

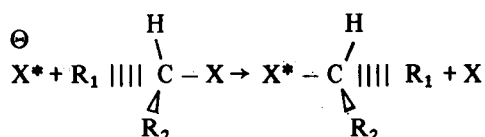
MÉTODO DE PREVISÃO TEÓRICA E INTERPRETAÇÃO DA INVERSÃO CONFIGURACIONAL DE ESTRUTURAS TETRAÉDRICAS

Ilzemar Schneider

Departamento de Química – UFMS; 97119 – Santa Maria (RS)

Recebido em 07/11/88; cópia revisada em 23/03/89

Em muitos mecanismos de reações ocorrem inversões estruturais de carbono sp^3 ou tetraédrico^{1,2}. Pode-se usar o seguinte exemplo:



Como é possível obter as estruturas dos compostos químicos, em geral, através de cálculos da Mecânica Quântica, objetivou-se verificar se o mecanismo da reação acima está contemplado nas regras destes cálculos, ou seja, se o cálculo

Têm-se abaixo estes dois conjuntos de equações, que divergem entre si apenas pelos sinais positivos ou negativos na função de onda Ψ_{pz} .

Para localizar a orientação espacial destes dois conjuntos de equações de funções de onda híbridas, substituiu-se em cada equação a função de onda atômica pelas dependências angulares máximas das funções de onda hidrogenóides. A seguir, fez-se a pesquisa das densidades eletrônicas máximas, derivando as equações em relação a θ (ângulo polar) e em relação a Φ (ângulo azimutal).³⁻⁵ Os valores angulares obtidos para cada função de onda híbrida estão tabelados a seguir.

$$\Psi_1 = \frac{1}{2} \Psi_s + \frac{\sqrt{3}}{2} \Psi_{pz}$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{2} \Psi_s - \frac{1}{2\sqrt{3}} \Psi_{pz} + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \Psi_{px}$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{2} \Psi_s - \frac{1}{2\sqrt{3}} \Psi_{pz} - \frac{1}{\sqrt{6}} \Psi_{px} + \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{py}$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{2} \Psi_s - \frac{1}{2\sqrt{3}} \Psi_{pz} - \frac{1}{\sqrt{6}} \Psi_{px} - \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{py}$$

$$\Psi'_1 = \frac{1}{2} \Psi_s - \frac{\sqrt{3}}{2} \Psi_{pz}$$

$$\Psi'_2 = \frac{1}{2} \Psi_s + \frac{1}{2\sqrt{3}} \Psi_{pz} + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \Psi_{px}$$

$$\Psi'_3 = \frac{1}{2} \Psi_s + \frac{1}{2\sqrt{3}} \Psi_{pz} - \frac{1}{\sqrt{6}} \Psi_{px} + \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{py}$$

$$\Psi'_4 = \frac{1}{2} \Psi_s + \frac{1}{2\sqrt{3}} \Psi_{pz} - \frac{1}{\sqrt{6}} \Psi_{px} - \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{py}$$

prevê a ocorrência deste mecanismo de reação, conhecido há muitos anos através de experiências práticas.

A reação acima representada está simplificada, existindo, ainda, etapas um tanto complexas; por esta razão não se pretende, neste trabalho, fazer considerações energéticas em relação ao assunto.

Aplicando as regras referentes ao cálculo previsto pela Mecânica Quântica, conforme o princípio da construção dos orbitais híbridos^{3,4}, obtêm-se dois conjuntos de equações para as funções de onda híbridas.

VALORES ANGULARES

Função de onda	θ	Φ	Função de onda	θ	Φ
Ψ_1	0°	*	Ψ'_1	180°	*
Ψ_2	$109^\circ 28'$	0°	Ψ'_2	$70^\circ 32'$ **	0°
Ψ_3	$109^\circ 28'$	120°	Ψ'_3	$70^\circ 32'$ **	120°
Ψ_4	$109^\circ 28'$	240°	Ψ'_4	$70^\circ 32'$ **	240°

* Não possuem dependência angular quanto a Φ

** $70^\circ 32' = 180^\circ - 109^\circ 28'$

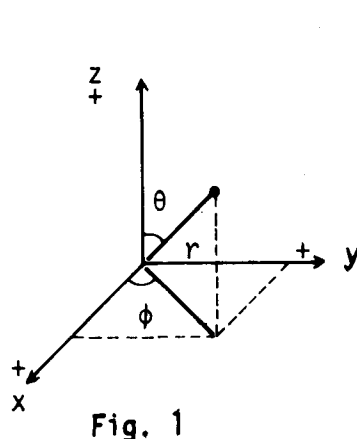


Fig. 1

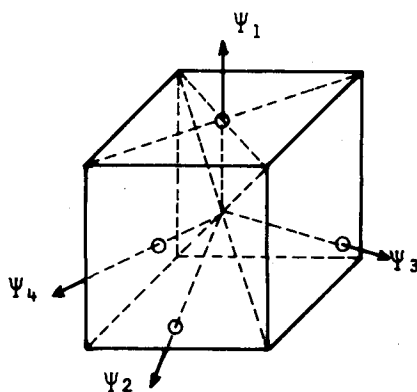


Fig. 2

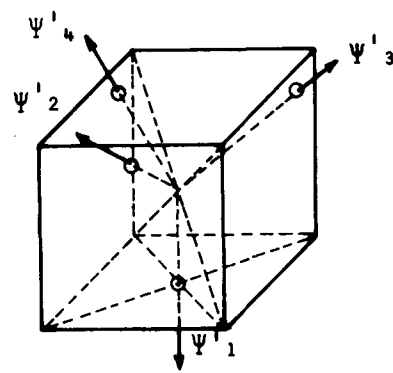


Fig. 3

A figura 1 mostra a correlação de coordenadas (xyz e $r\theta\phi$).

Inscreveram-se os resultados em cubos, para uma melhor visualização (figuras 2 e 3), obedecendo os valores dos ângulos acima relacionados e a orientação das coordenadas da figura 1.

Para a interpretação do fenômeno, deve-se lembrar em primeiro lugar que uma hibridização resulta da fusão de orbitais atômicos, através de uma troca sincrônica de funções de onda (amplitudes). O que houve, então, foi uma alteração na função de onda Ψ_{pz} , passando de um conjunto de funções de onda híbridas para outro, isto é, de um sistema de sincronismo para outro. Ocorreu, assim, a inversão configuracional do carbono tetraédrico ou sp^3 .

REFERÊNCIAS

- 1 Lowry, T.H.; Richardson, K.S.; Mechanism and Theory in Organic Chemistry; 2nd ed.; Harper & Row; New York (1981) p. 291.
- 2 March, J.; Advanced Organic Chemistry; 2nd ed.; McGraw-Hill Kogakusha; Tokyo (1977) p. 265.
- 3 Durrant, P.J.; Durrant, B.; Introduction to Advanced Inorganic Chemistry; Longmans, Green and Co. Ltd.; London (1966) p. 145 e 149.
- 4 Schneider, I.; Química Quântica; Meridional EMMA; Porto Alegre (1976) p. 88 e 101.
- 5 Schneider, I.; Química Nova (1979) 2, 168.

ARTIGO

FORÇA DO OSCILADOR GENERALIZADA PARA O N_2

Carlos E. Bielschowsky^a, Marco A.C. Nascimento^a e Eduardo Hollauer^b

^a Instituto de Química - UFRJ - Departamento de Físico-Química
Cidade Universitária, CT Bloco A; 21910 - Rio de Janeiro (RJ)

^b Instituto de Química da UFF - Morro do Valonguinho; 42001 - Niterói (RJ)

Recebido em 04/01/89

ABSTRACT

Generalized Oscillator Strengths (GOS) and Optical Oscillator Strengths (OOS) have been calculated for the electron impact excitation of the $X^1\Sigma_g^+$ state of the N_2 molecule to the $b'^1\Sigma_u^+$, $c'^1\Sigma_u^+$, $b^1\Pi_u$, $c^1\Pi_u$ and $o^1\Pi_u$

electronic excited states, in the Born-Ochkur-Bonham approximation, using highly correlated CI wave functions, including up to quadruple excitations from the respective reference configurations. The results are compared with other theoretical calculations and with the available experimental values.