



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

JOSÉ GUTEMBERGUE DE MENDONÇA

**PROPRIEDADES DE RECOBRIMENTO DE LIGAÇÕES QUÍMICAS EM
MECANISMOS DE REAÇÕES ORGÂNICAS S_N2.**

DISSERTAÇÃO

CAMPINA GRANDE

2019

JOSÉ GUTEMBERGUE DE MENDONÇA

**PROPRIEDADES DE RECOBRIMENTO DE LIGAÇÕES QUÍMICAS EM
MECANISMOS DE REAÇÕES ORGÂNICAS S_N2.**

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química teórica.

Orientador: Prof. Dr. Renaldo Tenório de Moura Júnior.

Coorientador: Prof. Dr. Ezequiel Fragoso Vieira Leitão.

CAMPINA GRANDE

2019

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

M539p Mendonça, José Gutemberg de.
Propriedades de recobrimento de ligações químicas em mecanismos de reações orgânicas SN2 [manuscrito] / Jose Gutemberg de Mendonça. - 2019.
75 p. : il. colorido.
Digitado.
Dissertação (Mestrado em Química - Mestrado) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.
"Orientação : Prof. Dr. Renaldo Tenório de Moura Júnior, UFPB - Universidade Federal da Paraíba."
"Coorientação: Prof. Dr. Ezequiel Fragoso Vieira Leitão, UFCG - Universidade Federal de Campina Grande"
1. Mecânica quântica. 2. Ligação química. 3. Reação SN2.
I. Título

21. ed. CDD 541.28

JOSÉ GUTEMBERGUE DE MENDONÇA

PROPRIEDADES DE RECOBRIMENTO DE LIGAÇÕES QUÍMICAS EM
MECANISMOS DE REAÇÕES ORGÂNICAS S_N2.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

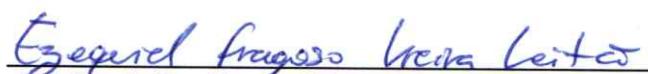
Área de concentração: Química Teórica computacional.

Aprovada em: 25/07/2019.

BANCA EXAMINADORA



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



Prof. Dr. Ezequiel Fragoso Vieira Leitão
(Coorientador)
Universidade Federal de Campina Grande (UFCG)



Prof. Dr. Eduardo de Castro Aguiar
(Membro externo)
Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE)



Prof. Dr. Juracy Régis de Lucena Júnior
(Membro interno)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Aos meus pais (Quitéria e José Deoclécio), a
minha namorada, Lithiely, pela dedicação,
companheirismo e amizade, DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida e por sempre me dar força espiritual necessária para realizar meus objetivos. Ao meu orientador Prof. Dr. Renaldo Tenório de Moura Júnior pela confiança, paciência e dedicação com este trabalho. Ao meu coorientador Ezequiel Fragozo pelo incentivo e contribuição para realização deste material. Aos colaboradores do grupo de pesquisa GPQTC por todo o companheirismo.

A toda minha família por sempre acreditar em mim e pelo incentivo para a realização dos meus objetivos. Em especial a meu pai (Deoclécio) e a minha mãe (Quitéria), que entenderam o motivo de eu ter saído de casa tão novo, suportando a distância e a saudade. Jamais esquecerei as últimas palavras da minha mãe, quando resolvi sair de casa, pois elas marcaram para sempre a minha vida. Tenho minha mãe como referência em persistência! Esta mulher jamais baixou a cabeça para as dificuldades da vida. Obrigado por tudo.

A minha namorada Lithiely, pela paciência, compreensão e companheirismo, sempre torcendo para que eu realize todos os meus objetivos pessoais, além de todas as palavras de incentivo.

Aos meus colegas do programa de pós-graduação em química, em especial a Janiel Jakson que foi meu companheiro até a conclusão dessa etapa, onde compartilhamos vários momentos de amizades especiais que ficará eternamente gravado em minha memória.

A todos os professores do programa de pós-graduação em química da UEPB pelos conhecimentos transmitidos.

“Não se deve ir atrás de objetivos fáceis, é preciso buscar o que só pode ser alcançado por meio dos maiores esforços”.

(Albert Einstein)

RESUMO

As reações orgânicas S_N2 são bastantes estudadas, pois são a base para a síntese orgânica e processos bioquímicos. As reações com halometanos do tipo $X'\cdots CH_3X$, em que $X' = F, Cl$ e Br e $X = Cl$, têm sido o foco de muito estudo experimentais e teóricos, ao longo dos anos. Diante disso, esse trabalho tem como objetivo a aplicação de método baseado na análise de propriedades de recobrimento das ligações químicas para o estudo da situação das ligações químicas quebradas e formadas no decorrer dos mecanismos de reação S_N2 . Tal estudo pode revelar aspectos importantes das reações químicas, tais como: o caráter covalente da ligação, densidade eletrônica, entre outras. Não obstante, esse trabalho tem como objetivo principal a aplicação do modelo de recobrimento para o estudo da ligação química em mecanismo de reação S_N2 . Neste sentido, pretende-se acompanhar a variação das propriedades de recobrimento ao longo da coordenada de reação. As reações S_N2 abordadas nesse trabalho foram escolhidas por serem bem conhecidas e já elucidadas, permitindo um entendimento mais aprofundado das propriedades de recobrimento. A metodologia aplicada envolveu cálculos baseados na DFT, com o funcional B3LYP para os cálculos de estados de transição e para o cálculo IRC (*Intrinsic Reaction Coordinate*), tanto para a reação direta como inversa e com o funcional wB97X-D, que apresenta correção de longo alcance e dispersão. O método de localização dos orbitais empregado foi o Pipek-Mezey. As combinações utilizadas para o mecanismo foi variando os nucleófilo (bases de Lewis) halogenados: F, Cl e Br, atacando o cloro metano com um ângulo de 180° com relação ao grupo abandonador. Os resultados indicam variações sistemáticas nas propriedades das ligações formadas. A polarizabilidade de recobrimento das ligações carbono-halogênio aumenta proporcionalmente com a força da base de Lewis, conferindo uma tendência do método quanto à covalência da ligação formada.

Palavras-Chave: Mecanismos de reações, reações S_N2 , ligação química, propriedades de recobrimento.

ABSTRACT

Organic S_N2 reactions are enough studied, because they are the basis for organic synthesis and biochemical processes. The reactions with halomethanes, where we have the $X-CH_3$ where $x = F, Cl$ and Br and $X = Cl$ has been the focus of much experimental and theoretical study, over the years. Given this, this work has as objective the application of method based on analysis of coating properties of chemical bonds to the study of the situation of the chemical bonds in the course of the reaction mechanisms where you can reveal important aspects of chemical reactions, such as: the Covalent character, Electron density, among other trends. Nevertheless, this work has as its main objective the application of coating model for the study of chemical bonding in S_N2 reaction mechanism. In this sense, it is intended to monitor the change of the properties of covering in the course of the reaction coordinate. S_N2 reactions discussed in this work were chosen because they are well known and already known, allowing for a more in-depth understanding of the properties of covering. The methodology used involved calculations based on DFT with B3LYP functional, for the calculation of the transition and to the IRC calculation (Intrinsic Reaction Coordinate), both for the direct reaction as functional and inverse wB97X-D, which features of correction long range and dispersion and localization of orbitals method employed was the Pipek-Mezey. The combinations used for the mechanism is by varying the nucleophile (Lewis bases) halogenated: F, Cl and Br, attacking the methane chlorine with an angle of 180° with respect to the Group-leaver. Notable results obtained with respect to carbon connections/halogen polarizability, as if formed these α_{OP} values, connection for q_{op} and j_{OP}^{intra} , increased proportionately with the Lewis base strength, giving a tendency of the method as for the covalent radius of the link formed. This way to the theoretical understanding of chemical bonds along the reaction coordinate, the model features a sensitivity on ChemBOS as to determination of Covalent character.

Keywords: Mechanisms of reactions, S_N2 reactions, chemical bonding, coating properties.

Lista de figuras

Figura 1.	Densidade de recobrimento obtida para a ligação C---Br na molécula de bromo metano. a) Densidade Mapeada em cores entre os contornos 0,0 e 0,03 e/a_0^3 . b) Superfície com valor de contorno de 0,09 e/a_0^3	15
Figura 2.	Nucleófilo se aproximando com ângulos próximos de 180° em relação ao grupo abandonador.....	17
Figura 3.	PEP típico do mecanismo S _N 2 em fase gasosa envolvendo o deslocamento de íons, representando a reação $Cl^- + CH_3Br \rightarrow ClCH_3 + Br^-$. Adaptada de (TONNER e MCMAHON, 2000).....	17
Figura 4.	Representa o gráfico de uma função STO modelado por uma combinação linear de três GTOs.....	36
Figura 5.	Perfil da reação química entre o brometo e o clorometano.....	44
Figura 6.	Perfil da reação química entre o cloreto e o clorometano.....	45
Figura 7.	Perfil da reação química entre o fluoreto e o cloro-metano.....	46
Figura 8.	Esquema ilustrativo com os resultados obtidos para as propriedades ao longo da coordenada de reação para o Br.....	49
Figura 9.	Esquema ilustrativo dos pontos críticos de ligação(BCP) e, a comparação entre os resultados obtidos para as propriedades e ao longo da coordenada de reação e o modelo QTAIM.....	51
Figura 10.	Esquema ilustrativo com os resultados obtidos para as propriedades ao longo da coordenada de reação.....	54
Figura 11.	Esquema ilustrativo dos pontos críticos de ligação(BCP) e, a comparação entre os resultados obtidos para as propriedades e ao longo da coordenada de reação e o modelo QTAIM.....	56
Figura 12.	Esquema ilustrativo com os resultados obtidos para as propriedades ao longo da coordenada de reação.....	60
Figura 13.	Esquema ilustrativo dos pontos críticos de ligação(BCP) e, a comparação entre os resultados obtidos para as propriedades e ao longo da coordenada de reação e o modelo QTAIM.....	

	62
Figura 14. Esquema ilustrativo com os resultados obtidos para as propriedades ao longo da coordenada de reação.....	67
Figura 15. Esquema ilustrativo das variações apresentadas pela polarizabilidade de recobrimento frente aos diferentes nucleófilo.....	68

Lista de tabelas

Tabela 1.	Propriedades das ligações químicas do mecanismo de reação bi molecular entre o $\text{Br}\cdots\text{CH}_3\text{Cl}$. Distância de ligação (R , em Å), polarizabilidade de recobrimento (α_{OP} , em Å^3), densidade de recobrimento (q_{OP} , em e), repulsão intra-recobrimento ($J_{\text{op}}^{\text{intra}}$) (em eV), energia (E^a em eV).....	47
Tabela 2.	Propriedades das ligações químicas do mecanismo de reação bi molecular entre o $\text{Br}\cdots\text{CH}_3\text{Cl}$. Polarizabilidade de recobrimento (α_{OP} , em Å^3), densidade de recobrimento (q_{OP} , em e) e as propriedades topológicas: densidade eletrônica (ρ_{BCP} em e/a_0^3) e o laplaciano da densidade ($\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ em e/a_0^5).....	50
Tabela 3.	Propriedades das ligações químicas do mecanismo de reação bi molecular entre o $\text{Cl}\cdots\text{CH}_3\text{Cl}$. Distância de ligação (R , em Å), polarizabilidade de recobrimento (α_{OP} , em Å^3), densidade de recobrimento (q_{OP} , em e), repulsão intra-recobrimento ($J_{\text{op}}^{\text{intra}}$) (eV), energia (E^a em eV).....	53
Tabela 4.	Propriedades das ligações químicas do mecanismo de reação bi molecular entre o $\text{Cl}\cdots\text{CH}_3\text{Cl}$. Polarizabilidade de recobrimento (α_{OP} , em Å^3), densidade de recobrimento (q_{OP} , em e) e as propriedades topológicas: densidade eletrônica (ρ_{BCP} em e/a_0^3) e o laplaciano da densidade ($\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ em e/a_0^5).....	55
Tabela 5.	Propriedades das ligações químicas do mecanismo de reação bi molecular entre o $\text{F}\cdots\text{CH}_3\text{Cl}$. Distância de ligação (R , em Å), polarizabilidade de recobrimento (α_{OP} , em Å^3), densidade de recobrimento (q_{OP} , em e), repulsão intra-recobrimento ($J_{\text{op}}^{\text{intra}}$) (em eV) e a Energia (em eV).....	58
Tabela 6.	Propriedades das ligações químicas do mecanismo de reação bi molecular entre o $\text{F}\cdots\text{CH}_3\text{Cl}$. Polarizabilidade de recobrimento (α_{OP} , em Å^3), densidade de recobrimento (q_{OP} , em e) e as propriedades topológicas: densidade eletrônica (ρ_{BCP} em e/a_0^3) e o laplaciano da densidade ($\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ em e/a_0^5).....	61
Tabela 7.	Propriedades das ligações químicas do mecanismo de reação bi molecular entre o $\text{F}\cdots\text{CH}_3\text{Cl}$. Distância de ligação (R , em Å), polarizabilidade de recobrimento (α_{OP} , em Å^3), densidade de recobrimento (q_{OP} , em e), repulsão intra-recobrimento ($J_{\text{op}}^{\text{intra}}$) (em eV).....	65

Lista de abreviaturas e siglas

ACM - Adiabatic Connection Model

ChemBOS – Chemical Bond Overlap Software

CGTO – Contracted Gaussian Type Orbitals

DFT – Density Functional Theory

GGA – Generalized Gradient Approximation

HF – Hartree-Fock

IRC – Intrinsic Reaction Coordinate

LCAO – Linear Combination of Atomic Orbitals

LDA – Local Density Approximation

LMO – Localized Molecular Orbital

CMO – Canonical Molecular Orbital

STO – Slater-Type Orbitals

GTO – Gaussian-Type Orbitals

PGTO – Primitive Gaussian-Type Orbitals

PEP – Potential Energy Profile

TS – Transition State

α_{op} – Polarizabilidade de recobrimento

q_{op} – Carga de recobrimento

j_{OP}^{intra} – Repulsão intra-recobrimento

ISV – Ionic Specific Valence

QTAIM – Quantum Theory of atoms in molecules

ELF – Electron Localization Function

BCP – Bond Critical Point

BP – Bond path

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	19
2.1. OBJETIVO GERAL.....	19
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
3.1. MECÂNICA QUÂNTICA	20
3.2. A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER	21
3.3. A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER	23
3.4. MÉTODO DE HARTREE-FOCK-ROOTHAAN	24
3.4.1. <i>O MÉTODO DE HARTREE-FOCK.....</i>	24
3.4.2. <i>MÉTODO HARTREE-FOCK-ROOTHAAN.....</i>	26
3.5. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	28
3.5.1. <i>AS TEORIAS DE HOHENBERG-KOHN.....</i>	29
3.5.2. <i>EQUAÇÕES DE KORN-SHAM E O MÉTODO AUTO-CONSISTENTE.....</i>	29
3.5.3. <i>APROXIMAÇÃO DA DENSIDADE LOCAL (LDA).....</i>	32
3.5.4. <i>APROXIMAÇÃO DO GRADIENTE GENERALIZADO (GGA).....</i>	32
3.5.5. <i>FUNCIONAIS HÍBRIDOS.....</i>	33
3.6. CONJUNTO DE FUNÇÕES DE BASE	35
3.7. MODELO DE RECOBRIMENTO DA LIGAÇÃO QUÍMICA	37
3.7.1. <i>POPULAÇÃO BRUTA DE RECOBRIMENTO</i>	38
3.7.2. <i>INTEGRAL DE COULOMB INTER E INTRA-RECOBRIMENTO</i>	39
3.7.3. <i>POLARIZABILIDADE DE RECOBRIMENTO.....</i>	40
3.8. TEORIA QUÂNTICA DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS.....	40
4. PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1. ESTUDO COORDENADA INTRÍNSECA DE REAÇÃO.....	44
5.2. ESTUDO DO MODELO DE RECOBRIMENTO	46
6. CONCLUSÃO	70
7. PERSPECTIVAS	71
REFERÊNCIAS.....	72

1. INTRODUÇÃO

O estudo da ligação química é um dos conteúdos centrais do conhecimento químico, sendo objeto de estudo antes mesmo da formulação da mecânica quântica. Compreender a relação entre as propriedades químicas dos elementos e a sua estrutura é fundamental para o estudo da ligação química. Não obstante, o estudo das ligações químicas tem sido de interesse dos químicos ao longo do tempo com a formulação de várias teorias na tentativa de explicar como ocorre interação entre dois centros atômicos formando uma ligação química e, os fatores que levam à sua formação ou quebra. Com isso, a interação química formada pelo compartilhamento de um par de elétrons entre dois átomos vizinhos, a ligação covalente, foi primeiro proposta por Gilbert Lewis em 1916 (ROCHA,2001; DUARTE,2001).

Nesse sentido, de acordo com Brown e colaboradores (2009), no desenvolvimento de teorias da ligação química, os químicos têm analisado o problema através do uso da mecânica quântica. A partir das ideias iniciais de Lewis sobre a ligação química por pares de elétrons, com a junção do modelo de orbitais atômicos, surgiu a primeira teoria acerca da ligação química, que tentou explicar o fenômeno de coesão entre átomos em moléculas, chamada de teoria da ligação de valência. Esse modelo surgiu de um artigo publicado por Walter Heitler e Fritz London em 1927. Sua abordagem foi desenvolvida por Slater (1929) e mais extensamente por Linus Pauling (1931). Esta teoria introduziu conceitos fundamentais acerca da ligação química que são amplamente utilizados na química, física e biologia, tais como o conceito de emparelhamento de spin, classificação de ligações como σ ou π e o conceito de hibridização (ATKINS e DE PAULA, 2004).

De acordo com a ideia de Linus Pauling, ou seja, teoria da ligação pela Valência atômica, os elétrons estão desemparelhados entre os átomos (ou são pares isolados), com isso os orbitais atômicos semipreenchidos se sobrepõem para formar a ligação química (BAND e AVISHAI, 2013).

Paralelamente a essa teoria, surgiu o modelo proposto por Robert Mulliken e Friedrich Hund em 1928 através de contribuições realizadas por outros pesquisadores, conhecido como modelo dos orbitais moleculares (OM). Com isso, os elétrons de valência são localizados em átomos ou em pares de átomos e se

encontram em orbitais (OM) que podem se espalhar por toda a molécula. Este modelo descreve os elétrons nas moléculas utilizando funções de onda chamadas Orbitais Moleculares (OM). A ligação covalente é agora descrita em termos de OM distribuídos por toda a molécula de maneira que um OM Ψ é escrito em termos de uma Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO, do inglês Linear Combination of Atomic Orbitals) (MURREL, 2012).

Portanto, o estudo de como ocorre uma ligação foi, e ainda está sendo, tema de muitas discussões. Na mecânica quântica, várias teorias surgiram na tentativa de descrever a ligação química, no entanto tais modelos apresentam dificuldades em quantificar a capacidade que um átomo tem de fornecer elétron para a formação da ligação. A situação e propriedades associadas às ligações químicas podem ser utilizadas na descrição de várias propriedades de moléculas como por exemplo: compostos de coordenação (MOURA, 2013).

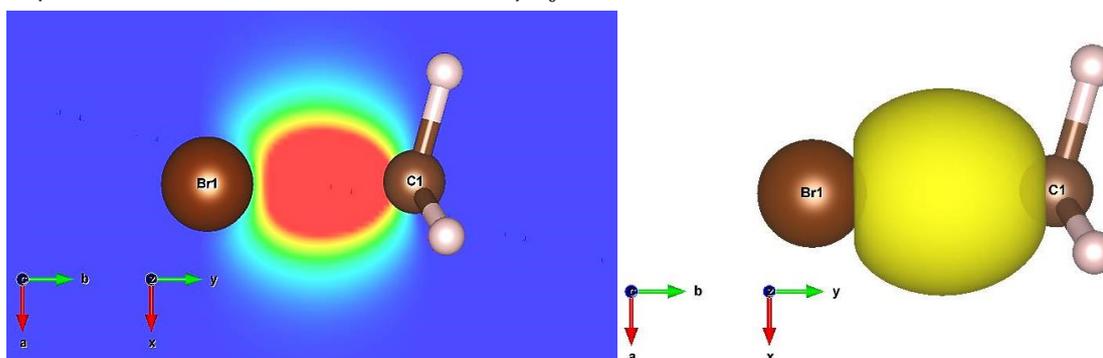
Nessa perspectiva, existem diversos modelos de análise da ligação química, destaca-se o método de topologia da densidade eletrônica que se baseia na Teoria Quântica de Átomos em moléculas (do inglês, *Quantum Theory of Atoms in Molecules*, QTAIM) (BADER, 1991), que descreve as propriedades contida na densidade eletrônica, em busca de pontos críticos, análises de densidades geradas a partir de funções de localização (do inglês, *Electron Localization Function, ELF*) (BECKE, 1990), entre outra que apresentam informações distintas sobre a ligação química, com isso torna-se importante o uso de diferentes métodos para uma avaliação mais completa da ligação química em estudo.

Em 2002, na tentativa de se obter uma compreensão melhor da interação metal-ligante, no caso especial de compostos com íons lantanídeos, foi introduzido o conceito de polarizabilidade da região de recobrimento (OP), que permitiu a obtenção de uma expressão analítica que quantifica essa polarizabilidade, denominada de α_{OP} , além do conceito de valência iônica específica (do inglês, *Ionic Specific Valence - ISV*), que pode ser interpretada como a capacidade do átomos A e B doar carga para a formação da ligação química A-B (MALTA, 2002), anos depois, Renaldo Moura (2013) em sua tese de doutorado introduziu o modelo de recobrimento, criando um software para calcular as propriedades apresentadas por esse modelo, na época chamado de

BOPP (do inglês, Bond Overlap Polarizability Package). Esses conceitos têm sido explorados e testados em diferentes sistemas químicos, bem como as propriedades obtidas. Questões importantes podem ser levantadas através dessas propriedades possibilitando, dessa forma, a existência de relações entre propriedades macroscópicas de materiais e estes descritores. Por exemplo, pode-se citar a excelente correlação entre o índice de refração não linear n_2 e o α_{OP} (ALBUQUERQUE, 2004).

Posteriormente, o então chamado de modelo de recobrimento foi expandido e reformulado (MOURA, 2013), sendo desenvolvido o programa computacional que permite a obtenção de propriedades de recobrimento para sistemas moleculares. O ChemBOS (do inglês, *Chemical Bond Overlap Software*), permite a obtenção das propriedades de recobrimento de ligações químicas utilizando orbitais moleculares localizados, através de uma combinação linear de orbitais moleculares canônicos (OMC). Algumas das propriedades de recobrimento são: a polarizabilidade de recobrimento (α_{OP}), carga de recobrimento (q_{OP}), repulsão intra-recobrimento (J_{op}^{intra}); que é a repulsão de Coulomb entre a densidade populacional e ela mesmo, configura o grau de compactação (dureza) da região de recobrimento. Todas essas propriedades apresentam relações com a natureza da ligação química, tais como: a polarizabilidade da ligação, repulsão dipolo-dipolo, dentre outros, isso se deve ao fato que as ligações possuem características diferentes em situações distintas, além disso é possível a obtenção de um mapa da densidade de recobrimento, como é possível observar na figura 1 para molécula CH_3Br .

Figura 1. Mapa da densidade de recobrimento obtida para a ligação C–Br na molécula de bromo metano. a) densidade mapeada em cores entre os contornos $0,0 e/a_0^3$ (azul) e $0,03 e/a_0^3$ (vermelho). b) Superfície com valor de contorno de $0,09 e/a_0^3$.



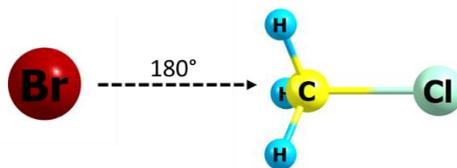
Fonte: Própria.

Esse modelo de recobrimento ainda não foi aplicado em mecanismo de reações, onde as geometrias estão em situações de não-equilíbrio e há ligações químicas sendo formadas e quebradas. Aplicar o modelo de recobrimento em mecanismos de reações químicas simples e já bem elucidados na literatura pode revelar informações importantes da ligação químicas nesses sistemas sob o foco do modelo aqui apresentado.

O mecanismo de reação S_N2 já foi bastante estudado, existindo inúmeras pesquisas experimentais e teóricas (com diferentes métodos computacionais) na literatura, como por exemplo, nos trabalhos publicados por Alkorta, et. al., 2018; Xie, J., et. al., 2014; Villano, et. al., 2006; Tachikawa, H., 2005. Aplicar o modelo de recobrimento nesse mecanismo será o principal objetivo de estudo desse trabalho. Conseqüentemente, as reações S_N2 abordadas nesse trabalho foram escolhidas justamente por serem bem conhecidas e bastante estudadas, permitindo um entendimento mais aprofundado das propriedades de recobrimento no estudo das ligações químicas no decorrer dos mecanismos de reação, que pode revelar aspectos importantes das reações químicas, tais como: a natureza da ligação formada sob o enfoque das propriedades de recobrimento. Com isso, tornar-se fundamental a aplicação do modelo de recobrimento das ligações, uma vez que através de cálculos de Hartree-Fock ou DFT são obtidos os orbitais moleculares canônicos (OMC), cujos são deslocalizados por toda a molécula o que dificulta o estudo do modelo de recobrimento.

Reações S_N2 acontecem quando um nucleófilo se aproxima com ângulos próximos de 180° em relação ao grupo abandonador, como mostra a figura 2. Usando a teoria dos orbitais moleculares, pode-se explicar que os elétrons fluem do orbital de maior energia (HOMO) do nucleófilo para o de menor energia vazio (LUMO) do substrato. À medida que o nucleófilo forma uma ligação, o grupo abandonador se afasta, ocorrendo um inversão na configuração da molécula, ou seja, sua configuração tetraédrica é invertida para o lado oposto. Além disso, essas reações ocorrem apenas em uma única etapa, sem a formação de um intermediário, através da formação de um arranjo instável de átomos, chamados de estado de transição (CAREY,2011).

Figura 2. Nucleófilo se aproximando com ângulos próximos de 180° em relação ao grupo abandonador.

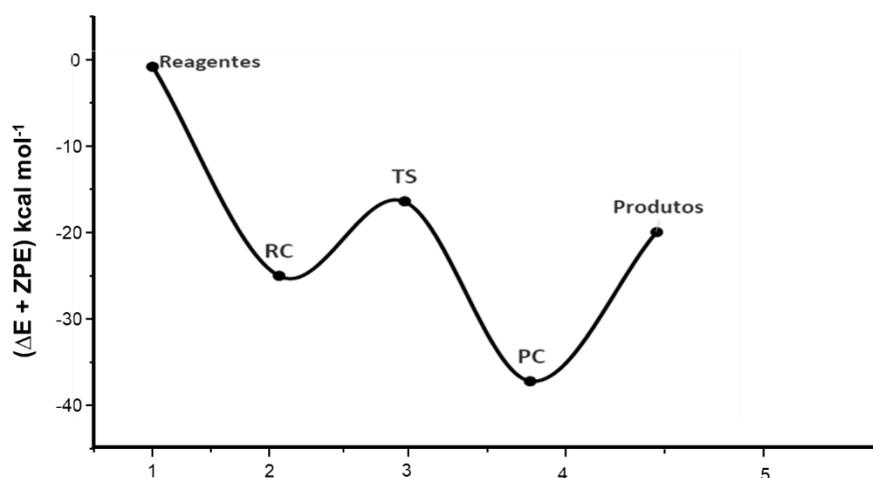


Fonte: Própria.

Para esse tipo de reação, o mecanismo é sistematizado num perfil de energia potencial (do inglês, *potential energy profile, PEP*) com um poço duplo bem definido e característico, como por exemplo: a reação do cloreto com o bromo metano ilustrada na Figura 3.



Figura 3. PEP típico do mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$ em fase gasosa envolvendo o deslocamento de íons, representando a reação $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{ClCH}_3 + \text{Br}^-$.



Fonte: Própria. Adaptada de (TONNER e MCMAHON, 2000).

Neste PEP, a energia de todas as estruturas é menor do que a correspondente aos reagentes separados ao longo da coordenada de reação. Não obstante, o perfil energético apresenta uma única barreira de energia potencial com dois mínimos bem definidos em cada lado da barreira. Esse perfil energético é típico de uma reação $\text{S}_{\text{N}}2$. Neste tipo de mecanismo de reação bimolecular, considera-se que o nucleófilo Cl^- e o substrato CH_3Br são atraídos pela diferença de polarização, em que o carbono está na região positiva do dipolo molecular, devido ao efeito do grupo abandonador, formando um complexo íon-dipolo com estrutura $\text{Cl}^- \cdots \text{CH}_3\text{Br}$, dando origem ao

chamado complexo reagente (RC). Logo após a sua formação, o RC pode se dissociar de volta aos reagentes $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Br}$ ou permanecer como uma supermolécula unida pela interação íon-dipolo, seguindo a reação de deslocamento nucleofílico bimolecular de modo que o nucleófilo Cl^- desloca o grupo abandonador Br^- no substrato através de uma estrutura de máximo de energia (TS, do inglês, *Transition State*) na fig. 2 com estrutura $[\text{Cl}\cdots\text{CH}_3\cdots\text{Br}]$, que deveria levar à estabilização de uma estrutura intermediária $\text{ClCH}_3\cdots\text{Br}^-$ conhecida como complexo dos produtos (PC). Só então, o produto complexo pode ser formado e dissociado nos produtos finais da reação $\text{S}_{\text{N}}2$, $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Br}^-$ (XIE e OTTO, et al., 2014; TONNER e MCMAHON, 2000).

Como mencionado anteriormente, aplicar o modelo de recobrimento para o estudo da ligação química nesse mecanismo de reação $\text{S}_{\text{N}}2$ e acompanhar as variações das propriedades de recobrimento no decorrer da coordenada de reação, bem como fazer comparações entre o modelo de recobrimento e os resultados obtidos com a análise QTAIM pode revelar efeitos eletrônicos ao longo da coordenada intrínseca de reação (IRC, do inglês, *Intrinsic Reaction Coordinate*), é o foco principal deste trabalho. Os sistemas estudados são os halogenetos orgânicos com halometanos dos tipos $\text{X}\cdots\text{CH}_3\text{Cl}$ em que $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ e Br .

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo aplicar o método de análise das ligações químicas baseado nas propriedades de recobrimento para o estudo de ligações químicas em mecanismos de reações orgânicas S_N2 .

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter as geometrias otimizadas dos pontos estacionários que caracteriza o mecanismo de reação;
- Obter os orbitais moleculares localizados;
- Analisar a formação dos reagentes, estado de transição e produtos nesses mecanismos;
- Obter as propriedades de recobrimento das ligações químicas utilizando o modelo de recobrimento;
- Analisar a aplicação do modelo de recobrimento para mecanismos de reações S_N2 ;
- Obter as propriedades das ligações químicas com o modelo QTAIM;
- Realizar estudo comparativo entre as propriedades obtidas com o modelo de recobrimento com a teoria QTAIM.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. MECÂNICA QUÂNTICA

O estudo da mecânica quântica é baseado na teoria física que descreve os sistemas físicos atômico-molecular (subatômico). Apesar disso, pode descrever alguns fenômenos macroscópicos, antes inexplicáveis pela física clássica (LEVINE,2009). As primeiras ideias sobre a mecânica quântica surgiram quando em 1900 Max Planck, através de hipóteses, publicou um trabalho sobre o espectro de radiação do corpo negro. Foi a partir dessa publicação que surgiu a hipótese de Planck de que toda a energia seria irradiada e absorvida na forma de elementos discretos chamados *quanta*. Esse fenômeno ficou conhecido como quantização, dando origem ao que é conhecido atualmente como mecânica quântica.

Depois que Max Planck publicou seu trabalho sobre a quantização da energia, Einstein em 1905 aplicou a hipótese de Planck para quantização da radiação eletromagnética para explicar o efeito fotoelétrico e Louis de Broglie passou a considerar que o comprimento de onda está relacionado ao momento da partícula, ou seja, a dualidade da partícula onda (GRIFFITHS, 2011). Várias contribuições importantíssimas para o avanço da mecânica quântica foram propostas no início dos anos 1900. Posteriormente, em 1925 Heisenberg introduziu sua teoria sobre a mecânica quântica matricial e no ano seguinte, Erwin Schrödinger apresentou a comunidade científica a equação fundamental da mecânica quântica com base teoria ondulatória, fundamentada na hipótese de Louis de Broglie (ATKINS, 2012).

Em meados do anos 20, após as contribuições de Louis de Broglie, teve-se vários colaboradores importantes para o que ficou conhecida como “nova mecânica quântica” ou “nova física” tais como Max Born, Paul Dirac, Werner Heisenberg, Wolfgang Pauli e Erwin Schrödinger, vale ressaltar que alguns aspectos fundamentais da contribuição desses autores ainda são alvo de investigação (EISBERG & RESNICK, 1988).

Como citado no parágrafo anterior esses cientistas foram importantíssimos para o avanço da mecânica quântica, onde destaca-se o físico alemão Max Born que introduziu uma hipótese importantíssima para a equação de Erwin Schrödinger, ele propôs uma interpretação física para a função de onda, onde a probabilidade de

encontrar uma partícula em uma região é proporcional ao quadrado da equação de Schrödinger. Para ser mais preciso o quadrado da função de onda é uma densidade de probabilidade, ou seja, a interpretação probabilística de Max Born contrapõe-se ao determinismo da mecânica clássica e inicia o desenvolvimento de uma nova teoria para estudar movimentos de partículas, onde as propriedades observáveis são descritas como valores esperados. Esta teoria recebeu o nome de mecânica quântica. (ATKINS, 2012).

Devido a importante contribuição desses teóricos na área quântica muitos foram premiados com o Nobel de Física e Química. Apesar dos avanços no início do século XX onde a teoria quântica explicava de forma satisfatória o átomo de Hidrogênio entre outros fenômenos, alguns problemas tinham que ser superados, como por exemplo: a aplicação em sistemas multieletrônicos.

3.2. A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

A equação de Schrödinger fundamental para teoria quântica que busca através de aproximações explicar as propriedades do sistema que a função de onda descreve (PARR e YANG, 1989). Na sua representação mais simples, independentemente do tempo, pode ser descrita da seguinte forma:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

E é a energia total do sistema, Ψ é a função de onda que descreve o sistema e \hat{H} é o operador Hamiltoniano.

A forma típica do operador Hamiltoniano, presente na Eq.1, leva em consideração cinco variáveis independentes para o cálculo de energia total. O mesmo se refere as contribuições de energia cinética dos elétrons e núcleos do sistemas e partes energia potenciais oriundas das atrações, elétrons e núcleos e as repulsões Intereletrônicas e internucleares, portanto, haverá um operador de energia cinética para cada elétron e termos potenciais para as várias atrações e repulsões eletrostáticas no sistema (LOWE & PETERSON, 2006). O Hamiltoniano pode ser descrito na forma não relativística como:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2)$$

O operador \hat{T}_N , está relacionado com a energia cinéticas dos núcleos e pode ser expresso da seguinte forma:

$$\hat{T}_N = \sum_{A=1}^N \frac{\hat{P}_A^2}{2M_A} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\hat{\nabla}_A^2}{M_A} \quad (3)$$

Tem-se quer o operador de energia cinética dos elétrons \hat{T}_e , é dado por:

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^n \frac{\hat{p}_i^2}{2m_e} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \frac{\hat{\nabla}_i^2}{m_e} \quad (4)$$

De acordo com as equações acima, é possível que \hat{P}_A e \hat{p}_i correspondentes aos operadores diferenciais de momento linear dos núcleos e elétrons, respectivamente. Ainda do operador Hamiltoniano inclui-se os \hat{V}_{NN} , \hat{V}_{Ne} e o \hat{V}_{ee} que é a energia potencial da repulsão núcleo-núcleo, atração núcleo-elétron e repulsão elétron-elétron, respectivamente, cujos são representados através das seguintes expressões matemáticas:

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (5)$$

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{Ai}} \quad (6)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (7)$$

Onde, Z_A é a carga do núcleo A, R_{iA} a distância entre o elétron i e o núcleo A, R_{AB} é a distância entre o núcleo A e o núcleo B, r_{ij} a distância entre os elétrons i e j, M_A é a massa do núcleo A e m_e é a massa do elétron (SZABO & OSTLUND, 1989).

Dessa forma a equação de Schrödinger tem papel similar as contribuições das leis de Newton e sua equação de movimento para a mecânica clássica (Força = massa x aceleração). No entanto, a equação de Schrödinger não apresenta solução analítica para todos os sistemas eletrônicos, surgindo alguns teóricos que fizeram aproximações para poder descrever esses sistemas multieletrônicos, cujos serão descritos ao longo desse trabalho.

3.3. A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Nesta aproximação pode-se considerar que o movimento do núcleo é lento, desprezando a energia cinética do núcleo em relação ao movimento dos elétrons devido a diferença de massa, essa diferença de movimento entre o núcleo e elétrons, em que os elétrons pode ser ajustar imediatamente a qualquer mudança na posição do núcleo é chamada de aproximação Born-Oppenheimer (MULLER,2002). Desta forma a função de onda pode ser dada pela seguinte expressão (JENSEN,2007):

$$\hat{H}_{\text{tot}} \Psi_{\text{tot}}(R, r) = E_{\text{tot}} \Psi_{\text{tot}}(R, r) \quad (8)$$

a partir dessa equação e determinada a primeira aproximação que é a separação da função de onda $\Psi_{\text{tot}}(R, r)$, sendo reescrita como um produto das funções de onda nuclear e eletrônica.

$$\Psi_{\text{tot}}(R, r) = \Psi_n(R) \Psi_e(R, r) \quad (9)$$

$\Psi_e(R, r)$ é a função que descreve o movimento dos elétrons, enquanto $\Psi_n(R)$ é a função que descreve o movimento dos núcleos.

Não obstante, pode ser determinadas duas equações, sendo uma separada para elétrons, descrita da seguinte forma:

$$\hat{H}_e \Psi_e(R, r) = E_e(R) \Psi_e(R, r) \quad (10)$$

E uma para núcleos

$$(\hat{T} + E_e(R)) \Psi_n(R) = E_{\text{tot}} \Psi_n(R) \quad (11)$$

Ainda de acordo com (JENSEN, 2007), essas aproximações acima descrita corresponde a desprezar o acoplamento entre as velocidades eletrônicas e nucleares, ou seja, do ponto de vista eletrônico os núcleos são estacionários. Conseqüentemente, a função de onda eletrônica depende parametricamente das coordenadas nucleares, tendo em vista que depende apenas da posição dos núcleos e não do seu momento.

Por conseguinte, o sucesso desta aproximação se dar por conta que os núcleos tem um número de massa grande quando comparado com os elétrons, desta forma qualquer disposição nuclear os elétrons se adaptam quase que instantaneamente, sugerindo que o movimento nuclear; é lento e de característica corpuscular e que o

resultado da medida de suas interações eletrônicas são rápidas e de caráter ondulatório (FITTS, 1999; HOLLAUER, 2007).

A aproximação de Born-Oppenheimer é fundamental, pois simplifica a equação de Schrödinger, uma vez que a separa em duas partes: uma eletrônica e outra nuclear. No entanto, não é possível ter soluções exatas da equação para sistemas multieletrônicos. Desta forma, surge a necessidade de utilizar outras aproximações que tentem resolver esses problemas para a equação de Schrödinger.

3.4. MÉTODO DE HARTREE-FOCK-ROOTHAAN

3.4.1. O MÉTODO DE HARTREE-FOCK

O método Hartree é central e essencial para a química quântica e seus cálculos, pois constitui o primeiro método a utilizar um procedimento numérico iterativo para cálculos de estrutura eletrônica. Também pode ser conhecido como método de campo autoconsistente, incorporando o conceito físico de orbitais atômicos no âmbito de sistemas multieletrônicos, bem como a quebra da degenerescência dos orbitais atômicos de diferentes números quânticos l , como resultado da repulsão Intereletrônica dos elétrons (DO MONTE; VENTURA, 2011).

A origem desse método se dar por volta do final da década de 1920, onde o físico e matemático inglês Douglas Hartree propôs uma forma alternativa para a função de onda ele introduzido o método de campo autoconsistente para o cálculo aproximado da função onda para átomos e íons. Portanto, Hartree assumiu que a função de onda global era um produto de funções de onda para sistemas multieletrônicos (CUSTODIO, 2015). A função de onda de Hartree para um sistema de n elétrons, tem-se que o Operador Hamiltoniano é escrito da seguinte forma:

$$H = \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (12)$$

Onde, h_i o operador de um elétron constituído pela energia cinética e atração nuclear do i -ésimo elétron. O último termo à direita da Eq. 12 corresponde ao operador de dois elétrons de repulsão eletrônica, sendo r_{ij} a distância entre os elétrons i e j .

A partir dessa consideração e incluindo-se o termo de repulsão eletrônica e escrevendo-se a equação de Schrodinger independentemente do tempo tem-se:

$$H\Psi(1, 2, 3, \dots, n) = \sum_{i=1}^n h_i \Psi(1, 2, \dots, n) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} = E\Psi(1, 2, \dots, n) \quad (13)$$

Para resolver analiticamente essa equação, basta considerar que a função de onda é um produto de funções de spin-orbitais, φ_i . Esta aproximação é conhecida como modelo de partícula independente ou produto de Hartree, e é representada matematicamente como:

$$\Psi = \varphi_1(1)\varphi_2(2)\varphi_3(3) \dots \varphi_n(n) \quad (14)$$

esta equação por sua vez tem funções próprias definidas que são chamadas spin-orbitais. Onde cada spin-orbital é definido como o produto de uma função orbital (ϕ_i) por uma função de spin α ou β . Essa equação acima descrita é a aproximação feita por Hartree para cada elétron (LEVINE, 2013).

Portanto, o produto de Hartree não satisfaz todos os critérios importantes para funções de onda, uma vez que os elétrons mudam de sinal se trocarem de lugar um como o outro, nessa perspectiva a função de onda deve mudar de sinal, isso é conhecido como o princípio da antissimetria (SHOLL; STECKEL, 2009). Uma forma simples para construção de funções de onda antissimétricas e a inclusão da indistinguibilidade dos elétrons é a utilização dos determinantes de Slater:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_n(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \dots & \varphi_n(N) \end{vmatrix} \quad (15)$$

O termo $(1/\sqrt{n!})$ é o fator de normalização. Com isso, a energia eletrônica para um sistema de n -elétrons é dada na forma compacta por:

$$E_{el} = \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (16)$$

Os termos de troca são: J_{ij} e K_{ij} , quando $i=j$ as integrais de Coulomb e de troca são idênticas, ou seja, $J_{ij} = K_{ij}$ e se cancelam entre si. Portanto, a inclusão não afeta a energia eletrônica total que pode ser escrita da seguinte forma:

$$E_{el} = \sum_{i=1}^n H_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (17)$$

Essa expressão matemática se baseia em uma descrição física da troca de elétrons (J_{ij} e K_{ij}) em que implicitamente; o sinal muda se dois elétrons são trocados. Desta forma a antissimetria é alcançada através da representação da função de onda em forma de determinantes de Slater. A mudança de duas coordenadas dos spin-orbitais consiste em trocar duas linhas do determinante, como consequência da troca de sinal do determinante. Além disso, satisfaz por exemplo; o Princípio da Exclusão de Pauli, onde dois elétrons não podem ocupar o mesmo conjunto de spin-orbitais o que tornaria a função de onda nula (JANSSEN; NIELSEN, 2008).

Com isso, a equação canônicas de Hartree-Fock, são determinados aplicando o princípio variacional na Eq.17, tem-se que ε_i é a energia orbital, fazendo isso pode considerar que:

$$f(1)\varphi_1(1) = \varepsilon_i\varphi_i(1) \quad (18)$$

Cujo o operador de Fock é dado por:

$$f(1) = h_1 + \sum_j [J_j(1) - K_j(1)] \quad (19)$$

Como é possível perceber usando o determinante de Slater, pode-se garantir que o método inclua na equação de Schrödinger o termo da troca. No entanto, esse não é o único tipo de correlação eletrônica que dever ser descrito para termos uma boa precisão computacional (FERMANN, 1997)

3.4.2. MÉTODO HARTREE-FOCK-ROOTHAAN

Os estudos de Hartree e Fock foram importantes no que se refere spin-orbitais, mas não incluía um aproximações matemáticas importante sobre as funções de bases. Dessa maneira, em 1951, Clemens C.J. Roothaan propôs representar os orbitais de Hartree-Fock através das chamadas funções de bases que são combinações lineares de um conjunto completo de funções conhecidas, com o intuito de explicar sistemas moleculares (LEVINE,2013). Dessa forma, os orbitais moleculares poderiam ser obtidos a partir de funções algébricas conhecidas como funções de base. Portanto, a função de onda molecular é dada por:

$$\Psi_i = \sum_{v=1}^K C_v \Phi_v \quad (20)$$

Que podem ser considerados orbitais de Slater. Sendo os coeficientes C_v um termo que corresponde a uma medida da combinação linear de orbitais Ψ_i , obtidos através da combinação k funções de bases Φ_v previamente escolhidas. Portanto, tem um conjunto de funções Φ_v , cujas são chamadas de conjunto de base. Com o aumento desse conjunto de base da Eq.20, a expansão leva a uma representação mais precisa dos orbitais atômicos, alcançando um limite onde os orbitais não melhoras mais, esse limite é chamado de limite de Hartree-Fock, fornecendo os melhores orbitais (MCQUARRIE, 2008).

Se substituir a Eq.20 na eq.18, obtém-se:

$$f(1) \left[\sum_{v=1}^k C_v \phi_v(r_1) \right] = \varepsilon_i \sum_{v=1}^k C_v \phi_v(r_1) \quad (21)$$

Se multiplicar ambos os lados da esquerda por ϕ_μ^* e integrando sobre r_1 obtem-se:

$$\sum_v C_v \int d r_1 \phi_\mu^*(r_1) f(r_1) \phi_v(r_1) = \varepsilon \sum_v C_v \int d r_1 \phi_\mu^*(r_1) \phi_v(r_1) \quad (22)$$

Definindo a matriz de sobreposição S com elementos de matriz:

$$S = \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \text{ Com } S_{\mu\nu} = \int d r_1 \phi_\mu^*(r_1) \phi_\nu(r_1) \quad (23)$$

E a matriz Fock F com elementos da matriz:

$$F = \begin{pmatrix} F_{AA} & F_{AB} \\ F_{BA} & F_{BB} \end{pmatrix} \text{ Com } F_{\mu\nu} = \int d r_1 \phi_\mu^*(r_1) f(1)(r_1) \phi_\nu(r_1) \quad (24)$$

Pode-se observar que ambas as matrizes são matrizes de Fock do tipo hermitonianas $K \times K$; se for escolhido como um conjunto de funções reais, eles são reais e simétricos.

Através dessas definições podemos reescrever a Eq.18 como:

$$\sum_v F_{\mu\nu} C_v = \varepsilon \sum_v S_{\mu\nu} C_v \quad \mu = 1, 2, \dots, K \quad (25)$$

As equações 23 e 24 são apenas um conjunto de equações simultâneas para o Cv e são chamadas de equações de Hartree-Fock-Roothaan. Podemos escrever a equação 25 de forma mais compacta, escrevendo-as em notação matricial:

$$FC = SC\varepsilon \quad (26)$$

Na Eq. 26 F e o S são as matrizes de Fock $k \times k$ e de recobrimento (overlap), e C é um vetor da coluna $K \times 1$, ε é uma matriz diagonal com K elementos associados as energias dos K orbitais ε_μ . Esta expressão é frequentemente denominada em mecânica quântica de equação secular e sua solução é muito bem conhecida em cálculo numérico.

Apesar das contribuições desses pesquisadores suas teorias apresentam limitações, tais como: a aproximação associada a expansão em um conjunto de funções- base finita, outra limitação desse método é supor que a função de onda que descreve o sistema molecular pode ser representado por um único determinante de Slater, no entanto, para melhorar tais limitações devemos considerar a densidade eletrônica do sistema (MORGON e COUTINHO,2007).

3.5.TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*), é uma das ferramentas mais importantes nos estudos de propriedades químicas, físicas, de moléculas e materiais. A DFT tem como ideia principal a mudança do descritor do sistema da função de onda para a densidade eletrônica do estado fundamental, ou seja, é uma construção teórica que visa resolver a equação de Schrödinger com base na densidade eletrônica ρ , um observável mecânico-quântico que descreve a distribuição de carga em uma molécula, a partir de uma formulação mais acessível em termos da Química Descritiva (SAAVEDRA, AYERS, 2012; CAPELLE,2006).

É possível escrever a energia do estado fundamental de um sistema a partir de um funcional da densidade de probabilidade para o elétron $\rho(r)$ da seguinte forma (Rogers, 2003):

$$E_0 = E = \rho(r) \quad (27)$$

Onde, a função $E = \rho(r)$ é o funcional de densidade e $\rho(r)$ é a densidade eletrônica em um determinado ponto do espaço.

3.5.1. AS TEORIAS DE HOHENBERG-KOHN

De acordo com (LOWE; PETERSON,2006) é possível que a função de onda Ψ para uma molécula de n -elétrons é uma função de $3n$ para as coordenadas espaciais e n para as coordenadas de spin. Através da função de onda Ψ pode-se determinar a função de densidade eletrônica sem spin da molécula, $\rho(1)$, aplicando a integral de $\Psi^* \Psi$ sobre todas as coordenadas de spin e todas as coordenadas do espaço, exceto a de um dos elétrons:

$$\rho(1) = \int |\Psi(1,2, \dots, N)|^2 d\omega_1 d\tau_2 \dots d\tau_N \quad (28)$$

Em 1964, Pierre Hohenberg e Walter Kohn introduziram que, para moléculas no estado fundamental não-degenerado, a energia, a função de onda e as demais propriedades eletrônicas moleculares são determinadas pela a densidade de probabilidade eletrônica do estado fundamental (LEVINE,2013).

Para um sistema com um dado potencial externo $V_{ext}(r)$ e densidade eletrônica $\rho(r)$, o funcional da energia eletrônica para o estado fundamental é dado por:

$$E_e^{(0)} = E[\rho] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho] \quad (29)$$

onde E é denominado “funcional universal de ρ ”. Um funcional independente do potencial externo foi definido por Hohenberg-Kohn como:

$$E[\rho] = \langle \Phi_e | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle \quad (30)$$

pois \hat{T} é o operador energia cinética e \hat{V}_e o energia potencial que aplicam-se universalmente a todos os sistemas eletrônicos. Para os valores corretos de $\rho(r)$, $E(\rho)$ representa a energia eletrônica do estado fundamental $E_e^{(0)}$.

3.5.2. EQUAÇÕES DE KONH-SHAM E O MÉTODO AUTO-CONSISTENTE

Como é possível observar, a ideia inicial por trás do DFT é que a energia de uma molécula pode ser calculada a partir da densidade eletrônica em vez de uma função de onda. No entanto, o teorema inicial aplicava-se de forma única à energia eletrônica no estado fundamental de uma molécula. Uma aplicação plausível na

prática desta teoria foi desenvolvida por Kohn e Sham, que formularam um método similar em estrutura ao método de Hartree-Fock (YOUNG,2001). Nessa formulação, a densidade eletrônica é explícita similar a aproximação de Roothan através de uma combinação linear de funções de base similares, em forma matemática, a orbitais hidrogenoides. Um determinante é então produzido a partir dessas funções, chamadas de orbitais Kohn-Sham. O cálculo de energia é determinado através da densidade eletrônica deste determinante.

Segundo Jensen (2007), matematicamente divide-se a energia eletrônica em duas partes, sendo a maior contribuição equivalente à energia cinética de HF, sendo o operador hamiltoniano escrito na forma da Eq. 31 com $0 \leq \lambda \leq 1$.

$$H\lambda = T + V_{ext}(\lambda) + \lambda V_{ee} \quad (31)$$

O operador potencial externo V_{ext} é igual a V_{ne} para $\lambda = 1$. Para valores intermediários de λ , assume-se que $\lambda_{ext}(\lambda)$ é ajustado de tal maneira que a mesma densidade é obtida para $\lambda = 1$ em um sistema real. Para $\lambda = 0$, que é um sistema hipotético com elétrons não interagentes, a solução exata para a equação de Schrödinger é dada por um determinante de Slater composto de orbitais (moleculares), Φ_i , obtidos pelo funcional de energia cinética exata:

$$T_s = \sum_{i=1}^{N_{elec}} \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (32)$$

O subscrito S evidencia a energia cinética calculada a partir de um determinante de Slater. Os elétrons interagentes corresponde a $\lambda = 1$. Assim, a Eq. 32 é uma aproximação da energia cinética real, mesmo sendo uma melhoria com relação à Eq. 31.

A energia cinética exata pode ser calculada a partir de orbitais naturais (NO) provenientes da matriz de densidade exata.

$$T[\rho_{exact}] = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \langle \phi_i^{NO} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i^{NO} \rangle$$

$$\rho_{exact} = \sum_{i=1}^{\infty} n_i |\phi_j^{NO}|^2$$

$$N_{elec} = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \quad (33)$$

O número de elétrons no orbital (spin) é correspondente ao número de ocupação no orbitais n_i (autovalores da matriz densidade) que estarão entre 0 e 1. Para representar a densidade exata é exigido um número infinito de orbitais naturais. Contudo, a matriz densidade exata não é conhecida, sendo que uma densidade aproximada poder ser determinada em termos de um conjuntos de funções auxiliares de um elétron, ou seja, orbitais monoelétrônicos na forma

$$\rho_{approx} = \sum_{i=1}^{N_{elec}} |\phi_i|^2 \quad (34)$$

Isso corresponde à Eq.33 com números de ocupação de exatamente 1 ou 0. A energia cinética “ausente” da Eq. 34 é, portanto, devido aos números de ocupação que se afastam de ser exatamente 1 ou 0.

Na teoria de Kohn-Sham, a energia cinética é calculada sob a hipótese da não interação eletrônica (Eq.30). Entretanto, os elétrons são interagentes e a Eq.30 não fornece a energia total. Todavia, a diferença entre a energia cinética exata e a calculada é muito pequena. Essa diferença de energia é descrita em um termo de troca-correlação, e uma expressão energética geral de DFT pode ser escrita como na Eq.35

$$E_{DFT}[\rho] = T_s[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (35)$$

em que E_{DFT} denota a energia total. E_{xc} é o termo de troca-correlação descrito por

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (36)$$

A energia cinética é descrita pelo primeiro termo da Eq.36, enquanto que o ultimo termo descreve tanto a energia potencial quanto a energia de troca. As equações de Kohn-Sham foram de extrema importância para a teoria DFT, tornando possível o cálculo da densidade eletrônica através de um procedimento auto-consistente.

Para que seja possível escrever e resolver as equações de Kohn-Sham, é crucial que se saiba o termo de troca e correlação, $E_{xc}[\rho]$. Isso torna necessário a

utilização de outras aproximações para determinar o termo de troca e correlação, como por exemplo, o LDA e GGA que será descrito a seguir.

3.5.3. APROXIMAÇÃO DA DENSIDADE LOCAL (LDA)

A Aproximação da Densidade Local (LDA, do inglês *Local-Density Approximation*) é uma aplicação simplificada do potencial de troca e correlação localizada, apresentando tratamento exato para a energia cinética, sendo válida para sistemas que variam lentamente em uma escala atômica (MORGON; CUSTODIO, 1994). Neste caso:

$$E_{LDA}^{XC}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon^{XC} dr \quad (37)$$

onde ε^{XC} é a energia de troca e correlação para um gás uniforme de elétrons de densidade ρ .

Assim como os demais métodos posteriores descrito, esse método apresenta limitações quanto a sua aplicação. Em sistemas que variam lentamente a densidade eletrônica, os métodos LDA fornecem resultados muito precisos para o comportamento químico do sistema. Todavia, essa aproximação falha em sistemas em que a densidade eletrônica varia de forma acentuada, tendo gradientes elevados.

3.5.4. APROXIMAÇÃO DO GRADIENTE GENERALIZADO (GGA)

Uma aproximação que buscar resolver o problema do termo de troca e correlação é a Aproximação do Gradiente Generalizado (do inglês, *Generalized Gradient Approximation*, GGA), em que a primeira derivada da densidade é incluída como uma variável. Esse método as vezes são classificados como métodos não-locais, uma vez que os funcionais dependem apenas da derivada da densidade em um determinado ponto e, não em um volume no espaço como na energia de troca de HF. Métodos GGA visam melhorar o modelo LDA (ENGEL e DREIZLER, 2011). A expressão geral para o termo de troca na aproximação GGA é:

$$E_{GGA}^X[\rho] = E_{LDA}^X - \sum_{\sigma} F(s_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(r) dr \quad (38)$$

onde σ representa a densidade de spin da $S_\sigma = |\nabla\rho|/\rho_\sigma^{4/3}$. Há diferentes formas de descrever o termo $F(s_\sigma)$ originando diferentes métodos DFT.

Existem várias aproximações para o funcionalismos de troca do tipo GGA, sendo que um dos mais antigos e mais populares foi proposto por (A. D. Becke (B ou B88)) bem como (Perdew e Yue 1986) entre outros, que sugeriram como uma correção para a energia de troca LDA.

3.5.5. FUNCIONAIS HÍBRIDOS

Os funcionais híbridos de troca-correlação são os mais utilizados no cálculos químicos quânticos. Um funcional híbrido é dado a partir do termo de troca e correlação de um funcional puro e dos termos de troca de HF (LEVINE,2013), como é possível observar a seguir:

$$E_{XC}^{\text{híbrido}} = (1 - a)E_{XC}^{\text{DFT}} + aE_{XC}^{\text{HF}} \quad (39)$$

Deste modo, podemos perceber um funcional híbrido inclui um funcional de troca e correlação que adiciona uma parte da equação a uma parcela exata de troca da teoria Hartree-Fock com o termo de troca e correlação de outras fontes, tendo como exemplo, LDA.

Surgiram os funcionais meta-GGAs, no entanto, nem todos são funcionais híbrido, eles utilizam a derivada de segunda ordem ($|\nabla\psi_i(r)|^2$), chamado de laplaciano ou a densidade de energia cinética como mostrado na equação abaixo (SHOLL; STECKEL,2009) :

$$\tau(r) = \sum_i^{\text{ocupado}} \frac{1}{2} |\nabla\psi_i(r)|^2 \quad (40)$$

Essa expressão contém a mesma informação física que o Laplaciano da densidade eletrônica, e usar essas quantidades tem várias vantagens; então $\tau(r)$ pode ser usado em funções meta-GGA de $\nabla_{n(r)}^2$.

O funcional de Becke 3 (B3) é o exemplo de funcional híbrido mais conhecido, com o popular método B3LYP (Becke, de três parâmetros, Lee-Yang-Parr) definido pela equação a seguir.

$$E_{B3LYP}^{XC} = (1 - a)E_{LDA}^X + aE_{HF}^X + bE_{BB8}^X + (1 - c)E_{VWN3}^C + cE_{LYP}^C \quad (41)$$

em que as letras a , b e c são parâmetros empíricos determinados ajustando-se a dados experimentais e dependendo das formas escolhidas para E_x^{GGA} e E_c^{GGA} . Esse valores variam em torno de $a \sim 0,2$, $b \sim 0,7$ e $c \sim 0,8$. Versões subsequentes denotadas B97 e B98 empregaram dez parâmetros de ajuste, mas as melhorias foram bastante sutis em relação à versão de três parâmetros (JENSEN, 2017).

Inclusões empíricas na composição dos funcionais da DFT foram feitas para descrever adequadamente as interações intermoleculares como por exemplo: a dispersão ou forças de van der Waals (JURECKA, et. al., 2007). A partir das contribuições de Grimme (2004 e 2006) se adicionou um termo de dispersão as equações de Kohn-Sham com o intuito de corrigir esses problemas relacionados as interações intermoleculares. Como mostra a equação a seguir:

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_{disp} \quad (42)$$

onde, E_{KS-DFT} é a energia de Kohn-Sham auto-consistente usual como obtidos a partir do escolhido DF e o E_{disp} é o efeito da dispersão já descrita acima. Um conjunto de parâmetros atômicos podem ser melhorados através da aplicação do método DFT-D em muitas áreas da química (GRIMME, 2006).

Em 2008 Chai e Head-Gordon propuseram os funcionais híbridos, ω B97 e ω B97X. E ω B97X contém uma pequena fração da troca de curto alcance para particionar operador Coulomb, Short-Range (SR) e Hatree-Fock (HF), com isso tenha-se que o "X" representa o uso da troca SR com o HF, esse funcional é dado pela seguinte função:

$$E_{XC}^{\omega B97X} = E_X^{LR-HF} + C_X E_X^{SR-HF} + E_X^{SR-B97} + E_C^{B97} \quad (43)$$

Onde, E_C^{B97} e E_X^{SR-B97} são os termos de spin, C_X é um pequeno número fracionado, tipicamente variando de 0,2 a 0,25 para a termoquímica e de 0,4 a 0,6 para a cinética, já o termo E_X^{SR-HF} é a troca de SR HF e E_X^{LR-HF} é o termo de troca de Long-Range (LR) Hatree-Fock (HF). Como pode-se observar, essa equação não inclui o termo de dispersão. Ainda em 2008, esses mesmos autores incluíram o termo de dispersão de Grimme com o intuito de melhorar os resultados do funcional ω B97X para as interação intermoleculares.

3.6 CONJUNTO DE FUNÇÕES DE BASE

Para representar os orbitais são utilizadas funções de bases, a adequação do conjunto de bases é crucial para a realização dos cálculos. O uso de conjunto de bases menores fornece resultados não confiáveis e, para termos uma maior precisão, tenta-se sobre exceder para o limite completo de base (ATKINS, 2009). Essas funções são modelos matemáticos usados para representar orbitais moleculares.

Para os cálculos de estruturas eletrônicas existem dois tipos de funções de bases mais utilizadas, Slater e Gaussianas (CRAMER, 2004). Cada orbital atômico pode ser representado por um conjunto de funções de Slater (STO) (do inglês “Slater Type Orbitals”) expressa pela Eq.44, escrita em forma de coordenadas esféricas como:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(X, Y, Z) = N Y_{l,m}(Y, Z) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (44)$$

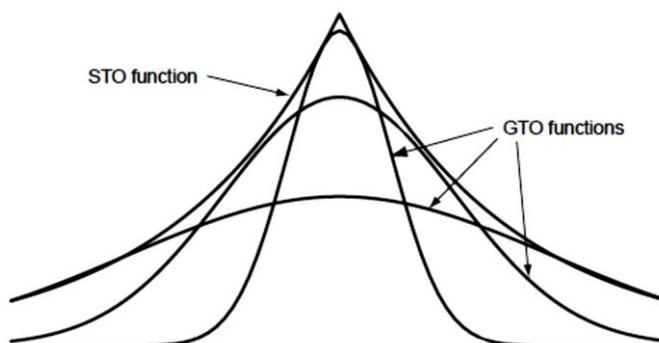
onde N é uma constante de normalização, $Y_{l,m}$ são funções dos harmônicos esféricos, n o número quântico principal, l o número quântico de momento angular e m o número quântico da componente do momento angular sobre o eixo z .

Os orbitais atômicos podem ser descrito também por combinações de funções Gaussianas (GTO) (do inglês “Gaussian Type Orbitals”) expressas em coordenadas cartesianas como representado na eq. 45

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(X, Y, Z) = N X^{l_x} Y^{l_y} Z^{l_z} e^{-\zeta r^2} \quad (45)$$

Por conseguinte, a dependência do r^2 na exponencial torna as GTOs inferiores as STO em dois aspectos. No núcleo, uma GTO tem um declive zero, diferente da STO que tem cúspide, devido a isto as GTOs não apresentam comportamento assindótico próximo à região do núcleo. Outro problema é que o GTO cai muito rapidamente longe do núcleo em comparação com uma STO, e a “cauda” da função de onda é conseqüentemente mal representada. Tanto STOs como GTOs podem ser escolhidos para formar uma base completa, mas as considerações acima indicam que são necessários mais GTOs para alcançar uma certa precisão em comparação com STOs. Uma diretriz aproximada diz que três vezes mais GTOs que STOs são necessários para atingir um determinado nível de precisão (JENSEN, 2007). Como mostra a figura 4.

Figura 4. Representação gráfica de uma função STO modelado por uma combinação linear de três GTOs



Fonte: YOUNG, 2007.

Como podemos perceber para uma STO é feito uma combinação de funções GTOs essa aproximação é feita na tentativa de aproxima-las das funções STOs. Cada GTO usada na união é chamada de função primitiva (PGTO, do inglês *Primitive Gaussian Type Orbitals*) e a combinações de várias GTO é chamado de GTO contraída (CGTO, do inglês *Contracted Gaussian Type Orbitals*).

Segundo Young (2007), existem dois tipos de funções de bases comumente utilizadas na química quântica computacional que são as do tipo Pople e Dunning. As funções de bases que se baseia na aproximação CGTO foram desenvolvidas por Pople, são indicadas pelas terminações 6-31G. Esta notação simboliza que cada núcleo de orbital é descrito por uma única contração de seis primitivas GTO e cada orbital de camada de valência é descrita por duas contrações, uma com três primitivas e outra com uma primitiva. Esses conjuntos de bases são muito comum, particularmente para moléculas orgânicas. Outros conjuntos de bases de Pople neste conjunto são do tipo 3-21G, 4-31G, 4-22G, 6-21G e 6-311G. Algumas inclusões podem ser feitas às bases: 6-31+G** ou 6-31+G(d,p). Tal descrição na base de Pople, com símbolo “+” denota o uso de funções difusas e o “**” refere-se à inclusão de função de polarização.

As bases de Dunning são ditas como “consistente com a correlação” (cc, do inglês *correlation consistent*), foram desenvolvidas para recuperar a energia de correlação eletrônica. São classificadas de acordo com seu tamanho e apresenta a simbologia cc-pVnZ, em que o n representa a qualidade da descrição da valência. n=T significa valência triplo-zeta, o que significa que há três contrações de valência, como em uma base de 6-311G. Essa simbologia pode sofrer outras variações como por

exemplo variar de cc-pVDZ, cc-pVQZ e cc-pV5Z, com valências duplo-, quádruplo- e quádruplo-zeta, respectivamente. A inclusão da função de difusa é representada pelo prefixo “aug” (BOYD, et al., 2009)

Ainda existem as funções de bases de Ahlrichs apresentadas por (WEIGEND; BALDES, 2010) que são as def2 de “default”, essas bases apresentam resultados de polarização melhores do que os de Pople e Dunning, além de apresentar um menor custo computacional para elementos de 2ª ordem da tabela periódica.

3.7. MODELO DE RECOBRIMENTO DA LIGAÇÃO QUÍMICA

Os cálculos Hartree-Fock ou DFT permitem a obtenção dos orbitais moleculares canônicos (OMC), que são deslocalizados por toda a molécula. No entanto, a utilização desses orbitais dificulta a aplicação no modelo de recobrimento originalmente proposto, que usava uma série de aproximações (MALTA, 2002; MALTA 2005), de tal forma que expressões analíticas correlacionava a polarizabilidade de recobrimento (OP) com alguns parâmetros relacionados a ligação química, tais como a região de recobrimento α_{OP} . No entanto, a utilização de orbitais moleculares localizados (LMO) em sistema molecular é possível utilizando um procedimento numérico, através do método de campo finitos, para a obtenção da polarizabilidade de cada LMO (MOURA,2013).

Ainda de acordo com Moura (2013), utilizar orbitais molecular localizados (LMO) torna possível estudar algumas propriedades moleculares, como por exemplo: uma ligação química entre um átomo A e outro B através de seus orbitais localizados, de tal maneira que a polarizabilidade e outras propriedades de recobrimento da ligação podem ser particionadas em contribuições atômicas (A e B) e de recobrimento (AB e BA).

A partir de uma aproximação da combinação linear de orbitais atômicos a densidade de recobrimento pode ser obtida utilizando a partição da densidade eletrônica de um LMO da interação química entre os dois centros atômicos. Todavia, na Eq.47 a seguir, a densidade eletrônica do LMO é reportada como uma soma com relação aos orbitais atômicos em função coeficientes de expansão e das funções gaussianas (MOURA,2013).

$$\rho = |\psi(r)|^2 = \left| \sum_i^m C_i \varphi_i \right|^2 \quad (47)$$

Onde C_i são os coeficientes de expansão e φ_i são as funções gaussianas que podem ser tanto primitivas como contraídas. Pode-se separar a contribuição da densidade eletrônica individual de cada LMO, através da seguinte equação.

$$\rho = \left| \underbrace{\sum_{i \in A} C_i \varphi_i}_A + \underbrace{\sum_{j \in B} C_j \varphi_j}_B + \underbrace{\sum_{k \notin A, B} C_k \varphi_k}_K \right|^2 \quad (48)$$

Tem-se que A e B são as contribuições de cada átomo, enquanto K é a contribuição restante do sistema químico. As funções de bases podem ser consideradas reais e expandidas, então, pode-se decompor a densidade local de cada LMO da Eq.48 na forma da Eq.49.

$$\begin{aligned} \rho &= (A + B + K)^2 \\ \rho &= A^2 + B^2 + K^2 + \underbrace{AB + BA}_{OP} + 2AK + 2BK \end{aligned} \quad (49)$$

Dessa forma, a partir da Eq.49 a densidade eletrônica de recobrimento da ligação (A-B) pode ser determinada através da Eq.50;

$$\rho_{OP}(r) = \sum_{i \in A} C_i \varphi_i \cdot \sum_{j \in B} C_j \varphi_j + \sum_{i \in B} C_i \varphi_i \cdot \sum_{j \in A} C_j \varphi_j \quad (50)$$

Ou

$$\rho_{OP}(r) = 2 \sum_{\substack{i \in A \\ i \in B}}^m \sum_{\substack{j \in B \\ j \in A}}^n C_i C_j \varphi_i \varphi_j \quad (51)$$

Onde, $C_i C_j$ são os coeficientes dos LMO e $\varphi_i \varphi_j$ são as funções de base.

3.7.1. POPULAÇÃO BRUTA DE RECOBRIMENTO

De acordo com Moura (2013), pode-se realizar uma análise populacional (similar a análise de Mulliken), onde a população de caroço e recobrimento por ser

decompostas separadamente e, a população de recobrimento é dividida entre os átomos. Através dessa separação é possível escrever as populações bruta de caroço (orbital) e recobrimento individuais dos LMOs, integrando Eq.51. Desta forma escreve-se a Eq.52 incorporando essas concepções, em que segundo termo desta equação descrever a contribuição de recobrimento.

$$p_{(r)} = 2 \left(\sum_{i \in A}^m \sum_{j \in B}^n C_i C_j S_{ij} + 2 \sum_{\substack{i \in A \\ i \in B}}^m \sum_{\substack{j \in B \\ j \in A}}^n C_i C_j S_{ij} + \sum_{i \in A}^m \sum_{j \in B}^n C_i C_j S_{ij} \right) \quad (52)$$

Surge os termos S_{ij} que são as integrais de recobrimento entre cada funções de base.

3.7.2. INTEGRAL DE COULOMB INTER E INTRA-RECOBRIMENTO

A densidade de recobrimento é mapeada para uma ligação química de interesse para ser estudada, onde cada densidade é uma malha de pontos no espaço (três dimensões), através de integrais de Coulomb (MOURA, 2013). Dada por:

$$J_{OP} = \int \rho_{OP} \frac{1}{r_{12}} \rho_{Op} dr_1 dr_2 \quad (53)$$

A equação acima descrita gera um somatório que é representada em 6 dimensões, determinada a seguir:

$$J_{OP}^{intra} = \sum_{x_i} \sum_{y_i} \sum_{z_i} \sum_{x_j} \sum_{y_j} \sum_{z_j} \rho_{OP}(x_i, y_i, z_i) \frac{1}{r_{12}} \rho_{OP}(x_j, y_j, z_j) \Delta v_1 \Delta v_2 \quad (54)$$

Com isso, a repulsão intra-recobrimento mostrada na Eq.54, é a repulsão de Coulomb entre a densidade populacional e, ela mesmo, configurando o grau de compactação da região de recobrimento. Integrais de repulsão entre densidades associadas a diferentes contribuições de recobrimento (inter-recobrimento) podem ser calculadas, sendo capaz de fornecer informações fundamentais sobre as ligações químicas, cuja podem ter relação com o modelo de repulsão entre os pares de elétrons de valência (MOURA, 2013).

3.7.3. POLARIZABILIDADE DE RECOBRIMENTO

O cálculo de polarizabilidade de um sistema químico usando o método de campos finitos, necessita de quatro conjuntos de LMO: um sem perturbação externa e três perturbados por campos elétricos uniformes (GORDON, 2001). Para isso a decomposição de um LMO de contribuição atômica e de recobrimento, em que, cada elemento da matriz dipolo pode ser escrito como:

$$\langle \chi | \hat{\mu}_r | \chi \rangle = \langle \sum_i C_i \varphi_i | \hat{\mu}_r | \sum_j C_j \varphi_j \rangle \quad (55)$$

Rearranjando tem-se;

$$\langle \chi | \hat{\mu}_r | \chi \rangle = \sum_i \sum_j C_i C_j \langle \varphi_i | \hat{\mu}_r | \varphi_j \rangle \quad (56)$$

Onde C_i é o coeficiente de expansão e φ_i é as funções de bases. Analisando a Eq.56

Em função dos LMO de uma ligação A-B de um sistema molecular, como por exemplo: AB_3 , pode ser decomposta em quatro contribuições: i e j pertencentes a A; i e j pertencentes a B; i e j pertencentes aos outros átomos; i pertencente a A e j pertencente a B ou i pertencentes a B e j pertencente a A, sendo que as últimas representam as contribuições de recobrimento da ligação (MOURA, 2013). Fazendo uma análise por separação do dipolo induzido e, aplicando na aproximação de campos finitos, a polarizabilidade de recobrimento pode ser calculada por:

$$\alpha_{OP} = -\frac{2}{F_{x'}} \left(\sum_{\substack{i \in A \\ i \in B}}^m \sum_{\substack{j \in B \\ j \in A}}^n C_i' C_j' \langle \varphi_i | \hat{\mu}_r | \varphi_j \rangle - \sum_{\substack{i \in A \\ i \in B}}^m \sum_{\substack{j \in B \\ j \in A}}^n C_i^0 C_j^0 \langle \varphi_i | \hat{\mu}_r | \varphi_j \rangle \right) \quad (57)$$

Onde, C_i^0 e C_i' é a função dos coeficientes de expansão para os LMO não perturbado e perturbando, respectivamente.

3.8 TEORIA QUÂNTICA DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS

A teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM- *Quantum Theory of Atoms in Molecules*) é baseada na mecânica quântica e fundamentada na análise topológica da distribuição da densidade eletrônica ou densidade da carga eletrônica, $\rho(r)$, desenvolvida por R.F.M Bader em 1991 (OLIVEIRA, 2010). Esse modelo quântico é uma ferramenta inovadora no estudo da ligação química bem como para distinguir as

interações inter e/ou intramoleculares. A análise topológica do sistema molecular vem do gradiente da densidade eletrônica ($\nabla\rho$) onde se obtém os pontos críticos, pontos de acúmulo de carga elétrica, e o caminho de ligação, linha unindo dois quaisquer átomos num sistema molecular ligado chamados de atratores (OLIVEIRA, 2010).

Quando consideramos a formação da ligação química, busca-se um ponto onde cada trajetória $\nabla\rho$ se origina e termina em um ponto crítico neste campo, onde o gradiente da densidade seja igual à zero ($\nabla\rho = 0$) (BADER,1991). Nessa mesma perspectiva Oliveira (2010) destaca que essas trajetórias se originam de um ponto que são localizados entre os “núcleos”, chamando-o de ponto crítico de ligação (BCP – *Bond Critical Point*), que conecta os atratores através de a trajetórias de ligação (BP – *Bond path*). A localização dos BCP é feita através do Laplaciano da densidade eletrônica ($\nabla^2\rho$), conforme a Eq. 58 a seguir:

$$\nabla^2\rho = \frac{\delta^2\rho}{\delta x^2} + \frac{\delta^2\rho}{\delta y^2} + \frac{\delta^2\rho}{\delta z^2} \rightarrow \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (58)$$

Considerando o laplaciano, tem-se que o primeiro ponto crítico do átomo é (3,-3), é um atrator nuclear com todos os valores negativos $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ onde a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ é máxima localmente. O segundo tipo de ponto crítico (3,-1) é o ponto crítico da ligação, BCP, com dois autovalores negativos ($\lambda_1 e \lambda_2$) e um terceiro positivo (λ_3) com densidade eletrônica sendo um ponto de máximo; o terceiro ponto crítico de ciclo é (3,+1) é um ponto crítico de anel, com dois autovalores positivo ($\lambda_2 e \lambda_3$) e um negativo λ_1 com densidade eletrônica sendo mínimo e por último o ponto crítico de cage (3,+3) ou ponto crítico de gaiola, com todos os autovalores positivos ($\lambda_1, \lambda_2 e \lambda_3$), com densidade eletrônica sendo um mínimo local (BADER,1991). O estudo da ligação química por essa teoria pode nos trazer informações importantíssima na classificação de qualquer tipo de ligação química e interação química (interação de Van der Waals, ligação de hidrogênio, etc).

4. PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

Neste trabalho de mestrado, os cálculos foram realizados via acesso remoto em um cluster de computadores com o seguinte recurso computacional:

- Cluster de computadores do laboratório de química Molecular de Reações Químicas (LMMRQ-UFPB) formado por dois computadores, cada um com 40 processadores do tipo Intel(R) Xenon(R) CPU E5-2670 v2 @ 2.50GHz e 64 GB de memória RAM; quatro computadores, sendo dois computadores com 64 processadores AMD Opteron(tm) processor 6380 2.50GHz e 64 GB de memória RAM, e outros dois com 24 processadores do tipo Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2630 v2 @ 2.60GHz e 64 de memória RAM;
- Cluster do Grupo de Química Teórica e Computacional, em Areia – PB, Campus II da Universidade Federal da Paraíba. O recurso computacional disponível e: 10x estações de cálculo Intel Xeon (8 núcleos, com 8 GB DDR2 FBDIMM, HD 750 GB); 1x estação de calculo AMD (FX OctaCore, 8 GB DDR3, HD 1 TB); 1x Intel Core i7 (8 núcleos, 16 threads, 32 GB DDR4, HD 2 TB), 1x AMD Ryzen 2700 (8 núcleos, 16 threads, 32 GB DDR4, SSD 500 GB), tudo isso controlado por um *frontend* Intel Core i5 com HD 2 TB. Todas as maquinas são estabilizadas por *nobreaks* individuais de 1400 VA ou coletivos de 2200 VA e 3000 VA;
- Cluster de computadores do Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho, em São Paulo (CENAPAD-SP) composto por 40 nós computacionais SMP modelo IBM P750, com processadores Power7 de 3,55GHz e 128 GB de memória RAM.

Os sistemas abordados foram o $X'\cdots CH_3X$ em que $x' = F, Cl$ e Br e $X = Cl$. As geometrias de equilíbrio e dos estados de transição (TS) foram obtidas usando a teoria do funcional da densidade, utilizando-se o funcional B3LYP e o conjunto de base aug-cc-pVDZ, utilizando-se o programa GAMESS (M.W.SCHMIDT et al., 2013).

Foram realizados cálculos de IRC, onde determinou-se a coordenada de reação intrínseca a partir da estrutura do estado de transição, no sentido direto (TS → Produtos) e no sentido reverso (TS → Reagentes). Pegando os pontos do IRC para realiza-se os cálculos de localização de orbitais no programa GAMESS com o

funcional ω B97X-D com a função de base aug-cc-pVDZ. O método para a localização dos orbitais empregado foi o de Pipek-Mezey (PIPEK, MEZEY, 1989). Depois de realizar os cálculos de orbitais localizados foi aplicado o modelo de recobrimento, para obtenção de propriedades das ligações químicas que compõem os sistemas estudados, como a polarizabilidade de recobrimento (α_{OP}), carga de recobrimento (q_{OP}), mapas de densidades e a repulsão intra-recobrimento (J_{op}^{intra}). Os cálculos para a análise topológica de QTAIM foram realizados no programa Multiwfn. Salienta-se o foco nas ligações químicas entre o nucleófilo e grupo abandonador de cada reação orgânica S_N2 estudada.

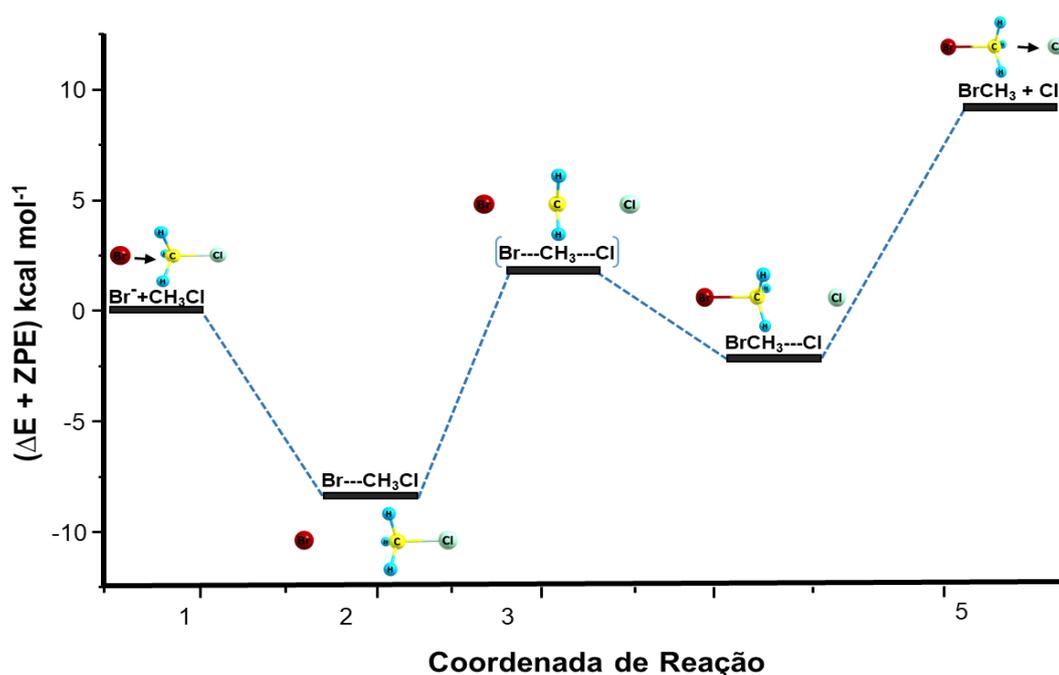
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESTUDO COORDENADA INTRÍNSECA DE REAÇÃO

Para o estudo da aplicação do modelo de recobrimento de ligação química em mecanismo de substituição nucleofílica S_N2 , no estado gasoso entre $Br\cdots CH_3Cl$, $Cl\cdots CH_3Cl$ e $F\cdots CH_3Cl$, inicialmente foi determinada a coordenada de reação em função da energia total (ΔE) mais a energia relativa (ZPE, do inglês, Zero Point Energy) em $kcal\cdot mol^{-1}$, para cada ponto estacionário da reação.

Para a reação em que o brometo é o nucleófilo, reagindo com clorometano, o seguinte perfil de reação foi determinado, com cada ponto estacionário ilustrado na Figura 5.

Figura 5. Perfil da reação química entre o brometo e o cloro metano.

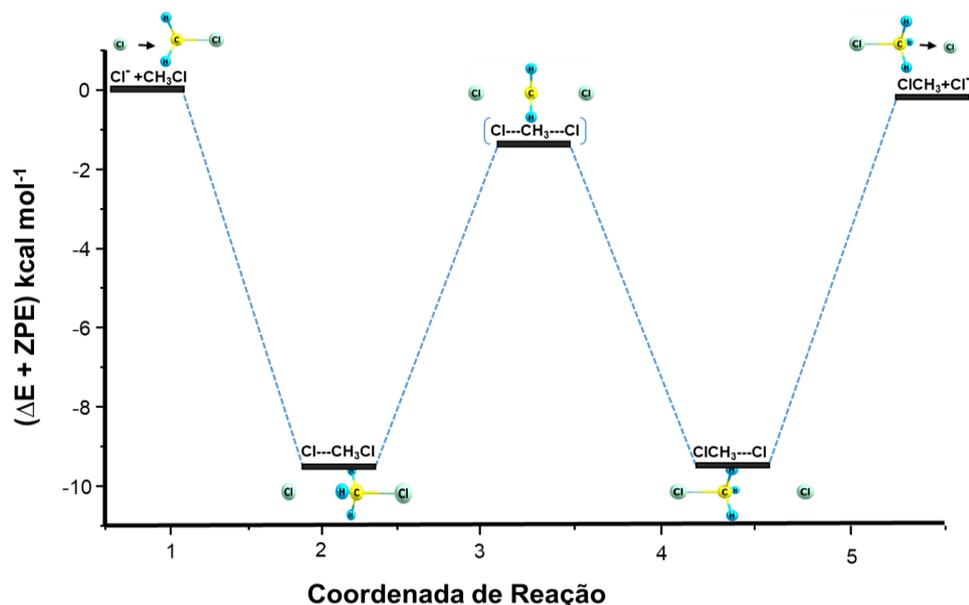


Fonte: Própria.

Como pode ser verificado na Figura 5, tem-se no início da reação os reagentes estão separados, seguindo à formação do complexo íon-dipolo denominado de complexo reagente (RC) que é a estabilidade em $-8,60\ kcal\ mol^{-1}$ devido à interação entre o Br^- e C. Descrevendo o caminho percorrido pelos núcleos desde o estado de reagente até o estado de produto, tem-se uma região limite de mais alta energia denominada de estado de transição com energia de $1,75\ kcal\ mol^{-1}$ e, seguindo o IRC, tem-se a formação do segundo íon-dipolo denominado de produto complexo (PC)

com o valor de $-2,52 \text{ kcal mol}^{-1}$. Esses resultados estão de acordo com os já relatados por Tonner e McMahon (2000). A Figura 6 mostra o perfil de reação para o cloreto com o cloro metano.

Figura 6. Perfil da reação química entre o cloreto e o cloro metano

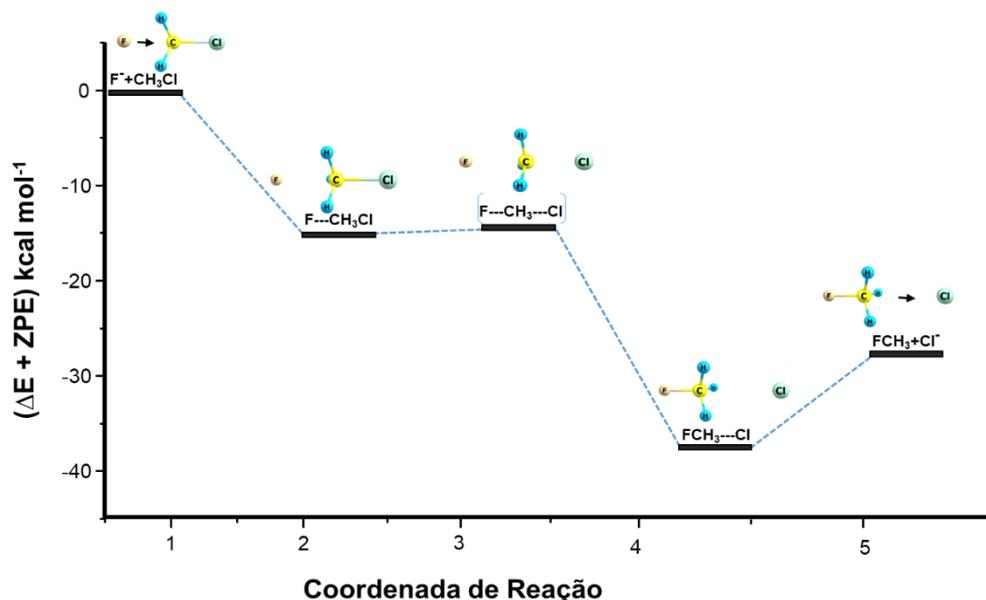


Fonte: Própria.

Nota-se na figura 6 que os reagentes e produtos tem as mesmas energias uma vez que estamos apenas substituindo um cloro por outro na reação. Partindo dos reagentes, tem-se a formação do complexo reagente com um valor de energia relativa $-9,72 \text{ kcal mol}^{-1}$ correspondente a interação íon-dipolo mais estável que os reagentes, o estado de transição tem um valor de $-1,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ e o produto complexo apresenta o mesmo valor de energia relativa do complexo reagente.

Já para a reação entre o fluoreto com o cloreto de metila obteve-se o seguinte perfil de reação para cada ponto estacionário, partindo dos reagentes o RC apresentou um valor de $-15,9 \text{ kcal mol}^{-1}$, enquanto que a estrutura de máximo de $-15,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, o PC um valor de $-39,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ e os produtos por sua vez um valor de $-29,2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Cineticamente é uma reação muito rápida, apresentando uma menor energia relativa, como é possível observar trata-se de uma reação, como mostra a Figura 7 a seguir.

Figura 7. Perfil da reação química entre o fluoreto e o cloro metano.



Fonte: Própria.

Como pode-se observar por se trata de uma reação orgânica $\text{S}_{\text{N}}2$ haverá um único ponto de máximo na coordenada de reação e um único estado de transição, é possível perceber que com a mudança do nucleófilo tem-se uma mudança na energia na formação do íon-dipolo no TS para cada reação uma vez que a nucleofílicidade em fase gasosa aumenta do $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$. Essa comportamento se inverte caso a reação seja realizada em solventes próticos, uma vez que o flúor tem um menor raio atômico, com isso os elétrons vão ter uma interação maior com o seu núcleo, ou seja, o F é um bom nucleófilo e conseqüentemente uma base Lewis forte, no entanto, é um ruim grupo de saída em relação aos demais halogênios, pois quanto mais fraca a basicidade de um grupo, melhor e a sua habilidade de saída (CAREY, 2011).

5.2 ESTUDO DO MODELO DE RECOBRIMENTO

Após o estudo das coordenadas de reações intrínsecas de cada substituição nucleofílica bimolecular, aplicou-se o modelo de recobrimento para cada sistema onde serão apresentados os resultados obtidos aplicando o ChemBOS para o estudo dos mecanismos de reações acima mostrados, foco principal desse trabalho. A tabela 1 sintetiza os resultados obtidos para o mecanismo entre $\text{Br} \cdots \text{CH}_3\text{Cl}$ estudada.

Tabela 1: Propriedades das ligações químicas no mecanismo de reação bimolecular entre o Br...CH₃Cl. Distância de ligação (R, em Å), polarizabilidade de recobrimento (α_{OP} , em Å³), densidade de recobrimento (q_{OP} , em e), repulsão intra-recobrimento (J_{OP}^{intra} , em eV), energia (E^a em eV).

IRC	α_{OP} (C-Br)	α_{OP} (C-Cl)	q_{OP} (C-Br)	q_{OP} (C-Cl)	R (C-Br)	R (C-Cl)	J_{OP}^{intra} (C-Br)	J_{OP}^{intra} (C-Cl)	E^a (eV)
-7,37	--	-0,89	-0,02	0,58	3,39	1,84	0,00	7,01	0,00
-6,97	--	-0,88	-0,02	0,58	3,35	1,85	0,00	6,97	0,00
-6,57	--	-0,89	-0,02	0,58	3,31	1,85	0,01	6,90	0,00
-6,18	--	-0,91	-0,03	0,58	3,27	1,85	0,01	6,87	0,01
-5,78	--	-0,90	-0,03	0,57	3,23	1,85	0,01	6,86	0,01
-5,38	--	-0,93	-0,03	0,57	3,20	1,85	0,01	6,79	0,02
-4,98	--	-0,93	-0,03	0,57	3,16	1,85	0,01	6,76	0,02
-4,58	--	-0,96	-0,04	0,57	3,12	1,85	0,01	6,73	0,03
-4,18	--	-0,97	-0,04	0,57	3,08	1,85	0,01	6,68	0,04
-3,78	--	-1,00	-0,04	0,57	3,04	1,85	0,01	6,63	0,06
-3,39	--	-1,04	-0,04	0,56	2,99	1,87	0,02	6,37	0,08
-2,99	-0,40	-1,18	-0,03	0,53	2,93	1,92	0,01	5,63	0,11
-2,59	-0,48	-1,33	-0,01	0,49	2,87	1,98	0,01	4,76	0,16
-2,19	-0,52	-1,53	0,01	0,45	2,81	2,05	0,02	3,97	0,23
-1,79	-0,56	-1,72	0,05	0,41	2,75	2,12	0,07	3,23	0,30
-1,39	-0,59	-1,92	0,09	0,37	2,69	2,18	0,17	2,55	0,36
-0,99	-0,60	-2,12	0,13	0,32	2,63	2,25	0,34	1,94	0,41
-0,60	-0,60	-2,29	0,18	0,28	2,56	2,32	0,60	1,41	0,45
-0,20	-0,58	-2,41	0,23	0,23	2,51	2,39	0,95	0,96	0,47
0,00	-0,56	-2,44	0,26	0,21	2,47	2,42	1,17	0,78	4,02
0,20	-0,54	-2,46	0,28	0,19	2,44	2,45	1,41	0,63	0,19
0,60	-0,49	-2,44	0,33	0,14	2,38	2,52	1,93	0,38	0,18
1,00	-0,43	-2,36	0,38	0,10	2,32	2,58	2,56	0,21	0,16
1,40	-0,36	-2,22	0,42	0,07	2,26	2,65	3,23	0,10	0,13
1,80	-0,30	-2,03	0,46	0,04	2,19	2,71	3,94	0,04	0,09
2,19	-0,24	-1,87	0,50	0,02	2,13	2,78	4,68	0,02	0,06
2,60	-0,18	-1,56	0,54	0,00	2,08	2,85	5,42	0,01	0,03
2,98	-0,15	-1,39	0,56	-0,01	2,05	2,91	5,91	0,00	0,02
3,38	-0,14	-1,30	0,56	0,00	2,04	2,96	6,00	0,00	0,01
3,98	-0,14	-1,20	0,57	0,00	2,04	3,02	6,11	0,00	0,00
4,18	-0,13	-1,16	0,57	0,00	2,04	3,04	6,16	0,00	0,00
4,56	-0,13	-1,11	0,57	0,00	2,04	3,09	6,21	0,00	0,00

Avaliando os resultados obtidos das propriedades de recobrimento em relação à IRC, para cada ponto estacionário da reação, usando os orbitais moleculares localizados (LMO), podemos identificar uma variação entre os parâmetros, α_{OP} , q_{OP} , J_{OP}^{intra} e a Energia.

Para a ligação C–Br no ataque do brometo ao clorometano, pode-se identificar que ocorre um aumento do valor de α_{OP} com a diminuição da distância da ligação C–Br ao longo da coordenada de reação, ou seja, a formação do produto complexo aumenta o valor de α_{OP} para -0,13 Å³. Para a ligação C–Cl observa-se que ela

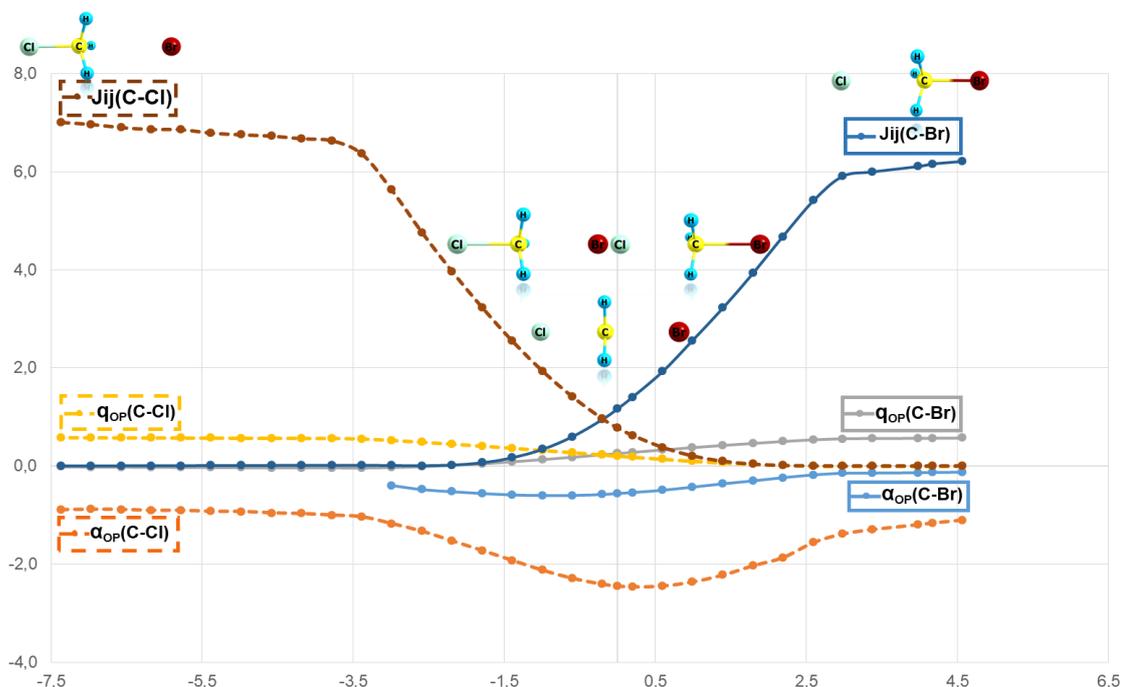
apresenta um valor de $\alpha_{OP} = -0,89 \text{ \AA}^3$, ou seja, um valor menor do que para a ligação bromometano, outra característica interessante apresentada por essa ligação é que ela passa por um mínimo de energia no estado de transição o que revela uma geometria de equilíbrio. Valores maiores para o α_{OP} indicam que a densidade compartilhada entre os átomos que formam a ligação química tem natureza mais polarizável, ou seja, mais macia, sendo mais susceptível à ação do campo elétrico aplicado.

Com relação aos valores de J_{OP}^{intra} e q_{OP} ao longo da coordenada de reação, identifica-se que o perfil é mantido, no entanto, pode se observar que é nesse ponto que ocorre uma inversão nas propriedades no estado de transição (TS) com a quebra da ligação química influenciando na tendência exibida pela polarizabilidade de recobrimento, esses dois parâmetros são diretamente proporcionais. É possível observar que ligação química entre o C–Cl o J_{OP}^{intra} apresenta um valor de 7,01 eV, o que implica em uma repulsão eletrônica maior devido ao efeito da nuvem eletrônica do cloro, e conseqüentemente dos elétrons de valência, ser maior do que na ligação C–Br que apresenta um valor de 6,21 eV para o J_{OP}^{intra} na formação do RC, sobretudo porque o J_{OP}^{intra} está relacionado com a repulsão da carga na região de recobrimento. Portanto, pode-se afirmar que o brometo é um grupo abandonador melhor do que o cloreto. Com relação ao q_{OP} observa-se que quando o nucleofílo está afastado ele apresenta um valor de praticamente zero, conforme a ligação vai sendo formada o valor da carga compartilhada entre os dois centros atômicos também aumenta.

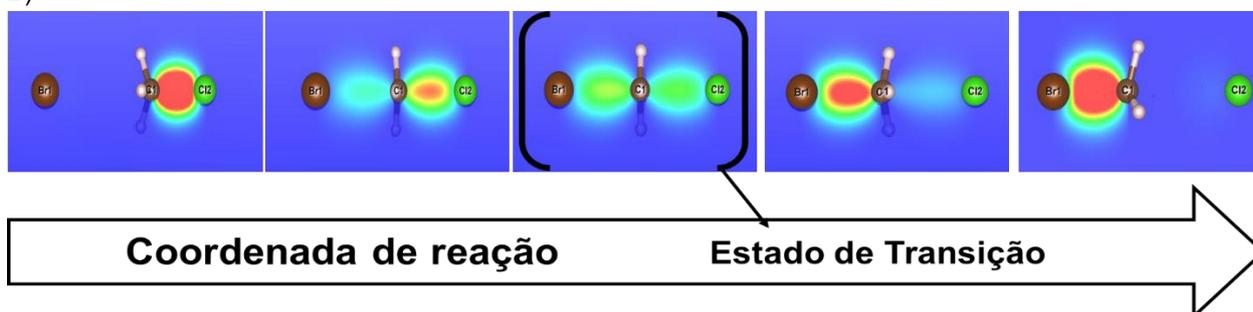
Os resultados referentes ao caminho da reação $\text{Br}\cdots\text{CH}_3\text{Cl}$, na qual o brometo é o nucleofílo e o cloreto é o grupo abandonador, estão esquematizados na Figura 8a. É possível notar que a ligação C---Br se estabiliza com o decorrer da coordenada de reação, onde as variações sistemáticas das propriedades de recobrimento obtidas pelo ChemBOS podem ser observadas partindo dos reagentes até a formação dos produtos. Na Figura 8b, inicialmente a densidade aumenta na região da ligação C–Cl, já no final da coordenada de reação a densidade eletrônica aumenta na região da formação da ligação C–Br, como ilustra os mapas da densidade de recobrimento gerada pelo ChemBOS para cada ligação química estudada, sendo visível a observação através das densidades ao longo da coordenada de reação. Já no estado de transição a densidade eletrônica são praticamente idênticas e deve-se considerar o seu equilíbrio com os reagentes.

Figura 8. Esquema ilustrativo com os resultados obtidos para as propriedades ao longo da coordenada de reação.

A)



B)



Fonte: Própria.

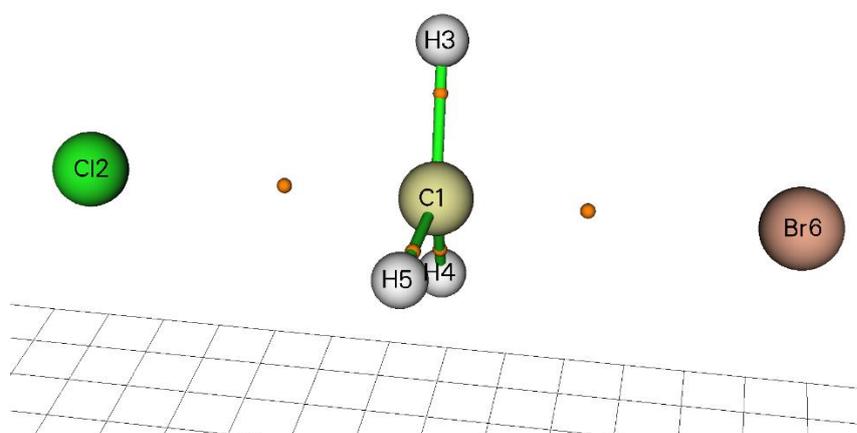
Além da análise das propriedades de recobrimento da ligação, ainda foi feita análise QTAIM para observar as tendências apresentadas pelas duas teorias ao longo da coordenada de reação íntinca observadas na tabela 2. Os pontos localizados sobre os dois atratores, ou seja, os pontos críticos de ligação na análise topológica de densidade eletrônica (Figura 9a) e as tendências apresentadas pelas as duas teorias em estudo (Figura 9b) são mostrados a seguir:

Tabela 2: Propriedades das ligações químicas do mecanismo de reação bimolecular entre o Br...CH₃Cl. Polarizabilidade de recobrimento (α_{OP} , em Å³), densidade de recobrimento (q_{OP} , em e) e as propriedades topológicas: densidade eletrônica (ρ_{BCP} em e/a_0^3) e o laplaciano da densidade ($\nabla^2\rho_{BCP}$ em e/a_0^5).

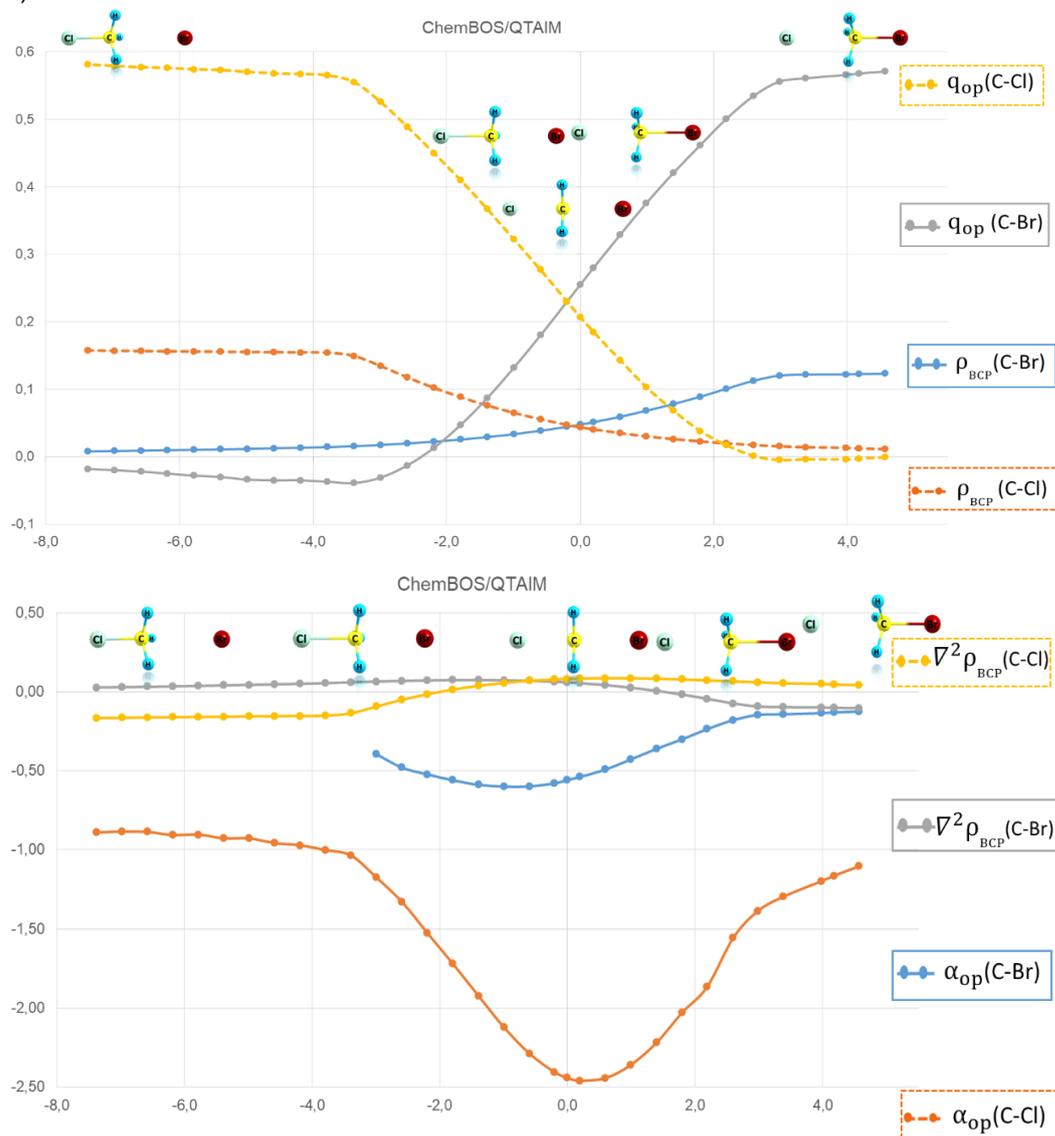
IRC	$\alpha_{OP}(\text{C-Br})$	$\alpha_{OP}(\text{C-Cl})$	$q_{OP}(\text{C-Br})$	$q_{OP}(\text{C-Cl})$	$\nabla^2\rho_{BCP}(\text{C-Br})$	$\nabla^2\rho_{BCP}(\text{C-Cl})$	$\rho_{BCP}(\text{C-Br})$	$\rho_{BCP}(\text{C-Cl})$
4,6	-0,13	-1,11	0,57	0,00	-0,10	0,04	0,12	0,01
4,2	-0,13	-1,16	0,57	0,00	-0,10	0,04	0,12	0,01
4,0	-0,14	-1,20	0,57	0,00	-0,10	0,05	0,12	0,01
3,4	-0,14	-1,30	0,56	0,00	-0,10	0,05	0,12	0,01
3,0	-0,15	-1,39	0,56	-0,01	-0,09	0,06	0,12	0,02
2,6	-0,18	-1,56	0,54	0,00	-0,07	0,07	0,11	0,02
2,2	-0,24	-1,87	0,50	0,02	-0,04	0,07	0,10	0,02
1,8	-0,30	-2,03	0,46	0,04	-0,02	0,08	0,09	0,02
1,4	-0,36	-2,22	0,42	0,07	0,01	0,08	0,08	0,03
1,0	-0,43	-2,36	0,38	0,10	0,03	0,08	0,07	0,03
0,6	-0,49	-2,44	0,33	0,14	0,04	0,08	0,06	0,04
0,2	-0,54	-2,46	0,28	0,19	0,05	0,08	0,05	0,04
0,0	-0,56	-2,44	0,26	0,21	0,06	0,08	0,05	0,04
-0,2	-0,58	-2,41	0,23	0,23	0,06	0,08	0,04	0,05
-0,6	-0,60	-2,29	0,18	0,28	0,07	0,07	0,04	0,06
-1,0	-0,60	-2,12	0,13	0,32	0,07	0,06	0,03	0,06
-1,4	-0,59	-1,92	0,09	0,37	0,07	0,04	0,03	0,08
-1,8	-0,56	-1,72	0,05	0,41	0,07	0,01	0,03	0,09
-2,2	-0,52	-1,53	0,01	0,45	0,07	-0,02	0,02	0,10
-2,6	-0,48	-1,33	-0,01	0,49	0,07	-0,05	0,02	0,12
-3,0	-0,40	-1,18	-0,03	0,53	0,06	-0,09	0,02	0,13
-3,4	--	-1,04	-0,04	0,56	0,06	-0,14	0,02	0,15
-3,8	--	-1,00	-0,04	0,57	0,05	-0,15	0,01	0,15
-4,2	--	-0,97	-0,04	0,57	0,05	-0,15	0,01	0,15
-4,6	--	-0,96	-0,04	0,57	0,05	-0,16	0,01	0,15
-5,0	--	-0,93	-0,03	0,57	0,04	-0,16	0,01	0,16
-5,4	--	-0,93	-0,03	0,57	0,04	-0,16	0,01	0,16
-5,8	--	-0,90	-0,03	0,57	0,04	-0,16	0,01	0,16
-6,2	--	-0,91	-0,03	0,58	0,03	-0,16	0,01	0,16
-6,6	--	-0,89	-0,02	0,58	0,03	-0,16	0,01	0,16
-7,0	--	-0,88	-0,02	0,58	0,03	-0,16	0,01	0,16
-7,4	--	-0,89	-0,02	0,58	0,03	-0,17	0,01	0,16

Figura 9. Esquema ilustrativo dos pontos críticos de ligação (BCP) e, a comparação entre os resultados obtidos para as propriedades e ao longo da coordenada de reação e o modelo QTAIM.

A)



B)



Fonte: Própria.

Analisando as tendências apresentadas pelos dois modelos, é possível perceber informações importantes a respeito das ligações que estão sendo quebrada ou formada ao longo da coordenada intrínseca de reação. Conforme nucleófilo aproxima-se do substrato e a ligação química é formada com a saída grupo abandonador, o laplaciano da densidade, $\nabla^2\rho_{BCP}$, apresentou um valor de $-0,10 e/a_0^5$ para a ligação C–Br ou seja, $\nabla^2\rho_{BCP} < 0$ indicando que a ligação é compartilhada no ponto crítico com concentração de carga no eixo internuclear entre os dois átomos C–Br. No entanto, é possível observar que no início tem-se para a ligação C–Cl um valor $-0,17 e/a_0^5$. Observando que esse parâmetro é uma ferramenta fundamental para caracterizar uma ligação química através da análise ou dispersão de carga no ponto crítico, pode-se afirmar que na ligação C–Br há uma separação maior das cargas nos centros atômicos, ou seja, mais iônica. Relacionado com os resultados encontrados para o α_{op} , nota-se que tanto no RC quanto no PC a ligação química apresenta um aumento na densidade de recobrimento. Não obstante, é possível perceber que para ligação C–Br apresenta uma α_{op} maior, ou seja, mais polarizável, confirmando desta forma as características químicas semelhantes apresentadas tanto pelo modelo de recobrimento quanto pelo QTAIM, no que se refere à natureza da ligação formada ao longo da coordenada de reação. Além disso, no estado de transição se observa um máximo no perfil do $\nabla^2\rho_{BCP}$ e um mínimo no do α_{op} . Isso pode explicar que nesse estado a geometria está em equilíbrio eletrônico onde as cargas estão concentradas em cada centro atômico, logo o valor de q_{op} será zero ou próximo.

Outro parâmetro topológico analisado e relacionado com o modelo de recobrimento foi a densidade eletrônica no ponto crítico (ρ_{BCP}). Onde é possível perceber que, quando há formação dos complexos reagentes ou dos produtos complexos tanto os valores de q_{op} quando os de ρ_{BCP} aumentam. Isso indica que conforme a ligação química está sendo formada a densidade e a carga compartilhada pelos dois centros atômicos A e B na ligação química aumenta.

Para a reação química bimolecular $Cl \cdots CH_3Cl$, também se observam comportamentos igual quando o modelo de recobrimento é aplicado tanto para a ligação que está sendo formada, quando para a ligação que está sendo quebrada. Para os valores α_{OP} de ambas as ligações foram encontrados os mesmos resultados,

ou seja, um valor de α_{OP} -0,48 Å³ e uma distância (R) de 1,85 Å, condizente com o gráfico da coordenada de reação, figura 6. Como as duas ligações são iguais, pode-se afirmar que ambas as ligações apresentam a mesma polarizabilidade de recobrimento. Além disso, sendo o mecanismo acompanhado da reação S_N2, os grupos abandonadores são bases de força semelhante (no caso do Cl...CH₃Cl), ocorrendo apenas uma inversão na geometria da molécula após a formação dos produtos. A tabela 3 sintetiza os resultados obtidos aplicando o ChemBOS para o mecanismo entre Cl...CH₃Cl estudada.

Tabela 3: Propriedades das ligações químicas do mecanismo de reação bimolecular entre o Cl...CH₃Cl. Distância de ligação (R, em Å), polarizabilidade de recobrimento (α_{OP} , em Å³), densidade de recobrimento (q_{OP} , em e), repulsão intra-recobrimento (J_{OP}^{intra})(eV).

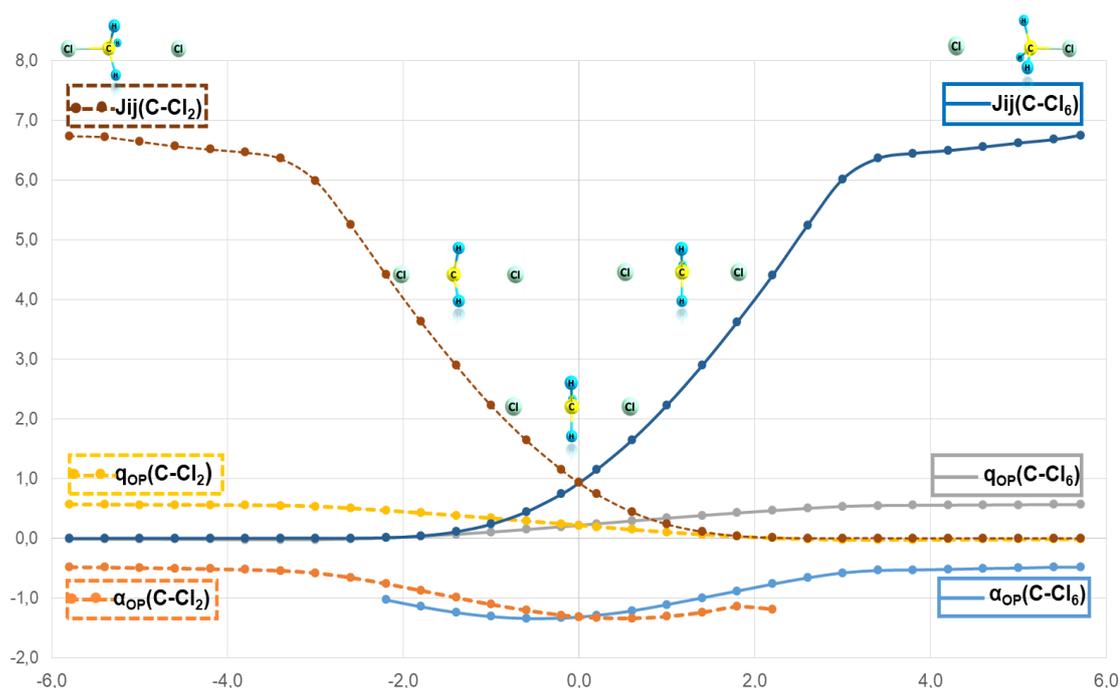
	α_{OP} (C-Cl6)	α_{OP} (C-Cl2)	q_{OP} (C-Cl6)	q_{OP} (C-Cl2)	R (C-Cl6)	R (C-Cl2)	Jij (C-Cl6)	Jij (C-Cl2)	Energia(eV)
-5,80	--	-0,48	-0,01	0,57	3,19	1,85	0,00	6,74	0,00
-5,40	--	-0,48	-0,01	0,57	3,15	1,85	0,00	6,73	0,00
-5,00	--	-0,49	-0,01	0,57	3,10	1,85	0,00	6,65	0,00
-4,60	--	-0,50	-0,01	0,56	3,06	1,85	0,00	6,58	0,01
-4,20	--	-0,51	-0,02	0,56	3,01	1,86	0,00	6,52	0,01
-3,80	--	-0,52	-0,02	0,56	2,96	1,86	0,01	6,47	0,02
-3,40	--	-0,54	-0,02	0,55	2,91	1,86	0,01	6,37	0,04
-3,00	-1,43	-0,58	-0,02	0,54	2,85	1,88	0,01	6,00	0,06
-2,60	-0,99	-0,65	-0,01	0,51	2,79	1,93	0,01	5,25	0,09
-2,20	-1,03	-0,76	0,01	0,47	2,72	2,00	0,01	4,43	0,15
-1,80	-1,14	-0,87	0,04	0,43	2,65	2,06	0,04	3,63	0,21
-1,40	-1,24	-0,99	0,07	0,39	2,59	2,13	0,11	2,90	0,27
-1,00	-1,31	-1,11	0,11	0,34	2,52	2,19	0,24	2,23	0,32
-0,60	-1,34	-1,20	0,15	0,30	2,46	2,26	0,45	1,65	0,36
-0,20	-1,33	-1,28	0,20	0,25	2,39	2,33	0,75	1,15	0,38
0,00	-1,31	-1,31	0,22	0,22	2,36	2,36	0,93	0,93	0,06
0,20	-1,29	-1,33	0,25	0,20	2,33	2,39	1,15	0,74	0,38
0,60	-1,21	-1,34	0,30	0,15	2,26	2,46	1,65	0,45	0,36
1,00	-1,11	-1,31	0,34	0,11	2,19	2,52	2,23	0,24	0,32
1,40	-0,99	-1,24	0,39	0,07	2,13	2,59	2,90	0,11	0,27
1,80	-0,88	-1,14	0,43	0,04	2,06	2,65	3,63	0,04	0,21
2,20	-0,76	-1,18	0,47	0,01	2,00	2,72	4,41	0,01	0,15
2,60	-0,66	-0,47	0,51	-0,01	1,93	2,79	5,25	0,01	0,09
3,00	-0,57	-0,78	0,54	-0,02	1,88	2,85	6,02	0,01	0,06
3,40	-0,53	-0,79	0,55	-0,02	1,86	2,91	6,37	0,01	0,04
3,80	-0,53	--	0,56	-0,02	1,86	2,96	6,45	0,01	0,02
4,20	-0,52	--	0,56	-0,02	1,86	3,01	6,50	0,01	0,01
4,60	-0,50	--	0,56	-0,01	1,85	3,06	6,56	0,00	0,01
5,00	-0,50	--	0,57	-0,01	1,85	3,10	6,63	0,00	0,00
5,40	-0,48	--	0,57	-0,01	1,85	3,15	6,68	0,00	0,00
5,71	-0,48	--	0,57	-0,01	1,85	3,19	6,76	0,00	0,00

Com relação aos demais parâmetros calculados utilizando o modelo de recobrimento, pode-se observar através da coordenada de reação que o J_{OP}^{intra} e q_{OP} apresenta uma inversão nas tendências para cada ligação no estado de transição (TS) na tendência exibida pela polarizabilidade de recobrimento. O J_{OP}^{intra} , que é a repulsão carga-carga entre estes elétrons, faz com que as ligações apresentem forças de

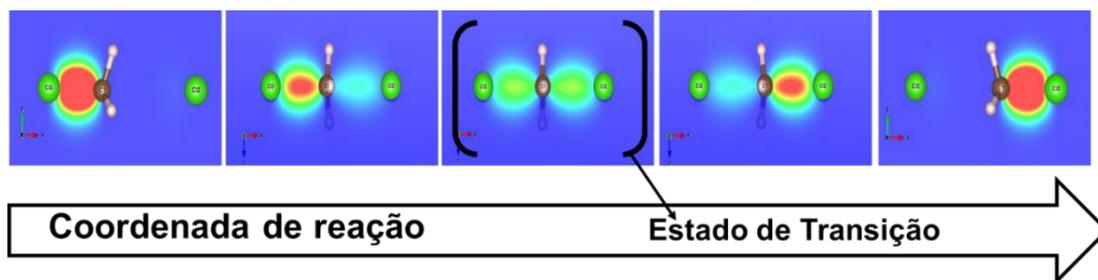
repulsão idênticas entre elas, já que a nuvem eletrônica do nucleófilo e grupo abandonador é do mesmo tamanho e apresenta a mesma repulsão interna no recobrimento. Esses parâmetros estão esquematizados na Figura 10^a. É possível notar que a ligação C---Cl se estabiliza com o decorrer da coordenada de reação, pois não ocorre mais variações nas propriedades calculadas, onde as variações sistemáticas das propriedades de recobrimento obtidas pelo ChemBOS podem ser observadas partindo da reagentes até a formação dos produtos. Na Figura 10b estão ilustrados os mapas da densidade de recobrimento gerada pelo ChemBOS para cada ligação química estudada, sendo visível a observação através das densidades ao longo da coordenada de reação, inicialmente a densidade aumenta na região da ligação C–Cl formada, já no estado de transição a densidade eletrônica são praticamente idênticas, portanto, deve-se considerar o seu equilíbrio com os reagentes.

Figura 10. Esquema ilustrativo com os resultados obtidos para as propriedades ao longo da coordenada de reação.

A)



B)



Fonte: Própria.

Além da análise das propriedades de recobrimento da ligação, ainda foi feito análise QTAIM para observar as tendências apresentadas pelas duas teorias ao longo da coordenada de reação íntinca observadas na tabela 4. Os pontos localizados sobre os dois atratores, ou seja, os pontos críticos de ligação na análise topológica de densidade eletrônica (Figura 11a) e as tendências apresentadas pelas as duas teorias em estudo (Figura 11b) são mostrados a seguir:

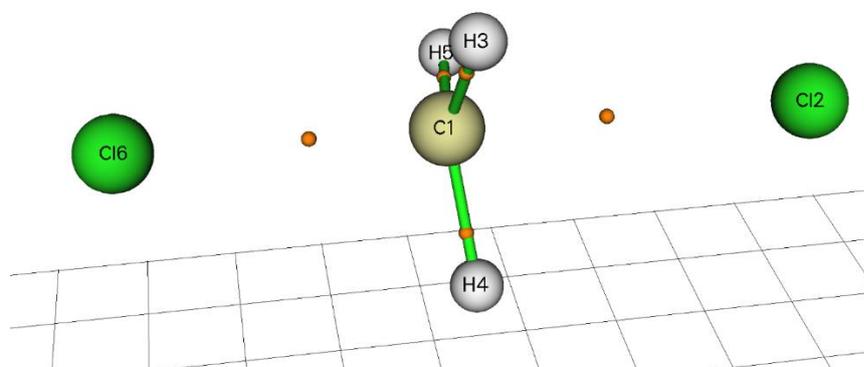
Tabela 4: Propriedades das ligações químicas do mecanismo de reação bimolecular entre o $\text{Cl}\cdots\text{CH}_3\text{Cl}$. Polarizabilidade de recobrimento (α_{OP} , em \AA^3), densidade de recobrimento (q_{OP} , em e) e as propriedades topológicas: densidade eletrônica (ρ_{BCP} em e/a_0^3) e o laplaciano da densidade ($\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ em e/a_0^5).

IRC	$\alpha_{\text{OP}}(\text{C-Cl}_6)$	$\alpha_{\text{OP}}(\text{C-Cl}_2)$	$q_{\text{OP}}(\text{C-Cl}_6)$	$q_{\text{OP}}(\text{C-Cl}_2)$	$\nabla^2\rho_{\text{BCP}}(\text{C-Cl}_6)$	$\nabla^2\rho_{\text{BCP}}(\text{C-Cl}_2)$	$\rho_{\text{BCP}}(\text{C-Cl}_6)$	$\rho_{\text{BCP}}(\text{C-Cl}_2)$
-5.8	--	-0,48	-0,01	0,57	0,03	-0,16	0,01	0,15
-5.4	--	-0,48	-0,01	0,57	0,04	-0,16	0,01	0,15
-5.0	--	-0,49	-0,01	0,57	0,04	-0,15	0,01	0,15
-4.6	--	-0,50	-0,01	0,56	0,05	-0,15	0,01	0,15
-4.2	--	-0,51	-0,02	0,56	0,05	-0,15	0,01	0,15
-3.8	--	-0,52	-0,02	0,56	0,06	-0,15	0,01	0,15
-3.4	--	-0,54	-0,02	0,55	0,06	-0,14	0,02	0,15
-3.0	--	-0,58	-0,02	0,54	0,07	-0,12	0,02	0,14
-2.6	--	-0,65	-0,01	0,51	0,08	-0,08	0,02	0,13
-2.2	-1,03	-0,76	0,01	0,47	0,08	-0,04	0,02	0,11
-1.8	-1,14	-0,87	0,04	0,43	0,09	0,00	0,03	0,10
-1.4	-1,24	-0,99	0,07	0,39	0,09	0,02	0,03	0,08
-1.0	-1,31	-1,11	0,11	0,34	0,09	0,05	0,03	0,07
-0.2	-1,34	-1,20	0,15	0,30	0,09	0,06	0,04	0,06
-0.6	-1,33	-1,28	0,20	0,25	0,08	0,07	0,04	0,05
0.0	-1,31	-1,31	0,22	0,22	0,08	0,08	0,05	0,05
0.2	-1,29	-1,33	0,25	0,20	0,07	0,08	0,05	0,04
0.6	-1,21	-1,34	0,30	0,15	0,06	0,09	0,06	0,04
1.0	-1,11	-1,31	0,34	0,11	0,05	0,09	0,07	0,03
1.4	-0,99	-1,24	0,39	0,07	0,02	0,09	0,08	0,03
1.8	-0,88	--	0,43	0,04	0,00	0,09	0,10	0,03
2.2	-0,76	--	0,47	0,01	-0,04	0,08	0,11	0,02
2.6	-0,66	--	0,51	-0,01	-0,08	0,08	0,13	0,02
3.0	-0,57	--	0,54	-0,02	-0,12	0,07	0,14	0,02

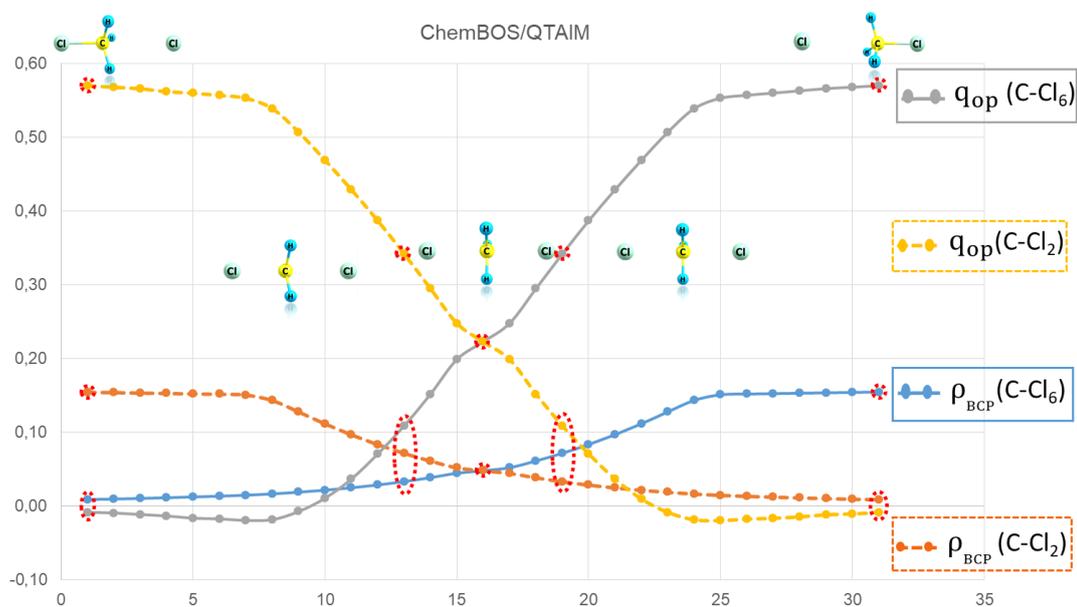
3.4	-0,53	--	0,55	-0,02	-0,14	0,06	0,15	0,02
3.8	-0,53	--	0,56	-0,02	-0,15	0,06	0,15	0,01
4.2	-0,52	--	0,56	-0,02	-0,15	0,05	0,15	0,01
4.6	-0,50	--	0,56	-0,01	-0,15	0,05	0,15	0,01
5.0	-0,50	--	0,57	-0,01	-0,15	0,04	0,15	0,01
5.4	-0,48	--	0,57	-0,01	-0,16	0,04	0,15	0,01
5.7	-0,48	--	0,57	-0,01	-0,16	0,03	0,15	0,01

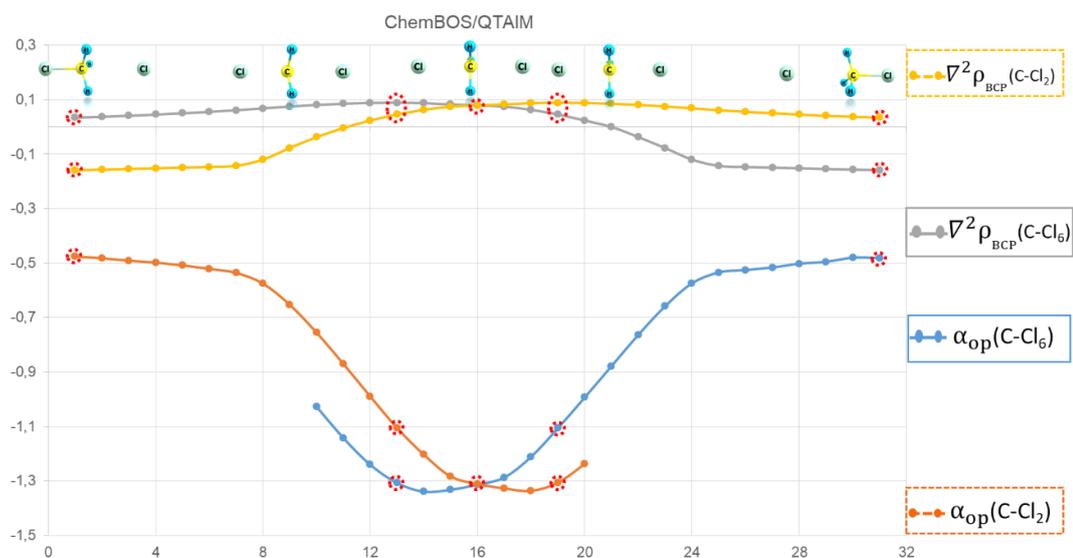
Figura 11. Esquema ilustrativo dos pontos críticos de ligação(BCP) e, a comparação entre os resultados obtidos para as propriedades e ao longo da coordenada de reação e o modelo QTAIM, as marcações correspondem às estruturas na figura.

A)



B)





Fonte: Própria.

Para o sistema químico em estudo tanto o modelo de recobrimento quanto o QTAIM não apresentaram mudanças nas suas propriedades, uma vez que há quebra de uma ligação C–Cl e a formação de outra ligação C–Cl. No entanto, é interessante observar que no estado de transição tenha-se um mínimo de α_{OP} , indicando uma estrutura mais rígida com densidade de carga compactada nos seus centros atômicos, essa mesma tendência é observada pelo QTAIM, sobretudo, apresenta um máximo no laplaciano de densidade com valores de aproximadamente $0,09 e/a_0^5$, ou seja, $\nabla^2\rho_{\text{BCP}} > 0$ o que confirma o resultado apresentado pelo modelo de recobrimento. Já onde tem-se a ligação química C–Cl formada ou quebrada obteve um valor para o laplaciano de menor do que zero no valor de $-0,16 e/a_0^5$, como é possível constatar há um aumento de densidade entre os dois atratores, logo tem-se um aumento na concentração da carga eletrônica na ligação formada.

Outro parâmetro topológico analisado e relacionado com o modelo de recobrimento foi: a densidade eletrônica no ponto crítico (ρ_{BCP}), onde é possível perceber que quando há formação dos complexos reagentes ou dos produtos complexos tanto os valores de q_{OP} quanto os de ρ_{BCP} aumentaram. Isso indica que conforme a ligação química está sendo formada a densidade e a carga compartilhada pelos dois centros atômicos A e B aumenta. Como podemos observar esses dois parâmetros são diretamente proporcionais, ou seja, quando há um aumento na densidade eletrônica, também há um aumento na carga de recobrimento, uma vez que a densidade eletrônica não vai está concentrada em seus centros atômicos, mas

sim na ligação química formada. Os pontos em destaque na figura 8b corresponde as geometrias localizadas nos gráficos.

Tabela 5 sintetiza os resultados obtidos para o mecanismo entre F...CH₃Cl estudada.

Tabela 5: Propriedades das ligações químicas do mecanismo de reação bimolecular entre o F...CH₃Cl. Distância de ligação (R, em Å), polarizabilidade de recobrimento (α_{OP} , em Å³), densidade de recobrimento (q_{OP} , em e), repulsão intra-recobrimento (J_{OP}^{intra}) e a Energia (em eV).

IRC	α_{OP} (C-F6)	α_{OP} (C-Cl2)	q_{OP} (C-F6)	q_{OP} (C-Cl2)	R (C-F6)	R (C-Cl2)	Jij (C-F6)	Jij (C-Cl2)	Energia(eV)
1,60	-0,05	-0,22	0,11	0,50	2,44	1,91	0,21	5,15	0,00
1,40	-0,06	-0,21	0,11	0,50	2,41	1,92	0,23	5,08	0,00
1,00	-0,01	-0,23	0,13	0,48	2,34	1,95	0,30	4,68	0,00
0,60	-0,57	-0,27	0,15	0,44	2,26	2,00	0,41	3,99	0,01
0,20	-0,55	-0,32	0,17	0,40	2,20	2,06	0,57	3,23	0,02
0,00	-0,54	-0,34	0,18	0,38	2,15	2,09	0,66	2,86	1,11
-0,20	-0,53	-0,36	0,20	0,36	2,11	2,12	0,76	2,51	1,11
-0,60	-0,51	-0,40	0,22	0,31	2,04	2,18	1,00	1,87	1,09
-1,00	-0,49	-0,43	0,25	0,26	1,97	2,25	1,29	1,31	1,05
-1,40	-0,47	-0,46	0,28	0,21	1,90	2,31	1,66	0,86	0,98
-1,80	-0,43	-0,47	0,31	0,16	1,82	2,37	2,12	0,52	0,88
-2,20	-0,40	-0,48	0,35	0,12	1,75	2,44	2,68	0,27	0,75
-2,60	-0,36	-0,48	0,39	0,07	1,68	2,50	3,36	0,12	0,61
-3,00	-0,31	-0,45	0,42	0,03	1,60	2,56	4,17	0,04	0,46
-3,40	-0,27	-0,38	0,46	0,00	1,53	2,63	5,09	0,01	0,32
-3,80	-0,23	-0,22	0,50	-0,02	1,47	2,70	6,05	0,00	0,22
-4,20	-0,20	-0,21	0,52	-0,02	1,45	2,76	6,62	0,00	0,17
-4,60	-0,19	-0,19	0,52	-0,02	1,44	2,81	6,70	0,00	0,12
-5,00	-0,19	-0,18	0,52	-0,02	1,44	2,87	6,71	0,00	0,09
-5,40	-0,19	-0,16	0,52	-0,02	1,44	2,92	6,73	0,00	0,07
-5,80	-0,19	-0,15	0,52	-0,02	1,44	2,97	6,70	0,00	0,04
-6,20	-0,19	-0,14	0,52	-0,01	1,44	3,02	6,73	0,00	0,03
-6,60	-0,18	-0,13	0,52	-0,01	1,44	3,07	6,74	0,00	0,02
-7,00	-0,18	-0,12	0,52	-0,01	1,44	3,12	6,75	0,00	0,01
-7,40	-0,18	-0,12	0,52	-0,01	1,44	3,17	6,80	0,00	0,00
-7,80	-0,18	--	0,52	-0,01	1,44	3,23	6,82	0,00	0,00
-8,20	-0,18	--	0,52	-0,01	1,44	3,27	6,79	0,00	0,00

Avaliando os resultados obtidos das propriedades de recobrimento em relação coordenada de reação através do cálculo de IRC para cada ponto estacionário da reação F...CH₃Cl, usando os orbitais moleculares localizados, podemos identificar uma relação entre os parâmetros: α_{OP} , q_{OP} , J_{OP}^{intra} e a energia.

Para os valores α_{OP} das ligações C–F, pode-se identificar que diminuiu com o encurtamento da ligação ao longo da coordenada de reação, ou seja, quanto menor a

distância de ligação do C–F, formando os produtos, menor foi o valor de α_{OP} . Isso indica que a ligação C–F tem sua densidade eletrônica concentrada na ligação, ou seja, apresenta densidade eletrônica polarizada. Ainda com relação ao α_{OP} da ligação C–F obteve-se um valor de $-0,18 \text{ \AA}^3$ a uma distância de $1,44 \text{ \AA}$ que forma o produto. Para o α_{OP} da ligação C–Cl obteve-se um valor de $-0,22 \text{ \AA}^3$ a uma distância (R) de $1,91 \text{ \AA}$ com isso pode-se afirmar que o cloreto é um grupo abandonador melhor, pois é uma ligação maior e mais polarizável. Portanto, os elétrons ligantes relativamente soltos do cloreto podem se sobrepor a uma distância maior com o orbital do carbono que sofre ataque do nucleófilo. Os elétrons ligantes mais unidos do fluoreto não podem começar a sobreposição até que os átomos fiquem bem próximos (BRUICE, 2006).

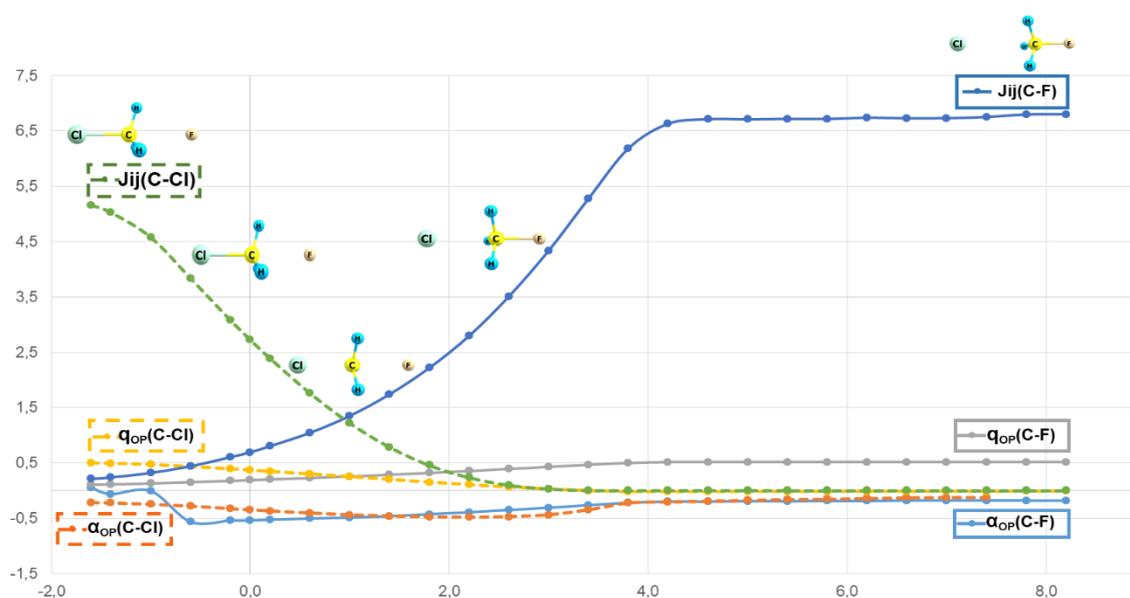
Com relação aos valores de J_{OP}^{intra} e q_{OP} ao longo da reação, identifica-se que é no estado de transição que ocorre uma inversão nas propriedades calculadas, devido ao ataque do nucleofílico pelo orbital molecular antiligante ao grupo abandonador. A configuração do carbono reativo do reagente inverte no produto com a quebra da ligação química, influenciando na tendência exibida pela polarizabilidade de recobrimento e carga de recobrimento, esses dois parâmetros são diretamente proporcionais. É possível observar que a ligação química entre o C–F aumenta a densidade da carga na região do recobrimento, onde há uma repulsão eletrônica maior devido ao efeito da nuvem eletrônica do fluoreto se sobrepor a uma distância menor do que na ligação C–F, essa tendência é observável através do J_{OP}^{intra} que para a ligação C–F apresenta um valor de $6,8 \text{ eV}$, enquanto na ligação C–Cl apresenta um valor de $5,16 \text{ eV}$ na formação dos reagentes complexos, com isso pode-se afirmar que o cloreto é um nucleófilo mais fraco, conseqüentemente, uma base de Lewis mais fraca e, conseqüentemente um grupo abandonador melhor do que o fluoreto.

Os resultados referentes ao caminho da reação $F \cdots CH_3Cl$, na qual o fluoreto é o nucleofílico e o cloreto é o grupo abandonador, estão esquematizados na Figura 12^a. É possível notar que a ligação se estabiliza com o decorrer da coordenada de reação intrínseca para a ligação C–F. Pois não há mais variação nas propriedades calculadas, todavia para a ligação C–Cl a ligação não estabilizou-se, sendo necessário fazer um novo cálculo de IRC. Portanto, as variações sistemáticas das propriedades de recobrimento obtidas pelo ChemBOS podem ser observadas partindo da reagentes até a formação dos produtos. Na Figura 12b estão ilustrados os mapas

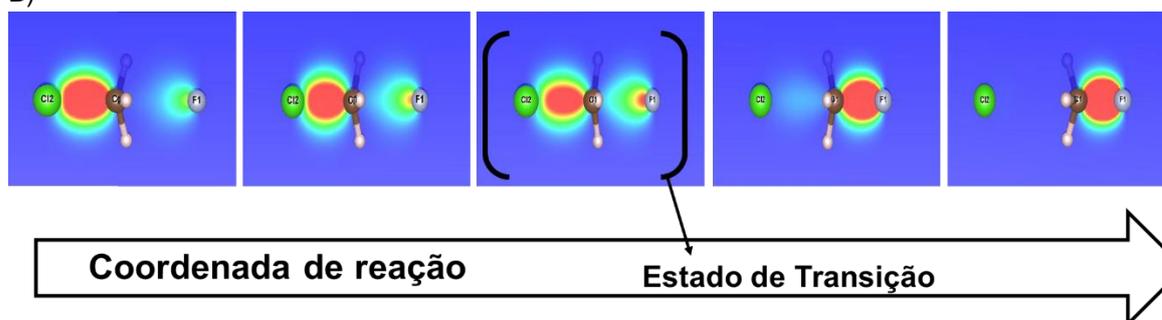
da densidade de recobrimento gerada pelo ChemBOS para cada ligação química estudada, sendo visível a observação através das densidades ao longo da coordenada de reação, inicialmente a densidade aumenta na região da ligação C–Cl, já no final da coordenada de reação a densidade eletrônica aumenta na região da formação da ligação C–F.

Figura 12. Esquema ilustrativo com os resultados obtidos para as propriedades ao longo da coordenada de reação.

A)



B)



Fonte: Própria.

Assim como para os demais sistemas, foi feita a análise das propriedades de recobrimento da ligação comparando com o modelo QTAIM para observar a tendência apresentada pelas duas teorias ao longo da coordenada de reação íntrica, mostrado na tabela 6 a seguir:

Tabela 6: Propriedades das ligações químicas do mecanismo de reação bimolecular entre o F...CH₃Cl. Polarizabilidade de recobrimento (α_{OP} , em \AA^3), densidade de recobrimento (q_{OP} , em e) e as propriedades topológicas: densidade eletrônica (ρ_{BCP} em e/a_0^3) e o laplaciano da densidade ($\nabla^2\rho_{BCP}$ em e/a_0^5).

IRC	α_{OP} (C-F)	α_{OP} (C-Cl)	q_{OP} (C-F)	q_{OP} (C-Cl)	$\nabla^2\rho_{BCP}$ (C-F)	$\nabla^2\rho_{BCP}$ (C-Cl)	ρ_{BCP} (C-F)	ρ_{BCP} (C-Cl)
-1,6	0,05	-0,22	0,11	0,50	0,02	0,13	0,09	-0,09
-1,4	-0,06	-0,22	0,11	0,50	0,02	0,13	0,10	-0,08
-1,0	-0,01	-0,25	0,13	0,47	0,03	0,12	0,11	-0,06
-0,6	-0,57	-0,28	0,15	0,44	0,03	0,11	0,12	-0,03
-0,2	-0,54	-0,33	0,18	0,39	0,04	0,10	0,13	0,01
0,0	-0,54	-0,35	0,19	0,37	0,04	0,09	0,13	0,02
0,2	-0,52	-0,37	0,20	0,35	0,05	0,08	0,14	0,04
0,6	-0,51	-0,41	0,23	0,30	0,05	0,07	0,14	0,06
1,0	-0,49	-0,44	0,26	0,25	0,06	0,06	0,14	0,08
1,4	-0,46	-0,46	0,29	0,20	0,07	0,05	0,14	0,09
1,8	-0,43	-0,48	0,32	0,15	0,09	0,05	0,14	0,10
2,2	-0,39	-0,48	0,36	0,11	0,10	0,04	0,13	0,11
2,6	-0,35	-0,47	0,39	0,06	0,12	0,03	0,10	0,11
3,0	-0,31	-0,44	0,43	0,03	0,14	0,03	0,05	0,11
3,4	-0,26	-0,35	0,47	0,00	0,16	0,03	-0,02	0,10
3,8	-0,22	-0,22	0,50	-0,02	0,18	0,02	-0,07	0,10
4,2	-0,20	-0,20	0,52	-0,02	0,19	0,02	-0,05	0,09
4,6	-0,20	-0,19	0,52	-0,02	0,20	0,02	-0,04	0,08
5,0	-0,19	-0,18	0,52	-0,02	0,20	0,02	-0,04	0,07
5,4	-0,19	-0,16	0,52	-0,02	-1,10	0,01	0,28	0,06
5,8	-0,19	-0,15	0,52	-0,02	0,20	0,01	-0,04	0,06
6,2	-0,19	-0,14	0,52	-0,01	0,20	0,01	-0,05	0,05
6,6	-0,18	-0,13	0,52	-0,01	-1,10	0,01	0,28	0,04
7,0	-0,18	-0,12	0,52	-0,01	0,20	0,01	-0,05	0,04
7,4	-0,18	-0,13	0,52	-0,01	0,20	0,01	-0,05	0,04
7,8	-0,18		0,52	-0,01	-1,10	0,01	0,28	0,03
8,2	-0,18	-0,54	0,52	-0,01	0,20	0,01	-0,05	0,03

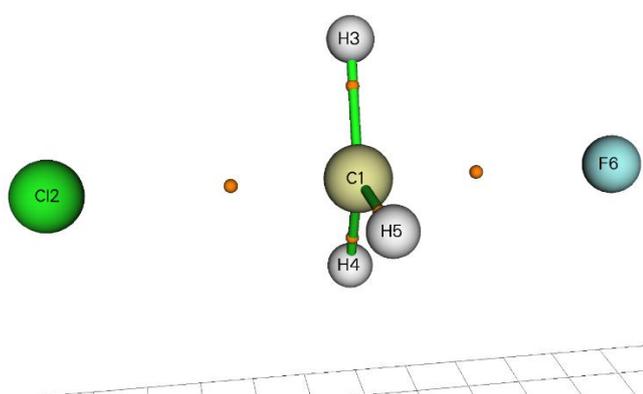
Explorando os resultados obtidos, é possível verificar que quando forma a ligação química C–F tem-se um α_{OP} de $-0,18 \text{ \AA}^3$ e um laplaciano da densidade com um valor de $0,20 e/a_0^5$. Já para a ligação C–Cl obteve-se os seguintes resultados: $-0,22 \text{ \AA}^3$ para o α_{OP} e um laplaciano da densidade de $0,13 e/a_0^5$. Esses resultados mostram que a ligação C–F é mais polarizável com dispersão de carga no eixo internuclear, ou seja, o flúor é o elemento mais eletronegativo da tabela periódica e tem um menor raio atômico, conseqüentemente os seus elétrons estarão mais atraídos pelo núcleo. Portanto, tem-se uma densidade maior nos centros atômicos, sobretudo no fluoreto que puxa a densidade eletrônica para si. Isso implica em

resultados para o $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}>0$, portanto, positivo, indicando que tem-se uma densidade eletrônica compactada pelos centros atômicos.

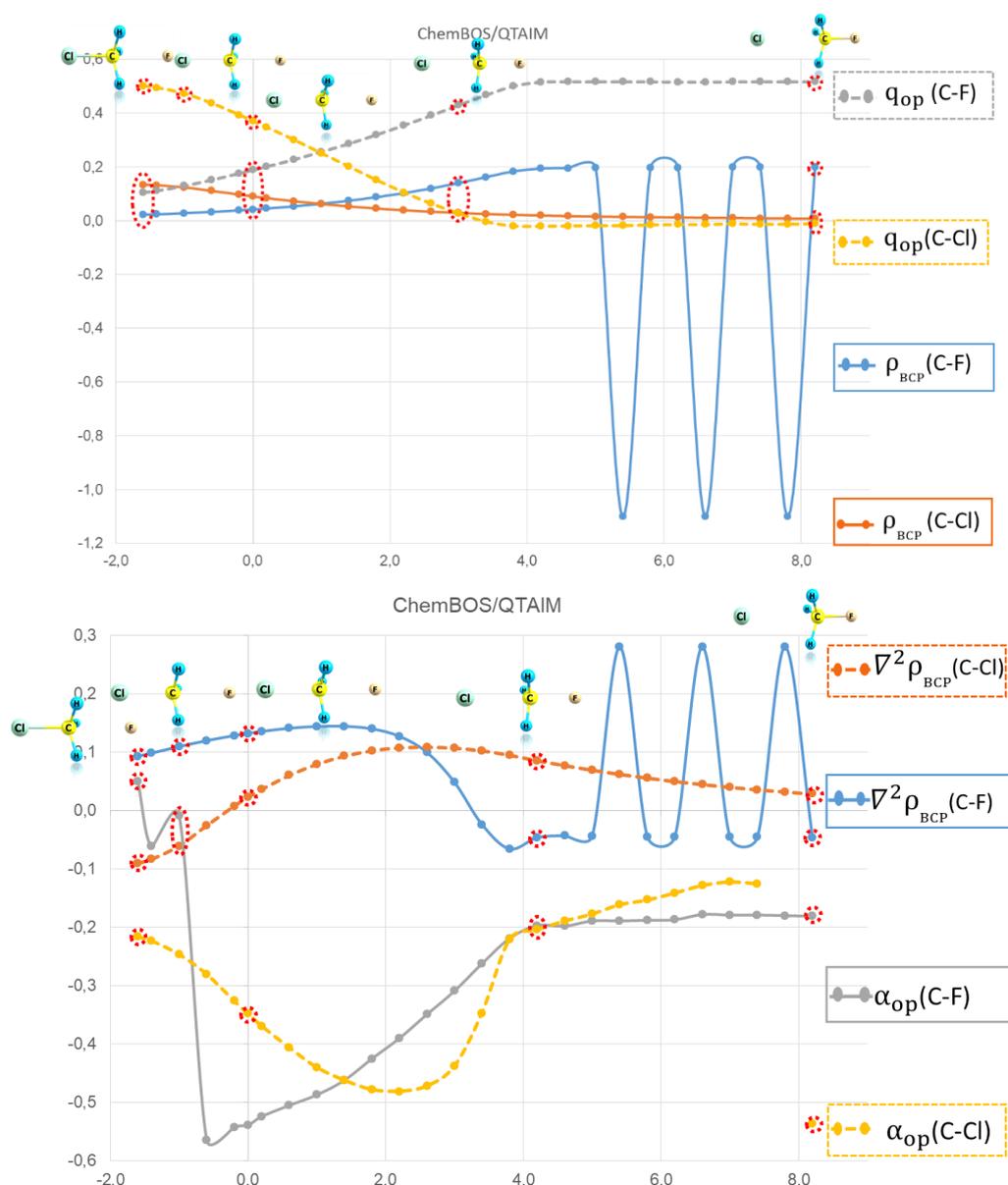
Os outros valores encontrados para os parâmetros topológicos analisados e relacionado com o modelo de recobrimento foram a densidade eletrônica no ponto crítico (ρ_{BCP}). Onde é possível perceber que quando há formação dos complexos reagentes ou dos produtos complexos tanto os valores de q_{op} quanto os de ρ_{BCP} aumentaram com valores de $0,50 e$ e $-0,09 e/a_0^3$ para a ligação C–Cl e $0,52 e$ e $-0,05 e/a_0^3$ para a ligação C–F. isso indica que conforme a ligação química está sendo formada a densidade e a carga compartilhada pelos dois centros atômicos A e B aumentam. Não obstante, nota-se que a densidade e a carga apresentam um valor maior para a ligação C–F, isso implica dizer que a ligação é mais iônica do ponto de vista eletrônico, pois o fluoreto tem uma maior tendência de atrair os elétrons para si.

Os pontos localizados sobre os dois atratores, ou seja, os pontos críticos da ligação na análise topológica de densidade eletrônica (Figura 13a), e as tendências apresentadas pelas as duas teorias em estudo (Figura 13b) são mostrados a seguir, nota-se que tanto o modelo de recobrimento quanto o QTAIM apresentaram alguns valores fora do esperado.

Figura 13. Esquema ilustrativo dos pontos críticos de ligação(BCP) e, a comparação entre os resultados obtidos para as propriedades e ao longo da coordenada de reação e o modelo QTAIM.
A)



B)



Fonte: Própria.

Ainda para fazer um estudo do modelo de recobrimento da ligação observando a variação nas tendências foi feito um cálculo de Scan deixando uma coordenada rígida e as demais relaxada para $Br \cdots CH_3Cl$, afastando tanto o nucleófilo quanto o grupo abandonador a uma distância de aproximadamente 6,2 Å para observar o comportamento do ChemBOS e sua sensibilidade para uma distância maior. Tabela 6 sintetiza os resultados obtidos para o mecanismo entre $Br \cdots CH_3Cl$ estudada através do cálculo de Scan.

Avaliando os resultados obtidos das propriedades de recobrimento em relação coordenada de reação intrínseca através do cálculo de IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) para cada ponto estacionário da reação, usando os orbitais moleculares

localizados (LMO), podemos identificar uma relação entre os parâmetros, α_{OP} , q_{OP} , J_{op}^{intra} e a Energia.

Para os valores α_{OP} das ligações C–Br, pode-se identificar que ocorre um aumento com a diminuição do tamanho da ligação ao longo da coordenada de reação, ou seja, quanto menor a distância de ligação do C–Br, formando o complexo reagente, maior foi o valor de α_{OP} . Isso indica que a ligação C–Br apresenta caráter menos covalente, ou seja, apresenta densidade eletrônica mais polarizável. Com relação ao α_{OP} da ligação C–Cl que forma o produto complexo, observa-se um aumento na tendência com uma diferença de $0,6 \text{ \AA}^3$ em relação a ligação C–Br, ou seja, é uma ligação menos polarizável, mais curta e conseqüentemente mais forte, isso se deve ao fato de que o Cloreto ser uma base de Lewis mais forte, mais eletronegativa, segurando seus elétrons mais fortemente do que o brometo, desta forma aumentando a sua densidade eletrônica. Isso indica que na ligação C–Cl que a densidade compartilhada é de caráter mais dura, sobretudo referente a capacidade de distorção do modelo de recobrimento frente a densidade eletrônica da ligação compartilhada pelo os dois átomos.

Tabela 7: Propriedades das ligações químicas do mecanismo de reação bi molecular entre o $\text{Br}\cdots\text{CH}_3\text{Cl}$ através do cálculo de Scan. Distância de ligação (R, em Å), polarizabilidade de recobrimento (α_{OP} , em Å^3), densidade de recobrimento (q_{OP} , em e), repulsão intra-recobrimento ($J_{\text{op}}^{\text{intra}}$) (em eV).

	α_{OP} (C-Br6)	α_{OP} (C-Cl2)	q_{OP} (C-Br6)	q_{OP} (C-Cl2)	R (C-Br6)	R (C-Cl2)	Jij (C-Br6)	Jij (C-Cl2)
20	0,00	-0,28	0,00	0,62	6,25	1,80	0,00	8,09
19	0,00	-0,28	0,00	0,62	6,05	1,80	0,00	8,07
18	0,00	-0,28	0,00	0,62	5,85	1,80	0,00	8,05
17	0,00	-0,28	0,00	0,62	5,65	1,81	0,00	8,02
16	-0,01	-0,28	0,00	0,62	5,45	1,81	0,00	7,95
15	-0,01	-0,28	0,00	0,62	5,25	1,81	0,00	7,94
14	-0,02	-0,28	0,00	0,62	5,05	1,81	0,00	7,88
13	-0,04	-0,27	0,00	0,62	4,85	1,81	0,00	7,87
12	-0,06	-0,28	0,00	0,61	4,65	1,81	0,00	7,84
11	-0,10	-0,28	0,00	0,61	4,45	1,81	0,00	7,77
10	-0,15	-0,29	0,00	0,61	4,25	1,81	0,00	7,74
9	-0,21	-0,30	0,00	0,61	4,05	1,81	0,00	7,69
8	-0,30	-0,30	-0,01	0,60	3,85	1,82	0,00	7,59
7	-0,43	-0,30	-0,01	0,60	3,65	1,82	0,00	7,55
6	-0,68	-0,34	-0,02	0,59	3,45	1,83	0,00	7,27
5	-0,94	-0,38	-0,03	0,58	3,25	1,84	0,01	7,00
4	-0,90	-0,47	-0,04	0,56	2,85	1,88	0,01	6,62
3	-0,75	-0,60	-0,04	0,54	2,85	1,88	0,02	6,00
2	-1,28	-0,83	-0,01	0,48	2,65	1,95	0,02	4,79
1	-1,57	-1,53	0,22	0,24	2,45	2,31	0,95	1,14
-1	-1,30	-1,67	0,36	0,12	2,27	2,43	2,45	0,32
-2	-0,77	-1,41	0,51	0,01	2,08	2,63	5,06	0,01
-3	-0,55	-1,07	0,56	-0,01	2,02	2,83	6,15	0,01
-4	-0,42	-0,88	0,59	-0,01	2,00	3,03	6,69	0,00
-5	-0,35	-0,70	0,60	0,00	1,98	3,23	7,06	0,00
-6	-0,32	-0,55	0,61	0,00	1,97	3,43	7,28	0,00
-7	-0,29	-0,41	0,62	0,01	1,97	3,63	7,43	0,00
-8	-0,29	-0,29	0,62	0,01	1,96	3,83	7,52	0,00
-9	-0,27	-0,20	0,63	0,01	1,96	4,03	7,59	0,00
-10	-0,27	-0,13	0,63	0,01	1,96	4,23	7,64	0,00
-11	-0,26	-0,08	0,63	0,01	1,96	4,43	7,67	0,00
-12	-0,26	-0,05	0,63	0,00	1,96	4,63	7,71	0,00
-13	-0,25	-0,03	0,63	0,00	1,95	4,83	7,73	0,00
-14	-0,25	-0,01	0,63	0,00	1,95	5,03	7,74	0,00
-15	-0,24	-0,01	0,64	0,00	1,95	5,23	7,81	0,00
-16	-0,24	0,00	0,64	0,00	1,95	5,43	7,85	0,00
-17	-0,23	0,00	0,64	0,00	1,95	5,63	7,86	0,00
-18	-0,23	0,00	0,64	0,00	1,95	5,83	7,90	0,00
-19	-0,23	0,00	0,64	0,00	1,95	6,03	7,89	0,00
-20	-0,22	0,00	0,64	0,00	1,95	6,23	7,92	0,00

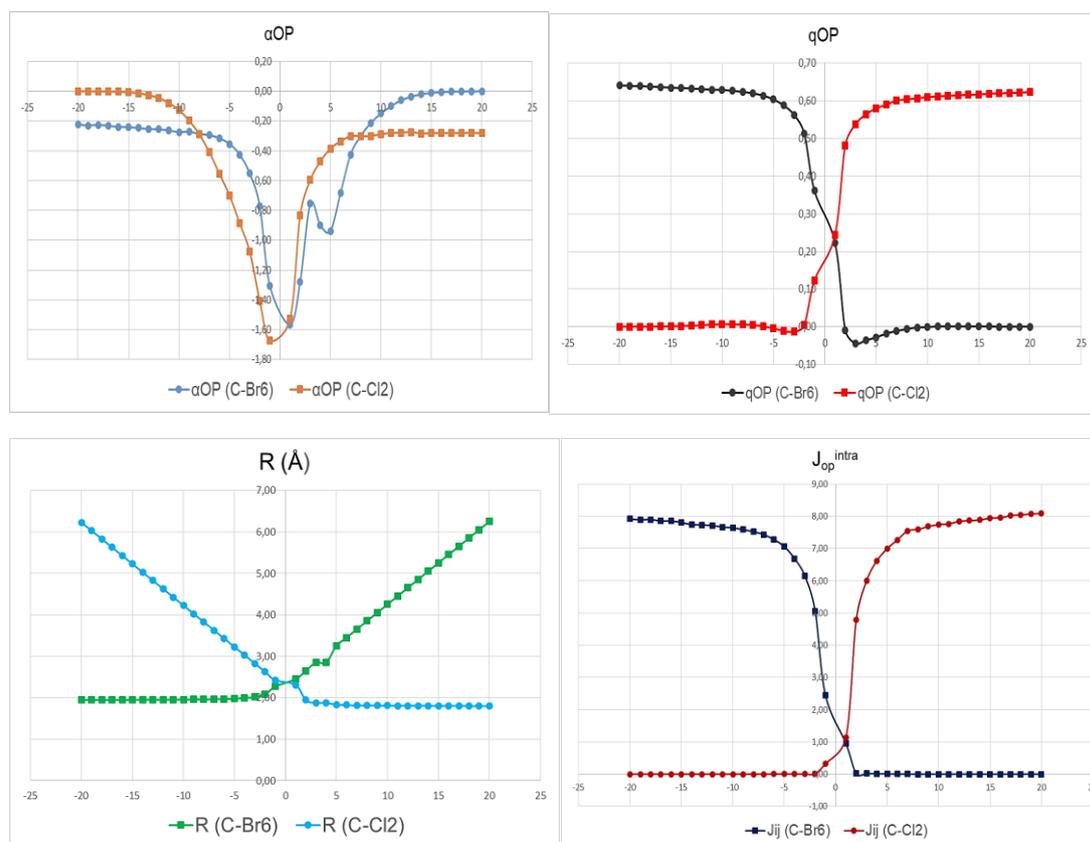
Com relação aos valores de J_{op}^{intra} e q_{OP} ao longo da coordenada de reação, identifica-se uma mudança brusca no estado de transição (TS) com a quebra da ligação química influenciando na tendência exibida pela polarizabilidade de recobrimento, esses dois parâmetros são diretamente proporcionais. É possível observar que ligação química entre o C–Cl há uma repulsão eletrônica maior devido ao efeito da nuvem eletrônica do cloro ser maior do que na ligação C–Br, essa tendência é observável através do J_{op}^{intra} que para a ligação C–Cl apresenta um valor de 8,9 eV, enquanto na ligação C–Br apresenta um valor de 7,92 eV na formação dos reagentes complexos, com isso pode-se afirmar que o brometo é um grupo abandonador melhor do que o cloreto.

Os resultados referentes ao caminho da reação $Br \cdots CH_3Cl$, na qual o brometo é o nucleófilo e o cloreto é o grupo abandonador, estão esquematizados na Figura 14, é possível notar que a ligação se estabiliza com o decorrer da coordenada de reação, onde as variações sistemáticas das propriedades de recobrimento obtidas pelo ChemBOS podem ser observadas partindo dos reagentes até a formação dos produtos.

Após analisar como ocorre a variação das propriedades de recobrimento quando tem-se um nucleófilo ou um grupo abandonador a uma distância de aproximadamente 6 Å, viu-se que todas as propriedades zeraram o que já era de se esperar, pois nenhum como tem-se um centro atômico muito distante ele não terá nenhuma influência eletrônica na ligação química formada ou quebrada.

Figura 14. Esquema ilustrativo com os resultados obtidos para as propriedades ao longo da coordenada de reação.

A)

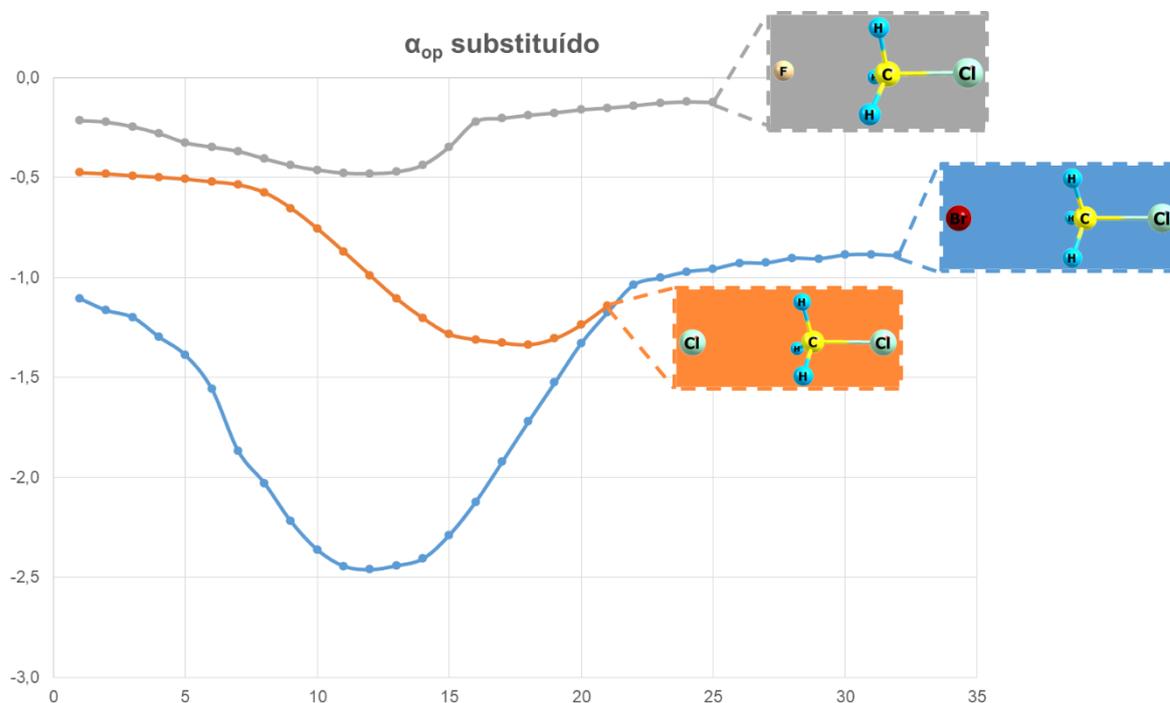


Fonte: Própria.

Nessa perspectiva, sabendo que cada substituinte, ou seja, nucleófilo tem sua característica quimicamente falando, com isso eles podem atuar de formas diferentes. Para comprovar o efeito de cada nucleófilo na ligação C–Cl, será mostrando a seguir na figura 15 as tendências apresentadas pelo α_{OP} diante dos nucleófilo: Cl⁻, Br⁻ e F⁻.

Figura 15. Esquema ilustrativo das variações apresentadas pela polarizabilidade de recobrimento frente aos diferentes nucleófilo.

A)



Fonte: Própria.

Como é possível observar o α_{OP} apresentou 3 tendências diferentes de acordo com o nucleófilo, apresentando os maiores valores para o sistema F⁻---CH₃Cl e os menores para o sistema Br⁻---CH₃Cl, com relação a eletronegatividade de cada nucleófilo o α_{OP} apresentou a seguinte influencia F⁻>Cl⁻>Br⁻, indicando que quanto maior for a densidade eletrônica do nucleófilo nesses sistemas químicos menor será a polarizabilidade de recobrimento, isso ocorre porque átomos muito volumosos tem um maior raio atômico, conseqüentemente os elétrons da camada de valência estão sofrendo uma interação menor com o núcleo, dessa forma ficando mais livres para atacar um dipolo positivo, formando uma ligação química. Portanto, o nucleófilo mais eletronegativo apresentou os maiores resultados para a tendência em estudo. Isso mostra que o F⁻ tende a puxa a densidade eletrônica para si, deixando a ligação C—Cl mais polarizável, com isso o grupo abandonador pode sair com uma maior facilidade.

Como é possível observar, as ligações químicas sofrem variações de: densidade eletrônica, repulsão eletrônica entre outras, ao logo da coordenada de reação, os fatores que influencia diretamente nessas variações são estudados e determinados pelo ChemBOS com pode-se observar acima, vale ressaltar a

importância do estudo dessas propriedades na formação da ligação química ao longo do mecanismo de reação.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi realizado um estudo do mecanismo de reação S_N2 aplicando o modelo de recobrimento da ligação ao longo da coordenada de reação intrínseca fornecendo resultados coerentes a intuição química. Os parâmetros estudados foram a polarizabilidade de recobrimento, relacionado ao grau de covalência da ligação química, além da carga de recobrimento e a repulsão intrarrecobrimento, cujas possuem grau de compactação da densidade eletrônica da ligação química.

Nas reações S_N2 avaliadas através do modelo de recobrimento ao longo do caminho de reação, pode-se perceber que os parâmetros analisados sofreram variação brusca no estado de transição típico do ataque do nucleófilo pelo lado oposto ao grupo abandonador quebrando a ligação química e formando um novo produto. Além disso, foi possível acompanhar que a diferença de eletronegatividade e basicidade dos nucleófilo influencia diretamente nos parâmetros estudados através modelo de recobrimento. Portanto, conforme a polarizabilidade de recobrimento aumenta (α_{OP}), ocorre um aumento na carga de recobrimento e a repulsão intrarrecobrimento, com isso, as propriedades nas ligações C–F, C–Br e C–Cl são distintas a maneira que a densidade eletrônica de cada átomos na ligação interage com seus núcleos, conseqüentemente a ligação mais polarizável influenciada pelo tamanho na ligação foi C–F, onde o elétron do orbital HOMO de maior energia dos halogenetos interagem com o orbital LUMO de menor energia do Carbono, formando uma ligação química dura entre esses dois átomos.

Pode-se concluir que o modelo de recobrimento é uma ferramenta promissora no estudo da ligação química, em função dos seus parâmetros que descrevem por meio da polarizabilidade de recobrimento o caráter da ligação mostrando a densidade eletrônica ao longo da coordenada de reação intrínseca, o modelo de recobrimento apresentou resultados mais sensíveis do que a teoria QTAIM nos sistemas estudados, no entanto, alguns ajustes no ChemBOS ainda deve ser feito para melhorar os resultados obtidos.

7. PERSPECTIVAS

- ✓ Realizar as análises de ligações em reações substituindo o átomo de hidrogênio por carbono para verificar o impedimento estérico e outros efeitos eletrônicos.
- ✓ Aplicar o modelo em reações orgânicas S_N1 .
- ✓ Publicar um artigo com o estudo feito.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, R. Q. **Aplicação dos conceitos de polarizabilidade da região de recobrimento e Valência iônica específica ao estudo da Ligação Química**. Tese de Doutorado (Departamento de Química Fundamental-UFPE, Recife-PE, Julho-2004).

ATKINS, P.; PAULA, d. P.; FRIEDMAN, J., *Quanta, Matter and Change: A Molecular Approach to Physical Chemistry*, W. H. Freeman, 2009.

ATKINS, P., DE PAULA, J. *Físico-Química vol. 2*, Sétima Edição ,LTC, Rio de Janeiro, 2004.

ALKORTA, I.; THACKER, J. C. R.; POPELIER, P. L. A. An Interacting Quantum Atom Study of Model S_N2 Reactions ($X---CH_3X$, $X= F, Cl, Br, \text{ and } I$). **Journal of Computational Chemistry**, 2018, v 39, p. 546–556.

BADER, R. A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chemical Reviews*, v. 91, p 893–928, 1991.

BRUICE, Paula. *Química Orgânica*. Tradução da quarta edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.

BECKE, A.D.; EDGECOMBE, K.E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems, *Chemical Physics*, v. 92, p. 5397- 5403, 1990.

BROWN, T. L.; LEMAY JR, H. E.; BURSTEN, B. E.; MURPHY, C. J. *Chemistry: The Central Science*. 11th Edition, Pearson Education Ltd. 2009.

BAND, Y. B., AVISHAI ,Y. *Quantum mechanics with applications to nanotechnology and information*. science-Academic Press .2013.

BOYD, Donald B. et al. *Reviews in Computational Chemistry*. Vol.26, Wiley, 2009.

CRAMER, Christopher J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2^aed. Wiley, 2004.

CAREY, Francis A. *Química Orgânica*. Volume 1, AMGH, 2011.

CAPELLE, K., *A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory-Web draft v5* 2006.

CHAI, J. D.; HEAD-GORDON, M. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. **The Journal of Chemical Physics**, 128(8), 084106, 2008.

CUSTODIO, Rogério, Uma forma simplificada de deduzir as equações de Hartree e de Hartree-Fock. **Quim. Nova**, vol. 38, No. 7, 995-1001, 2015.

DETURI, V. F.; HINTZ, P.A.; ERVIN, K. M. Translational Activation of the SN2 Nucleophilic Displacement Reactions $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Cl} (\text{CD}_3\text{Cl}) \rightarrow \text{ClCH}_3 (\text{ClCD}_3) + \text{Cl}^-$: A Guided Ion Beam Study. **J. Phy. Chem. A**, 101, 1997, 5969-5986.

DUARTE, H.A. Ligações químicas: Ligação iônica, Covalente e Metálica. **Química Nova**, São Paulo, n 4, p-14-22, Maio 2001.

DO MONTE, Silmar A.; VENTURA, Elizete. A importância do método Hartree no ensino de química quântica. **Quim. Nova**, vol. 34, No. 3, 527-534, 2011.

ENGEL, Eberhard; DREIZLER, Reiner M. Theoretical and Mathematical Physics, Density Functional Theory, An Advanced Course, Springer, Berlin Heidelberg, 2011.

EISBERG, R. e RESNICK, R. Física quântica, átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas 6 ed. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1988.

FITTS, Donald D., Principles of quantum mechanics as applied to chemistry and chemical physics. Cambridge University Press, 1999.

FERMANN, J.T. Hartree-Fock Approximate Molecular Orbital Theory, 1997.

GRIFFITHS, DAVID J. Mecânica Quântica. 2e. ed. São Paulo: PEARSON, 2011. P. 7-14.

GORDON, M. S.; FREITAG, M. A., BANDYOPADHYAY P., JENSEN, J. H.; KAIRYS, V.; STEVENS, W. J.; J. The Effective Fragment Potential Method: A QM-Based MM Approach to Modeling Environmental Effects in Chemistry, The Journal of Physical Chemistry A, v. 105, p. 293, 2001.

GRIMME, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. **Journal of Computational Chemistry**, 25(12), 2004, p.1463–1473.

GRIMME, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. **Journal of Computational Chemistry**, 27(15), 2006, p.1787–1799.

HOLLAUER, E., Química Quântica, Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense, LTC, 2007.

YOUNG, David C. Computational chemistry a practical guide for applying techniques to real-world problems, Wiley, 2001.

JANSSEN, C.L.; NIELSEN. Parallel computing in Quantum Chemistry. Taylor & Francis Group, 2008.p. 131.

JENSEN, F. Introduction to Computational Chemistry. John Wiley & Sons LTD, 2007.

JENSEN, F. Introduction to Computational Chemistry. Wiley 3e. John Wiley & Sons LTD, 2017.

JURECKA, J.; CERNY, J.; HOBZA, P. SALAHUB, D. R. Density Functional Theory Augmented with an Empirical Dispersion Term. Interaction Energies and Geometries of 80 Noncovalent Complexes Compared with Ab Initio Quantum Mechanics Calculations. **Journal of Computational Chemistry**, 28(2), 2007, p.555–569.

LOWE, John P.; PETERSON, Kirk. Quantum chemistry. 3e. Elsevier, 2006.P. 127.

LEVINE, I. N., Physical chemistry, 6^a ed., 2009.

LEVINE, Ira N. Quantum Chemistry, 7^a ed., Pearson, 2013.

LEWIS, G. N. The Atom and The Molecule. **J. Am. Chem. Soc.** 38 (1916) 762.

OLIVEIRA, B.G.; ARAÚJO, R.C.M.U.; RAMOS, M.Z. A topologia molecular QTAIM e a descrição mecânica-quântica de ligações de hidrogênio e ligações de di-hidrogênio. **Quim. Nova**. v.33, n. 5, p. 1155-1162, 2010.

MORGON, Nelson H.; CUSTODIO, Rogerio. Teoria da Densidade de Funcional. **Química Nova**, São Paulo, v. 8, n 1, p-49-55, jul. 1994.

MORGON, N.H., COUTINHO. K., Métodos de química teórica e modelagem molecular. 1^o ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.

MURRELL, J. N The Origins and Later Developments of Molecular Orbital Theory, **International Journal of Quantum Chemistry**, 2012.

MALTA, O.L, BATISTA, H. J., CARLOS, L. D., Overlap Polarizability of a chemical bond: a scale of covalency and application to lanthanide compounds. **Chem. Phys.** v.282, p. 21-30, 2002.

MALTA, O.L., Theory of absorption and Raman scattering by the overlap region in a chemical bond, **Chem. Phys. Let.** v. 406, p. 192-196, 2005.

MOURA JR, R.T., **Propriedade da região de recobrimento da ligação química – aplicação em moléculas e métodos de embedding do estado sólido**. Tese (Dourado em química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, p. 173, 2013.

MCQUARRIE, D. A., Quantum chemistry, 2e. University Science Books, 2008.

MULLER, M.; Fundamentals Of Quantum Chemistry: Molecular spectroscopy and Modern Electronic Structure computations. Kluwer Academic Publishers New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2002.

MULLIKEN, R. S. The Assignment of Quantum Numbers for Electrons in Molecules. II. Correlation of Molecular and Atomic Electron States. **Physical Review**, 32,5, 1928, p.761–772.

PARR, R.G.; YANG,W. Density Functional Theory Of Atomos and Moleculas. OXFORD UNIVERSITY PRESS, Oxford, 1989. P. 3

PIPEK, J., MEZEY, P. G. J. A fast intrinsic localization procedure applicable for ab initio and semiempirical linear combination of atomic orbital wave functions Chem. Phys. vol 90, p. 4916-4926. Jan. 1989.

SHOLL, D. S.; STECKEL, J. A., Density Functional Theory. John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved, 2009. P. 19-21.

SOLOMONS, Graham; FRYHLE, Craig. Química Orgânica. Tradução da 10ª edição americana, vols 1. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2012.

SZABO, A.O.; OSTLUND, N.S. Modern quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory. New York: McGraw5Hill, 1989.

SHOLL, D. S.; STECKEL, J. A., Density Functional Theory. John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved, 2009. P. 19-21.

SAAVEDRA, R. C.; AYERS Paul W., Physics research and technology: Theoretical and computational developments in modern density functional theory. In: ROY, Amlan K.(Ed.). **Nova Science Publishers**, 2012. p. 1-40.

ROGERS, Donald W. Computational Chemistry Using the PC, Wiley, Interscience, 2003.

ROCHA, W. R., Interações Intermoleculares. **Química Nova**, São Paulo, n 4, p-31-36, Maio. 2001.

TONNER, D. S.; MCMAHON, T. B. Non-Statistical Effects in the Gas Phase S_N2 Reaction, **J. Am. Chem. Soc.**, 122,2000, p.8783-8784.

TACHIKAWA, Hiroto. S_N2 and S_N2' reaction dynamics of cyclopropenyl chloride with halide ion — A direct ab initio molecular dynamics (MD) study. **Can. J. Chem.**, v 83, 2005.

VILLANO, S. M.; KATO, S.; BIERBAUM, V. M. Deuterium Kinetic Isotope Effects in Gas-Phase S_N2 and $E2$ Reactions: Comparison of Experiment and Theory. **J. Am. Chem. Soc.**, 2006, v 128, n 3, P. 736-737

XIE, J.; OTTO, R.; MIKOSCH, J.; ZHANG,J.; WESTER, R.; HASE, W L. Identification of Atomic-Level Mechanisms for Gas-Phase $X^- + CH_3Y$ S_N2 Reactions by Combined Experiments and Simulations. **Acc. Chem. Res.**, 2014.

WEIGEND, F.; BALDES, A. Segmented contracted basis sets for one- and two-component Dirac–Fock effective core potentials. **J. Chem. Phys.** 133, 174102 (2010).