K_{r\theta} (R_{ij} - R_{ij}^0) = F_2$$

$$(\partial^2 U(R_{ij}, \theta_{ijk}) / \partial R_{ij} \partial \theta_{ijk})_0 = (\partial^2 U(R_{ij}, \theta_{ijk}) / \partial \theta_{ijk} \partial R_{ij})_0 = K_{r\theta} = F_3$$

Contribuições aos elementos do vetor gradiente .

$$\partial U / \partial X_i^\alpha = F_1 \partial R_{ij} / \partial X_i^\alpha \qquad \partial U / \partial X_k^\alpha = F_2 \partial \theta_{ijk} / \partial X_k^\alpha$$

$$\partial U / \partial X_j^\alpha = F_1 \partial R_{ij} / \partial X_j^\alpha + F_2 \partial \theta_{ijk} / \partial X_j^\alpha$$

Contribuições aos elementos da matriz Hessiana .

$$\begin{aligned} \partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_i^\beta &= F_1 \partial^2 R_{ij} / \partial X_i^\alpha \partial X_i^\beta + F_2 \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha \partial X_i^\beta + \\ & F_3 (\partial R_{ij} / \partial X_i^\alpha \partial \theta_{ijk} / \partial X_i^\beta + \partial \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha \partial R_{ij} / \partial X_i^\beta) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_j^\beta &= F_1 \partial^2 R_{ij} / \partial X_i^\alpha \partial X_j^\beta + F_2 \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha \partial X_j^\beta + \\ & F_3 (\partial R_{ij} / \partial X_i^\alpha \partial \theta_{ijk} / \partial X_j^\beta + \partial \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha \partial R_{ij} / \partial X_j^\beta) \end{aligned}$$

$$\partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_k^\beta = F_2 \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha \partial X_k^\beta + F_3 \partial R_{ij} / \partial X_i^\alpha \partial \theta_{ijk} / \partial X_k^\beta$$

$$\begin{aligned} \partial^2 U / \partial X_j^\alpha \partial X_j^\beta &= F_1 \partial^2 R_{ij} / \partial X_j^\alpha \partial X_j^\beta + F_2 \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_j^\alpha \partial X_j^\beta + \\ & F_3 (\partial R_{ij} / \partial X_j^\alpha \partial \theta_{ijk} / \partial X_j^\beta + \partial \theta_{ijk} / \partial X_j^\alpha \partial R_{ij} / \partial X_j^\beta) \end{aligned}$$

$$\partial^2 U / \partial X_j^\alpha \partial X_k^\beta = F_2 \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_j^\alpha \partial X_k^\beta + F_3 \partial R_{ij} / \partial X_j^\alpha \partial \theta_{ijk} / \partial X_k^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_k^\alpha \partial X_k^\beta = F_2 \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_k^\alpha \partial X_k^\beta$$

#### 4.- Estiramentos - Deformações tipo 2

Função :

$$U(R_{jl}, \theta_{ijk}) = K_{re} (R_{jl} - R_{jl}^0) (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)$$

Derivadas :

$$(\partial U(R_{jl}, \theta_{ijk}) / \partial R_{jl})_0 = K_{re} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0) = F_1$$

$$(\partial U(R_{jl}, \theta_{ijk}) / \partial \theta_{ijk})_0 = K_{re} (R_{lj} - R_{lj}^0) = F_2$$

$$(\partial^2 U(R_{jl}, \theta_{ijk}) / \partial R_{jl} \partial \theta_{ijk})_0 = (\partial^2 U(R_{lj}, \theta_{ijk}) / \partial \theta_{ijk} \partial R_{jl})_0 = K_{re} = F_3$$

Contribuição aos elementos do vetor gradiente .

$$\partial U / \partial X_i^\alpha = F_2 \partial \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha \quad \partial U / \partial X_k^\alpha = F_2 \partial \theta_{ijk} / \partial X_k^\alpha$$

$$\partial U / \partial X_j^\alpha = F_1 \partial R_{jl} / \partial X_j^\alpha + F_2 \partial \theta_{ijk} / \partial X_j^\alpha$$

$$\partial U / \partial X_l^\alpha = F_1 \partial R_{jl} / \partial X_l^\alpha$$

Contribuição aos elementos da matriz Hessiana

$$\partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_i^\beta = F_2 \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha \partial X_i^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_j^\beta = F_2 \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha \partial X_j^\beta + F_3 \partial \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha \partial R_{jl} / \partial X_j^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_k^\beta = F_2 \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha \partial X_k^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_l^\beta = F_3 \partial \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha \partial R_{jl} / \partial X_l^\beta$$

$$\begin{aligned} \partial^2 U / \partial X_j^\alpha \partial X_j^\beta &= F_1 \partial^2 R_{jl} / \partial X_j^\alpha \partial X_j^\beta + F_2 \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_j^\alpha \partial X_j^\beta + \\ &F_3 (\partial R_{jl} / \partial X_j^\alpha \partial \theta_{ijk} / \partial X_j^\beta + \partial \theta_{ijk} / \partial X_j^\alpha \partial R_{jl} / \partial X_j^\beta) \end{aligned}$$

$$\partial^2 U / \partial X_j^\alpha \partial X_k^\beta = F_2 \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_j^\alpha \partial X_k^\beta + F_3 \partial R_{jl} / \partial X_j^\alpha \partial \theta_{ijk} / \partial X_k^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_j^\alpha \partial X_l^\beta = F_2 \partial^2 R_{jl} / \partial X_j^\alpha \partial X_l^\beta + F_3 \partial \theta_{ijk} / \partial X_j^\alpha \partial R_{jl} / \partial X_l^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_k^\alpha \partial X_k^\beta = F_2 \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_k^\alpha \partial X_k^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_k^\alpha \partial X_l^\beta = F_3 \partial \theta_{ijk} / \partial X_k^\alpha \partial R_{jl} / \partial X_l^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_l^\alpha \partial X_l^\beta = F_1 \partial^2 R_{jl} / \partial X_l^\alpha \partial X_l^\beta$$

### 5.- Deformações - Deformações tipo 1

Função :

$$U(\theta_{ijk}, \theta_{ijl}) = K_{\theta\theta}, (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)(\theta_{ijl} - \theta_{ijl}^0)$$

Derivadas :

$$(\partial U(\theta_{ijk}, \theta_{ijl}) / \partial \theta_{ijk})_0 = K_{\theta\theta}, (\theta_{ijl} - \theta_{ijl}^0) = F_1$$

$$(\partial U(\theta_{ijk}, \theta_{ijl}) / \partial \theta_{ijl})_0 = K_{\theta\theta}, (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0) = F_2$$

$$\begin{aligned} (\partial^2 U(\theta_{ijk}, \theta_{ijl}) / \partial \theta_{ijk} \partial \theta_{ijl})_0 &= (\partial^2 U(\theta_{ijk}, \theta_{ijl}) / \partial \theta_{ijl} \partial \theta_{ijk})_0 \\ &= K_{\theta\theta}, = F_3 \end{aligned}$$

Contribuição aos elementos do vetor gradiente .

$$\partial U / \partial X_i^\alpha = F_1 \partial \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha + F_2 \partial \theta_{ijl} / \partial X_i^\alpha$$

$$\partial U / \partial X_j^\alpha = F_1 \partial \theta_{ijk} / \partial X_j^\alpha + F_2 \partial \theta_{ijl} / \partial X_j^\alpha$$

$$\partial U / \partial X_k^\alpha = F_1 \partial \theta_{ijk} / \partial X_k^\alpha$$

$$\partial U / \partial X_l^\alpha = F_2 \partial \theta_{ijl} / \partial X_l^\alpha$$

Contribuição aos elementos da matriz Hessiana .

$$\begin{aligned} \partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_i^\beta &= F_1 \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha \partial X_i^\beta + F_2 \partial^2 \theta_{ijl} / \partial X_i^\alpha \partial X_i^\beta + \\ &F_3 (\partial \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha \partial \theta_{ijl} / \partial X_i^\beta + \partial \theta_{ijl} / \partial X_i^\alpha \partial \theta_{ijk} / \partial X_i^\beta) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_j^\beta &= F_1 \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha \partial X_j^\beta + F_2 \partial^2 \theta_{ijl} / \partial X_i^\alpha \partial X_j^\beta + \\ &F_3 (\partial \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha \partial \theta_{ijl} / \partial X_j^\beta + \partial \theta_{ijl} / \partial X_i^\alpha \partial \theta_{ijk} / \partial X_j^\beta) \end{aligned}$$

$$\partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_k^\beta = F_1 \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha \partial X_k^\beta + F_3 \partial \theta_{ijl} / \partial X_i^\alpha \partial \theta_{ijk} / \partial X_k^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_l^\beta = F_2 \partial^2 \theta_{ijl} / \partial X_i^\alpha \partial X_l^\beta + F_3 \partial \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha \partial \theta_{ijl} / \partial X_l^\beta$$

$$\begin{aligned} \partial^2 U / \partial X_j^\alpha \partial X_j^\beta &= F_1 \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_j^\alpha \partial X_j^\beta + F_2 \partial^2 \theta_{ijl} / \partial X_j^\alpha \partial X_j^\beta + \\ &F_3 (\partial \theta_{ijk} / \partial X_j^\alpha \partial \theta_{ijl} / \partial X_j^\beta + \partial \theta_{ijl} / \partial X_j^\alpha \partial \theta_{ijk} / \partial X_j^\beta) \end{aligned}$$

$$\partial^2 U / \partial X_j^\alpha \partial X_k^\beta = F_1 \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_j^\alpha \partial X_k^\beta + F_3 \partial \theta_{ijl} / \partial X_j^\alpha \partial \theta_{ijk} / \partial X_k^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_j^\alpha \partial X_l^\beta = F_2 \partial^2 \theta_{ijl} / \partial X_j^\alpha \partial X_l^\beta + F_3 \partial \theta_{ijk} / \partial X_j^\alpha \partial \theta_{ijl} / \partial X_l^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_k^\alpha \partial X_k^\beta = F_1 \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_k^\alpha \partial X_k^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_k^\alpha \partial X_l^\beta = F_3 \partial \theta_{ijk} / \partial X_k^\alpha \partial \theta_{ijl} / \partial X_l^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_l^\alpha \partial X_l^\beta = F_2 \partial^2 \theta_{ijl} / \partial X_l^\alpha \partial X_l^\beta$$

## 6.- Deformações - Deformações tipo 2

Função :

$$U(\theta_{ijk}, \theta_{jkl}) = K_{\theta\theta}, (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)(\theta_{jkl} - \theta_{jkl}^0)$$

Derivadas :

$$(\partial U(\theta_{ijk}, \theta_{jkl}) / \partial \theta_{ijk})_0 = K_{\theta\theta}, (\theta_{jkl} - \theta_{jkl}^0) = F_1$$

$$(\partial U(\theta_{ijk}, \theta_{jkl}) / \partial \theta_{jkl})_0 = K_{\theta\theta}, (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0) = F_2$$

$$\begin{aligned} (\partial^2 U(\theta_{ijk}, \theta_{jkl}) / \partial \theta_{ijk} \partial \theta_{jkl})_0 &= (\partial^2 U(\theta_{ijk}, \theta_{jkl}) / \partial \theta_{jkl} \partial \theta_{ijk})_0 \\ &= K_{\theta\theta}, = F_3 \end{aligned}$$



Contribuição aos elementos do vetor gradiente .

$$\partial U / \partial X_i^\alpha = F_1 \partial \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha \qquad \partial U / \partial X_1^\alpha = F_2 \partial \theta_{jkl} / \partial X_1^\alpha$$

$$\partial U / \partial X_j^\alpha = F_1 \partial \theta_{ijk} / \partial X_j^\alpha + F_2 \partial \theta_{jkl} / \partial X_j^\alpha$$

$$\partial U / \partial X_k^\alpha = F_1 \partial \theta_{ijk} / \partial X_k^\alpha + F_2 \partial \theta_{jkl} / \partial X_k^\alpha$$

Contribuição aos elementos da matriz Hessiana .

$$\partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_i^\beta = F_1 \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha \partial X_i^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_j^\beta = F_1 \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha \partial X_k^\beta + F_3 \partial \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha \partial \theta_{jkl} / \partial X_j^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_k^\beta = F_1 \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha \partial X_k^\beta + F_3 \partial \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha \partial \theta_{jkl} / \partial X_k^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_i^\alpha \partial X_1^\beta = F_3 \partial \theta_{ijk} / \partial X_i^\alpha \partial \theta_{jkl} / \partial X_1^\beta$$

$$\begin{aligned} \partial^2 U / \partial X_j^\alpha \partial X_j^\beta &= F_1 \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_j^\alpha \partial X_j^\beta + F_2 \partial^2 \theta_{jkl} / \partial X_j^\alpha \partial X_j^\beta + \\ &F_3 (\partial \theta_{ijk} / \partial X_j^\alpha \partial \theta_{jkl} / \partial X_j^\beta + \partial \theta_{jkl} / \partial X_j^\alpha \partial \theta_{ijk} / \partial X_j^\beta) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \partial^2 U / \partial X_j^\alpha \partial X_k^\beta &= F_1 \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_j^\alpha \partial X_k^\beta + F_2 \partial^2 \theta_{jkl} / \partial X_j^\alpha \partial X_k^\beta + \\ &F_3 (\partial \theta_{ijk} / \partial X_j^\alpha \partial \theta_{jkl} / \partial X_k^\beta + \partial \theta_{jkl} / \partial X_j^\alpha \partial \theta_{ijk} / \partial X_k^\beta) \end{aligned}$$

$$\partial^2 U / \partial X_j^\alpha \partial X_1^\beta = F_2 \partial^2 \theta_{jkl} / \partial X_j^\alpha \partial X_1^\beta + F_3 \partial \theta_{ijk} / \partial X_j^\alpha \partial \theta_{jkl} / \partial X_1^\beta$$

$$\begin{aligned} \partial^2 U / \partial X_k^\alpha \partial X_k^\beta &= F_1 \partial^2 \theta_{ijk} / \partial X_k^\alpha \partial X_k^\beta + F_2 \partial^2 \theta_{jkl} / \partial X_k^\alpha \partial X_k^\beta + \\ &F_3 (\partial \theta_{ijk} / \partial X_k^\alpha \partial \theta_{jkl} / \partial X_k^\beta + \partial \theta_{jkl} / \partial X_k^\alpha \partial \theta_{ijk} / \partial X_k^\beta) \end{aligned}$$

$$\partial^2 U / \partial X_k^\alpha \partial X_1^\beta = F_2 \partial^2 \theta_{jkl} / \partial X_k^\alpha \partial X_1^\beta + F_3 \partial \theta_{ijk} / \partial X_k^\alpha \partial \theta_{jkl} / \partial X_1^\beta$$

$$\partial^2 U / \partial X_1^\alpha \partial X_1^\beta = F_2 \partial^2 \theta_{jkl} / \partial X_1^\alpha \partial X_1^\beta$$

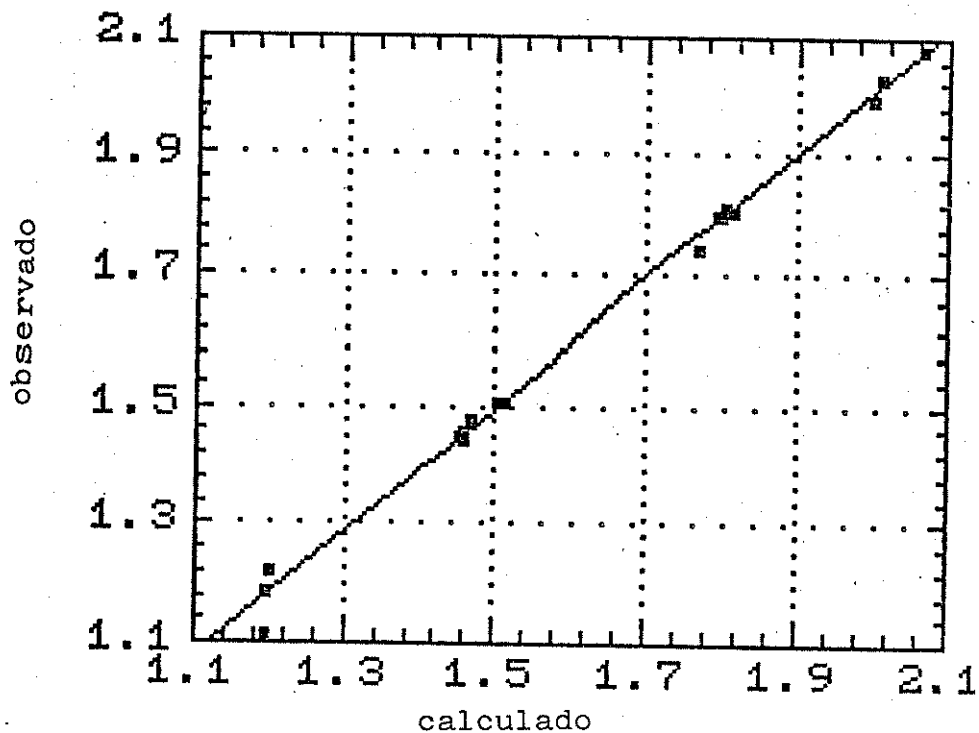
## APÊNDICE 3

## CORRELAÇÕES ENTRE PROPRIEDADES MOLECULARES OBSERVADAS E CALCULADAS

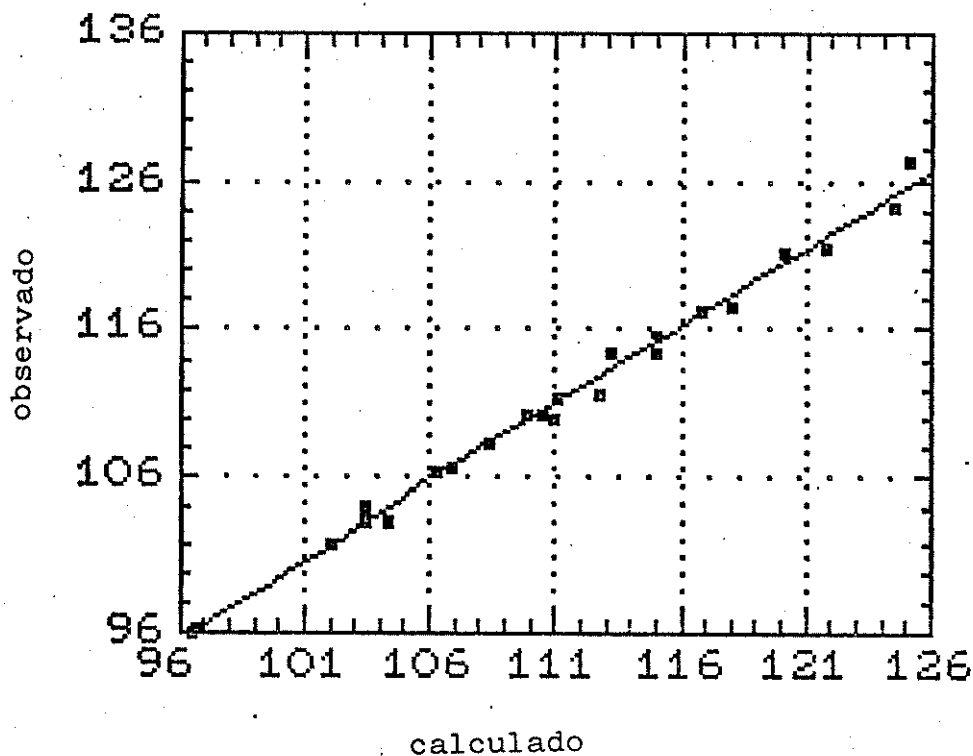
FIGURA 9

## GEOMETRIAS MOLECULARES DOS LIGANTES LIVRES

(Comprimentos de ligação em Å e ângulos em graus)



a. Comprimentos de ligação ( coeficiente de correlação = 0,9975 )

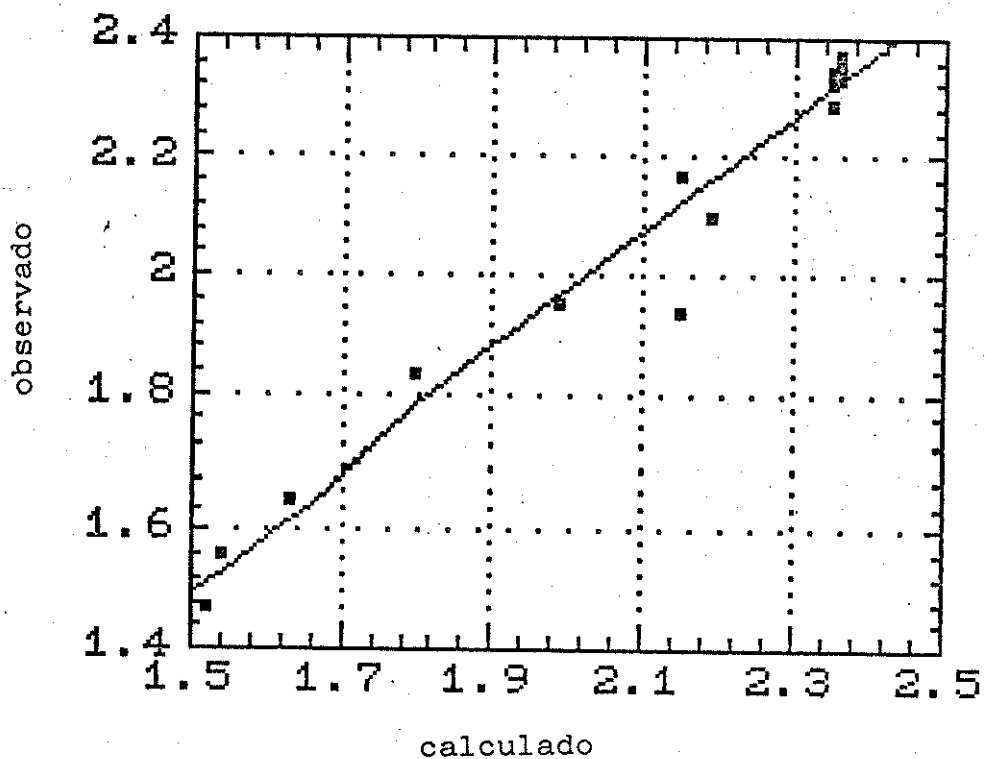


b. Ângulos de ligação ( coeficiente de correlação = 0,9963 )

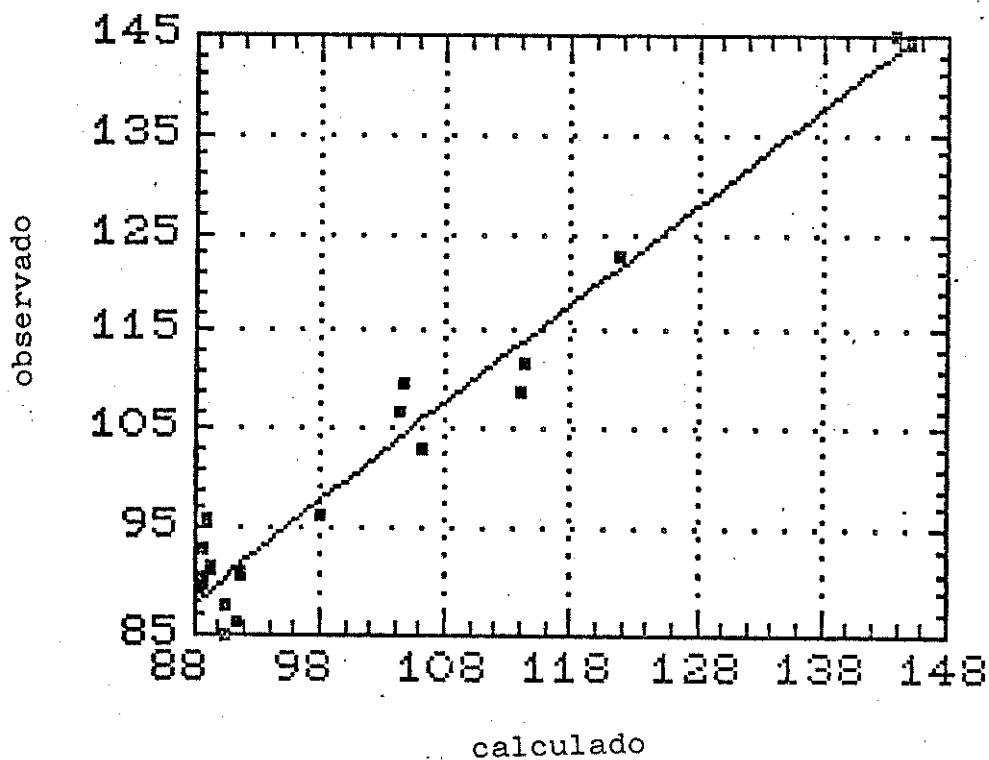
FIGURA 10

## GEOMETRIAS MOLECULARES DOS COMPLEXOS

( Comprimentos de ligação em Å e ângulos em graus )



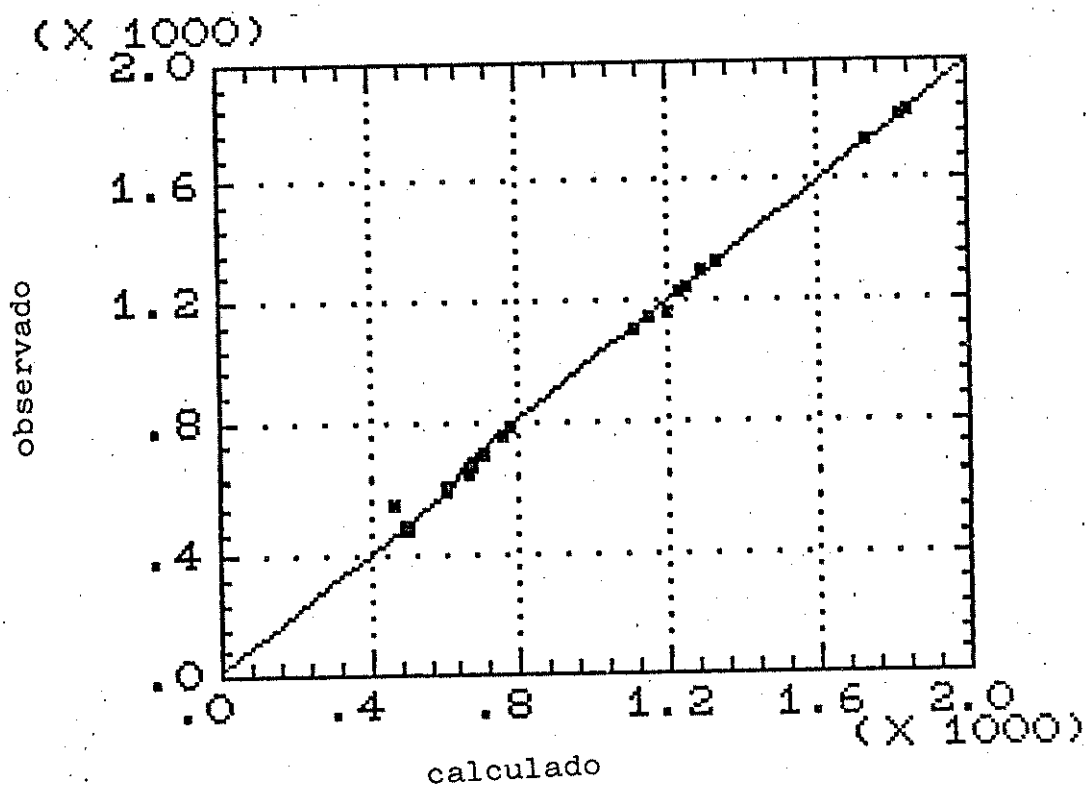
a. Comprimentos de ligação ( coeficiente de correlação = 0,9843 )



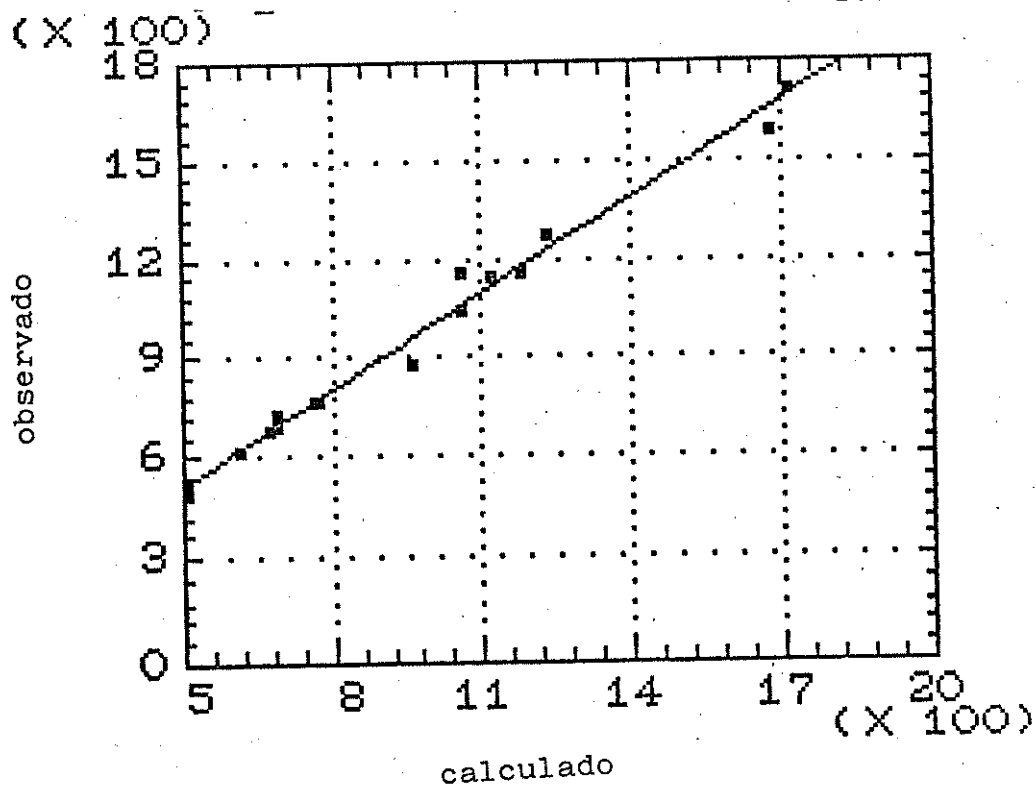
b. Ângulos de ligação ( coeficiente de correlação = 0,9806 )

FIGURA 11

NÚMEROS DE ONDA VIBRACIONAIS FUNDAMENTAIS DE LIGANTES LIVRES  
E COMPLEXOS MOLECULARES (  $\text{cm}^{-1}$  )



a. Ligantes livres ( coeficiente de correlação = 0,9986 )

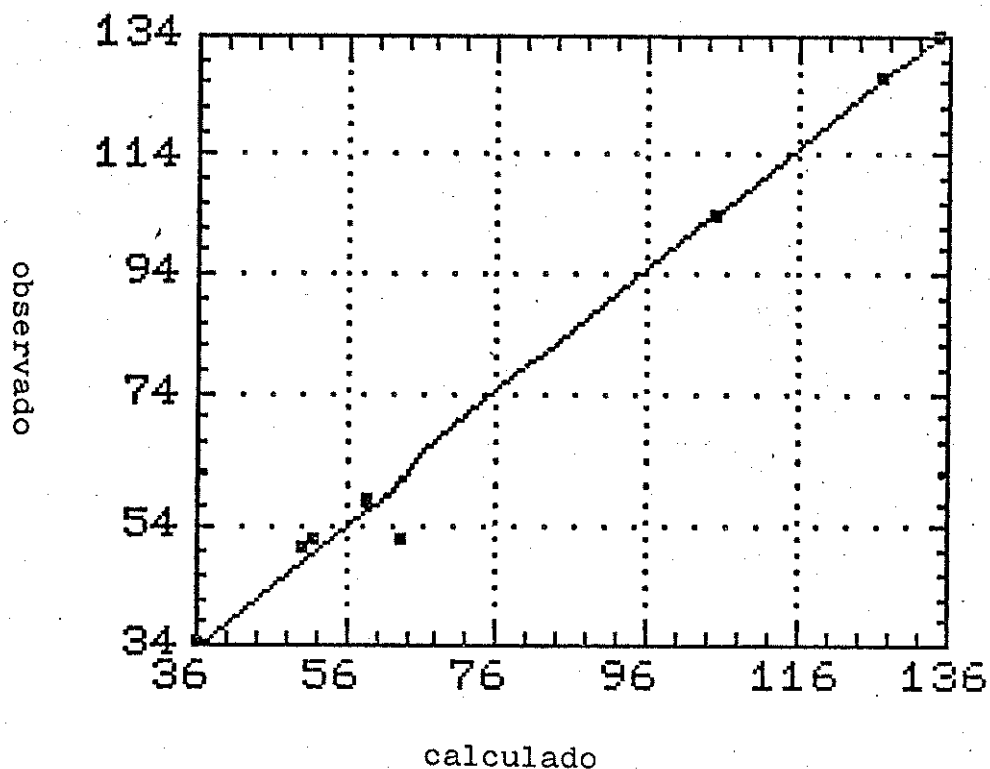


b. Complexos moleculares ( coeficiente de correlação = 0,9941 )

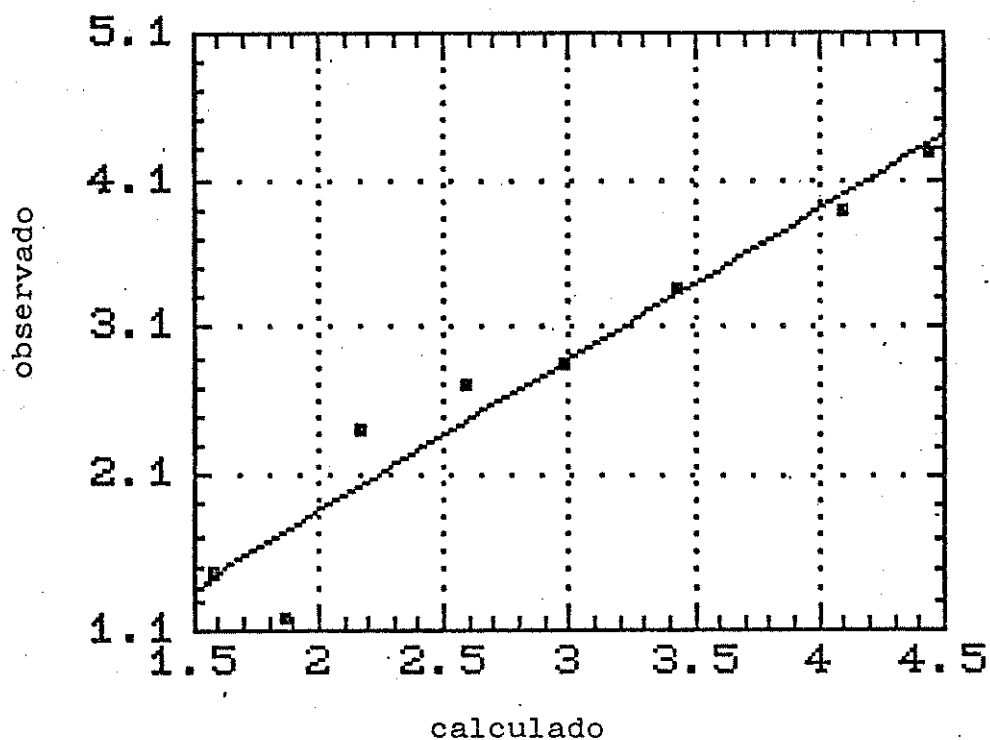
FIGURA 12

## ENTALPIAS DE FORMAÇÃO E MOMENTOS DIPOLARES DE LIGANTES LIVRES

( Entalpias em Kcal/mol e Momentos dipolares em Debyes )

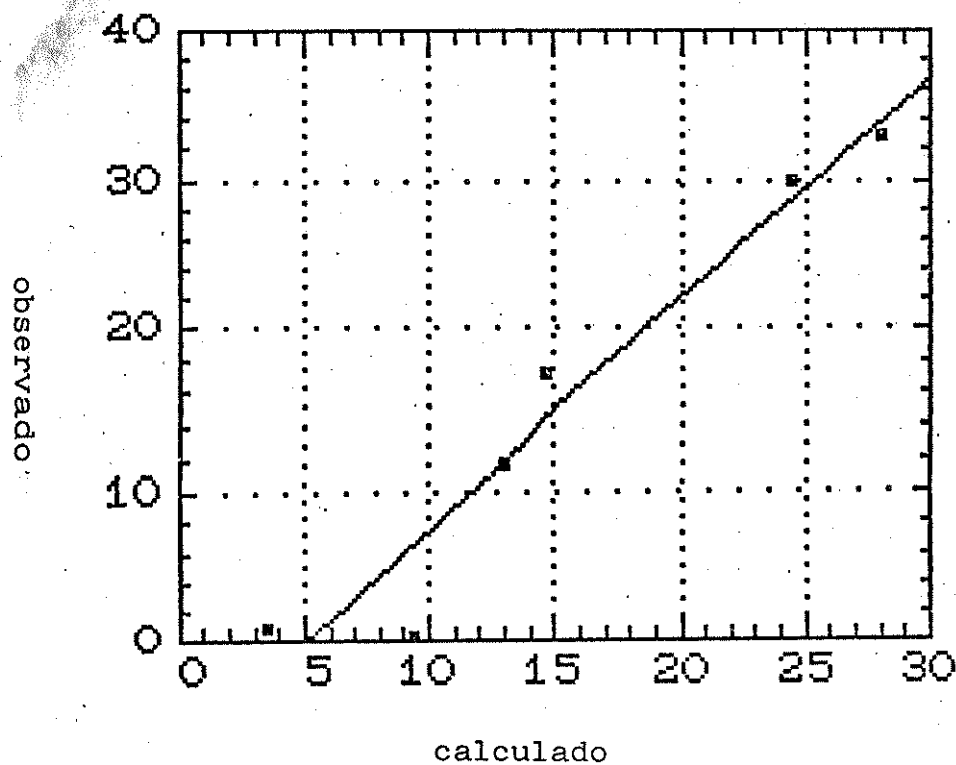


a. Entalpias de formação ( coeficiente de correlação = 0,9953 )



b. Momentos dipolares ( coeficiente de correlação = 0,9680 )

FIGURA 13  
DONICIDADES  
( Kcal/mol)



a. Donicidades ( coeficiente de correlação = 0,9711 )

EQUAÇÕES DAS CORRELAÇÕES LINEARES :

Figura 9 a:  $Y = 1,029X - 0,051$

b:  $Y = 1,035X - 3,879$

Figura 10 a:  $Y = 0,973X + 0,030$

b:  $Y = 0,990X + 0,915$

Figura 11 a:  $Y = 0,988X + 13,813$

b:  $Y = 0,969X + 27,932$

Figura 12 a:  $Y = 1,018X - 3,043$

b:  $Y = 1,015X - 0,166$

Figura 13 a:  $Y = 1,469X - 7,322$