

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



**ESTRUTURA ELETRÔNICA E LIGAÇÕES QUÍMICAS EM MECANISMOS DE
REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA: ANÁLISES TOPOLÓGICA DA
DENSIDADE ELETRÔNICA TOTAL E DE RECOBRIMENTO**

CARLOS VITAL DOS SANTOS JÚNIOR

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, outubro de 2021
CARLOS VITAL DOS SANTOS JÚNIOR

“ESTRUTURA ELETRÔNICA E LIGAÇÕES QUÍMICAS EM MECANISMOS DE
REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA: ANÁLISES TOPOLÓGICA DA
DENSIDADE ELETRÔNICA TOTAL E DE RECOBRIMENTO”

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química Teórica e Computacional

Orientador: Prof. Dr. Miguel Angelo Fonseca de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Renaldo Tenório de Moura Júnior

NATAL, RN
2021
CARLOS VITAL DOS SANTOS JÚNIOR

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI

Catálogo de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Setorial Prof. Francisco Gurgel De Azevedo - Instituto Química
- IQ

Santos Júnior, Carlos Vital dos.

Estrutura eletrônica e ligações químicas em mecanismos de reações de substituição nucleofílica: análises topológica da densidade eletrônica total e de recobrimento / Carlos Vital dos Santos Júnior. - Natal: UFRN, 2021.

81f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra - CCET, Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ).

Orientador: Dr. Miguel Angelo Fonseca de Souza.

Coorientador: Dr. Renaldo Tenório de Moura Júnior.

1. Química Analítica - Dissertação. 2. QTAIM - Dissertação. 3. SN2 - Dissertação. 4. Propriedades de Recobrimento - Dissertação. I. Souza, Miguel Angelo Fonseca de. II. Moura Júnior, Renaldo Tenório de. III. Título.

RN/UF/BSIQ

CDU 543(043.3)

“ESTRUTURA ELETRÔNICA E LIGAÇÕES QUÍMICAS EM MECANISMOS DE REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA: ANÁLISES TOPOLOGICA DA DENSIDADE ELETRÔNICA TOTAL E DE RECOBRIMENTO”

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Miguel Angelo Fonseca de Souza (Orientador)
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Renaldo Tenório de Moura Júnior (Coorientador)
Universidade Federal da Paraíba

Prof. Dr. Anderson dos Reis Albuquerque (Examinador interno)
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Júlio Cosme Santos da Silva (Examinador externo)
Universidade Federal de Alagoas

(Assinado digitalmente em 22/11/2021 11:18)
ANDERSON DOS REIS ALBUQUERQUE
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
IQ-UFRN (12.88)
Matrícula: 1086214

(Assinado digitalmente em 22/11/2021 11:37)
JULIO COSME SANTOS DA SILVA
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 049.066.254-44

(Assinado digitalmente em 22/11/2021 13:00)
MIGUEL ANGELO FONSECA DE SOUZA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
IQ-UFRN (12.88)
Matrícula: 1859346

(Assinado digitalmente em 22/11/2021 11:16)
RENALDO TENORIO DE MOURA JUNIOR
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 048.923.004-03

Para verificar a autenticidade deste documento entre em
<https://sipac.ufrn.br/public/documentos/index.jsp> informando seu número: **18**, ano: **2021**,
tipo: **ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO**, data de emissão: **22/11/2021** e o código de
verificação: **a52d144385**

DEDICATÓRIA

In memoriam do meu avô Antônio Vital dos Santos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu Senhor e Salvador **Jesus** o Cristo, aquele que ressuscitou e está sentado no mais alto e sublime trono. O qual me guiou e me trouxe até aqui para glorificar o Seu Santo e precioso nome. Em todos os momentos de aflição a Ele recorri primeiramente em busca de alívio e paz, e Ele me acolheu e me deu esperança.

Agradeço aos meus orientadores professores *Renaldo* e *Miguel*, pela amizade e companheirismo. Por toda humildade e paciência em me ensinar e explicar cada erro ou acerto cometido durante a formação. Pelas dicas e conselhos profissionais e até mesmo pessoais.

Agradeço a coordenação do curso de pós graduação em Química da UFRN, por todo empenho e dedicação apresentado na elaboração e condução da minha formação.

Agradeço a minha esposa *Karoline*, minha companheira e auxiliadora. Em todos os meus passos e deveres tem caminhado lado a lado comigo. Sorrindo e comemorando as vitórias, e me dando força nos dias de angustia. Obrigado pelo seu amor e carinho.

Agradeço aos meus pais, *Carlos* e *Maria Aparecida*, por todos os esforços que sempre fizeram para me dar suporte na minha caminhada. Por todo amor, ensinamentos e auxílio que me forneceram ao longo de toda minha vida. Agradeço também aos meus irmãos *Antônio Neto*, *Camilly* e a minha vovó *Francisaca* por todo o amor, carinho, cuidado e momentos de descontração em família.

Aos meus amigos *Wallison*, *Ramon*, *Vinícius*, *Elison* e *Ewerton* pela amizade e companheirismo e por me auxiliarem. Louvo a Deus pela vida de vocês.

Agradeço aos meus colegas de laboratório do LQC-UFRN e GPQTC-UFPB.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 88882375143/2019-01.

Adoração ao Criador

Oh! Vinde adorar ao Deus Criador,

Da terra e dos céus, eterno Senhor.

Ao Deus que, habitando no meio da luz,

A nós se revela por Cristo Jesus.

Seu grande poder deveis contemplar

No céu estrelado, no amplo mar.

A gota de orvalho, a mínima flor,

Proclamam, constantes, ser Deus seu Autor.

Oh! Vinde adorar ao Deus Salvador,

Que, em Cristo Jesus, nos mostra favor.

Ao Deus que, benigno, com graça e perdão,

Pecados cobrindo nos dá redenção.

Hinário Presbiteriano (nº 23)

“Soli Deo Glória”

RESUMO

O entendimento dos aspectos centrais dos mecanismos de reações químicas tem focado na descrição energética e estrutural dos PES (do inglês “profile energetic surface”). No entanto, métodos de análise de ligações químicas podem contribuir com informações cruciais na descrição destes mecanismos. Uma interessante reação química para aplicar análises de ligações químicas são as substituições nucleofílicas bimoleculares (S_N2). Uma característica peculiar desta reação em fase gás é a dependência que a forma do PES apresenta em função da natureza do átomo central ou substituinte, normalmente atribuído a efeitos estéricos. O objetivo deste trabalho é aplicar os modelos QTAIM (quantum theory of atoms in molecules), OP (overlap properties) e LVM (local vibrational mode) no estudo das ligações químicas de interesse nos pontos estacionários das reações $Cl^- + XR_3Cl$ (sendo que $A = C, Si$) e $Cl^- + BR_2Cl$ (sendo que $B = P$ e N), com $R = H, F, Cl, Me$ e Et . Para as reações $S_N2@C$ e $S_N2@N$, os reagentes e produtos estão separados por um estado de transição pentacoordenado(@C) ou tetracoordenado(@N), correspondente ao ponto de sela na PES. Por outro lado, para as reações $S_N2@Si$ e $S_N2@P$, um complexo de transição pentacoordenado(@Si) e tetracoordenado (@P) estável foi observado. Os descritores da análise QTAIM ($\nabla^2\rho_{BCP}$ e H_{BCP}), propriedades de recobrimento (J_{OP}^{intra}) e as constantes de força LVM (k_n^a) foram obtidas para os sistemas estudados. As análises QTAIM indicam que as ligações C–R e N–R são mais covalentes que as ligações Si–R e P–R, devido aos valores mais negativos de H_{BCP} e $\nabla^2\rho_{BCP}$. Estes resultados concordam com as propriedades de recobrimento para as ligações C–R e N–R, indicando uma alta concentração de densidade nestas ligações quando comparada as ligações Si–R e P–R. Além disso, o método LVM (através das constantes de força k_n^a) também revela que as ligações C–R e N–R são mais fortes do que as ligações Si–R e P–R. Por fim, a repulsão de recobrimento de Coulomb (J_{OP}^{intra}) é geralmente maior para as ligações C–R do que Si–R nos sistemas com formato XR_3Cl , sugerindo que o efeito estérico experimentados pelo Cl^- nas reações $S_N2@C$ está provavelmente associado com um aumento da natureza covalente das ligações C–R que concentra densidade eletrônica de forma mais eficiente do que a ligação Si–R. Concluímos que no caso $S_N2@C$ e @Si as propriedades das ligações químicas são predominantemente influenciadas pelas propriedades dos átomos centrais enquanto $S_N2@N$ e @P existe maior dependência ao tipo do grupo substituinte.

Palavras-chave: QTAIM, LVM, propriedades de recobrimento, ligações espectadoras, S_N2 .

ABSTRACT

Understanding the key aspects of chemical reaction mechanisms is usually focused on the profile energetic surface (PES) energetic and structural. However, bond analysis methodologies can add information about the reaction mechanisms. An attractive reaction to apply bond analysis methods is the bimolecular nucleophilic substitution (S_N2). A peculiar feature of this reaction in the gas phase is the PES dependence on the atomic center and/or substituent group nature, generally attributed to steric effects. The central goal of this work is to apply the QTAIM, overlap properties (OP), and local vibrational mode (LVM) theory models to study the chemical bonds in stationary points of the $Cl^- + XR_3Cl$ (with $A = C$ and Si) and $C^- + BR_2Cl$ (with $B = P$ and N) reactions, with $R = H, F, Cl, Me, e Et$. On the one hand, for the $S_N2@C$ and $S_N2@N$ reactions, the reactants and products are separated by a pentacoordinate(@C) and tetracoordinate (@N) transition state (TS), corresponding to a saddle point in the PES. On the other hand, for $S_N2@Si$ and $S_N2@P$ reactions a stable pentacoordinate(@Si) and tetracoordinate (@P) transition complex is observed. The chemical bond descriptors $\nabla^2\rho_{BCP}$ and H_{BCP} , overlap properties (J_{OP}^{intra}) and LVM force constants (k_n^a) were obtained for the studied systems. QTAIM analysis indicated that the C–R and N–R bonds are indicated to be more covalent than the Si–R and P–R bonds, due more negative H_{BCP} and $\nabla^2\rho_{BCP}$ values. These results agree with the overlap properties to C–R and N–R bonds, indicating a high density concentration as compared to Si–R and P–R bonds. Besides, the LVM analysis (from the force constants k_n^a values) also reveal that the C–R and N–R bonds are more stronger than Si–R and P–R ones. Lastly, the overlap Coulomb repulsion energy (J_{OP}^{intra}) is generally greater in C–R than in Si–R in XR_3Cl systems, suggesting that the steric hindrance experienced by Cl^- in $S_N2@C$ reactions is probably associated with the greater covalent nature of C–R bonds, that concentrate density along the chemical bond more efficiently than in Si–R. We conclude that in the case $S_N2@C$ and @Si the properties of the chemical bonds are predominantly influenced by the nature of the central atoms, for $S_N2@N$ and @P there is greater dependence on the type of the substituent group.

Key words: QTAIM, LVM, Overlap properties, spectator bond, S_N2 .

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1. Mecanismo backside genérico para uma reação do tipo S_N2 . A = átomo central (denotado como @A ao longo do texto); R = grupos espectadores; Nu^- = nucleófilo e X = grupo de saída. Foi destacado em verde o nucleófilo e em amarelo o grupo de saída. | 17 |
| Figura 2. Modelos de perfis reacionais para reações S_N2 : single-peak (linha cheia preta), double-well (linha pontilhada azul), triple-well (linha alternada ponto traço verde) e single-well (linha tracejada vermelha). Reac = reactant, RC = reactant complex, TC = transitional complex, TS = transition state, PC = product complex, Prod = product..... | 18 |
| Figura 3 Resumo do procedimento computacional para o uso ChemBOS. (a) Orbitais moleculares para o sistema de interesse, (nesse caso o organometálico $V(CO)_6$). (b) Obtenção dos OML a partir dos OM (realizado no programas com GAMESS), (c) Cálculo das propriedades de recobrimento e mapas de densidade eletrônica associadas a cada OML. | 29 |
| Figura 4. Mapas de densidade eletrônica da ligação química B-H na molécula de BH_3 (gerados no ChemBOS e desenhados no VESTA). (a) Mapa bidimensional da densidade eletrônica de recobrimento. (b) Superfície de densidade eletrônica de recobrimento e descritores do ponto de inflexão associado ao ponto de máximo da curva. (c) Fluxograma da análise de topologia de recobrimento implementada no ChemBOS. | 33 |
| Figura 5. Perfis energéticos OLYP// ω B97X-D/SPK-TZP obtidos para reações S_N2 em centros de (a) C e (b) Si. R = H (linha azul), Cl (linha verde), F (linha roxa), Me (linha preta), Et (linha vermelha) e OMe (linha marrom)..... | 36 |
| Figura 6 Valores de ρBCP associados as ligações (a) A–R e (b) A–X nos reagentes das reações $S_N2@C$ (azul escuro) e $S_N2@Si$ (verde). | 37 |
| Figura 7. Variação da densidade eletrônica ($\Delta\rho BCP$) nas ligações A–X (azul escuro), Nu–A (vermelho) e A–R (verde) para as reações de $S_N2@C$ e $S_N2@Si$. No caso das ligações A–R(verde) os valores são a soma das variações nas 3 ligações, uma para cada grupo R ligado ao átomo central. | 38 |
| Figura 8. Caracterização da natureza das ligações químicas estudadas: (a) C–X, (b) C–R, (c) Si–X e (d) Si–R. Na ordenada estão dispostos os valores do laplaciano da densidade e na abcissa o hamiltoniano. Os marcadores preenchidos indicam o caso de espécies transicionais (TS ou TC) e sem preenchimento estão relacionados com os reagentes. O tipo de substituinte é indicado pelas cores segundo descrito na legenda. | 40 |
| Figura 9. Repulsões intra-recobrimento ($JOPintra$) para as ligações (a) A–X e (b) A–R dos reagentes das reações $S_N2@C$ (azul escuro) e $S_N2@Si$ (verde). | 42 |
| Figura 10. Variações de repulsão de recobrimento $JOPintra$ nas ligações A–X (azul claro), Nu–A (vermelho) e A–R (verde) calculada entre os reagentes e as estruturas transicionais (TS e TC) das reações $S_N2@C$ e $S_N2@Si$. Para a ligação A-R(verde) foi utilizado a soma das variações para as ligações entre o átomo central e os 3 grupos R. | 43 |
| Figura 11. Polarizabilidades de recobrimento (αOP) para as ligações espectadoras (A–R) dos reagentes (cores escuras) e estruturas transicionais (cores claras) das reações $S_N2@C$ (azul) e $S_N2@Si$ (verde). | 43 |
| Figura 12. Constantes de força (kna) para as ligações: (a) A–R e (b) A–X nos sistemas reagentes (cores escuras) e estruturas transicionais (cores claras), para as reações $S_N2@C$ (azul) e $S_N2@Si$ (verde)..... | 44 |

| | |
|--|----|
| Figura 13. Perfis energéticos OLYP// ω B97X-D/SPK-TZP obtidos para reações S_N2 em centros de (a) @N, (b) @P e (c) @PO. Variando R = H (linha azul), Cl (linha verde), F (linha roxa), Me (linha preta), Et (linha vermelha) e OMe (linha marrom)..... | 46 |
| Figura 14 Valores de ρ_{BCP} associados as ligações (a) A–R e (b) A–X nos reagentes das reações $S_N2@N$ (azul escuro), $S_N2@P$ (amarelo) e $S_N2@PO$ (vermelho)..... | 48 |
| Figura 15. Variação da densidade eletrônica nas ligações A–X (azul claro), Nu–A (vermelho) e A–R (verde) para as reações de $S_N2@N$ e $S_N2@P$. Para a ligação A-R, foram somadas os valores referentes as duas ligações entre o átomo central e os grupos R. | 49 |
| Figura 16. Variação da densidade eletrônica dos pares isolados entre os reagentes e estados transicionais das reações de $S_N2@N$ e $S_N2@P$ (apenas com número de coordenação 3)..... | 50 |
| Figura 17. Caracterização da natureza das ligações químicas estudadas: (a) N–X, (b) N–R, (c) P–X, (d) P–R, (e) OP–X e (f) OP–R. Na ordenada estão dispostos os valores do laplaciano da densidade e na abcissa o hamiltoniano. Os marcadores preenchidos indicam o caso de espécies transicionais (TS ou TC) e sem preenchimento estão relacionados com os reagentes. O tipo de substituinte é indicado pelas cores segundo descrito na legenda. | 51 |
| Figura 18. Repulsão de recobrimento $JOPintra$ associados as ligações (a) A–R e (b) A–X nos reagentes (cores escuras) e estruturas transicionais (cores claras) das reações $S_N2@N$ (azul), $S_N2@P$ (amarelo) e $S_N2@PO$ (vermelho). | 52 |
| Figura 19. Repulsão de recobrimento $JOPintra$ nos pares isolados dos átomos de @N (azul) e @P (vermelho): (a) estruturas reagentes e (b) $\Delta JOPintra$ entre as estruturas transicionais (TS ou TC) e os reagentes. | 53 |
| Figura 20. Constantes de força (kna) para as ligações (a) A–R e (b) A–X nos sistemas reagentes (cores escuras) e estruturas transicionais (cores claras) para as reações $S_N2@N$ (azul), $S_N2@P$ (amarelo) e $S_N2@PO$ (vermelho). | 54 |
| Figura 21. Perfis de polarizabilidade α_{OP} (linha tracejada), perfil energético (linha sólida), de laplaciano $\nabla^2\rho_{BCP}$ (linha pontilhada) para as ligações espectadoras (Si–R) nas reações $S_N2@Si$, sendo R = H (vermelho), Me (roxo) e OMe (preto). | 56 |
| Figura 22. Perfis de polarizabilidade α_{OP} (linha tracejada), perfil energético (linha sólida), de laplaciano $\nabla^2\rho_{BCP}$ (linha pontilhada) para as ligações espectadoras (P–R) nas reações $S_N2@PO$, sendo R = H (vermelho), Cl (roxo) e OMe (preto). | 56 |
| Figura 23. Mapas 2D e 3D das densidades eletrônicas de recobrimento (ρ_{OP}) para as ligações A–X, sendo R = H e Me, nas estruturas reagentes (a, c, e, e g) e estruturas transicionais (b, d, f, e h) das reações $S_N2@C$ e $S_N2@Si$ | 58 |
| Figura 24. Densidade eletrônica de recobrimento no ponto crítico (ρ_{OPCP}) para as ligações A–R, sendo R = H, Me e Et, nas estruturas reagentes (cor azul), estados de transição (cor laranja) ou intermediários (cor verde) das reações $S_N2@C$ e $S_N2@Si$ | 59 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Quadro 1. Configurações (tipo de A e R) do sistema de reações S_N2 exploradas neste trabalho..... | 32 |
| Tabela A1. Resultados das análises de ligação química para os reagentes das reações $S_N2@C$ e $S_N2@Si$ | 67 |
| Tabela A2. Resultados das análises de ligação química para as estruturas pentacoordenadas transicionais (TS ou TC) das reações $S_N2@C$ e $S_N2@Si$ | 68 |
| Tabela B1. Resultados das análises de ligação química para os reagentes das reações das reações $S_N2@N$ e $S_N2@P$ | 69 |
| Tabela B2. Resultados das análises de ligação química para as estruturas pentacoordenadas transicionais (TS ou TC) das reações $S_N2@N$ e $S_N2@P$ | 70 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|----------------|---|
| @A | Átomo (A) que receberá o ataque nucleofílico |
| ALQ | Análise de ligação química |
| BCP | <i>Bond critical point</i> |
| CC | <i>Coupled cluster</i> |
| CI | <i>Configuration interaction</i> |
| ChemBOS | <i>Chemical bond overlap software</i> |
| CP | <i>Critical point</i> |
| DFT | <i>Density functional Theory</i> |
| EDA | <i>Energy decomposition analysis</i> |
| ELF | <i>Electron localization function</i> |
| Et | Etil |
| GAMESS | <i>General Atomic and Molecular Electronic Structure System</i> |
| GTO | <i>Gaussian type orbital</i> |
| KS | <i>Kohn-Sham</i> |
| LOL | <i>Localized-orbital locator</i> |
| LVM | <i>Local vibrational modes</i> |
| Me | Metil |
| MP | <i>Møller-Plesset</i> |
| NBO | <i>Natural bond orbitals</i> |
| Nu | Nucleófilo |
| OCP | <i>Overlap critical point</i> |
| OMe | Metoxil |
| OML | Orbital molecular localizado |
| OP | <i>Overlap properties</i> |
| Prod | <i>Product</i> |
| PEP | Perfis de energia potencial |
| PC | <i>Product complex</i> |
| pré-TS | <i>Pre Transition State</i> |
| pós-TS | <i>Pos Transition State</i> |
| QTAIM | <i>Quantum theory of atoms in molecules</i> |
| R | Grupo substituinte |
| RC | <i>Reactant complex</i> |

| | |
|-----------------------|---------------------------------------|
| Reac | <i>Reactant</i> |
| RMN | Ressonância magnética nuclear |
| SCF | <i>Self-Consistent field</i> |
| S_N2 | Substituição nucleofílica bimolecular |
| STO | <i>Slater type orbital</i> |
| TC | <i>Transition complex</i> |
| TS | <i>Transition state</i> |
| @C | Centro de carbono |
| @N | Centro de nitrogênio |
| @P | Centro de fosforo |
| @PO | Centro de fosforo ligado ao oxigênio |
| @Si | Centro de silício |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 16 |
| 2. OBJETIVOS | 19 |
| 2.1 Geral..... | 20 |
| 2.2 Específicos..... | 20 |
| 2.2.1 Cálculos de estrutura eletrônica para a construção de perfis reacionais para reações de S_N2 | 20 |
| 2.2.2 Aplicação dos métodos de ALQ na descrição da estrutura eletrônica das ligações químicas..... | 20 |
| 2.2.3 Implementação de um algoritmo de análise topológica da densidade eletrônica de recobrimento ao programa ChemBOS | 20 |
| 3. REFERENCIAL TERÓRICO | 21 |
| 3.1 Teoria do Funcional de Densidade | 21 |
| 3.2 Conjunto de funções de base | 24 |
| 3.3 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas | 26 |
| 3.4 LOL-QTAIM..... | 27 |
| 3.5 Análise de Recobrimento das Ligações Químicas | 27 |
| 3.6 Modos Locais de Vibração | 30 |
| 4. METODOLOGIA..... | 31 |
| 4.1 Sistemas de interesse | 31 |
| 4.2 Descrição do algoritmo de análise topológica para densidade eletrônica de recobrimento implementado ao ChemBOS..... | 32 |
| 4.3 Procedimento Computacional..... | 34 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 36 |
| 5.1 Substituição Nucleofílica Bimolecular em centros de @C e @Si: | 36 |
| 5.1.1 Perfis energéticos..... | 36 |
| 5.1.2 Descritores QTAIM..... | 37 |
| 5.1.3 Propriedades de Recobrimento..... | 41 |

| | |
|--|----|
| 5.1.4 Modos Locais de Vibração | 44 |
| 5.2 Substituição Nucleofílica Bimolecular em centros de @N e @P: | 45 |
| 5.2.1 Perfis Energéticos | 45 |
| 5.2.2 Descritores QTAIM..... | 46 |
| 5.2.3 Propriedades de Recobrimento..... | 52 |
| 5.2.4 Modos Locais de Vibração | 54 |
| 5.2.5 As Propriedades $\nabla^2\rho_{BCP}$ e α_{OP} das Ligações P–R ao longo dos PEP das Reações $S_N2@PO$ | 55 |
| 5.3 Análise topológica da densidade eletrônica de recobrimento | 58 |
| 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 60 |
| 7. REFERÊNCIAS..... | 61 |
| ANEXO A:..... | 67 |
| ANEXO B:..... | 69 |

1. INTRODUÇÃO

Na química teórica-computacional a descrição de mecanismos de reações químicas passa objetivamente pela caracterização de perfis de energia potencial (PEP) (KUDO et al., 2005; RABLEN et al., 2014; VALEHI REYKANDEH et al., 2016). Nestes PEP os reagentes, os produtos, os intermediários e os estados de transição (TS, do inglês, *transition state*) são descritos como pontos estacionários. Então, a partir de cálculos de estrutura eletrônica as propriedades estruturais e energéticas dos pontos estacionários são obtidas com a finalidade de propor os mecanismos reacionais e suportar as discussões sobre os aspectos cinéticos e termodinâmicos das reações químicas.

Contudo, recentemente alguns estudos têm sugerido o uso de métodos de análise de ligação química (ALQ) ao longo dos PEP com o intuito de fornecer informações complementares para o melhor entendimento dos mecanismos de reação (ALKORTA; THACKER; POPELIER, 2018; NANAYAKKARA; KRAKA, 2019). Um ponto em comum nestes estudos é que eles procuram encontrar associações entre as modificações que ocorrem na estrutura eletrônica das espécies, particularmente nas suas ligações químicas, e as variações energéticas do perfil reacional. Por exemplo, (i) *Farfán* e colaboradores reportaram a aplicação de vários métodos de ALQ para investigar a estereosseletividade das reações de *Witting* (FARFÁN; GÓMEZ; RESTREPO, 2019a, 2019b). Eles concluíram que o grau de avanço na formação da ligação C–C no primeiro TS pode guiar a estereoquímica desta reação e prever qual produto será formado. (ii) *Oliveira* e coautores (OLIVEIRA; KRAKA; MACHADO, 2019) avaliaram uma quantidade considerável de complexos hipervalentes de uma série de reações de fluoração. Eles apresentaram uma caracterização detalhada da natureza das ligações X–F (em que X = B, C, N, O e F) em várias espécies hipervalentes, com o intuito de explicar a estabilidade destas espécies.

Do ponto de vista teórico a natureza das ligações químicas não é explorada de uma única forma, isto ocorre porque a relação operador/observável associado a ligação química nunca foi concretamente definido na mecânica quântica (MCQUARRIE, 2008). Nas três últimas décadas, vários modelos teórico de ALQ foram introduzidos e têm sido amplamente aplicado, tais como: *quantum theory of atoms in molecules* (QTAIM) (BADER, 1991, 1994; POPELIE; MINGOS, 2016), *electron localization functions* (ELF) (BECKE; EDGECOMBE, 1990), *natural bond orbitals* (NBO) (FRANK; CLARK R, 2005), *overlap properties* (OP) (MALTA; MOURA JR.; LONGO, 2010; MOURA JR.; MALTA; LONGO, 2011; MOURA et al., 2020a), *local vibrational mode* (LVM) (KRAKA; ZOU; TAO, 2020; MAKÓŠ et al., 2020), *energy*

decomposition analysis (EDA) (FERNÁNDEZ; BICKELHAUPT, 2014; WOLTERS; BICKELHAUPT, 2015), dentre outros. De uma maneira geral, tais métodos usam descritores que buscam quantificar a força e qualificar o caráter das ligações químicas. Então, através de seus descritores, estes métodos podem fornecer informações análogas, complementares e/ou distintas sobre ligações químicas (FUGEL et al., 2018), tais como: a densidade eletrônica distribuída entre os átomos, o grau de covalência (*versus* ionicidade), a polarizabilidade, a repulsão entre as ligações, dentre outros aspectos.

Um modelo atraente de reação química para a aplicação de métodos de ALQ é a substituição nucleofílica bimolecular (S_N2), uma das reações mais estudadas no meio acadêmico (ALKORTA; THACKER; POPELIER, 2018; DING; MU; GONG, 2013; ECHEGARAY; TORO-LABBÉ, 2008; HAMLIN; SWART; BICKELHAUPT, 2018; PAYZANT et al., 1976; SCHATZ et al., 2019; SHI; BOYD, 1991; TANG et al., 2020). Classicamente, o mecanismo da reação S_N2 é descrito em uma única etapa cinética (ver Figura 1), que compreende ao ataque de um grupo nucleofílico (Nu^-) na região *backside* (BENTO; BICKELHAUPT, 2008) ao grupo de saída (X) do reagente (AR_3X). Durante a troca do Nu^- pelo X, os grupos substituintes (R) são forçados a assumirem uma geometria trigonal plana, como uma consequência da ação repulsiva entre todos os grupos ao redor do átomo central (A). Então, após a liberação do X os R relaxam para o lado oposto ao ataque inicial do Nu^- , finalizando com uma inversão de *Walden* na estrutura.

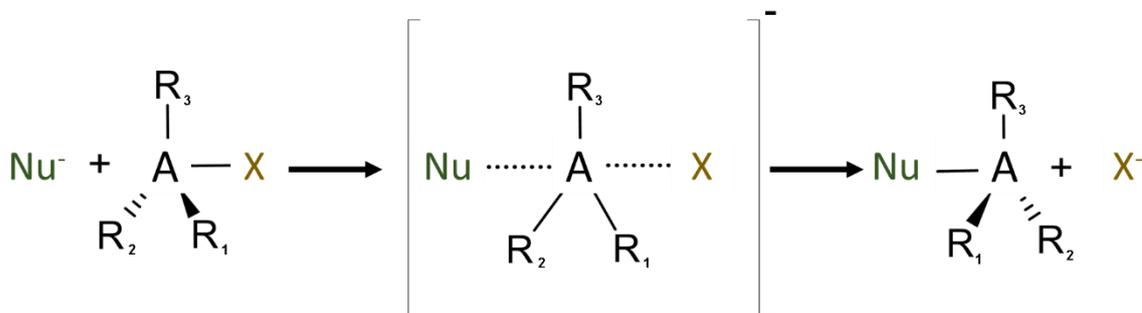


Figura 1. Mecanismo *backside* genérico para uma reação do tipo S_N2 . A = átomo central (denotado como @A ao longo do texto); R = grupos espectadores; Nu^- = nucleófilo e X = grupo de saída. Foi destacado em verde o nucleófilo e em amarelo o grupo de saída.

A partir de estudos computacionais *Bickelhalput* e colaboradores (BENTO; BICKELHAUPT, 2007; VAN BOCHOVE; SWART; BICKELHAUPT, 2006, 2007, 2009) caracterizaram uma variedade de formas de PEP (ver Figura 2) para uma série de reações ($S_N2@C$, @Si e @P) em fase gás. Como apresentado na Figura 2, os reagentes e os produtos podem estar separados por: (a) um perfil *single-peak*, em que TS representa o ápice da barreira

de energia potencial; (b) um perfil *double-well*, em que são obtidos complexos do tipo íon-dipolo (RC/PC) entre o TS e os reagentes/produtos; (c) um perfil *single-well*, em que é formado um complexo transicional (TC), sendo mais estável que os reagentes/produtos; e (d) um perfil *triple-well*, em que são obtidos três pontos estacionários de mínimo (RC, PC e TC) e dois de máximo (pré-TS e pós-TS – sendo antes e depois ao TC, respectivamente).

Um aspecto chave nos perfis descritos na Figura 2 está no caráter da estrutura pentacoordenada de transição que separa os reagentes e os produtos. Por exemplo, para reações $S_N2@C$ (PEP em cor preta e azul na Figura 2) a estrutura pentacoordenada é caracterizado como um TS. No entanto, para as reações $S_N2@Si$ (PEP em cor vermelha na Figura 2) a estrutura de transição são muitas vezes caracterizados como complexos pentacoordenados estáveis (TC). Interessantemente, em reações $S_N2@P$ (particularmente para os casos $Nu^- + POR_2X$) três dos quatro tipos de perfis descritos na Figura 2 podem ser obtidos dependendo da natureza do Nu^- , X e R. (HAMLIN et al., 2018).

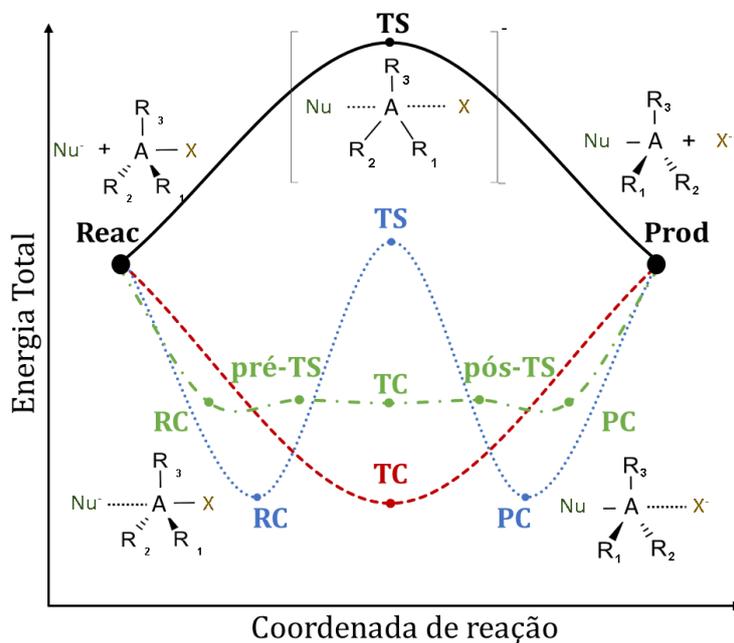


Figura 2. Modelos de perfis reacionais para reações S_N2 : *single-peak* (linha cheia preta), *double-well* (linha pontilhada azul), *triple-well* (linha alternada ponto traço verde) e *single-well* (linha tracejada vermelha). Reac = reactant, RC = reactant complex, TC = transitional complex, TS = transition state, PC = product complex, Prod = product.

De fato, os perfis de reações S_N2 em fase gás representam um conjunto atrativo para aplicar os métodos de ALQ com a finalidade de acrescentar informações para o entendimento do mecanismo reacional. Desta forma o objetivo deste trabalho foi caracterizar e comparar o perfil reacional de 28 reações S_N2 termonêutras em fase gás $Cl^- + AR_3Cl$, em que $A = C, Si, N$

e P, e R = H, Me, Et, Cl, F e OMe. Então, com os métodos QTAIM, OP e LVM nós pretendemos investigar o papel desempenhado pelas ligações Nu⁻-A, A-X e A-R ao longo do perfis reacionais. Um detalhe específico no uso das ALQ nestas reações é avaliar as características das ligações químicas nas estruturas pentacoordenadas transicionais (TS e TC).

Embora as EDA tenham sugerido que as formas distintas dos PEP das reações S_N2@A (em que A = C, Si e P) em fase gás podem ser correlacionadas com as interações de repulsão estérica (*Pauli*) e efeitos eletrônicos (FERNÁNDEZ; FRENKING; UGGERUD, 2009). Os descritores dos métodos QTAIM (a densidade eletrônica ρ_{BCP} , o Laplaciano ∇^2_{BCP} , e a energia total H_{BCP}), OP (a densidade eletrônica ρ_{OP} , a polarizabilidade α_{OP} , e a energia de repulsão da sobreposição de *Coulomb* J_{OP}^{intra}), e LVM (constante de força local k_a) podem acrescentar informações relevantes sobre a natureza e força das ligações químicas ao longo dos tipos diferentes de perfis S_N2 aqui estudados.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral: aplicar métodos de análise de ligação química (ALQ) em tipos diferentes de reações S_N2 em fase gás com a finalidade de descrever a evolução das ligações químicas ao longo dos perfis reacionais.

2.2 Específicos:

Os objetivos específicos deste trabalho se dividem em três linhas de ação.

2.2.1 Cálculos de estrutura eletrônica para a construção de perfis reacionais para 28 reações de S_N2 :

- ✓ Localização dos pontos estacionários das reações através cálculos de varreduras na superfície de energia potencial;
- ✓ Caracterização dos pontos estacionários através de cálculo de otimização de geometria e frequência vibracional.

2.2.2 Aplicação dos métodos de ALQ na descrição da estrutura eletrônica das ligações químicas:

- ✓ QTAIM: cálculo dos descritores topológicos para cada ligação química nos sistemas de interesse;
- ✓ OP: localização dos orbitais moleculares e obtenção de todas as propriedades do modelo de recobrimento;
- ✓ LVM: cálculo das constantes de força local associada aos modos normais das ligações em cada sistema estudado.

2.2.3 Implementação de um algoritmo de análise topológica da densidade eletrônica de recobrimento ao programa ChemBOS:

- ✓ Programação de funções em linguagem C para localização e caracterização de pontos críticos na superfície da densidade de recobrimento;
- ✓ Executar uma bateria de testes prévios da nova funcionalidade;
- ✓ Correção de possíveis falhas identificadas nos teste prévios.

3. REFERENCIAL TERÓRICO

3.1 Teoria do Funcional de Densidade

As teorias da mecânica quântica que foram inicialmente desenvolvidas no século passado implementaram uma nova visão sobre o universo atômico, trazendo explicações coerentes para fenômenos observados empiricamente que fugiam dos padrões esperados pelos pesquisadores da época. Foi na descrição de sistemas químicos, átomos e moléculas, que se obteve uma das aplicações cruciais desta teoria. Deste ponto em diante, métodos capazes de resolver a equação de *Schrödinger* para diversos sistemas moleculares (diatômicos e poliatômicos) com graus de precisão cada vez mais altos foram introduzidos. O mais fundamental, do qual boa parte dos modelos modernos são derivados, é o método *Hartree-Fock*, que permite calcular a energia total de um sistema químico multieletrônico fazendo o uso de algumas aproximações (MCQUARRIE, 2008). Esta aproximação descreve a interação eletrônica através de um campo médio de todos os elétrons do sistema. Então, a aproximação do campo médio permitiu uma resolução simplificada da equação de Schroedinger para sistemas multieletrônicos, pois negligencia a parcela de energia de correlação eletrônica. Com o objetivo de resgatar a correlação foram elaborados os métodos CI (*configuration interaction*), MP (*Møller-Plesset*) e CC (*coupled cluster*), os quais são definidos como métodos *pós-Hartree-Fock* (LEVINE, 2014). Cada um destes métodos tem uma formulação específica para descrever e resgatar a correlação eletrônica.

Uma outra formulação que tem fortemente se destacado nas última décadas em cálculos de estrutura eletrônica quânticos é a teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *density functional theory*). Neste subtópico será abordado apenas a DFT, método aplicado na descrição dos sistemas de interesse estudados neste trabalho. A DFT é fundamentada em dois principais teoremas definidos por *Hohenberg-Kohn* (ROOK, 2006). O primeiro deles afirma que para moléculas que apresentem estados fundamentais não degenerados é possível utilizar um funcional (que é matematicamente definido como uma função de outra função), da densidade eletrônica $\rho_0(x,y,z)$ para extrair propriedades físicas do sistema molecular (HOHENBERG; KOHN, 1964). Sendo que a energia do estado fundamental de uma molécula poderia ser calculada a partir de um funcional da densidade eletrônica contendo 3 coordenadas, e não somente através da função de onda em si, a qual apresenta uma quantidade de $3N$ coordenadas (sendo N = número de elétrons no sistemas). A Equação 1 é relação matemática utilizada para expressar este primeiro teorema

$$E = E[\rho_{(xyz)}] \quad (1)$$

O segundo teorema afirma que a energia total de um sistema será sempre maior ou igual a energia exata do estado fundamental deste sistema, desde que a densidade eletrônica aproximada seja maior ou igual a zero e o resultado de sua integral no espaço seja igual ao número total de elétrons (HOHENBERG; KOHN, 1964). O que permite que a energia citada na Eq. 1 seja calculada através do teorema variacional. A Eq. 2 é uma expressão utilizada na definição do segundo teorema de *Hohenberg-Kohn*.

$$E_0 = E[\rho_0(xyz)] \leq E[\rho(xyz)] \quad (2)$$

Apesar de sua importância estes teoremas não definem um caminho exato para obter a energia do sistema molecular ou a densidade eletrônica no estado fundamental. A formulação de como efetuar os cálculos na prática foi feita por *Kohn e Sham* em 1965 (KOHN; SHAM, 1965). Eles definiram uma densidade eletrônica para um conjunto de funções de um elétron (Eq. 3) como um sistema modelo onde os elétrons são chamados de “não-interagentes”. Esta aproximação utiliza a mesma quantidade de elétrons existentes no sistema a ser modelado.

$$\rho_{aprox} = \sum_{i=1}^{N_{elec}} |\phi_i|^2 \quad (3)$$

onde ϕ_i são chamados de orbitais de *Kohn-Sham*. Para esta representação do sistema com elétrons “não-interagentes” é possível calcular de forma exata a energia cinética (LEVINE, 2014). A diferença entre a energia real e a energia obtida para os orbitais KS é separada, sendo inclusa no termo de energia de troca e correlação. Desta forma é possível escrever a energia de um sistema molecular pela DFT utilizando a Equação 4.

$$E_{DFT}[\rho] = T_S[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (4)$$

onde $T_S[\rho]$ representa a energia cinética não interagente, $E_{ne}[\rho]$ é a energia de interação atrativa elétron núcleo, $J[\rho]$ são as integrais de coulomb e $E_{XC}[\rho]$ é o termo de troca e correlação eletrônica. Este último pode ser definido como (Eq. 5).

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (5)$$

O primeiro parêntese da Equação 5 representa a energia cinética interagente, definida como a diferença da energia cinética total dos elétrons e a parcela calculada utilizando os orbitais KS de forma exata, sendo definida como energia cinética de correlação eletrônica. No segundo parêntese da Eq. 5 são definidos os potenciais de troca e correlação. Portanto, fazendo uso dos dois teoremas de *Hohenberg-Kohn* é possível utilizar o teorema variacional para obter de forma iterativa e auto consistente os potenciais de troca e correlação eletrônica, tornando viável a aplicação do método através de cálculos computacionais (LEVINE, 2014).

O método DFT apresenta uma ampla variedade de funcionais conhecidos que diferem entre si de acordo com o tipo de aproximação utilizada para calcular a parcela de energia de troca e correlação eletrônica ($E_{XC}[\rho]$). O primeiro grupo está relacionado com a aproximação mais fundamental denominada LSDA (do inglês *Local Spin Density Approximation*), neste caso a energia de troca e correlação será calculada exclusivamente para a densidade eletrônica ($\rho(r)$) e resolvida utilizando o modelo de UEG (do inglês *uniform electron gas*). Exemplo de funcional com esta aproximação é o SPW92. O segundo grupo são os métodos GGA (do inglês *general gradient approximation*), quando comparado com aos métodos LSDA, a melhoria na descrição dos sistemas é dada pela inclusão de uma dependência com o gradiente da densidade eletrônica ($\nabla\rho(r)$). Exemplos de funcionais desta classe são PBE, BLYP e B97-D3 (EPIFANOVSKY et al., 2021). O terceiro grupo de métodos de aproximação é o meta-GGA, onde são incorporados uma dependência com a energia cinética da densidade eletrônica $\tau(r)$ na descrição do termo troca e correlação eletrônica ($E_{XC}[\rho]$). Um exemplo conhecido é o funcional B97M-V. O quarto grupo são os funcionais híbridos os quais envolvem a utilização de uma fração exata (- *Hartree-Fock*) da energia de correlação associada com os determinantes de *Kohn-Sham*. Alguns dos funcionais que compõem este nível são B3LYP, M06-2X, ω B97X-D e ω B97X-V. O último grau de aproximação relatado são os funcionais DH (do inglês *Double Hybrid*). Os métodos híbridos consideram apenas os orbitais KS ocupados, no entanto o DH existe uma dependência adicional como os orbitais moleculares de KS não ocupados (virtuais), que auxilia na descrição da correlação eletrônica não localizada. Exemplos destes funcionais são: B2PLYP-D3 e ω B97X-2 (EPIFANOVSKY et al., 2021). É importante ressaltar que existem correções que podem ser feitas nos funcionais para que seja possível descrever interações nas regiões mais distantes dos núcleos atômicos. Por exemplo, para o estudo de mecanismos de reação química, onde ocorre quebra e formação de ligação química (durante a formação de estados de transição), a utilização de funcionais com correção de dispersão e interação de longo alcance é indispensável (GRIMME, 2011).

Cada um dos métodos citados apresenta um nível de cálculo distinto que pode ocasionar em uma melhor descrição de acordo com o sistema tratado. Por este motivo, é de extrema importância selecionar com cautela o tipo de funcional a ser aplicado em cada tipo de sistema. Sendo assim, são feitos estudos computacionais de *benchmark*, onde vários funcionais são aplicados na modelagem de um determinado sistema, compondo um banco de dados sobre a performance do método na descrição do sistema de interesse. Baseado em estudo nessa natureza é possível construir os degraus de Jacobi ilustrados na Figura 3.

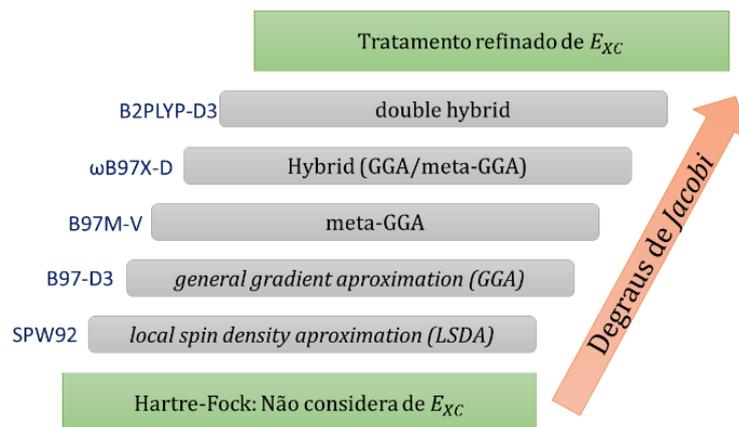


Figura 3: Ilustração dos degraus de Jacobi com exemplos de funcionais modelos de cada grau de aproximação (EPIFANOVSKY et al., 2021).

3.2 Conjunto de funções de base

Após a reformulação que o modelo quântico trouxe para a descrição das partículas, os átomos e moléculas passaram a ser representados por um conjunto de funções de base. As propriedades observáveis dos sistemas moleculares são obtidas a partir da aplicação de operadores específicos de cada uma, sobre as funções de onda que descrevem os orbitais em cada sistema. Os tipos mais básicos de funções de onda utilizados nos cálculos de química quântica são a STO (do inglês Slater type orbitals) e a GTO (do inglês Gaussian type orbitals), sendo o tipo gaussiana a mais utilizada no trato de sistemas moleculares (JENSEN, 2007). As funções do tipo STO tem a forma geral representada na Equação 6.

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (6)$$

onde N é o fator de normalização e $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ é a função dos esféricos harmônicos. A forma geral das funções GTO são bem parecidas com as STO como descrito na Equação 7.

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \quad (7)$$

O fato das funções GTOs apresentarem uma dependência exponencial com o valor r^2 faz com que este tipo de função de onda apresente duas desvantagens em relação as do tipo STO (ROOK, 2006). A primeira é que a medida que o valor em r aumenta a exponencial tende a zero muito rápido negligenciando a descrição dos efeitos que acontecem mais afastados do núcleo atômico, como as ligações químicas. O segundo ponto está associado a descrição do ponto de partida de cada tipo de função, ou seja, quando em r se aproxima de zero. Na STO é observado um cúspide, enquanto que na GTO uma curva. Sendo assim, a descrição nas regiões muito próximas também serão negligenciadas pelo uso da GTO. No entanto, a utilização de uma combinação linear de pelo menos três GTOs pode fornecer uma função contraída, funções no

mesmo formato com valores de exponenciais e coeficiente de contração variando ajustando as funções GTO para corrigir as regiões próximas do núcleo (tendendo a zero) ou distantes do núcleo. A utilização de funções do tipo GTO apresentam a vantagem de que o produto de duas GTOs centradas em duas posições distintas pode ser escrita como uma única gaussiana centrada em uma única posição (JENSEN, 2007). Portanto as funções gaussianas são mais comumente aplicadas na construção de novos conjuntos funções de base.

Existem duas importantes propriedades que são introduzidas nos conjuntos de funções de base a fim de melhorar a descrição dos sistemas moleculares, quais funções de polarização e difusas (MCQUARRIE, 2008). A primeira consiste em utilizar uma combinação de orbitais com momentos angulares maiores do que os orbitais da atual a fim de refinar a descrição de propriedades do sistema. Para a segunda modificação, inclusão de funções difusas, são feitas quando a região de interesse estão localizadas em pontos mais distantes dos átomos, onde o objetivo é descrever mais adequadamente as propriedades das espécies aniônicas e estados eletronicamente excitados. Adicionar funções difusas indica somar funções gaussianas primitivas com valor de expoente baixo, o que irá fazer com que o valor da função exponencial tenha um declive mais suave, tendendo a zerar em valores mais altos de r (MCQUARRIE, 2008). De forma semelhante ao que acontece na escolha dos funcionais para a DFT atualmente existem numerosos tipos de conjuntos de funções de base, com diversas correções e melhorias que vem sendo desenvolvidas afim de refinar a descrição de sistemas moleculares diversos.

3.3 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas

O modelo quântico proposto por *Richard Bader* no início da década de 1990 trouxe uma nova perspectiva, quando comparado aos modelos da época, na descrição da estrutura eletrônica de sistemas químicos. O método QTAIM busca extrair informações e características das ligações químicas da partir a densidade eletrônica total (FRENKING; SHAIK, 2014). Mais especificamente, este modelo descreve um mapeamento topológico da superfície de densidade eletrônica total de uma molécula, sendo que a análise desta superfície permite caracterizar intuitivamente regiões do sistema tais como os núcleos atômicos e as ligações químicas. As aplicações recentes deste método são vastas, abrangendo investigações da natureza das ligações químicas em sólidos (STEFFLER; DE LIMA; DUARTE, 2020; VARADWAJ et al., 2019; YAZDANI-KACHOEI; JALALI-ASADABADI, 2020), reações químicas (LÓPEZ-FERNÁNDEZ; MOSQUERA; GRAÑA, 2020; TANG et al., 2020), sistemas biológicos (BROVARETS et al., 2018; FRONTERA; BAUZA, 2020; ZHENG; ZHANG; ZHAO, 2017) e em complexos inorgânicos (ALI et al., 2017; BEHRLE et al., 2018).

Em seu formalismo matemático, o método topológico proposto por *Bader* faz uma busca na superfície da densidade eletrônica total de uma molécula tendo como finalidade a obtenção das coordenadas exatas dos pontos onde o gradiente de densidade eletrônica $\nabla\rho(r)$ seja igual a zero, que são definidos como pontos críticos. A caracterização destes CPs é feita pelo cálculo do laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2\rho(r)$ que é o parâmetro fundamental para associar cada CP com a específica região do sistema molecular. Os pontos críticos mais explorados em estudos voltados a investigação da natureza das ligações químicas são os pontos de sela, também chamados de BCP (do inglês bond critical point). Normalmente um BCP está localizado numa região entre dois átomos do sistema molecular e em cada um destes pontos são calculadas propriedades fundamentais (também chamadas de descritores), com a finalidade de caracterizar a natureza das ligações químicas.

O descritor mais fundamental do método do QTAIM é a própria densidade eletrônica no ponto crítico ρ_{BCP} . Na QTAIM o ρ_{BCP} está relacionado com a altura do ponto de sela, descrevendo a densidade que está sendo compartilhada entre os átomos envolvidos nesta ligação (BADER, 1994). De uma maneira geral, o ρ_{BCP} é utilizado para aferir a covalência das ligações químicas (BADER, 1991). O segundo descritor relevante do QTAIM é o laplaciano da densidade eletrônica no BCP $\nabla^2\rho(r)$. Esse parâmetro é obtido através do cálculo de uma segunda derivada da densidade no ponto crítico de ligação. Então, $\nabla^2\rho(r)$ está relacionado com o grau de curvatura do ponto de sela. Por um lado, valores negativos ($\nabla^2\rho(r) < 0$) de laplaciano

descrevem uma declividade sutil na superfície de densidade no BCP, sendo associado a ligações com caráter covalente. Por outro lado, valores positivos ($\nabla^2 \rho_{BCP} > 0$) indicam uma curva mais aguda na região interatômica, sendo associada a interações com caráter iônico (BADER, 1991).

O terceiro descritor importante é a energia total da densidade eletrônica associada ao BCP ($H_{BCP} = G_{BCP} + V_{BCP}$). Este valor é compreendido como a soma das energias cinética e potencial no BCP definido por *Cremer-Kraka* (CREMER; KRAKA, 1984a, 1984b) como principal critério para caracterização da natureza das ligações químicas. Para valores negativos ($H_{BCP} < 0$) a interação é definida covalente, enquanto que valores positivos ($H_{BCP} > 0$) indicam interações eletrostáticas.

3.4 LOL-QTAIM

O método proposto por *Becke e Schimider* (BECKE, 2000; JACOBSEN, 2008; SCHMIDER; BECKE, 2000), também chamado de LOL (do inglês localized-electron locator), baseia-se no cálculo da energia cinética da densidade eletrônica e na análise topológica localizada em regiões específicas da molécula. O mapeamento da densidade da superfície é feito de forma semelhante ao método de *Bader* (BADER, 1994), permitindo a localização dos atratores. Então, no método LOL são localizados atratores associados aos núcleos atômicos e aos pares isolado. Similarmente ao método QTAIM, no LOL são calculados os descritores responsáveis pela densidade eletrônica, laplaciano e energia total nos pontos críticos de ligação. Porém, o método LOL é capaz de avaliar os descritores associados aos pares isolados de um átomo específico.

3.5 Análise de Recobrimento das Ligações Químicas

O modelo de análise das propriedades eletrônicas de recobrimento (OP, do inglês *overlap properties*) foi recentemente introduzido na literatura (MOURA et al., 2020). Este modelo vem sendo aplicado para analisar ligações químicas em sistemas moleculares variados (CARNEIRO NETO et al., 2018; CARNEIRO NETO; MOURA, 2020; MOURA JR. et al., 2021; MOURA JR.; MALTA; LONGO, 2011; MOURA et al., 2016). Diferentemente da abordagem QTAIM, o ideia chave do modelo OP é obter as propriedades das ligações químicas a partir de orbitais moleculares localizados (OML), decompondo as contribuições de cada átomo isolado das contribuições de recobrimento. Sendo assim, com o método OP é possível calcular as contribuições de recobrimento das ligações químicas para as seguintes propriedades: densidade (ρ_{OP}), repulsão de Coulomb (J_{OP}) e polarizabilidade (α_{OP}).

Dado um OML l atribuído a uma ligação química A–B, o mapa de densidade populacional de recobrimento desta ligação pode ser calculado utilizando a expressão

$$\rho_{OP}^l(\vec{r}) = 2 \sum_{i \in A}^m \sum_{j \in B}^m c_{li} c_{lj} \varphi_{li}(\vec{r}) \varphi_{lj}(\vec{r}) \quad (8)$$

em que m é o número de orbitais atômicos ou funções de base, $\varphi_{li}(\vec{r})$ são as funções primitivas ou contraídas e c_{li} são os respectivos coeficientes do OML l .

Através da integração numérica da Eq. (8) e com número de ocupação N_{occ} do OML l é possível calcular a densidade populacional p^l

$$p^l = N_{occ} \cdot 2 \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} c_{li} c_{lj} S_{ij}^l \quad (9)$$

em que S_{ij}^l são as integrais de recobrimento.

A polarizabilidade anisotrópica de recobrimento da ligação OML l é calculada a partir do tensor

$$\bar{\alpha}_{OP} = \frac{1}{3} (\alpha_{OP}^{xx} + \alpha_{OP}^{yy} + \alpha_{OP}^{zz}) \quad (10)$$

em que cada termo da Eq. (10) é calculado pela seguinte expressão

$$\alpha_{OP}^{\kappa\lambda} = \frac{-2}{F_\kappa} \left(\sum_{\substack{i \in A \\ i \in B}}^m \sum_{\substack{j \in B \\ j \in A}}^n c'_i c'_j \langle \varphi_i | \lambda | \varphi_j \rangle - \sum_{\substack{i \in A \\ i \in B}}^m \sum_{\substack{j \in B \\ j \in A}}^n c_i^0 c_j^0 \langle \varphi_i | \lambda | \varphi_j \rangle \right) \quad (11)$$

nesta relação, c_i^0 e c'_i são os coeficientes de expansão para o OML l não perturbado (sem aplicação de campo elétrico F_κ) e perturbado (sob aplicação de um campo elétrico F_κ), cada um é obtido através de um procedimento de SCF seguido por uma localização baseada em uma transformação unitária (GAENKO et al., 2013; GORDON et al., 2001). Na Eq. 11 κ é a direção na qual o campo elétrico F_κ será aplicado, e pode ser igual a x, y e z . De forma similar, o termo λ define a direção na qual o dipolo induzido pelo campo F_κ será avaliado.

Sendo ρ_{OP}^l a densidade de recobrimento associada a um OML l , é possível calcular a auto repulsão do orbital utilizando a seguinte expressão

$$J_{OP}^{ll} = \int \rho_{OP}^l(\vec{r}_1) r_{12}^{-1} \rho_{OP}^l(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (12)$$

em que ρ_{OP}^l é a densidade eletrônica de recobrimento descrita pela Eq. (1). J_{OP}^{intra} é obtido através de um cálculo de integração numérica 6D.

Para calcular as propriedades de recobrimento mencionadas anteriormente foi utilizado um *software* já existente que foi escrito em linguagem C, chamado *Chemical Bond Overlap Software* (ChemBOS) (MOURA et al., 2020a). A Figura 4 esquematiza o funcionamento do programa.

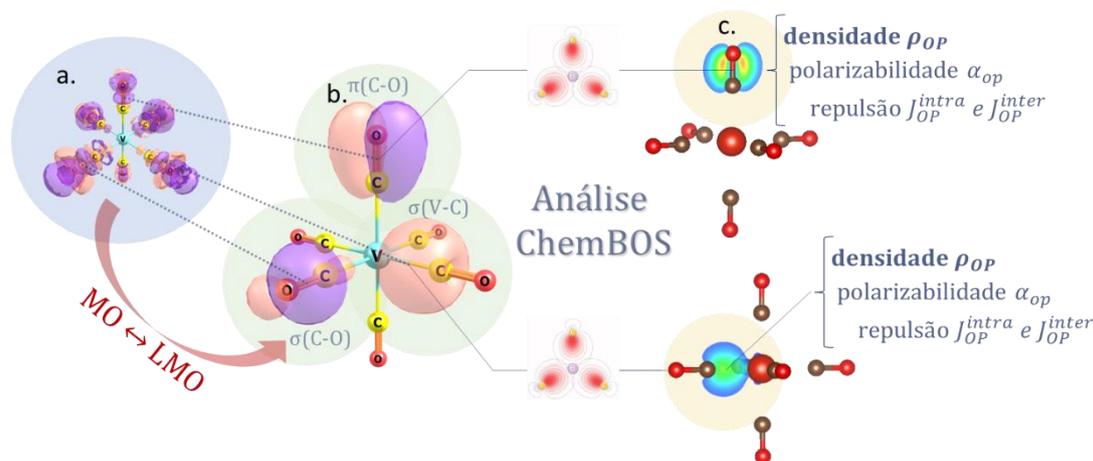


Figura 4 Resumo do procedimento computacional para o uso ChemBOS. (a) Orbitais moleculares para o sistema de interesse. (b) Obtenção dos OML. (c) Cálculo das propriedades de recobrimento e mapas de densidade eletrônica associadas a cada OML.

O ChemBOS efetua o cálculo de suas propriedades utilizando LMOs, por tanto, como ilustrado na Fig 4a, partindo do resultado de um cálculo de otimização de geometria e frequência vibracional (a fim de validar a geometria de mínimo global de energia) é necessário efetuar um procedimento de localização. Obtidos os orbitais localizados (Fig 4b.), que podem estar associados as ligações do tipo σ ou π , ou ainda a pares isolados, é possível aplicar o programa para calcular as propriedades de recobrimento. Para isto é necessário construir um arquivo de input, semelhantemente ao que normalmente é feito em programas comuns de estrutura eletrônica. Neste arquivo de input são definidas as opções de cálculo, nome do arquivo onde os orbitais localizados estão salvos, tipo de propriedades a serem calculadas (Fig 4c), ligações a serem analisadas, parâmetros de refinamento da integração numérica, entre outros.

Através da análise do ChemBOS é possível avaliar cada propriedade diretamente associadas a orbitais de ligações σ , π e pares isolados. O ρ_{OP} pode ser interpretado como a fração da densidade eletrônica compartilhada entre os átomos A-B. Já os valores de α_{OP} , medem a capacidade do recobrimento ser distorcido em resposta a ação de um campo elétrico. Ao comparar o α_{OP} de duas ligações é de se esperar que o valor mais alto seja obtido para o caso em que a densidade eletrônica esteja mais “mole” ou ainda, que esteja mais compartilhada entre os dois átomos, como no caso de ligações entre átomos iguais, como C-C. Este valor foi

associado em trabalhos prévios ao grau de covalência para descrição da ligação Ln-L (íon lantanídeo-ligante) e em sistemas diatômicos (CARLOS; MALTA; ALBUQUERQUE, 2005; MALTA; BATISTA; CARLOS, 2002). A repulsão J_{OP}^{intra} descreve a energia potencial da auto repulsão de uma densidade de recobrimento, de modo que valores mais altos de J_{OP}^{intra} podem estar associados a recobrimentos mais duros, menos polarizáveis, ou ainda mais compactos. Além disso, o programa calcula mapas de densidade que permitem uma avaliação qualitativa da disposição das densidades eletrônicas associadas a cada ligação química.

3.6 Modos Locais de Vibração

O ponto de partida do modelo LMV envolve a obtenção de modos locais de vibração que sejam desacoplados do movimento do centro de massa do sistema molecular em análise, permitindo o cálculo de propriedades associadas a estes modos, como constante de força e frequência de vibração, que podem ser utilizadas no estudo da força das ligações químicas. A primeira tentativa de obter tais parâmetros inicia com a teoria de espectroscopia vibracional de *Wilson* (WILSON; DECIUS; CROSS, 1955) descrita pela Equação 13

$$F^x \tilde{L} = M \tilde{L} A \quad (13)$$

em que F^x é a matriz de constante de força (Hessiana), M é a matriz de massa, \tilde{L} fornece os auto vetores vibracionais e A é uma matriz diagonal de auto valores, que permitem a obtenção do cálculo das frequências vibracionais. O sinal de til sobre o L indica que os auto vetores vibracionais são ponderados pela massa do sistema. É possível efetuar uma transformação para que a partir dos modos normais seja obtidos modos locais de vibração através diagonalização da matriz Hessiana F^x (WILSON; DECIUS; CROSS, 1955), seguida por um procedimento de renormalização. A solução da equação de *Wilson* permite executar uma transformação de coordenadas normais para modos locais que não são afetados por efeitos de acoplamento eletrônico, no entanto ainda existe um acoplamento com a massa do sistema que impede a associação direta de constantes de força obtidas a partir destes modos com a força de uma ligação química.

Konkoli e Cremer (KONKOLI; CREMER, 1998) obtiveram os modos locais a partir dos modos normais resolvendo a equações de *Euler-Lagrange* desacoplada da massa. Além disso, eles desenvolveram um princípio que define que para qualquer tipo de coordenada um modo local (definido pelo termo a_n na Eq. 14) pode ser definido. Cada a_n é independente de todas as outras coordenadas internas utilizadas para descrever a geometria da molécula, significando o modo local é independente da utilização de conjuntos de coordenadas

redundantes ou não redundantes (MAKOSĆ et al., 2020). O vetor a_n que descreve um modo local de vibração é dado pela Equação 14.

$$a_n = \frac{K^{-1}d_n^\dagger}{d_n K^{-1}d_n^\dagger} \quad (14)$$

Definido o vetor que descreve cada modo local de vibração é possível extrair propriedades de interesse diretamente associadas com cada modo, como por exemplo o cálculo de uma constante de força k_n^a que pode ser obtida através da Equação 15.

$$k_n^a = (d_n K^{-1}d_n^\dagger)^{-1} \quad (15)$$

Em ambas as Eq. 14 e 15 o termo d_n é definido como n -ésima linha da matriz $D = BL$ e pode ser escrito como $d_n = b_n L$. Nesta relação o termo b_n é um linha da matriz B , a qual é definida como derivada parcial das coordenadas internas em relação as coordenadas cartesianas. A matriz L é composta pelos vetores renormalizados de modos normais. O termo K nas Eq. 14 e 15 é a matriz diagonal que contém as constantes força normais de vibração. Tanto a matriz K como L podem ser obtidos a partir de cálculos tradicionais de frequência vibracional. No entanto, a obtenção dos termos d_n é feita através do programa LmodeA (ZOU et al., 2020).

Sendo assim, a teoria de modos vibracionais locais possibilita, através do cálculo de constantes de força adiabáticas locais (KRAKA; ZOU; TAO, 2020), uma descrição intrínseca da força de uma ligação química podendo ser aplicada em diversos sistemas (BEIRANVAND; FREINDORF; KRAKA, 2021; FRONTERA; BAUZA, 2020; YANNACONE et al., 2021).

4. METODOLOGIA

4.1 Sistemas de interesse

Neste trabalho foram estudados um total de 28 reações do tipo S_N2 em 4 diferentes centros reacionais A= C, Si, P e N. Para o @P foram abordadas duas situações distintas, uma com número de coordenação 3 e outra 4, estando o P ligado a um átomo de Oxigênio (@PO). O Quadro 1 resume os sistemas reacionais estudados listando todos os grupos substituintes avaliados no trabalho.

Quadro 1. Configurações (tipo de A e R) do sistema de reações S_N2 exploradas para as reações $Nu + A_3R_3X$ para (@C e @Si) e $Nu + A_3R_2X$ (@N e @P) sendo que Nu e $X = Cl^-$.

| Átomo central(A) | @C | @Si | @N | @P | @PO | -- |
|--------------------------|----|-----|----|----|-----|-----|
| Grupos Substituintes (R) | H | Me | Et | F | Cl | OMe |

4.2 Descrição do algoritmo de análise topológica para densidade eletrônica de recobrimento implementado no ChemBOS

Como mencionado no referencial teórico o programa *ChemBOS* atualmente executa o cálculo da densidade eletrônica decomposta nas frações pertencentes a cada átomo isolado envolvido na ligação e nas de contribuições de recobrimento (Equação 8). O algoritmo de análise implementado neste trabalho avalia a superfície de densidade eletrônica de recobrimento e caracteriza o ponto de inflexão máximo como um ponto crítico da densidade eletrônica de recobrimento da ligação química. Neste ponto é possível calcular parâmetros semelhantes aos que são obtidos na análise topológica de *Bader* como: densidade no ponto crítico e seu respectivo laplaciano. A grande diferença é o tipo de superfície que será descrito pois no método QTAIM os pontos de sela da superfície de densidade eletrônica total são caracterizados como pontos críticos de ligação, no método proposto neste trabalho a densidade eletrônica de recobrimento é avaliada. A Figura 5 ilustra um esquema que resume o método e as propriedades básicas que serão utilizadas para descrição da superfície da densidade.

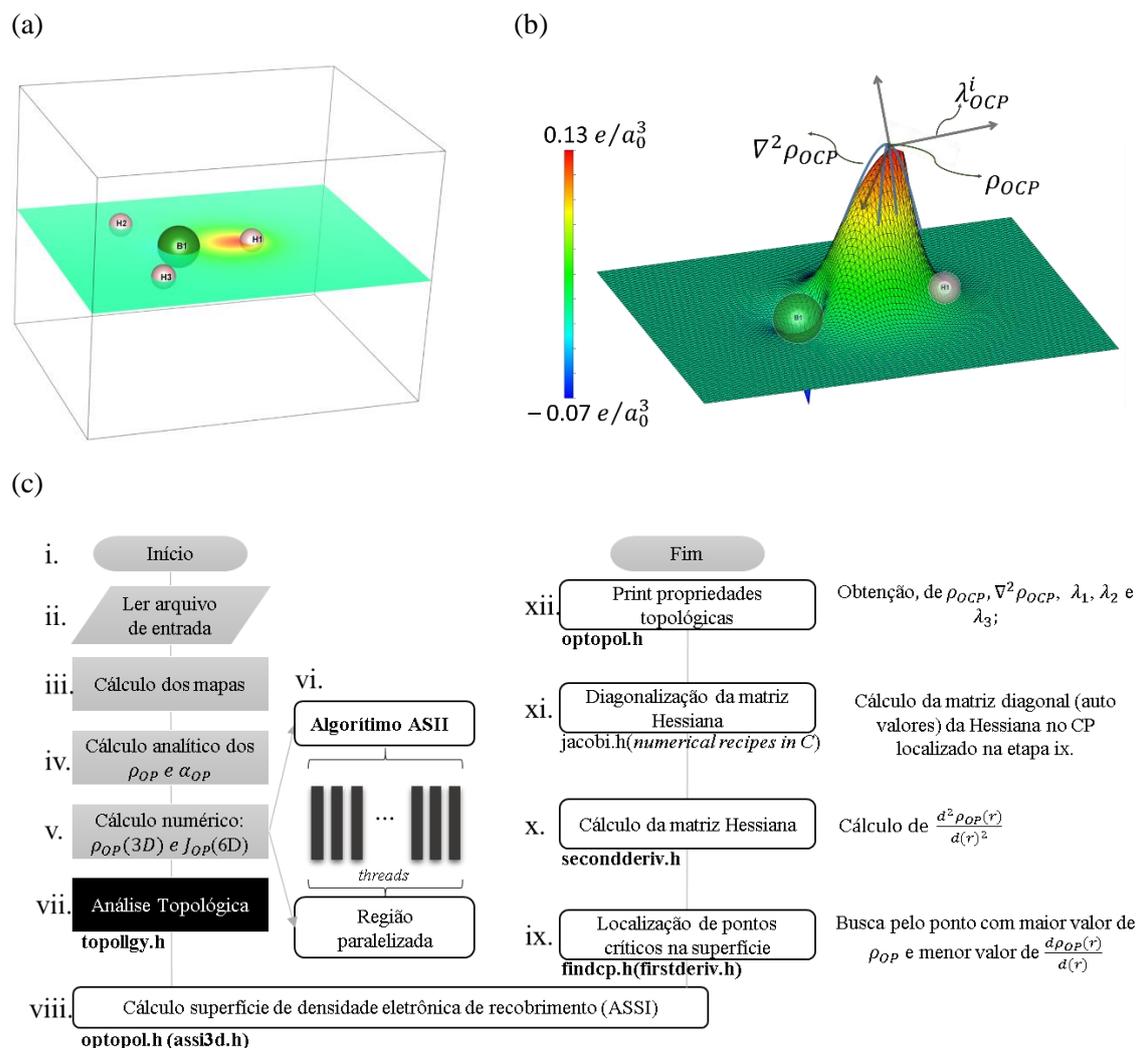


Figura 5. Mapas de densidade eletrônica da ligação química B-H na molécula de BH_3 (gerados no ChemBOS e plotados no VESTA). (a) Mapa bidimensional da densidade eletrônica de recobrimento. (b) Superfície de densidade eletrônica de recobrimento e descritores do ponto de inflexão associado ao ponto de máximo da curva. (c) Fluxograma da análise de topologia de recobrimento implementada no ChemBOS.

No esquema acima foi apresentado um cálculo da densidade de recobrimento associada a uma das ligações do tipo σ entre os átomos de Boro e Hidrogênio de um BH_3 . A Figura 5a contém um mapa de densidade eletrônica pertencente aos dois átomos envolvidos na ligação, no item b foi feito um gráfico tridimensional que representa a superfície onde será aplicada o procedimento de análise topológica proposto neste trabalho

Na Figura 5c foi esquematizado um fluxograma resumido o funcionamento do programa ChemBOS com foco na descrição dos algoritmos que compõem a análise topológica (os principais, “*topology.h*” e “*optolog.h*”, encontram-se disponíveis no Anexo D) construído no período desta dissertação. No tópico (vii) da Fig 4c, onde é aberto o bloco de análise topológica,

acontece a chamada da função “*topology.h*”. Nesta função é calculada a superfície de densidade de recobrimento (viii) a ser analisada utilizando o algoritmo ASII, construído por nosso grupo e recentemente publicado (SANTOS-JR; LIMA; MOURA, 2021). Posteriormente a superfície é analisada através da função “*findcp.h*” (ix), onde é feito uma busca pelo ponto do espaço com maior valor de ρ_{OP} e menor valor de sua primeira derivada em função da posição $\frac{d\rho_{OP}(r)}{dr}$. Este ponto é nomeado como ponto crítico de recobrimento.

Utilizando as coordenadas calculadas na etapa anterior (ix), é possível gerar uma matriz hessiana para o OCP atual. Através da função “*seconderiv.h*” (x) cada elemento da hessiana é calculado. A próxima etapa compreende a diagonalização da matriz gerada na etapa (x), para este procedimento foi utilizada uma função preexistente no código do ChemBOS, “*jacobi.h*” (xi) que foi extraída do livro “*Numerical Recipes in C/C++*” (W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING, 1992). Por fim, são obtidos os valores de densidade eletrônica de recobrimento no ponto crítico ρ_{OCP} , auto valores da hessiana λ_{OCP}^i , laplaciano da densidade eletrônica de recobrimento $\nabla^2\rho_{OCP}$ e as coordenadas do (x,y,z) OPC.

4.3 Procedimento Computacional

Os pontos estacionários das reações foram localizados através de cálculos de otimização de geometria e do tipo *scan*. A configuração utilizada no cálculo de *scan* foi de 20 passos de 0,1 Å transladando o Nu⁻ em direção ao átomo central (@A). Em cada passo, o programa otimiza a geometria e retorna o valor da energia total do sistema. Os pontos de inflexão da curva de energia potencial (fornecidos pelo cálculo de *scan*) foram caracterizados como pontos estacionários da reação que foram caracterizados como pontos de energia de máximo (para sistemas que apresentaram uma frequência vibracional imaginária associada ao ataque nucleofílico) e pontos de energia de mínimo (para sistemas que não apresentaram frequências vibracionais imaginárias). Os valores de energia em cada ponto estacionário foram utilizados para plotar os perfis de energia potencial apresentados nos resultados.

Todos os cálculos mencionados anteriormente foram feitos utilizando o método DFT com o funcional OLYP (HANDY; COHEN, 2001), ambos feitos no programa Gaussian16 (FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; LI, X.; CARICATO, M.; MARENICH, A. V.; BLOINO, J.; JANESKO, B. G.; GOMPERTS, R.; MENNUCCI, B.; HRATCH, [s.d.]). Este funcional foi escolhido com base em dados da literatura acerca de estudos que vem aplicando esta metodologia com sucesso na

descrição geométrica dos sistemas envolvidos em reações S_N2 (BENTO; BICKELHAUPT, 2007, 2008; FERNÁNDEZ; BICKELHAUPT, 2014; SCHATZ et al., 2019; VAN BOCHOVE; SWART; BICKELHAUPT, 2006, 2009). A função de base escolhida foi a SPK-TZP-2012+diffuse (versão 2012 com adição de função difusa) (NORO; SEKIYA; KOGA, 2012).

Recentemente *Gordon* e colaboradores (MARDIROSSIAN; HEAD-GORDON, 2017) relataram um benchmark em que 200 funcionais foram avaliados utilizando o programa GAMESS (SCHMIDT et al., 1993), os híbridos com correção de dispersão como o ω B97X-D (CHAI; HEAD-GORDON, 2008) obtiveram bom desempenho na descrição da altura das barreiras em reações químicas. Portanto, com o intuito de obter valores que melhor descreve as barreiras de energia nas PES, foram executados cálculos de energia (*single point*) utilizando o programa GAMESS (SCHMIDT et al., 1993) com o funcional ω B97X-D.

A análise de topologia QTAIM foi executada no programa Multiwfn (LU; CHEN, 2012). Para a análise das propriedades de recobrimento foram feitos cálculos de localização de orbitais moleculares no programa GAMESS (SCHMIDT et al., 1993) utilizando o método de *Pipek-Mezey* (LEHTOLA; JÓNSSON, 2013; PIPEK; MEZEY, 1989). Os cálculos das propriedades de recobrimento (MOURA et al., 2020a) foram executados no programa ChemBOS. Para os cálculos das constantes de força foi utilizado o programa LmodeA (ZOU et al., 2020).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seção dos resultados e discussão foi dividida em três partes principais. Primeiro apresentaremos os resultados comparando os sistemas reacionais $S_N2@C$ e $S_N2@Si$. Em seguida, discutiremos os resultados obtidos com os sistemas $S_N2@N$ e $S_N2@P$. Por último serão abordados resultados obtidos com a utilização do algoritmo desenvolvido neste trabalho.

5.1 Substituição Nucleofílica Bimolecular em centros de @C e @Si:

5.1.1 Perfis energéticos

Os perfis energéticos para as reações de $S_N2@C$ e $S_N2@Si$ foram computados e caracterizados na forma do PEP. Estes resultados estão ilustrados na Figura 6, sendo agrupados por centro reacional (Fig. 6a @C e Fig. 6b @Si). De uma maneira geral, os perfis calculados nesta dissertação são similares aos resultados obtidos por *Bickelhaupt* e colaboradores. Para as reações $S_N2@C$ foram obtidos dois tipos de PEP, sendo do tipo *single-peak* ($R = Cl$ e F) e *double-well* ($R = H, Me$ e Et). Como pode ser observado na Figura 6, ambos os perfis apresentaram uma barreira central associada a um complexo pentacoordenado instável (estado de transição, TS) quando comparado aos reagentes e produtos.

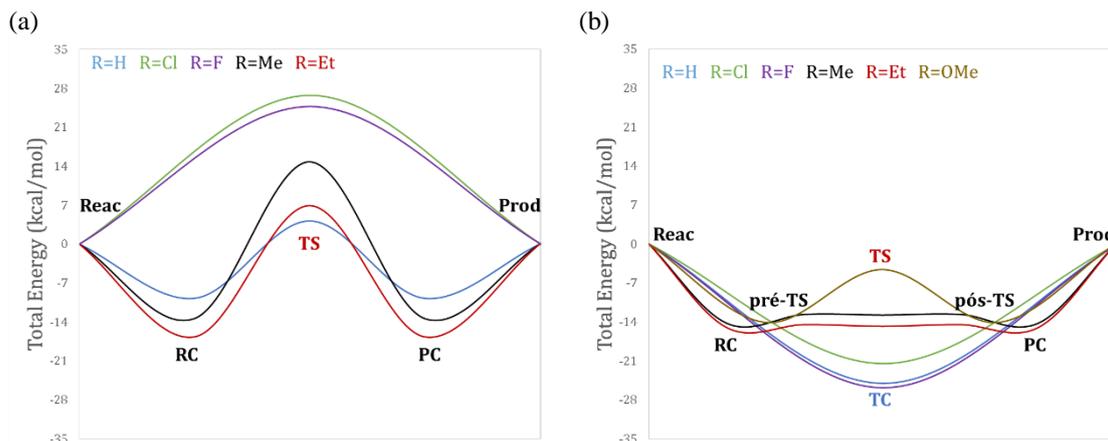


Figura 6. Perfis energéticos OLYP// ω B97X-D/SPK-TZP obtidos para reações S_N2 em centros de (a) C e (b) Si. R = H (linha azul), Cl (linha verde), F (linha roxa), Me (linha preta), Et (linha vermelha) e OMe (linha marrom).

Para as reações $S_N2@Si$ foram obtidas três diferentes tipos de PES: *single-well* ($R = H, Cl$ e F), *triple-well* ($R = Me$ e Et) e *double-well* ($R = OMe$). Nos dois primeiros tipos de PEP o complexo central é um intermediário estável (TC) quando comparado aos reagentes e produtos. Isto indicou uma redução na energia total do sistema a medida em que os grupos substituintes mudaram de geometria durante o ataque nucleofílico. Os resultados computados indicam enquanto que para as reações com um grupo volumoso como o Me e Et o TC está entre dois TS

(pré- ou pós-TS), para as reações com R = H, Cl e F o TC é diretamente obtido entre os reagentes e produtos. Somente para o caso em R = OMe (tipo *double-well*) ocorreu o surgimento de uma barreira energética central entre os reagentes e produtos, indicando a formação de um TS.

Então, por um lado, todas as reações $S_N2@C$ apresentaram um TS entre reagentes e produtos. Por outro lado, nos casos reacionais com centro de silício um intermediário estável separa os reagentes dos produtos, exceto pelo caso R = OMe. Tradicionalmente, autores sugerem que quando comparado ao C o maior raio atômico de Si lhe confere a possibilidade de acomodar mais grupos, minimizando assim o efeito de repulsão entre eles. Outros trabalhos buscam explicar este efeito com base na estrutura eletrônica (PIERREFIXE; GUERRA; BICKELHAUPT, 2008).

5.1.2 Descritores QTAIM

Os valores de ρ_{BCP} associados as ligações químicas dos pontos estacionários das reações $S_N2@C$ e $S_N2@Si$ foram computados no programa Multiwfn e estão disponíveis nas Tabela A1 e A2 nos anexos.

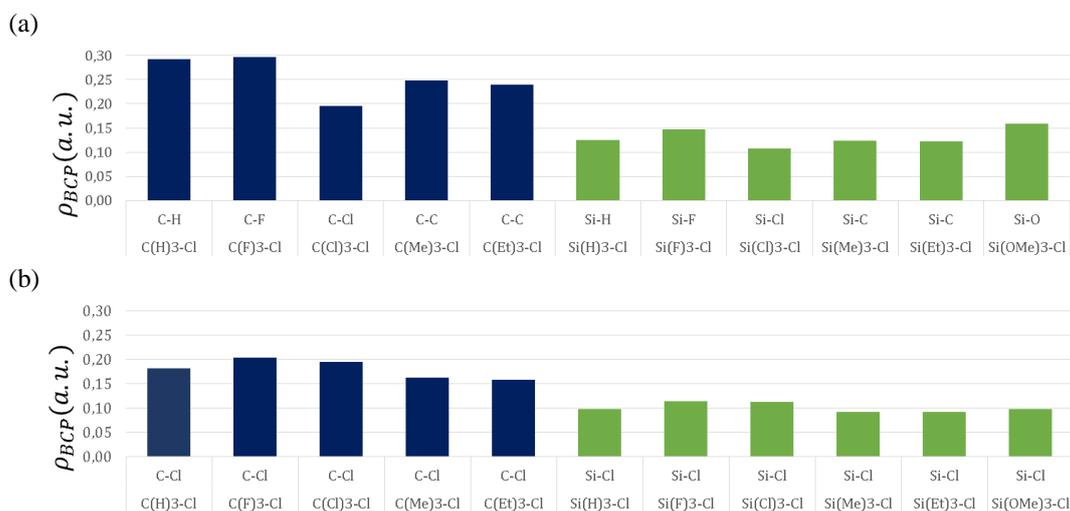


Figura 7 Valores de ρ_{BCP} associados as ligações (a) A–R e (b) A–X nos reagentes das reações $S_N2@C$ (azul escuro) e $S_N2@Si$ (verde).

A Figura 7 mostra apenas os valores de densidade ρ_{BCP} das ligações A–X e A–R nos reagentes em todas as reações estudadas. Fazendo uma primeira análise da Figura 7 observa-se que os valores de ρ_{BCP} nas ligações envolvendo o centro de carbono são sempre maiores que aquelas que envolvem o silício. Estes resultados indicam uma maior tendência de compartilhamento de carga nas ligações A–X e A–R em @C quando comparado as ligações em @Si. Num segundo momento, é possível também verificar que os reagentes (em ambos os casos) com substituintes mais volumosos apresentaram menor valor de ρ_{BCP} nas ligações A–X.

Após a avaliação das densidades totais das ligações químicas dos pontos estacionários obtidos, analisaremos como a densidade nas ligações evoluem ao longo dos PEP. Para tal, computamos a diferença entre as densidades das ligações nas estruturas pentacoordenadas transicionais (TS ou TC) e os respectivos reagentes, conforme a Equação 15.

$$\Delta\rho_{BCP} = \rho_{BCP}^{TS\text{ ou }TC} - \rho_{BCP}^{reagente} \quad (15)$$

Na Figura 8 são mostrados os valores de $\Delta\rho_{BCP}$ em função do tipo de ligação A–X, A–R e Nu–A. A escolha de analisar o descritor $\Delta\rho_{BCP}$ foi feita com o intuito de avaliar como as variações que a densidade eletrônica podem estar relacionadas com a forma da PEP. Outros trabalhos apresentam abordagem semelhante, avaliando as densidades nas ligações químicas de interesse em termos de variações entre estruturas ao longo de um perfil reacional. Por exemplo, *Vessecchi e colaboradores (2012)* utilizaram o método QTAIM para avaliar a variação de densidade eletrônica nas ligações químicas do lapacol nas suas estruturas protonado e desprotonado.

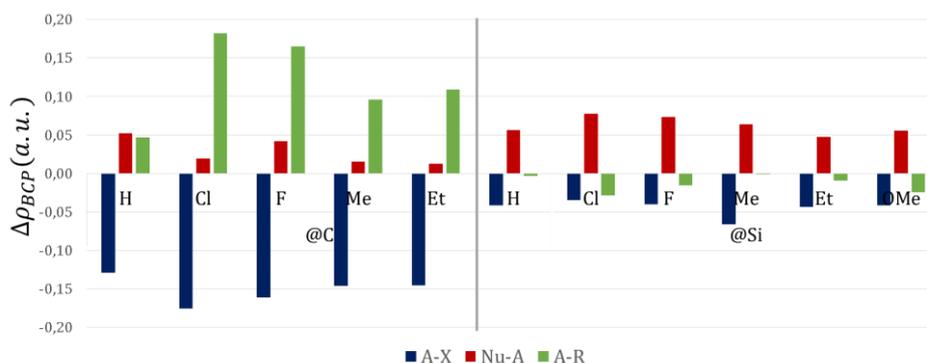


Figura 8. Variação da densidade eletrônica ($\Delta\rho_{BCP}$) nas ligações A–X (azul escuro), Nu–A (vermelho) e A–R (verde) para as reações de $S_N2@C$ e $S_N2@Si$. No caso das ligações A–R (verde) os valores são a soma das variações nas 3 ligações, uma para cada grupo R ligado ao átomo central.

Uma primeira análise dos resultados da Figura 8 sugere que nas reações em @C os valores de $\Delta\rho_{BCP}$ nas ligações A–X são mais negativos em relação ao @Si, indicando que ao longo do caminho de reação ocorre uma maior redução na densidade destas ligações em @C quando comparado aos casos @Si. Porém, nas ligações Nu–A os valores de $\Delta\rho_{BCP}$ são mais positivos em @Si do que nas reações em @C, indicando que nas estruturas pentacoordenadas as ligações Nu–A em @Si tem uma maior tendência de compartilhamento de carga quando comparado as estas análogas ligações em @C.

Nas reações $S_N2@Si$ os resultados de $\Delta\rho_{BCP}$ sugerem que na formação do TC o grau da formação da ligação Nu–A e do enfraquecimento da ligação A–X estão fortemente correlacionados nas reações $S_N2@Si$. Por exemplo, enquanto que os valores de $\Delta\rho_{BCP}$ para as

ligações Si–X estão entre 0,03 e 0,07 *a.u.*, os valores de $\Delta\rho_{BCP}$ destas ligações Nu–Si variam entre 0,04 e 0,07 *a.u.* De fato, nas reações com R = H, Me e Et, os valores absolutos de $\Delta\rho_{BCP}$ das ligações Si–X estão muito próximo dos valores obtidos para Nu–Si. Porém, os casos em que o Si está diretamente ligado a grupos R=F e Cl, os valores absolutos de $\Delta\rho_{BCP}$ das ligações Nu–Si são maiores que valores obtidos nas ligação Si–X. Por exemplo, no caso R = Cl o valor absoluto de $\Delta\rho_{BCP}$ da ligação Nu–Si é muito maior do que na ligação Si–X.

Diferentemente, nas reações $S_N2@C$ os resultados de $\Delta\rho_{BCP}$ sugerem que na passagem pelo TS a ruptura da ligação A–X e a formação Nu–A não parecem estar correlacionados. Por exemplo, enquanto que os valores de ρ_{BCP} para as ligações C–X estão entre 0,16 e 0,20 *a.u.* (ver Figura 7), os valores de $\Delta\rho_{BCP}$ destas ligações C–X variam entre –0,13 e –0,18 *a.u.* (ver Figura 8). Assim, os cálculos QTAIM sugerem que no TS as ligações C–X aparentam uma quase total ruptura, ficando com valores de densidade próximos a zero. Porém, esta variação de densidade das ligações C–X não são acompanhadas pelas variações das densidades das ligações Nu–C, variando entre +0,01 e +0,06 *a.u.* De fato, os $\Delta\rho_{BCP}$ indicam que no TS as ligações Nu–C apresentam um baixo grau de formação quando comparado as ligações Nu–Si (TC).

Até o momento todas as análises apresentadas até aqui foram focadas nas ligações A–X e Nu–A. No entanto, notamos que as variações de densidade nas ligações espectadoras (A–R) podem desempenhar papel importante, como um resultado das alterações estruturais no caminho reacional. De uma maneira geral, as ligações espectadoras seguem comportamentos diferentes quando comparamos as reações em @C e em @Si. Enquanto que nas reações $S_N2@C$ as ligações C–R apresentam valores de $\Delta\rho_{BCP}$ altamente positivos, em @Si os valores de $\Delta\rho_{BCP}$ são levemente negativos.

Por um lado, os resultados do $\Delta\rho_{BCP}$ indicam que nas reações $S_N2@C$ a densidade associada ao enfraquecimento das ligações C–X deve ser realocada para a formação da ligação Nu–C, porém ela deve contribuir fortemente para o aumento do compartilhamento de carga entre as ligações C–R na estrutura do TS. Por exemplo, na reação $S_N2@C$ com R = Cl, os valores do $\Delta\rho_{BCP}$ das ligações C–X e C–R são –0,18 e 0,06 *a.u.*, respectivamente. Por outro lado, a tendência se inverte para os casos em centros de @Si, isto por que os valores de $\Delta\rho_{BCP}$ computados indicam uma redução na densidade de compartilhamento entre as ligações Si–R quando o sistema reacional evolui dos reagentes para a formação do TC. Por exemplo, em @Si com R = C, os valores do $\Delta\rho_{BCP}$ das ligações Si–X e Si–R são –0,04 e –0,03 *a.u.*, respectivamente.

Como pode ser observado até o momento, os valores de densidade eletrônica total no ponto crítico de ligação carrega uma gama de informações sobre as ligações de interesse. No entanto, para inferir sobre a natureza das ligações faz-se necessário analisar outros descritores QTAIM, como o laplaciano e a energia total da densidade eletrônica. Os resultados computados destas propriedades para os sistemas de interesse estão dispostos na Tabelas A1 e A2 (em anexo). Na Figura 9 apresentamos um correlação entre os valores calculados do laplaciano (∇^2) e do a energia (H) da densidade total no BCP associado as ligações A–X e A–R nos reagentes e nas estruturas de transição (TS e TC).

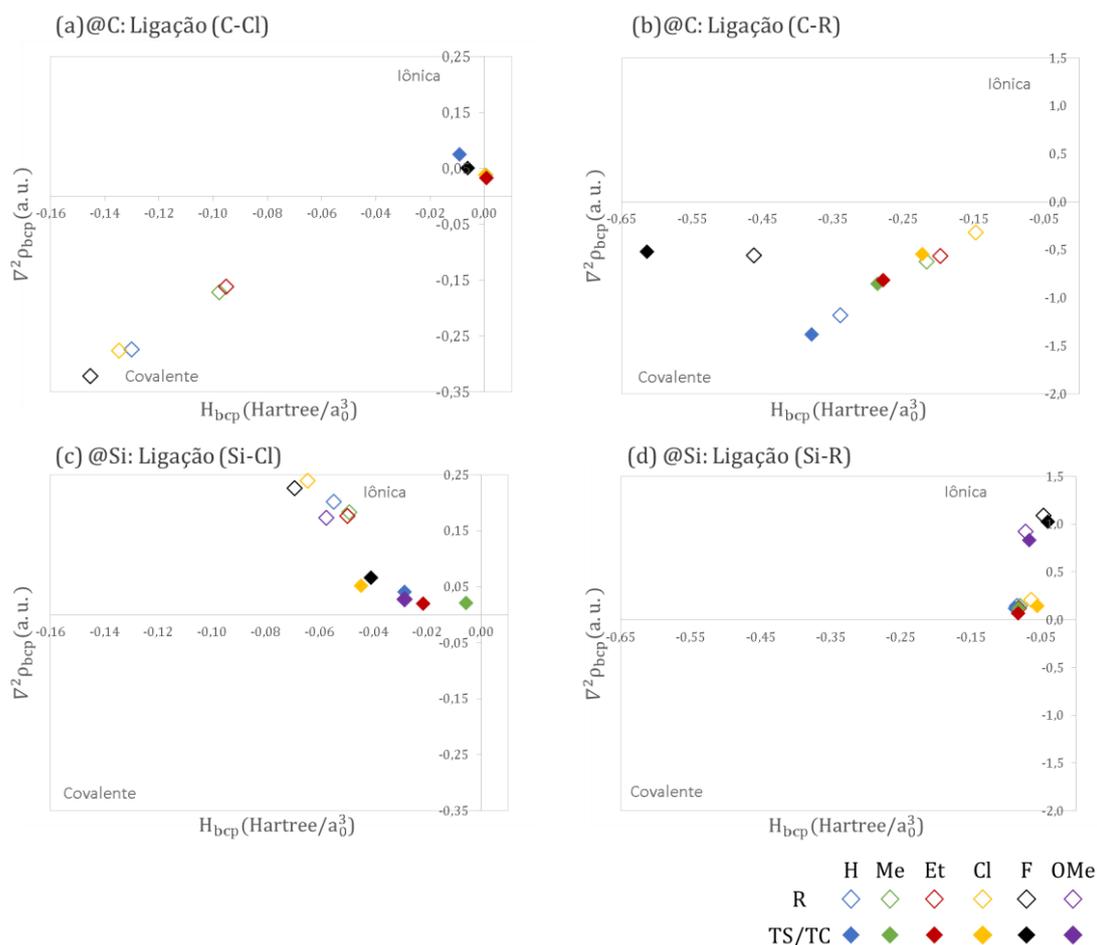


Figura 9. Caracterização da natureza das ligações químicas estudadas: (a) C–X, (b) C–R, (c) Si–X e (d) Si–R. Na ordenada estão dispostos os valores do laplaciano da densidade e na abcissa o hamiltoniano. Os marcadores preenchidos indicam o caso de espécies transicionais (TS ou TC) e sem preenchimento estão relacionados com os reagentes. O tipo de substituinte é indicado pelas cores segundo descrito na legenda.

Segundo o critério de *Cremer-Kraka* (CREMER; KRAKA, 1984b) os valores mais negativos de laplaciano indicam maior caráter covalente das ligações, enquanto que valores mais positivos indicam caráter de interação de camada fechada. No caso das energias das densidades valores mais negativos estão normalmente associados a interações de

compartilhamento de carga, enquanto que valores mais positivos indicam interações com maior caráter iônico. Desta forma, pontos deslocados para esquerda e para baixo indicam maior caráter covalente, o no sentido inverso deve ser associado a interações iônicas ou de longo alcance. Então, de uma maneira geral, a relação entre ∇^2 e H nas espécies reagentes indica que as ligações C–X e C–R apresentam um caráter predominantemente covalente (ver Figuras 9a e 9b), mas um acentuado grau de ionicidade nas ligações Si–X e Si–R (ver Figuras 9c e 9d).

Como pode ser observado na Figura 8, o enfraquecimento da ligação A–X, associado a formação das estruturas pentacoordenadas (TS e TC), envolve mudanças importantes no caráter das ligações químicas A–X e A–R (ver a relação entre marcados preenchidos e sem preenchimento). Por um lado, nas reações $S_N2@Si$ as ligações A–X diminuem seu caráter iônico, isto porque nos reagentes os valores do ∇^2 variam entre +0,15 e +0,25 *a.u.* e nas estruturas do TC os valores ∇^2 estão entre 0,00 e +0,06 *a.u.* Por outro lado, nas reações $S_N2@C$ as ligações A–X mudam completamente seu caráter, sendo significativamente covalente (com ∇^2 entre –0,15 e +0,10 *a.u.*) nos reagentes e de camada fechada (com ∇^2 entre 0,00 e +0,02 *a.u.*) nos TS.

Como pode ser verificado nas Figuras 9b e 9d, dois comportamentos bem distintos são observados quando comparados a evolução do caráter das ligações A–R ao longo das PEP em @C e @Si. Nas reações $S_N2@Si$ a relação entre ∇^2 e H das ligações espectadoras praticamente não se altera quando comparamos os reagentes com os TC. Porém, nas reações $S_N2@C$ a relação entre ∇^2 e H indica que as ligações espectadoras modificam seu caráter de ligação de modo bem acentuado quando comparamos os reagentes com os TS. Nestes casos, a mudança de caráter é sempre no sentido de elevar o grau de covalência destas ligações.

Em resumo, o método QTAIM aponta diferenças significativas com a evolução das ligações químicas (ao longo do caminho $R \rightarrow TS$) nos perfis das reações $S_N2@C$ e $S_N2@Si$. Particularmente, as ligações espectadoras apresentam comportamento bem distintos, quais sejam: (i) as ligações C–R aumentam o seu grau de compartilhamento de carga ($\Delta\rho_{BCP}$ positivos) bem como o seu caráter covalente; (ii) as ligações Si–R tornam-se levemente enfraquecidas ($\Delta\rho_{BCP}$ negativos) sem praticamente alterar o caráter com contribuição iônica.

5.1.3 Propriedades de Recobrimento

As propriedades de recobrimento ρ_{OP} , J_{OP}^{intra} e α_{OP} obtidas para as ligações A–X e A–R dos reagentes e estruturas transicionais nas reações estudadas estão disponíveis nas Tabelas A1 e A2 nos anexos.

A Figura 10 mostra os valores de J_{OP}^{intra} calculados para as ligações A–X e A–R avaliados nos sistemas reacionais estudado. O J_{OP}^{intra} é um descritor importante no modelo de propriedades de recobrimento, isto porque avaliando a repulsão J_{OP}^{intra} é possível ter uma estimativa não só da quantidade de carga na região interatômica mas também da forma como a densidade está disposta no espaço (sendo mais compacta ou espalhada)(MOURA et al., 2020b).

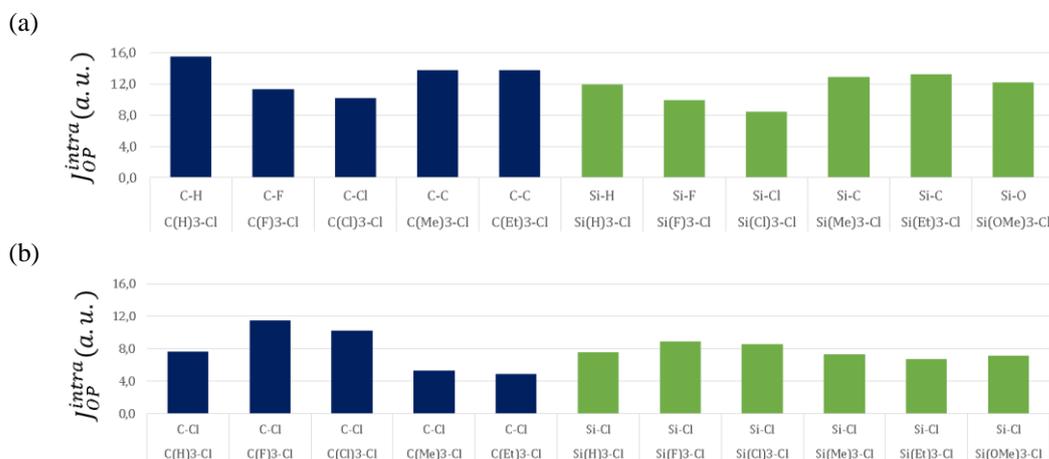


Figura 10. Repulsões intra-recobrimento (J_{OP}^{intra}) para as ligações (a) A–X e (b) A–R dos reagentes das reações $S_N2@C$ (azul escuro) e $S_N2@Si$ (verde).

A partir da Figura 10 observa-se que as ligações C–X apresentam valores de J_{OP}^{intra} levemente maiores que as ligações Si–X. Porém, nas ligações A–R duas situações são observadas: (i) para os casos com os grupos R = H, Me e Et as ligações Si–X tem valores de J_{OP}^{intra} levemente superiores; (ii) para os casos em que o grupo R= F e Cl as ligações C–Cl apresentam maiores repulsão que as ligações Si–Cl.

A partir dos valores de J_{OP}^{intra} obtidos nós computamos os ΔJ_{OP}^{intra} , de forma semelhante ao que foi feito na subseção 5.1.2 ($\Delta\rho_{BCP}$). Estes resultados estão mostradas na Figura 11. O foco desta análise é verificar como a repulsão das ligações variam ao longo do caminho reacional ($R \rightarrow TS/TC$). Valores negativos de ΔJ_{OP}^{intra} indicam que ao longo do caminho a repulsão daquela ligação em análise está diminuindo, enquanto, que valores positivos indicam um aumento da repulsão.

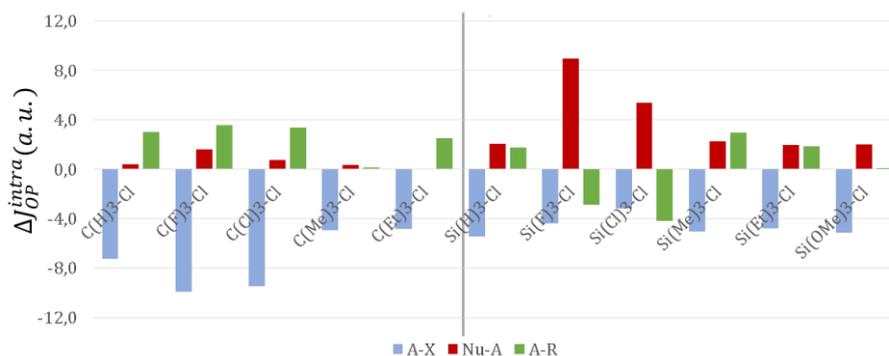


Figura 11. Variações de repulsão de recobrimento J_{OP}^{intra} nas ligações A–X (azul claro), Nu–A (vermelho) e A–R (verde) calculada entre os reagentes e as estruturas transicionais (TS e TC) das reações $S_N2@C$ e $S_N2@Si$. Para a ligação A–R(verde) foi utilizado a soma das variações para as ligações entre o átomo central e os 3 grupos R.

Efetuada uma análise preliminar da Figura 11 é possível constatar que as variações de repulsão nas ligações C–X são maiores (na maioria casos) que nas ligações Si–X. Além disso, as ligações Nu–Si apresentam um maior aumento da repulsão quando comparadas aos valores obtidos das ligações Nu–C. Para as ligações Nu–C as repulsões praticamente não se alteram. Com relação as ligações C–R verifica-se um aumento repulsão em todos os casos. Mas com relação Si–R observa-se dois comportamentos: (i) para as reações com R = Cl e F observa-se que as repulsões são reduzidas; (ii) e com grupos R= Me, Et e H ocorre um aumento da repulsão.

Ao comparar alguns dados da Figuras 11 e 8 pode-se observar uma divergência qualitativa entre os resultados do OP e QTAIM, particularmente para o comportamento das ligações Si–R. Como mostrado na Figura 8, os valores de $\Delta\rho_{BCP}$ indicam uma redução na densidade eletrônica total das ligações Si–R em todos os casos. Mas, o OP sugere que a densidade compartilhada aumenta nas ligações Si–R para os grupos R = H, Me e Et.

A última propriedade avaliada foi a polarizabilidade de recobrimento (α_{OP}), cuja magnitude dos valores obtidos pode ser utilizados para avaliar a natureza covalente das ligações químicas. Foram calculadas os valores de α_{OP} para as ligações A–R e A–X, todos resultados estão disponíveis nas Tabelas A1 e A2 dos anexos. A Figura 12 contém os valores de α_{OP} fazendo uma comparação entre seu valor nas estruturas reagentes e TS/TC.

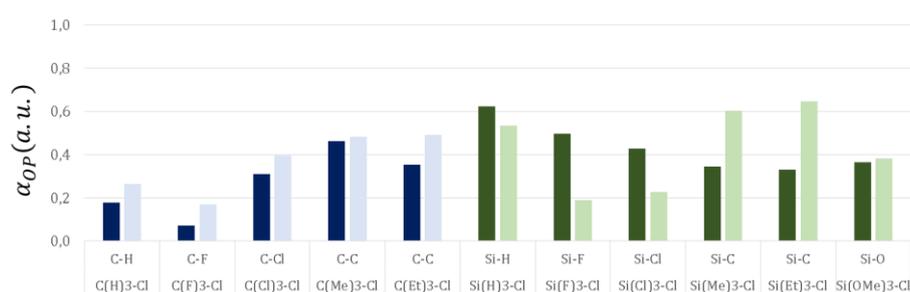


Figura 12. Polarizabilidades de recobrimento (α_{OP}) para as ligações espectadoras (A–R) dos reagentes (cores escuras) e estruturas transicionais (cores claras) das reações $S_N2@C$ (azul) e $S_N2@Si$ (verde).

Na Figura 12, ao comparar ligações C–R nos reagentes (azul escuro) e C–R nas estruturas de transição (azul claro) é possível identificar uma tendência de aumento no valor de α_{OP} . Para a mesma comparação envolvendo as ligações Si–R é observado uma redução de α_{OP} para os casos em que R =H, F e Cl. Para as ligações Si–R a tendência se inverte, ou seja, o valor de α_{OP} aumenta para os casos com R=Me e Et.

Comparando os valores de $\alpha_{OP} \leftrightarrow H_{BCP}$ e $J_{OP}^{intra} \leftrightarrow \nabla^2 \rho_{BCP}$ é possível observar as ligações espectadoras C-R nos estados de transição são mais covalentes, polarizáveis e concentram mais carga na região internuclear em relação a Si-R. Além disso, as ligações C-X apresentam menor carga compartilhada quando comparada as Si-X nas estruturas pentacoordenadas centrais.

5.1.4 Modos Locais de Vibração

Com o método LVM foi possível efetuar os cálculos das constantes de força k_n^a associadas as ligações A-R e A-X. Os resultados obtidos para as estruturas reagentes e pentacoordenadas (TS ou TC) encontram-se nas Tabelas A1 e A2 dos anexos. Na Figura 13 foram esquematizados os resultados das k_n^a na forma de gráficos de barras.



Figura 13. Constantes de força (k_n^a) para as ligações: (a) A-R e (b) A-X nos sistemas reagentes (cores escuras) e estruturas transicionais (cores claras), para as reações $S_N2@C$ (azul) e $S_N2@Si$ (verde).

Com relação as estruturas dos reagentes, os valores de k_n^a para as ligações C-R foram maiores do que as Si-R para os casos R = H, Me e Et. Porém, nas ligações envolvendo grupos R = Cl e F as ligações Si-R apresentaram os maiores valores de k_n^a . Acredita-se que este resultado pode ser relacionado com a maior diferença o menor grau de concentração de carga na região interatômica das ligações Si-Cl e Si-F, observado pelos valores de $\nabla^2 \rho_{BCP}$. Os resultados concordam com os valores de repulsão obtidos na subseção 5.1.3, indicando que quando grupos R= Cl e F, as ligações espectadoras são mais fortes e sua densidade pode estar mais concentrada na região internuclear. Além disso, é possível observar que na Figura 13b

para os casos em que os grupos são mais volumosos (R = Me e Et) as ligações C–R e Si–R apresentam os menores valores da série. Isto concorda com a tendência já esperada na literatura devido à alta repulsão devido ao impedimento estérico destes grupos (BENTO; BICKELHAUPT, 2007; PIERREFIXE; GUERRA; BICKELHAUPT, 2008).

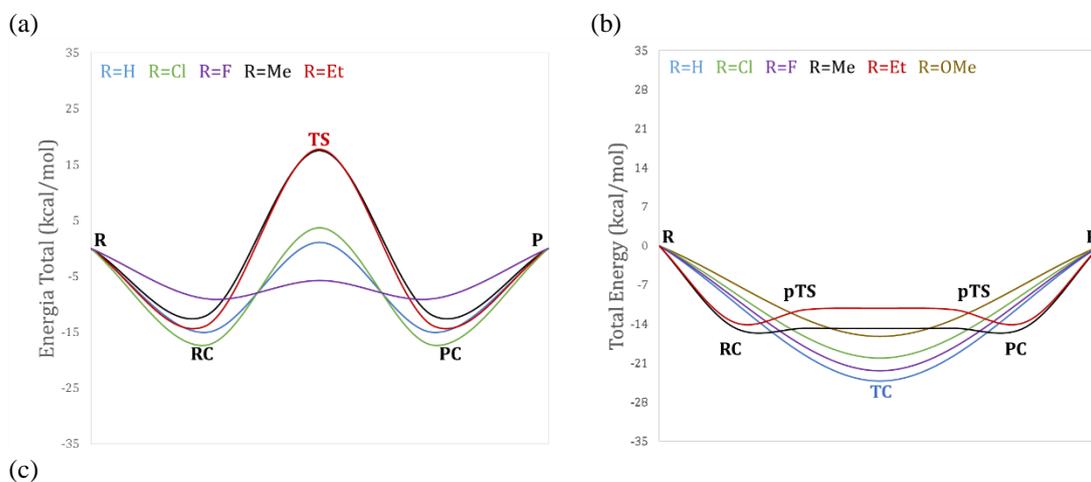
Com relação as estruturas pentacoodenadas (TS e TC), pode-se observar que em todos os casos as ligações C–R apresentam os maiores valores k_n^a , ou seja, a medida que o sistema reacional evoluiu dos R para TS as ligações C–R são fortalecidas. Diferentemente, para os sistemas @Si, as ligações C–R são geralmente enfraquecidas, exceto no caso do grupo R = Me. Esta tendência está de acordo com as variações de densidade eletrônica total apresentadas na Figura 8.

Finalmente, para as ligações C–X (Figura 13b), os valores de k_n^a sempre reduzem ao passar de uma estrutura reagente para um TS nos casos do @C. Para as reações @Si com R = H, Cl e F, os valores de k_n^a são os mais elevados entre as estruturas pentacoordenadas transicionais. Os resultados LVM sugerem que as ligações A–X em @C encontrem-se mais enfraquecidas nas estruturas pentacoordenadas em comparação aos sistemas @Si.

5.2 Substituição Nucleofílica Bimolecular em centros de @N e @P:

5.2.1 Perfis Energéticos

No caso das reações de $S_N2@N$ e $S_N2@P$ propostas na metodologia foram computados os valores de energia total do sistema em cada ponto estacionário da reação, gerando os respectivos PEP que foram ilustrados na Figura 14. Estes foram agrupados por centro reacional (Fig. 14a para $S_N2@N$ e Fig. 14b para $S_N2@P$ e 14c para $S_N2@PO$).



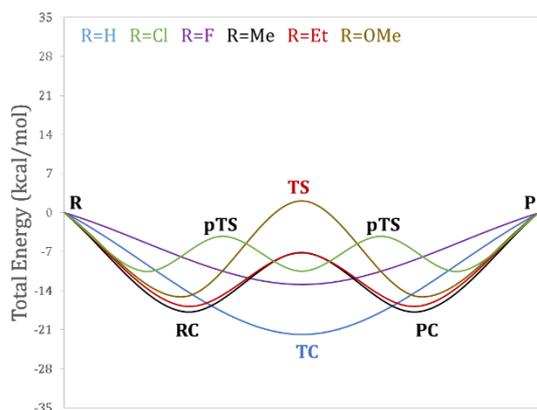


Figura 14. Perfis energéticos OLYP// ω B97X-D/SPK-TZP obtidos para reações S_N2 em centros de (a) @N, (b) @P e (c) @PO. Variando R = H (linha azul), Cl (linha verde), F (linha roxa), Me (linha preta), Et (linha vermelha) e OMe (linha marrom).

Na Figura 14a ($S_N2@N$) foram ilustrados cinco PES do tipo *double-well* (R = H, Cl, F, Me e Et) com barreiras de ativação elevadas para grupos R de maior volume. No geral, em todas estas reações foram identificados estados de transição como complexo central. Na literatura os perfis para reações deste tipo em centro de nitrogênio apresentam sempre uma barreira de estado de transição, o que concorda com os dados aqui obtidos (KUBELKA; BICKELHAUPT, 2017). Em relação ao PEP tanto em @C como em @N sempre é observada a formação de um TS como estrutura central. Porém, as reações em @N apresentam barreiras maiores do que em @C, isto pode estar associado com ao raio atômico N quando comparo ao C (KUBELKA; BICKELHAUPT, 2017).

Os perfis das Fig. 14b e 14c são referente as reações em centros de fósforo $S_N2@P$ (fósforo com número de coordenação igual três) e de fósforo ligado a um átomo de oxigênio $S_N2@PO$ (fósforo com número de coordenação igual quatro). Para o caso do @P foram identificados perfis do tipo *single-well* (R = H, Cl, F e OMe) e *triple-well* (R = Me e Et). Ambos apresentam um intermediário como complexo central (TC), o que indica uma estabilização da energia total da molécula como resposta a aproximação do grupo nucleófilo Cl, semelhantemente ao que ocorre para reações @Si. No caso das reações em centros de fósforo tetracoordenado ($S_N2@PO$), foram obtidos uma variedade de tipos de perfis, quais sejam: *triple-well* (R = Cl), *double-well* (R = Me, Et e OMe) e *single-well* (R = H e F). Todos os perfis estão em concordância com os resultados disponíveis na literatura (VAN BOCHOVE; SWART; BICKELHAUPT, 2007, 2009).

Comparando as reações $S_N2@P$ e $S_N2@PO$ com os grupos R = Me, Et e OMe observa-se que as estruturas pentacoordenadas apresentam características distintas. Enquanto em @PO as estruturas transicionais são TS, em @P estas estruturas análogas são complexos estáveis

(TC). De acordo com *Bickelhaupt* e colaboradores o efeito de congestionamento causado por substituintes volumosos ligados ao átomo central pode estar associado a elevação da energia total dos sistemas @PO. Este ponto de vista foi baseado em resultados fornecidos pelo método *activation strain model* (WOLTERS; BICKELHAUPT, 2015), pelo qual é possível avaliar reações químicas decompondo as energias das barreiras de ativação em termos da deformação dos reagentes durante o caminho reacional. Para estes casos a energia de repulsão de *Pauli* é relatada como a de maior influência.

5.2.2 Descritores QTAIM

Os valores dos descritores topológicos (ρ_{BCP} , $\nabla^2\rho_{BCP}$ e H_{BCP}) da densidade eletrônica dos pontos críticos associados as ligações A–R, Nu–A e A–X nas estruturas dos reagentes e pentacoordenados transicionais (TS ou TC) foram calculadas para as reações $S_N2@N$ e $S_N2@P(PO)$. Todos os valores de cada propriedade, incluindo as distâncias de ligação encontram-se disponíveis nas Tabelas B1 e B2 (anexos). Inicialmente os valores computados de ρ_{BCP} foram utilizadas para elaborar a Figura 15.

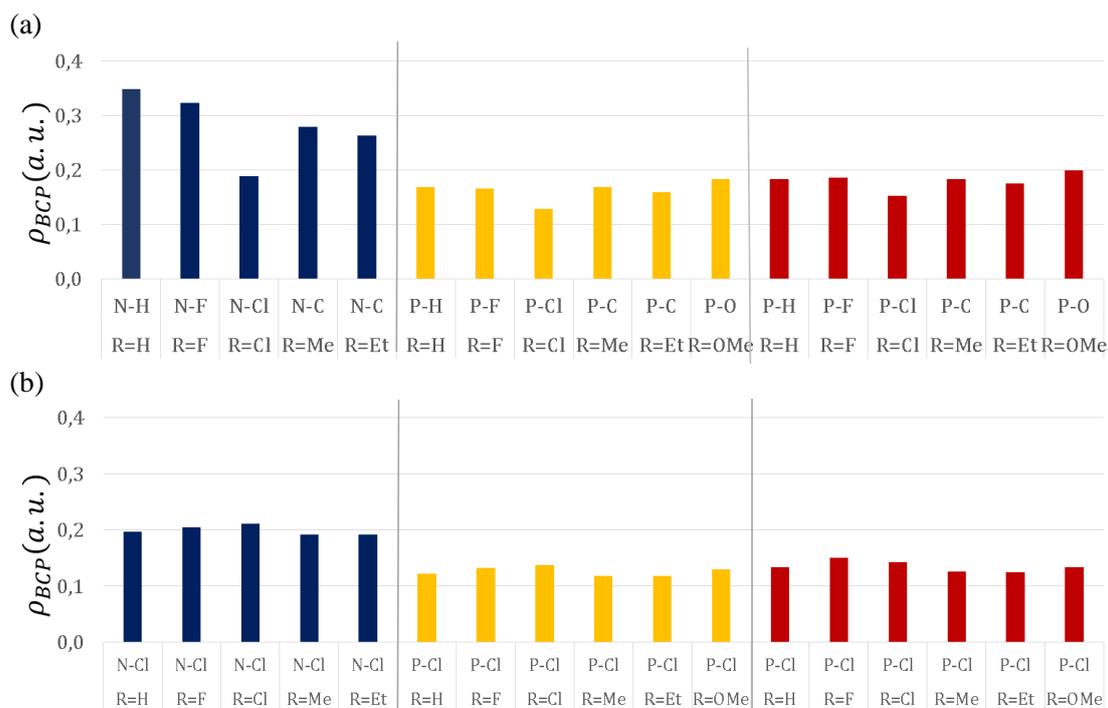


Figura 15 Valores de ρ_{BCP} associados as ligações (a) A–R e (b) A–X nos reagentes das reações $S_N2@N$ (azul escuro), $S_N2@P$ (amarelo) e $S_N2@PO$ (vermelho).

Como podemos observar nas Figura 15a e 15b, os valores de ρ_{BCP} em ambas as ligações A–X e A–R apresentam pequenas variações em função do grupo R, exceto pelo nos R = Cl, isto considerando cada sistema reacional individualmente. Quando comparamos os sistemas @N e @P(PO), observa-se que a densidade nas ligações A–X e A–R em @N foram maiores que em @P(PO). Esta, parece ser uma tendência para os átomos do segundo período, pois encontramos uma relação análoga entre @C e @Si, o que aparenta seguir uma certa periodicidade. Isto pode dar abertura para outros estudos abordando sistemas semelhantes a fim de averiguar esta possibilidade.

Os valores de densidade também foram avaliados em forma de $\Delta\rho_{BCP}$ a fim de avaliar o comportamento da densidade eletrônica associadas as ligações de interesse comparando as estruturas dos reagentes e dos TS/TC. Para isto $\Delta\rho_{BCP}$ foram calculados utilizando os valores disponíveis nas Tabelas B1 e B2 (anexos) e plotados no Figura 16.

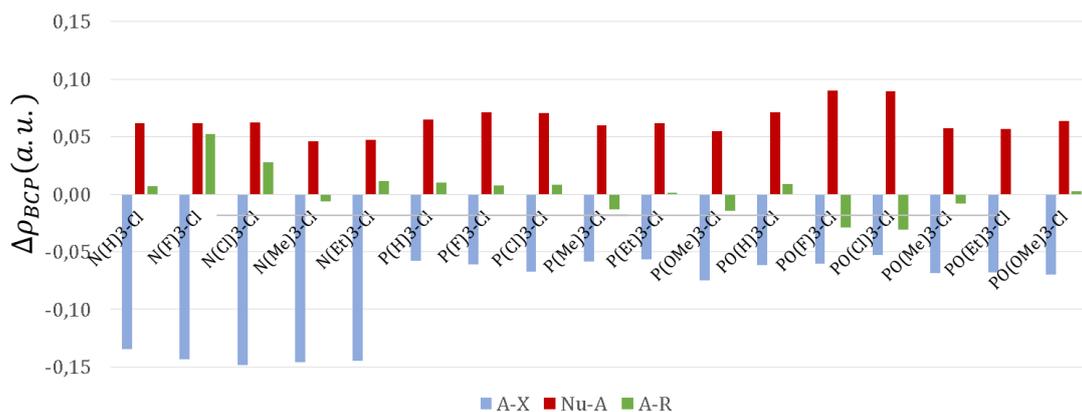


Figura 16. Variação da densidade eletrônica nas ligações A–X (azul claro), Nu–A (vermelho) e A–R (verde) para as reações de $S_N2@N$ e $S_N2@P$. Para a ligação A–R, foram somadas os valores referentes as duas ligações entre o átomo central e os grupos R.

De forma semelhante ao que foi observado na Figura 12 para as reações $S_N2@C$, os valores dispostos na Figura 16 para as ligações A–X apontam para uma redução na densidade para $S_N2@N$. No caso das reações $S_N2@P(PO)$, os valores de densidade reduzem em média para menos da metade quando comparados ao @N. Isto implica diretamente no grau de enfraquecimento das ligações entre o átomo central e o grupo de saída

Para os casos de átomos centrais do segundo período, que tendem a forma TS, os valores de $\Delta\rho_{BCP}$ nas ligações A–X indicam uma redução acentuada na densidade eletrônica em resposta ao ataque nucleofílico. Podemos interpretar então que nos casos $S_N2@C$ e $S_N2@N$ para que a ligação Nu–A seja inicialmente formada é necessário que ocorra um enfraquecimento muito forte da ligação A–X. Diferentemente, para os casos de átomos centrais do terceiro período (@P e @Si), que na maioria das vezes forma um TC, de valores de $\Delta\rho_{BCP}$ indicam uma redução parcial da densidade das ligações A–X concomitante com a formação da nova ligação Nu–A.

Com relação as ligações espectadoras (A–R), não foi observada uma tendência bem definida como ocorreu nos sistemas @C e @Si. De uma maneira geral, as ligações A–R apresentam valores de $\Delta\rho_{BCP}$ levemente positivos nos sistemas @N e @P, exceto pelos casos A–Me e P–OMe. Porém nos sistemas @PO as ligações A–R apresentam valores de $\Delta\rho_{BCP}$ levemente negativos, exceto pelo caso em que R = H e OMe.

Utilizamos a análise LOL(SCHMIDER; BECKE, 2000) para explorar os valores de densidade eletrônica associados aos pares isolados presentes nos sistemas que contemplam átomos centrais N e P. A Figura 17 apresenta um gráfico que esquematiza as variações de densidade nos pares isolados para as reações em centros de @N e @P.

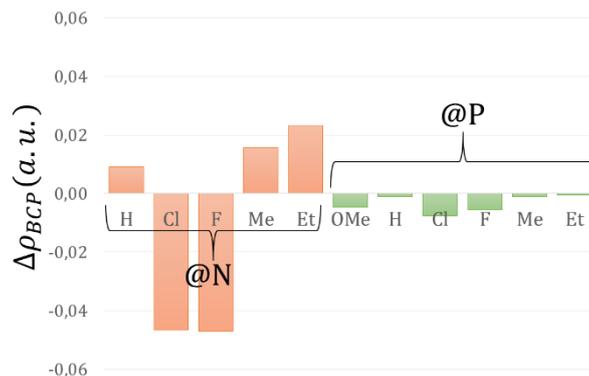
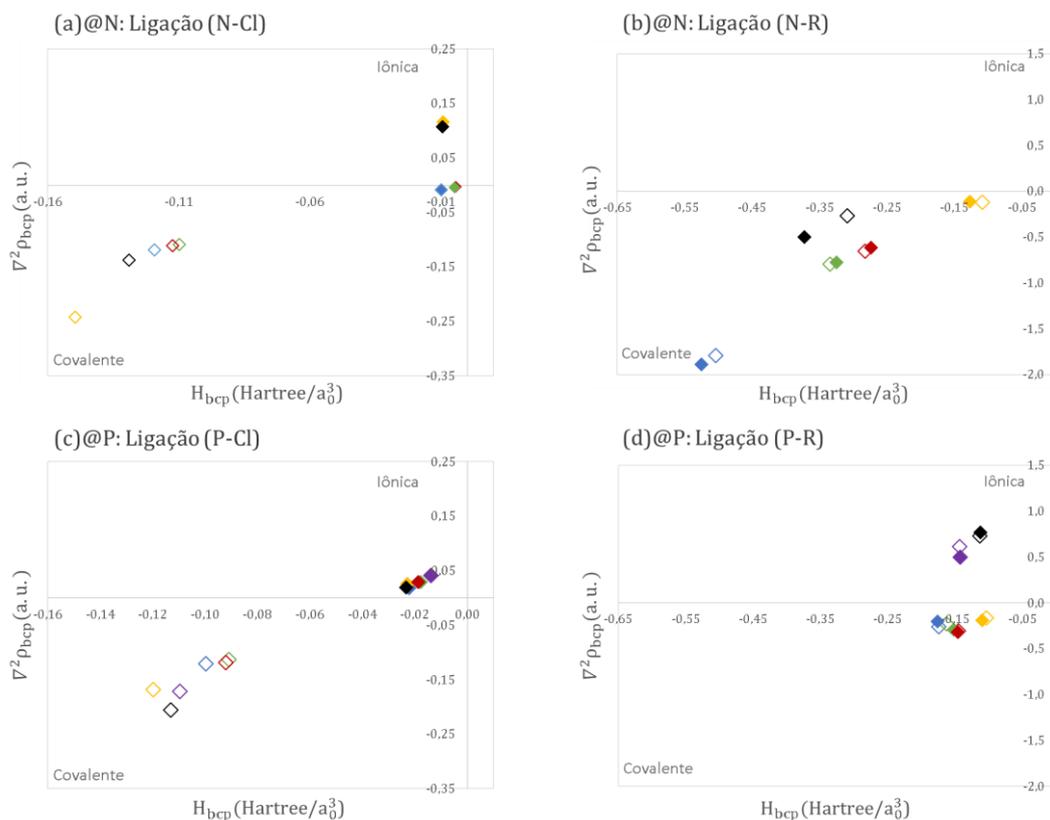


Figura 17. Variação da densidade eletrônica dos pares isolados entre os reagentes e estados transicionais das reações de $S_N2@N$ e $S_N2@P$ (apenas com número de coordenação 3).

Para as reações @N com $R = Cl$ e F o valor de densidade associada aos pares isolados é reduzido, porém justamente nestes casos, ocorre um aumento nas densidades das ligações A–R (Figura 16). Para os demais grupos R os valores de densidade nos pares isolados aumenta. Para as reações @P, onde ocorre a formação de um TC, ocorre justamente o inverso, uma redução nos valores de densidade associadas aos pares isolados.

Na Figura 18 são apresentados as relações entre $\nabla^2\rho_{BCP}$ e H_{BCP} associados das ligações A–X e A–R nas estruturas dos reagentes e TS/TC dos sistemas reacionais @N, @P e @PO.



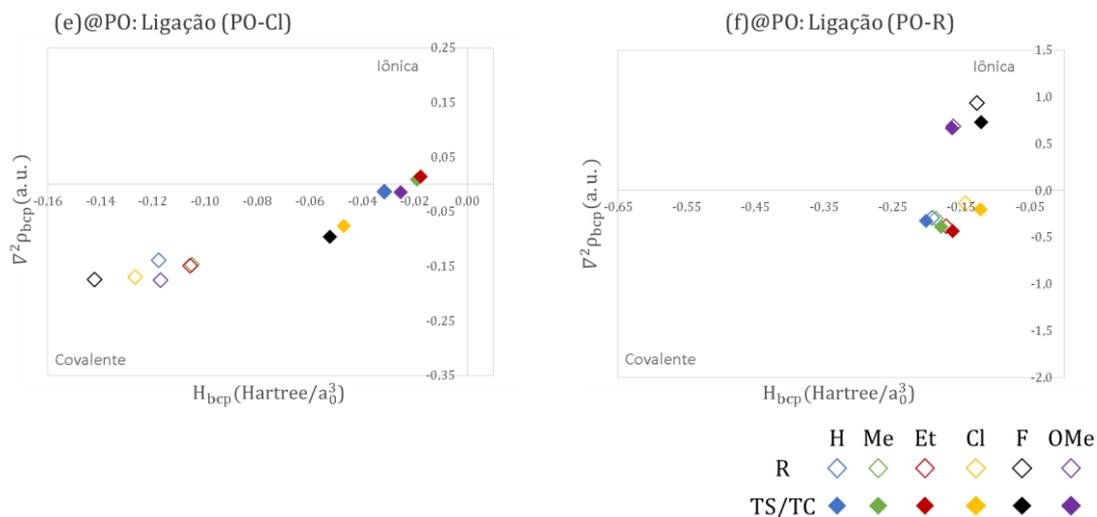


Figura 18. Caracterização da natureza das ligações químicas estudadas: (a) N–X, (b) N–R, (c) P–X, (d) P–R, (e) OP–X e (f) OP–R. Na ordenada estão dispostos os valores do laplaciano da densidade e na abcissa o hamiltoniano. Os marcadores preenchidos indicam o caso de espécies transicionais (TS ou TC) e sem preenchimento estão relacionados com os reagentes. O tipo de substituinte é indicado pelas cores segundo descrito na legenda.

Nas Figuras 18a, 18c e 18e pode-se observar que as ligações N–Cl e P–Cl nos reagentes (losangos vazios) são predominantemente covalentes, pois apresentam valores de $\nabla^2\rho_{BCP}$ e H_{BCP} são acentuadamente negativos (localizados nos gráficos nas regiões inferiores do lado esquerdo). Utilizando o mesmo raciocínio, a partir dos resultados mostrados na Figura 18b é possível também atribuir um caráter covalente as ligações N–R. Para as ligações P–R os valores de $\nabla^2\rho_{BCP}$ e H_{BCP} são negativos na maioria dos casos, exceto para as reações com R = F e OMe (indicando um acentuado caráter iônico).

Ao comparar os losangos vazios (reagente) com os losangos preenchidos (TS ou TC) é possível observar uma tendência em aumentar o grau de covalência das ligações N–R nos casos de R = H, Cl e F. Porém, para os casos de R = Me e Et as ligações N–R reduzem levemente seu grau de covalência. Para as ligações N–X e P–X é observado uma tendência similar ao que acontece nas ligações C–X e Si–X. Nos casos @N e @P(PO) o valor de $\nabla^2\rho_{BCP}$ e H_{BCP} tende a se aproximar de 0,0, indicando uma redução acentuada do caráter covalente destas ligações.

Em resumo o modelo QTAIM refletiu em seus resultados que no caso das reações $S_N2@P$ e @N, existe maior dependência com o grupo R (substituinte) do que com o tipo de átomo central. Grupos mais volumosos apresentam ligações com menor densidade compartilhada. Além disso as ligações P–X apresentaram maiores valores de densidade compartilhada nas estruturas centrais em comparação a N–X.

5.2.3 Propriedades de Recobrimento

As propriedades de recobrimento ρ_{OP} , J_{OP}^{intra} e α_{OP} obtidas para as ligações A–X e A–R dos reagentes e estruturas transicionais nas reações $S_{N2}@N$ e $S_{N2}@P$ encontram-se nas Tabelas B1 e B2 (anexo). Os valores de repulsão de recobrimento J_{OP}^{intra} para estas ligações estão dispostos na Figura 19.

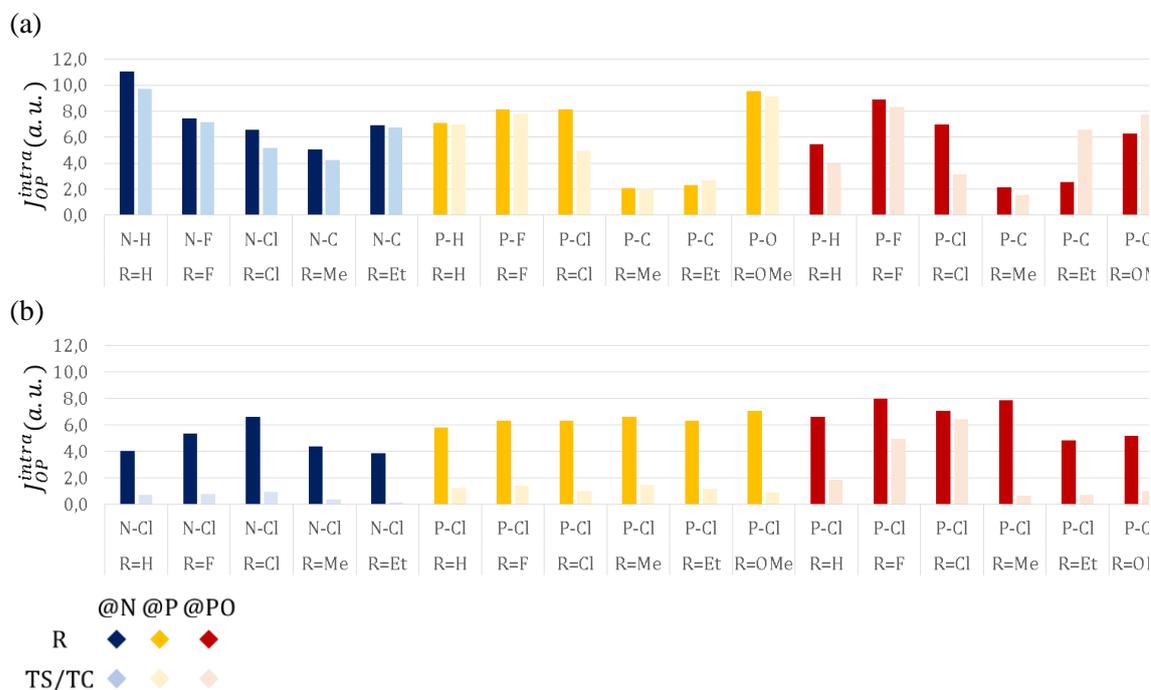


Figura 19. Repulsão de recobrimento J_{OP}^{intra} associados as ligações (a) A–R e (b) A–X nos reagentes (cores escuras) e estruturas transicionais (cores claras) das reações $S_{N2}@N$ (azul), $S_{N2}@P$ (amarelo) e $S_{N2}@PO$ (vermelho).

Na Figura 19a, observando apenas as ligações N–R e P–R nos reagentes (barras azuis escuro), pode-se notar uma redução no valores de J_{OP}^{intra} a medida que o grupo R se torna mais volumoso. Curiosamente esta tendência é o inverso do que ocorre nos centros @C e @Si (ver Figura 10). Na Figura 19b, para as ligações N–X os valores de J_{OP}^{intra} são maiores quando o grupo R = Cl e F. É possível que isto ocorra devido a maior carga de recobrimento concentrada na região internuclear.

O próximo passo é comparar os dados das ligações A–R (Figura 18a) nos reagentes (cores escuras) e estruturas pentacoordenadas (cores claras). Nas ligações N–R ocorre uma redução sutil dos valores de J_{OP}^{intra} para todos os grupos R. Para as ligações P–R, o J_{OP}^{intra} também reduzido para a maioria dos grupos R. Nos casos de reações @N era esperado uma tendência similar ao obtido para o @C, onde ocorreram aumentos. Para o caso das ligações C–R os valores de J_{OP}^{intra} variam em torno de 2 a 6 a.u., o que é relativamente menor em comparação as ligações

N-R, que variam de 4 a 11 *a.u.* O fato das ligações N-R já apresentarem altos valores de J_{OP}^{intra} pode estar contribuindo com a inversão desta tendência, realocando uma parcela da carga das ligações espectadoras para a formação da nova ligação.

Na Figura 19b pode-se observar que para @P, as barras claras amarela e vermelha, são maiores do que as barras claras azuis (@N). Isto indica que valor de J_{OP}^{intra} para as ligações P-X nas estruturas transicionais são maiores do que em N-X. Os maiores valores de J_{OP}^{intra} nas ligações P-X podem estar associada ao maior raio iônico centro de fósforo como pode ser descrito pelo modelo Ball-in-box (PIERREFIXE; GUERRA; BICKELHAUPT, 2008; VAN BOCHOVE; SWART; BICKELHAUPT, 2007).

Com o método OP também foi possível avaliar algumas propriedades associadas aos pares isolados para os casos de @N e @P. Os resultados obtidos forma apresentados na Figura 20.

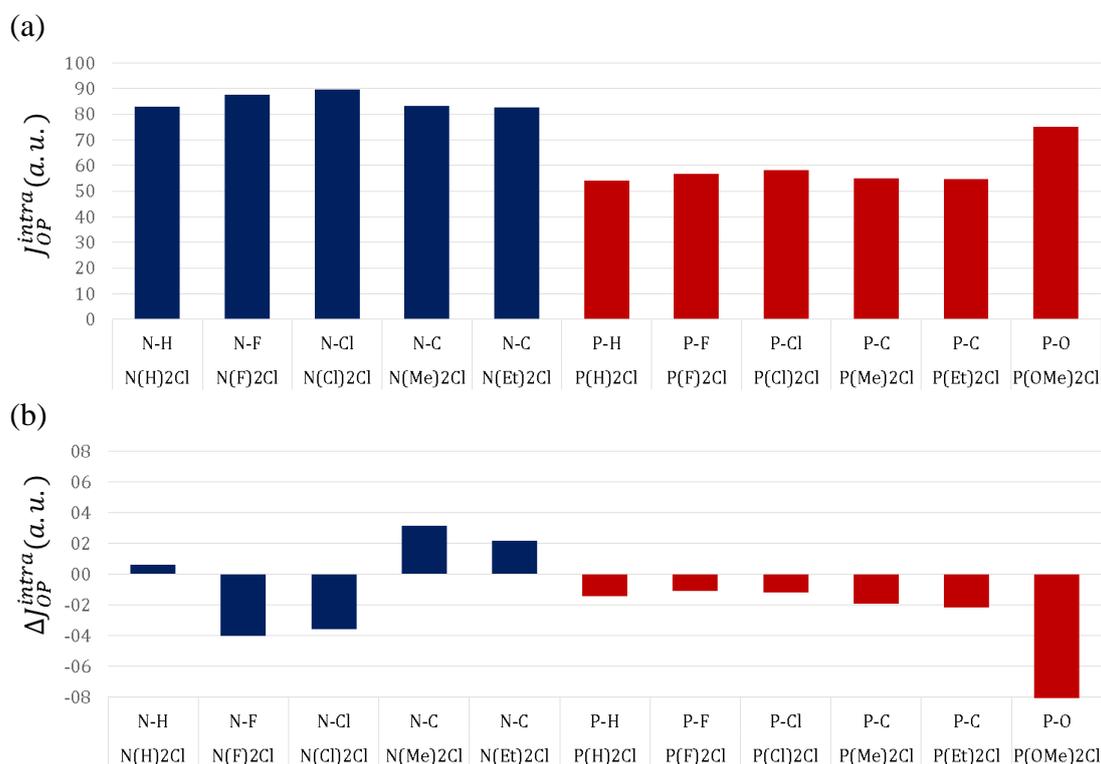


Figura 20. Repulsão de recobrimento J_{OP}^{intra} nos pares isolados dos átomos de @N (azul) e @P (vermelho): (a) estruturas reagentes e (b) ΔJ_{OP}^{intra} entre as estruturas transicionais (TS ou TC) e os reagentes.

Ao analisar a Figura 20a é possível observar que, nos reagentes, os maiores valores de J_{OP}^{intra} foram obtidos para pares isolados do nitrogênio. Além disso, as variações na repulsão de recobrimento seguiram uma tendência semelhante a observada pelo modelo LOL-QTAIM (ver Figura 17).

De forma geral os resultados apontam para uma conclusão semelhante ao verificado no modelo QTAIM. Reações $S_N2@P$ e $@N$ apresentam maior sensibilidade ao tipo de grupo R do que ao tipo de átomo central. É possível notar que o ambiente químico no qual o átomo central está envolvido altera mais significativamente o perfil energético, como foi visto através das densidades e repulsões nos pares isolados do átomo central.

5.2.4 Modos Locais de Vibração

Com o método LVM foi possível efetuar os cálculos das constantes de força (k_n^a) associadas as ligações A–R e A–X nos sistemas reacionais $S_N2@N$, $S_N2@P$ e $S_N2@PO$. Os resultados encontram-se mostrados na Figura 21.

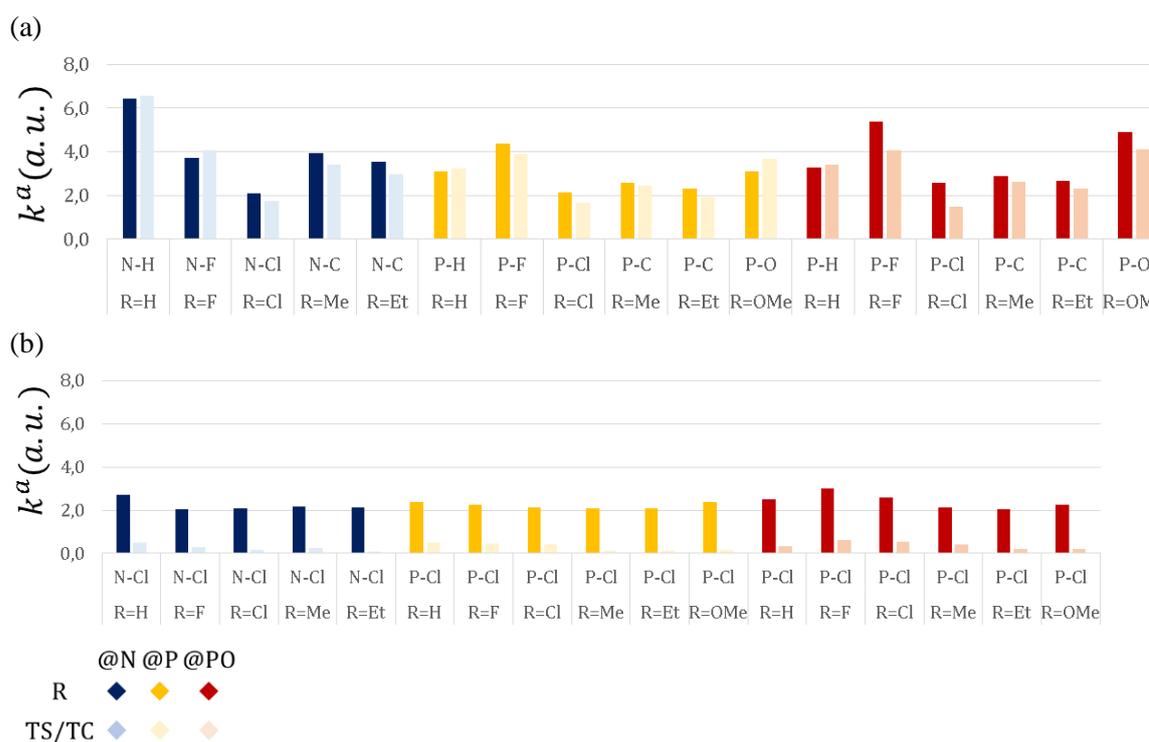


Figura 21. Constantes de força (k_n^a) para as ligações (a) A–R e (b) A–X nos sistemas reagentes (cores escuras) e estruturas transitacionais (cores claras) para as reações $S_N2@N$ (azul), $S_N2@P$ (amarelo) e $S_N2@PO$ (vermelho).

Ao observar o comportamento das k_n^a das ligações A–R (Figura 21a) pode-se notar que para as reações $@N$, as variações são mais acentuadas. Grupos R mais volumosos reduzem o valor de k_n^a nas ligações espectadoras. Para reações em $@P$ apenas as ligações P–F (sendo R = F) e P–O (sendo R = OMe) foram obtidos altos valores de k_n^a . Além disso, ao comparar a mesma ligação A–R na forma de reagente com a estrutura transitacional a variação são apenas sutis reduções ou elevações dos valores de k_n^a .

As ligações A–X (Figura 21b) revelaram uma tendência já observada na aplicação de outros métodos. Ao passar das estruturas dos reagentes para as estruturas pentacoordenadas transicionais as ligações químicas A–X tem o valor de k_n^a fortemente reduzido, sendo quase zero para grupos R volumosos. Nos casos onde o átomo central é @P o enfraquecimento das ligações A–X é parcial. Isto pode ser visto na Figura 20b, em que as barras amarelo claro e vermelho claro (referente ao valor de k_n^a nas ligações em estruturas transicionais) são maiores quando comparado as barras azuis clara.

Foi observado que grupos R mais volumosos resultam em ligações A–R e A–X com menores valores de k^a . Além disso, nas estruturas centrais as ligações P–X foram predominantemente mais fortes em comparação com as ligações N–X.

5.3 As propriedades $\nabla^2\rho_{BCP}$ e α_{OP} das Ligações Si–R e P–R ao longo dos PEP das Reações $S_{N2}@Si$ e $S_{N2}@PO$

Como disponível na literatura e também identificado aqui existem casos em que a tendência de formação de uma estrutura pentacoordenada central é invertida (BENTO; BICKELHAUPT, 2007; VAN BOCHOVE; SWART; BICKELHAUPT, 2009). Os casos em que ocorre essa inversão são para @Si, com R = H, Me e OMe e para @PO, com R = H, Cl e OMe, ambos os casos apresentam perfis de PEP do tipo *single-well*, *triple-well* e *double-well* respectivamente. A explicação para este tipo de comportamento pode ser associada a alta energia de repulsão de *Pauli* (HAMLIN; SWART; BICKELHAUPT, 2018). Acreditamos que estes efeitos podem afetar as propriedades das ligações química espectadoras (A–R). Por isso, plotamos as variações das $\nabla^2\rho_{BCP}$ e α_{OP} na Figura 21 (para as reações $S_{N2}@Si$ com R = H, Me e OMe) e na Figura 22 (para as reações $S_{N2}@PO$ com R = H, Cl e OMe).

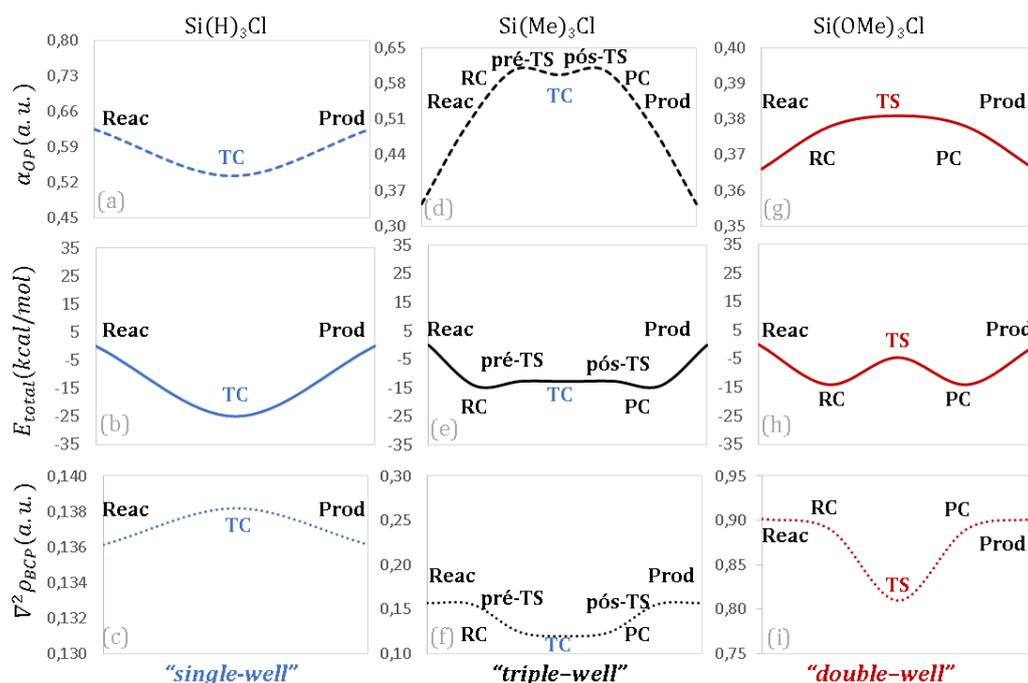


Figura 22. Perfis de polarizabilidade α_{OP} (linha tracejada), perfil energético (linha sólida), de laplaciano $\nabla^2\rho_{BCP}$ (linha pontilhada) para as ligações espectadoras (Si–R) nas reações $S_N2@Si$, sendo R = H (vermelho), Me (roxo) e OMe (preto).

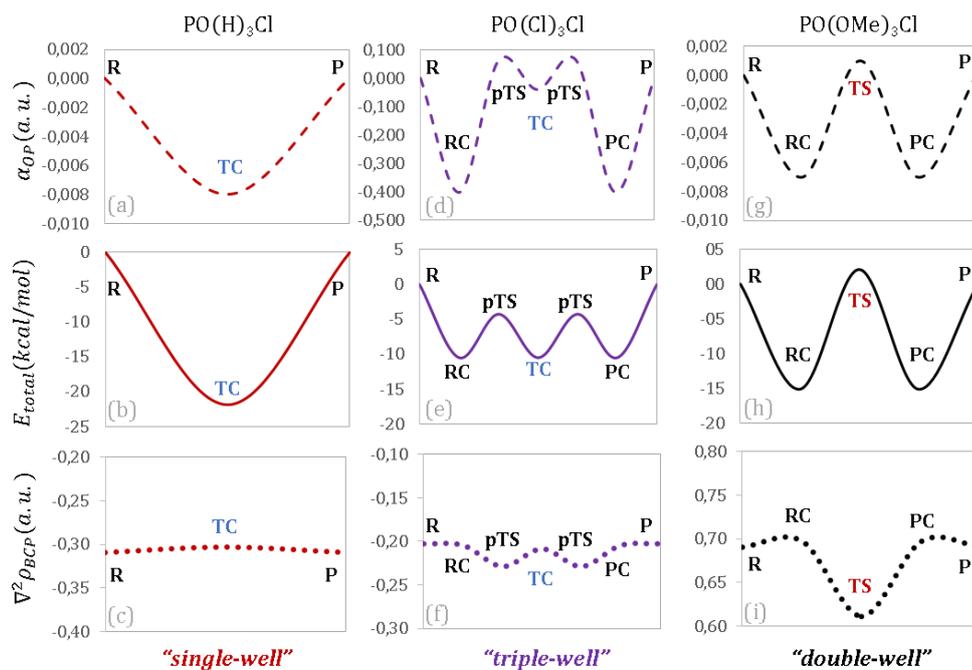


Figura 23. Perfis de polarizabilidade α_{OP} (linha tracejada), perfil energético (linha sólida), de laplaciano $\nabla^2\rho_{BCP}$ (linha pontilhada) para as ligações espectadoras (P–R) nas reações $S_N2@PO$, sendo R = H (vermelho), Cl (roxo) e OMe (preto).

Analisando os dados apresentados nas Fig. 21 e Fig. 22 foi possível notar que nas regiões onde existe uma elevação de energia no perfil reacional (21e, 21b, 22e e 22b) ocorre uma

redução no valor do $\nabla^2\rho_{BCP}$ (21f, 21i, 22f e 22i) ou uma elevação no valor da α_{OP} (21d, 21g, 22d e 22g). Na PEP do tipo *single-well*, onde não existem barreiras apenas um “poço de energia”, os valores de $\nabla^2\rho_{BCP}$ se tornam menos negativos e de α_{OP} reduzem. Isto indica que o aumento de energia total da molécula pode estar associado com o aumento do compartilhamento de densidade nas ligações espectadoras, ou seja, grau de covalência. Valores maiores de α_{OP} estão associados com recobrimentos que são mais polarizáveis, se deformando mais em resposta a aplicação de um campo elétrico. Sendo assim, é provável que as ligações espectadoras estejam refletindo o efeito de repulsão causado pelo impedimento estérico durante a formação dos TS, através do aumento do grau de covalência e polarizabilidade.

5.4 Análise topológica da densidade eletrônica de recobrimento

Para testar a nova funcionalidade implementado no programa ChemBOS, foram selecionados alguns dos sistemas estudados (ligações A–R e A–X em $S_N2@C$ e $S_N2@Si$, para R = H, Me e Et). A Figura 24 ilustra mapas 2D e 3D de ρ_{OP} para as ligações A–X, assim como os respectivos valores de ρ_{OCP} e $\nabla^2\rho_{OCP}$.

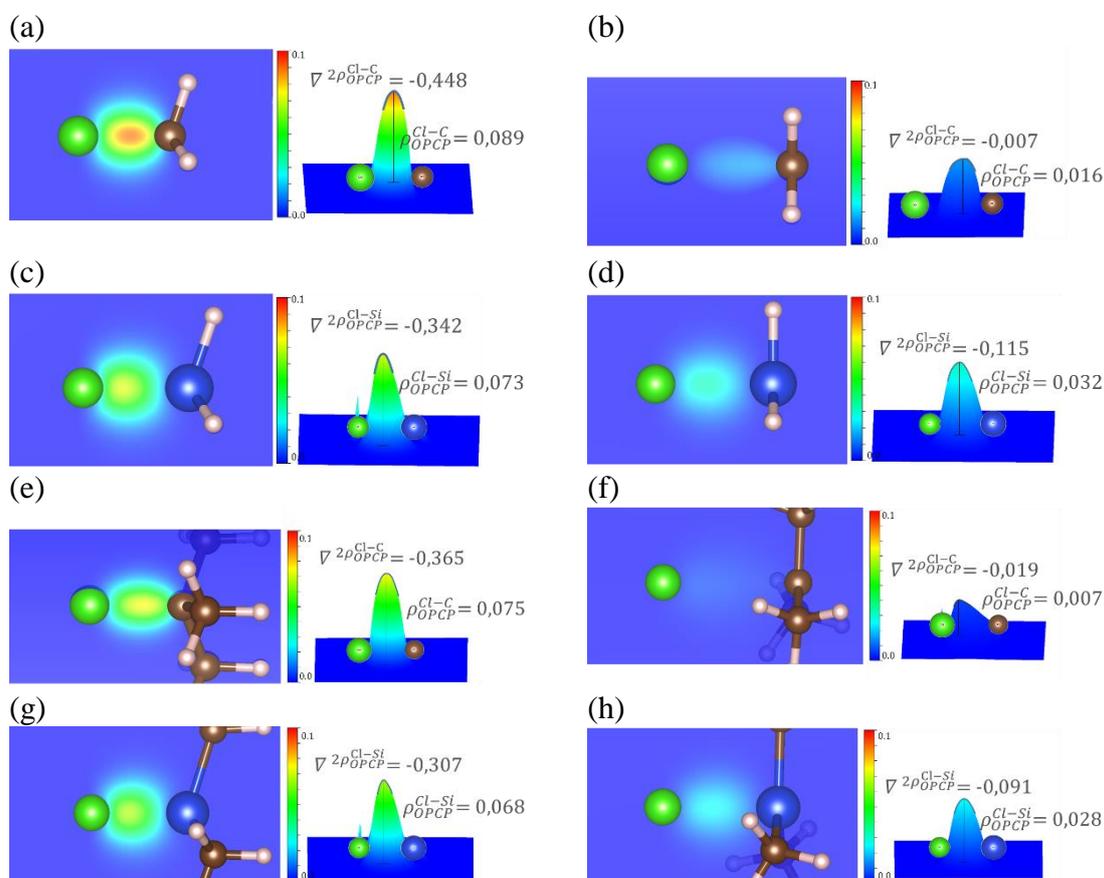


Figura 24. Mapas 2D e 3D das densidades eletrônicas de recobrimento (ρ_{OP}) para as ligações A–X, sendo R = H e Me, nas estruturas reagentes (a, c, e, e g) e estruturas transicionais (b, d, f, e h) das reações $S_N2@C$ e $S_N2@Si$.

No caso em que a densidade está mais concentrada os valores de $\nabla^2\rho_{OCP}$ estão em torno de $-0,4$ a.u. (para as ligações A–R nos reagentes). No complexo pentacoordenado, para o @C os valores de $\nabla^2\rho_{OCP}$ se aproximam de zero, indicando que a concentração de densidade reduziu. No caso do Si, os valores reduzem, devido ao alongamento da ligação, porém o ρ_{OCP} das ligações Si–X são maiores em comparação as C–X.

A Figura 25 mostra mapas de densidade eletrônica de recobrimento e os respectivos valores de ρ_{OCP} para as ligações A–R dos reagentes e estruturas transicionais das reações $S_N2@C$ e $S_N2@Si$.

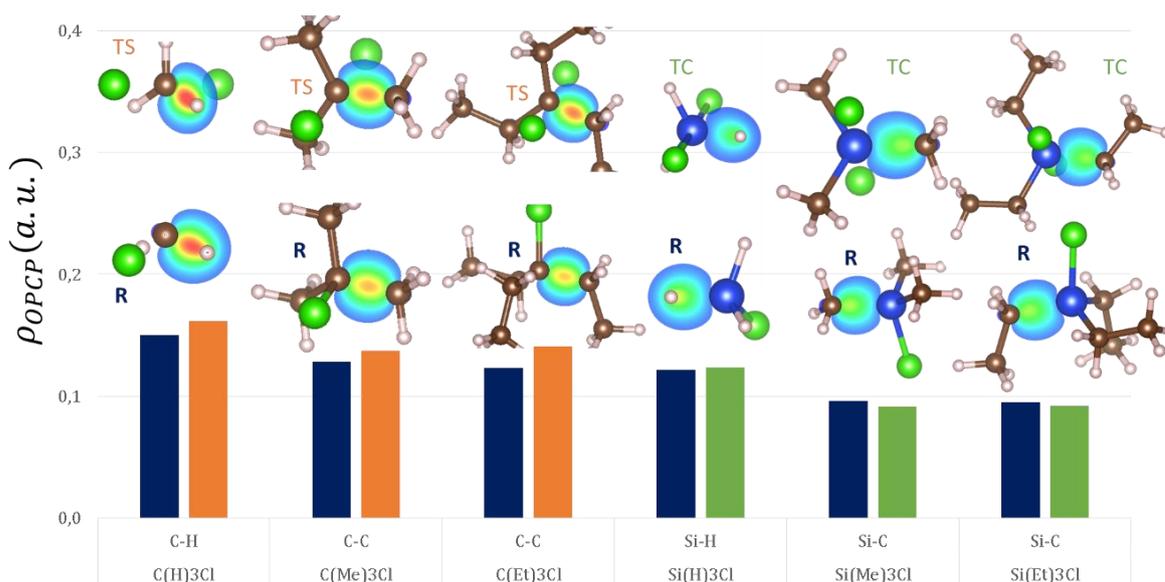


Figura 25. Densidade eletrônica de recobrimento no ponto crítico (ρ_{OPCP}) para as ligações A–R, sendo R = H, Me e Et, nas estruturas reagentes (cor azul), estados de transição (cor laranja) ou intermediários (cor verde) das reações $S_N2@C$ e $S_N2@Si$.

Os maiores valores de ρ_{OCP} foram obtidos para as ligações C–R. Além disso, ao comparar os dados das ligações para as estruturas pentacoordenadas transicionais com os reagentes é observado um aumento no ρ_{OPCP} para o TS, e uma redução para TC. No caso das densidades de recobrimento o descritor ρ_{OPCP} mede a altura do pico de densidade compartilhada entre os dois átomos, como mencionado anteriormente na análise da Figura 25. É possível que esta nova funcionalidade auxilie na descrição da densidade de recobrimento associada as ligações químicas em reações orgânicas.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho foi apresentado uma investigação de 28 perfis de reações de substituição nucleofílica bimolecular, variando o centro reacional e os substituintes. Utilizando diversos descritores de ligações químicas baseados nos modelos QTAIM, OP e LVM, foi observado que:

- (1) na avaliação das densidades das ligações em todos os reagentes ocorre uma redução na densidade em função do aumento do volume dos grupos substituintes;
- (2) nos reagentes, as ligações A–R das reações $S_N2@C$ e $@N$, apresentam valores de ρ_{BCP} e J_{OP}^{intra} maiores do que para as reações $S_N2@Si$ e $@P$;
- (3) os valores de H_{BCP} e $\nabla^2\rho_{BCP}$ indicaram que as ligações A–R nas estruturas reagentes para $S_N2@C$, são mais covalentes e polarizáveis em comparação com $S_N2@Si$;
- (4) nas estruturas transicionais (TS ou TC), as ligações A–X das reações $S_N2@C$ e $@N$, apresentam valores de ρ_{BCP} e k_n^a menor do que para as reações $S_N2@Si$ e $@P$;
- (5) durante a passagem dos reagentes para os estados de transição as ligações espectadoras A–R para as reações $S_N2@C$ e $S_N2@N$, apresentam um fortalecimento ($k|n^a$), aumento de grau de covalência ($\nabla^2\rho_{BCP}$) e polarizabilidade α_{OP} . No caso da $S_N2@Si$, uma redução nas três propriedades;
- (6) durante a passagem dos reagentes para os estados de transição os pares isolados das reações $S_N2@N$ apresentam um aumento nos valores de ρ_{BCP} e J_{OP}^{intra} , enquanto que para $S_N2@P$, os valores são reduzidos;
- (7) o efeito de repulsão sentido pelos grupos R em resposta ao ataque nucleofílico pode estar sendo refletido pelas ligações A–R através do aumento de grau de covalência ($\nabla^2\rho_{BCP}$) e polarizabilidade (α_{OP});
- (8) a nova funcionalidade de análise topológica da densidade de recobrimento apresentou resultados coerentes com métodos conceituados abordados neste trabalho.

Portando concluímos que no caso $S_N2@C$ e $@Si$ as propriedades das ligações químicas são predominantemente influenciadas pelas propriedades dos átomos centrais, para $S_N2@N$ e P existe maior dependência ao tipo do grupo substituinte.

7. REFERÊNCIAS

- ALI, S. et al. The effect of defects on the catalytic activity of single Au atom supported carbon nanotubes and reaction mechanism for CO oxidation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 33, p. 22344–22354, 2017.
- ALKORTA, I.; THACKER, J. C. R.; POPELIER, P. L. A. An interacting quantum atom study of model SN2 reactions (X...CH₃X, X = F, Cl, Br, and I). **Journal of Computational Chemistry**, v. 39, n. 10, p. 546–556, 2018.
- BADER, R. F. W. A Quantum Theory of Molecular Structure and Its Applications. **Chemical Reviews**, v. 91, n. 5, p. 893–928, 1991.
- BADER, R. F. W. **Atoms in Molecules A Quantum Theory** La Nouvelle presse medicale Oxford Clarendon Press, , 1994. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/493005>>
- BECKE, A. D. Simulation of delocalized exchange by local density functionals. **Journal of Chemical Physics**, v. 112, n. 9, p. 4020–4026, 2000.
- BECKE, A. D.; EDGECOMBE, K. E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. **The Journal of Chemical Physics**, v. 92, n. 9, p. 5397–5403, 1990.
- BEHRLE, A. C. et al. Coordination Chemistry and QTAIM Analysis of Homoleptic Dithiocarbamate Complexes, M(S₂CNiPr₂)₄ (M = Ti, Zr, Hf, Th, U, Np). **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 17, p. 10518–10524, 2018.
- BEIRANVAND, N.; FREINDORF, M.; KRAKA, E. Hydrogen bonding in natural and unnatural base pairs—a local vibrational mode study. **Molecules**, v. 26, n. 8, 2021.
- BENTO, A. P.; BICKELHAUPT, F. M. Nucleophilic substitution at silicon (SN@Si) via a central reaction barrier. **Journal of Organic Chemistry**, v. 72, n. 6, p. 2201–2207, 2007.
- BENTO, A. P.; BICKELHAUPT, F. M. Nucleophilicity and leaving-group ability in frontside and backside S_N2 reactions. **Journal of Organic Chemistry**, v. 73, n. 18, p. 7290–7299, 2008.
- BROVARETS, O. O. et al. A QM/QTAIM detailed look at the Watson–Crick ↔ wobble tautomeric transformations of the 2-aminopurine·pyrimidine mispairs. **Journal of Biomolecular Structure and Dynamics**, v. 36, n. 7, p. 1649–1665, 2018.
- CARLOS, L. D.; MALTA, O. L.; ALBUQUERQUE, R. Q. A covalent fraction model for lanthanide compounds. **Chemical Physics Letters**, v. 415, n. 4–6, p. 238–242, 2005.
- CARNEIRO NETO, A. N. et al. Theoretical study of geometric and spectroscopic properties of Eu(III) complexes with Ruhemann’s Purple ligands. **Journal of Luminescence**, v. 201, n. January, p. 451–459, 2018.
- CARNEIRO NETO, A. N.; MOURA, R. T. Overlap integrals and excitation energies calculations in trivalent lanthanides 4f orbitals in pairs Ln-L (L = Ln, N, O, F, P, S, Cl, Se, Br, and I). **Chemical Physics Letters**, v. 757, n. August, p. 137884, 2020.
- CHAI, J. DA; HEAD-GORDON, M. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. **Journal of Chemical Physics**, v. 128, n. 8, 2008.
- CREMER, D.; KRAKA, E. Chemical Bonds without Bonding Electron Density — Does the

Difference Electron-Density Analysis Suffice for a Description of the Chemical Bond? **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 23, n. 8, p. 627–628, 1984a.

CREMER, D.; KRAKA, E. A Description of the Chemical Bond in Terms of Local Properties of Electron Density and Energy. **Croatica Chemica Acta**, v. 57, n. 6, p. 1259–1281, 1984b.

DING, Y. L.; MU, J. R.; GONG, L. D. Theoretical study of nucleophilic identity substitution reactions at nitrogen, silicon and phosphorus versus carbon: Reaction pathways, energy barrier, inversion and retention mechanisms. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 60, n. 3, p. 327–338, 2013.

ECHEGARAY, E.; TORO-LABBÉ, A. Reaction electronic flux: A new concept to get insights into reaction mechanisms. Study of model symmetric nucleophilic substitutions. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 46, p. 11801–11807, 2008.

EPIFANOVSKY, E. et al. Software for the frontiers of quantum chemistry: An overview of developments in the Q-Chem 5 package. **Journal of Chemical Physics**, v. 155, n. 8, 2021.

FARFÁN, P.; GÓMEZ, S.; RESTREPO, A. Dissection of the Mechanism of the Wittig Reaction. **Journal of Organic Chemistry**, v. 84, n. 22, p. 14644–14658, 2019a.

FARFÁN, P.; GÓMEZ, S.; RESTREPO, A. On the origins of stereoselectivity in the Wittig reaction. **Chemical Physics Letters**, v. 728, n. April, p. 153–155, 2019b.

FERNÁNDEZ, I.; BICKELHAUPT, F. M. The activation strain model and molecular orbital theory: Understanding and designing chemical reactions. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 14, p. 4953–4967, 2014.

FERNÁNDEZ, I.; FRENKING, G.; UGGERUD, E. The interplay between steric and electronic effects in SN2 reactions. **Chemistry - A European Journal**, v. 15, n. 9, p. 2166–2175, 2009.

FRANK, W.; CLARK R, L. **Valency and Bonding A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective**. New York: Cambridge University Press, 2005.

FRENKING, G.; SHAIK, S. **The Chemical Bond**. Weinheim: Wiley-VCH, 2014.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; LI, X.; CARICATO, M.; MARENICH, A. V.; BLOINO, J.; JANESKO, B. G.; GOMPERS, R.; MENNUCCI, B.; HRATCH, D. J. Gaussian 16, Revision C.01. **Gaussian, Inc. Wallingford CT**, [s.d.].

FRONTERA, A.; BAUZA, A. Halogen bonds in Protein-Nucleic Acid recognition. **Journal of Chemical Theory and Computation**, 2020.

FUGEL, M. et al. A Variety of Bond Analysis Methods, One Answer? An Investigation of the Element–Oxygen Bond of Hydroxides HnXOH. **Chemistry - A European Journal**, v. 24, n. 23, p. 6248–6261, 2018.

GAENKO, A. et al. Design and Implementation of Scientific Software Components to Enable Multiscale Modeling: The Effective Fragment Potential (QM/EFP) Method. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 9, n. 1, p. 222–231, jan. 2013.

GORDON, M. S. et al. The Effective Fragment Potential Method: A QM-Based MM Approach to Modeling Environmental Effects in Chemistry. **The Journal of Physical**

Chemistry A, v. 105, n. 2, p. 293–307, jan. 2001.

GRIMME, S. Density functional theory with London dispersion corrections. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 1, n. 2, p. 211–228, 2011.

HAMLIN, T. A. et al. Nucleophilic Substitution in Solution: Activation Strain Analysis of Weak and Strong Solvent Effects. **Chemistry - A European Journal**, v. 24, n. 22, p. 5927–5938, 2018.

HAMLIN, T. A.; SWART, M.; BICKELHAUPT, F. M. Nucleophilic Substitution (SN₂): Dependence on Nucleophile, Leaving Group, Central Atom, Substituents, and Solvent. **ChemPhysChem**, v. 19, n. 11, p. 1315–1330, 2018.

HANDY, N. C.; COHEN, A. J. Left-right correlation energy. **Molecular Physics**, v. 99, n. 5, p. 403–412, 2001.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 9, p. 864–871, 1964.

JACOBSEN, H. Localized-orbital locator (LOL) profiles of chemical bonding. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 86, n. 7, p. 695–702, 2008.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. 2^a edição ed. Chichester,: [s.n.].

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 15, p. 1133–1138, 1965.

KONKOLI, Z.; CREMER, D. A new way of analyzing vibrational spectra. I. Derivation of adiabatic internal modes. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 67, n. 1, p. 1–9, 1998.

KRAKA, E.; ZOU, W.; TAO, Y. Decoding chemical information from vibrational spectroscopy data: Local vibrational mode theory. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 10, n. 5, p. 1–34, 2020.

KUBELKA, J.; BICKELHAUPT, F. M. Activation strain analysis of SN₂ reactions at C, N, O, and F centers. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 121, n. 4, p. 885–891, 2017.

KUDO, T. et al. Reaction profiles and substituent effects for the reduction of carbonyl compounds with monomer and dimer simple metal hydride reagents. **Journal of Organic Chemistry**, v. 70, n. 13, p. 5157–5163, 2005.

LEHTOLA, S.; JÓNSSON, H. Unitary optimization of localized molecular orbitals. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 9, n. 12, p. 5365–5372, 2013.

LEVINE, N. I. **Quantum Chemistry**. 7^a Edição ed. New York: [s.n.].

LÓPEZ-FERNÁNDEZ, J. L.; MOSQUERA, R. A.; GRAÑA, A. M. Do one-step mechanisms always involve simultaneous evolution of electron density? QTAIM/IQA analysis of the Curtius rearrangement. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 120, n. 10, p. 1–10, 2020.

LU, T.; CHEN, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. **Journal of Computational Chemistry**, v. 33, n. 5, p. 580–592, 2012.

MAKOŚ, M. Z. et al. Metal–ring interactions in actinide sandwich compounds: A combined

- normalized elimination of the small component and local vibrational mode study. **Molecular Physics**, v. 118, n. 19–20, 2020.
- MALTA, O. L.; BATISTA, H. J.; CARLOS, L. D. Overlap polarizability of a chemical bond: A scale of covalency and application to lanthanide compounds. **Chemical Physics**, v. 282, n. 1, p. 21–30, 2002.
- MALTA, O. L.; MOURA JR., R. T.; LONGO, R. L. Electron Energy-Loss Cross Sections for the Chemical Bond Overlap Plasmon of the Hydrogen Molecule. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 3, p. 476–480, 2010.
- MARDIROSSIAN, N.; HEAD-GORDON, M. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: An overview and extensive assessment of 200 density functionals. **Molecular Physics**, v. 115, n. 19, p. 2315–2372, 2017.
- MCQUARRIE, D. A. **Quantum Chemistry**. 2nd. ed. California: University Science Books, 2008.
- MOURA JR., R. T. et al. (INVITED) JOYSpectra: A web platform for luminescence of lanthanides. **Optical Materials: X**, v. 11, p. 100080, 2021.
- MOURA JR., R. T.; MALTA, O. L.; LONGO, R. L. The chemical bond overlap plasmon as a tool for quantifying covalency in solid state materials and its applications to spectroscopy. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 111, n. 7–8, p. 1626–1638, jun. 2011.
- MOURA, R. T. et al. On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f-4f transitions in Eu³⁺ complexes based on the chemical bond overlap polarizability. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 420–430, 2016.
- MOURA, R. T. et al. Overlap properties of chemical bonds in generic systems including unusual bonding situations. **Journal of Molecular Modeling**, v. 26, n. 11, 2020a.
- MOURA, R. T. et al. Overlap properties of chemical bonds in generic systems including unusual bonding situations. **Journal of Molecular Modeling**, v. 26, n. 11, 2020b.
- NANAYAKKARA, S.; KRAKA, E. A new way of studying chemical reactions: A hand-in-hand URVA and QTAIM approach. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 27, p. 15007–15018, 2019.
- NORO, T.; SEKIYA, M.; KOGA, T. Segmented contracted basis sets for atoms H through Xe: Sapporo-(DK)-nZP sets (n = D, T, Q). **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 131, n. 2, p. 1–8, 2012.
- OLIVEIRA, V. P.; KRAKA, E.; MACHADO, F. B. C. Pushing 3c-4e Bonds to the Limit: A Coupled Cluster Study of Stepwise Fluorination of First-Row Atoms. **Inorganic Chemistry**, v. 58, n. 21, p. 14777–14789, 2019.
- PAYZANT, J. D. et al. Gas-Phase Sn₂ Reactions at Silicon and Carbon Centers. An Experimental Appraisal of Theory. **Journal of the American Chemical Society**, v. 98, n. 4, p. 894–899, 1976.
- PIERREFIXE, S. C. A. H.; GUERRA, C. F.; BICKELHAUPT, F. M. Hypervalent silicon versus carbon: Ball-in-a-box model. **Chemistry - A European Journal**, v. 14, n. 3, p. 819–828, 2008.
- PIPEK, J.; MEZEY, P. G. A fast intrinsic localization procedure applicable for ab initio and

semiempirical linear combination of atomic orbital wave functions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 9, p. 4916–4926, 1989.

POPELIE, P. L. A.; MINGOS, D. M. P. **The Chemical Bond I 100 Years Old and Getting Stronger**. Oxford: Springer, 2016.

RABLEN, P. R. et al. How Alkyl Halide Structure Affects E2 and S. **J. Org. Chem**, n. 79, p. 867–879, 2014.

ROOK, T. **Essentials of Computational Chemistry Theories and Models [Book Review]** **Chemistry in Australia**, 2006.

SANTOS-JR, C. V.; LIMA, E. M.; MOURA, R. T. Numerical integration of overlap electron densities: parallelization strategies for a good load balancing using OpenMP. **Computational and Theoretical Chemistry**, p. 113457, set. 2021.

SCHATZ, G. C. et al. Diels-Alder reaction mechanisms of substituted chiral anthracene: A theoretical study based on the reaction force and reaction electronic flux. **Journal of Organic Chemistry**, v. 24, n. 9, p. 6248–6261, 2019.

SCHMIDER, H. L.; BECKE, A. D. Chemical content of the kinetic energy density. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 527, n. 1–3, p. 51–61, 2000.

SCHMIDT, M. W. et al. General atomic and molecular electronic structure system. **Journal of Computational Chemistry**, v. 14, n. 11, p. 1347–1363, 1993.

SHI, Z.; BOYD, R. J. The Laplacian of the charge density as a probe of reaction paths and reactivity: A comparison of SN2 reactions at C and Si. **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 12, p. 4698–4701, 1991.

STEFFLER, F.; DE LIMA, G. F.; DUARTE, H. A. **The effect of the heteroatom (X=P, As, Si and Ge) on the geometrical and electronic properties of α -Keggin polyoxometalates (M=Mo, W and Nb) – A DFT investigation** **Journal of Molecular Structure**, 2020.

TANG, W. et al. Solvent Effects on the Symmetric and Asymmetric SN2 Reactions in the Acetonitrile Solution: A Reaction Density Functional Theory Study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 124, n. 15, p. 3114–3122, 2020.

VALEHI REYKANDEH, S. et al. Computational study of the mechanism, reaction rate and Thermochemistry of atmospheric oxidation of methylamine with singlet oxygen. **Physical Chemistry Research**, v. 4, n. 2, p. 191–208, 2016.

VAN BOCHOVE, M. A.; SWART, M.; BICKELHAUPT, F. M. Nucleophilic substitution at phosphorus (SN2@P): Disappearance and reappearance of reaction barriers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 33, p. 10738–10744, 2006.

VAN BOCHOVE, M. A.; SWART, M.; BICKELHAUPT, F. M. Nucleophilic substitution at phosphorus centers (SN2@P). **ChemPhysChem**, v. 8, n. 17, p. 2452–2463, 2007.

VAN BOCHOVE, M. A.; SWART, M.; BICKELHAUPT, F. M. Stepwise walden inversion in nucleophilic substitution at phosphorus. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 2, p. 259–267, 2009.

VARADWAJ, P. R. et al. Significance of hydrogen bonding and other noncovalent interactions in determining octahedral tilting in the CH₃NH₃PbI₃ hybrid organic-inorganic halide perovskite solar cell semiconductor. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–29, 2019.

W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING, B. P. F. **Numerical Recipes in C - The Art of Scientific Computing**. 2nd editio ed. Cambridge: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 1992.

WILSON, E. B.; DECIUS, J. C.; CROSS, P. C. **Molecular Vibrations: The theory of infrared and Raman vibrational spectra**. New York: McGraw-Hill, 1955.

WOLTERS, L. P.; BICKELHAUPT, F. M. The activation strain model and molecular orbital theory. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 5, n. 4, p. 324–343, 2015.

YANNACONE, S. et al. Vibrational Analysis of Benziodoxoles and Benziotetrazoles. **Physchem**, v. 1, n. 1, p. 45–68, 2021.

YAZDANI-KACHOEI, M.; JALALI-ASADABADI, S. Topological analysis of electron density in half-Heusler $ZrXBi$ ($X = Co, Rh$) compounds: A density functional theory study accompanied by Bader's quantum theory of atoms in molecules. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 828, p. 154287, 2020.

ZHENG, D.; ZHANG, M.; ZHAO, G. Combined TDDFT and AIM Insights into Photoinduced Excited State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Mechanism in Hydroxyl- and Amino-Antraquinone Solution. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–10, 2017.

ZOU, W. et al. **LMODEA2020**Dallas, 2020.

ANEXO A:

Tabela A1. Resultados das análises de ligação química para os reagentes das reações $S_N2@C$ e $S_N2@Si$. Propriedades calculadas: $r(\text{Å})$; ρ_{OP} (e), α_{OP} (Å^3), J_{OP}^{intra} (E_h); ρ_{BCP} (e/a_0^3), $\nabla^2\rho_{BCP}$ (e/a_0^5), H_{BCP} (E_h/a_0^3) e k_n^a (mDyn/Å).

| Sistema | Lig. | $r(\text{Å})$ | Propriedades de recobrimento | | | Descritores QTAIM | | | LVM |
|--------------------------|-------|---------------|------------------------------|---------------|------------------|-------------------|----------------------|-----------|-------|
| | | | ρ_{OP} | α_{OP} | J_{OP}^{intra} | ρ_{BCP} | $\nabla^2\rho_{BCP}$ | H_{BCP} | k^a |
| C(H) ₃ -Cl | C-H | 1.091 | 0.890 | 0.177 | 15.510 | 0.292 | -1.184 | -0.340 | 5.22 |
| | C-Cl | 1.789 | 0.599 | 0.469 | 7.612 | 0.181 | -0.274 | -0.130 | 2.85 |
| C(F) ₃ -Cl | C-F | 1.338 | 0.647 | 0.315 | 11.289 | 0.296 | -0.562 | -0.461 | 5.02 |
| | C-Cl | 1.776 | 0.772 | 0.070 | 11.514 | 0.203 | -0.323 | -0.145 | 2.63 |
| C(Cl) ₃ -Cl | C-Cl | 1.782 | 0.713 | 0.311 | 10.22 | 0.196 | -0.255 | -0.130 | 2.18 |
| | C-Cl | 1.782 | 0.713 | 0.318 | 10.23 | 0.195 | -0.276 | -0.135 | 2.18 |
| C(Me) ₃ -Cl | C-C | 1.530 | 0.815 | 0.465 | 13.75 | 0.249 | -0.625 | -0.216 | 3.71 |
| | C-Cl | 1.850 | 0.481 | 0.168 | 5.30 | 0.162 | -0.172 | -0.098 | 1.93 |
| C(Et) ₃ -Cl | C-C | 1.541 | 0.817 | 0.352 | 13.741 | 0.239 | -0.568 | -0.197 | 3.28 |
| | C-Cl | 1.865 | 0.455 | -0.072 | 4.865 | 0.158 | -0.162 | -0.095 | 1.73 |
| Si(H) ₃ -Cl | Si-H | 1.487 | 0.851 | 0.624 | 11.92 | 0.125 | 0.106 | -0.086 | 2.78 |
| | Si-Cl | 2.069 | 0.637 | 0.617 | 7.52 | 0.098 | 0.202 | -0.055 | 2.63 |
| Si(F) ₃ -Cl | Si-F | 1.583 | 0.592 | 0.498 | 9.919 | 0.147 | 1.085 | -0.046 | 5.51 |
| | Si-Cl | 2.016 | 0.687 | 0.212 | 8.859 | 0.113 | 0.226 | -0.069 | 3.18 |
| Si(Cl) ₃ -Cl | Si-Cl | 2.040 | 0.682 | 0.427 | 8.48 | 0.107 | 0.213 | -0.062 | 2.78 |
| | Si-Cl | 2.040 | 0.682 | 0.43 | 8.53 | 0.112 | 0.239 | -0.064 | 2.78 |
| Si(Me) ₃ -Cl | Si-C | 1.881 | 0.854 | 0.344 | 12.91 | 0.124 | 0.147 | -0.081 | 2.23 |
| | Si-Cl | 2.101 | 0.641 | 0.256 | 7.31 | 0.092 | 0.182 | -0.049 | 2.67 |
| Si(Et) ₃ -Cl | Si-C | 1.898 | 0.879 | 0.330 | 13.281 | 0.122 | 0.115 | -0.081 | 2.46 |
| | Si-Cl | 2.107 | 0.611 | -0.109 | 6.734 | 0.092 | 0.177 | -0.050 | 2.15 |
| Si(OMe) ₃ -Cl | Si-O | 1.629 | 0.696 | 0.366 | 12.21 | 0.159 | 0.922 | -0.072 | 4.63 |
| | Si-Cl | 2.082 | 0.618 | 0.324 | 7.12 | 0.097 | 0.173 | -0.057 | 2.31 |

Tabela A2. Resultados das análises de ligação química para as estruturas pentacoordenadas transicionais (TS ou TC) das reações $S_N2@C$ e $S_N2@Si$. Propriedades calculadas: $r(\text{Å})$; ρ_{OP} (e), α_{OP} (Å^3), J_{OP}^{intra} (E_h); ρ_{BCP} (e/a_0^3), $\nabla^2\rho_{BCP}$ (e/a_0^5), H_{BCP} (E_h/a_0^3) e k_n^a (mDyn/Å).

| Sistema | Lig. | $r(\text{Å})$ | Propriedades de recobrimento | | | Descritores QTAIM | | | LVM |
|---------------------------------|---------|---------------|------------------------------|---------------|------------------|-------------------|----------------------|-----------|-------|
| | | | ρ_{OP} | α_{OP} | J_{OP}^{intra} | ρ_{BCP} | $\nabla^2\rho_{BCP}$ | H_{BCP} | k^a |
| Cl...C(H) ₃ ...Cl | C-H | 1.075 | 0.924 | 0.263 | 16.516 | 0.307 | -1.381 | -0.380 | 5.845 |
| | C...Cl | 2.351 | 0.114 | -1.782 | 0.372 | 0.052 | 0.074 | -0.009 | 0.446 |
| Cl...C(F) ₃ ...Cl | C-F | 1.290 | 0.6641 | 0.169 | 12.481 | 0.351 | -0.524 | -0.614 | 6.24 |
| | C...Cl | 2.518 | 0.3194 | -0.861 | 1.582 | 0.042 | 0.049 | -0.006 | 0.239 |
| Cl...C(Cl) ₃ ...Cl | C-Cl | 1.688 | 0.741 | 0.395 | 11.33 | 0.256 | -0.543 | -0.222 | 3.341 |
| | C...Cl | 2.938 | 0.239 | -1.395 | 0.76 | 0.019 | 0.038 | 0.000 | 0.066 |
| Cl...C(Me) ₃ ...Cl | C-C | 1.490 | 0.795 | 0.468 | 13.79 | 0.250 | -0.637 | -0.217 | 3.885 |
| | C...Cl | 2.976 | 0.167 | -3.246 | 0.36 | 0.162 | -0.172 | -0.098 | 0.045 |
| Cl...C(Et) ₃ ...Cl | C-C | 1.492 | 0.826 | 0.491 | 14.578 | 0.245 | -0.604 | -0.208 | 3.79 |
| | C...Cl | 3.074 | 0.056 | -0.343 | 0.044 | 0.158 | -0.162 | -0.095 | 0.288 |
| Cl...Si(H) ₃ ...Cl | Si-H | 1.484 | 0.882 | 0.533 | 12.51 | 0.125 | 0.114 | -0.086 | 2.713 |
| | Si...Cl | 2.356 | 0.335 | -0.925 | 2.08 | 0.056 | 0.041 | -0.028 | 0.587 |
| Cl...Si(F) ₃ ...Cl | Si-F | 1.621 | 0.584 | 0.190 | 4.445 | 0.142 | 1.021 | -0.040 | 4.129 |
| | Si...Cl | 2.250 | 0.507 | -0.339 | 8.960 | 0.073 | 0.065 | -0.041 | 0.988 |
| Cl...Si(Cl) ₃ ...Cl | Si-Cl | 2.128 | 0.637 | 0.228 | 7.08 | 0.098 | 0.158 | -0.055 | 1.649 |
| | Si...Cl | 2.240 | 0.561 | -0.181 | 5.36 | 0.077 | 0.052 | -0.044 | 0.98 |
| Cl...Si(Me) ₃ ...Cl | Si-C | 1.903 | 0.908 | 0.604 | 13.90 | 0.124 | 0.119 | -0.081 | 2.585 |
| | Si...Cl | 2.455 | 0.371 | -0.698 | 2.25 | 0.026 | 0.021 | -0.005 | 0.063 |
| Cl...Si(Et) ₃ ...Cl | Si-C | 1.921 | 0.907 | 0.645 | 13.892 | 0.119 | 0.066 | -0.082 | 2.309 |
| | Si...Cl | 2.462 | 0.342 | -0.013 | 1.962 | 0.048 | 0.020 | -0.021 | 0.157 |
| Cl...Si(OMe) ₃ ...Cl | Si-O | 1.657 | 0.718 | 0.381 | 12.25 | 0.141 | 0.738 | -0.067 | 3.319 |
| | Si...Cl | 2.386 | 0.333 | -0.712 | 2.00 | 0.151 | 0.829 | -0.067 | 0.191 |

ANEXO B:

Tabela B1. Resultados das análises de ligação química para os reagentes das reações $S_N2@N$ e $S_N2@P$. Propriedades calculadas: $r(\text{Å})$; ρ_{OP} (e), α_{OP} (Å^3), J_{OP}^{intra} (E_h); ρ_{BCP} (e/a_0^3), $\nabla^2\rho_{BCP}$ (e/a_0^5), H_{BCP} (E_h/a_0^3) e k_n^a (mDyn/Å).

| Sistema | Lig. | $r(\text{Å})$ | Propriedades de recobrimento | | | Descritores QTAIM | | | LVM k^a |
|--------------------------|------|---------------|------------------------------|---------------|------------------|-------------------|----------------------|-----------|--------------|
| | | | ρ_{OP} | α_{OP} | J_{OP}^{intra} | ρ_{BCP} | $\nabla^2\rho_{BCP}$ | H_{BCP} | |
| N(H) ₃ -Cl | N-H | 1.022 | 0.696 | 0.036 | 11.076 | 0.348 | -1.795 | -0.504 | 6.44 |
| | N-Cl | 1.759 | 0.385 | 0.202 | 4.022 | 0.197 | -0.109 | -0.119 | 2.73 |
| N(F) ₃ -Cl | N-F | 1.370 | 0.495 | 0.043 | 7.468 | 0.323 | -0.271 | -0.308 | 3.73 |
| | N-Cl | 1.757 | 0.452 | 0.126 | 5.333 | 0.205 | -0.138 | -0.129 | 2.04 |
| N(Cl) ₃ -Cl | N-Cl | 1.741 | 0.526 | 0.168 | 6.569 | 0.188 | -0.091 | -0.109 | 2.10 |
| | N-Cl | 1.744 | 0.527 | 0.174 | 6.596 | 0.211 | -0.243 | -0.150 | 2.08 |
| N(Me) ₃ -Cl | N-C | 1.464 | 0.458 | 0.137 | 5.057 | 0.279 | -0.802 | -0.335 | 3.96 |
| | N-Cl | 1.773 | 0.392 | 0.134 | 4.392 | 0.192 | -0.096 | -0.110 | 2.17 |
| N(Et) ₃ -Cl | N-C | 1.476 | 0.547 | 0.023 | 6.926 | 0.264 | -0.687 | -0.294 | 3.53 |
| | N-Cl | 1.774 | 0.364 | -0.043 | 3.830 | 0.192 | -0.118 | -0.112 | 2.12 |
| P(H) ₃ -Cl | P-H | 1.428 | 0.62 | 0.83 | 7.12 | 0.169 | -0.263 | -0.174 | 3.11 |
| | P-Cl | 2.078 | 0.54 | 0.23 | 5.78 | 0.122 | -0.122 | -0.100 | 2.38 |
| P(F) ₃ -Cl | P-F | 1.597 | 0.53 | 0.13 | 8.14 | 0.166 | 0.725 | -0.113 | 4.38 |
| | P-Cl | 2.066 | 0.56 | 0.16 | 6.30 | 0.132 | -0.206 | -0.113 | 2.24 |
| P(Cl) ₃ -Cl | P-Cl | 2.070 | 0.54 | 0.13 | 8.15 | 0.129 | -0.166 | -0.103 | 2.12 |
| | P-Cl | 2.070 | 0.56 | 0.16 | 6.30 | 0.138 | -0.169 | -0.120 | 2.12 |
| P(Me) ₃ -Cl | P-C | 1.849 | 0.24 | 0.29 | 2.11 | 0.168 | -0.233 | -0.163 | 2.58 |
| | P-Cl | 2.096 | 0.58 | 0.21 | 6.60 | 0.118 | -0.113 | -0.091 | 2.10 |
| P(Et) ₃ -Cl | P-C | 1.865 | 0.16 | 0.32 | 2.29 | 0.159 | -0.311 | -0.145 | 2.33 |
| | P-Cl | 2.098 | 0.57 | 0.09 | 6.34 | 0.118 | -0.120 | -0.092 | 2.07 |
| P(OMe) ₃ -Cl | P-O | 1.631 | 0.53 | 0.34 | 9.57 | 0.18 | 0.61 | -0.14 | 3.11 |
| | P-Cl | 2.103 | 0.34 | 0.50 | 7.06 | 0.13 | -0.17 | -0.11 | 2.38 |
| PO(H) ₃ -Cl | P-H | 1.415 | 0.472 | 0.646 | 5.484 | 0.183 | -0.296 | -0.193 | 3.26 |
| | P-Cl | 2.041 | 0.577 | 0.245 | 6.591 | 0.133 | -0.140 | -0.118 | 2.49 |
| PO(F) ₃ -Cl | P-F | 1.558 | 0.523 | 0.169 | 8.898 | 0.186 | 0.932 | -0.127 | 5.40 |
| | P-Cl | 1.995 | 0.638 | 0.283 | 7.991 | 0.150 | -0.175 | -0.142 | 3.01 |
| PO(Cl) ₃ -Cl | P-Cl | 2.020 | 0.593 | 0.310 | 6.971 | 0.153 | -0.145 | -0.144 | 2.57 |
| | P-Cl | 2.020 | 0.593 | 0.309 | 7.028 | 0.142 | -0.171 | -0.127 | 2.58 |
| PO(Me) ₃ -Cl | P-C | 1.817 | 0.282 | 0.137 | 2.170 | 0.183 | -0.300 | -0.187 | 2.91 |
| | P-Cl | 2.075 | 0.639 | 0.322 | 7.880 | 0.126 | -0.147 | -0.105 | 2.11 |
| PO(Et) ₃ -Cl | P-C | 1.832 | 0.196 | 0.073 | 2.578 | 0.175 | -0.389 | -0.172 | 2.67 |
| | P-Cl | 2.079 | 0.482 | 0.086 | 4.839 | 0.124 | -0.150 | -0.106 | 2.05 |
| PO(OMe) ₃ -Cl | P-O | 1.588 | 0.310 | 0.181 | 6.294 | 0.1989 | 0.7111 | -0.1609 | 4.92 |
| | P-Cl | 2.056 | 0.512 | 0.160 | 5.191 | 0.1331 | -0.1757 | -0.1170 | 2.25 |

Tabela B1. Resultados das análises de ligação química para as estruturas pentacoordenadas transicionais (TS ou TC) das reações $S_N2@N$ e $S_N2@P$. Propriedades calculadas: $r(\text{Å})$; ρ_{OP} (e), α_{OP} (Å^3), J_{OP}^{intra} (E_h); ρ_{BCP} (e/a_0^3), $\nabla^2\rho_{BCP}$ (e/a_0^5), H_{BCP} (E_h/a_0^3) e k_n^a (mDyn/Å).

| | | | Propriedades de recobrimento | | | Descritores QTAIM | | | LVM |
|---------------------------------|------|---------------|------------------------------|---------------|------------------|-------------------|----------------------|-----------|-------|
| Sistema | Lig. | $r(\text{Å})$ | ρ_{OP} | α_{OP} | J_{OP}^{intra} | ρ_{BCP} | $\nabla^2\rho_{BCP}$ | H_{BCP} | k^a |
| Cl...N(H) ₃ ...Cl | N-H | 1.022 | 0.673 | 0.021 | 9.727 | 0.351 | -1.894 | -0.525 | 6.548 |
| | N-Cl | 2.280 | 0.162 | -1.047 | 0.709 | 0.062 | 0.111 | -0.010 | 0.495 |
| Cl...N(F) ₃ ...Cl | N-F | 1.347 | 0.475 | 0.001 | 7.139 | 0.349 | -0.500 | -0.373 | 4.05 |
| | N-Cl | 2.322 | 0.164 | -1.199 | 0.754 | 0.062 | 0.107 | -0.009 | 0.281 |
| Cl...N(Cl) ₃ ...Cl | N-Cl | 1.755 | 0.456 | 0.013 | 5.145 | 0.202 | -0.118 | -0.127 | 1.759 |
| | N-Cl | 2.304 | 0.197 | -1.352 | 0.923 | 0.062 | 0.116 | -0.009 | 0.161 |
| Cl...N(Me) ₃ ...Cl | N-C | 1.474 | 0.374 | 0.184 | 4.213 | 0.276 | -0.781 | -0.324 | 3.43 |
| | N-Cl | 2.441 | 0.121 | -1.670 | 0.383 | 0.046 | 0.089 | -0.004 | 0.263 |
| Cl...N(Et) ₃ ...Cl | N-C | 1.483 | 0.528 | 0.149 | 6.737 | 0.270 | -0.692 | -0.302 | 2.955 |
| | N-Cl | 2.617 | 0.000 | -0.513 | 0.149 | 0.048 | 0.084 | -0.005 | 0.094 |
| Cl...P(H) ₃ ...Cl | P-H | 1.418 | 0.612 | 0.822 | 6.997 | 0.174 | -0.204 | -0.176 | 3.218 |
| | P-Cl | 2.417 | 0.236 | -0.755 | 1.228 | 0.065 | 0.018 | -0.022 | 0.483 |
| Cl...P(F) ₃ ...Cl | P-F | 1.610 | 0.525 | 0.133 | 7.770 | 0.170 | 0.768 | -0.112 | 3.882 |
| | P-Cl | 2.408 | 0.258 | -0.722 | 1.403 | 0.071 | 0.019 | -0.023 | 0.472 |
| Cl...P(Cl) ₃ ...Cl | P-Cl | 2.110 | 0.501 | 0.046 | 4.920 | 0.133 | -0.194 | -0.109 | 1.638 |
| | P-Cl | 2.412 | 0.206 | -0.868 | 0.991 | 0.071 | 0.025 | -0.023 | 0.431 |
| Cl...P(Me) ₃ ...Cl | P-C | 1.873 | 0.247 | 1.390 | 1.911 | 0.162 | -0.152 | -0.294 | 2.432 |
| | P-Cl | 2.472 | 0.259 | -1.130 | 1.471 | 0.060 | -0.018 | 0.029 | 0.135 |
| Cl...P(Et) ₃ ...Cl | P-C | 1.901 | 0.230 | 1.124 | 2.651 | 0.160 | -0.146 | -0.324 | 1.916 |
| | P-Cl | 2.457 | 0.227 | -0.904 | 1.193 | 0.062 | -0.019 | 0.028 | 0.105 |
| Cl...P(OMe) ₃ ...Cl | P-O | 1.639 | 0.493 | 0.535 | 9.115 | 0.176 | 0.464 | -0.149 | 3.686 |
| | P-Cl | 2.537 | 0.203 | -0.732 | 0.904 | 0.055 | 0.040 | -0.014 | 0.162 |
| Cl...PO(H) ₃ ...Cl | P-H | 1.400 | 0.327 | 0.374 | 3.959 | 0.188 | -0.326 | -0.201 | 3.429 |
| | P-Cl | 2.367 | 0.289 | -0.487 | 1.830 | 0.071 | -0.015 | -0.031 | 0.336 |
| Cl...PO(F) ₃ ...Cl | P-F | 1.588 | 0.522 | 0.213 | 8.304 | 0.171 | 0.728 | -0.121 | 4.072 |
| | P-Cl | 2.286 | 0.520 | -0.282 | 4.921 | 0.090 | -0.097 | -0.052 | 0.609 |
| Cl...PO(Cl) ₃ ...Cl | P-Cl | 2.101 | 0.401 | -0.067 | 3.148 | 0.138 | -0.205 | -0.122 | 1.502 |
| | P-Cl | 2.293 | 0.586 | 0.309 | 6.435 | 0.089 | -0.077 | -0.047 | 0.552 |
| Cl...PO(Me) ₃ ...Cl | P-C | 1.836 | 0.271 | -0.401 | 1.568 | 0.179 | -0.394 | -0.179 | 2.618 |
| | P-Cl | 2.495 | 0.156 | -0.155 | 0.673 | 0.057 | 0.008 | -0.019 | 0.408 |
| Cl...PO(Et) ₃ ...Cl | P-C | 1.857 | 0.519 | 0.799 | 6.582 | 0.175 | -0.437 | -0.162 | 2.328 |
| | P-Cl | 2.504 | 0.154 | -0.011 | 0.730 | 0.056 | 0.014 | -0.018 | 0.189 |
| Cl...PO(OMe) ₃ ...Cl | P-O | 1.602 | 0.381 | 0.029 | 7.727 | 0.200 | 0.664 | -0.163 | 4.095 |
| | P-Cl | 2.453 | 0.196 | 0.017 | 1.024 | 0.064 | -0.015 | -0.025 | 0.189 |

ANEXO C:

Quadro C1. Funções de base SPK-TZP(2012)+diffuse para os átomos H, C, O, F, Cl, Si e P. Estas funções foram obtidas no site *Basis set Exchange*, disponível em: <https://www.basissetexchange.org/>.

| | | | |
|------------------------------------|---------------|-----------|------------|
| Função Para o átomo de Hidrogênio: | | 0.2539587 | 1.0000000 |
| H | 0 | | |
| S | 4 1.00 | | |
| | 82.9217781 | 0.0061626 | |
| | 12.4524160 | 0.0471423 | |
| | 2.8330522 | 0.2323138 | |
| | 0.8000097 | 0.7907494 | |
| S | 1 1.00 | | |
| | 0.2585946 | 1.0000000 | |
| S | 1 1.00 | | |
| | 0.0899690 | 1.0000000 | |
| S | 1 1.00 | | |
| | 0.0299897 | 1.0000000 | |
| P | 2 1.00 | | |
| | 2.8606730 | 0.1809312 | |
| | 0.8881900 | 0.8702112 | |
| P | 1 1.00 | | |
| | 0.3037760 | 1.0000000 | |
| P | 1 1.00 | | |
| | 0.1012587 | 1.0000000 | |
| D | 2 1.00 | | |
| | 1.7706130 | 0.3816542 | |
| | 0.5930810 | 0.7212254 | |
| D | 1 1.00 | | |
| | 0.2090016 | 1.0000000 | |
| **** | | | |
| Função Para o átomo de Carbono: | | | |
| C | 0 | | |
| S | 4 1.00 | | |
| | 2806.9439980 | 0.0063870 | |
| | 421.5775500 | 0.0487330 | |
| F | 2 1.00 | | |
| | 3.1505920 | | 0.4253502 |
| | 1.0122970 | | 0.7163584 |
| F | 1 1.00 | | |
| | 0.3472608 | | 1.0000000 |
| **** | | | |
| Função Para o átomo de Silício: | | | |
| Si | 0 | | |
| S | 6 1.00 | | |
| | 16433.9521400 | | 0.0019010 |
| | 2467.9045990 | | 0.0145380 |
| | 561.4561520 | | 0.0715580 |
| | 158.2647980 | | 0.2436680 |
| | 51.0702950 | | 0.4784780 |
| | 17.3800270 | | 0.3361940 |
| S | 2 1.00 | | |
| | 34.3384220 | | -0.1717790 |
| | 3.5927130 | | 1.0651270 |
| S | 2 1.00 | | |
| | 1.7335960 | | -0.2693220 |
| | 0.2309230 | | 1.1122970 |
| S | 1 1.00 | | |
| | 7.1828920 | | 1.0000000 |
| S | 1 1.00 | | |
| | 1.3149520 | | 1.0000000 |
| S | 1 1.00 | | |
| | 0.4135460 | | 1.0000000 |
| S | 1 1.00 | | |
| | 0.0842210 | | 1.0000000 |
| S | 1 1.00 | | |
| | 0.0280737 | | 1.0000000 |

| | | | | | | | |
|---|------------|------------|---|---|------|-------------|-----------|
| | 95.8957400 | 0.2372630 | P | 4 | 1.00 | | |
| | 26.9445500 | 0.7859430 | | | | 297.5660080 | 0.0093210 |
| S | 2 | 1.00 | | | | 70.0247970 | 0.0704510 |
| | 4.9998840 | -0.2106800 | | | | 22.0269010 | 0.2965710 |
| | 0.5327610 | 1.0776810 | | | | 7.9166160 | 0.7289420 |
| S | 1 | 1.00 | P | 1 | 1.00 | | |
| | 8.5713780 | 1.0000000 | | | | 2.9653350 | 1.0000000 |
| S | 1 | 1.00 | P | 1 | 1.00 | | |
| | 2.8716360 | 1.0000000 | | | | 1.1025510 | 1.0000000 |
| S | 1 | 1.00 | P | 1 | 1.00 | | |
| | 0.2075120 | 1.0000000 | | | | 0.4477770 | 1.0000000 |
| S | 1 | 1.00 | P | 1 | 1.00 | | |
| | 0.0868340 | 1.0000000 | | | | 0.1644440 | 1.0000000 |
| S | 1 | 1.00 | P | 1 | 1.00 | | |
| | 0.0289447 | 1.0000000 | | | | 0.0598760 | 1.0000000 |
| P | 3 | 1.00 | P | 1 | 1.00 | | |
| | 18.6818850 | 0.0394720 | | | | 0.0199587 | 1.0000000 |
| | 4.1250370 | 0.2443890 | D | 3 | 1.00 | | |
| | 1.1979790 | 0.8152190 | | | | 5.8292010 | 0.0177300 |
| P | 1 | 1.00 | | | | 0.9603140 | 0.1676790 |
| | 13.0163800 | 1.0000000 | | | | 0.3439220 | 0.8819350 |
| P | 1 | 1.00 | D | 1 | 1.00 | | |
| | 0.3821590 | 1.0000000 | | | | 9.4660080 | 1.0000000 |
| P | 1 | 1.00 | D | 1 | 1.00 | | |
| | 0.1206890 | 1.0000000 | | | | 2.9581460 | 1.0000000 |
| P | 1 | 1.00 | D | 1 | 1.00 | | |
| | 0.0402297 | 1.0000000 | | | | 0.1278660 | 1.0000000 |
| D | 2 | 1.00 | D | 1 | 1.00 | | |
| | 3.0148490 | 0.1119840 | | | | 0.0426220 | 1.0000000 |
| | 0.8820640 | 0.9354643 | F | 2 | 1.00 | | |
| D | 1 | 1.00 | | | | 8.8263550 | 0.5775150 |
| | 0.2854600 | 1.0000000 | | | | 3.2756450 | 0.5446940 |
| D | 1 | 1.00 | F | 2 | 1.00 | | |
| | 0.0951533 | 1.0000000 | | | | 0.4827630 | 0.5662900 |
| F | 2 | 1.00 | | | | 0.1909740 | 0.5424910 |
| | 1.2468250 | 0.4396850 | F | 1 | 1.00 | | |

| | | | | | |
|---|------------------------------------|------------|---------------------------------|---------------|------------|
| | 0.4390430 | 0.6863390 | 0.0689729 | 1.0000000 | |
| F | 1 | 1.00 | **** | | |
| | 0.1520996 | 1.0000000 | | | |
| | **** | | | | |
| | Função Para o átomo de Nitrogênio: | | Função Para o átomo de Fósforo: | | |
| N | 0 | | P | 0 | |
| S | 4 | 1.00 | S | 6 | 1.00 |
| | 3856.2068590 | 0.0063490 | | 19038.3395300 | 0.0018820 |
| | 579.1574600 | 0.0484600 | | 2858.9644260 | 0.0143970 |
| | 131.7433600 | 0.2364080 | | 650.4307370 | 0.0709310 |
| | 37.0425410 | 0.7867850 | | 183.3838420 | 0.2421850 |
| S | 2 | 1.00 | | 59.2385580 | 0.4773940 |
| | 7.2064940 | -0.2124200 | S | 2 | 1.00 |
| | 0.7738780 | 1.0786700 | | 39.7749070 | -0.1736720 |
| S | 1 | 1.00 | | 4.2298650 | 1.0665460 |
| | 11.8197380 | 1.0000000 | S | 2 | 1.00 |
| S | 1 | 1.00 | | 2.2162500 | -0.2864960 |
| | 3.9709940 | 1.0000000 | | 0.3039460 | 1.1204450 |
| S | 1 | 1.00 | S | 1 | 1.00 |
| | 0.3000840 | 1.0000000 | | 8.5166690 | 1.0000000 |
| S | 1 | 1.00 | S | 1 | 1.00 |
| | 0.1238360 | 1.0000000 | | 1.5820850 | 1.0000000 |
| S | 1 | 1.00 | S | 1 | 1.00 |
| | 0.0412787 | 1.0000000 | | 0.4726990 | 1.0000000 |
| P | 3 | 1.00 | S | 1 | 1.00 |
| | 26.6028040 | 0.0398410 | | 0.1103080 | 1.0000000 |
| | 5.9420010 | 0.2491070 | S | 1 | 1.00 |
| | 1.7406590 | 0.8103620 | | 0.0367693 | 1.0000000 |
| P | 1 | 1.00 | P | 4 | 1.00 |
| | 18.1442220 | 1.0000000 | | 361.9884710 | 0.0089600 |
| P | 1 | 1.00 | | 85.2900320 | 0.0684230 |
| | 0.5545280 | 1.0000000 | | 26.9116700 | 0.2922080 |
| P | 1 | 1.00 | | 9.7252180 | 0.7332800 |
| | 0.1723670 | 1.0000000 | P | 1 | 1.00 |
| P | 1 | 1.00 | | 3.6814430 | 1.0000000 |
| | | | P | 1 | 1.00 |

| | | | | |
|----------------------------------|--------------|------------|-------------------------------|-----------|
| | 0.0574557 | 1.0000000 | 1.3885410 | 1.0000000 |
| D | 2 1.00 | | P 1 1.00 | |
| | 4.5862240 | 0.1180460 | 0.6094500 | 1.0000000 |
| | 1.3187720 | 0.9326950 | P 1 1.00 | |
| D | 1 1.00 | | 0.2266100 | 1.0000000 |
| | 0.4213840 | 1.0000000 | P 1 1.00 | |
| D | 1 1.00 | | 0.0826750 | 1.0000000 |
| | 0.1404613 | 1.0000000 | P 1 1.00 | |
| F | 2 1.00 | | 0.0275583 | 1.0000000 |
| | 1.8264550 | 0.4239549 | D 3 1.00 | |
| | 0.6221640 | 0.7064247 | 7.3520580 | 0.0188850 |
| F | 1 1.00 | | 1.2582370 | 0.1811570 |
| | 0.2144357 | 1.0000000 | 0.4530040 | 0.8711050 |
| **** | | | D 1 1.00 | |
| | | | 11.5651970 | 1.0000000 |
| | | | D 1 1.00 | |
| | | | 3.6669160 | 1.0000000 |
| Função Para o átomo de Oxigênio: | | | D 1 1.00 | |
| O | 0 | | 0.1683640 | 1.0000000 |
| S | 4 1.00 | | D 1 1.00 | |
| | 5077.7107080 | 0.0063180 | 0.0561213 | 1.0000000 |
| | 762.6032480 | 0.0482400 | F 2 1.00 | |
| | 173.4747920 | 0.2357170 | 10.7188940 | 0.5718260 |
| | 48.8026730 | 0.7874660 | 4.0384900 | 0.5472140 |
| S | 2 1.00 | | F 2 1.00 | |
| | 9.8167720 | -0.2130090 | 0.6507130 | 0.5440490 |
| | 1.0626140 | 1.0793510 | 0.2573490 | 0.5647980 |
| S | 1 1.00 | | F 1 1.00 | |
| | 15.6087810 | 1.0000000 | 0.0923742 | 1.0000000 |
| S | 1 1.00 | | **** | |
| | 5.2562810 | 1.0000000 | | |
| S | 1 1.00 | | Função Para o átomo de Cloro: | |
| | 0.4112890 | 1.0000000 | Cl | 0 |
| S | 1 1.00 | | S | 6 1.00 |
| | 0.1672820 | 1.0000000 | 24832.4328910 | 0.0018500 |
| S | 1 1.00 | | 3728.9499700 | 0.0141620 |
| | 0.0557607 | 1.0000000 | | |

| | | | | | | | |
|---|---|-------------------------------|------------|-------------|-----------|-------------|------------|
| P | 3 | 1.00 | | 848.3727820 | 0.0698860 | | |
| | | 34.4309700 | 0.0412020 | 239.2758340 | 0.2396890 | | |
| | | 7.7428210 | 0.2578790 | 77.4312380 | 0.4755160 | | |
| | | 2.2788400 | 0.8022840 | 26.4411160 | 0.3440690 | | |
| P | 1 | 1.00 | | S | 2 | 1.00 | |
| | | 23.9724880 | 1.0000000 | | | 51.9025660 | -0.1760510 |
| P | 1 | 1.00 | | | | 5.6571600 | 1.0685790 |
| | | 0.7151600 | 1.0000000 | S | 2 | 1.00 | |
| P | 1 | 1.00 | | | | 3.3096880 | -0.3100620 |
| | | 0.2137720 | 1.0000000 | | | 0.4750380 | 1.1325480 |
| P | 1 | 1.00 | | S | 1 | 1.00 | |
| | | 0.0712573 | 1.0000000 | | | 11.6305220 | 1.0000000 |
| D | 2 | 1.00 | | S | 1 | 1.00 | |
| | | 5.9603300 | 0.1362891 | | | 2.1809850 | 1.0000000 |
| | | 1.7648530 | 0.9194895 | S | 1 | 1.00 | |
| D | 1 | 1.00 | | | | 0.8109360 | 1.0000000 |
| | | 0.5756600 | 1.0000000 | S | 1 | 1.00 | |
| D | 1 | 1.00 | | | | 0.1692780 | 1.0000000 |
| | | 0.1918867 | 1.0000000 | S | 1 | 1.00 | |
| F | 2 | 1.00 | | | | 0.0564260 | 1.0000000 |
| | | 2.4143370 | 0.4240903 | P | 4 | 1.00 | |
| | | 0.7676600 | 0.7194055 | | | 507.0887010 | 0.0084450 |
| F | 1 | 1.00 | | | | 119.6743750 | 0.0654840 |
| | | 0.2630920 | 1.0000000 | | | 37.9334120 | 0.2858090 |
| | | **** | | | | 13.8176680 | 0.7396180 |
| | | Função Para o átomo de Flúor: | | P | 1 | 1.00 | |
| | | | | | | 5.3128940 | 1.0000000 |
| F | 0 | | | P | 1 | 1.00 | |
| S | 4 | 1.00 | | | | 2.0389200 | 1.0000000 |
| | | 6459.8229240 | 0.0062960 | P | 1 | 1.00 | |
| | | 970.1622170 | 0.0480860 | | | 1.0012980 | 1.0000000 |
| | | 220.6970470 | 0.2352300 | P | 1 | 1.00 | |
| | | 62.1148490 | 0.7879410 | | | 0.3628850 | 1.0000000 |
| S | 2 | 1.00 | | P | 1 | 1.00 | |
| | | 12.8223120 | -0.2133720 | | | 0.1251470 | 1.0000000 |
| | | 1.3940730 | 1.0797400 | P | 1 | 1.00 | |

| | | | | | | |
|---|---|------------|-----------|------|------------|-----------|
| S | 1 | 1.00 | | | 0.0417157 | 1.0000000 |
| | | 19.9014510 | 1.0000000 | | | |
| S | 1 | 1.00 | | D | 3 | 1.00 |
| | | 6.7129310 | 1.0000000 | | 11.1244530 | 0.0212950 |
| | | | | | 1.9853310 | 0.1908210 |
| S | 1 | 1.00 | | | 0.7142000 | 0.8633490 |
| | | 0.5383380 | 1.0000000 | D | 1 | 1.00 |
| S | 1 | 1.00 | | | 16.0194450 | 1.0000000 |
| | | 0.2164940 | 1.0000000 | D | 1 | 1.00 |
| S | 1 | 1.00 | | | 5.2056760 | 1.0000000 |
| | | 0.0721647 | 1.0000000 | D | 1 | 1.00 |
| P | 3 | 1.00 | | | 0.2624240 | 1.0000000 |
| | | 43.8426810 | 0.0419450 | D | 1 | 1.00 |
| | | 9.9159510 | 0.2628430 | | 0.0874747 | 1.0000000 |
| | | 2.9279720 | 0.7975970 | F | 2 | 1.00 |
| P | 1 | 1.00 | | | 14.7208760 | 0.5789330 |
| | | 30.6649060 | 1.0000000 | | 5.5970440 | 0.5380530 |
| P | 1 | 1.00 | | F | 2 | 1.00 |
| | | 0.9124430 | 1.0000000 | | 1.0150010 | 0.5328190 |
| P | 1 | 1.00 | | | 0.3906680 | 0.5815050 |
| | | 0.2668950 | 1.0000000 | F | 1 | 1.00 |
| P | 1 | 1.00 | | | 0.1392230 | 1.0000000 |
| | | 0.0889650 | 1.0000000 | **** | | |
| D | 2 | 1.00 | | | | |
| | | 7.7201640 | 0.1480829 | | | |
| | | 2.3088990 | 0.9111976 | | | |
| D | 1 | 1.00 | | | | |
| | | 0.7618760 | 1.0000000 | | | |
| D | 1 | 1.00 | | | | |

Quadro D2. Função `optopolg.h` escrita em linguagem C e implementada no código do programa ChemBOS. Esta função é modulada e chama funções mais específicas escritas neste projeto como `findcp.h`, `firstderiv.h` e `seconderiv.h`. Além destas, a função `Jacobi.h`, disponível no “Numerical recipes in C/C++”, também foi utilizada.

```
//
// optopolg.h
// ChemBOS
//
// Created by Renaldo Tenorio de Moura Junior and Carlos Vital dos Santos Junior on 25/09/19.
// Copyright © 2015 Renaldo Tenorio de Moura Junior. All rights reserved.
//

#ifndef optopolg_h
#define optopolg_h

void OPTOPLG( double **MINIGRIDRECT, int NT_MINICUBS, double *VECINT, int NPTSX, int NPTSY, int
NPTSZ, register int nL, register int LMO , int AtomaA, int Atomb, int N_OPCP, double **XYZ_CP){

    int i;
    int j;
    int n;
    int a;
    int b;
    int c;
    int l;
    int k;
    int index;
    int nrot;
    int indmbcMJ;
    int numb_OPCP;

    double **TOPOLOGY;
    double **TOPHESSIAN;
    double *D;
    double **P;
    double *CPOP;
    double integral=0.0;
    double VECMGRIDRECT[20];
    double CPMC_X, CPMC_Y, CPMC_Z, CPMC_RHO = 0.0;
```

```

//Locatizing the Overlap Density Critical Point

//Finding minicub with more high density
for (i=0 ; i < NT_MINICUBS; i++){

    if (fabs(VECINT[i]) >= fabs(CPMC_RHO)){

        CPMC_RHO = VECINT[i];
        indmbcMJ = i;

    }

    integral += VECINT[i];

}

//Making the mapping of the surface
//Passing the coordinates of the point that defined the minicub with more high density value
for (j=1; j < 7 ; j++) {

    VECMGRIDRECT[j] = MINIGRIDRECT[indmbcMJ][j];

}

//Counter
numb_OPCP = nL + 1 ;

//-----
FINDCP(40, 40, 40, VECMGRIDRECT, nL, 0 , MTX_LMOs_CP[nL][2] - 1, MTX_LMOs_CP[nL][3] - 1,
&CPMC_X, &CPMC_Y, &CPMC_Z, &CPMC_RHO);
//-----

//Allocating the Matrix for BUILDMINICUBS_3D
TOPOLOGY = F_MTX_ALLOC(7, NT_MINICUBS+2);

```

```

TOPHESSIAN = F_MTX_ALLOC(3, 3);
P = F_MTX_ALLOC(3, 3);

//Allocating the Vector for to use in this function
CPOP = F_VEC_ALLOC(5);
D = F_VEC_ALLOC(3);

//Atribuing the value 1.0 for all spaces of the vector of integrals and 0.0 for vector of mini-
cubs size
for (i=0 ; i < 20; i++){

    VECMGRIDRECT[i] = 0.0;

}

//
for (i=1 ; i <= 4; i++){

    CPOP[i] = 0.0;

}

//Initializing the vector cubtv
for (i=0 ; i <=2 ; i++ ){

    D[i] = 0.0;

}

//Initializing the matrix of delts ADPCUBSIZE
for (i= 0 ; i < 6 ; i++){
    for (n=0 ; n < NT_MINICUBS ; n++){

        TOPOLOGY[i][n] = 0.0;

    }
}

```

```

for (i= 0 ; i <= 2 ; i++){
    for (n=0 ; n <= 2 ; n++){

        TOPHESSIAN[i][n] = 0.0;
        P[i][n] = 0.0;

    }
}

// Passing the coordinates of the critical point
CPOP[1] = CPMC_X;
CPOP[2] = CPMC_Y;
CPOP[3] = CPMC_Z;

//Generating Hessian Matrix
for (i=0; i <= 2; i++){
    for (j=0; j <= 2 ;j++){

        TOPHESSIAN[i][j] = SECONDERIV( (i+1),CPOP, (j+1), nL, 0 , MTX_LMOs_CP[nL][2] - 1,
MTX_LMOs_CP[nL][3] - 1);

    }
}

output = fopen(LOG, "a");

fprintf(output, "\n\n /----- Overlap Critical Point %d -----
-----/ \n", numb_OPCP);

fprintf(output, "\n      XYZ(in Angstrom):      %7.6lf %7.6lf %7.6lf ", CPMC_X*BOHR, CPMC_Y*BOHR,
CPMC_Z*BOHR);

fprintf(output, "\n      Overlap Density in Critical Point: RHO = %7.6f ", CPMC_RHO);

fclose(output);

// Backup for printing all cp coordinates
XYZ_CP[nL][0] = CPMC_X*BOHR;
XYZ_CP[nL][1] = CPMC_Y*BOHR;
XYZ_CP[nL][2] = CPMC_Z*BOHR;

```

```

//Diagonalizing
jacobi(TOPHESSIAN, 3, D, P, &nrot);

output = fopen(LOG, "a");

fprintf(output, "\n\n    Topological properties: ");
fprintf(output, "\n    Lambda 1:%7.6f  Lambda 2:%7.6f  Lambda 3:%7.6f  Laplaciano:%7.6f ", D[0],
D[1], D[2], (D[0]+D[1]+D[2]) );
    //fprintf(output, "\n\n /-----/
\n\n");

fclose(output);

// Deallocating matrixs
F_MTX_DEALLOC(7, NT_MINICUBS+2, TOPOLOGY);
F_MTX_DEALLOC(3, 3, TOPHESSIAN);
F_MTX_DEALLOC(3, 3, P);

// Deallocating vectors
F_VEC_DEALLOC(D);
F_VEC_DEALLOC(CPOP);

} //----- END TOPOLOGY ANALISIS -----//

#endif /* optoplg */

```