

**Felipe Silveira de Souza Schneider**

**Desvendando a natureza física da interação  
entre óxidos de fosfinas secundárias e  
*nanoclusters* de prata**

**Florianópolis**

**2017**



Felipe Silveira de Souza Schneider

**DESVENDANDO A NATUREZA FÍSICA DA INTERAÇÃO  
ENTRE ÓXIDOS DE FOSFINAS SECUNDÁRIAS E  
*NANOCLUSTERS* DE PRATA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Título de Mestre em Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori

Coorientador: Prof. Dr. Maximiliano Segala

Florianópolis

2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Silveira de Souza Schneider, Felipe  
Desvendando a natureza física da interação entre óxidos de  
fosfinas secundárias e nanoclusters de prata / Felipe  
Silveira de Souza Schneider ; orientador, Giovanni Finoto  
Caramori ; coorientador, Maximiliano Segala. -  
Florianópolis, SC, 2017.  
119 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.  
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Nanoclusters de prata. 3. Óxidos de  
fosfina secundárias. 4. Teoria do funcional da densidade.  
5. Análise de decomposição de energia. I. Finoto Caramori,  
Giovanni. II. Segala, Maximiliano. III. Universidade  
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em  
Química. IV. Título.

Felipe Silveira de Souza Schneider

**DESVENDANDO A NATUREZA FÍSICA DA INTERAÇÃO  
ENTRE ÓXIDOS DE FOSFINAS SECUNDÁRIAS E  
NANOCLUSTERS DE PRATA**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Físico-Química e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 24 de fevereiro de 2017.

---

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado  
Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori  
Orientador  
UFSC

---

Prof. Dr. Bruno Silveira de Souza  
UFSC

---

Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego  
UFSC

---

Prof. Dr. Thiago Ferreira da Conceição  
UFSC

---

Prof. Dr. Leone Carmo Garcia  
IFSC

*Aos meus pais.*





## AGRADECIMENTOS

Aos excelentes orientadores, professores e amigos Giovanni Caramori e Maximiliano Segala, pelos conhecimentos transmitidos e total suporte para a realização deste trabalho. Sem esta dedicação este trabalho não poderia sequer ter sido concebido, menos ainda realizado.

Ao meu pai Edson Schneider, à minha mãe Laureci Silveira de Souza Schneider, à minha irmã Mônica de Souza Schneider e ao meu querido avô Paulo Arnoldo Schneider, por estarem sempre comigo me apoiando. À minha namorada Deise Munaro pelo apoio e compreensão.

Aos amigos que fiz no Grupo de Estrutura Eletrônica Molecular (GEEM/UFSC), Alexandre, Gláucio, Ana, Rodrigo, Alechania, Leone, Daniel, Alfredo, Rafael, David, Karla, Patrícia e Robson, por toda ajuda, convivência e momentos de distração.

A toda comunidade do software livre, por tornar possível a realização deste trabalho em sua quase totalidade sem encargos com softwares. Em especial a todos aqueles que contribuíram para que a produção de trabalhos acadêmicos conforme as normas ABNT com  $\LaTeX$  fosse possível.

Agradecimentos especiais são direcionados ao Centro de Supercomputação da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CESUP/UFGRS), ao Grupo da Universidade de Franca e o Grupo de Estrutura Eletrônica Molecular da Universidade Federal de Santa Catarina (GEEM/UFSC), cujos excelentes recursos computacionais possibilitaram que este projeto pudesse sair do papel.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

À UFSC e seu Departamento de Química pela formação de primeiro nível.



*“A explicação, evidentemente, encontra-se na escala. É fácil aceitar que um centímetro no mapa equivalha a vinte quilómetros na realidade, mas o que não costumamos pensar é que nós próprios sofremos na operação uma redução dimensional equivalente, por isso é que, sendo já tão mínima coisa no mundo, o somos infinitamente menos nos mapas. Seria interessante saber, por exemplo, quanto mediria um pé humano àquela mesma escala. Ou a pata de um elefante. Ou a comitiva toda do arquiduque maximiliano de áustria.”*

— “A Viagem do Elefante”, José Saramago



## RESUMO

A natureza física da interação entre seis óxidos de fosfina secundárias (SPOs) (1–6) e um modelo para o caroço de um *nanocluster* de prata (SNC), Ag<sub>32</sub> (I@II), foi investigada. Os SPOs foram escolhidos de trabalhos experimentais em catálise e o SNC foi escolhido por ser bastante estável e já ter sido caracterizado por cristalografia de raios-X. A investigação da situação de ligação se deu à luz da análise de decomposição de energia (EDA-NOCV), como anteriormente já reportado para interações entre tiolatos e *nanoclusters* de ouro (BP86-D3BJ/TZ2P/ZORA//BP86-D3BJ/def2-TZVP/SDD). Um conjunto de possíveis modos de coordenação dos SPOs na superfície deste modelo de SNC foi estudado.

Os SPOs apresentaram mapas de potencial eletrostático condizentes com as análises de carga natural dos orbitais naturais de ligação (NBOs), em que há concentração de carga mais negativa no oxigênio e menos positiva no hidrogênio em tautômeros com fósforo pentavalente quando em comparação com o oxigênio e hidrogênio em tautômeros com fósforo trivalente. O fósforo encontra-se menos impedido estericamente e menos positivamente carregado quando trivalente. Substituintes alifáticos *tert*-butila, cicloexila e etila promovem maiores densidades eletrônicas no par isolado do fósforo trivalente, além de cargas mais negativas sobre o grupo POH, enquanto substituintes aromáticos naftila e fenila promovem o oposto, retirando carga.

A maioria dos SPOs mostra conformações com coordenação pelo fósforo, enquanto HP(=O) *t*BuNaph (5) apresenta coordenação através do oxigênio. Apesar de a análise de EDA-NOCV indicar interações mais fortes pelo fósforo, um custo energético de 19,76 kcal·mol<sup>-1</sup> para a distorção geométrica domina a conformação pelo fósforo para este SPO. EDA-NOCV mostra interações dispersivas e polarizações orbitais como fatores distintos para a interação de substituintes aromáticos com a superfície de prata, o que está em perfeita concordância com gráficos de interação não covalente (NCI) das estruturas.

**Palavras-chave:** *nanoclusters* de prata. óxidos de fosfina secundárias. DFT. NBO. EDA-NOCV. NCI.



## ABSTRACT

The physical nature of the interaction between six secondary phosphine oxides (SPOs) **1–6** and a model for a silver nanocluster (SNC), Ag<sub>32</sub> (**I@II**), was investigated. The SPOs were chosen from experimental work on catalysis and the SNC was chosen for its stability and for being already characterised by X-ray crystallography. The investigation on the bonding situation was done in the light of the energy decomposition analysis (EDA-NOCV), as previously reported for interactions between thiolates and gold nanoclusters (BP86-D3BJ/TZ2P/ZORA//BP86-D3BJ/def2-TZVP/SDD). A set of possible coordination modes of the SPOs on the surface of this SNC model was studied.

SPOs present electrostatic potential maps that agree with the natural charge analysis from the natural bonding orbitals (NBOs), in which there is more negative charge concentration on the oxygen and less positive charge on the hydrogen in tautomers with pentavalent phosphorus, when compared with oxygen and hydrogen in tautomers with trivalent phosphorus. Phosphorus is found to be less sterically hindered and less positively charged when trivalent. Aliphatic substituents such as tert-butyl, cyclohexyl and ethyl promote higher electron density in the lone pair of the trivalent phosphorus, and more negative charges on the POH group, while aromatic substituents such as naphthyl and phenyl promote the opposite, withdrawing charge.

The majority of SPOs show conformations with coordination with phosphorus, while HP(=O) *t*BuNaph (**5**) show coordination through oxygen. While the EDA-NOCV analysis indicates stronger interactions through phosphorus, a higher energetic cost of 19.76 kcal·mol<sup>-1</sup> for the geometrical distortion dominates the conformation through phosphorus for this SPO. EDA-NOCV shows dispersive interactions and orbital polarisations as distinct factors for the interaction of aromatic substituents with the silver surface, which is in perfect agreement with non-covalent interaction (NCI) graphs of the structures.

**Keywords:** silver *nanoclusters*. secondary phosphine oxides. DFT. NBO. EDA-NOCV. NCI.





## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – <i>Nanocluster</i> $M_4^+[Ag_{44}(p-MBA)_{30}]^{-4}$ sintetizado por Desireddy et al. . . . . .	32
Figura 2 – Modelos de <i>nanoclusters</i> de prata investigados neste trabalho.	32
Figura 3 – Transformação reversível de $Ag_{35}(SG)_{18}$ em $Ag_{44}(4-FTP)_{30}$ .	34
Figura 4 – Exemplos de aplicações catalíticas dos óxidos de fosfinas secundárias (SPOs). . . . .	35
Figura 5 – Tautomerismo entre o óxido fosforoso e o ácido fosfinoso.	36
Figura 6 – Estrutura de óxido fosforoso P (V) dos óxidos de fosfinas secundárias (SPOs) investigados. . . . .	37
Figura 7 – Diagrama do algoritmo de análise de decomposição de energia (EDA). . . . .	59
Figura 8 – Diferenças de energia eletrônica entre os óxidos de fosfinas secundárias. . . . .	66
Figura 9 – Mapas de potencial eletrostático dos SPOs. . . . .	67
Figura 10 – Correlações entre a diferença de energia $\Delta E$ dos tautômeros e $q^{NPA}$ . . . . .	70
Figura 11 – Processo de quimiossorção de <b>1–6</b> investigado no trabalho.	72
Figura 12 – Estruturas de adsorção mais estáveis de <b>3</b> sobre <b>I@II</b> . . . . .	74
Figura 13 – Estruturas de adsorção mais estáveis de <b>1</b> sobre <b>I</b> . . . . .	75
Figura 14 – Estruturas de adsorção mais estáveis de <b>1</b> sobre <b>I@II</b> . . . . .	76
Figura 15 – Estruturas de adsorção de <b>5</b> sobre <b>I@II</b> . . . . .	76
Figura 16 – As três estruturas de adsorção de <b>4</b> sobre <b>II</b> encontradas.	78
Figura 17 – Estruturas de <b>I@II</b> com <b>1a–6a</b> . . . . .	79
Figura 18 – Gráficos de interações não covalentes (NCI) para as conformações de <b>I@II-5</b> . . . . .	81
Figura 19 – Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV para <b>I@II-5a</b> com hidrogênio apontado ao <i>cluster</i> . . . . .	84
Figura 20 – Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV para <b>I@II-5</b> com hidrogênio apontado ao <i>cluster</i> . . . . .	86
Figura A1 – Estruturas de adsorção mais estáveis de <b>1</b> sobre <b>II</b> . . . . .	99
Figura A2 – Estruturas de adsorção mais estáveis de <b>5</b> sobre <b>II</b> . . . . .	100
Figura A3 – Estruturas de adsorção mais estáveis de <b>5</b> sobre <b>I</b> . . . . .	100

Figura A4 – Estruturas de <b>II</b> com <b>1a-6a</b> . . . . .	101
Figura A5 – Estruturas de <b>I</b> com <b>1a-6a</b> . . . . .	102
Figura A6 – Estruturas de adsorção mais estáveis de <b>4</b> sobre <b>I@II</b> . . .	103
Figura A7 – Gráficos de interações não covalentes para <b>I@II</b> com <b>1a-6a</b> . 105	
Figura A8 – Gráficos de interações não covalentes para <b>II</b> com <b>1a-6a</b> . 106	
Figura A9 – Gráficos de interações não covalentes para <b>I</b> com <b>1a-6a</b> . 107	
Figura A10–Gráficos de interações não covalentes (NCI) para todas as conformações de <b>I@II-4</b> . . . . .	108
Figura A11–Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV para <b>I@II-1a</b> com hidrogênio apontado ao <i>cluster</i> . . . . .	109
Figura A12–Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV para <b>I@II-2a</b> com hidrogênio apontado ao <i>cluster</i> . . . . .	109
Figura A13–Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV para <b>I@II-3a</b> com hidrogênio apontado ao <i>cluster</i> . . . . .	110
Figura A14–Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV para <b>I@II-4a</b> com hidrogênio apontado ao <i>cluster</i> . . . . .	110
Figura A15–Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV para <b>I@II-6a</b> com hidrogênio apontado ao <i>cluster</i> . . . . .	111
Figura A16–Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV para <b>II-1a</b> com hidrogênio apontado ao <i>cluster</i> . . . . .	111
Figura A17–Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV para <b>II-2a</b> com hidrogênio apontado ao <i>cluster</i> . . . . .	112
Figura A18–Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV para <b>II-3a</b> com hidrogênio apontado ao <i>cluster</i> . . . . .	112
Figura A19–Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV para <b>II-4a</b> com hidrogênio apontado ao <i>cluster</i> . . . . .	113
Figura A20–Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV para <b>II-5a</b> com hidrogênio apontado ao <i>cluster</i> . . . . .	113
Figura A21–Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV para <b>II-6a</b> com hidrogênio apontado ao <i>cluster</i> . . . . .	114
Figura A22–Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV para <b>I-1a</b> com hidrogênio apontado ao <i>cluster</i> . . . . .	114
Figura A23–Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV para <b>I-2a</b> com hidrogênio apontado ao <i>cluster</i> . . . . .	115

Figura A24–Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV para <b>I-3a</b> com hidrogênio apontado ao <i>cluster</i> . . . . .	115
Figura A25–Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV para <b>I-4a</b> com hidrogênio apontado ao <i>cluster</i> . . . . .	116
Figura A26–Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV para <b>I-5a</b> com hidrogênio apontado ao <i>cluster</i> . . . . .	116
Figura A27–Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV para <b>I-6a</b> com hidrogênio apontado ao <i>cluster</i> . . . . .	117



## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – Ordens de ligação de Wiberg e cargas NPA de orbitais naturais de ligação (NBO) para **1-6** e **1a-6a**. . . . . 68
- Tabela 2 – Energias de adsorção (em kcal·mol<sup>-1</sup>) para cada conformação obtida de **1-6** e **1a-6a** sobre **I@II**, **II** e **I**. Energias são reportadas de acordo com a Equação (5.1). Para detalhes sobre as diferentes estruturas de adsorção, veja Figura 15 e Figuras 17, A4 e A5. . . . . 73
- Tabela 3 – Energias de interação do EDA-NOCV ( $\Delta E_{\text{int}}$ ) em kcal·mol<sup>-1</sup> e a decomposição das mesmas para os confôrmeros de adsorção mais estáveis de **1-6** e **1a-6a** (Figura 5) sobre **I@II**, **II** e **I** (Figura 2). A fragmentação foi tomada entre o SPO singleto e o SNC singleto. Todas as conformações nesta Tabela tiveram o hidrogênio disposto na direção da superfície no início da otimização, como exemplificado na Figura A6 e descrito no texto. . . . . 82
- Tabela 4 – Canais de fluxo de densidade de maior magnitude em energia obtidos do EDA-NOCV, suas energias associadas (kcal·mol<sup>-1</sup>) e injeções de carga ( $e$ ) para as decomposições obtidas na Tabela 3. Canais são ordenados da esquerda para direita na ordem de injeção de carga  $q_i$ . . . . . 85



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**4-FTP** 4-Fluorotiofenol.

**Bu** Butila.

**Cy** Cicloexila.

**Et** Etila.

**Me** Metila.

**Naph** Naftila.

**OH** Hidroxila.

**Ph** Fenila.

**SG<sup>-</sup>** Íon glutationato.

***p*-MBA** Ácido *p*-mercaptobenzóico.

***t*Bu** *terc*-Butila.

**AO** *Atomic orbital*, orbital atômico.

**BDE** *Bond dissociation energy*, energia de dissociação de ligação.

**BP86** Funcional DFT composto dos de troca de Becke 88 e de correlação de Perdew 86.

**CGTO** *Contracted Gaussian-type orbitals*, orbitais contraídos do tipo gaussiano.

**D3** Aproximação de dispersão de Grimme et al. na sua terceira versão.

**D3BJ** Método D3 com o uso de função de batimento de Becke e Johnson.

**def2-TZVP** Conjunto de funções de base gaussianas desenvolvido por Schäfer et al..

**DFT** *Density functional theory*, teoria do funcional da densidade.

**ECP** *Effective core potential*, potencial efetivo de caroço.

**EDA** *Energy decomposition analysis*, análise de decomposição de energia.

**EDA-NOCV** EDA acoplada com NOCV.

**GTO** *Gaussian-type orbitals*, orbitais do tipo gaussiano.

**HOMO** *Highest occupied molecular orbital*, orbital molecular ocupado de maior energia.

**LUMO** *Lowest unoccupied molecular orbital*, orbital molecular desocupado de menor energia.

**MNP** *Metal nanoparticle*, nanopartícula metálica.

**MO** *Molecular orbital*, orbital molecular.

**NAO** *Natural atomic orbital*, orbital natural atômico.

**NBO** *Natural bond orbital*, orbital natural de ligação.

**NC** *Nanocluster*.

**NCI** *Non-covalent interaction*, interação não covalente.

**NHO** *Natural hybrid orbital*, orbital natural híbrido.

**NOCV** *Natural orbitals for chemical valence*, orbitais naturais para valência química.

**NP** Nanopartícula.

**NPA** *Natural population analysis*, análise de população natural.

**RHF** *Restricted Hartree-Fock*, Hartree-Fock restrito a pares de elétrons emparelhados.



**SDD** ECP do tipo Stuttgart-Dresden.

**SNC** *Silver nanocluster*.

**SPO** *Secondary phosphine oxide*, óxido de fosfina secundária.

**STO** *Slater-type orbitals*, orbitais do tipo de Slater.

**SVP** *Split-valence with polarizations*, conjunto de base *split-valence* com polarizações.

**THF** Tetraidrofurano ou oxolano ((CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O).

**TZ2P** Conjunto de funções de base de Slater desenvolvido por van Lenthe e Baerends.

**ZORA** *Zeroth order regular approximation*, aproximação regular de ordem zero.



## LISTA DE SÍMBOLOS

**P(III)** Fósforo trivalente.

**P(V)** Fósforo pentavalente.

**I@II** Caroco dodecaedro escavado Ag<sub>32</sub> determinado por Desiredy et al..

**II** Casca dodecaedral externa Ag<sub>20</sub> de **I@II**.

**I** Centro icosaedral Ag<sub>12</sub> de **I@II**.

*E* Energia, obtida da solução da equação de Schrödinger.

*F* Funcional universal,  $F[\rho(\mathbf{r})]$ .

*N* Constante de normalização de função de onda  $\Psi$ .

*T* Energia cinética.

*V* Potencial presente no hamiltoniano  $\hat{H}$ .

*Z* Número atômico.

$\Delta E_{\text{Pauli}}$  Energia de repulsão de Pauli, calculada entre orbitais ocupados de fragmentos interagentes.

$\Delta E_{\text{disp}}$  Energia de interação dispersiva, diferença na correção de dispersão entre supermolécula e seus fragmentos.

$\Delta E_{\text{elstat}}$  Energia de interação eletrostática clássica entre fragmentos interagentes com suas densidades de carga congeladas na geometria da supermolécula.

$\Delta E_{\text{int}}$  Energia de interação da EDA entre fragmentos de uma supermolécula, igual a  $\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{orb}} + \Delta E_{\text{disp}}$ .

$\Delta E_{\text{orb}}$  Energia de interação orbital, descreve processos de transferência de carga, polarizações e formação de ligações.

$\Delta E_{\text{prep}}$  Energia de preparação associada à deformação dos fragmentos em seus estados de menor energia até a estrutura geométrica que possuem na situação de interação.

$\Gamma$  Matriz de densidade reduzida de primeira ordem.

$\Omega_{AB}^*$  Orbital natural antiligante entre átomos A e B.

$\Omega_{AB}$  Orbital natural ligante entre átomos A e B.

$\Psi$  Função de onda total  $\Psi(\mathbf{r}, t)$ , solução da equação de Schrödinger.

$\epsilon_0$  Permissividade no vácuo,  $8,8541878176 \times 10^{-12}$  F/m.

$\hat{A}$  Operador antissimetrizante,  $\hat{A} = \frac{1}{N!} \sum_{P \in S_N} (-1)^{\pi} \hat{P}$ .

$\hat{E}$  Operador energia para estados estacionários,  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ .

$\hat{F}$  No contexto da teoria do funcional da densidade: operador associado ao funcional universal, igual a  $\hat{T} + \hat{V}_{\text{elétron/elétron}}$ . No contexto da teoria de Hartree-Fock: operador de Fock, igual a  $\hat{h}_v + \sum_{\mu} (\hat{J}_{\mu} - \hat{K}_{\mu})$ .

$\hat{H}$  Operador hamiltoniano, igual a  $\hat{T} + \hat{V}$ .

$\hat{J}$  Operador de Coulomb da teoria Hartree-Fock.

$\hat{K}$  Operador de troca da teoria Hartree-Fock.

$\hat{T}$  Operador energia cinética, igual a  $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$  para uma partícula.

$\hat{V}$  Operador energia potencial, igual a  $\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 ||\mathbf{r}-\mathbf{r}_A||}$  para um potencial central.

$\hat{\mathbf{p}}$  Operador momento linear, igual a  $-i\hbar \nabla$ .

$\hat{\mathbf{v}}$  Operador velocidade linear, igual a  $\frac{\hat{\mathbf{p}}}{m}$ .

$\hbar$  Constante reduzida de Planck, igual a  $\frac{h}{2\pi} = 1,0545718 \times 10^{-34}$  m<sup>2</sup>·kg/s.

$\omega$  Frequência de onda, Hz.

$\psi$  Função de onda espacial,  $\psi(\mathbf{r})$ .

$\rho$  Densidade eletrônica, para uma partícula  $\rho(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2$ .

- $\tau$  Função de onda temporal,  $\tau(t)$ .
- $j$  Fluxo de probabilidade  $j(\mathbf{r}, t)$ , igual a  $\frac{1}{2m} [\Psi^* \hat{\mathbf{p}} \Psi - \Psi \hat{\mathbf{p}} \Psi^*]$ .
- $\mathbf{k}$  Vetor de onda, cuja magnitude é igual ao número de onda e cujas direção e sentido são as da onda.
- $\mathbf{p}$  Momento linear clássico, igual a  $m\mathbf{v}$ , cujas unidades são  $\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .
- $\mathbf{r}$  Posição espacial clássica de uma partícula com norma  $\|\mathbf{r}\| = r$ .
- $\mathbf{v}$  Velocidade linear clássica,  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .
- $\zeta$  Expoente otimizado no desenvolvimento de conjuntos de base gaussianas ( $\propto e^{-\zeta \|\mathbf{r}-\mathbf{r}_\alpha\|^2}$ ) e de Slater ( $\propto e^{-\zeta \|\mathbf{r}-\mathbf{r}_\alpha\|}$ ).
- $e$  Carga elementar do elétron,  $1,60217662 \times 10^{-19}$  C.
- $h$  Constante de Planck, igual a  $6,62607004 \times 10^{-34}$   $\text{m}^2\cdot\text{kg}/\text{s}$ .
- $m$  Massa de uma partícula (quando não especificado, refere-se à do elétron em repouso,  $9,10938356 \times 10^{-31}$  kg).
- $q$  Carga elétrica clássica, C.
- $t$  Tempo, s.



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO . . . . .	31
2	OBJETIVOS . . . . .	39
2.1	Objetivo geral . . . . .	39
2.2	Objetivos específicos . . . . .	39
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA . . . . .	41
3.1	Introdução à química computacional . . . . .	41
3.2	Fundamentos dos principais métodos empregados . . . . .	49
3.3	Fundamentos das principais análises empregadas . . . . .	54
4	METODOLOGIA . . . . .	63
4.1	Modelos propostos . . . . .	64
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .	65
5.1	Estabilidade relativa dos tautômeros dos SPOs . . . . .	65
5.2	Coordenação na superfície dos SNCs . . . . .	71
5.3	Análise da interação dos SPOs com os SNCs . . . . .	81
6	CONCLUSÕES . . . . .	89
	Referências . . . . .	91
	ANEXO A – ADSORÇÕES SELECIONADAS SOBRE I@II, II E I . . . . .	99
	ANEXO B – INTERAÇÕES NÃO COVALENTES SE- LECIONADAS . . . . .	105
	ANEXO C – CANAIS DE FLUXO DE DENSIDADE SELECIONADOS . . . . .	109





## 1 INTRODUÇÃO

Metais cunháveis como cobre, prata e ouro são geralmente conhecidos por serem quimicamente inertes; no entanto a atividade catalítica de compostos com ouro já foi anteriormente reportada.<sup>1</sup> Particularmente, a dramática mudança no empacotamento atômico em nanopartículas com diâmetros menores que 2 nm é um fator importante para a reatividade. Nestas dimensões estas partículas são denominadas *nanoclusters*. Uma vez que propriedades óticas e eletrônicas de *clusters* metálicos são determinadas pelos seus tamanhos,<sup>2-5</sup> é importante entender como estas propriedades se alteram em condições de tamanho diminuído. Estas estruturas são bem conhecidas por possuírem diferenças HOMO-LUMO, diferentemente de uma espécie metálica, que possui estrutura de bandas e ocupação parcial dos estados de condução. *Clusters* metálicos possuem, portanto, estrutura eletrônica e propriedades situadas entre os regimes de *bulk* metálico e molecular.<sup>6-10</sup> Estas estruturas são muito atrativas para aplicações em catálise, não só pelos diâmetros de partícula, mas também devido às propriedades citadas.

Existem hoje protocolos de síntese de *nanoclusters* na literatura que podem ser empregados rotineiramente. Recentemente, Desiredy et al. desenvolveram<sup>7</sup> um protocolo de síntese direta para o preparo de um *nano-cluster* de prata (SNC) bastante estável  $M_4^+[Ag_{44}(p-MBA)_{30}]^{-4}$  (com  $M^+$  = um contraíon alcalino e  $p-MBA$  = ácido *p*-mercaptobenzóico) que é capaz de fornecer o produto da reação quantitativamente, de maneira monodispersa e em grandes quantidades, com rendimentos superiores a 95% (Figura 1). O método não exige separação posterior. Os autores também indicam que as dimensões e a estequiometria do produto de reação não dependem das variações nos parâmetros sintéticos, indicando alta estabilidade da estrutura obtida. A grande estabilidade deste SNC foi atribuída não apenas à escolha de ligantes de proteção, mas também ao caroço em forma de dodecaedro  $Ag_{32}$  (chamado neste trabalho de **I@II**, Figura 2), que consiste de um arranjo icosaedral  $Ag_{12}$  (**I**) encapsulado por uma camada externa dodecaedral  $Ag_{20}$  (**II**). SNCs com um total de 32 átomos de prata já foram associados

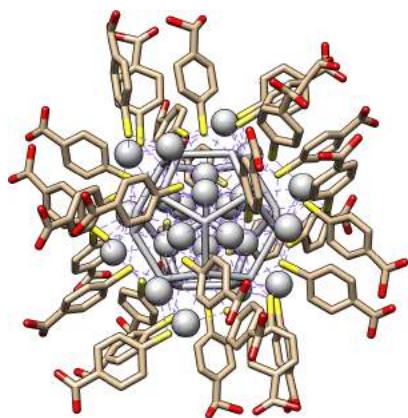


Figura 1 – *Nanocluster*  $M_4^+[Ag_{44}(p-MBA)_{30}]^{-4}$  (com  $M^+$  = um contraíon alcalino e  $p-MBA$  = ácido  $p$ -mercaptobenzóico) sintetizado por Desireddy et al.<sup>7</sup> Este é composto de um caroço  $Ag_{32}$  bastante estável descrito na Figura 2.

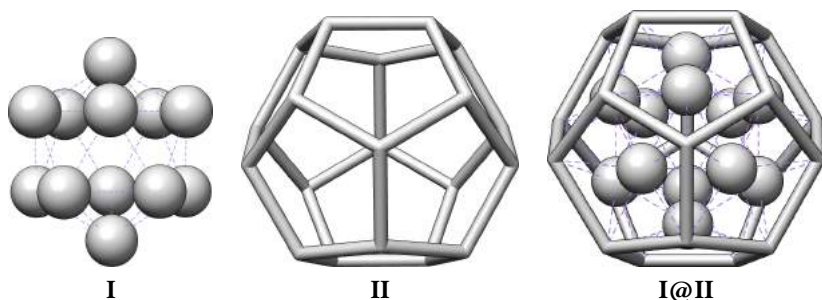


Figura 2 – Modelos de *nanoclusters* de prata (SNCs) investigados neste trabalho. **I@II** é o caroço dodecaedro  $Ag_{32}$  determinado por Desireddy et al.<sup>7</sup> **I@II** pode ser visto como o resultado da inserção do centro icosaedro  $Ag_{12}$  (**I**) dentro da casca dodecaedro externa  $Ag_{20}$  (**II**). Esta representação esquemática foi escolhida para facilitar a visualização.

anteriormente na literatura com números mágicos,<sup>11</sup> que são contagens de elétrons de valência análogas às dos átomos de gases nobres, explicando em parte a estabilidade de **I@II**. O restante dos átomos de prata nesta estrutura é encontrado em estruturas protetoras  $\text{Ag}_2\text{S}_5$  que se situam sobre o caroço de prata. Este SNC foi observado ser mais estável que o *nanocluster* de ouro  $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$  ( $\text{SG}^- = \text{glutinationato}$ ),<sup>7,12</sup> o qual é considerado um dos mais estáveis conhecidos.

Em uma publicação recente, Bootharaju et al. apresentaram um processo para a troca de ligantes para a obtenção de SNC com precisão atômica em um sistema bifásico líquido-líquido que se processa à temperatura ambiente<sup>13</sup> (Figura 3). Existe indício de que o caroço de prata,  $\text{Ag}_{32}$ , não se rearranja significativamente, uma vez que ao se usar a metodologia de troca de ligantes citada, nenhum *cluster* diminui para menos de 35 átomos de prata,<sup>13</sup> o que mais uma vez confirma a estabilidade desta estrutura. Também foi mostrado que a interconversão entre  $\text{Ag}_{35}(\text{SG})_{18}$  e  $\text{Ag}_{44}(4\text{-FTP})_{30}$  é reversível (4-FTP = 4-fluorotiofenol), embora a conversão do primeiro para o segundo é muito rápida (< 5 min), enquanto que a operação reversa se processa de maneira mais lenta e em múltiplas etapas envolvendo *clusters* de tamanhos intermediários, o que também indica novamente a estabilidade da estrutura  $\text{Ag}_{44}$  e seu caroço (Figura 3). Além disso, caroços icosaedrais parecem desempenhar um papel importante em *nanoclusters* de ouro.<sup>14</sup> Por outro lado, Bootharaju et al. mostraram que na interconversão reversível de  $\text{Ag}_{44}(\text{SPhF})_{30}$  para  $\text{Ag}_{25}(\text{SPhMe}_2)_{18}$  o volume do ligante tem papel crucial no tamanho final do caroço do *cluster*.<sup>10</sup> O trabalho de Bootharaju et al. estabeleceu, portanto, que a troca de ligantes é ferramenta poderosa na obtenção de novos *clusters* com tamanhos específicos, valendo-se do  $\text{Ag}_{44}(4\text{-FTP})_{30}$  como ponto de partida,<sup>13</sup> que é estável e facilmente preparável. Este método também poderia ser utilizado para outras classes de ligantes, permitindo, portanto, um ajuste fino bastante preciso em várias propriedades para várias aplicações.

Neste contexto, o modelo do amadurecimento inverso de Ostwald<sup>15</sup> sugere que clusters de diâmetros similares podem ser obtidos a partir de dois

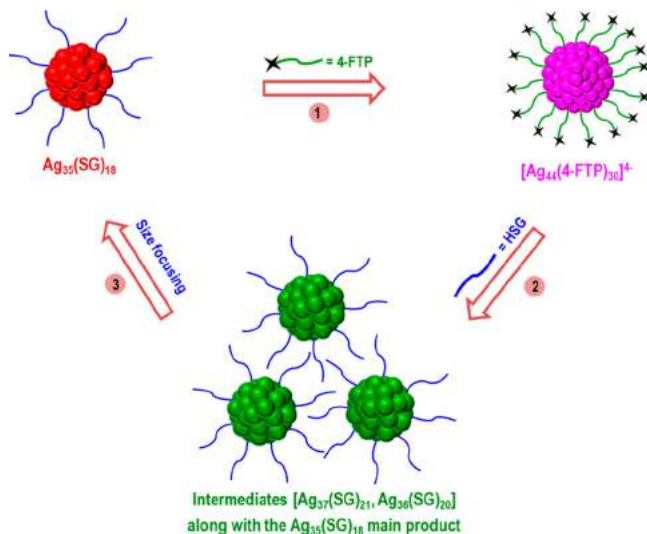
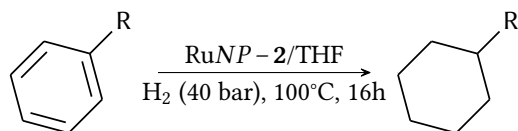


Figura 3 – Transformação reversível de  $\text{Ag}_{35}(\text{SG})_{18}$  em  $\text{Ag}_{44}(4\text{-FTP})_{30}$ .<sup>13</sup> A transformação  $\text{Ag}_{35}(\text{SG})_{18} \rightarrow \text{Ag}_{44}(4\text{-FTP})_{30}$  ocorre em uma etapa, enquanto que a transformação reversa requer múltiplas etapas envolvendo *clusters* de tamanhos intermediários. Reproduzido de Bootharaju et al.<sup>13</sup> com permissão. Copyright (2017) American Chemical Society.

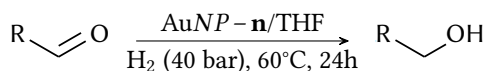
ligantes diferentes se as energias de ligação metal-ligante forem similares.<sup>15</sup> Desta forma é possível o controle fino de diâmetros de partícula mediante a escolha adequada de ligantes, desde que a natureza física da interação entre *nanoclusters* e ligantes seja conhecida.

Uma importante classe de ligantes e, relativamente a fosfinas, ainda pouco explorada,<sup>16</sup> é o grupo de óxidos de fosfinas secundárias (SPOs), que já foi usado de maneira bem sucedida como ligantes em complexos usados em catálise homogênea para a hidrogenação enantioselectiva de cetonas<sup>17</sup> e como ligantes em nanopartículas catalisadoras heterogêneas para a hidrogenação seletiva de aldeídos substituídos.<sup>16,18</sup> Foi sugerido que complexos com estes ligantes podem também ser utilizados como catalisadores homogêneos para a cicloisomerização de eninas e reações de hidróxi- e metoxiciclicização.<sup>19</sup> Duas aplicações em catálise com nanopartículas retiradas da literatura<sup>18,20</sup> podem

ser vistas na Figura 4. O mecanismo proposto por Cano et al.<sup>18</sup> para a reação

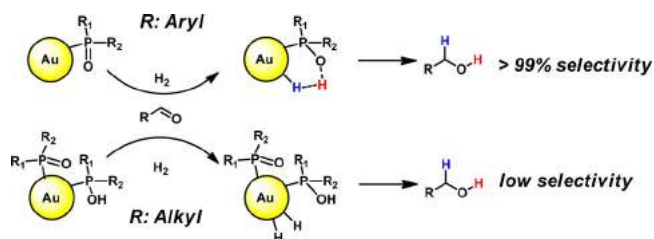


(a)



**n = 1, 2, 5 (arilas): >99% seletividade**  
**n = 3, 4 (alquilas): baixa seletividade**  
**n = 6 (terc-butila) não formou NPs**

(b)



(c)

Figura 4 – Exemplos de aplicações catalíticas de seis óxidos de fosfinas secundárias (1–6) retirados da literatura, (a) de Rafter et al.,<sup>20</sup> envolvendo nanopartículas de rutênio estabilizadas por SPOs, e (b) de Cano et al.,<sup>18</sup> envolvendo nanopartículas de ouro estabilizadas por SPOs (as respectivas estruturas 1–6 podem ser vistas na Figura 6); (c) mostra o mecanismo proposto por Cano et al.<sup>18</sup> para a reação mostrada em (b), adaptado da mesma publicação com permissão (copyright (2017) American Chemical Society).

da Figura 4b pode ser visto na Figura 4c e sugere participação ativa do ligante.

Sabe-se que SPOs podem existir como trivalente P (III) ou pentavalente P (V) em um equilíbrio tautomérico<sup>17</sup> no qual a espécie livre P (V) é favorecida energeticamente, mas é a espécie P (III) que é capaz de coordenar metais de transição (Figura 5). Este equilíbrio é deslocado no sentido da

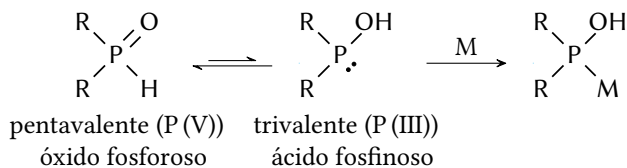


Figura 5 – Tautomerismo entre o óxido fosforoso pentavalente P (V) e o ácido fosfinoso trivalente P (III), que possui um par de elétrons disponível no fósforo para a coordenação com metais de transição (M).

espécie P (III) na situação da coordenação.

Íons prata (I) possuem alta afinidade por íons enxofre (II<sup>-</sup>).<sup>21</sup> Tio-  
latos são comumente utilizados na passivação da superfície de *nanoclusters*  
e nanopartículas de metais nobres por este motivo. Apesar de SPOs pos-  
suírem fósforo com grande capacidade de doação de carga e conferirem ao  
ligante propriedades similares às proporcionadas pelo enxofre em tiolatos,<sup>18</sup>  
ligações Au – P são conhecidamente mais fracas que ligações Au – S.<sup>14</sup> Além  
disso, SPOs são ligantes comumente mais volumosos que tiolatos, uma vez  
que permitem acomodar dois grupos substituintes, ao contrário dos tiolatos,  
que acomodam apenas um. A compreensão da interação de estruturas, com  
dimensões subnanométricas, de prata com ligantes da classe dos óxidos de  
fosfinas secundárias torna-se portanto desejável, uma vez que, traçadas as di-  
ferenças e semelhanças entre tiolatos e SPOs neste contexto, a aplicabilidade  
destas duas classes de ligantes adquire espaço para expansão em diversas  
áreas.

No presente trabalho, a natureza física das interações entre *nanoclus-  
ters* de prata e óxidos de fosfinas secundárias foi investigada à luz da análise  
da decomposição de energia (EDA) e da análise de interações não covalentes  
(NCI). Todos os SPOs foram escolhidos de investigações experimentais por  
van Leeuwen et al. no uso de nanopartículas metálicas protegidas por ligantes  
(MNPs) como catalisadores.<sup>18,20</sup> De acordo com nosso conhecimento, não  
existe até o momento nenhum estudo sistemático sobre os efeitos do ligante  
na ligação Ag – SPO. Um conjunto de seis SPOs (1–6) com variadas carac-  
terísticas de doação e aceção de elétrons foi sistematicamente investigado

(Figura 6) pelo uso da análise de orbitais naturais de ligação (NBO) e mapas de potencial eletrostático. Isto, até o momento, parece não ter sido feito também.

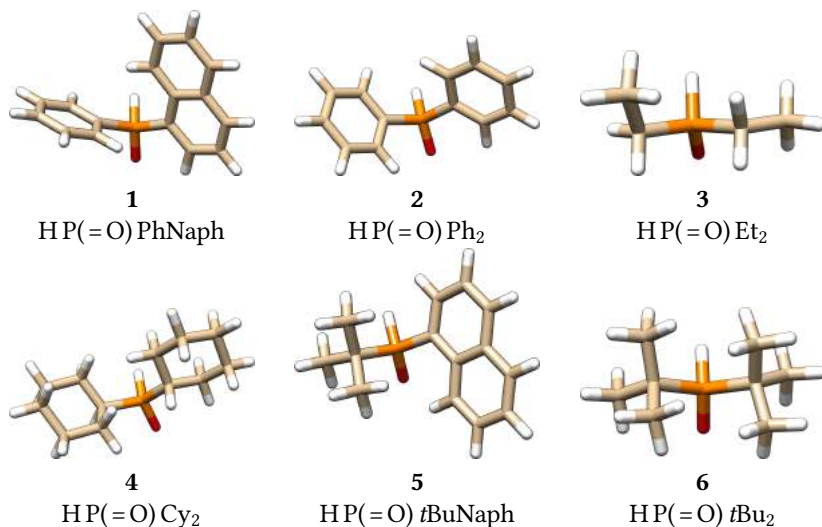


Figura 6 – Estrutura de óxido fosforoso P(V) dos óxidos de fosfinas secundárias (SPOs) investigados. **1–6** foram investigadas por Rafter et al.<sup>20</sup> e **1, 2, 4 e 5** foram investigadas também por Cano et al.<sup>18</sup> no contexto de catálise com nanopartículas (veja Figura 4). Os tautômeros P(III) (Figura 5) de **1–6** são chamados neste trabalho de **1a–6a**.

Seus tautômeros P(III) **1a–6a** também foram investigados. Não apenas o SNC **I@II** foi investigado, mas também a casca externa dodecaédrica (**II**) e a estrutura icosaedral interna (**I**) (Figura 2), uma vez que desejou-se entender qual o papel de ambas na interação. Como reportado por Burlakov et al., a energia de ligação metal-ligante tem influência no tamanho final do *nanocluster*<sup>15</sup> e, como reportado anteriormente, as propriedades de *nanoclusters* mudam com o tamanho. Neste contexto, uma vez que tamanho e atividade dependem tanto da interação *cluster*-ligante quanto da natureza do ligante, uma descrição teórica da interação Ag – SPO pode contribuir para o desenvolvimento direcionado de novas nanopartículas e *nanoclusters* contendo estes ligantes, tornando assim o processo de desenvolvimento mais rápido e barato.

## ORGANIZAÇÃO DESTA DISSERTAÇÃO

A presente dissertação está organizada da seguinte maneira. No Capítulo 2 são apresentados os objetivos do trabalho. Breve descrições das teorias utilizadas são expostas no Capítulo 3, seguidas das metodologias, dadas de forma sucinta no Capítulo 4. Resultados e discussão são abordados no Capítulo 5. Por fim, as conclusões deste trabalho estão reunidas no Capítulo 6.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a natureza física da interação entre óxidos de fosfina secundárias e *nanoclusters* de prata.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Descrever as propriedades eletrônicas dos SPOs **1–6** e seus tautômeros **1a–6a**;
2. Descrever o modo de coordenação entre SPOs e os modelos de AgNCs<sup>7</sup> **I@II** (Ag<sub>32</sub>), **II** (Ag<sub>20</sub>) e **I** (Ag<sub>12</sub>);
3. Descrever como a estrutura dos SPOs se dispõe e se distorce sobre a superfície de **I@II**, **II** e **I**;
4. Descrever como os substituintes ligados ao fósforo dos SPOs influenciam as coordenações;
5. Entender a influência da estrutura icosaédrica Ag<sub>12</sub> (**I**) interna do modelo **I@II** na resposta para os objetivos acima, pela comparação dos resultados da coordenação em **I@II** e **II**.



### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 INTRODUÇÃO À QUÍMICA COMPUTACIONAL

O ponto central da teoria quântica é a Equação (3.1). Esta é uma equação diferencial parcial que descreve como o estado de um sistema quântico muda com o decorrer do tempo. Ela foi publicada em 1926 pelo físico austríaco Erwin Schrödinger.<sup>22</sup> A equação pode ser obtida a partir do comportamento ondulatório análogo ao da luz para um elétron livre ( $V(\mathbf{r}) = 0$ ), cuja solução já é conhecida da teoria eletromagnética (Equação (3.2)), juntamente com as condições de quantização de Planck e de de Broglie (Equação (3.3)),

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H}\Psi = (\hat{T} + \hat{V})\Psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}\right)\Psi \quad (3.1)$$

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = N e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} = N e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)} \quad (3.2)$$

$$E = \hbar\omega \quad (3.3)$$

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$$

$\hat{T}$  na equação acima refere-se à energia cinética do elétron (Equação (3.4)),

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} = \frac{m\hat{\mathbf{v}}^2}{2}, \quad (3.4)$$

sendo  $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ .

Na interpretação de Born,  $\rho(\mathbf{r}, t) = \Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t) = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$  representa a densidade de probabilidade de se encontrar a partícula na posição  $\mathbf{r}$  no tempo  $t$ . A probabilidade, portanto, de se encontrar o elétron dentro de um volume  $\Sigma$ ,  $P_{\mathbf{r} \in \Sigma}$ , é expressa na Equação (3.5),

$$P_{\mathbf{r} \in \Sigma}(t) = \int_{\Sigma} \rho(\mathbf{r}, t) d\Sigma = \int_{\Sigma} \Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t) d\Sigma \quad (3.5)$$

Em sistemas fechados,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P_{\mathbf{r} \in \Sigma}(t) &= \int_{\Sigma} \left[ \Psi^* \left( \frac{\partial}{\partial t} \Psi \right) + \left( \frac{\partial}{\partial t} \Psi^* \right) \Psi \right] d\Sigma \\ &= - \int_{\Sigma} \frac{i\hbar}{2m} \left[ \Psi (\nabla^2 \Psi^*) - \Psi^* (\nabla^2 \Psi) \right] d\Sigma \\ &= - \int_{\Sigma} \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) d\Sigma = - \int_{\partial \Sigma} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \cdot d\mathbf{S}, \end{aligned} \quad (3.6)$$

onde usamos a Equação (3.1), o teorema de Stokes e a definição de fluxo de probabilidade  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$  (Equação (3.7)),

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{i\hbar}{2m} [\Psi (\nabla \Psi^*) - \Psi^* (\nabla \Psi)] = \frac{1}{2m} [\Psi^* \hat{\mathbf{p}} \Psi - \Psi \hat{\mathbf{p}} \Psi^*], \quad (3.7)$$

onde se valeu da definição do momento,  $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$ .

A densidade de probabilidade em  $\Sigma$  só pode mudar por uma quantidade igual ao fluxo de corrente de probabilidade através da superfície  $\partial \Sigma$  que delimita  $\Sigma$ . Como  $\Sigma$  é arbitrário, a densidade de probabilidade satisfaz uma equação de continuidade,

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (3.8)$$

Caso  $\Sigma$  represente um sistema fechado ( $\Sigma = \mathbb{R}^3$  em muitas aplicações), não existirão fluxos de qualquer tipo nas bordas do sistema e  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)|_{\partial \Sigma} = 0$ . Logo,  $\frac{\partial}{\partial t} P_{\mathbf{r} \in \Sigma} = 0$  e

$$P_{\mathbf{r} \in \Sigma} = \int_{\Sigma} |\Psi|^2 d\Sigma = 1 \quad (3.9)$$

é constante e aqui imposta unitária de forma a compatibilizar  $|\Psi|^2$  com o que se espera de uma densidade de probabilidade. A condição dada pela Equação (3.9) é a de normalização.

### A equação de Schrödinger independente do tempo com potencial externo

A Equação (3.1) descrita acima prediz que funções de onda podem formar estados estacionários. Se o potencial  $e$ , conseqüentemente, o hamiltoniano não for função explícita do tempo, é possível o desacoplamento do

espaço e do tempo na Equação (3.1) e sua solução é separável,

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})\tau(t) \quad (3.10)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \psi(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial t} \tau(t) = \tau(t) \hat{H} \psi(\mathbf{r}) \quad (3.11)$$

$$\text{portanto, } i\hbar \frac{1}{\tau(t)} \frac{\partial}{\partial t} \tau(t) = \frac{1}{\psi(\mathbf{r})} \hat{H} \psi(\mathbf{r}) \quad (3.12)$$

Ambos os lados da equação acima são necessariamente constantes e, por análise dimensional, observa-se que esta constante tem unidades de energia. Obtemos portanto duas equações distintas, uma para o tempo e uma para o espaço,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \tau(t) &= -\frac{iE}{\hbar} \tau(t) \\ \tau(t) &= \tau(0) e^{-\frac{iE}{\hbar} t} \end{aligned} \quad (3.13)$$

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (3.14)$$

Observe que a Equação (3.14) é um problema de autovalores. Uma vez que o fator de fase  $\tau(t) e^{-\frac{iE}{\hbar} t}$  é sempre o mesmo, apenas a parte espacial  $\psi$  precisa ser resolvida em problemas independentes do tempo. Além disso, o operador  $\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$  pode sempre ser substituído pelo autovalor de energia  $E$  neste caso.

Na mecânica hamiltoniana clássica o hamiltoniano está associado à energia total do sistema. Para um sistema multieletrônico define-se portanto o hamiltoniano  $\hat{H}$  por analogia com a teoria clássica como  $\hat{T} + \hat{V}$ ,

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\sum_{\mu} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \\ &\quad - \sum_{\mu, \alpha} \frac{e^2 Z_{\alpha}}{4\pi \epsilon_0 \|\mathbf{r}_{\mu\alpha}\|} + \sum_{\mu < \nu} \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \|\mathbf{r}_{\mu\nu}\|} + \sum_{\alpha < \beta} \frac{e^2 Z_{\alpha} Z_{\beta}}{4\pi \epsilon_0 \|\mathbf{r}_{\alpha\beta}\|} \end{aligned} \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned} &= \hat{T}_{\text{elétrons}} + \hat{T}_{\text{núcleos}} \\ &+ \hat{V}_{\text{elétrons/núcleos}} + \hat{V}_{\text{elétrons/elétrons}} + \hat{V}_{\text{núcleos/núcleos}} \end{aligned} \quad (3.16)$$

A definição acima simplesmente reúne de maneira aditiva a energia cinética de todas as partículas e a interação coulombiana entre todos os pares. Além disto, descreve-se as dinâmicas dos núcleos e elétrons de maneira desacoplada, na aproximação chamada de Born-Oppenheimer. Neste caso as posições dos núcleos são parâmetros das equações. Uma vez que  $\hat{V}_{\text{núcleos/núcleos}}$  é constante, também pode ser negligenciado para resolução do sistema eletrônico, já que, por linearidade da Equação (3.14),  $\hat{V}_{\text{núcleos/núcleos}}$  apenas contribui para a energia como uma constante dependente da geometria do sistema, que pode ser facilmente incorporada *a posteriori*. Podemos também utilizar um sistema de unidades mais apropriado para as dimensões em que estamos trabalhando. No sistema de unidades atômicas a massa do elétron  $m$ , a carga elementar  $e$ , o fator de Coulomb  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$  e a constante reduzida de Planck  $\hbar$  são tomados todos como unitários. A equação para o sistema eletrônico pode ser escrita então como

$$\hat{H} = - \sum_{\mu} \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu, \alpha} \frac{Z_{\alpha}}{\|\mathbf{r}_{\mu\alpha}\|} + \sum_{\mu < \nu} \frac{1}{\|\mathbf{r}_{\mu\nu}\|} \quad (3.17)$$

A função de onda eletrônica não deve descrever de maneira distinta uma partícula da outra se elas forem idênticas. Partículas indistinguíveis quando trocadas de coordenadas não devem portanto alterar a densidade de probabilidade do sistema,

$$\begin{aligned} \Psi^2(\dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots) &= \rho(\dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots) \\ &= \rho(\dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots) = \Psi^2(\dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots) \end{aligned} \quad (3.18)$$

o que implica que  $\Psi(\dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots) = c\Psi(\dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots)$  com  $c$  complexo tal que  $c^2 = 1$ , ou seja,  $c = e^{i\theta}$  em geral, o que define um tipo especial de simetria. Experimentalmente, no entanto, existem duas categorias de partículas, identificadas pelo valor de  $c$ : bósons ( $c = 1$ ) e fermions ( $c = -1$ ). Este último grupo compreende todas as partículas de interesse em química: elétrons, prótons e neutrons. Funções de onda fermiônicas são portanto antissimétricas com relação à troca de duas partículas: o comportamento perfeitamente correlacionado de dois férmions, de forma que  $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_j$ , implica em  $\Psi = 0$ ; elétrons não podem partilhar estados quânticos. Este resultado é conhecido como princípio da exclusão de Pauli.

## O problema eletrônico molecular

Os termos do hamiltoniano  $\hat{H}$  podem ser reagrupados em

$$\hat{H} = \sum_{\mu=1} \left[ \hat{h}_{\mu} + \sum_{v>\mu} \frac{1}{\|\mathbf{r}_{\mu v}\|} \right] \quad (3.19)$$

sendo

$$\hat{h}_{\mu} = -\frac{1}{2}\nabla_{\mu}^2 - \sum_{\alpha=1} \frac{Z_{\alpha}}{\|\mathbf{r}_{\mu\alpha}\|} \quad (3.20)$$

$\|\mathbf{r}_{\mu v}\|$  é a distância entre os elétrons  $\mu$  e  $v$ ,  $\sum_{v>\mu} \frac{1}{\|\mathbf{r}_{\mu v}\|}$  é o operador de energia potencial devido às interações entre elétrons,  $\nabla_{\mu}^2$  é o laplaciano envolvendo as coordenadas do elétron  $\mu$  (e portanto o termo  $-\frac{1}{2}\nabla_{\mu}^2$  é o operador de energia cinética para o elétron  $\mu$ ),  $\|\mathbf{r}_{\mu\alpha}\|$  é a distância do elétron  $\mu$  ao núcleo  $\alpha$ ,  $Z_{\alpha}$  é a carga do núcleo  $\alpha$  e  $-\sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{\|\mathbf{r}_{\mu\alpha}\|}$  é o operador de energia potencial devido às interações do elétron  $\mu$  com todos os  $N$  núcleos do sistema.  $\Psi$  é a função de onda eletrônica e depende explicitamente das coordenadas de todos os  $n$  elétrons.  $E$  é a energia eletrônica total da molécula.

Uma vez que o hamiltoniano é hermitiano, seus autovetores compõem uma base ortonormal do espaço. Portanto, com  $E_i$  energias em ordem crescente e  $\psi_i$  funções de onda associadas às soluções da Equação (3.14), um estado  $\phi$  normalizado qualquer do mesmo espaço possui representação

$$\phi = \sum_i a_i \psi_i \quad (3.21)$$

Logo (em notação de Dirac<sup>23</sup>),

$$\begin{aligned} \langle \phi | \hat{H} \phi \rangle &= \sum_{i,j} a_j^* a_i \langle \psi_j | \hat{H} \psi_i \rangle = \sum_{i,j} a_j^* a_i E_i \langle \psi_j | \psi_i \rangle = \sum_{i,j} a_j^* a_i E_i \delta_{i,j} \\ &= \sum_i a_i^2 E_i > \sum_i a_i^2 E_0 = E_0 \sum_i a_i^2 = E_0 \end{aligned} \quad (3.22)$$

Podemos então minimizar  $E = \langle \phi | \hat{H} \phi \rangle$  variando  $\phi$  com a garantia de que  $E$  não será menor do que a energia do estado fundamental  $E_0$ .  $\phi$  e  $E$  podem ser, portanto, aproximações para  $\psi_0$  e  $E_0$ . Este método baseia-se na

variação de  $\phi$  de forma a se obter aproximações para o estado fundamental de um sistema quântico (método variacional).

O método de Hartree-Fock (HF) aproxima  $\Psi$  ao expressá-la em termos de funções dependentes de apenas um elétron.  $\Psi$  satisfaz o princípio da indistinguibilidade (e consequentemente o princípio da exclusão de Pauli) quando estas funções de um elétron, chamadas de orbitais moleculares (MOs), são dispostas em um determinante de Slater,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\mathbf{r}_1) & \Phi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \Phi_n(\mathbf{r}_1) \\ \Phi_1(\mathbf{r}_2) & \Phi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \Phi_n(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(\mathbf{r}_n) & \Phi_2(\mathbf{r}_n) & \cdots & \Phi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix} \quad (3.23)$$

Neste determinante  $\Phi_j(\mathbf{r}_i)$  simboliza o  $j$ -ésimo MO como função das coordenadas do  $i$ -ésimo elétron. Uma vez que a equação inclui todas as  $n!$  permutações de linhas ou colunas, o determinante inclui todas as permutações de  $n$  elétrons em  $n$  orbitais moleculares. Todos os elétrons são tratados, portanto, de maneira igual e indistinguível. Além disso, a permutação de duas linhas (elétrons) ou duas colunas (MOs) troca o sinal do determinante.

Na aproximação de Hartree-Fock, a aproximação de campo médio é subentendida. Efeitos advindos da relaxação desta aproximação são chamados de efeitos de correlação.<sup>24</sup> Estes efeitos são, portanto, completamente negligenciados entre elétrons de *spins* opostos, mas, devido ao uso de um determinante de Slater, efeitos de troca são levados em consideração de maneira exata entre elétrons de mesmo *spin*. As equações de Hartree-Fock são

$$\hat{F}\psi_\nu(\mathbf{r}) = \left[ \hat{h}_\nu + \sum_{\mu} (\hat{J}_{\mu} - \hat{K}_{\mu}) \right] \psi_\nu(\mathbf{r}) = \epsilon_\nu \psi_\nu(\mathbf{r}), \quad (3.24)$$

onde  $\epsilon_\nu$  são energias para os orbitais de Hartree-Fock  $\psi_\nu$ .  $\hat{J}_{\mu}$  e  $\hat{K}_{\mu}$  são os operadores de Coulomb e de troca, respectivamente.

Na prática, o método variacional é utilizado na obtenção de soluções aproximadas ao se expressar a função de onda tentativa como um determi-



nante de Slater de estados moleculares cujas formas são combinações lineares de estados atômicos (LCAO),  $\phi = \sum_i c_i f_i$ , em que  $f_i$  compõe um conjunto de funções denominado de base. O método variacional é então aplicado aos coeficientes da expansão. A escolha do conjunto de base é um dos fatores mais importantes no desenvolvimento de metodologias químico-quânticas confiáveis.<sup>25</sup>

Em geral, estados atômicos de átomos distintos não serão ortogonais. As equações de Roothaan, que são uma representação das equações de Hartree-Fock em um conjunto de base não ortonormal, que normalmente é do tipo gaussiano (*Gaussian-type orbitals*, orbitais do tipo gaussiano (GTOs) ou de Slater (*Slater-type orbitals*, orbitais do tipo de Slater (STO)s). A equação aplica-se a moléculas e átomos de camada fechada, onde todos os orbitais moleculares ou atômicos estão duplamente ocupados (Hartree-Fock restrito, RHF). Outras generalizações existem. As equações de Roothaan podem ser escritas de uma maneira que se assemelha a um problema de autovalores generalizado, apesar de não comporem um problema deste tipo propriamente dito, uma vez que não são lineares,

$$\begin{aligned} F_{ij} &= \langle f_i | \hat{F} | f_j \rangle \\ FC &= SC\epsilon \end{aligned} \tag{3.25}$$

Soluções exatas da Equação (3.1), como para o átomo de hidrogênio, possuem decaimento exponencial e portanto é natural a escolha de funções de base da forma  $N \|\mathbf{r}\|^{n-1} e^{-\zeta \|\mathbf{r}\|}$ . Funções deste tipo são chamadas de orbitais de Slater. As integrais contidas em  $F$  acima para estes orbitais, no entanto, não são analíticas e devem ser resolvidas numericamente. Devido ao decaimento mais realista das STOs, no entanto, são necessários em geral menos STOs do que GTOs para se obter a mesma acurácia.<sup>26</sup> No entanto, integrais de dois elétrons em bases GTO podem ser resolvidas analiticamente,<sup>25,27</sup> o que justifica a popularidade deste tipo de conjunto de funções de base.

A ligação química geralmente não afeta as camadas internas dos átomos. As camadas de valência, por outro lado, podem se expandir, contrair

ou se polarizar de acordo com a situação de ligação. Independente da natureza, conjuntos de base devem apresentar graus de liberdade suficientes para reproduzir este comportamento,<sup>28</sup> descrevendo orbitais atômicos de camadas e momentos angulares distintos. O ideal seria o uso de conjuntos de base tão grande quanto possível, mas na prática conjuntos de base de qualidade limitada são utilizados<sup>26</sup> e precisam ser desenvolvidos com o compromisso entre custo e acurácia em mente. É útil, portanto, saber a acurácia de cada conjunto de base utilizado. O conjunto de base mínimo que pode reproduzir estes efeitos é o SVP, em que as camadas internas dos orbitais atômicos são descritas por uma só função de base, mas duas funções são usadas para produzir cada orbital atômico de valência, aumentado também por um conjunto de funções de polarização, de momento angular superior.

Um conjunto de funções de base, de Slater, utilizado neste trabalho foi o TZ2P, desenvolvido por van Lenthe e Baerends,<sup>26</sup> de qualidade triplo- $\zeta$ , o que quer dizer que a valência de cada átomo é descrita pela combinação linear de três funções de Slater, cada uma com decaimento exponencial distinto. A forma geral para uma função de Slater radial centrada no átomo  $A$  é

$$s_{n,A} = N \|\mathbf{r} - \mathbf{r}_A\|^{n-1} e^{-\zeta \|\mathbf{r} - \mathbf{r}_A\|} \quad (3.26)$$

Este conjunto foi desenvolvido otimizando-se expoentes para o uso com a aproximação regular de ordem zero (ZORA) para coincidir com resultados de cálculos envolvendo orbitais numéricos. Os resultados obtidos foram comparados com os oriundos da equação relativística de Dirac completa<sup>29</sup> e a diferença absoluta média de energia foi de 0,16 kcal·mol<sup>-1</sup>.

Um outro conjunto de funções de base, desta vez gaussianas, utilizado neste trabalho foi o def2-TZVP,<sup>28,30</sup> também de qualidade triplo- $\zeta$ . Esta base é composta de orbitais contraídos de tipo gaussiano (CGTO), onde cada função de base é por si só combinação linear de funções gaussianas. O uso de uma combinação linear desta natureza tem como objetivo simular o decaimento de funções de Slater, sem abrir mão da integração analítica provida por funções gaussianas. Uma CGTO centrada no núcleo  $A$  cuja posição é

$\mathbf{r}_A = (x_A, y_A, z_A)$  é dada por,<sup>28</sup>

$$G_{\mu,A} = \sum_{i=1}^{P_{\mu}} d_i g_{i,A}, \quad (3.27)$$

sendo

$$g_{i,A} = N_i (x - x_A)^k (y - y_A)^l (z - z_A)^m e^{-\zeta_i (r - r_A)^2} \quad (3.28)$$

$$N_i = \left( \frac{2^{4L-1}}{\pi^3} \right)^{\frac{1}{4}} \left( \frac{1}{(2k-1)!!(2l-1)!!(2m-1)!!} \right)^{\frac{1}{2}} \zeta_i^{\frac{1}{2}(L+\frac{1}{2})}$$

$$L = k + l + m + 1$$

O conjunto de base def2-TZVP teve durante o seu desenvolvimento todos os parâmetros otimizados (expoentes  $\zeta_i$  e coeficientes de contração  $d_i$ ) por meio de técnicas de minimização de gradiente, cuja aplicabilidade também se encontra no método variacional. Os autores consideram que bases desenvolvidas desta maneira apresentam o melhor compromisso entre custo computacional e acurácia.<sup>28</sup>

## 3.2 FUNDAMENTOS DOS PRINCIPAIS MÉTODOS EMPREGADOS

### Teoria do funcional da densidade

A formulação de Hohenberg-Kohn da mecânica quântica, chamada de teoria do funcional da densidade (DFT), considera aproximações para as energias de troca e correlação, potencialmente resgatando uma parcela da correlação eletrônica não considerada pela aproximação de Hartree-Fock. A Equação (3.14) implica na função de onda (e, conseqüentemente, a densidade) ser funcional do potencial externo  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ . Hohenberg e Kohn<sup>31</sup> provaram que o potencial externo  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , e conseqüentemente a energia total do sistema  $E$ , é um funcional da densidade eletrônica do sistema  $\rho(\mathbf{r})$  (primeiro teorema de Hohenberg-Kohn), fazendo a correspondência entre densidade e potencial externo ser bijetiva. Este funcional  $E[\rho(\mathbf{r})]$  é provado ser único e pode então ser escrito em função do potencial externo  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ ,

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})v_{\text{ext}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})], \quad (3.29)$$

onde  $F[\rho(\mathbf{r})]$ , que depende da densidade de elétrons  $\rho(\mathbf{r})$  apenas, é exato, porém desconhecido.  $F[\rho(\mathbf{r})]$  é chamado de funcional universal. De maneira correspondente, existe um hamiltoniano que minimiza o valor esperado da energia para um estado fundamental não degenerado,

$$\begin{aligned} E[\rho(\mathbf{r})] &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\ \hat{H} &= \hat{F} + \hat{V}_{\text{ext}} \\ \hat{F} &= \hat{T} + \hat{V}_{\text{elétron/elétron}} \end{aligned} \quad (3.30)$$

Hohenberg e Kohn<sup>31</sup> provaram também que a energia para estados fundamentais não degenerados pode ser obtida a partir do princípio variacional (segundo teorema de Hohenberg-Kohn): a densidade que minimiza a energia total é a densidade exata do estado fundamental. Levy<sup>32</sup> expandiu este resultado para outros casos, como quando existem degenerescências. Os teoremas de Hohenberg e Kohn<sup>31</sup> se aplicam a qualquer sistema consistindo de elétrons que se movam sob a influência de um potencial externo  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ .

Apesar de os dois teoremas de Hohenberg e Kohn serem extremamente poderosos, eles não oferecem uma maneira de se computar a densidade de um estado fundamental na prática. Aproximadamente um ano após o trabalho original, Kohn e Sham<sup>33</sup> desenvolveram um método simples de se executar cálculos DFT, onde se retém a natureza exata da teoria. Kohn e Sham<sup>33</sup> mostraram que é possível a obtenção de um problema semelhante ao de Hartree-Fock. O sistema de equações resultante é equivalente ao de um conjunto de elétrons não interagentes se movendo em um potencial externo. Esta formulação de Kohn e Sham se baseia no mapeamento do sistema interagente completo, com o potencial real, em um sistema fictício não interagente, no qual os elétrons se movem sob a ação de um potencial efetivo para uma única partícula,  $v_{\text{KS}}(\mathbf{r})$ . A vantagem desta ideia é que em um sistema não interagente a energia cinética pode ser determinada de maneira exata. O método de Kohn-Sham é exato uma vez que sua solução é a densidade exata do estado fundamental. O funcional universal é separado em três termos,

$$F = T_S[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})], \quad (3.31)$$

onde  $T_S[\rho(\mathbf{r})]$  é a energia cinética de um gás de elétrons não interagente com

densidade  $\rho(\mathbf{r})$  e  $E_H[\rho(\mathbf{r})]$  é a energia eletrostática clássica,

$$E_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (3.32)$$

O termo  $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$  é a energia de troca e correlação, que contém a diferença de energia cinética entre os sistemas interagente e não interagente e a contribuição não clássica das interações elétron/elétron, da qual a energia de troca faz parte. O primeiro teorema garante a existência e a unicidade de  $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ , porém sua forma também é desconhecida.

O uso do potencial de Kohn-Sham,  $v_{KS}(\mathbf{r})$ , juntamente com uma densidade oriunda de um determinante de Slater leva a

$$v_{KS}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{XC}(\mathbf{r}) \quad (3.33)$$

$$= v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (3.34)$$

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (3.35)$$

onde  $\epsilon_i$  são energias para os orbitais de Kohn-Sham  $\psi_i$ . A densidade é obtida como a soma dos quadrados dos orbitais  $\psi_i$ .

Em DFT o resultado exato é alcançado valendo-se do funcional de troca e correlação exato  $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$  que, apesar de provado existir, é desconhecido para a maioria dos sistemas.<sup>34</sup> Na prática, funcionais aproximados são utilizados, nos quais grande parte dos efeitos de troca e correlação são levados em consideração. Desenvolvimento destes funcionais ocorre de maneira quase independente para estes termos,  $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = E_X[\rho(\mathbf{r})] + E_C[\rho(\mathbf{r})]$ . Os funcionais de troca e correlação escolhidos para este trabalho foram o de Becke 88<sup>35</sup> e o de Perdew 86,<sup>36</sup> respectivamente (BP86). Esta escolha já mostrou resultados satisfatórios em sistemas semelhantes.<sup>37</sup>

O funcional de troca de Becke 88 é uma aproximação com correção de gradiente,

$$E_X[\rho_\sigma(\mathbf{r})] = E_X^{\text{LDA}}[\rho_\sigma(\mathbf{r})] - \beta \sum_\sigma \iiint \rho_\sigma^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) \frac{x_\sigma^2(\mathbf{r})}{1 + 6\beta x_\sigma(\mathbf{r}) \sinh^{-1} x_\sigma(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r}, \quad (3.36)$$

onde  $\beta$  é uma constante otimizada igual a 0,0042 au,  $\rho_\sigma(\mathbf{r})$  são densidades para *spins*  $\sigma = +\frac{1}{2}$  e  $\sigma = -\frac{1}{2}$ , e  $x_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{\|\nabla\rho_\sigma(\mathbf{r})\|}{\rho_\sigma^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r})}$ .

O funcional de correlação de Perdew 86 foi desenvolvido a partir do trabalho de Langreth e Mehl<sup>38,39</sup> e tem a forma

$$E_C[\rho(\mathbf{r})] = E_C^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] + \iiint \frac{1}{d} e^{-\Phi} C(\rho(\mathbf{r})) \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}}} d^3\mathbf{r}$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \rho_{\sigma}(\mathbf{r}), \quad (3.37)$$

onde  $C(\cdot)$  é um coeficiente parametrizado por Rasolt e Geldart<sup>40</sup> e  $\Phi = 1,745 \bar{f} \frac{C(\infty)}{C(\rho(\mathbf{r}))} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})^{\frac{7}{6}}}$ .  $\bar{f}$  é um parâmetro otimizado igual a 0,11, escolhido de forma a concordar com a energia de correlação exata do átomo de neônio.

### Otimizações geométricas

Uma vez que a aproximação de Born-Oppenheimer permite que as dinâmicas eletrônica e nuclear sejam desacopladas, o potencial nuclear, que é unicamente determinado pela geometria molecular, torna-se parâmetro do pontencial,  $v_{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha)$ . A solução eletrônica, portanto, pode ser obtida para cada geometria. A geometria molecular que provê um mínimo (local) na energia é chamada de geometria otimizada.

Sendo a energia função diferenciável definida para cada geometria,  $E(\mathbf{R}_\alpha)$ , esta decresce mais rapidamente se, a partir de uma determinada geometria,  $\mathbf{R}_\alpha$ , segue-se na direção do negativo do gradiente da energia,  $-\nabla E(\mathbf{R}_\alpha)$ . O mínimo da energia pode ser obtido por métodos de minimização de primeira ordem (como o do gradiente descendente ou do gradiente conjugado), que seguem a direção do negativo do gradiente da energia. No entanto, como passos finitos na posição dos átomos são tomados, existe o risco de se passar sobre os mínimos: os passos próximos do mínimo precisam ser cada vez menores. Técnicas de extrapolação ou aproximações de ordem superior são comumente tomadas para levar isto em consideração. Aproximações melhores são tanto de natureza de segunda ordem (a matrix hessiana

é calculada a cada passo) ou de quase-segunda ordem (a matrix hessiana é aproximada ou atualizada frequentemente).

Para otimizações geométricas, Weigend e Ahlrichs<sup>30</sup> recomendam o uso do conjunto de base def2-TZVP, que oferece erros em distâncias de ligação tipicamente menores a 1 pm e ângulos de ligação menores que 1° quando usado em conjunto com DFT.<sup>30</sup>

### **Aproximações relativísticas e potenciais de caroço efetivos**

Aproximações relativísticas são cruciais para a correta descrição de metais de transição da segunda série e abaixo. Existem algumas maneiras de se incluir efeitos relativísticos em um cálculo químico-quântico.<sup>26</sup> O melhor seria o uso da equação completa de Dirac,<sup>29</sup> de quatro componentes, mas esta opção ainda é muito custosa para a tecnologia atual. Outra opção seria utilizar equações relativísticas aproximadas como a aproximação regular de ordem zero ZORA,<sup>41,42</sup> em que todos os elétrons são levados em consideração.

Também é possível o uso de potenciais de caroço efetivos (ECP) que levem em consideração aproximações relativísticas, onde os efeitos relativísticos se manifestam no potencial efetivo. Estes consistem na substituição dos elétrons mais internos dos átomos pesados por potenciais fixos adicionados ao hamiltoniano. O uso de potenciais de caroço é popular por dois motivos: a redução do número de funções de base e consequentemente do custo computacional; e a consideração de efeitos relativísticos escalares, o que aumenta a qualidade do cálculo de estrutura eletrônica na região de valência,<sup>30</sup> sem prejuízo de energias e geometrias. As funções de base desenvolvidas por Schäfer et al. foram otimizadas por Weigend e Ahlrichs para uso com os potenciais efetivos de caroço (ECP) do tipo Stuttgart-Dresden (SDD), que incorporam contrações relativísticas escalares.<sup>43</sup>

### 3.3 FUNDAMENTOS DAS PRINCIPAIS ANÁLISES EMPREGADAS

#### Mapas de potencial eletrostático

O potencial eletrostático molecular é obtido a partir da geometria otimizada da molécula, juntamente com sua densidade eletrônica do cálculo quântico,<sup>44</sup>

$$\begin{aligned} V_{\text{total}}(\mathbf{r}) &= V_{\text{núcleos}}(\mathbf{r}) + V_{\text{elétrons}}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_A \frac{Z_A}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}_A\|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (3.38)$$

A função  $V_{\text{total}}(\mathbf{r})$  mede a interação entre o sistema molecular e uma carga unitária pontual colocada na posição  $\mathbf{r}$ . Um valor positivo (negativo) implica que na posição  $\mathbf{r}$  há maior influência na interação de cargas nucleares (eletrônicas).

Mapas de potencial eletrostático são mapeamentos coloridos dos valores de energia obtidos da função espacial  $V_{\text{total}}(\mathbf{r})$  na superfície de nível da densidade eletrônica do sistema. Mapas de potencial eletrostático já foram usados com sucesso na predição de sítios de ataque nucleofílico e eletrofílico, além de terem sido úteis no estudo de ligações de hidrogênio, ligações de halogênio, reconhecimentos moleculares e interações intermoleculares de aromáticos.<sup>44,45</sup>

#### Interações não covalentes

É sabido que o comportamento assintótico de muitos funcionais não é adequado para a reprodução de interações de van der Waals em geral. Por este motivo, correções de dispersão se tornam necessárias quando o funcional utilizado não foi a princípio parametrizado para a reprodução de fenômenos deste tipo. Várias metodologias existem disponíveis, mas de longe a mais bem sucedida é a correção semi-empírica de dispersão de pares de átomos desenvolvida por Grimme et al.,<sup>46,47</sup> que já se encontra na sua terceira versão (D3). Esta é uma correção da energia que depende da distância entre pares de átomos e da natureza dos mesmos. Uma correção de três corpos também



é empregada nesta versão,

$$\begin{aligned}
 E_{\text{DFT-D3}} &= E_{\text{KS-DFT}} - E_{\text{disp}} \\
 E_{\text{disp}} &= E^{(2)} + E^{(3)} \\
 E^{(2)} &= \sum_{AB} \sum_{n=6,8} s_n \frac{C_n^{AB}}{\|\mathbf{r}_{AB}\|^n} f_{d,n}(\|\mathbf{r}_{AB}\|) \\
 E^{(3)} &= \sum_{ABC} C_9^{ABC} \frac{1 + 3 \cos \theta_a \cos \theta_b \cos \theta_c}{(\|\mathbf{r}_{AB}\| \|\mathbf{r}_{BC}\| \|\mathbf{r}_{BC}\|)^3},
 \end{aligned} \tag{3.39}$$

onde  $E_{\text{KS-DFT}}$  é a energia de Kohn-Sham obtida do cálculo DFT e  $E_{\text{disp}}$  é a aproximação de dispersão dada como a soma de contribuições de energias de dois e três corpos.  $C_n^{AB}$  e  $s_n$  são coeficientes parametrizados em comparação com resultados experimentais.

A função  $f_{d,n}(\|\mathbf{r}_{AB}\|)$  promove um batimento da interação, determinando o comportamento de curta distância da correção de dispersão. Ela é necessária para que se evitem singularidades a pequenas distâncias,  $\|\mathbf{r}_{AB}\|$ , além de se evitarem efeitos de dupla contagem da correlação eletrônica a distâncias médias. É sabido que a escolha desta função não influencia significativamente as energias de dispersão.<sup>47</sup> A função de batimento utilizada neste trabalho é a de Becke-Johnson<sup>47,48</sup> (D3BJ).

Para o mapeamento e análise de interações não covalentes, o método NCI de Johnson et al.<sup>49</sup> pode ser empregado. Esta metodologia parte do pressuposto da teoria do funcional da densidade de que é possível resgatar o hamiltoniano original de uma densidade eletrônica, e conseqüentemente todas as propriedades do sistema. Desta maneira o gradiente reduzido da densidade

$$s = \frac{1}{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{\frac{4}{3}}} \tag{3.40}$$

é usado para se descrever quão diferente a densidade  $\rho$  é de uma distribuição eletrônica homogênea. Para um sistema molecular, em regiões longe da molécula,  $s$  adquire valores grandes, uma vez que  $\rho^{\frac{4}{3}}$  vai a zero mais rapidamente que  $|\nabla\rho|$ . Conversamente,  $s$  assume valores pequenos, tendendo a zero, em regiões de ligações covalentes e interações não covalentes.

De forma a se obter apenas as interações não covalentes, a busca por valores de  $s$  próximos de zero deve ser restrita a regiões de densidade eletrônica baixa. Para entender a interação em mais detalhes, o laplaciano da densidade eletrônica,  $\nabla^2 \rho$ , é comumente decomposto em três eixos principais de máxima variação. Este pode ser escrito como o traço da matriz hessiana da densidade eletrônica ( $\frac{\partial^2 \rho}{\partial r_i \partial r_j}$ ),

$$\begin{aligned} \nabla^2 \rho &= \frac{\partial^2 \rho}{\partial r_1 \partial r_1} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial r_2 \partial r_2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial r_3 \partial r_3} \\ &= \text{Tr} \left\{ \frac{\partial^2 \rho}{\partial r_i \partial r_j} \right\} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3, \end{aligned} \quad (3.41)$$

em que  $\lambda_i$  são os autovalores da matriz ( $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$ ). Pode-se distinguir os tipos de interação ao se considerar os sinais dos autovalores. Na região próxima dos núcleos atômicos, todos os autovalores são negativos, caracterizando um máximo local de densidade. Regiões interatômicas entre átomos ligados são caracterizadas pela presença de apenas um autovalor positivo ( $\lambda_1, \lambda_2 < 0, \lambda_3 > 0$ ). No caso de interações covalentes, contribuições negativas são mais significativas e o laplaciano resultante é negativo.

Para interações não covalentes, mais fracas, o laplaciano na região interatômica é dominada pela contribuição positiva,  $\nabla^2 \rho > 0$ , seja a interação estabilizante ou não, e o sinal de  $\lambda_2$  nos permite identificar interações estabilizantes (sinal negativo de  $\lambda_2$ ) ou desestabilizantes (sinal positivo de  $\lambda_2$ ). Supõe-se também que o acúmulo de densidade de carga em uma região é proporcional à interação não covalente naquele local.

A implementação da técnica no pacote NCIPLLOT<sup>50</sup> se baseia em identificar regiões do espaço nas vizinhanças do sistema molecular de interesse que possuam baixa densidade eletrônica  $\rho$  e baixo gradiente reduzido da densidade. O emprego das cores vermelha e azul para regiões de  $\lambda_2 > 0$  e  $\lambda_2 < 0$ , respectivamente, permite que possamos visualmente identificar regiões de interação repulsiva ou atrativa. Além disso, regiões de  $\lambda_2 \approx 0$  são coloridas em verde.

## Orbitais naturais de ligação

Orbitais naturais de ligação (NBOs) são compostos por combinações lineares de orbitais híbridos naturais (NHOs) e o conjunto de todos os NBOs de uma molécula é otimizado de forma a resgatar a estrutura de Lewis mais acurada da função de onda  $\psi$  do sistema. Mais geralmente, a análise dos orbitais naturais de ligação<sup>51</sup> é composta por uma seqüência de conjuntos de orbitais localizados naturais que incluem orbitais atômicos naturais (NAOs), orbitais híbridos naturais (NHOs), orbitais naturais de ligação (NBOs) e orbitais moleculares naturais semilocalizados. Estes conjuntos são intermediários entre os orbitais atômicos de um conjunto de base (AOs) e os orbitais moleculares canônicos (MOs), que compõem a função de onda do sistema analisado. Esta seqüência é obtida de forma que os NBOs descrevam a estrutura de Lewis que resgata a maior densidade eletrônica possível do sistema.

Orbitais atômicos naturais (NAOs) são orbitais localizados de um centro que podem ser descritos como orbitais naturais a determinado átomo no ambiente molecular. Eles são ortonormais aos outros do mesmo átomo pois são definidos como autovetores da restrição da matriz de densidade reduzida de primeira ordem ao átomo em questão ( $\Gamma^{(A)}$ ),

$$\Gamma^{(A)}\Theta_k^{(A)} = p_k^{(A)}\Theta_k^{(A)}, \quad (3.42)$$

em que  $p_k^{(A)}$  se refere à ocupação do  $k$ -ésimo NAO do átomo  $A$ . NAOs são utilizados para o cálculo da análise de população natural (NPA), que é utilizada na descrição da distribuição de cargas atômicas. Se  $Z_A$  for o número atômico do átomo  $A$ ,

$$q_A = Z_A - \sum_k p_k^{(A)}, \quad (3.43)$$

em que soma das populações dos NAOs  $\sum_{k,A} p_k^{(A)}$ , em todos os átomos, resgata o número de elétrons total do sistema ( $0 \leq p_k^{(A)} \leq 2$  para sistemas de camada fechada).  $q_A$  é então a carga natural sobre o átomo  $A$ . É observado que tanto nas formas quanto nas ocupações, NAOs se mostram na prática essencialmente independentes do conjunto de base empregado.

NHOs são combinações lineares otimizadas de NAOs em um dado átomo,

$$h_A = \sum_k a_k \Theta_k^{(A)} \quad (3.44)$$

Desta maneira, NBOs retém uma associação única com  $\psi$  que forma uma ligação entre a teoria de Lewis e a teoria do orbital molecular moderna. Um NBO otimizado que possui contribuição significativa de apenas um NHO é não ligante e pode ser um orbital natural de caroço (caso o híbrido seja do caroço) ou orbital natural de par isolado (caso o híbrido seja da valência). Orbitais naturais de caroço costumam não ter contribuições significativas de mais de um NAO ( $h_A \approx \Theta_i^{(A)}$ ). Orbitais naturais ligantes ( $\Omega_{AB}$ ) e antiligantes ( $\Omega_{AB}^*$ ) entre dois centros são obtidos como combinações lineares de NHOs nestes centros,

$$\begin{aligned} \Omega_{AB} &= a_A h_A + a_B h_B \\ \Omega_{AB}^* &= a_B h_A - a_A h_B \end{aligned} \quad (3.45)$$

Finalmente, o índice de população de Wiberg,<sup>52</sup> quando aplicado aos orbitais naturais permite a assinalação de ordens de ligação a cada par de átomos do sistema. Esta ordem de ligação apresenta pouca dependência do conjunto de base utilizado.

### Análise de decomposição de energia

A análise de decomposição de energia (EDA) é uma maneira de separar diferentes contribuições energéticas de uma interação. A energia de interação ( $\Delta E_{\text{int}}$ ) entre dois fragmentos de uma “supermolécula” é decomposta, em um esquema do tipo de Morokuma,<sup>53</sup> em quatro componentes com significado físico, como expresso na Equação (3.46) e esquematizado na Figura 7,

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{orb}} + \Delta E_{\text{disp}} \quad (3.46)$$

Aqui  $\Delta E_{\text{elstat}}$  é a interação eletrostática clássica entre os fragmentos interagentes com suas densidades de carga congeladas na geometria da supermolécula;  $\Delta E_{\text{Pauli}}$  é a repulsão de Pauli entre os orbitais ocupados dos fragmentos interagentes; e  $\Delta E_{\text{orb}}$  é a interação orbital, que descreve processos de transferência

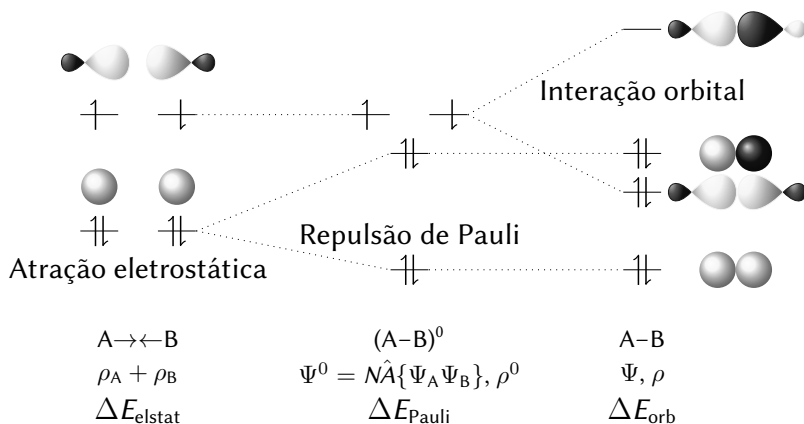


Figura 7 – Diagrama do algoritmo de análise de decomposição de energia (EDA).

de carga (interações entre orbitais moleculares ocupados de um fragmento com orbitais moleculares desocupados do outro) e polarizações (mistura de orbitais ocupados e desocupados no mesmo fragmento).  $\Delta E_{\text{disp}}$  também é obtida pois o funcional corrigido com dispersão é empregado e este termo representa a diferença na correção de dispersão entre a supermolécula e seus fragmentos, como mostrado abaixo:

$$\Delta E_{\text{disp}} = E_{\text{disp},A-B} - (E_{\text{disp},A} + E_{\text{disp},B}) \quad (3.47)$$

Observe que há arbitrariedade intrínseca em métodos de decomposição de energia, uma vez que a interação obtida depende da escolha dos fragmentos utilizados na descrição da formação da molécula combinada. Uma fragmentação consistente com o problema abordado é, portanto, crucial.

A intensidade de uma interação pode ser medida experimentalmente pela energia necessária para sua dissociação ( $-BDE$ ).  $-BDE$  e  $\Delta E_{\text{int}}$  estão interconectados pela energia de preparação  $\Delta E_{\text{prep}}$ , que é a energia necessária para que os fragmentos em seus estados de menor energia se deformem até a estrutura que possuem na situação de interação (Equação (3.48)),

$$-BDE = \Delta E_{\text{prep}} + \Delta E_{\text{int}}, \quad (3.48)$$



Da Equação (3.48) obtém-se  $\Delta E_{\text{prep}} = -\text{BDE} - \Delta E_{\text{int}}$ , que é a forma como  $\Delta E_{\text{prep}}$  é calculada no presente trabalho.

No caso de supermoléculas e fragmentos que compartilham do mesmo grupo de simetria, a componente  $\Delta E_{\text{orb}}$  e a densidade de deformação orbital associada  $\Delta\rho^{\text{orb}}(\mathbf{r})$  podem ser decompostas em termos contribuintes correspondentes às representações irreduzíveis. No entanto esta metodologia não é viável (a) para sistemas sem simetria e (b) para a comparação da interação entre sistemas de simetrias distintas. Para situações como estas, a análise de decomposição de energia (EDA) pode ser acoplada à dos orbitais naturais para valência química (NOCV),<sup>54</sup> em que algumas autofunções da matriz de densidade de deformação são utilizadas de maneira compacta para descrever a formação de ligação de moléculas a partir de fragmentos. A técnica acoplada, denominada aqui de EDA-NOCV, também permite o resgate de energias associadas às autofunções.

Na prática, a densidade de deformação orbital é definida como

$$\Delta\rho^{\text{orb}}(\mathbf{r}) = \rho - \rho^0 = \sum_{\mu\nu} \Delta P_{\mu\nu}^{\text{orb}} \lambda_{\mu} \lambda_{\nu}, \quad (3.49)$$

onde  $\rho$  é a densidade da supermolécula e  $\rho^0$  é a densidade associada à função de onda resultante da antissimetriação do produto das funções de onda dos fragmentos,

$$\psi^0 = N \hat{A} \{ \psi^A \psi^B \} \quad (3.50)$$

O conjunto  $\{\lambda_{\mu}\}$  compõe uma base ortonormal de orbitais dos fragmentos.  $\Delta P^{\text{orb}}$  é então a representação de  $\Delta\rho^{\text{orb}}(\mathbf{r})$  nesta base. A diagonalização de  $\Delta P^{\text{orb}}$ ,

$$\Delta P^{\text{orb}} C_k = v_k C_k, \quad (3.51)$$

permite que  $\Delta\rho^{\text{orb}}(\mathbf{r})$  seja decomposta em canais de fluxo de densidade  $\Delta\rho_i^{\text{orb}}(\mathbf{r})$  de forma que  $\Delta\rho^{\text{orb}}(\mathbf{r}) = \sum_i \Delta\rho_i^{\text{orb}}(\mathbf{r})$ , o que provê informação sobre a

direcionalidade do fluxo de carga, mesmo na ausência de simetrias. O componente energético orbital  $\Delta E_{\text{orb}}$  no EDA-NOCV tem então uma representação associada  $\Delta E_{\text{orb}} = \sum_i \Delta E_i^{\text{orb}}$  na qual cada  $\Delta E_i^{\text{orb}}$  está associado a um canal de transferência de carga  $\Delta \rho_i^{\text{orb}}(\mathbf{r})$ . EDA-NOCV é portanto uma decomposição de carga e energia que oferece uma visão compacta da formação da ligação em termos de canais de fluxo de densidade de carga  $\Delta \rho_i^{\text{orb}}(\mathbf{r})$  e energias  $\Delta E_i^{\text{orb}}$  associadas.





## 4 METODOLOGIA

Metodologias adequadas para o tamanho dos sistemas propostos para estudo é essencial para que o custo computacional se mantenha razoável. A metodologia aqui apresentada já foi utilizada com sucesso por nós para a modelagem da interação de tiolatos com modelos de *nanoclusters* de ouro.<sup>37</sup> Otimizações geométricas foram realizadas empregando-se a teoria do funcional da densidade (DFT)<sup>31,33</sup> como implementado no pacote ORCA de química computacional.<sup>55,56</sup> Os funcionais de troca e correlação escolhidos foram os de Becke 88<sup>35</sup> e Perdew 86,<sup>36</sup> respectivamente, e o conjunto de funções de base gaussianas utilizado foi o def2-TZVP,<sup>28,30</sup> de qualidade triplo- $\zeta$ . Potenciais efetivos de caroço (ECP) de Stuttgart-Dresden (SDD) com otimizações relativísticas foram utilizados em todos os átomos de prata.<sup>30,43</sup> Correção de dispersão de pares de átomos (D3BJ) também foi empregada.<sup>46,47</sup>

A análise dos orbitais naturais de ligação (NBO)<sup>51</sup> foi realizada com o programa NBO 5.9, compilado com o pacote GAMESS<sup>57</sup> 2013, e foi empregada na descrição da estrutura eletrônica dos SPOs isolados. Mapas de potencial eletrostático dos SPOs foram obtidos com o *software* MultiWFN,<sup>44</sup> na versão 3.3.9. De forma a se entender como a interação entre SPOs e SNCs se processa, a análise de decomposição de energia (EDA) acoplada com os orbitais naturais para valência química (NOCV)<sup>54</sup> foi empregada, como implementada no pacote ADF 2016,<sup>58-60</sup> empregando-se o mesmo funcional da densidade e correção de dispersão como anteriormente (BP86-D3). Cálculos com efeitos relativísticos levando em consideração todos os elétrons foram feitos com a aproximação regular de ordem zero (ZORA).<sup>41,42</sup> O conjunto de funções de base de Slater de qualidade triplo- $\zeta$  utilizado foi TZ2P.<sup>26</sup>

A análise de interações não covalentes (NCI) foram investigadas com o método de Johnson et al. como implementado no pacote NCIPLLOT.<sup>50</sup> Gráficos NCI e dos mapas de potencial eletrostático foram gerados com o *software* VMD<sup>61</sup> (versão 1.9.2) e sua máquina de renderização Tachyon.<sup>62</sup>

Imagens das estruturas geométricas foram produzidas com o pacote UCSF Chimera<sup>63</sup> (versão 1.11.1, *build* 41268). Construção de modelos moleculares e visualização dos mesmos se deu nos *software* Avogadro<sup>64</sup> (versão 1.1.1) e Chemcraft<sup>65</sup> (versão 1.8, *build* 489).

#### 4.1 MODELOS PROPOSTOS

As geometrias dos óxidos de fosfinas secundárias utilizadas como ligantes (SPOs, Figuras 5, 6 e 8) em ambas as formas P(V) (**1–6**) e P(III) (**1a–6a**) foram primeiramente otimizadas isoladamente e caracterizadas como mínimos locais na superfície de energia potencial (PES) pela ausência de autovalores imaginários da matriz hessiana, valendo-se da metodologia para otimização geométrica descrita acima. Estas estruturas foram então usadas como pontos de partida para otimizações subseqüentes das estruturas interagentes.

A estrutura **I@II** obtida por difração de raios-X do caroço do *cluster* descrito no trabalho de Desireddy et al.<sup>7</sup> e apresentada na Figura 2 foi empregada como estrutura-modelo no presente trabalho. Esta estrutura não foi otimizada e foi analisada como disponível na literatura. Nas otimizações dos SPOs sobre as SNCs os graus de liberdade dos átomos de prata foram portanto mantidos fixos. O mesmo se valeu para cálculos com as subunidades **I** e **II** de **I@II**.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ESTABILIDADE RELATIVA DOS TAUTÔMEROS DOS SPOS

Inicialmente, um estudo sistemático do efeito dos diferentes ligantes anexados aos SPOs e suas influências no equilíbrio tautomérico (Figura 5) é apresentado, uma vez que este é um dos pontos mais importantes no entendimento de como SPOs interagem com SNCs, mas nunca foi descrito anteriormente na literatura. As geometrias obtidas para a forma coordenante P (III) (**1a–6a**) juntamente com suas energias relativas aos tautômeros P (V) (**1–6**, Figura 6) podem ser vistas na Figura 8.

Pode-se ver na Figura 8 que a forma livre mais estável é de fato P (V) (isto é,  $\Delta E = E^{P(III)} - E^{P(V)} > 0$  em todos os casos), como é esperado devido à ausência do par de elétrons no fósforo.<sup>16,18,66,67</sup> A diferença de energia entre estes dois tautômeros nos informa quão acessível é a espécie coordenante de cada SPO neste estudo. Por exemplo, os substituintes puramente aromáticos naftila e fenila (**1/1a** e **2/2a**,  $\Delta E = 7,36$  e  $7,50$  kcal·mol<sup>-1</sup>, respectivamente) melhor estabilizam o tautômero P (III), enquanto os grupos alifáticos etila, cicloexila e *terc*-butila (**3/3a–6/6a**,  $\Delta E = 9,35–12,01$  kcal·mol<sup>-1</sup>) tornam este tautômero menos estável em comparação, o que pode ser racionalizado pelas propriedades de doação e acepção de elétrons dos grupos substituintes. Em particular, o efeito alifático alcança um máximo para o grupo volumoso *terc*-butila (**5/5a** e **6/6a**,  $\Delta E = 11,19$  e  $12,01$  kcal·mol<sup>-1</sup>, respectivamente). Esta diferença de energias é aqui mostrada ser devida aos grupos substituintes.

A Figura 9 mostra mapas de potencial eletrostático para os dois tautômeros de todas as SPOs neste estudo. Observa-se acúmulo de potencial eletrostático negativo sobre o oxigênio em **1–6**, enquanto que o átomo de fósforo nestes compostos encontra-se impedido estericamente. Já nas estruturas **1a–6a** é observado potencial eletrostático menos negativo que em **1–6** sobre o oxigênio, mas acúmulo maior de potencial positivo sobre o hidrogênio ligado ao oxigênio, quando comparado a **1–6**. Em **1a–6a** o fósforo também se encontra menos impedido estericamente.

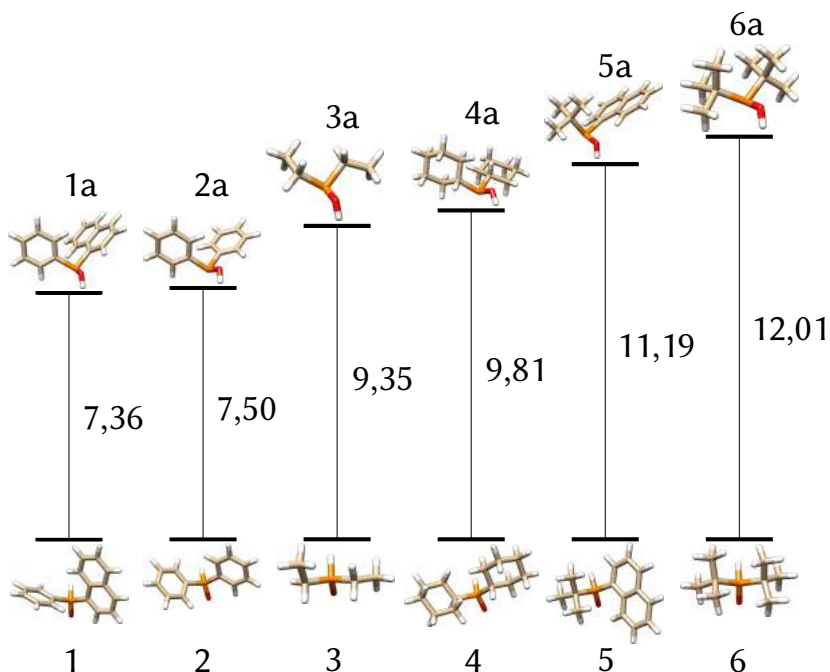


Figura 8 – Diferenças de energia eletrônica entre os óxidos de fosfinas secundárias (SPOs) investigados neste estudo, na forma coordenante de ácidos fosfinosos P(III) **1a–6a** e na forma de óxido fosforoso P(V) **1–6** (compare com Figuras 5 e 6). Energias relativas (kcal·mol<sup>-1</sup>) entre **1a–6a** e **1–6** ( $E^{P(III)} - E^{P(V)}$ ) são mostradas em escala no diagrama.

De forma a racionalizar o efeito dos substituintes no grupo POH, os resultados da análise de orbitais naturais de ligação (NBO) para **1a–6a** e **1–6** foram sumarizados na Tabela 1. Ordens de ligação de Wiberg (WBO) para a ligação P–O ( $b_{PO}^{wa}$ ) aumentam na ordem **5a** (0,777), **6a** (0,779), **4a** (0,786), **1a** (0,792), **3a** (0,795) e **2a** (0,797) para o tautômero P(III). Para P(V),  $b_{PO}^{wa}$  são maiores devido ao maior caráter de dupla ligação, mas seguem uma ordem bastante similar [**6** (1,257), **5** (1,258), **4** (1,271), **1** (1,272), **2** (1,281) e **3** (1,282)]. A força da ligação P–O depende portanto da natureza dos grupos substituintes, mas a influência dos mesmos é consistente nas duas formas tautoméricas, com SPOs contendo *tert*-butila mostrando as ligações fósforo-

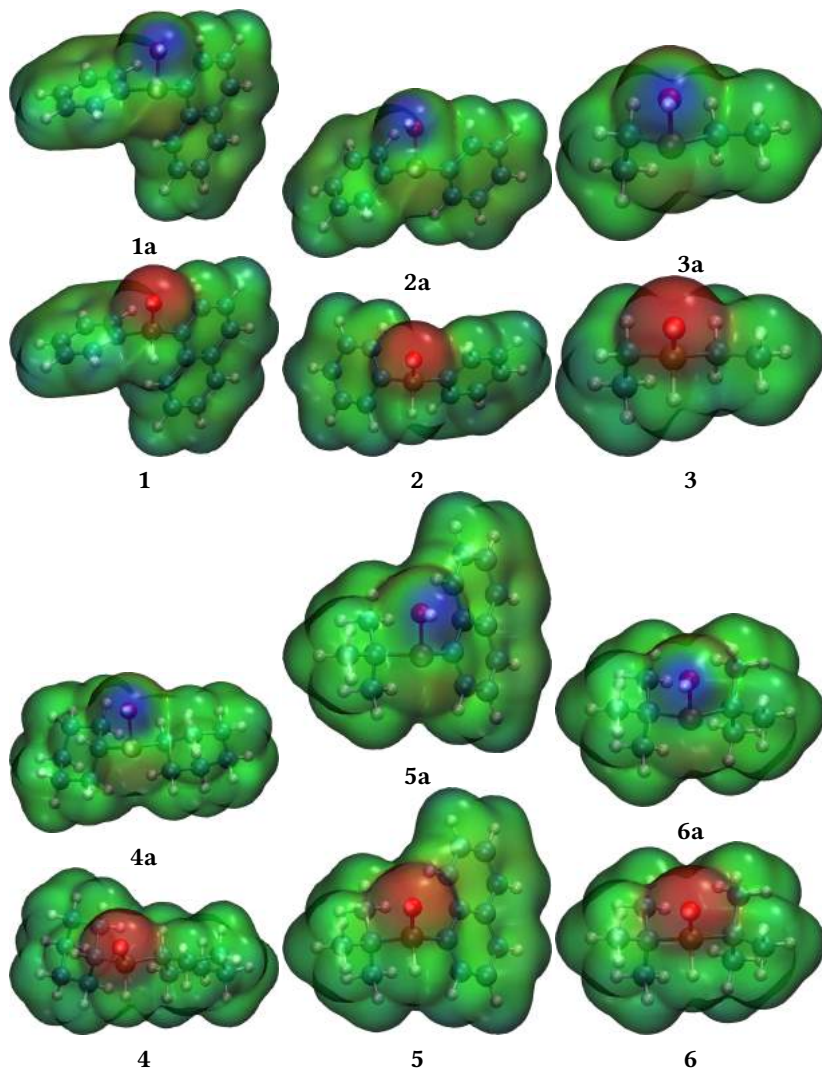


Figura 9 – Mapas de potencial eletrostático dos SPOs. Potencial eletrostático colorido entre  $-46 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  (vermelho, acúmulo de carga negativa) a  $46 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  (azul, acúmulo de carga positiva) sobre a superfície definida pelo corte em 0,002 au da densidade eletrônica.

Tabela 1 – Ordens de ligação de Wiberg e cargas NPA de orbitais naturais de ligação (NBO) para **1–6** e **1a–6a**.

Estrutura	Ligação	Ordem de ligação ( $b_{AB}^{Wa}$ )	Átomo	Carga atômica ( $q_A^{NPA}$ )
<b>1a</b>	P–O	0,7918	P	1,01424
	O–H	0,7493	O	-0,92648
	P–C <sub>1</sub>	0,9211	H	0,49193
	P–C <sub>2</sub>	0,8984	C <sub>1</sub>	-0,32145
<b>2a</b>	P–O	0,7969	C <sub>2</sub>	-0,34865
	O–H	0,7491	P	1,02373
	P–C <sub>1</sub>	0,9196	O	-0,92930
	P–C <sub>2</sub>	0,8997	H	0,49160
<b>3a</b>	P–O	0,7954	C <sub>1</sub>	-0,34982
	O–H	0,7551	C <sub>2</sub>	-0,35221
	P–C <sub>1</sub>	0,9138	P	0,96811
	P–C <sub>2</sub>	0,9154	O	-0,93585
<b>4a</b>	P–O	0,786	H	0,48730
	O–H	0,7546	C <sub>1</sub>	-0,73561
	P–C <sub>1</sub>	0,8942	C <sub>2</sub>	-0,74132
	P–C <sub>2</sub>	0,8902	P	1,00912
<b>5a</b>	P–O	0,7786	O	-0,93961
	O–H	0,7452	H	0,48743
	P–C <sub>1</sub>	0,9184	C <sub>1</sub>	-0,54119
	P–C <sub>2</sub>	0,845	C <sub>2</sub>	-0,54878
<b>6a</b>	P–O	0,7793	P	1,02474
	O–H	0,7506	O	-0,94820
	P–C <sub>1</sub>	0,8515	H	0,49505
	P–C <sub>2</sub>	0,8606	C <sub>1</sub>	-0,32800
<b>1</b>	P–O	1,2716	C <sub>2</sub>	-0,37698
	P–H	0,8314	P	1,01910
	P–C <sub>1</sub>	0,8373	O	-0,94840
	P–C <sub>2</sub>	0,8298	H	0,49029
<b>2</b>	P–O	1,281	C <sub>1</sub>	-0,39491
	P–H	0,83	C <sub>2</sub>	-0,38857
	P–C <sub>1</sub>	0,8288	P	1,64881
	P–C <sub>2</sub>	0,8297	O	-1,00301
<b>3</b>	P–O	1,2821	H	-0,08862
	P–H	0,8305	C <sub>1</sub>	-0,38518
	P–C <sub>1</sub>	0,8418	C <sub>2</sub>	-0,40445
	P–C <sub>2</sub>	0,8389	P	1,65746
<b>4</b>	P–O	1,2713	O	-1,00600
	P–H	0,8302	H	-0,09038
	P–C <sub>1</sub>	0,8221	C <sub>1</sub>	-0,40591
	P–C <sub>2</sub>	0,8187	C <sub>2</sub>	-0,40204
<b>5</b>	P–O	1,2584	P	1,65118
	P–H	0,8365	O	-1,01680
	P–C <sub>1</sub>	0,8376	H	-0,11347
	P–C <sub>2</sub>	0,7784	C <sub>1</sub>	-0,78761
<b>6</b>	P–O	1,2572	C <sub>2</sub>	-0,78763
	P–H	0,8326	P	1,68449
	P–C <sub>1</sub>	0,785	O	-1,02395
	P–C <sub>2</sub>	0,7902	H	-0,10871

oxigênio mais fracas em ambos os casos. WBOs para a ligação O–H ( $b_{\text{OH}}^{\text{wa}}$ ) presente no tautômero P (III) são observadas na ordem **5a** (0,745), **2a** (0,749), **1a** (0,749), **6a** (0,751), **4a** (0,755) e **3a** (0,755), distinguindo SPOs contendo pelo menos um grupo aromático ligado (**1a**, **2a** e **5a**) ou apenas substituintes alifáticos (**3a**, **4a** e **6a**). Por outro lado, WBOs para a ligação P–H ( $b_{\text{PH}}^{\text{wa}}$ ) presente no tautômero P (V) são observados na ordem de **2**, **4** (ambos com 0,830), **3**, **1** (ambos 0,831), **6** (0,833) e **5** (0,837), indicando que *tert*-butila é capaz de fortalecer a ligação P–H.

Análise das cargas de população natural (NPA) no oxigênio ( $q_{\text{O}}^{\text{NPA}}$ ) foram obtidas na ordem **1a** (–0,926e), **2a** (–0,929e), **3a** (–0,936e), **4a** (–0,940e), **5a** e **6a** (ambos com –0,948e) para os tautômeros P (III). Apesar das cargas mais negativas, uma tendência semelhante foi encontrada para tautômeros P (V) [**1** (–1,003e), **2** (–1,006e), **3** (–1,017e), **5** (–1,022e), **4** (–1,024e) e **6** (–1,034e)]. A carga do átomo de oxigênio ser mais negativa em **1–6** do que em **1a–6a** concorda com os resultados dos mapas de potencial eletrostático. Estas tendências nas cargas do oxigênio correlacionam com as diferenças de energia entre **1a–6a** e **1–6** vistos na Figura 8 ( $r^2 = 0,9733$  para **1a–6a** e  $r^2 = 0,9109$  para **1–6**, Figura 10a), demonstrando que substituintes que desestabilizam as estruturas **1a–6a**, quando comparadas às **1–6**, são aqueles que promovem maior acúmulo de carga no átomo de oxigênio. Cargas naturais no fósforo ( $q_{\text{P}}^{\text{NPA}}$ ) são positivas em todos os casos: para o tautômero P (III),  $q_{\text{P}}^{\text{NPA}}$  foram obtidas na ordem **3a** (0,968e), **4a** (1,009e), **1a** (1,014e), **6a** (1,019e), **2a** (1,024e) e **5a** (1,025e); para as estruturas P (V) a ordem de  $q_{\text{P}}^{\text{NPA}}$  é **1** (1,649e), **3** (1,651e), **2** (1,657e), **5** (1,667e), **6** (1,675e) e **4** (1,684e). As cargas no átomo de hidrogênio são mais positivas quando ligados ao oxigênio em **1a–6a** [**1a** (0,492e), **2a** (0,492e), **3a** (0,487e), **4a** (0,487e), **5a** (0,495e), **6a** (0,490e)] que as do hidrogênio ligado ao fósforo em **1–6** [**1** (–0,090e), **2** (–0,090e), **3** (–0,113e), **4** (–0,109e), **5** (–0,090e), **6** (–0,100e)], também concordando com os resultados dos mapas de potencial eletrostático.

Observe que, apesar de o efeito na carga do oxigênio ser sutil, nenhuma outra carga NPA se correlaciona tão bem com a diferença de energia entre os tautômeros quanto  $q_{\text{O}}^{\text{NPA}}$  (Figura 10). Fica claro que a estabilidade

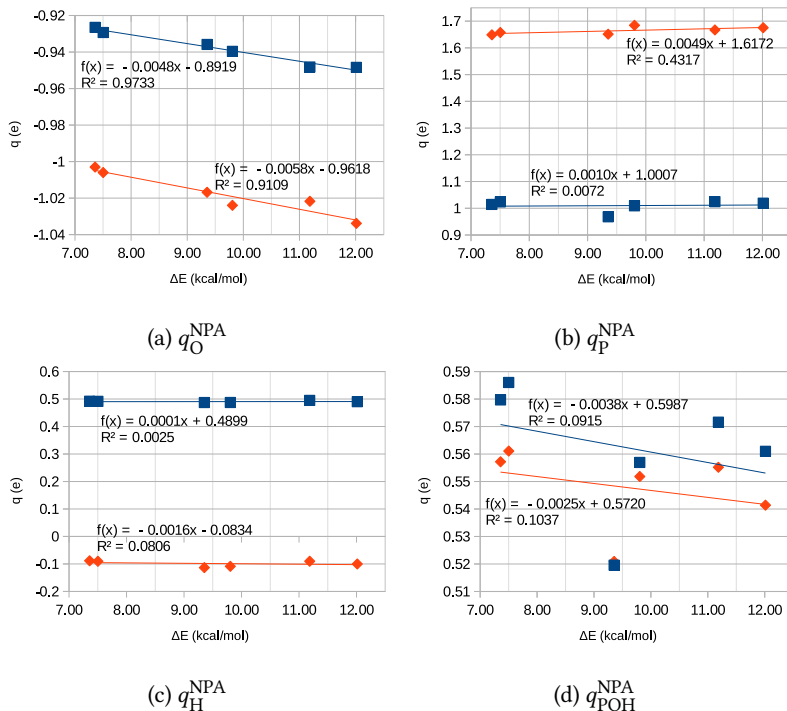


Figura 10 – Correlações da diferença de energia  $\Delta E$  dos tautômeros (Figura 8) com (a)  $q_{\text{O}}^{\text{NPA}}$ , (b)  $q_{\text{P}}^{\text{NPA}}$ , (c)  $q_{\text{H}}^{\text{NPA}}$  e (d)  $q_{\text{POH}}^{\text{NPA}}$ . Pontos em azul são referentes a **1a–6a**, pontos em laranja são referentes a **1–6**. Linhas contínuas são retas de tendência com seus respectivos coeficientes de correlação.

do tautômero P (III) é mais significativa na carga do oxigênio (Figura 10a) do que no fósforo (Figura 10b), no hidrogênio (Figura 10c) ou mesmo na soma das cargas dos três átomos (Figura 10d).

A população do par de elétrons isolado do fósforo de **1a–6a** foi obtida na ordem **1a** (1,932), **2a** (1,933), **5a** (1,945), **6a** (1,960), **4a** (1,965) e **3a** (1,972). Isto indicaria que um aumento na população dos pares isolados poderia ser favorecido por grupos substituintes alifáticos (**3, 4, 6**) em contraste com grupos aromáticos (**1, 2, 5**), que decresceriam a população do par isolado do P. Efeitos de deslocalização de grupos aromáticos e efeitos indutivos de



grupos alifáticos já foram sugeridos como razão para o observado, como exemplificado para SPOs com substituintes *tert*-butila e fenila no trabalho de Segala et al. pelo estudo das constantes de Hammett.<sup>67</sup>

Em particular, a carga do átomo de fósforo, que possui o par isolado, não é sensível à diferença de energia entre tautômeros (Figura 10b). No entanto a carga total sobre o grupo POH é bastante sensível à natureza do grupo substituinte (Figura 10d), aonde se observa que **2a**, **1a** e **5a** apresentam as  $q_{\text{POH}}^{\text{NPA}}$  mais positivas [0,586e, 0,580e e 0,572e respectivamente], enquanto **3a** apresenta a menor delas, 0,520e. **4a** e **6a** apresentam  $q_{\text{POH}}^{\text{NPA}}$  intermediários de 0,557e e 0,561e, respectivamente.

Cano et al. observaram que nanopartículas de ouro obtidas com **5** foram muito bem sucedidas na hidrogenação quimiosseletiva de aldeídos.<sup>16,20</sup> **5** tem ambos naftila e *tert*-butila como grupos substituintes. Ao se substituir um *tert*-butila por naftila em **6** obtemos **5** e isto muda muito pouco a relação de energias entre as formas P (III) e P (V) (Figura 8). Mas a modificação de fenila por *tert*-butila em **1** também produz **5** mas muda abruptamente as diferenças de energia entre formas P (III) e P (V). Portanto, *tert*-butila desempenha papel chave na desestabilização do tautômero P (III) e isto correlaciona com a carga no oxigênio, pois a carga doada por indução do grupo *tert*-butila contribui para o excesso de carga no átomo de oxigênio, como pode ser visto na Figura 10.

## 5.2 COORDENAÇÃO NA SUPERFÍCIE DOS SNCs

O processo de quimissorção de um SPO em uma SNC pode ser modelado de acordo com a reação hipotética em que o SPO na sua forma livre P (V) (**1-6**) reage com a superfície do substrato (SNC = **I@II**, **II** ou **I**), se adsorvendo sobre o mesmo (exemplificado com **I@II** na Figura 11). A energia associada a este processo é expressa na Equação (5.1) para **1**.

$$-\text{BDE} = E^{\text{SNC}-1/1\mathbf{a}} - (E^{\text{SNC}} + E^{\mathbf{1}}) \quad (5.1)$$

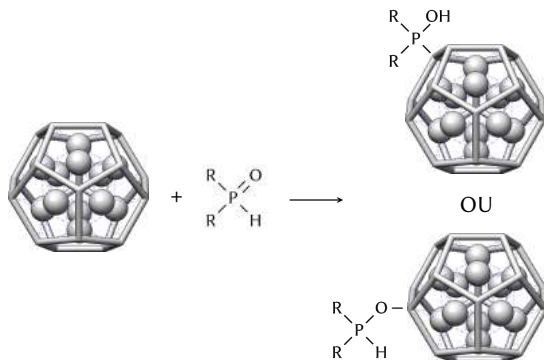


Figura 11 – Processo de quimissorção de **1-6** investigado no trabalho, aqui exemplificado sobre o SNC **I@II**.

Com o objetivo de se conhecer que estrutura adquire o SPO adsorvido, as geometrias de **1-6** e **1a-6a** foram otimizadas na superfície de **I@II** e sua casca externa **II**. Para completude, SPOs também foram otimizadas na superfície do caroço icosaedral de prata, **I**. Reconstruções da superfície e graus de liberdade internos do *cluster* não foram considerados durante a otimização e a estrutura caracterizada cristalograficamente<sup>7</sup> foi empregada fixa em todos os casos. No entanto, adsorbatos foram permitidos relaxar completamente na superfície da SNC.

Um estudo sistemático de ambas as possíveis ligações de coordenação Ag-P e O-Ag foi efetuado. Além disso, um conjunto de confôrmeros de adsorção propostos foi investigado: cada combinação de SNC (**I**, **II** e **I@II**) e SPO (**1-6** e **1a-6a**) foi testada com o hidrogênio (ligado ao P ou ao O) do SPO no início da otimização geométrica apontando para a superfície da SNC ou para longe desta, como mostrado para **I@II-3/3a** na Figura 12, totalizando quatro conformações para cada par SPO/SNC. Os resultados estão sumarizados na Tabela 2, onde valores de -BDE são listados como definidos na Equação (5.1).

Como ilustrado na Figura 12, a conformação **I@II-3a** mais estável é mais favorável energeticamente que a conformação **I@II-3** mais estável

Tabela 2 – Energias de adsorção (em kcal.mol<sup>-1</sup>) para cada conformação obtida de **1-6** e **1a-6a** sobre **I@II**, **II** e **I**. Energias são reportadas de acordo com a Equação (5.1). Para detalhes sobre as diferentes estruturas de adsorção, veja Figura 15 e Figuras 17, A4 e A5.

SNC-n		-BDE	SNC-n		-BDE	SNC-n		-BDE
<b>I@II-1</b>	*	-56,51	<b>II-1</b>	*	-43,57	<b>I-1</b>	*	-52,67
<b>I@II-1</b>	†	-53,42	<b>II-1</b>	†	-39,14	<b>I-1</b>	†	-48,70
<b>I@II-1a</b>	*	-57,08	<b>II-1a</b>	*	-44,41	<b>I-1a</b>	*	-53,04
<b>I@II-1a</b>	†	(-62,66) <sup>a</sup>	<b>II-1a</b>	†	(-45,93)	<b>I-1a</b>	†	(-55,83)
<b>I@II-2</b>	*	-50,94	<b>II-2</b>	*	-33,58	<b>I-2</b>	*	-46,77
<b>I@II-2</b>	†	-42,75	<b>II-2</b>	†	-32,39	<b>I-2</b>	†	-40,48
<b>I@II-2a</b>	*	-50,08	<b>II-2a</b>	*	-38,72	<b>I-2a</b>	*	-48,77
<b>I@II-2a</b>	†	(-51,53)	<b>II-2a</b>	†	(-41,76)	<b>I-2a</b>	†	(-51,92)
<b>I@II-3</b>	*	-30,06	<b>II-3</b>	*	-22,15	<b>I-3</b>	*	-26,17
<b>I@II-3</b>	†	-31,35	<b>II-3</b>	†	-26,79	<b>I-3</b>	†	-26,23
<b>I@II-3a</b>	*	-22,61	<b>II-3a</b>	*	-24,36	<b>I-3a</b>	*	-33,50
<b>I@II-3a</b>	†	(-38,16)	<b>II-3a</b>	†	(-34,10)	<b>I-3a</b>	†	(-39,90)
<b>I@II-4</b>	*	-37,17	<b>II-4</b>	*	-31,82	<b>I-4</b>	*	-34,52
<b>I@II-4</b>	†	-40,52	<b>II-4</b>	†	-33,25	<b>I-4</b>	†	-34,69
<b>I@II-4a</b>	*	-30,44	<b>II-4a</b>	*	b	<b>I-4a</b>	*	-40,64
<b>I@II-4a</b>	†	(-45,35)	<b>II-4a</b>	†	(-39,63)	<b>I-4a</b>	†	(-44,57)
<b>I@II-5</b>	*	-53,90	<b>II-5</b>	*	-35,97	<b>I-5</b>	*	-44,11
<b>I@II-5</b>	†	(-55,23)	<b>II-5</b>	†	-39,71	<b>I-5</b>	†	-44,58
<b>I@II-5a</b>	*	-46,70	<b>II-5a</b>	*	-35,73	<b>I-5a</b>	*	-49,71
<b>I@II-5a</b>	†	-51,32	<b>II-5a</b>	†	(-40,55)	<b>I-5a</b>	†	(-51,65)
<b>I@II-6</b>	*	-31,42	<b>II-6</b>	*	-25,59	<b>I-6</b>	*	-29,02
<b>I@II-6</b>	†	-33,12	<b>II-6</b>	†	-26,34	<b>I-6</b>	†	-30,71
<b>I@II-6a</b>	*	-34,20	<b>II-6a</b>	*	-26,23	<b>I-6a</b>	*	-35,20
<b>I@II-6a</b>	†	(-38,05)	<b>II-6a</b>	†	(-32,19)	<b>I-6a</b>	†	(-43,73)

\*Hidrogênio ligado ao fósforo (**1-6**) ou ao oxigênio (**1a-6a**) aponta, no início da otimização geométrica, na direção contrária à superfície do *cluster*;

†hidrogênio aponta na direção da superfície; <sup>a</sup>confôrmeros mais estáveis mostrados em parêntesis; <sup>b</sup>nenhum mínimo encontrado.

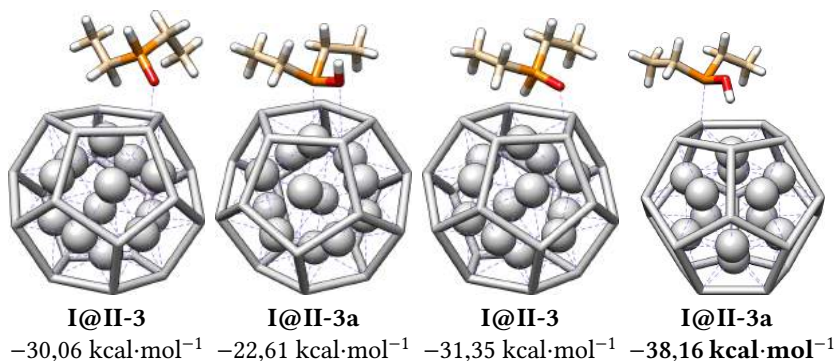


Figura 12 – Estruturas de adsorção mais estáveis de **3** sobre **I@II** para os quatro conformêros considerados: tautômeros P (V) (primeiro e terceiro) e P (III) (segundo e quarto) com hidrogênio apontando no início da otimização na direção da superfície do *cluster* (últimos dois) ou na direção oposta (primeiros dois). Energias de adsorção ( $-BDE$ ) são mostradas abaixo de cada estrutura (veja Tabela 2 para  $-BDE$  de todas as estruturas). A energia em negrito indica o conformêro mais estável. Para detalhes sobre os diferentes tautômeros, veja Figura 5 e texto.

por aproximadamente  $6,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Em ambos os casos são favorecidas conformações em que o hidrogênio está na direção da superfície metálica, distando  $2,64 \text{ \AA}$  do átomo de prata mais próximo do *cluster* em **I@II-3a** e  $2,40 \text{ \AA}$  em **I@II-3**. Ambas as distâncias  $\text{Ag}-\text{O}$  e  $\text{Ag}-\text{P}$  em **I@II-3** e **I@II-3a**, respectivamente, são de  $2,40 \text{ \AA}$ .

Apesar de ter sido selecionada no início da otimização geométrica, a direcionalidade do hidrogênio, seja ligado ao oxigênio (P (III)) ou ao fósforo (P (V)), não se manteve em todos os casos como com **I@II-3/3a**, mudando para algumas estruturas durante o processo de otimização. Veja Figura 13 para um caso específico, **I-1/1a**, para o qual a otimização com hidrogênio direcionado à superfície não manteve esta orientação. A adsorção mais estável neste caso, diferindo da **I-1** de menor energia por  $3,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , também foi **I-1a**, com hidrogênio apontando à superfície. A menor distância  $\text{Ag}-\text{H}$  nesta estrutura é de  $3,18 \text{ \AA}$  e a distância  $\text{Ag}-\text{P}$  de  $2,36 \text{ \AA}$ .

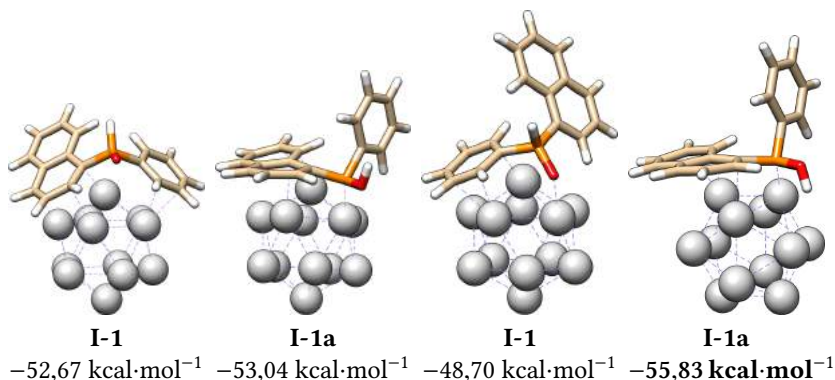


Figura 13 – Estruturas de adsorção mais estáveis de **1** sobre **I** para os quatro conformêros investigados: tautômeros P(V) (primeiro e terceiro) e P(III) (segundo e quarto) com o hidrogênio apontando antes da otimização na direção da superfície do *cluster* (últimos dois) ou para longe desta (primeiros dois). Energias de adsorção ( $-BDE$ ) são mostradas abaixo de cada estrutura. A energia em negrito indica o conformêro mais estável. Para  $-BDE$  de todas as estruturas, veja Tabela 2.

Devido à quiralidade encontrada no fósforo dos SPOs **1** e **5** [HP(=O)PhNaph e HP(=O)*t*BuNaph, respectivamente, Figuras 6 e 8], o número de estruturas de adsorção investigadas para estes SPOs foi duas vezes maior, mas apenas as estruturas mais estáveis de cada tipo foram consideradas neste estudo. As estruturas mais favoráveis para cada conformação de **1** podem ser vistas nas Figuras 13, 14 e A1 e as para **5** nas Figuras 15, A2 e A3.

As duas conformações mais estáveis de **1** sobre **I@II** foram **I@II-1a**, sendo a diferença entre elas de 5,6 kcal·mol<sup>-1</sup>. A estrutura mais estável possui distância Ag–P de 2,38 Å; no entanto a distância do hidrogênio à superfície do *cluster* é muito grande para que haja interação, 3,74 Å, como pode ser visto na Figura 14. Não apenas nesta, mas em todas as quatro conformações consideradas, o grupo naftila se alinha à superfície metálica, deslocando o grupo fenila para longe do *cluster*, indicando uma provável interação dispersiva. Para **1** sobre **II**, as conformações obtidas são semelhantes às para a mesma SPO sobre **I@II**, havendo também alinhamento do grupo

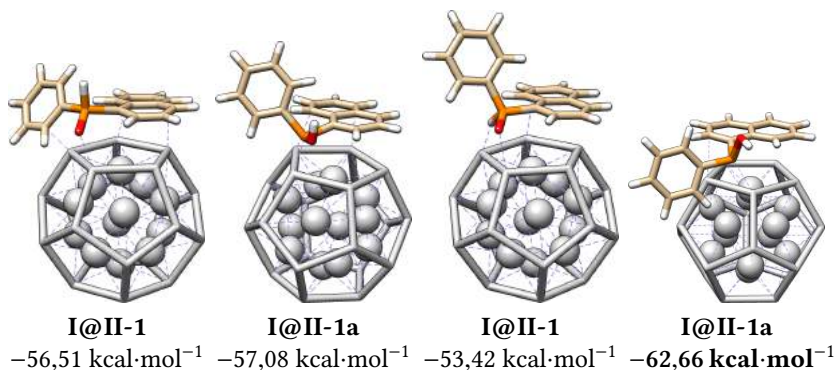


Figura 14 – Estruturas de adsorção mais estáveis de **1** sobre **I@II** para os quatro confôrmeros investigados: tautômeros P(V) (primeiro e terceiro) e P(III) (segundo e quarto) com o hidrogênio apontando antes da otimização ou na direção do *cluster* (últimos dois) ou para longe deste (primeiros dois). Energias de adsorção ( $-BDE$ ) são mostradas abaixo de cada estrutura. A energia em negrito indica o confôrmero mais estável.

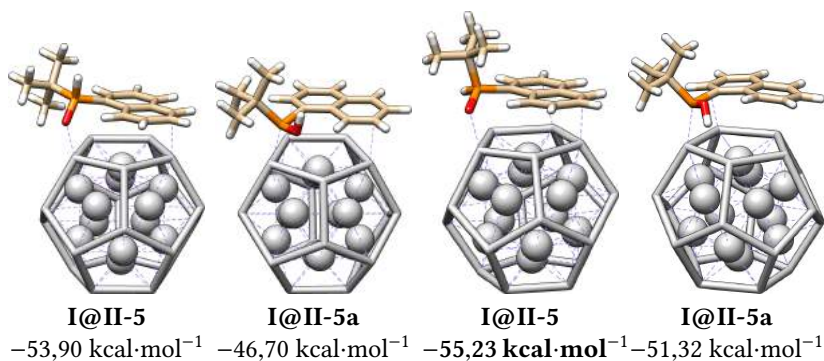


Figura 15 – Estruturas de adsorção de **5** sobre **I@II** para os quatro confôrmeros investigados: tautômeros P(V) (primeiro e terceiro) e P(III) (segundo e quarto) com o hidrogênio apontando antes da otimização na direção da superfície do *cluster* (últimos dois) ou para longe desta (primeiros dois). Energias de adsorção ( $-BDE$ ) são mostradas abaixo de cada estrutura (veja Tabela 2 para as demais informações). Observe que P(V) com hidrogênio direcionado à superfície é a conformação mais estável para **I@II-5** (energia em negrito).

naftila à superfície metálica, e também com **II-1a** como mais estável, com distância Ag – P de 2,34 Å e Ag – H de 3,42 Å. A energia de dissociação de **II-1a** é 16,7 kcal·mol<sup>-1</sup> menos significativa que de **I@II-1a**, indicando papel importante do icosaedro central **I** na interação. A interação de **I-1a** é mais favorável que **II-1a** por 9,9 kcal·mol<sup>-1</sup>. O alinhamento do grupo naftila de **1** é dificultado na superfície de **I**, como a distorção do anel pode mostrar (Figura 13), o que pode ser racionalizado pela menor área superficial desta SNC. Além disso, uma das conformações de **I-1** mostra alinhamento do grupo naftila e afastamento do fenila, sendo esta a menos favorável das duas estruturas obtidas (Figura 13).

Observa-se que o alinhamento do grupo naftila à superfície metálica também ocorre para as estruturas obtidas de **5** adsorvido sobre **I@II** (Figura 15), ficando o grupo *terc*-butila sempre apontado para longe da superfície de prata. Com a única exceção de **I-1**, este alinhamento do grupo naftila ocorre em todas as conformações e em todos os modelos de *nanoclusters* (Figuras 15, A2 e A3), o que também pode ser racionalizado por uma interação dispersiva. O alinhamento porém se mostra menos efetivo sobre **I**, como também ocorre com **1**, podendo ser racionalizado pela menor área superficial de **I**. A distância Ag – P nas conformações mais estáveis de **I-5a** e **II-5a** foram 2,38 Å e 2,40 Å, respectivamente. Já as distâncias Ag – H para estas estruturas foram 3,15 Å e 2,19 Å, respectivamente. A energia de dissociação de **I-5a** é 11,1 kcal·mol<sup>-1</sup> maior em magnitude que de **II-5a**.

Apesar de todas as adsorções mais estáveis encontradas neste estudo serem trivalentes com coordenação pelo fósforo (Tabela 2), a adsorção mais estável de **5** sobre **I@II**, no entanto, se mostrou ser **I@II-5**, com coordenação pelo oxigênio. Esta é 3,9 kcal·mol<sup>-1</sup> mais estável que a estrutura de **I@II-5a** mais favorável encontrada e 3,6 kcal·mol<sup>-1</sup> mais estável que **I-5a**. A distância Ag – O encontrada para **I@II-5** foi de 2,29 Å e a distância Ag – P encontrada para **I@II-5a** foi de 2,38 Å. As distâncias Ag – H foram de 2,95 Å e 2,34 Å para **I@II-5** e **I@II-5a**, respectivamente.

Nenhuma estrutura pôde ser obtida para **II-4a** com o hidrogênio

apontando na direção contrária à superfície do *cluster* (Figura 16). Neste caso

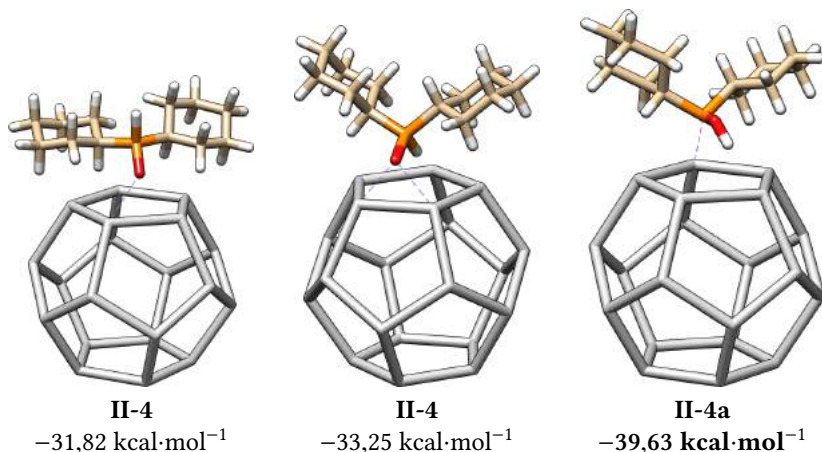


Figura 16 – As três estruturas de adsorção de **4** sobre **II** encontradas: P (III) com o hidrogênio apontando na direção da superfície do *cluster* (direta) e P (V) com o hidrogênio apontando antes da otimização na direção da superfície do *cluster* (meio) ou para longe desta (esquerda). Nenhuma estrutura de mínimo foi encontrada para P (III) e hidrogênio apontando para longe da superfície. Energias de adsorção ( $-BDE$ ) estão expostas abaixo de cada estrutura. A energia em negrito indica o conformêro mais estável. Para o  $-BDE$  de todas as estruturas, veja Tabela 2.

a otimização convergiu para a conformação **II-4a** com hidrogênio apontando na direção da superfície. Os resultados de ambos os cálculos concordaram em geometria e energia. **II-4a** foi a estrutura mais estável encontrada, diferindo de 6,4 kcal·mol<sup>-1</sup> da estrutura **II-4** mais favorável. As distâncias Ag–H encontradas para **II-4a** e **II-4** foram de 2,55 Å e 2,64 Å, respectivamente. A distância Ag–P em **II-4a** foi de 2,39 Å. A coordenação de **4** sobre **II** se mostrou bidentada, com distâncias Ag–O de 2,41–2,42 Å.

Exceto para **II-4/4a**, todas as combinações de SPO e SNC tiveram mínimos encontrados para as conformações de adsorção inicialmente propostas. As estruturas mais estáveis para todas as interações estão mostradas nas Figuras 15, 17, A4 e A5. Observa-se nas Figuras 17, A4 e A5 que a adsorção



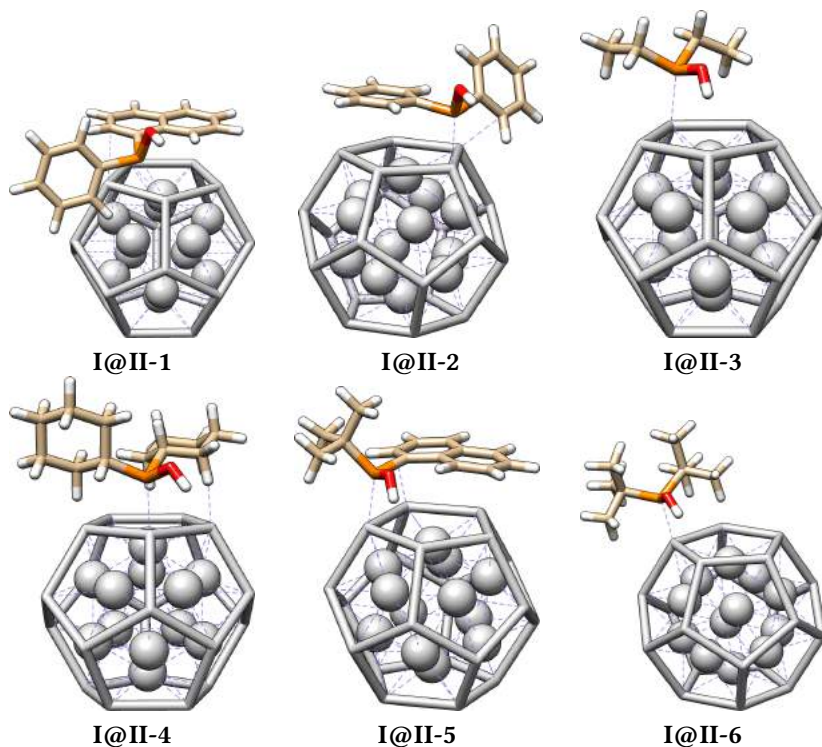


Figura 17 – Estruturas de **I@II** com **1a–6a** e o hidrogênio ligado ao oxigênio apontando na direção da superfície do *cluster*. Esta é a conformação mais estável (menor  $-BDE$ ) para todas as estruturas mostradas, exceto para **I@II-5**, para a qual todas as conformações consideradas neste estudo são mostradas na Figura 15.

mais favorável é P (III), com **I@II-5** sendo a única exceção (Figura 15). As distâncias de ligação Ag–P foram obtidas na ordem **I@II-1a** (2,38 Å), **I@II-5a** (2,38 Å), **I@II-2a** (2,37 Å), **I@II-3a** (2,37 Å), **I@II-4a** (2,36 Å) e **I@II-6a** (2,36 Å), indicando que P (III)-SPOs com substituintes aromáticos apresentam ligações Ag–P mais longas. As distâncias de ligação Ag–H, em que o átomo de prata mais próximo do hidrogênio foi considerado, foram obtidas na ordem **I@II-1a** (3,74 Å), **I@II-2a** (3,57 Å), **I@II-4a** (3,27 Å), **I@II-3a** (2,64 Å), **I@II-6a** (2,50 Å) e **I@II-5a** (2,34 Å), sugerindo que alguns substituintes alifáticos (3, 5 e 6), com maior capacidade de doação de carga, estabilizam

uma interação do hidrogênio com a superfície. Já a estrutura **I@II-5**, que é a mais estável para a **5** sobre **I@II**, mostrou distâncias Ag – O e Ag – H iguais a 2,29 Å e 2,95 Å, respectivamente.

As distâncias de ligação Ag – P para as adsorções de menor energia sobre **II** foram obtidas na ordem **II-2a** (2,43 Å), **II-5a** (2,40 Å), **II-3a** (2,39 Å), **II-4a** (2,39 Å), **II-1a** (2,38 Å) e **II-6a** (2,37 Å), em geral mais longas que para **I@II**. As distâncias Ag – H, em que o átomo de prata mais próximo do hidrogênio foi considerado, foram obtidas na ordem **II-1a** (3,42 Å), **II-3a** (2,71 Å), **II-2a** (2,62 Å), **II-4a** (2,55 Å), **II-6a** (2,30 Å) e **II-5a** (2,19 Å), em que o grupo *terc*-butila (**5a** e **6a**) está associado a distâncias Ag – H mais curtas.

As distâncias de ligação Ag – P para as adsorções de menor energia sobre **I** foram obtidas na ordem **I-3a** (2,38 Å), **I-5a** (2,38 Å), **I-6a** (2,37 Å), **I-1a** (2,36 Å), **I-2a** (2,36 Å) e **I-4a** (2,36 Å), similares às sobre **I@II** e mais curtas que sobre **II**. As distâncias de ligação Ag – H, em que o átomo de prata mais próximo do hidrogênio foi considerado, foram obtidas na ordem **I-2a** (3,28 Å), **I-1a** (3,18 Å), **I-4a** (3,17 Å), **I-5a** (3,15 Å), **I-6a** (2,62 Å) e **I-3a** (2,60 Å).

Observa-se que as menores energias de dissociação em magnitude foram obtidas para **II** em todos os casos, com energias de dissociação para **I** intermediárias e energias de dissociação sobre **I@II** mais significativas. Por exemplo, a energia de dissociação de **I@II-1a** obtida foi  $-62,66 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , a obtida para **I-1a** foi de  $-55,83 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  e para **II-1a** de  $-45,93 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Isto pode ser racionalizado pela formação de ligações Ag – P mais fortes com **I@II** e seu icosaedro central **I**. Isto está em perfeito acordo com as distâncias de ligação Ag – P obtidas, sendo as em **I@II** as mais curtas e as em **II** as mais longas.

O alinhamento de grupos naftila à superfície dos SNCs para o estabelecimento de interação dispersiva com a superfície é confirmado para **I@II-5/5a** com gráficos de NCI (Figura 18). Gráficos de NCI mostram interações de dispersão fraca sobre uma grande área superficial para o grupo aromático em verde, além de interações repulsivas nas bordas dos *clusters*,

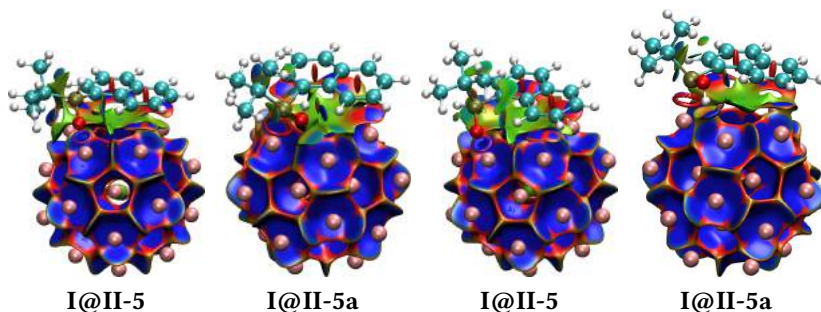


Figura 18 – Gráficos de interações não covalentes (NCI) para as conformações de **I@II-5**, para qual P (V) com hidrogênio apontando à superfície do *nanocluster* é a mais estável. Interações atrativas fracas são mostradas em verde, interações atrativas fortes são mostradas em azul escuro. Interações repulsivas são mostradas em vermelho.

sugerindo o papel da curvatura da superfície de prata na interação.

Gráficos de NCI para outras estruturas mínimas podem ser vistos nas Figuras A7 a A9. Observa-se interações fortes dos hidrogênios em **I@II-3a**, **I@II-5a** e **I@II-6a**, **II-2a**, **II-3a**, **II-4a**, **II-5a** e **II-6a**, **I-3a**, **6a** e mais fraca em **I-1a**. Interações de substituintes com a superfície são observados em todos os casos em que os SPOs possuem substituintes aromáticos. A comparação dos gráficos de NCI entre adsorções sobre **I@II**, **I** e **II** mostra a forte interação que ocorre entre átomos de prata de **I** e **I@II**, mas em menor grau de **II**.

### 5.3 ANÁLISE DA INTERAÇÃO DOS SPOS COM OS SNCs

De acordo com Equação (5.1), podemos decompor a energia de adsorção  $-BDE$  da Tabela 2 em duas contribuições somáveis:  $-BDE = \Delta E_{\text{int}} + \Delta E_{\text{prep}}$ .  $\Delta E_{\text{int}}$  expressa a interação instantânea entre fragmentos na geometria da supermolécula e é obtido pelo uso da EDA-NOCV. A fragmentação foi tomada entre o SPO singleto e o SNC singleto.  $\Delta E_{\text{prep}}$ , chamado de energia de preparação ou de deformação, representa o custo energético associado com o rearranjo geométrico (apenas SPOs) e eletrônico (ambos SPOs e SNCs) que os fragmentos devem superar de forma a irem das suas conformações mais

estáveis isolados àquelas que possuem na formação do complexo interagente. Para interações favoráveis temos portanto  $\Delta E_{\text{int}} < 0$  e  $\Delta E_{\text{prep}} > 0$ . Energias de interação e preparação para as adsorções mais favoráveis e **I@II-5** estão reunidas na Tabela 3 juntamente com a decomposição EDA-NOCV mostrada na Equação (3.46).

Tabela 3 – Energias de interação do EDA-NOCV ( $\Delta E_{\text{int}}$ ) em kcal·mol<sup>-1</sup> e a decomposição das mesmas para os confôrmeros de adsorção mais estáveis de **1–6** e **1a–6a** (Figura 5) sobre **I@II**, **II** e **I** (Figura 2). A fragmentação foi tomada entre o SPO singlete e o SNC singlete. Todas as conformações nesta Tabela tiveram o hidrogênio disposto na direção da superfície no início da otimização, como exemplificado na Figura A6 e descrito no texto.

SNC-n	$\Delta E_{\text{prep}}$	$\Delta E_{\text{int}}$	$\Delta E_{\text{Pauli}}$	$\Delta E_{\text{elstat}}$	$\Delta E_{\text{orb}}$	$\Delta E_{\text{disp}}$	$q_{\text{SNC}}$	$q_{\text{SPO}}$
<b>I@II-1a</b>	10,32	-72,98	312,80	-221,92 (57,52%)	-102,96 (26,69%)	-60,91 (15,79%)	-0,209	0,208
<b>I@II-2a</b>	10,21	-61,74	246,24	-180,12 (58,48%)	-81,52 (26,47%)	-46,34 (15,05%)	-0,225	0,224
<b>I@II-3a</b>	11,54	-49,70	177,61	-140,84 (61,96%)	-62,39 (27,45%)	-24,07 (10,59%)	-0,161	0,160
<b>I@II-4a</b>	10,13	-55,48	199,82	-156,10 (61,14%)	-62,84 (24,61%)	-36,36 (14,24%)	-0,241	0,239
<b>I@II-5</b>	3,27	-58,50	188,50	-132,08 (53,47%)	-68,77 (27,84%)	-46,15 (18,68%)	-0,110	0,109
<b>I@II-5a<sup>a</sup></b>	19,76	-71,08	253,83	-190,47 (58,62%)	-85,97 (26,46%)	-48,47 (14,92%)	-0,231	0,229
<b>I@II-6a</b>	13,12	-51,17	186,64	-147,64 (62,08%)	-62,82 (26,42%)	-27,35 (11,50%)	-0,188	0,187
<b>II-1a</b>	9,74	-55,67	258,51	-191,69 (61,01%)	-82,37 (26,22%)	-40,13 (12,77%)	-0,329	0,329
<b>II-2a</b>	13,24	-55,00	218,00	-157,46 (57,68%)	-83,24 (30,49%)	-32,30 (11,83%)	-0,297	0,297
<b>II-3a</b>	10,42	-44,52	179,07	-139,69 (62,48%)	-63,75 (28,51%)	-20,15 (9,01%)	-0,270	0,270
<b>II-4a</b>	10,64	-50,27	197,40	-149,45 (60,34%)	-72,59 (29,31%)	-25,62 (10,34%)	-0,308	0,308
<b>II-5a</b>	16,55	-57,10	253,10	-185,31 (59,74%)	-87,88 (28,33%)	-37,02 (11,93%)	-0,347	0,347
<b>II-6a</b>	15,29	-47,48	190,80	-147,47 (61,89%)	-68,70 (28,83%)	-22,12 (9,28%)	-0,288	0,288
<b>I-1a</b>	18,66	-74,28	317,84	-228,21 (58,20%)	-128,23 (32,70%)	-35,67 (9,10%)	-0,262	0,265
<b>I-2a</b>	10,25	-62,17	310,18	-221,10 (59,38%)	-118,73 (31,89%)	-32,53 (8,74%)	-0,268	0,266
<b>I-3a</b>	5,53	-45,43	209,37	-154,51 (60,64%)	-79,69 (31,28%)	-20,60 (8,08%)	-0,313	0,312
<b>I-4a</b>	8,24	-52,81	217,50	-163,91 (60,64%)	-77,56 (28,69%)	-28,83 (10,67%)	-0,279	0,278
<b>I-5a</b>	28,72	-80,37	343,33	-242,94 (57,34%)	-140,76 (33,22%)	-40,00 (9,44%)	-0,237	0,235
<b>I-6a</b>	9,45	-53,18	223,28	-166,92 (60,38%)	-82,65 (29,90%)	-26,89 (9,73%)	-0,335	0,333

<sup>a</sup>Não é o confôrmero mais estável, aqui mostrado para comparação.

A Tabela 3 mostra que **1a–6a** interagem de modos distintos com cada modelo de SNC. Os valores mais estabilizantes de  $\Delta E_{\text{int}}$  para **I@II** com **1a–6a**, por exemplo, são encontrados para **1a** (-72,98 kcal·mol<sup>-1</sup>), **2a** (-61,74 kcal·mol<sup>-1</sup>) e **5a** (-71,08 kcal·mol<sup>-1</sup>), que possuem grupos substituintes aromáticos alinhados à superfície de prata (Figura 17). De acordo com

a decomposição de energia, estes valores são devidos às contribuições orbitais  $\Delta E_{\text{orb}}$  (entre  $-81,52$  e  $-102,96$  kcal·mol<sup>-1</sup>) e dispersivas  $\Delta E_{\text{disp}}$  ( $-46,34$  –  $-60,91$  kcal·mol<sup>-1</sup>). Isto contrasta com **I@II-3a** ( $\Delta E_{\text{int}} = -49,70$  kcal·mol<sup>-1</sup>), **I@II-4a** ( $-55,48$  kcal·mol<sup>-1</sup>) e **I@II-6a** ( $-51,17$  kcal·mol<sup>-1</sup>), que possuem grupos alifáticos apenas e contribuições substancialmente menores de  $\Delta E_{\text{orb}}$  ( $-62,39$  –  $-63,84$  kcal·mol<sup>-1</sup>) e  $\Delta E_{\text{disp}}$  ( $-24,07$  –  $-36,36$  kcal·mol<sup>-1</sup>). Desta maneira, observa-se que, como esperado, a interação com aromáticos é significativamente aumentada por efeitos da nuvem eletrônica deslocalizada de substituintes aromáticos.

As energias de preparação  $\Delta E_{\text{prep}}$  foram obtidas entre  $3,27$  e  $28,72$  kcal·mol<sup>-1</sup>. Para **3** e **4**,  $\Delta E_{\text{prep}}$  não muda significativamente de **II-3a/4a** para **I@II-3a/4a** e permanece entre  $10,13$  e  $11,54$  kcal·mol<sup>-1</sup>. A ausência do caroço Ag<sub>12</sub> afeta mais a  $\Delta E_{\text{prep}}$  em adsorções de SPOs que possuem *tert*-butila (**5** e **6**) ou substituintes aromáticos como fenila (**1** e **2**) e naftila (**1** e **5**), que apresentam maior variação de  $\Delta E_{\text{prep}}$  entre **II** e **I@II**, embora não maior que  $3,21$  kcal·mol<sup>-1</sup>. Isto pode ser racionalizado pelo maior volume destes substituintes.

Em geral,  $\Delta E_{\text{prep}}$  em **I** é menor que em **II** e **I@II**. Isto pode ser racionalizado pelo menor impedimento estérico proporcionados por *clusters* menores. Ambas as exceções ao citado, **1** e **5** possuem grupos naftila que visivelmente se distorcem na superfície de **I** (Figura A5), levando a maiores energias de preparação. Desta maneira, **I-5** possui a maior  $\Delta E_{\text{prep}}$  calculada neste estudo ( $28,72$  kcal·mol<sup>-1</sup>). Isto pode ser racionalizado pelo melhor alinhamento aos grupos aromáticos proporcionados por superfícies menos curvadas e maiores áreas superficiais.

Apesar de menores que para **I-5a**, as estruturas **I@II-5a** e **II-5a** apresentam as maiores  $\Delta E_{\text{prep}}$  também para seus respectivos *nanoclusters* **I@II** e **II** ( $19,76$  kcal·mol<sup>-1</sup> e  $16,55$  kcal·mol<sup>-1</sup>, respectivamente), salientando que o efeito do substituinte na energia de preparação. Em contraste, **1** apresenta um amplo decréscimo em  $\Delta E_{\text{prep}}$  quando comparamos **I-1a** ( $18,66$  kcal·mol<sup>-1</sup>) com **II-1a** e **I@II-1a** ( $9,74$  e  $10,32$  kcal·mol<sup>-1</sup>, respectiva-

mente). De maneira similar a **5/5a**, **1/1a** possui um substituinte naftila, mas não o volumoso grupo *tert*-butila (Figura 8). Para **6**, que possui apenas grupos *tert*-butila ligados,  $\Delta E_{\text{prep}}$  não difere de mais de  $\approx 2,2$  kcal·mol<sup>-1</sup> para ambos **II-6a** e **I@II-6a** (15,29 kcal·mol<sup>-1</sup> e 13,12 kcal·mol<sup>-1</sup>, respectivamente). Em contraste,  $\Delta E_{\text{prep}} = 9,45$  kcal·mol<sup>-1</sup> para **I-6**. Isto pode ser racionalizado também pela curvatura de **I**, que favorece a interação do ligante com menor impedimento estérico quando este é volumoso.

A maior energia de interação com SPOs que possuem grupos aromáticos é consistente não apenas com a discussão das NCIs (Figuras 18, A7 e A10), mas também com os canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV (Tabela 4). Figuras 19 e A11 a A15 mostram os cinco canais de fluxo de densidade que mais contribuem para  $\Delta E_{\text{orb}}$  para a adsorção de **1a-6a** sobre **I@II**, e Figura 20 mostra para **I@II-5**. **I@II-1a** e **I@II-2a** apresentam doações do tipo

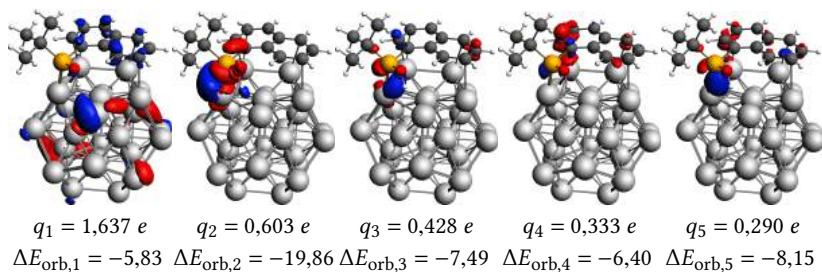


Figura 19 – Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV (corte em 0,001 au) para **I@II-5a** com hidrogênio apontado ao *cluster*, que não é a mais estável para este par (a mais estável pode ser vista na Figura 20). Regiões deficientes de carga são mostradas em vermelho, regiões enriquecidas de carga são mostradas em azul. Energias dadas em kcal·mol<sup>-1</sup>, cargas em *e*.

ligante→metal ( $L \rightarrow M$ ;  $\Delta E_{\text{orb},3} = -18,13$  e  $\Delta E_{\text{orb},2} = -17,11$ , respectivamente) e retrodoações metal→ligante ( $M \rightarrow L$ ;  $\Delta E_{\text{orb},1} = -13,62$  e  $\Delta E_{\text{orb},1} = -13,11$ , respectivamente). Comparando **I@II-1a** com **I@II-2a**, observa-se que o grupo naftila (presente em **I@II-1a**) contribui mais para doações e retrodoações, além de  $\Delta E_{\text{int}}$ ,  $\Delta E_{\text{orb}}$ ,  $\Delta E_{\text{disp}}$ , mas também repulsão de Pauli ( $\Delta E_{\text{Pauli}}$ ). Outras diferenças de densidade de **I@II-1a** e **I@II-3a** mostram pequenas doações

Tabela 4 – Canais de fluxo de densidade de maior magnitude em energia obtidos do EDA-NOCV, suas energias associadas ( $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e injeções de carga ( $e$ ) para as decomposições obtidas na Tabela 3. Canais são ordenados da esquerda para direita na ordem de injeção de carga  $q_i$ .

SNC-n	$\Delta E_{\text{orb},1}$	$\Delta E_{\text{orb},2}$	$\Delta E_{\text{orb},3}$	$\Delta E_{\text{orb},4}$	$\Delta E_{\text{orb},5}$	$q_1$	$q_2$	$q_3$	$q_4$	$q_5$
<b>I@II-1a</b>	-13,62	-6,10	-18,13	-8,36	-7,71	1,968	0,678	0,602	0,350	0,288
<b>I@II-2a</b>	-13,11	-17,11	-4,57	-7,10	-5,16	1,983	0,583	0,412	0,276	0,253
<b>I@II-3a</b>	-17,08	-19,75	-5,38	-6,90	-3,55	1,853	0,578	0,271	0,211	0,163
<b>I@II-4a</b>	-1,16	-23,22	-4,61	-5,91	-5,39	1,801	0,663	0,252	0,227	0,203
<b>I@II-5</b>	-9,47	-8,52	-9,58	-6,86	-4,24	1,831	0,804	0,392	0,295	0,281
<b>I@II-5a<sup>a</sup></b>	-5,83	-19,86	-7,49	-6,40	-8,15	1,637	0,603	0,428	0,333	0,290
<b>I@II-6a</b>	-13,00	-20,72	-3,87	-5,48	-4,64	1,871	0,592	0,229	0,218	0,181
<b>II-1a</b>	-2,12	-26,73	-7,69	-6,48	-5,60	1,776	0,794	0,373	0,299	0,264
<b>II-2a</b>	-14,58	-25,90	-7,67	-7,31	-4,17	1,897	0,776	0,365	0,296	0,257
<b>II-3a</b>	-28,92	-7,86	-5,67	-4,16	-5,67	1,063	0,548	0,325	0,235	0,191
<b>II-4a</b>	-35,37	-5,45	-6,27	-4,63	-5,32	1,074	0,378	0,367	0,225	0,183
<b>II-5a</b>	-16,57	-17,18	-6,76	-9,80	-5,48	1,480	0,624	0,359	0,341	0,262
<b>II-6a</b>	-22,99	-16,62	-6,31	-3,79	-4,80	1,704	0,521	0,363	0,207	0,180
<b>I-1a</b>	-49,19	-19,04	-12,76	-8,62	-7,24	1,932	1,412	0,407	0,303	0,287
<b>I-2a</b>	-39,37	-21,91	-12,44	-5,92	-7,25	1,778	1,338	0,368	0,272	0,260
<b>I-3a</b>	-12,42	-33,64	-10,88	-4,49	-5,82	1,901	1,770	0,343	0,283	0,236
<b>I-4a</b>	-18,42	-19,74	-11,05	-5,13	-4,83	1,989	1,354	0,344	0,237	0,231
<b>I-5a</b>	-53,29	-21,79	-13,61	-7,38	-9,17	1,932	1,452	0,437	0,305	0,293
<b>I-6a</b>	-40,03	-5,88	-11,04	-7,30	-3,97	1,775	1,485	0,382	0,234	0,198

<sup>a</sup>Não é o confôrmero mais estável, aqui mostrado para comparação.

L→M e polarização dos fragmentos.

**I@II-3a** mostra doações L→M (ambos  $\Delta E_{\text{orb},1} = -17,08 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $\Delta E_{\text{orb},2} = -19,75 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), assim como **I@II-6a** ( $\Delta E_{\text{orb},1} = -13,00 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $\Delta E_{\text{orb},2} = -20,72 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). De maneira similar a **I@II-3a** e **I@II-6a**, **I@II-4a** mostra doação L→M de grande magnitude ( $\Delta E_{\text{orb},2} = -23,22 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). **I@II-3a** também mostra redistribuição de carga no interior do *cluster* ( $q_1 = 1,801 e$ ). Isto pode ser racionalizado pela proximidade do grupo volumoso cicloexila (Figura A14) e está de acordo com a ausência de repulsões significativas nos gráficos de NCI para este par de SNC/SPO (Figura A10).

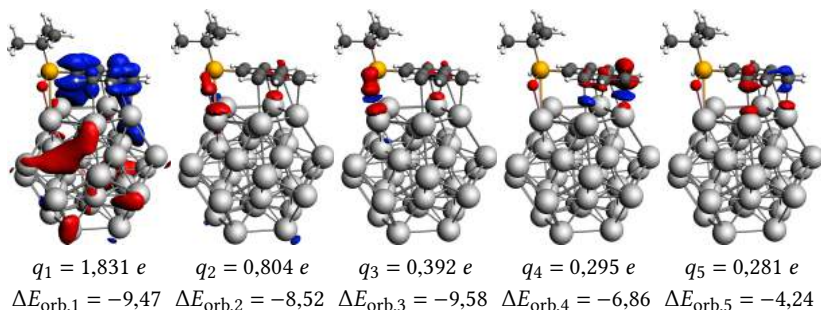


Figura 20 – Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV (corte em 0,001 au) para **I@II-5** com hidrogênio apontado ao *cluster*, que é a mais estável para este par SNC/SPO. Regiões deficientes de carga são mostradas em vermelho, regiões enriquecidas de carga são mostradas em azul. Energias dadas em kcal·mol<sup>-1</sup>, cargas em *e*.

**I@II-5a** mostra intensa doação L→M ( $\Delta E_{\text{orb},2} = -19,86$  kcal·mol<sup>-1</sup>) e redistribuição de carga tanto no interior do *cluster* quanto nos anéis da naftila ( $q_1 = 1,637 e$ ), com outros canais de diferença de densidade também trazendo doações L→M e polarizações. Já **I@II-5**, a mais estável para este par SNC/SPO, envolve uma interação direta naftila-*cluster* do tipo M→L ( $\Delta E_{\text{orb},1} = -9,47$  kcal·mol<sup>-1</sup>). Outras diferenças de densidade indicam também pequenas polarizações de carga ( $\Delta E_{\text{orb},4} = -6,86$  kcal·mol<sup>-1</sup> e  $\Delta E_{\text{orb},5} = -4,24$  kcal·mol<sup>-1</sup>) e formação de ligação O–Ag ( $\Delta E_{\text{orb},2} = -8,52$  kcal·mol<sup>-1</sup> e  $\Delta E_{\text{orb},3} = -9,58$  kcal·mol<sup>-1</sup>).

**II** mostra interações levemente diferentes que as observadas para **I@II** (Figuras A16 a A21). Por exemplo, **II-1a** mostra redistribuição de carga que contribui pouco para a interação total ( $q_1 = 1,776 e$ ,  $\Delta E_{\text{orb},1} = -2,12$  kcal·mol<sup>-1</sup>) e doações L→M (ex.,  $\Delta E_{\text{orb},2} = -26,73$  kcal·mol<sup>-1</sup>). **II-2a** também mostra forte doação L→M ( $\Delta E_{\text{orb},2} = -25,90$  kcal·mol<sup>-1</sup>), mas sua polarização contribui significativamente para a energia de interação ( $q_1 = 1,897 e$ ,  $\Delta E_{\text{orb},1} = -14,58$  kcal·mol<sup>-1</sup>). Outros canais de **II-2a** mostram de maneira similar polarizações ou doações L→M.

Estes canais de polarização apresentam maior variação de densi-



dade de carga nos átomos de prata próximos aos substituintes aromáticos (Figuras A16 e A17). Isto também é observado em ambos **I@II-1a** e **I@II-2a** (Figuras A11 e A12), o que indica que este efeito é devido aos ligantes aromáticos. **II-3a**, **II-4a** e **II-6a** mostram doações L→M. Por exemplo,  $\Delta E_{\text{orb},1} = -28,92 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $\Delta E_{\text{orb},1} = -35,37 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  para **II-3a** e **II-4a**, respectivamente, e ambos  $\Delta E_{\text{orb},1} = -22,99 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $\Delta E_{\text{orb},2} = -16,62 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  no caso de **II-6a**. Outros canais de fluxo de densidade também envolvem contribuições L→M. **II-5a** mostra redistribuições de carga (ex.,  $q_1 = 1,480 e$ ,  $\Delta E_{\text{orb},1} = -16,57 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e também uma doação L→M de contribuição similar ( $\Delta E_{\text{orb},2} = -17,18 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Outras diferenças de densidade de **II-5a** envolvem doações e polarizações similares.

Canais de fluxo de densidade para adsorções sobre **I** estão expostas nas Figuras A22 a A27. Doações L→M acopladas com polarizações também são o modo de interação mais significativo para todas as estruturas. Por exemplo, **I-1a** apresenta uma interação com carga saindo do ligante e se redistribuindo no *cluster* de magnitude igual a  $\Delta E_{\text{orb},1} = -49,19 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , enquanto uma interação semelhante é apresentada por **I-3a** ( $\Delta E_{\text{orb},2} = -33,64 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e outras estruturas (-19,74 – -53,29  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Retrodoações são observadas em estruturas cujos ligantes possuem substituintes aromáticos como **I-1a** ( $\Delta E_{\text{orb},2} = -19,04 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), **I-2a** ( $\Delta E_{\text{orb},2} = -21,91 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e **I-5a** ( $\Delta E_{\text{orb},2} = -21,79 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).



## 6 CONCLUSÕES

A natureza da interação entre óxidos de fosfinas secundárias (**1–6**) e os *nanoclusters* de prata **I@II**, **II** e **I** foi investigada. Foi mostrado que substituintes ligados ao fósforo nos SPOs podem influenciar a estabilidade de cada tautômero (Figura 8). Além disso, substituintes alifáticos e aromáticos desempenham papéis opostos, os alifáticos doando densidade de carga e favorecendo o tautômero P (III), que é coordenante, e os primeiros retirando densidade de carga e favorecendo P (V), como pode ser observado pelo efeito dos substituintes nas cargas naturais do grupo POH. Como mostrado por NPA e mapas de potencial eletrostático, existe correlação entre a diferença de energia  $E^{P(III)} - E^{P(V)}$  e a concentração de carga negativa no oxigênio.

O modo de coordenação mais favorável mostrou-se ser na forma trivalente dos SPOs, com formação de ligação Ag–P. A exceção foi HP(=O) tBuNaph (**5**) adsorvido sobre Ag<sub>32</sub> (**I@II**), que mostrou coordenação mais favorável pelo tautômero pentavalente e formação de ligação Ag–O. Isto se deu devido à energia de deformação proibitiva para a adsorção **I@II-5a**. Apesar disto, as energias de interação do EDA-NOCV são as mais significativas nas adsorções com ligante trivalente, mesmo quando **I@II-5** e **I@II-5a** são comparados.

Substituintes aromáticos se alinham à superfície de prata. Da análise da energia de deformação, interação orbital e interação dispersiva, observou-se que substituintes volumosos dos SPOs, como *terc*-butila, se distorcem menos sobre *clusters* menores, enquanto substituintes aromáticos, como naftila e fenila, se distorcem menos sobre superfícies mais planas. A alta energia de deformação para adsorções de **5**, que possui substituintes naftila e *terc*-butila, sobre todos os modelos de *clusters* pôde então ser racionalizada.

De acordo com o EDA-NOCV, substituintes aromáticos também contribuem de maneira mais significativa para interações orbitais e dispersivas, o que está de acordo com a análise de interações não covalentes. De acordo com os canais de fluxo de densidade, as interações mais significativas

são do tipo ligante→metal e polarizações dos fragmentos, mas substituintes aromáticos contribuem também retrodoações metal→ligante significativas.

As energias de dissociação mais significativas ocorrem para adsorções sobre **I@II** e as menos significativas sobre **II**. Energias de interação também seguem a mesma tendência, indicando papel ativo do icosaedro central na interação.

## REFERÊNCIAS

- [1] Daniel, M.-C.; Astruc, D. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 293–346.
- [2] Zheng, J.; Nicovich, P. R.; Dickson, R. M. *Annual Review of Physical Chemistry* **2007**, *58*, 409–431.
- [3] Wu, Z.; Chen, J.; Jin, R. *Advanced Functional Materials* **2010**, *21*, 177–183.
- [4] Díez, I.; Ras, R. H. A. *Nanoscale* **2011**, *3*, 1963.
- [5] Li, H.; Li, L.; Pedersen, A.; Gao, Y.; Khetrapal, N.; Jónsson, H.; Zeng, X. C. *Nano Letters* **2015**, *15*, 682–688.
- [6] Chakraborty, I.; Govindarajan, A.; Erusappan, J.; Ghosh, A.; Pradeep, T.; Yoon, B.; Whetten, R. L.; Landman, U. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5861–5866.
- [7] Desireddy, A.; Conn, B. E.; Guo, J.; Yoon, B.; Barnett, R. N.; Monahan, B. M.; Kirschbaum, K.; Griffith, W. P.; Whetten, R. L.; Landman, U.; et al., *Nature* **2013**, *501*, 399–402.
- [8] Titantah, J. T.; Karttunen, M. *The European Physical Journal B* **2013**, *86*.
- [9] Conn, B. E.; Desireddy, A.; Atnagulov, A.; Wickramasinghe, S.; Bhattarai, B.; Yoon, B.; Barnett, R. N.; Abdollahian, Y.; Kim, Y. W.; Griffith, W. P.; et al., *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 11238–11249.
- [10] Bootharaju, M. S.; Joshi, C. P.; Alhilaly, M. J.; Bakr, O. M. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 3292–3297.
- [11] Guo, J.; Kumar, S.; Bolan, M.; Desireddy, A.; Bigioni, T. P.; Griffith, W. P. *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 5304–5308.
- [12] Shichibu, Y.; Negishi, Y.; Tsunoyama, H.; Kanehara, M.; Teranishi, T.; Tsukuda, T. *Small* **2007**, *3*, 835–839.
- [13] Bootharaju, M. S.; Burlakov, V. M.; Besong, T. M. D.; Joshi, C. P.; Abdul Halim, L. G.; Black, D. M.; Whetten, R. L.; Goriely, A.; Bakr, O. M. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 4289–4297.

- [14] Wan, X.-K.; Lin, Z.-W.; Wang, Q.-M. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 14750–14752.
- [15] Burlakov, V. M.; Bootharaju, M. S.; Besong, T. M. D.; Bakr, O. M.; Goriely, A. *Reversing Ostwald Ripening*. 2014.
- [16] Cano, I.; Chapman, A. M.; Urakawa, A.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 2520–2528.
- [17] Castro, P. M.; Gulyás, H.; Benet-Buchholz, J.; Bo, C.; Freixa, Z.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 401–407.
- [18] Cano, I.; Huertos, M. A.; Chapman, A. M.; Buntkowsky, G.; Gutmann, T.; Groszewicz, P. B.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 7718–7727.
- [19] Schröder, F.; Tugny, C.; Salanouve, E.; Clavier, H.; Giordano, L.; Moraleda, D.; Gimbert, Y.; Mourières-Mansuy, V.; Goddard, J.-P.; Fensterbank, L. *Organometallics* **2014**, *33*, 4051–4056.
- [20] Rafter, E.; Gutmann, T.; Löw, F.; Buntkowsky, G.; Philippot, K.; Chaudret, B.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 595–599.
- [21] Bell, R. A.; Kramer, J. R. *Environmental Toxicology and Chemistry* **1999**, *18*, 9–22.
- [22] Schrödinger, E. *Physical Review* **1926**, *28*, 1049–1070.
- [23] Shankar, R. *Principles of Quantum Mechanics, 2nd Edition*; Plenum Press, 1994.
- [24] Bishop, D. M. *Group Theory and Chemistry (Dover Books on Chemistry)*; Dover Publications, 2012.
- [25] Helgaker, T.; Taylor, P. R. *Advanced Series in Physical Chemistry* **1995**, 725–856.
- [26] van Lenthe, E.; Baerends, E. J. *Journal of Computational Chemistry* **2003**, *24*, 1142–1156.

- [27] Obara, S.; Saika, A. *The Journal of Chemical Physics* **1986**, *84*, 3963–3974.
- [28] Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [29] Dirac, P. A. M. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1928**, *117*, 610–624.
- [30] Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [31] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Physical Review* **1964**, *136*, B864–B871.
- [32] Levy, M. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1979**, *76*, 6062–6065.
- [33] Kohn, W.; Sham, L. J. *Physical Review* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [34] Yu, H. S.; Li, S. L.; Truhlar, D. G. *The Journal of Chemical Physics* **2016**, *145*, 130901.
- [35] Becke, A. D. *Physical Review A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [36] Perdew, J. P. *Physical Review B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [37] Segala, M.; Schneider, F. S. S.; Caramori, G. F.; Parreira, R. L. T. *ChemPhys-Chem* **2016**, *17*, 3102–3111.
- [38] Langreth, D. C.; Perdew, J. P. *Physical Review B* **1980**, *21*, 5469–5493.
- [39] Langreth, D. C.; Mehl, M. J. *Physical Review B* **1983**, *28*, 1809–1834.
- [40] Geldart, D. J. W.; Rasolt, M. *Physical Review B* **1976**, *13*, 1477–1488.
- [41] van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597–4610.
- [42] van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9783.
- [43] Andrae, D.; Häußermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuß, H. *Theoret. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.

- [44] Lu, T.; Chen, F. *Journal of Computational Chemistry* **2011**, *33*, 580–592.
- [45] J. S. Murray, P. v. R. S., P. Politzer *J. Am. Chem. Soc* **1998**, *112*, 912–920.
- [46] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [47] Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. *Journal of Computational Chemistry* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [48] Johnson, E. R.; Becke, A. D. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *123*, 024101.
- [49] Johnson, E. R.; Keinan, S.; Mori-Sánchez, P.; Contreras-García, J.; Cohen, A. J.; Yang, W. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 6498–6506.
- [50] Contreras-García, J.; Johnson, E. R.; Keinan, S.; Chaudret, R.; Piquemal, J.-P.; Beratan, D. N.; Yang, W. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2011**, *7*, 625–632.
- [51] Glendening, E. D.; Landis, C. R.; Weinhold, F. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2011**, *2*, 1–42.
- [52] Wiberg, K. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083–1096.
- [53] Ziegler, T.; Rauk, A. *Inorganic Chemistry* **1979**, *18*, 1558–1565.
- [54] Mitoraj, M. P.; Michalak, A.; Ziegler, T. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2009**, *5*, 962–975.
- [55] Neese, F. *WIREs Comput Mol Sci* **2011**, *2*, 73–78.
- [56] Valeev, E. F. A library for the evaluation of molecular integrals of many-body operators over Gaussian functions. <http://libint.valeev.net/>, 2014.
- [57] Schmidt, M. W.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; et al., *Journal of Computational Chemistry* **1993**, *14*, 1347–1363.



- [58] Fonseca Guerra, C.; Snijders, J. G.; te Velde, G.; Baerends, E. J. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* **1998**, *99*, 391–403.
- [59] te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *Journal of Computational Chemistry* **2001**, *22*, 931–967.
- [60] Baerends, E. J. et al. ADF2016, SCM. 2016; Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
- [61] Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. *Journal of Molecular Graphics* **1996**, *14*, 33–38.
- [62] Stone, J. An Efficient Library for Parallel Ray Tracing and Animation. M.Sc. thesis, Computer Science Department, University of Missouri-Rolla, 1998.
- [63] Pettersen, E. F.; Goddard, T. D.; Huang, C. C.; Couch, G. S.; Greenblatt, D. M.; Meng, E. C.; Ferrin, T. E. *Journal of Computational Chemistry* **2004**, *25*, 1605–1612.
- [64] Hanwell, M. D.; Curtis, D. E.; Lonie, D. C.; Vandermeersch, T.; Zurek, E.; Hutchison, G. R. *J Cheminf* **2012**, *4*, 17.
- [65] Andrienko, G. A. Chemcraft 1.8 (build 489). <http://www.chemcraftprog.com>.
- [66] Magiera, D.; Szmigielska, A.; Pietrusiewicz, K. M.; Duddeck, H. *Chirality* **2003**, *16*, 57–64.
- [67] Segala, M.; Takahata, Y.; Chong, D. P. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2006**, *758*, 61–69.



## **Anexos**



## ANEXO A – ADSORÇÕES SELECIONADAS SOBRE I@II, II E I

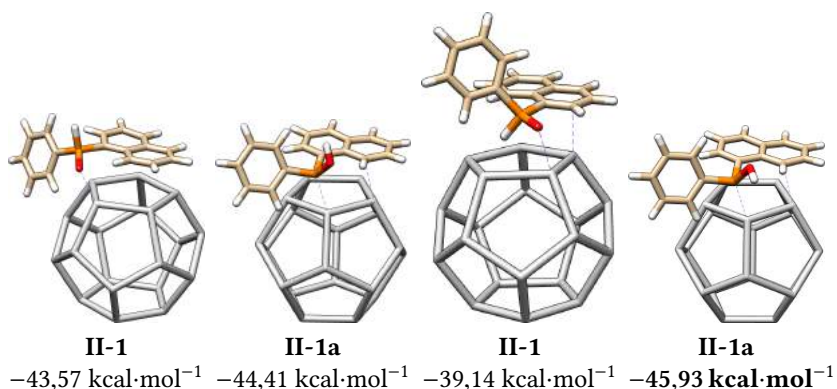


Figura A1 – Estruturas de adsorção mais estáveis de **1** sobre **II** para os quatro conformeros investigados: tautômeros P (V) (primeiro e terceiro) e P (III) (segundo e quarto) com o hidrogênio apontando antes da otimização na direção da superfície do *cluster* (últimos dois) ou para longe desta (primeiros dois). Energias de adsorção ( $-BDE$ ) são mostradas abaixo de cada estrutura. A energia em negrito indica o conformero mais estável. Para  $-BDE$  de todas as estruturas, veja Tabela 2. Para detalhes dos diferentes tautômeros, veja Figura 5 e texto.

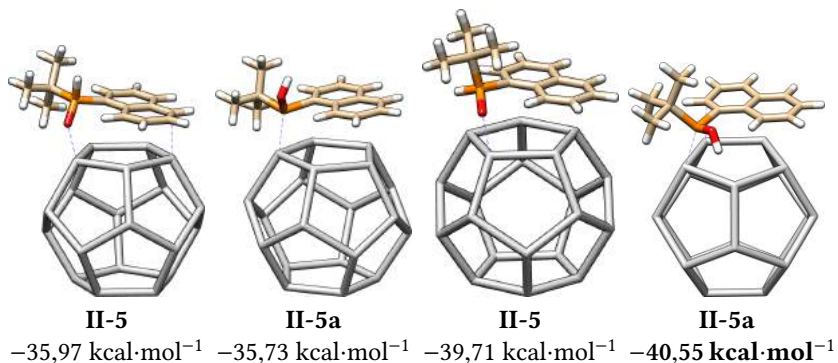


Figura A2 – Estruturas de adsorção mais estáveis de **5** sobre **II** para os quatro confôrmeros investigados: tautômeros P (V) (primeiro e terceiro) e P (III) (segundo e quarto) com o hidrogênio apontando antes da otimização na direção da superfície do *cluster* (últimos dois) ou para longe desta (primeiros dois). Energias de adsorção ( $-BDE$ ) são mostradas abaixo de cada estrutura. A energia em negrito indica o confôrmero mais estável. Para  $-BDE$  de todas as estruturas, veja Tabela 2. Para detalhes dos diferentes tautômeros, veja Figura 5 e texto.

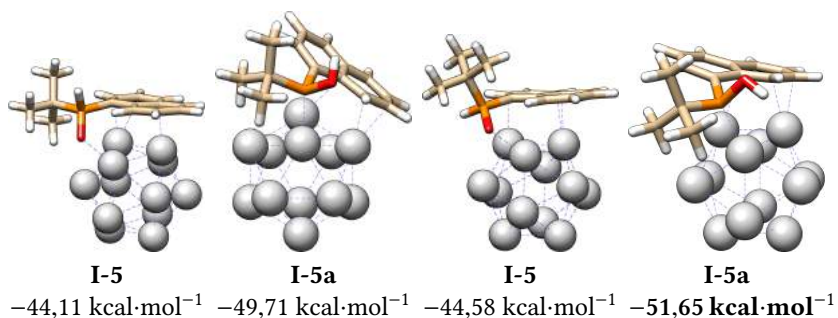


Figura A3 – Estruturas de adsorção mais estáveis de **5** sobre **I** para os quatro confôrmeros investigados: tautômeros P (V) (primeiro e terceiro) e P (III) (segundo e quarto) com o hidrogênio apontando antes da otimização na direção da superfície do *cluster* (últimos dois) ou para longe desta (primeiros dois). Energias de adsorção ( $-BDE$ ) são mostradas abaixo de cada estrutura. A energia em negrito indica o confôrmero mais estável. Para  $-BDE$  de todas as estruturas, veja Tabela 2. Para detalhes dos diferentes tautômeros, veja Figura 5 e texto.

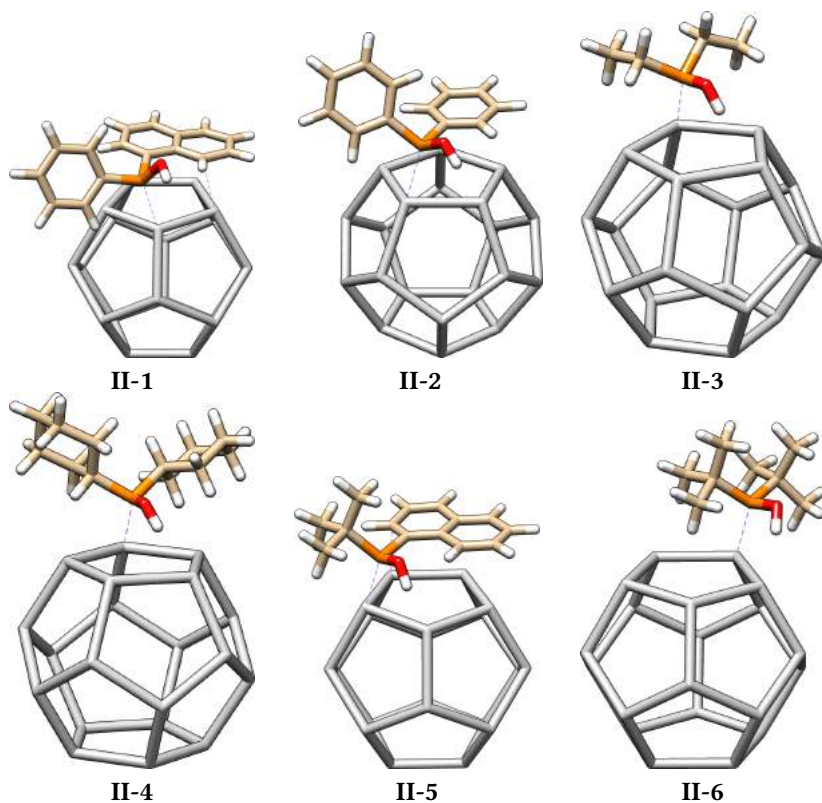


Figura A4 – Estruturas de **II** com **1a–6a** e o hidrogênio ligado ao oxigênio apontando na direção da superfície do *cluster*. Estas são as conformações mais estáveis (menor  $-BDE$ ) para todas as estruturas mostradas nesta Figura.

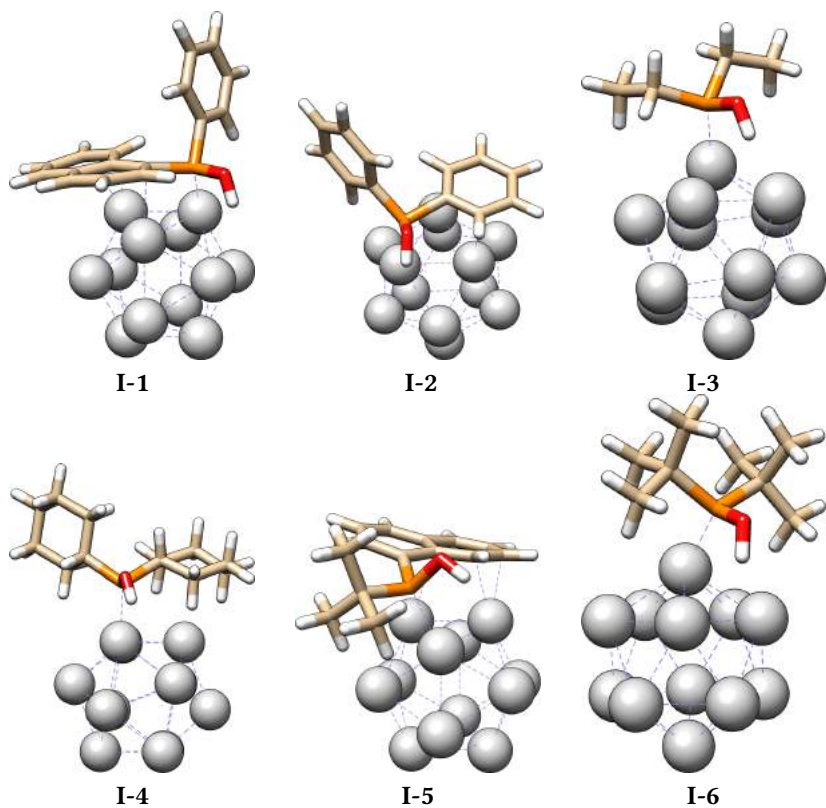


Figura A5 – Estruturas de I com 1a–6a e o hidrogênio ligado ao oxigênio apontando na direção da superfície do *cluster*. Esta é a conformação mais estável (menor –BDE) para todas as estruturas mostradas.



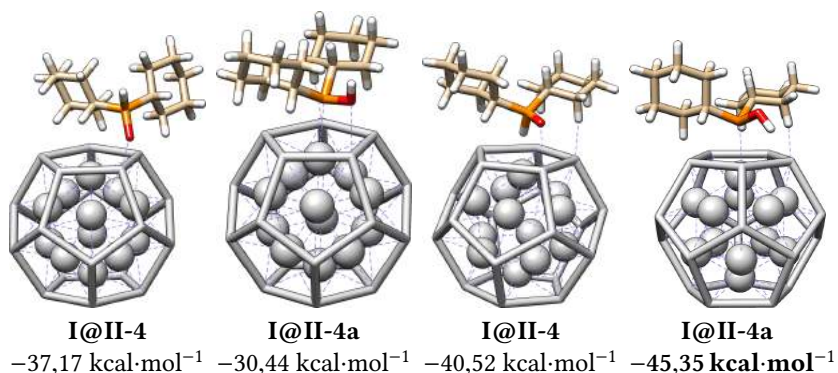


Figura A6 - Estruturas de adsorção mais estáveis de **4** sobre **I@II** para os quatro confôrmeros investigados: tautômeros P (V) (primeiro e terceiro) e P (III) (segundo e quarto) com o hidrogênio apontado antes da otimização na direção da superfície do *cluster* (últimos dois) ou longe da mesma (primeiros dois). Energias de adsorção (-BDE) são mostradas abaixo de cada estrutura (veja Tabela 2 para -BDE de todas as estruturas). A energia em negrito indica o confôrmero mais estável. Para detalhes sobre diferentes tautômeros, veja Figura 5 e texto.



## ANEXO B – INTERAÇÕES NÃO COVALENTES SELECIONADAS

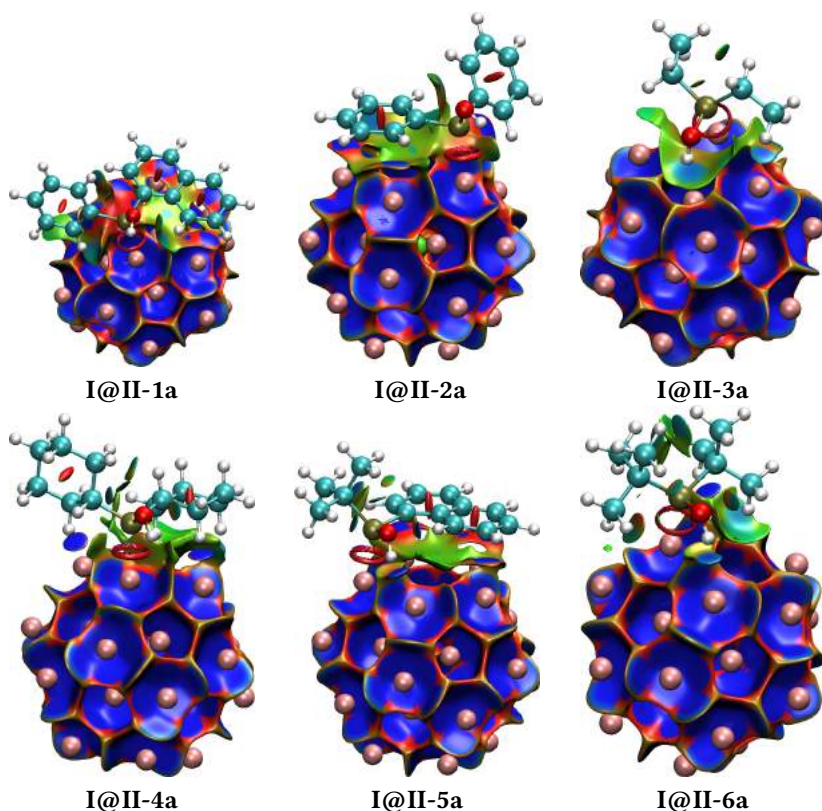


Figura A7 – Gráficos de interações não covalentes para I@II com 1a–6a e o hidrogênio ligado ao oxigênio apontando na direção da superfície do *cluster*. Interações atrativas fracas são mostradas em verde, interações atrativas fortes são mostradas em azul escuro. Interações repulsivas são mostradas em vermelho. Para todas as conformações de I@II-5, veja Figura 15.

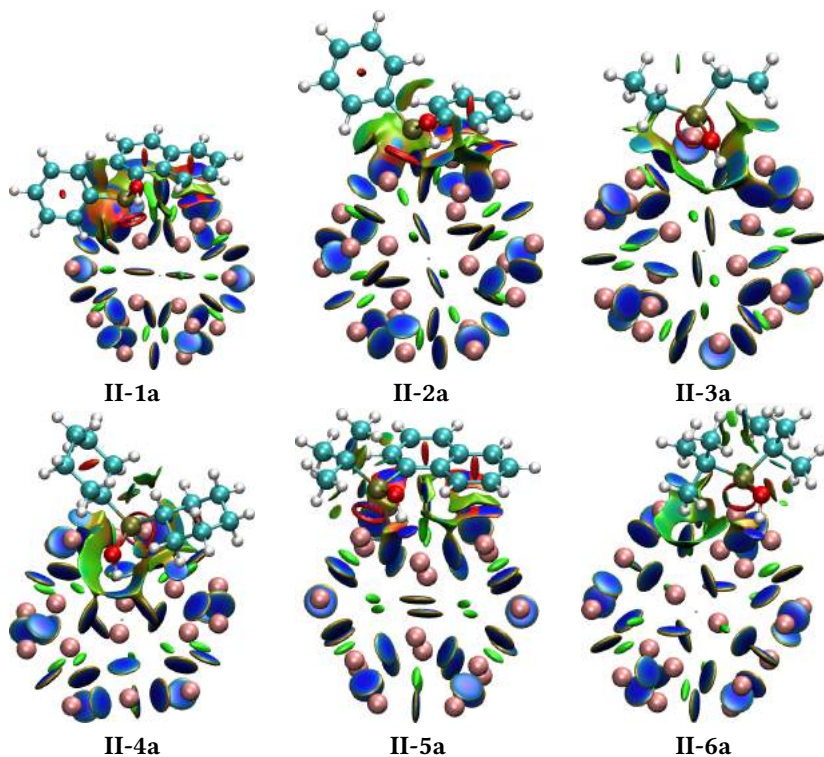


Figura A8 – Gráficos de interações não covalentes para **II** com **1a–6a** e o hidrogênio ligado ao oxigênio apontando na direção da superfície do *cluster*. Interações atrativas fracas são mostradas em verde, interações atrativas fortes são mostradas em azul escuro. Interações repulsivas são mostradas em vermelho.

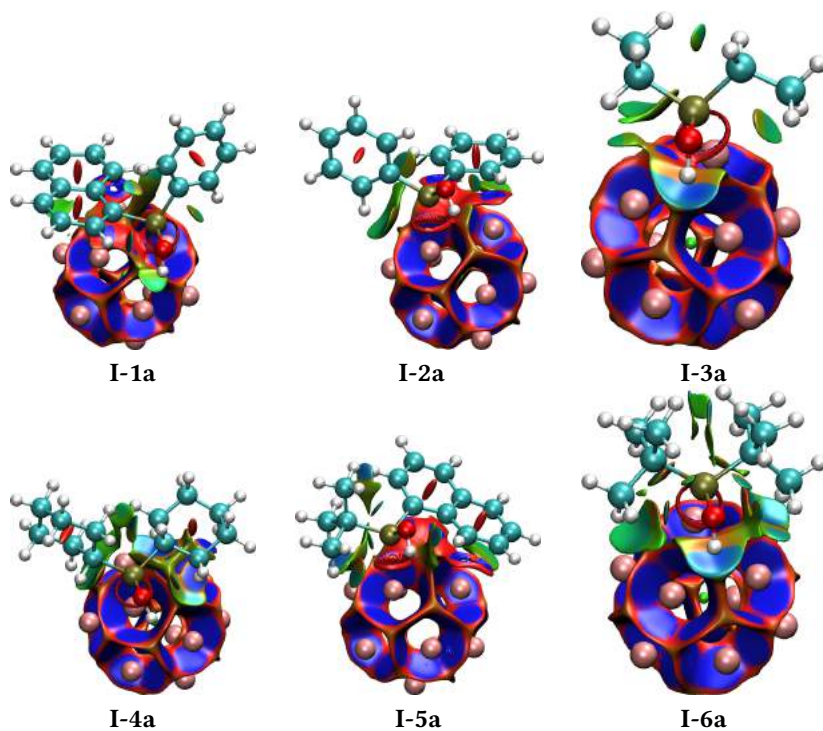


Figura A9 – Gráficos de interações não covalentes para I com 1a–6a e o hidrogênio ligado ao oxigênio apontando na direção da superfície do *cluster*. Interações atrativas fracas são mostradas em verde, interações atrativas fortes são mostradas em azul escuro. Interações repulsivas são mostradas em vermelho.

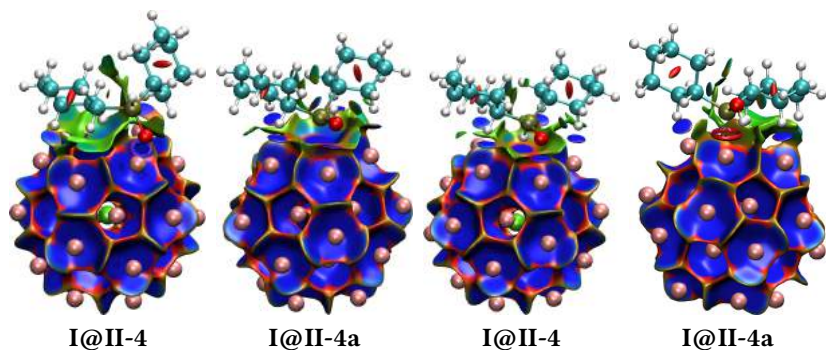


Figura A10 – Gráficos de interações não covalentes (NCI) para todas as conformações de **I@II-4**. Interações atrativas fracas são mostradas em verde, interações atrativas fortes são mostradas em azul escuro. Interações repulsivas são mostradas em vermelho.

## ANEXO C – CANAIS DE FLUXO DE DENSIDADE SELECIONADOS

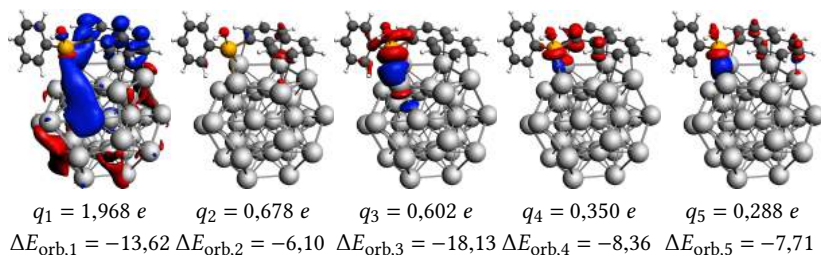


Figura A11 – Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV (corte em 0,001 au) para **I@II-1a** com hidrogênio apontado ao *cluster*, o mais estável encontrado. Regiões deficientes de carga são mostradas em vermelho, regiões enriquecidas de carga são mostradas em azul. Energias dadas em kcal·mol<sup>-1</sup>, cargas em *e*.

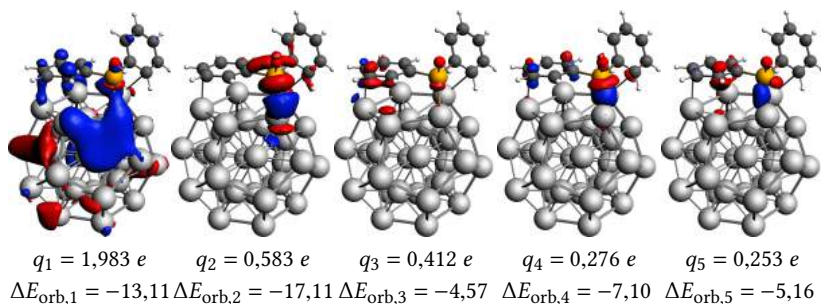


Figura A12 – Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV (corte em 0,001 au) para **I@II-2a** com hidrogênio apontado ao *cluster*, a mais estável encontrada. Regiões deficientes de carga são mostradas em vermelho, regiões enriquecidas de carga são mostradas em azul. Energias dadas em kcal·mol<sup>-1</sup>, cargas em *e*.

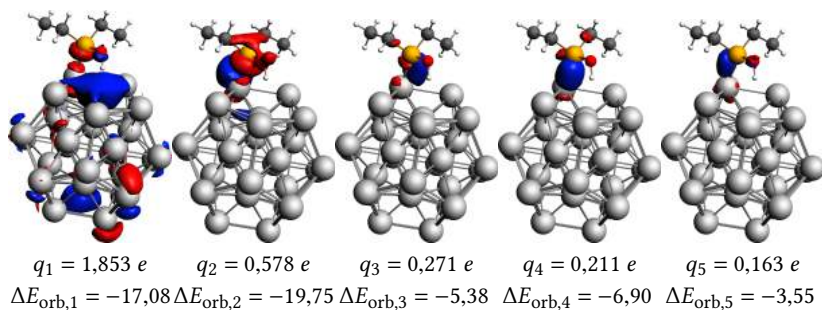


Figura A13 – Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV (corte em 0,001 au) para **I@II-3a** com hidrogênio apontado ao *cluster*, a mais estável encontrada. Regiões deficientes de carga são mostradas em vermelho, regiões enriquecidas de carga são mostradas em azul. Energias dadas em  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , cargas em  $e$ .

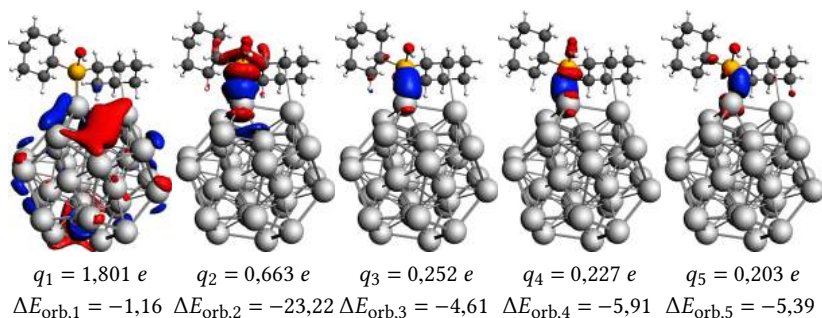


Figura A14 – Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV (corte em 0,001 au) para **I@II-4a** com hidrogênio apontado ao *cluster*, a mais estável encontrada. Regiões deficientes de carga são mostradas em vermelho, regiões enriquecidas de carga são mostradas em azul. Energias dadas em  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , cargas em  $e$ .



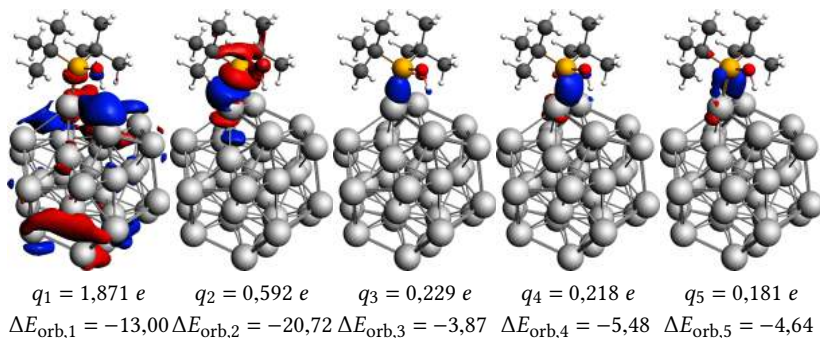


Figura A15 – Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV (corte em 0,001 au) para **I@II-6a** com hidrogênio apontado ao *cluster*, a mais estável encontrada. Regiões deficientes de carga são mostradas em vermelho, regiões enriquecidas de carga são mostradas em azul. Energias dadas em  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , cargas em  $e$ .

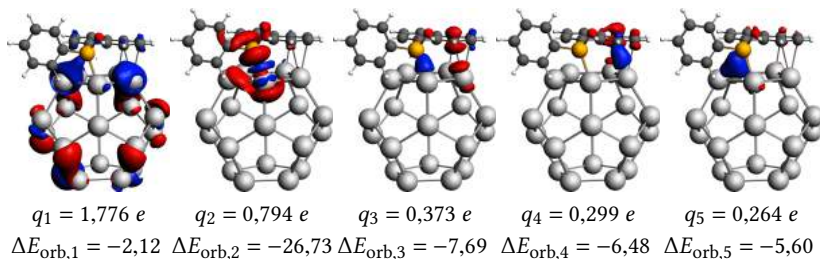


Figura A16 – Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV (corte em 0,001 au) para **II-1a** com hidrogênio apontado ao *cluster*, a mais estável encontrada. Regiões deficientes de carga são mostradas em vermelho, regiões enriquecidas de carga são mostradas em azul. Energias dadas em  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , cargas em  $e$ .

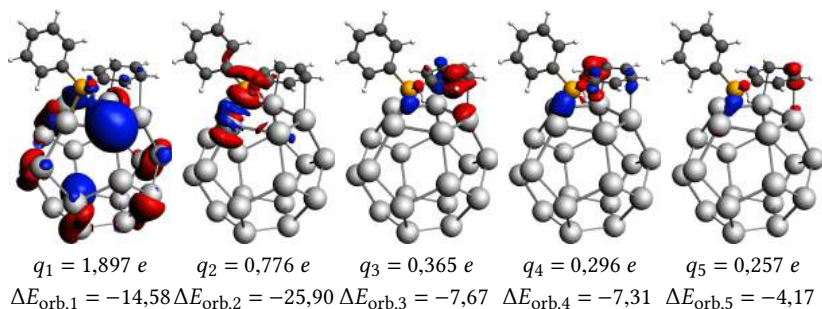


Figura A17 – Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV (corte em 0,001 au) para **II-2a** com hidrogênio apontado ao *cluster*, a mais estável encontrada. Regiões deficientes de carga são mostradas em vermelho, regiões enriquecidas de carga são mostradas em azul. Energias dadas em kcal·mol<sup>-1</sup>, cargas em *e*.

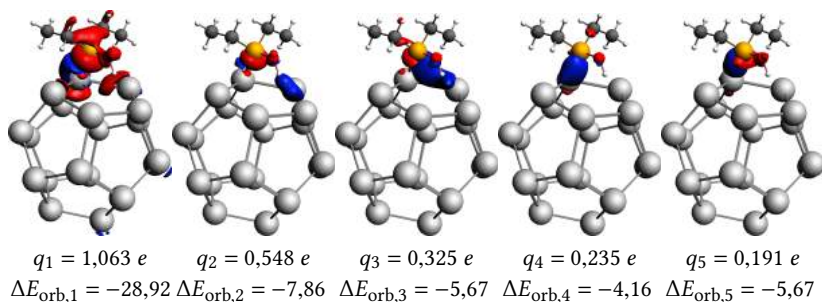


Figura A18 – Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV (corte em 0,001 au) para **II-3a** com hidrogênio apontado ao *cluster*, a mais estável encontrada. Regiões deficientes de carga são mostradas em vermelho, regiões enriquecidas de carga são mostradas em azul. Energias dadas em kcal·mol<sup>-1</sup>, cargas em *e*.

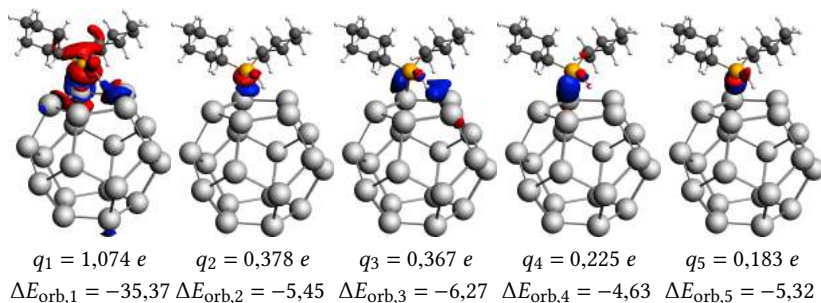


Figura A19 – Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV (corte em 0,001 au) para **II-4a** com hidrogênio apontado ao *cluster*, a mais estável encontrada. Regiões deficientes de carga são mostradas em vermelho, regiões enriquecidas de carga são mostradas em azul. Energias dadas em kcal·mol<sup>-1</sup>, cargas em *e*.

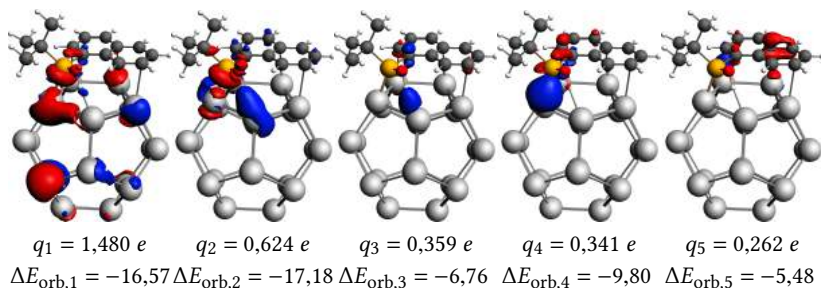


Figura A20 – Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV (corte em 0,001 au) para **II-5a** com hidrogênio apontado ao *cluster*, a mais estável encontrada. Regiões deficientes de carga são mostradas em vermelho, regiões enriquecidas de carga são mostradas em azul. Energias dadas em kcal·mol<sup>-1</sup>, cargas em *e*.

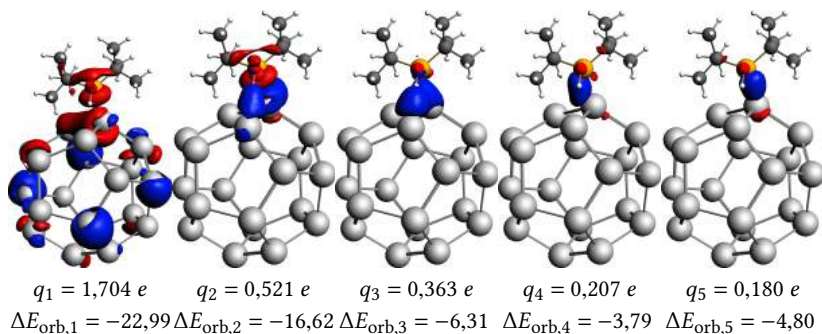


Figura A21 – Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV (corte em 0,001 au) para **II-6a** com hidrogênio apontado ao *cluster*, a mais estável encontrada. Regiões deficientes de carga são mostradas em vermelho, regiões enriquecidas de carga são mostradas em azul. Energias dadas em kcal·mol<sup>-1</sup>, cargas em *e*.

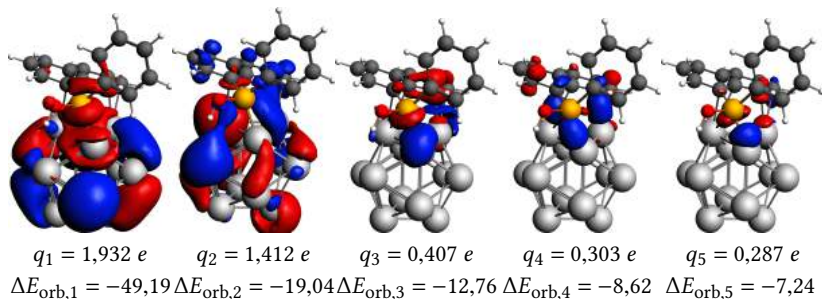


Figura A22 – Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV (corte em 0,001 au) para **I-1a** com hidrogênio apontado ao *cluster*, a mais estável encontrada. Regiões deficientes de carga são mostradas em vermelho, regiões enriquecidas de carga são mostradas em azul. Energias dadas em kcal·mol<sup>-1</sup>, cargas em *e*.

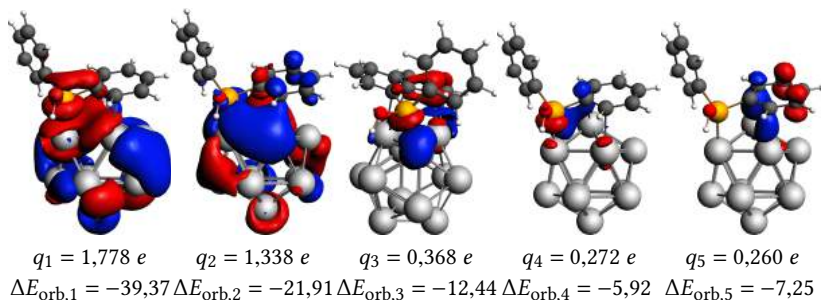


Figura A23 – Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV (corte em 0,001 au) para **I-2a** com hidrogênio apontado ao *cluster*, a mais estável encontrada. Regiões deficientes de carga são mostradas em vermelho, regiões enriquecidas de carga são mostradas em azul. Energias dadas em kcal·mol<sup>-1</sup>, cargas em *e*.

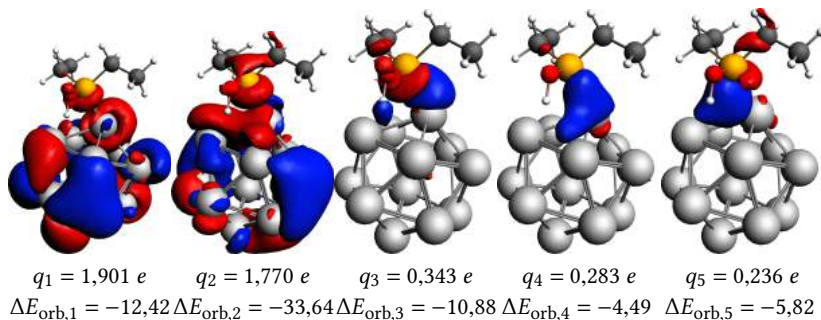


Figura A24 – Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV (corte em 0,001 au) para **I-3a** com hidrogênio apontado ao *cluster*, a mais estável encontrada. Regiões deficientes de carga são mostradas em vermelho, regiões enriquecidas de carga são mostradas em azul. Energias dadas em kcal·mol<sup>-1</sup>, cargas em *e*.

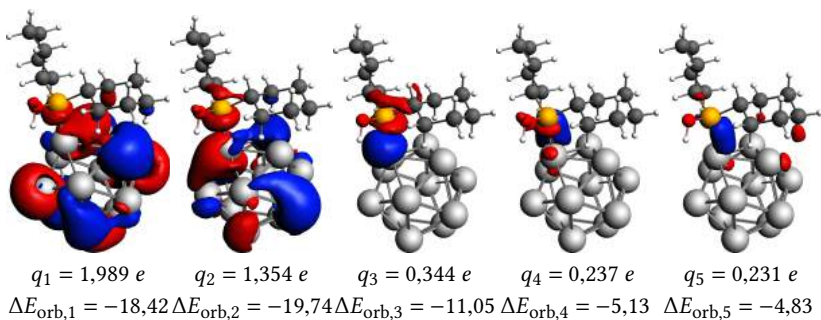


Figura A25 – Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV (corte em 0,001 au) para **I-4a** com hidrogênio apontado ao *cluster*, a mais estável encontrada. Regiões deficientes de carga são mostradas em vermelho, regiões enriquecidas de carga são mostradas em azul. Energias dadas em kcal·mol<sup>-1</sup>, cargas em *e*.

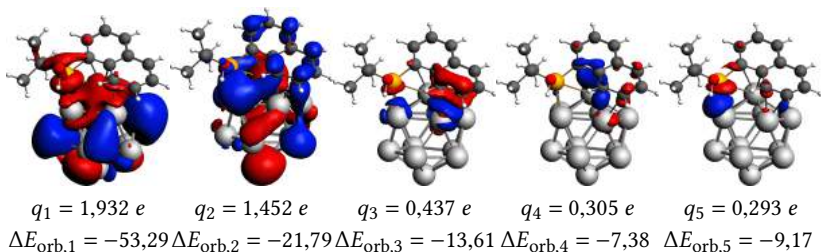


Figura A26 – Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV (corte em 0,001 au) para **I-5a** com hidrogênio apontado ao *cluster*, a mais estável encontrada. Regiões deficientes de carga são mostradas em vermelho, regiões enriquecidas de carga são mostradas em azul. Energias dadas em kcal·mol<sup>-1</sup>, cargas em *e*.

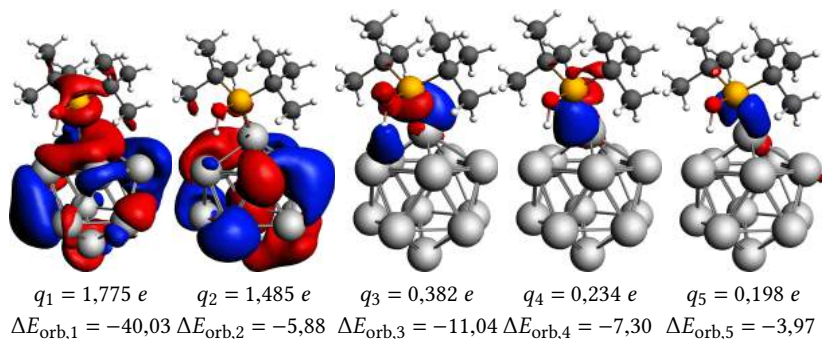


Figura A27 – Canais de fluxo de densidade do EDA-NOCV (corte em 0,001 au) para **I-6a** com hidrogênio apontado ao *cluster*, a mais estável encontrada. Regiões deficientes de carga são mostradas em vermelho, regiões enriquecidas de carga são mostradas em azul. Energias dadas em kcal·mol<sup>-1</sup>, cargas em  $e$ .