



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química

Tese de Doutorado

Estudo Computacional de Dinâmica de Reações Químicas

Miguel Angelo Fonseca de Souza

Recife-PE, Brasil

Julho / 2012



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química

Estudo Computacional de Dinâmica de Reações Químicas

Miguel Angelo Fonseca de Souza*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPE, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo

***Bolsista CNPq**

Recife-PE, Brasil

Julho / 2012

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc L. Salvador, CRB 4-572

Souza, Miguel Angelo Fonseca de.
Estudo computacional de dinâmica de reações
química / Miguel Angelo Fonseca de Souza. – Recife: O
Autor, 2012.
xxvii, 195 f.: fig., tab.

Orientador: Ricardo Luiz Longo.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de
Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, 2012.
Inclui bibliografia, apêndice.

1. Química computacional. 2. Cinética química.
3. Reações químicas. 4. Dinâmica molecular. I. Longo,
Ricardo Luiz (orientador). II. Título.

542 (22. ed.)

FQ 2012-025

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Aprovada:

Prof. Ricardo Luiz Longo (Orientador)

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. José Manuel Riveros Nigra

Instituto de Química
Universidade de São Paulo

Prof^a. Elizete Ventura do Monte

Departamento de Química
Universidade Federal da Paraíba

Prof. Gustavo de Miranda Seabra

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Alfredo Mayall Simas

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

“Estudo Computacional de Dinâmica de Reações Químicas”

Por

Miguel Angelo Fonseca de Souza

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE – Brasil
27 de Julho de 2012

*Dedico esta tese a minha família,
meus pais, Gilberto e Noelia,
meus irmãos, Thiago e Raniere,
minha mulher e meu filho, Suelyta e Ravi,
por todo o amor, dedicação e carinho,
Amo vocês.*

AGRADECIMENTOS

Dedico os meus sinceros agradecimentos:

Ao professor e orientador Ricardo Longo, pela(o) orientação, ensinamento, paciência, dedicação e incentivo nestes quatro anos de trabalho árduo. Não tenho dúvidas que minha formação profissional teve um salto de qualidade com a participação do Ricardo Longo.

Ao grupo LQTC do DQF, colegas e professores, pela ajuda em diversos momentos – cada um participou direta e indiretamente do meu desenvolvimento. Em especial agradeço aos amigos: Carlos Henrique, Carol Pacheco, Daniela Nadvorny, Diego de Paula, Eduardo de Castro, Fred Pontes, Gabriel da Hora, Renaldo Tenório e Victor Rusu. Pelos momentos de discussões científicas e do cotidiano, todas sempre regadas de muito café (de preferência forte!). Vocês são f...

Aos professores e pesquisadores Alberto Lencina, Paulo César e Pablo Vaveliuk pela minha iniciação na área científica. Também agradeço aos professores e pesquisadores Silmar do Monte e Elizete Ventura, pela orientação no mestrado. Iniciar bem em uma profissão é de suma relevância, logo, estas pessoas foram fundamentais neste meu caminhar como pesquisador.

Aos meus pais e familiares, apesar de não saberem o que faço tanto na universidade estudando há quase doze anos, sempre procuraram me apoiar.

A minha mulher Suelyta. O apoio familiar é tudo! Cito uma música de Lenine que sintetiza o meu agradecimento: “todas elas juntas num só ser”.

Ao Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco e a agência de fomento CNPq pelo suporte financeiro durante este período de doutorado.

RESUMO

Esta tese apresenta estudos sobre as interpretações obtidas com a metodologia **estática** – caminho de energia mínima na superfície de energia potencial – *versus* **dinâmica** – simulações de trajetórias semi-clássicas com a dinâmica molecular de *Born-Oppenheimer* – em três sistemas reacionais. O primeiro estudo envolve as reações de desidratação de alcoóis protonados, pinacolílico e derivados, seguido de rearranjo de grupo alquila para a formação do carbocátion mais estável. O método **estático** leva a um mecanismo concertado. Já os resultados das simulações sugerem que a reação é iniciada preferencialmente pela formação de um intermediário, ou seja, a **dinâmica** evolui por um mecanismo em etapas. O controle cinético e a seletividade destas reações estão relacionados com a natureza não-estatística. O segundo conjunto de reações envolve o mecanismo concertado da reação de *Diels-Alder*, particularmente sobre a dicotomia da sincronicidade. A principal ênfase neste estudo é contrapor as interpretações da metodologia **estática** – baseada apenas nos aspectos geométricos dos estados de transição – e a **dinâmica** – que leva em consideração o espaço de fase completo (momentos e coordenadas) e a influência da energia vibracional na descrição do mecanismo. Além disso, o critério temporal, propriedade intrínseca da dinâmica, desempenha papel bem mais relevante no entendimento do mecanismo destas reações. Por fim, o caso da reação $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$ será explorado. A metodologia **estática**, baseado nos perfis de energia potenciais calculados com CCSD(T), mostra-se incapaz de explicar a seletividade observada experimentalmente entre os canais de reação: eliminação e deslocamentos nucleofílicos (carbono e nitrogênio). Diferentemente, os resultados da **dinâmica** estão em concordância com os experimentais. Capturados na dinâmica, os principais efeitos utilizados para compreender os resultados são: o controle exercido pelas interações eletrostáticas de longo alcance e o comportamento não-estatístico favorecer o canal de deslocamento nucleofílico no carbono.

Palavras-Chave: BOMD, não-IRC, Diels-Alder, carbocátion, nitratos de alquila, mecanismos, síncrono, assíncrono, concertado, em etapas.

ABSTRACT

This thesis presents studies on the behavior of three reaction systems obtained with the **static** approach - minimum energy path on the potential energy surface - versus **dynamics** - semi-classical trajectories simulations with the Born-Oppenheimer molecular dynamics. The first study involves the dehydration of protonated alcohols, pinacolyl and derivatives, followed by rearrangement of the alkyl group to form a more stable carbocation. The **static** approach yields a concerted mechanism. Whereas the simulations results suggest that the reaction is preferably initiated by formation of an intermediate, i.e., the **dynamics** progresses by a stepwise mechanism. The kinetic control and selectivity of these reactions are related to non-statistical behavior. The second set of reactions deals with concerted mechanism of the Diels-Alder reaction, particularly on the dichotomy of synchronicity. The main emphasis in this study is to contrast the interpretations of the **static** methodology - based only on the geometrical aspects of the transition states - and **dynamics** - which takes into account the full phase space (coordinates and moments) and the influence of vibrational energy in the description of the mechanism. Furthermore, the temporal criterion, intrinsic property of the dynamics, plays a more relevant role in understanding these reaction mechanisms. Finally, the reaction $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$ will be exploited. The **static** methodology, based on potential energy profiles calculated at CCSD(T) level, is unable to explain the experimentally observed selectivity between the reaction channels: elimination and nucleophilic displacements (at the carbon and the nitrogen). In contrast, the **dynamics** results are in excellent agreement with the experimental ones. The main dynamic effects arisen from these results are: the control exercised by long-range electrostatic interactions, and the non-statistical behavior favors the nucleophilic displacement at the carbon.

Keywords: BOMD, non-IRC, Diels-Alder reaction, carbocation, alkyl nitrates, mechanisms, synchronous, asynchronous, concerted, stepwise.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Comparação de integradores baseados na <i>predictor-corrector</i> (p-c), <i>velocity-Verlet</i> (v-V) e <i>Adams-Moulton</i> (A-D) para a reação $\text{H}_2\text{CO}^\ddagger \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$. Esta tabela é adaptada de (LOURDERAJ, SONG, <i>et al.</i> , 2007).....	17
Tabela 3.1: Energias de ativação E_a^1 (kcal mol ⁻¹) calculadas por diferentes métodos (energia // geometria) e distâncias R_{C-C} (Å) no TS.....	36
Tabela 3.2: Energias de ativação (kcal mol ⁻¹) para o caminho em etapas <i>anti</i> , E_a^{anti} , e concertado síncrono, E_a^{sin} , calculadas por métodos diferentes (energia // geometria).....	40
Tabela 3.3: Estimativas das energias de ativação E_a e reação $\Delta_r E$, em kcal mol ⁻¹ , calculadas com os métodos ^a B3LYP/6-31G(d) e ^b CCSD(T)/6-311G(3df,2p)//B3LYP/6-31G(d) (incluindo a ZPE) e ^c experimental. $\Delta E1 = {}^a E_a - {}^b E_a$ e $\Delta E2 = {}^a \Delta_r E - {}^b \Delta_r E$	53
Tabela 3.4: Δd_{TS} é a diferença entre as distâncias R2 e R1 (ver figura 3.7) no TS e Δd_{P} é a diferença entre R2 e R1 quando $R1 \cong 1,6$ Å, isto é, quando a distância R1 estiver num valor próximo àquele observado na estrutura do produto.	57
Tabela 3.5: Comparação do tempo de formação das duas novas ligações (ΔT) e da assincronicidade médias (Δd_{D}) observadas nas trajetórias entre as reações de cicloadições: D-A, cabeno (CF_2 e CCl_2) + eteno e 1,3-dipolar. $\Delta(\Delta d_{\text{D}})$ é a diferença entre o maior e o menor valor de Δd_{D}	68
Tabela 4.1: Valores de barreiras de rotação (em kcal mol ⁻¹) de compostos correlatos aos sistemas estudados neste capítulo. Consultar referências em (ANSLYN e DOUGHERTY, 2006).	87
Tabela 4.2: Energias (em kcal mol ⁻¹) calculadas para os pontos estacionários considerando os processos de rotação interna e as reações de eliminação-rearranjo para os sistemas Me , Et e i-Pr . Cálculos com o método B3LYP/6-31G(d). Em parênteses são mostrados os valores sem a ZPE. Os rótulos dos pontos estacionários estão identificados nas figura 4.5, 4.6 e 4.7.	89

Tabela 4.3: Valores das constantes de velocidade $k(E^*)$, em s^{-1} , calculados para os processos de rotação interna e a reação de eliminação-migração, para todos os canais de **Me**, **Et** e **i-Pr** considerados neste estudo. As constantes foram calculadas considerando três energias internas E^* : 10,0, 20,0 e 35,0 kcal mol⁻¹. 91

Tabela 5.1: Comparação dos métodos na descrição de parâmetros geométricos: rms_R é o desvio médio quadrático com relação às distâncias R, enquanto rms_θ está associado aos ângulos θ. 139

Tabela 5.2: Frequências imaginárias (cm⁻¹) dos TS principais da reação OH⁻ + CH₃ONO₂. MP2-R = MP2/6-311+G(3df,2p). MP2, M06-2X, B3LYP e HF foram calculados com mesmo conjunto de funções de base 6-31+G(d). Os rótulos dos pontos estacionários estão identificados na figura 5.8. 140

Tabela 5.3: Energias (energias + ZPE), em kcal mol⁻¹, calculadas para os pontos estacionários (espécies) caracterizadas ao longo da coordenada das reações dos mecanismos de reação S_N2@C, E_{CO}2@H1, S_N2@N e E_{CO}2@H2 em função dos métodos de cálculos utilizados: CCSD(T)-R, MP2-R, MP2, M06-2X, B3LYP e HF. Os rótulos dos pontos estacionários estão identificados no texto e na figura 5.8. 141

Tabela 5.4: Distribuição das trajetórias de BOMD nos canais de reação (S_N2@C, E_{CO}2@H1, S_N2@N e E_{CO}2@H2) e em não-reativos do sistema OH⁻ + CH₃ONO₂, obtidas para as energias de translação (E_{coll}) de 1,0 e 10,0 kcal mol⁻¹ atribuídas ao fragmento OH⁻. ^(a)NO₃⁻:NO₂⁻ é a proporção dos produtos considerando as duas energias. 148

Tabela 8.1: Parâmetros estruturais de pontos estacionários selecionados da reação OH⁻ + CH₃ONO₂. As distâncias de ligação (R) estão em Å e os ângulos (θ) em °. MP2-R = MP2/6-311+G(3df,2p). MP2, M06-2X, B3LYP e HF foram calculados com o mesmo conjunto de funções de base 6-31+G(d). Os rótulos das espécies e das coordenadas podem ser verificados na figura 5.8. rms_R é o desvio médio quadrático com relação as distâncias R, enquanto rms_θ está associado aos ângulos θ. ^a (SOTO, PELÁEZ, *et al.*, 2009). ^b <http://cccbdb.nist.gov/> 186

Tabela 8.2: Parâmetros utilizados para os cálculos das constante de velocidade $k(E^*)$ associados aos processos de rotação interna e as reações de

eliminação-rearranjo para Me , Et e <i>i</i>-Pr . As estruturas dos reagentes (R) e TS estão mostradas nas figuras 4.6 e 4.7.....	190
--	-----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Modelo de uma PES. Os pontos em vermelho são os mínimos locais (R – reagente e P – produto), TS, ponto de sela de segunda ordem, ponto de inflexão e bifurcação. Já as linhas em cor branca são os caminhos de energia mínima.2

Figura 1.2: Configurações instantâneas ao longo da dinâmica da reação do *cis*-dimetileteno com cloro-metileno-carbeno produzindo o cloro-dimetilciclopropano. Este exemplo ilustra um mecanismo de reação em etapas, ou seja, mimetizando um ataque de carbeno tripleto.....5

Figura 1.3: PES genérica (linha sólida), representando uma reação que passa por um intermediário (I). A seta indica o movimento que segue o caminho de energia mínima. A linha tracejada indica uma trajetória que evita a IRC.....6

Figura 1.4: Em (i) mostra-se a curva calculada com o método MP2/aug-cc-pVDZ ao longo da coordenada de reação $g = R_{C-I} - R_{C-Cl}$ (Å). Os números inseridos no gráfico são as energias relativas (em kcal mol⁻¹) dos respectivos pontos estacionários ilustrados e os números entre colchetes são os valores corrigidos com a ZPE. Já em (ii) estão mostradas as imagens dos mapas de velocidade, com relação ao centro de massa do produto, em função de quatro energias de colisão relativas (E_{rel}) diferentes (A – D). Por fim, em (iii) estão ilustradas algumas estruturas ao longo de uma trajetória típica observada para a $E_{rel} = 1,90$ eV, mostrando o mecanismo de reação rotulado de “rodopio”. Esta figura é adaptada de (MIKOSCH, TRIPPEL, *et al.*, 2008)...8

Figura 2.1: Diagrama esquemático do algoritmo de *predictor-corrector* para a integração das equações de movimento em uma trajetória. No passo de predição (seta cinza), a aproximação quadrática é usada no ponto inicial q_0 para se obter o ponto q_1 . Note que este passo requer um raio de confiança τ . Em seguida, o passo de correção (seta preta) é então realizado na PES, encontrando o ponto q_1 . O procedimento é repetido no novo passo, sendo que o ponto q_1 é a nova referência para se obter q_2 . O procedimento é repetido até o último passo.16

Figura 3.1: Representações esquemáticas dos caminhos de reação de Diels-Alder: concertado síncrono (1) e assíncrono (2) e em etapas (3), em que este último envolve um possível intermediário, I. TS representa o estado de transição e R um grupo substituinte.....34

Figura 3.2: Representações esquemáticas dos caminhos possíveis em etapas da reação CHN.39

Figura 3.3: Reação do 1,1,4,4-tetradeutério-1,3-butadieno com o *cis*- ou *trans*-1,2-dideutério-eteno (MCPBA, do inglês *m-chloroperoxybenzoic acid*).41

Figura 3.4: Representações esquemáticas das oito reações de D-A estudadas.....46

Figura 3.5: Representação em bastões e esferas das estruturas moleculares das reações estudadas. R_1 e R_2 são as distâncias utilizadas na varredura, as quais variaram entre aproximadamente [1,5 e 3,5] Å em intervalos de 0,1 Å.48

Figura 3.6: R_1 versus R_2 , em Å, do gráfico de contornos da superfície de energia potencial (PES) obtidos para as 8 reações estudadas, CHN, NBN, CHN-CH₃, CHN-F, CHN-OH, CHN-CN, CHN-NO e CHN-NH₂. As PES foram computadas pelo procedimento de varredura relaxada, sendo as minimizações restritas realizadas para as coordenadas R_1 e R_2 (variando em intervalos de 0,1 Å). R_1 e R_2 estão especificadas nas estruturas dos TS mostradas no lado direito sendo R_2 a coordenada associado ao carbono em que o grupo substituinte está ligado. Todos os cálculos foram realizados com o método B3LYP/6-31G(d).52

Figura 3.7: Na parte superior estão mostradas as estruturas dos TS para cada reação, estando as assimétricas classificadas como: pequeno, moderado ou grande. Na parte inferior é mostrado o comportamento da IRC em função de R_1 e R_2 para as reações estudadas. No gráfico da esquerda as reações CHN, CHN-F, CHN-OH e CHN-NH₂ e gráfico da direita as reações NBN, CHN-CH₃, CHN-CN e CHN-NO.55

Figura 3.8: Projeções em R_1 e R_2 de trajetórias selecionadas observadas nas simulações e as IRC respectivas para as reações (a) CHN, (b) NBN, (c) CHN-F, (d) CHN-CH₃, (e) CHN-OH, (f) CHN-CN, (g) CHN-NH₂ e (h)

CHN-NO. Ambas as linhas estão projetadas no gráfico de contornos da PES. Todos os cálculos foram realizados com o método B3LYP/6-31G(d). Na PES as linhas tracejadas (finas) representam o critério de corte geométrico utilizado na definição da formação das ligações R1 e R2 (primeiro valor < 1,6 Å).58

Figura 3.9: Histogramas das cem trajetórias simuladas para as reações (a) CHN, (b) NBN, (c) CHN-F, (d) CHN-CH₃, (e) CHN-OH, (f) CHN-CN, (g) CHN-NH₂ e (h) CHN-NO. Δd (em Å) representa a diferença entre as coordenadas R1 e R2. A diferença de cores (vermelho – R1 e verde – R2) está relacionado com a primeira ligação formada, sendo utilizado o critério da formação da ligação para quando o primeiro valor de R1 (e/ou R2) é menor que 1,6 Å. As barras do eixo da abscissa são intervalos de 0,1 Å. Para as gaussianas ajustadas x_0 (em Å) é a posição do máximo (centro da gaussiana, linha em azul) e w (em Å) é a largura a meia altura. A linha identificada, Δd_P (em roxo), representa o valor de Δd obtido na formação do produto pela metodologia estática, sendo 0,00, 0,00, 0,07, 0,08, 0,27, 0,39, 0,67 e 0,78 Å para CHN, NBN, CHN-F, CHN-CH₃, CHN-OH, CHN-CN, CHN-NH₂ e CHN-NO, respectivamente.60

Figura 3.10: Sobreposições das 100 estruturas iniciais das trajetórias simuladas para as reações (a) CHN, (b) CHN-F, (c) CHN-OH e (d) CHN-NH₂.62

Figura 3.11: Histogramas das cem trajetórias simuladas para as reações (a) CHN, (b) NBN, (c) CHN-F, (d) CHN-CH₃, (e) CHN-OH, (f) CHN-CN, (g) CHN-NH₂ e (h) CHN-NO. Δt (em fs) é a diferença temporal na formação das duas ligações, sendo utilizado o critério da formação da ligação para quando o primeiro valor de R1 (e/ou R2) é menor que 1,6 Å. A diferença de cores (vermelho e azul) nos histogramas relaciona-se com Δt em vermelho menor que um período vibracional, Δt em azul entre um e dois períodos vibracionais e Δt em roxo maior que 2 períodos vibracionais, sendo o critério de corte um período vibracional da ligação simples C–C (30 fs) do ciclohexeno. As barras do eixo da abscissa são de 5,0 fs.64

Figura 3.12: Em **A** as curvas de níveis da PES para a reação de retro-CHN calculadas com o método B3LYP/6-31G(d). Os valores representam as energias relativas aos produtos em kcal mol⁻¹. R₁ e R₂ são as distâncias de

ligação entre os dois fragmentos. A linha tracejada representa o caminho síncrono e as linhas cheias indicam caminhos assíncronos prováveis. As setas grossas representam caminhos possíveis após a interseção cônica (IC). Em **B** o espectro de massa obtido após pulsos de laser de femtossegundos: íon molecular (**) e o fragmento (*). Em **C** os transientes em femtossegundos dos compostos de partida (○) e do fragmento (□): τ – íon molecular; τ_1 e τ_2 – fragmento. Esta figura é adaptada de (DIAU, DE FEYTER e ZEWAIL, 1999).

.....67

Figura 4.1: O painel (a) mostra a representação da reação do 2,3-diazabíciclo[2.2.1]hept-2-eno-exo,exo-D₂. Em (b), a representação esquemática do caminho de reação em etapas. A seta azul ilustra o efeito dinâmico associado à conservação de momento do grupo CH₂ e a consequente formação do isômero *exo*.73

Figura 4.2: Representação esquemática dos caminhos de reação de desidratação do álcool pinacolílico protonado: concertado e em etapas.....76

Figura 4.3: Os alcoóis protonados que serão estudados: (a) 3,3-dimetilbutan-2-ol; (b) 3,3-dimetilpentan-2-ol e (c) 3,3,4-trimetilpentan-2-ol. Em azul estão os grupos que tem preferência na migração, respectivamente Me, Et e *i*-Pr, já que estão na posição *anti* ao grupo de saída H₂O.....78

Figura 4.4: Representações em bastões e esferas das estruturas dos reagentes dos alcoóis protonados, empregado nos cálculos para construir a PES e como ponto de partida para a BOMD. (a) 3,3-dimetilbutan-2-ol, (b) 3,3-dimetilpentan-2-ol, e (c) 3,3,4-trimetilpentan-2-ol. R_{C-O} e θ são as coordenadas utilizadas para a construção da PES. Os átomos marcados em azul estão associados à varredura relaxada dos ângulos diedrais. Em (c) foi considerado duas possíveis rotações internas, logo os átomos marcado em vermelho formam o outro ângulo de diedro considerado.....80

Figura 4.5: Diagrama de energia, calculado com o método B3LYP/6-31G(d), para as possibilidades de rotações internas e a reação de eliminação-rearranjo dos sistemas rotulados por **Me** [Me₂(Me)-C-CHMe-OH₂]⁺, **Et** [Me₂(Et)-C-CHMe-OH₂]⁺ e ***i*-Pr** [Me₂(*i*-Pr)-C-CHMe-OH₂]⁺. As energias dos pontos estacionários mostradas estão em kcal mol⁻¹ (ZPE está incluída), sendo relativas ao reagente R. Os rótulos R1, R2 e R3 são os possíveis

conformers, sendo TS1, TS2 e TS3 os respectivos TS dos processos de rotação interna. TS (em cor azul) está associado a mecanismo de reação de eliminação-rearranjo. CP representa o complexo do produto, $[\text{H}_2\text{O}\cdots\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}(\text{R})\text{Me}]^+$, em que R pode ser Me, Et e *i*-Pr. As estruturas destes pontos estacionários estão mostrados nas figura 4.6 e 4.7.84

Figura 4.6: Estruturas e rótulos de alguns pontos estacionários para os processos considerados no diagrama de energia mostrados na figura 4.5, considerando os sistemas **Me** e **Et**. Algumas coordenadas relevantes para os processos (de reação e rotação interna) estão identificadas em cada estrutura, sendo R (em Å) a distância entre O–C2, θ (em °) o ângulo entre os átomos C2–C3–C4 e ϕ (em °) o ângulo de diedro formando entre os planos associados aos átomos C1–C2–C3–C4.85

Figura 4.7: Estruturas e rótulos de alguns pontos estacionários para os processos considerados no diagrama de energia mostrados na figura 4.5, considerando o sistema ***i*-Pr**. Algumas coordenadas relevantes para os processos (de reação e rotação interna) estão identificadas em cada estrutura, sendo R (em Å) a distância entre O–C2, θ (em °) o ângulo entre os átomos C2–C3–C4 e ϕ_1 e ϕ_2 (em °) os ângulos de diedros formados entre os planos associados aos átomos C1–C2–C3–C4 e C5–C3–C4–C6.86

Figura 4.8: $R_{\text{C2-O}}$ e $\theta_{\text{C2-C3-C4}}$ em termos de contornos da PES obtidos para **Me** $[\text{Me}_2(\text{Me})\text{-C-CHMe-OH}_2]^+$, **Et** $[\text{Me}_2(\text{Et})\text{-C-CHMe-OH}_2]^+$ e ***i*-Pr** $[\text{Me}_2(\textit{i-Pr})\text{-C-CHMe-OH}_2]^+$. As PES foram computadas pelo procedimento de varredura relaxada, sendo as minimizações restritas realizadas para as coordenadas $R_{\text{C2-O}}$ e $\theta_{\text{C2-C3-C4}}$. Estas coordenadas, $R_{\text{C2-O}}$ (Å) e $\theta_{\text{C2-C3-C4}}$ (°), estão especificadas na figura 4.5 e 4.6. Todos os cálculos foram realizados com o método B3LYP/6-31G(d). As regiões mais relevantes das PES estão denominadas por R, P, TS e I.93

Figura 4.9: Comportamento de trajetórias reativas típicas observadas nas simulações da reação $[\text{Me}_2(\text{Me})\text{-C-CHMe-OH}_2]^+$, **Me**, tendo como condição inicial da dinâmica as energias $E_{\text{ini}} = 20,0$ e $35,0$ kcal mol⁻¹. Na parte superior são mostradas as variações de $\theta_{\text{C2-C3-C4}}$ (°) *versus* $R_{\text{C2-O}}$ (Å) para os três tipos de trajetórias reativas observadas, sendo IRC, n-IRC e *quasi*-IRC (linhas em cor vermelho, azul e verde, respectivamente). Além disso, neste

gráfico é mostrado também o comportamento de $\theta_{C2-C3-C4}$ *versus* R_{C2-O} do caminho de energia mínima (IRC) obtido com o método estático (linha mais cheia em cor preta) e o valor de $\theta_{C2-C3-C4}$ *versus* R_{C2-O} do TS (ponto em cor azul). Já na parte inferior desta figura, os gráficos mostram as porcentagens em função dos tipos de trajetórias obtidas nas simulações para as duas energias E_{ini}95

Figura 4.10: Dependência temporal de $\theta_{C2-C3-C4}$ (°) e R_{C2-O} (Å) de 4 trajetórias reativas típicas observadas nas simulações: IRC, *quasi*-IRC e duas n-IRC. Todas estas 4 trajetórias foram obtidas com a condição inicial de energia $E_{ini} = 20,0$ kcal mol⁻¹ para [Me₂(Me)-C-CHMe-OH₂]⁺, **Me**. Na outra trajetória n-IRC mostrada, quem migra é o grupo metila em arranjo *syn* ao hidrogênio (ver inserção no gráfico, $\theta_{C2-C3-C4}$ em cor verde).97

Figura 4.11: Comportamento das trajetórias reativas típicas observadas nas simulações do [Me₂(Et)-C-CHMe-OH₂]⁺, **Et**, tendo como condição inicial da dinâmica as energias $E_{ini} = 20,0$ e 35 kcal mol⁻¹. Na parte superior são mostradas as variações de $\theta_{C2-C3-C4}$ (°) *versus* R_{C2-O} (Å) para 5 tipos de trajetórias observadas, sendo Reagente, IRC, n-IRC_1, n-IRC_2 e n-IRC_3. Além disso, neste gráfico é mostrado também o comportamento de $\theta_{C2-C3-C4}$ *versus* R_{C2-O} do caminho de energia mínima (IRC) obtido pelo método estático (linha mais cheia em cor preta) e o valor de $\theta_{C2-C3-C4}$ e R_{C2-O} do TS (ponto em cor azul). Já na parte inferior desta figura, gráficos das porcentagens dos tipos de trajetórias obtidas nas simulações para as E_{ini} utilizadas..... 100

Figura 4.12: Dependência temporal de $\theta_{C2-C3-C4}$ (°) e R_{C2-O} (Å) de 4 trajetórias n-IRC típicas observadas nas simulações. Todas estas quatro trajetórias foram obtidas com a condição inicial de energia $E_{ini} = 20,0$ kcal mol⁻¹ para [Me₂(Et)-C-CHMe-OH₂]⁺. Na trajetória n-IRC_4 mostrada, quem migra é o grupo metila que está *syn* ao hidrogênio (ver inserção no gráfico, θ em cor verde). 102

Figura 4.13: Algumas estruturas ao longo da trajetória n-IRC_4 mostrada na figura 4.12. Os principais átomos envolvidos no mecanismo de reação estão marcados em cada estrutura. Note que após 600 fs o ângulo diedro θ (formando entre os planos definidos pelos átomos C1, C2, C3 e H)

aumenta, de modo que o hidrogênio ligado ao átomo C3 gira antes da migração do grupo metila. 103

Figura 4.14: Comportamento das trajetórias reativas típicas observadas nas simulações do sistema $[\text{Me}_2(i\text{-Pr})\text{-C-CHMe-OH}_2]^+$, **i-Pr**, tendo como condição inicial da dinâmica as energias $E_{ini} = 20,0$ e 35 kcal mol^{-1} . Na parte superior são mostradas as variações de $\theta_{\text{C2-C3-C4}}$ ($^\circ$) *versus* $R_{\text{C2-O}}$ ($\text{\AA}$) para 7 tipos de trajetórias observadas, sendo rotuladas como Reagente, IRC, *quasi*-IRC, n-IRC_1, n-IRC_2, n-IRC_3 e n-IRC_4. Além disso, neste gráfico é mostrado também o comportamento de $\theta_{\text{C2-C3-C4}}$ *versus* $R_{\text{C2-O}}$ do caminho de energia mínima (IRC) obtido pelo método estático (linha mais cheia em cor preta) e o valor de $\theta_{\text{C2-C3-C4}}$ e $R_{\text{C2-O}}$ do TS (ponto em cor azul). Já na parte inferior desta figura, gráficos das porcentagens dos tipos de trajetórias obtidas nas simulações para as E_{ini} utilizadas. 106

Figura 4.15: Dependência temporal de $\theta_{\text{C2-C3-C4}}$ ($^\circ$) e $R_{\text{C2-O}}$ ($\text{\AA}$) de 6 trajetórias reativas típicas observadas nas simulações de $[\text{Me}_2(i\text{-Pr})\text{-C-CHMe-OH}_2]^+$, **i-Pr**. As trajetórias IRC, *quasi*-IRC, n-IRC_1 e n-IRC_2 foram obtidas com a condição inicial de energia $E_{ini} = 35,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, enquanto que n-IRC_3 e n-IRC_4 são trajetórias observadas com a condição inicial $E_{ini} = 20,0 \text{ kcal mol}^{-1}$. Na trajetória n-IRC_4 mostrada, quem migra é o grupo metila que está *anti* ao hidrogênio (ver figura 4.4). 109

Figura 5.1: Em (a), PES de reações $\text{S}_{\text{N}}2$ genéricas, envolvendo íons, em fase gás e em solução. Em (b), PES mais detalhada de uma reação $\text{S}_{\text{N}}2$ genérica, proposta em 1977 (OLMSTEAD e BRAUMAN, 1977). Os equilíbrios entre as espécies mais importantes estão representados e estão associados às constantes de velocidade k_1 , k_{-1} , k_2 , k_{-2} e k_3 117

Figura 5.2: Representações esquemáticas dos caminhos de reação $\text{S}_{\text{N}}2$ de $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$. Sendo $\text{S}_{\text{N}}2@\text{C}$ e $\text{S}_{\text{N}}2@\text{N}$ os ataques no carbono e nitrogênio, respectivamente. 120

Figura 5.3: Cinética da reação dos sistemas $\text{OH}^-/\text{MeNO}_3$ e $\text{OH}^-/\text{EtNO}_3$ obtida com uma pressão total de $1,8 \cdot 10^{-8} \text{ Torr}$. Esta figura foi adaptada de (CORRERA e RIVEROS, 2010). Na ordenada deve-se ler intensidade relativa (do inglês, *relative intensity*) e na abscissa representa o tempo (ms)..... 122

Figura 5.4: Esquema dos mecanismos de reação considerados para as reações entre os nitratos de alquila – para metila (em cima) e etila (em baixo) – com o nucleófilo $^{18}\text{OH}^-$ 123

Figura 5.5: No lado esquerdo, diagrama de energia calculado com a metodologia MP2/6-311+G(3df,2p)//MP2/6-31+G(d), para os canais de reação $\text{S}_{\text{N}}2@C$, $\text{S}_{\text{N}}2@N$ e $\text{E}_{\text{CO}2}$. No lado direito, as estruturas dos pontos estacionários principais RC1, RC2 (complexos dos reagentes) e TS são mostradas. Os valores inseridos nas estruturas são distâncias (em Å). Esta figura foi construída a partir dos resultados reportados em (CORRERA e RIVEROS, 2010). 125

Figura 5.6: Parâmetros geométricos do sistema reacional $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$ utilizados nas condições iniciais das simulações de BOMD. Na ilustração, o sistema molécula-íon $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$ está na simetria C_s , estando orientada no eixo z. Notação: $d = 8,0$ Å representa a distância do átomo de O (do fragmento OH^-) ao centro de massa do nitrato de metila (X1). E_{coll} significa a energia de colisão, além disso, representa o sentido do vetor velocidade. Os círculos tracejados (nos planos xz e yz) mostram as posições iniciais do sistema $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$, estando θ variando de 0° a 360° 129

Figura 5.7: Lado esquerdo, diagrama de energia da reação $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$ obtido com o método CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//MP2/6-311+G(3df,2p). As energias dos pontos estacionários estão em kcal mol^{-1} (ZPE está incluída), sendo relativas ao reagente ($0,0 \text{ kcal mol}^{-1}$). O complexo RC1 está relacionado aos mecanismos de reação $\text{E}_{\text{CO}2}@H1$ e $\text{S}_{\text{N}}2@C$, enquanto que RC2 deve ser associado aos mecanismos de reação $\text{E}_{\text{CO}2}@H2$ e $\text{S}_{\text{N}}2@N$. Lado direito, estimativas das energias dos pontos estacionários mostrados na figura obtidos com os métodos (a) CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//MP2/6-311+G(3df,2p) e (b) MP2/6-311+G(3df,2p), ZPE está incluída. 132

Figura 5.8: Estruturas, notação e numeração atômica de alguns pontos estacionários da reação $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$. As distâncias (em Å) relevantes para os canais de reação estão identificadas em cada estrutura, sendo os valores numéricos associados aos resultados obtidos com os métodos MP2/6-311+G(3df,2p), |MP2/6-31+G(d)|, (B3LYP/6-31+G(d)), [M06-2X/6-31+G(d)] e {HF/6-31+G(d)}. 134

Figura 5.9: Energia potencial (em kcal mol⁻¹) ao longo da IRC (amu^{1/2} a₀), conectando o TS com o reagente (RC2) e produto (I-SN). Algumas estruturas ao longo da IRC são representadas. 136

Figura 5.10: Diagramas de energia, da reação CH₃ONO₂ + OH⁻, obtidos para cinco métodos, sendo MP2-R = MP2/6-311+G(3df,2p) e MP2, M06-2X, B3LYP e HF foram calculados com mesmo conjunto de funções de base 6-31+G(d). Em cada diagrama, as energias dos pontos estacionários mostradas estão em kcal mol⁻¹ (ZPE não está incluída), sendo relativas ao complexo RC1 (0.0 kcal mol⁻¹). O complexo RC1 está relacionado aos mecanismos de reação E_{co2@H1} e S_{N2@C}, enquanto que RC2 deve ser associado aos mecanismos de reação E_{co2@H2} e S_{N2@N}. Os valores numéricos inseridos são as barreiras de ativação relativas ao ponto estacionário (mínimo local) antecedente. 143

Figura 5.11: A parte superior mostra a energia potencial (em E_h) ao longo da IRC na região após os TS dos canais de reação S_{N2@C}, S_{N2@N}, E_{co2@H1} e E_{co2@H2}, sendo calculada com o método (a) MP2-R e (b) M06-2X. Em cada mecanismo de reação, a energia potencial é relativa aos TS respectivos. s (em amu^{1/2} a₀) é a coordenada ao longo da IRC. Na parte inferior da figura estão mostradas as estruturas ao longo da IRC para os valores de s = 0,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10,0 amu^{1/2} a₀ respectivos a cada mecanismo de reação (calculados com o método MP2-R). Além disso, nas estruturas são incluídos os valores (em Å) de algumas distâncias. 145

Figura 5.12: Distribuição detalhada das trajetórias não-reativas e reativas, sendo estas últimas classificadas nos canais de reação, para as energias de colisão de 1,0 e 10,0 kcal mol⁻¹. Notação: “uma-colisão” representa trajetórias que formam os produtos diretamente em um único evento de colisão; “complexo intermolecular” representa as trajetórias que levam pelo menos um período vibracional intermolecular para formar os produtos, sendo classificadas em “< 1” ou “> 1” ps, ou seja, o tempo (maior ou menor que 1,0 ps) necessário para a formação dos produtos; “reagente” são trajetórias que retroespalharam para os reagentes; “complexo reagente (2 ps)” são trajetórias que permaneceram na região do complexo dos reagentes por um período de 2,0 ps, e “recruzamento” representa o número total de

ocorrência de recruzamento de barreira observados durante as trajetórias do canal especificado..... 150

Figura 5.13: Trajetórias simuladas para a reação $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{ONO}_2$. Classificação das trajetórias de acordo com as condições iniciais: ângulo ($^\circ$), plano de colisão (xz é o plano de simetria molecular) e energia de colisão ($1,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ é a esfera interna e $10,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ é a esfera externa). Notação: NR-R e NR-C são colisões não-reativas que retroespalharam para os reagentes e permanecem como um complexo dos reagentes de 2,0 ps, respectivamente (ver figura 5.12); $\text{S}_{\text{N}}2@C$ e $\text{S}_{\text{N}}2@N$ são deslocamentos nucleofílicos nos átomos de carbono e de nitrogênio, respectivamente; $\text{E}_{\text{CO}}2$ são as eliminações; os recruzamentos de barreira observados em cada trajetória são os números entre parênteses. 151

Figura 5.14: No painel superior: distâncias interatômicas relevantes em função do tempo de simulação para as trajetórias associados aos canais (i) $\text{S}_{\text{N}}2@C$, (ii) $\text{E}_{\text{CO}}2@H1$, (iii) $\text{E}_{\text{CO}}2@H2$ e (iv) $\text{S}_{\text{N}}2@N$. No painel inferior: estruturas relevantes ao longo das trajetórias: $\text{S}_{\text{N}}2@C$, $\text{E}_{\text{CO}}2@H1$, $\text{E}_{\text{CO}}2@H2$ e (iv) $\text{S}_{\text{N}}2@N$. Os rótulos atômicas são mostrados nas figuras do painel inferior. 155

Figura 5.15: Distribuição das trajetórias $\text{E}_{\text{CO}}2$ como uma função do tempo decorrido entre a abstração de hidrogênio e a ruptura da ligação N–O, para as energias translacionais de $1,0$ e $10,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ atribuídas ao fragmento OH^- . As inserções em ambas as figuras refere-se à geometria inicial do sistema, em que o nucleófilo está no plano xz e yz. 157

Figura 5.16: Representação do potencial eletrostático de nitrato de metila calculado como o método MP2/6-311+G(3df,2p). No lado direito (a), (b), (c) e (d) são gráficos de contorno do potencial eletrostático sobre os planos que passam através do átomo de carbono, oxigênio (N–O–C), nitrogênio e oxigênio (terminal), respectivamente. Os “cortes” do potencial eletrostático são perpendiculares em relação ao plano de simetria da molécula..... 160

Figura 5.17: Modelo dinâmico para a reação $\text{S}_{\text{N}}2$ proposto pelo Hase, ver (MANIKANDAN, ZHANG e HASE, 2012) e suas referências. Os reagentes, R, inicialmente se unem para formar um complexo reagente intermolecular,

rotulado de CR_{inter} . Em seguida, deve-se estabelecer um equilíbrio entre CR_{inter} e CR_{intra} (complexo reagente intramolecular), de modo que a energia translacional seja convertida para os modos intramoleculares. Para que a reação ocorra com comportamento estatístico, a passagem dos reagentes pelo TS para os produtos (P) deve ocorrer entre os complexos intramoleculares CR_{intra} e CP_{intra} . Se o tempo de reação é mais rápido que a redistribuição de energia, a constante velocidade de reação observada será menor do que a prevista pela teoria estatística..... 161

Figura 5.18: Parte do perfil de energia potencial (em kcal mol⁻¹) das reações (i) $CH_3Br + F^-$, (ii) $CNCH_2Cl + Cl^-$ e (iii) $CH_3ONO_2 + OH^-$. (i) calculada com MP2/6-311+G(3df,2p), (ii) calculada com MP2/6-311+G(2d,2p) (WLADKOWSKI, LIM, *et al.*, 1992) e (iii) calculada com CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//MP2/6-311+G(3df,2p). R → reagentes, RC → complexos dos reagentes e TS → estados de transição..... 163

SIGLAS E ABREVIATURAS

AM1 = Austin model 1

B3LYP = Becke 3-parameter, Lee, Yang and Parr

BOMD = Born-Oppenheimer molecular dynamics

CASPT2 = complete active space with second order perturbation theory

CASSCF = complete active space SCF

CC = coupled cluster

CCS = coupled cluster single excitation

CCSD = coupled cluster single and double excitation

CCSDT = coupled cluster single, double and triple excitation

CCSD(T) = coupled cluster single and double excitation with perturbative triples

CI = configuration interaction

CP = complexo dos produtos

CR = complexo dos reagentes

D-A = Diels-Alder

DFT = density functional theory

E_{col} = energia de colisão

E_{ini} = energia inicial distribuída aos modos vibracionais do reagente na dinâmica

HF = Hartree-Fock

IC = interseção cônica

INDO/S-CI = intermediate neglect of differential overlap/screened configuration interaction

IRC = intrinsic reaction coordinate

KIE = kinetics isotope effects

M06-2X = metahybrid functional (54% HF exchange) by Yan-Truhlar

MCSCF = multi configuration self consistent field

MINDO/3 = modified intermediate neglect of differential overlap/3

MNDO = modified neglect of differential overlap

MP = Møller-Plesset

MP2 = Møller-Plesset perturbation theory second order

MP3 = Møller-Plesset perturbation theory third order

MP4(SDQ) = Møller-Plesset perturbation theory fourth order with single, double and quadruple excitations

MP4(SDTQ) = Møller-Plesset perturbation theory fourth order with single, double, triple and quadruple excitations

MRAQCC = multi-reference averaged quadratic coupled cluster

MRCC = multi-reference coupled cluster

MRCI = multi-reference configuration interaction

MRMP = multi-reference Møller-Plesset

MRMP2 = multi-reference MP2

P = produto

PES = potential energy surface

PM3 = parameterized model number 3

PM6 = parameterized model number 6

QCISD(T) = quadratic configuration interaction with single and double excitations and triple excitations added perturbatively

R = reagente

RM1 = Recife model 1

RRKM = Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus

RMS = root mean square

SCF = self consistent field

SRP = specific reaction parameters

STO = Slater type-orbitals

TS = transition state

TST = transition state theory

ZDO = zero differential overlap

ZINDO = Zerner's intermediate neglect of differential overlap

ZPE = zero point energy

Reações:

CHN = eteno + butadieno $\rightarrow$ ciclohexeno

CHN-F = fluoroeteno + butadieno $\rightarrow$ 3-fluorociclohexeno

CHN-CH₃ = prop-1-eno + butadieno $\rightarrow$ 3-metilciclohexeno

CHN-OH = etenol + butadieno $\rightarrow$ ciclohex-3-en-1-ol

CHN-CN = prop-2-enonitrila + butadieno $\rightarrow$ ciclohex-3-eno-carbonitrila

CHN-NH₂ = etenamina + butadieno $\rightarrow$ ciclohex-3-eno-1-amina

CHN-NO = nitrosoeteno + butadieno $\rightarrow$ 3-nitrosociclohexeno

NBN = eteno + ciclopentadieno $\rightarrow$ biciclo[2.2.1]hept-2-eno (norboneno)

Me = [Me₂(Me)-C-CHMe-OH₂]⁺

Et = [Me₂(Et)C-CHMe-OH₂]⁺

***i*-Pr** = [Me₂(*i*-Pr)C-CHMe-OH₂]⁺

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Metodologia	12
2.1	Uma Introdução Breve à Metodologia BOMD	12
2.1.1	Integrando as Equações de Movimento	13
2.1.2	Selecionando a PES	18
2.1.3	Os Métodos Quânticos de Estrutura Eletrônica.....	19
2.1.3.1	Métodos Pós-HF	20
2.1.3.2	Métodos Alternativos	22
2.1.4	Condições Iniciais.....	24
2.1.4.1	Reações Unimoleculares	25
2.1.4.2	Reações Bimoleculares	28
2.1.4.3	Amostragem do TS	29
2.1.5	Limitações da BOMD e dinâmica <i>ab initio</i>	31
3	A Sincronicidade no Mecanismo da Reação de Diels-Alder	33
3.1	Revisão da Literatura.....	35
3.1.1	O Mecanismo da Reação de Diels-Alder: Concertado <i>versus</i> em Etapas	35
3.1.1.1	O Mecanismo Concertado da Reação CHN	36
3.1.1.2	O Mecanismo em Etapas da Reação CHN	39
3.1.2	A Dicotomia da Sincronicidade no Mecanismo Concertado da Reação de Diels-Alder	41
3.2	Objetivos e Estratégias.....	45
3.3	Procedimento Computacional.....	47
3.3.1	Método Estático.....	47
3.3.2	Método Dinâmico.....	49
3.4	Resultados e Discussões	50

3.4.1	Tratamento Estático	51
3.4.1.1	Caracterização dos Pontos Estacionários e Energia de Ativação e de Reação	51
3.4.1.2	A Interpretação do Mecanismo de Reação	55
3.4.2	Tratamento Dinâmico	57
3.4.3	A Natureza Dinâmica do Mecanismo Concertado da Reação de Diels-Alder.....	65
3.5	Considerações Finais	70
4	Reações em Alcoóis Protonados. Mecanismo e Seletividade de Reações Dirigidos pela Dinâmica	72
4.1	Dinâmica Direta da Desidratação de Álcool Pinacolílico Protonado	75
4.2	Objetivos e Estratégias.....	78
4.3	Procedimento computacional	79
4.3.1	Método Estático.....	79
4.3.2	Método Dinâmico.....	81
4.4	Resultados e Discussões	82
4.4.1	Tratamento Estático	83
4.4.1.1	Cálculos de Estrutura Eletrônica	83
4.4.1.2	Estimativas das Constantes de Velocidade.....	89
4.4.1.3	Interpretação do Mecanismo de Reação de Eliminação-Rearranjo Baseada no Tratamento Estático	91
4.4.2	Tratamento Dinâmico	93
4.4.2.1	Dinâmica do Sistema $[\text{Me}_2(\text{Me})\text{-C-CHMe-OH}_2]^+$, Me	93
4.4.2.2	Dinâmica do Sistema $[\text{Me}_2(\text{Et})\text{-C-CHMe-OH}_2]^+$, Et	99
4.4.2.3	Dinâmica do Sistema $[\text{Me}_2(i\text{-Pr})\text{-C-CHMe-OH}_2]^+$, i-Pr	105
4.4.3	A Natureza do Mecanismo e da Seletividade das Reações de Desidratação-Rearranjo de Alcoóis Protonados	110

4.5	Considerações Finais	113
5	A Reação $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$. Seletividade Dirigida pela Dinâmica	115
5.1	Nitratos de Alquila: Interesse e Reatividade	118
5.2	Revisão: as Reações de OH^- e F^- com Nitratos de Alquila (Metila e Etila)	121
5.2.1	Resultados Experimentais	121
5.2.2	Resultados Computacionais	124
5.3	Motivação, Objetivo e Estratégia	125
5.4	Procedimento Computacional	127
5.4.1	Metodologia Estática	127
5.4.2	Metodologia Dinâmica	128
5.5	Resultados e Discussões	130
5.5.1	Tratamento Estático	131
5.5.1.1	Caracterização dos Canais de Reação	131
5.5.1.2	Comparando os Métodos de Demanda Computacional Pequena	137
5.5.2	Tratamento Dinâmico	147
5.5.2.1	Seletividade da Reação $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$: Evidências de Comportamento Não-Estatístico	147
5.5.2.2	Analisando as Trajetórias: Detalhes Dinâmicos dos Mecanismos de Reação	154
5.5.2.3	Controle do Potencial Eletrostático e Comportamento Não-Estatístico do Canal $\text{S}_{\text{N}}2@C$	158
5.6	Considerações Finais	164
6	Conclusão	166
7	Perspectivas	167

7.1	Metodologia SRP – Reparametrização de métodos semi-empíricos com parâmetros específicos de uma reação.....	167
7.2	Estudo Dinâmico de Outros Sistemas Reacionais;.....	169
8	Bibliografia.....	172
9	Apêndice	186

1 INTRODUÇÃO

Em Química, a forma teórico-computacional mais usual de se discutir e propor possíveis mecanismos de uma reação é fundamentada numa aproximação estática (BACHRACH, 2007), que pode ser dividida em duas partes principais que se complementam, a saber: (i) superfície de energia potencial (PES, do inglês *potential energy surface*), em que se discute o mecanismo de reação através de pontos críticos ao longo de coordenada(s) de reação; (ii) teorias estatísticas, especialmente a teoria do estado de transição (TST, do inglês *transition state theory*) (EYRING, 1935; EVANS e POLANYI, 1935) e de *Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus* (RRKM) (MARCUS e RICE, 1951), que permitem interpretar e prever qualitativa e (semi-)quantitativamente as velocidades e seletividades reacionais.

Em (i), os pontos críticos (ilustrados esquematicamente na figura 1.1) – mínimos de energia local (reagentes, intermediários e produtos) e estados de transição (TS, do inglês *transition state*) – são discutidos em termos de suas geometrias, energias e frequências vibracionais. Além disso, os reagentes são conectados aos produtos ou aos intermediários pela coordenada intrínseca de reação (IRC, do inglês *intrinsic reaction coordinate*), que corresponde ao caminho de energia mínima na PES. Já em (ii), a determinação da constante de velocidade é realizada a partir das propriedades calculadas em (i), como energias relativas e funções de partição moleculares. Além disso, assume-se que os estados do TS, dos reagentes e intermediários estejam em equilíbrio.

A aproximação estatística, que é baseada na termodinâmica estatística, pode ser formulada por um número equivalente de maneiras

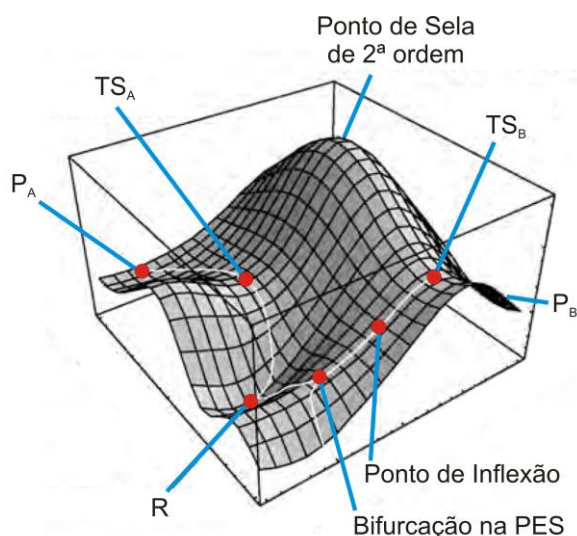


Figura 1.1: Modelo de uma PES. Os pontos em vermelho são os mínimos locais (R – reagente e P – produto), TS, ponto de sela de segunda ordem, ponto de inflexão e bifurcação. Já as linhas em cor branca são os caminhos de energia mínima.

(REHBEIN e CARPENTER, 2011; LOURDERAJ e HASE, 2009). Por exemplo, no ensemble microcanônico todos os estados são igualmente prováveis e as transições entre esses estados ocorrem de forma estocástica. Outra formulação assume que o tempo de vida do reagente (ou intermediário) é aleatório e segue uma taxa de decaimento exponencial. Mas, talvez, a formulação mais simples assuma que a redistribuição de energia vibracional intramolecular é mais rápida que a constante de reação.

A teoria RRKM (BAER e HASE, 1996) é formulada a partir do ensemble microcanônico. Neste ensemble todas as moléculas têm energia equivalente E^* , sendo esta energia a representação da excitação roto-vibracional. Logo, para que a reação aconteça é preciso que E^* exceda a energia de ativação (E_a). Supondo um equilíbrio entre o TS e o reagente, a constante de velocidade da reação será

$$k(E^*) = \frac{W(E^* - E_a)}{h N^*(E^*)}, \quad \text{Eq. 1-1}$$

em que $W(E^* - E_a)$ é o número de níveis de energia do TS entre E^* e E_a , h é a constante de Planck e $N^*(E^*)$ é a densidade de estados do reagente em E^* .

Na teoria TST (TRUHLAR e GARRETT, 1998), diferentemente da RRKM, assume-se que a temperatura seja constante. Fazendo uso da mecânica estatística, a constante de velocidade da reação é dada pela equação

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} K_{eq}^\ddagger = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta^\ddagger G/(RT)} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_r} e^{-E_a/(k_B T)}, \quad \text{Eq. 1-2}$$

em que $K_{eq}^\ddagger$ é a constante de equilíbrio entre os reagentes e o TS, T é a temperatura, k_B é a constante de Boltzmann, $\Delta^\ddagger G$ é a energia livre de Gibbs de ativação, R é a constante universal dos gases, Q é a função de partição molecular para o TS ($Q^\ddagger$) e os reagentes (Q_r) e E_a é a energia de ativação.

É inegável o sucesso da aproximação estática na química moderna. Nas últimas décadas, a metodologia estática tornou-se uma espécie de “cavalo de batalha” (do inglês, “*work horse*”) da cinética química, servindo tanto como um dispositivo computacional poderoso para o cálculo de constante de velocidade, quanto como um arcabouço conceitual para o entendimento de mecanismos de reação (TRUHLAR e GARRETT, 1998). Neste sentido, são inúmeras as discussões e interpretações da aproximação estatística nos mecanismos de reação, tais como: reatividade química; controle cinético e/ou termodinâmico da seletividade; características geométricas e energéticas dos TS e reagentes/produtos (postulados de *Hammond*); mecanismo em um único passo *versus* múltiplos passos; concertado *versus* não-concertado; caminho de reação síncrono *versus* assíncrono, entre outros (CAREY e SUNDBERG, 2007).

No entanto, verdadeiramente somente “metade da laranja” é considerada na metodologia estática. Quer dizer, no método estático fala-se sobre as posições dos átomos e energias relativas durante o curso de uma reação, mas nenhuma menção é feita sobre o tempo de evolução do processo. Contudo, a pergunta que se torna pertinente é se a outra metade negligenciada pode influenciar ou não na forma direta de se construir os mecanismos de reação?

Em mecânica clássica, a descrição completa de um sistema requer não somente a posição das partículas, mas também os respectivos momentos. O mesmo é verdade para uma descrição em mecânica quântica, embora

sempre se tenha que considerar o limite imposto pelo princípio da indeterminação de *Heisenberg*. Portanto, para uma descrição completa de uma reação é necessário ter conhecimento das posições e momentos dos átomos durante o tempo em que a reação levou para converter reagentes em produtos. Este tipo de descrição é também conhecido como dinâmica de reação (HENRIKSEN e HANSEN, 2008).

Em síntese, a metodologia estática se baseia apenas na diferença de energia potencial entre os pontos críticos e se limita a regiões restritas da PES. Logo, tal método não leva em consideração nos mecanismos de reação outras regiões da PES, os efeitos dinâmicos (condição inicial e sentido e/ou direção dos momentos, por exemplo), os efeitos térmicos (energias translacionais e roto-vibracionais) e as escalas temporais de movimentos nucleares, intrínsecos da dinâmica. Neste contexto, qual seria o papel essencial da metodologia dinâmica nas reações químicas? Nas últimas duas décadas, com a crescente aplicação da dinâmica molecular no estudo das reações químicas, têm se mostrado a importância de três aspectos: (i) a conservação do momento é obrigatória (LEVINE, 2005; CARPENTER, 1998) – sendo negligenciado pela aproximação estática; (ii) nem sempre o caminho de energia potencial mínima é o preferencial (LÓPEZ, VAYNER, *et al.*, 2007) – estando em completo desacordo com metodologia estática; (iii) e nem sempre os estados dos pontos críticos da PES estão em equilíbrio – possibilidade de comportamento não-estatístico. Dois exemplos simples serão comentados a seguir para demonstrar estes aspectos importantes da dinâmica.

Conservação do momento. Considere a reação de *cis*-dimetileteno com cloro-metileno-carbeno produzindo o cloro-dimetilciclopropano (figura 1.2). Suponha que o carbeno e eteno vão colidir e que o carbeno se aproxima em uma direção perpendicular ao plano molecular do eteno, como mostrado na figura 1.2-i. A energia associada ao movimento do carbeno é puramente translacional. Continuando a aproximação, inicia-se a formação da primeira ligação C–C (figura 1.2-ii). Na figura 1.2-iii, a ligação C–C está completamente formada, e o ângulo C–C–C começa a ficar menor que 90°. O carbono do cloro-metileno continua se movendo (figura 1.2-iv), até que o ângulo C–C–C é fechado, ou seja, está formado o produto (figura 1.2-v). Se

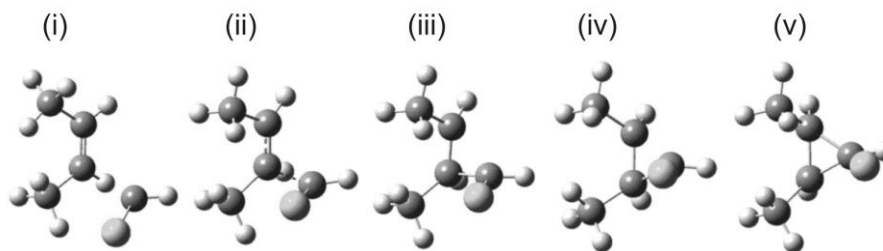


Figura 1.2: Configurações instantâneas ao longo da dinâmica da reação do *cis*-dimetileteno com cloro-metileno-carbeno produzindo o cloro-dimetilciclopropano. Este exemplo ilustra um mecanismo de reação em etapas, ou seja, mimetizando um ataque de carbeno tripleto.

não houver nenhum movimento de torção, o átomo de cloro entra no lado esquerdo (*cis* ao grupo metila), e deve permanecer naquele lado por todo o tempo da reação, criando o produto *cis*. Mas certamente, o produto com menor energia é aquele com o átomo de cloro na outra face (*anti*). Assim, se houver alguma força que induza um movimento de torção, o cloro poderia girar até a outra face (rotação interna da ligação $\text{H}_3\text{CC}-\text{CCl}$) produzindo o isômero termodinamicamente mais estável. Porém, na ausência desta força, a conservação do momento faz com que o cloro permaneça no mesmo lado, preservando a condição inicial da reação. Portanto, o controle da estereo-especificidade – que resulta neste exemplo – é somente devido à dinâmica, particularmente das condições iniciais das espécies reagentes e da conservação de momento. Note que não foi preciso invocar qualquer noção de controle de orbital ou qualquer outro fenômeno quântico para explicar o ocorrido.

Outro exemplo marcante é **evitar o caminho de energia potencial mínima**. Suponha que uma reação unimolecular evolua a partir do TS e o caminho de energia mínima envolva um intermediário como ilustrado esquematicamente na figura 1.3. Para que a molécula evolua no caminho de energia mínima, é necessário que toda a energia potencial relativa à diferença entre TS e produto seja removida eficientemente. Em uma solução, pode-se imaginar que as colisões com as moléculas do solvente façam com

que parte da energia potencial seja transferida, mas é bastante improvável que toda transferência seja somente por este canal. Em certas condições de fase gás, nenhuma molécula vizinha está disponível para colisões. Logo, a perda da energia potencial deve ser convertida em energia interna (roto-vibração) e translacional. Contudo, dependendo da quantidade de energia cinética disponível e da forma com que a vibração, rotação e translação molecular estejam acopladas, o sistema pode evoluir por um caminho que evita a IRC, neste caso não passando pelo intermediário, como indicado pela linha tracejada na figura 1.3.

Este último assunto, evitar o caminho de energia mínima, pode revelar a possibilidade de uma dinâmica não-estatística, lembrando que TST e RRKM são teorias estatísticas. Logo, qualquer intermediário, ao longo do caminho de reação, tem que ter um tempo de vida longo o bastante para que a energia interna seja redistribuída entre todos os modos vibracionais. Se esta redistribuição for mais lenta que o tempo de vida do intermediário, então a TST e a teoria RRKM não fornecerão boas estimativas das taxas de reação.

Recentemente, os métodos dependentes do tempo, a dinâmica direta (ou “*on the fly*”) com trajetórias semi-clássicas – particularmente a dinâmica

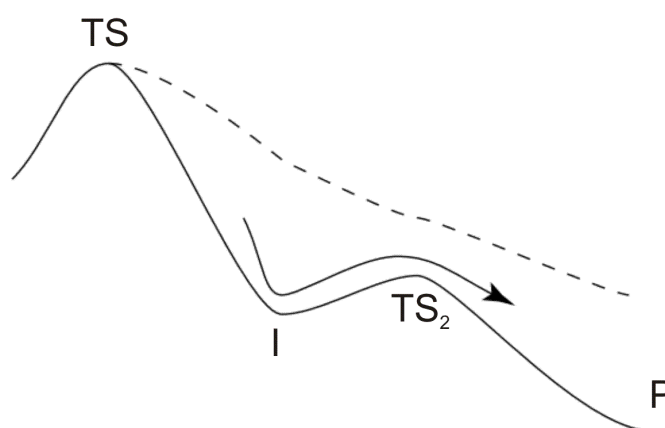


Figura 1.3: PES genérica (linha sólida), representando uma reação que passa por um intermediário (I). A seta indica o movimento que segue o caminho de energia mínima. A linha tracejada indica uma trajetória que evita a IRC.

molecular de *Born-Oppenheimer* (BOMD, do inglês *Born-Oppenheimer molecular dynamics*) – têm sido usados mais frequentemente no estudo dos aspectos dinâmicos das reações químicas e, de certa forma complementam e algumas vezes corrigem as teorias estatísticas (SUN e HASE, 2003). Como resultado, várias limitações da metodologia estática têm sido relatadas, a saber: (a) **mecanismos de reação dirigidos pelo momento**, por exemplo, o mecanismo “rodopio” da reação S_N2 (MIKOSCH, TRIPPEL, *et al.*, 2008) e a decomposição do 2,3diazabicyclo[2.2.1]hept-2-eno-exo,exo- d_2 (CARPENTER, 1998); (b) **reações que evitam a IRC**, como o caso da desidratação de álcool protonado pinacolílico (AMMAL, YAMATAKA, *et al.*, 2003); (c) **reações que apresentam bifurcações na PES** (ESS, WHEELER, *et al.*, 2008), por exemplo nas reações $CHYO^{\bullet-} + CH_3X$ (X e Y são grupos substituintes) (LI, LI, *et al.*, 2004), em que um único TS fornece pelo menos três caminhos de reação distintos; e (d) **reações com o controle cinético da seletividade não-estatístico** (CARPENTER, 2005), como no rearranjo sigmatrópico do bicyclo[3.2.0]hept-2-eno e na reação S_N2 $F^- + CH_3OOH$ (LÓPEZ, VAYNER, *et al.*, 2007).

Como exemplo, a seguir será apresentado um estudo de dinâmica (MIKOSCH, TRIPPEL, *et al.*, 2008), que une resultados experimentais e computacionais para esclarecer alguns detalhes do mecanismo da reação S_N2 , $Cl^- + CH_3I \rightarrow CH_3Cl + I^-$, em fase gás.

Neste trabalho, os autores realizaram um estudo experimental da cinemática do espalhamento reativo do complexo íon-molécula, o qual é produto da reação de S_N2 . Para tal, utilizaram o espectrômetro de imagem para detectar ânions. O experimento consistiu em, após a colisão reativa, medir o vetor velocidade do produto aniônico. Utilizando reagentes com energia cinética relativa e momento bem definidos, os autores puderam determinar a transferência de energia durante a reação. A partir desta energia pode-se obter a fração de energia disponível, a qual é distribuída entre os modos internos do produto molecular. Para comparação e compreensão dos resultados experimentais, foram realizadas simulações de dinâmica direta com trajetórias semi-clássicas, BOMD.

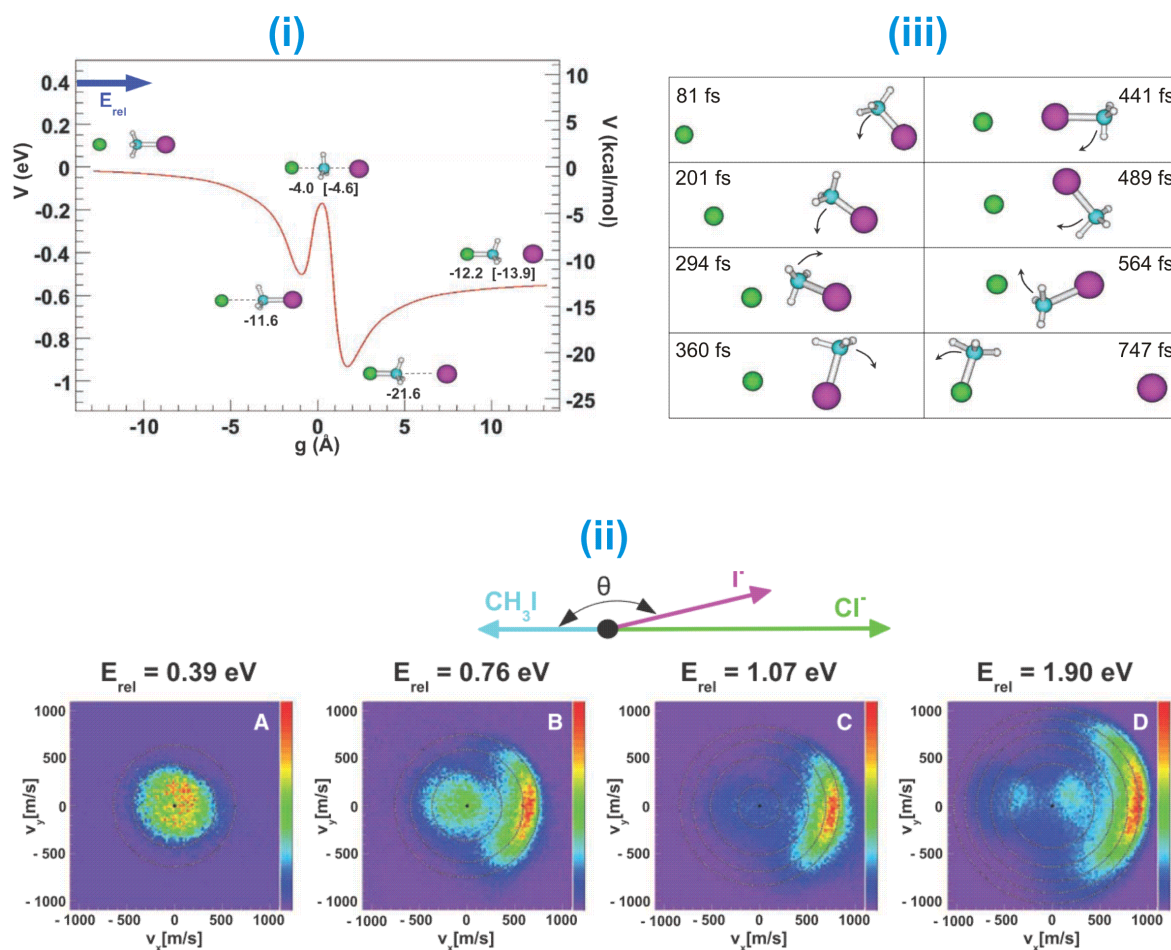


Figura 1.4: Em (i) mostra-se a curva calculada com o método MP2/aug-cc-pVDZ ao longo da coordenada de reação $g = R_{\text{C-I}} - R_{\text{C-Cl}}$ (Å). Os números inseridos no gráfico são as energias relativas (em kcal mol⁻¹) dos respectivos pontos estacionários ilustrados e os números entre colchetes são os valores corrigidos com a ZPE. Já em (ii) estão mostradas as imagens dos mapas de velocidade, com relação ao centro de massa do produto, em função de quatro energias de colisão relativas (E_{rel}) diferentes (A – D). Por fim, em (iii) estão ilustradas algumas estruturas ao longo de uma trajetória típica observada para a $E_{\text{rel}} = 1,90$ eV, mostrando o mecanismo de reação rotulado de “rodopio”. Esta figura é adaptada de (MIKOSCH, TRIPPEL, *et al.*, 2008).

Os resultados principais obtidos neste estudo estão mostrados na figura 1.4, adaptada deste trabalho. A figura 1.4-i mostra a forma da PES em função do parâmetro $g = R_{\text{C-I}} - R_{\text{C-Cl}}$ (Å). A característica peculiar da PES para $g = \pm 2,0$ Å é atribuída à formação de complexos tipo íon-dipolo, antes e após o TS.

Os resultados mais importantes deste estudo estão na figura 1.4-ii, que mostra as imagens dos mapas de velocidades obtidos experimentalmente para as quatro energias de colisão relativas (E_{rel}) diferentes. Tais imagens revelam vários detalhes da dinâmica de reação, a saber:

- A. Para a energia de colisão relativa mais baixa, $E_{rel} = 0,39$ eV, nota-se uma distribuição (quase-)isotrópica das velocidades do produto, centrada ao redor do zero. Este resultado mostra que todos os ângulos de espalhamento são igualmente prováveis. Portanto, este padrão de espalhamento aponta que o mecanismo de reação associado à PES é o ocorrido. Neste caso, o sistema antes ou depois de reagir deve fornecer um complexo, cujo tempo de vida deve ser maior que seu tempo de rotação;
- B. Para o caso da $E_{rel} = 0,76$ eV, nota-se uma distribuição de velocidade anisotrópica. Neste caso, dois são os mecanismos de reação responsáveis. A pequena distribuição ao redor do zero é consequência do mecanismo de reação sugerido pela IRC da PES. Já o outro mecanismo, que é o dominante, está associado ao retro-espalhamento, indicando que a reação S_N2 ocorre diretamente, sem a formação do pré-complexo. Tal proposta experimental tem sido confirmada pelas simulações de trajetórias;
- C. Quando a $E_{rel} = 1,07$ eV, o mapa de velocidades se torna mais anisotrópico, revelando o domínio completo do mecanismo de reação direto;
- D. Entretanto, quando a $E_{rel} = 1,90$ eV uma distribuição de espalhamentos ao redor do zero aparece novamente. Além disso, a distribuição do retro-espalhamento torna-se mais dispersa quando comparada a distribuição do mapa obtido com $E_{rel} = 1,07$ eV. Que mecanismo está ocorrendo?

À procura de respostas, os autores realizaram um estudo computacional, com BOMD, simulando as mesmas condições experimentais ($E_{rel} = 1,90$ eV). O resultado principal está mostrado na figura 1.4-iii, que

ilustra algumas estruturas ao longo de uma trajetória típica observada com $E_{rel} = 1,90$ eV. Nesta situação, a reação acontece por um mecanismo indireto que envolve uma rotação do grupo CH_3 . O halogeneto após colidir com CH_3I , em certa orientação, transfere boa parte de sua energia translacional para o grau de liberdade rotacional da molécula CH_3I . Como o grupo CH_3 é mais leve, o mesmo praticamente gira em torno do átomo I.

Portanto, este estudo que combinou a dinâmica experimental e computacional, identificou o mecanismo da rotação do grupo CH_3 , previamente desconhecido em reações $\text{S}_\text{N}2$ em fase gás.

A pergunta que fica nesta introdução é: em que outras reações o papel da dinâmica pode ser tão essencial para o entendimento, mais completo, do(s) mecanismo(s) de reação?

Dando continuidade a esta tese, no próximo capítulo será realizada uma breve introdução à metodologia de BOMD, já que se trata da metodologia principal empregada. Nos capítulos seguintes (3, 4 e 5) os objetos de estudo serão apresentados. No capítulo 3 será mostrado um estudo da reação de *Diels-Alder*, com ênfase na natureza do mecanismo de reação concertado – mais particularmente sobre a dicotomia da (as)sincronicidade. Já no capítulo 4 serão apresentados os estudos referentes às reações de desidratação de alcoóis protonados seguida de um rearranjo de carbocátion – um exemplo de mecanismo de reação com comportamento dinâmico não-IRC – focando uma generalidade do comportamento não-IRC em sistema similares. A reação íon-molécula $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{ONO}_2$ será explorada no capítulo 5 – este estudo é fruto de uma colaboração com o Prof. Dr. José M. Riveros e do doutorando Thiago C. Correra (grupo experimental da USP) – este sistema representa um exemplo de reação com o controle cinético da seletividade não-estatístico. Por fim, nos capítulos 6 e 7 serão apresentadas as conclusões gerais e as perspectivas, respectivamente.

Nesta tese, os objetivos e estratégias são principalmente confrontar as interpretações obtidas pelo tratamento estático e dinâmico nos mecanismos e seletividades das reações estudadas. Os efeitos dinâmicos são muito comuns e podem ser importantes em reações em fase gás e, de fato, nos

sistemas reacionais estudados os efeitos dinâmicos são dominantes e determinantes da reatividade, seletividade e do mecanismo.

2 METODOLOGIA

Neste trabalho, a metodologia principal empregada será a dinâmica molecular de *Born-Oppenheimer* para simular trajetórias semi-clássicas por dinâmica direta (“*on the fly*”). Esta aproximação dinâmica pode ser entendida como a combinação de dois métodos principais, a saber: (i) utilização dos métodos de estrutura eletrônica quânticos, empregados para calcular a energia, o gradiente e a Hessiana eletrônicos; (ii) resolução das equações de movimento dos átomos sob o potencial quântico. Portanto, nas seções a seguir serão explorados estes métodos. Mais detalhes sobre a metodologia de BOMD podem ser encontrados nas referências (SUN e HASE, 2003), (BOLTON, HASE e PESLHERBE, 1998) e (PELHERBE, WANG e HASE, 1999).

2.1 Uma Introdução Breve à Metodologia BOMD

Dinâmica molecular clássica é realizada determinando as posições e os momentos dos átomos com o tempo, usando para isto as equações clássicas de movimento. Estas equações podem ser descritas por duas formas equivalentes: as equações de movimento de *Newton*,

$$m_i \frac{d^2 q_i}{dt^2} = - \frac{\partial V(q)}{\partial q_i}, \quad \text{Eq. 2-1}$$

ou as equações de movimento de *Hamilton*,

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = \frac{dp_i}{dt} \quad e \quad \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{dq_i}{dt}, \quad \text{Eq. 2-2}$$

em que q_i é a coordenada, p_i é o momento conjugado e m_i é a massa do átomo i , H é a função Hamiltoniana, sendo a soma das energias cinética e potencial, e $V(q)$ é o potencial de interação entre os átomos.

Em síntese, para resolver as equações de movimento (eq. 2-1 ou eq. 2-2) é necessário responder três perguntas: (i) Como será realizado o procedimento de integração numérico? (ii) Como a energia potencial será calculada (e que tipo de método quântico de estrutura eletrônica será utilizado)? (iii) Quais serão as condições iniciais de cada trajetória? As subseções a seguir discutirão estes assuntos.

2.1.1 Integrando as Equações de Movimento

Para um dado sistema molecular, o procedimento de integração numérico é comumente realizado sobre os sistemas de coordenadas cartesianas ou modos normais instantâneos. Várias técnicas de integração diferentes são habitualmente usadas em dinâmica molecular. Contudo, a técnica mais utilizada é tentar ajustar uma superfície modelo na PES, de modo que esta possa ser factível numericamente. Neste caso, a série de potência de *Taylor* é utilizada,

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(a)}{n!} (x-a)^n, \quad \text{Eq. 2-3}$$

em que $f^{(n)}(a)$ denota a n -ésima derivada de $f(x)$ no ponto a .

Truncando a expansão de *Taylor* em segunda ordem ($n = 2$), adequando a equação a um sistema molecular qualquer e utilizando as coordenadas cartesianas (q), tem-se a seguinte forma para o potencial

$$V(q) = V^0 + G^0{}^t \Delta q + \frac{1}{2} \Delta q^t F^0 \Delta q, \quad \text{Eq. 2-4}$$

em que V^0 , G^0 e F^0 são a energia potencial, o gradiente e a Hessiana na geometria de referência q^0 e Δq ($= q - q^0$) são os deslocamentos das coordenadas cartesianas (o sobrescrito t denota a transposta).

Logo, substituindo a eq. 2-4 na eq. 2-1, será obtida a seguinte aproximação para o movimento dos átomos (i),

$$m_i \frac{d^2 q_i}{dt^2} \cong - \frac{\partial [V^0 + G^{0t} \Delta q + \frac{1}{2} \Delta q^t F^0 \Delta q]}{\partial q_i} = m_i \ddot{q}_i \cong -G_i^0 - \sum_j F_{ij}^0 \Delta q_j , \quad \text{Eq. 2-5}$$

Já na aproximação dos modos normais instantâneos, as coordenadas cartesianas são transformadas no espaço dos vetores ponderados pela massa e a equação do movimento aproximado (eq. 2-5) torna-se separável, de modo que

$$\ddot{Q}_i = -g_i - \omega_i^2 Q_i , \quad \text{Eq. 2-6}$$

para cada modo normal i . Q_i são os deslocamentos dos modos normais, com os seus respectivos momentos conjugados P_i . Sendo que,

$$Q_i = U_i^t m^{1/2} \Delta q , \quad \text{Eq. 2-7}$$

$$g_i = U_i^t m^{1/2} G , \quad \text{Eq. 2-8}$$

$$\omega_i = U_i^t m^{1/2} F m^{1/2} U_i^t = h_i \delta_{ij} , \quad \text{Eq. 2-9}$$

em que U_i são os autovetores da matriz Hessiana, h_i é o autovalor correspondente e δ_{ij} é o delta de *Kronecker*.

O conjunto de equações eq. 2-7, eq. 2-8 e eq. 2-9 podem ser resolvidas analiticamente. De modo que a equação de movimento pode ser integrada de acordo com as seguintes condições iniciais:

$$\begin{aligned} Q_i(t) &= \frac{P_i^0}{\omega_i} \text{sen}(\omega_i t) - \frac{g_i}{\omega_i^2} [1 - \cos(\omega_i t)] , & \omega_i > 0 \\ Q_i(t) &= P_i^0 t - \frac{1}{2} g_i t^2 , & \omega_i = 0 \\ Q_i(t) &= \frac{P_i^0}{|\omega_i|} \text{senh}(|\omega_i| t) - \frac{g_i}{|\omega_i|^2} [1 - \cosh(|\omega_i| t)] , & \omega_i < 0 \end{aligned} \quad \text{Eq. 2-10}$$

$$\begin{aligned}
 P_i^0(t) &= \frac{P_i^0}{\omega_i} \cos(\omega_i t) - \frac{g_i}{\omega_i^2} \sin(\omega_i t) , & \omega_i > 0 \\
 P_i^0(t) &= P_i^0 t - g_i t , & \omega_i = 0 \\
 P_i^0(t) &= \frac{P_i^0}{|\omega_i|} \cosh(|\omega_i| t) - \frac{g_i}{|\omega_i|} \sinh(|\omega_i| t) , & \omega_i < 0
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 2-11}$$

Independente do sistema de coordenadas, a integração de equações diferenciais ordinárias (como por exemplo, as eq. 2-1 e eq. 2-2) é uma área já bem desenvolvida em análise numérica. Algoritmos diferentes são comumente utilizados para integrar numericamente as equações de movimento, por exemplo, *Runge-Kutta*, *Verlet*, *predictor-corrector*, entre outros. Entretanto, tem se reportado na literatura que a técnica que utiliza o passo de predição e em seguida o de correção é o método mais acurado e adequado para a aproximação de segunda ordem (MILLAM, BAKKEN, *et al.*, 1999).

Uma sequência dos passos do algoritmo *predictor-corrector* está ilustrada na figura 2.1. Nesta figura, a primeira etapa é o passo de predição (seta cinza) – neste passo a energia potencial, o gradiente e a Hessiana são calculados no início (q_0) e no final ($\tilde{q}_1$). Estes valores são ajustados por uma função polinomial de quarta ou quinta ordem ou por uma função racional, com a finalidade de se obter uma melhor aproximação da PES. Em seguida, ocorre o passo de correção (seta preta na figura) – esta é realizada na superfície com o auxílio de um método de integração, como *Bulirsch-Stoer*. Assim é obtido o ponto corrigido q_1 , este por sua vez é agora utilizado como o ponto inicial para o próximo passo de predição ($\tilde{q}_2$), e assim o procedimento é repetido até que o último passo seja alcançado.

Uma das vantagens principais de se utilizar as coordenadas cartesianas é que o termo da Hessiana¹ não é necessariamente requerido para o procedimento de integração. Portanto, qual seria a vantagem de se utilizar a aproximação dos modos normais instantâneos, ou seja, por que utilizar a Hessiana? Certamente, a técnica baseada na Hessiana é mais

¹ Como é de conhecimento na química computacional, propriedades dependentes da Hessiana apresentam alta demanda de memória RAM e de CPU.

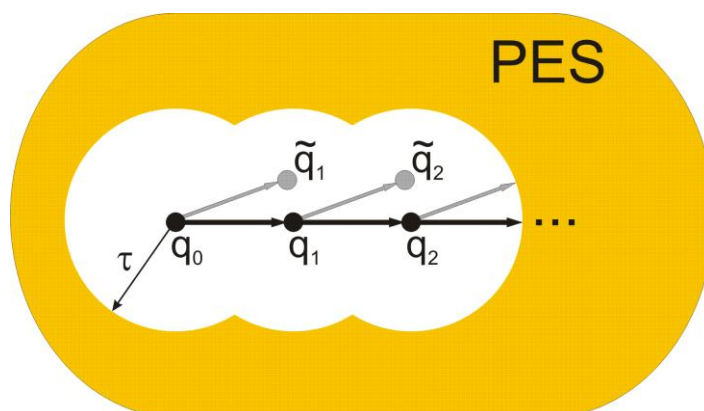


Figura 2.1: Diagrama esquemático do algoritmo de *predictor-corrector* para a integração das equações de movimento em uma trajetória. No passo de predição (seta cinza), a aproximação quadrática é usada no ponto inicial q_0 para se obter o ponto $\tilde{q}_1$. Note que este passo requer um raio de confiança τ . Em seguida, o passo de correção (seta preta) é então realizado na PES, encontrando o ponto q_1 . O procedimento é repetido no novo passo, sendo que o ponto q_1 é a nova referência para se obter $\tilde{q}_2$. O procedimento é repetido até o último passo.

exata – isto porque na aproximação harmônica o truncamento da série de potência de *Taylor* é de segunda ordem – e, além disso, pode ser mais “rápida” em alguns casos.

Para qualquer sistema de coordenadas utilizado na dinâmica a eficiência de integração é limitada, já que um passo pequeno é requerido para manter uma exatidão razoável. Em geral, este passo é válido para somente uma região pequena ao redor q_0 (ilustrativamente, τ na figura 2.1 representa o raio de confiança na PES usado no procedimento do passo de integração). Trabalhos descritos na literatura têm demonstrado que a técnica baseada na Hessiana torna-se mais rápida porque o tamanho do passo nas simulações pode ser mais largo, sem que necessariamente comprometa a exatidão dos resultados. Além disso, também tem sido reportado que a matriz Hessiana não precisa ser calculada em cada passo, dependendo do sistema pode-se utilizar a mesma Hessiana em alguns passos da trajetória, o que diminui consideravelmente a demanda computacional sem comprometer a exatidão. Para isto rotula-se o termo atualização de Hessiana (do inglês *updating the Hessian*) (BAKKEN, MILLAM e SCHLEGEL, 1999; LOURDERAJ,

SONG, *et al.*, 2007). O acompanhamento das conservações da energia total e do momento angular total é uma forma de se verificar se a atualização da Hessiana empregada é adequada.

A tabela 2.1 mostra uma comparação entre os algoritmos de integração usuais, geralmente utilizados na simulação de trajetórias em dinâmica direta. As trajetórias simuladas estão associadas à reação de decomposição do formaldeído (H_2CO) em hidrogênio molecular (H_2) e monóxido de carbono (CO). As trajetórias são iniciadas a partir do TS ($\text{H}_2\text{CO}^\ddagger$) em direção ao produto.

Tabela 2.1: Comparação de integradores baseados na *predictor-corrector* (p-c), *velocity-Verlet* (v-V) e *Adams-Moulton* (A-D) para a reação $\text{H}_2\text{CO}^\ddagger \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$. Esta tabela é adaptada de (LOURDERAJ, SONG, *et al.*, 2007).

Integrador	Passo (fs)	Rc (Å)	N° de update ¹	Cálculos ²		Tempo de CPU (s) ³	Energia ⁴
				Grad.	Hess.		Média do Erro (%)
p-c		0,20	5	31	6	173	0,08 (3) ⁵
		0,20	6	29	5	158	0,05 (3)
		0,20	7	29	4	147	0,04 (3)
		0,25	5	27	5	162	0,03 (3)
		0,25	6	27	4	152	0,13 (3)
		0,25	7	25	4	140	0,16 (3)
v-V	0,1			240		730	0,01 (2)
	0,2			120		374	0,3 (2)
	0,4			60		204	1,2 (1)
A-D	0,1			480		1086	0,001 (4)
	0,2			240		618	0,04 (3)
	0,4			120		379	1,15 (1)

¹Número de atualizações (*updates*) da Hessiana entre os passos da trajetória.

²Número total de cálculos com o método HF/6-31+G(d,p), os gradientes (Grad.) são calculados em cada passo e as Hessianas (Hess.) estão correlacionadas com o número de *updates*. ³Tempo total da CPU durante a trajetória. ⁴Energia total é 17,918 kcal mol⁻¹.

⁵Número de casas decimais obtidos na conservação da energia total durante a trajetória.

Na tabela 2.1 está apresentado o erro na energia média durante a integração e o tempo de CPU requerido na trajetória para os algoritmos de integração *predictor-corrector*, *velocity-Verlet* e *Adams-Moulton*. Em resumo, o algoritmo *predictor-corrector* apresenta as melhores relações custo/benefício, ou seja, menor tempo de CPU *versus* menor erro relativo na energia total durante a trajetória. Para obter o mesmo grau de exatidão, os algoritmos *velocity-Verlet* e *Adams-Moulton* requerem três ou quatro vezes mais o tempo de CPU quando comparados ao *predictor-corrector*.

2.1.2 Selecionando a PES

Até o início dos anos 1990, as simulações de trajetórias com a finalidade de se estudar reações químicas eram computadas em PES analíticas (pré-definidas). As PES eram construídas ou por funções analíticas empíricas ou através de ajustes das energias obtidas pelos métodos quânticos de estrutura eletrônica. Nesta metodologia, a vantagem principal é que as derivadas do potencial (gradiente e Hessiana) são obtidas prontamente. Entretanto, a obtenção de bons resultados estava relacionada geralmente à construção de uma PES com um número muito grande de pontos e ao ajuste adequado.

Para sistemas reacionais pequenos (com 3 ou 4 átomos), os resultados da dinâmica obtidos com as PES analíticas se mostravam satisfatórios. Porém, um problema intrínseco surge quando se aplica este método para sistemas com vários graus de liberdade, pois como devemos ajustar funções com mais de três dimensões? Necessariamente, deve-se fazer uma separação entre graus de liberdade críticos e não-críticos, ou seja, a PES analítica é agora construída a partir de coordenadas eleitas como as mais importantes dentre as outras. No entanto, em muitas reações esta seleção pode ser ambígua e não satisfatória, limitando, assim, o uso desta metodologia.

Com o aumento da velocidade dos computadores, tornou-se possível o uso dos métodos quânticos de estrutura eletrônica diretamente nas simulações de trajetórias clássicas, sem a necessidade de uma construção

prévia da PES e, o melhor, sem eleger graus de liberdade críticos. Nesta metodologia as trajetórias são integradas “em voo” (em movimento), quer dizer, a energia potencial e suas derivadas são obtidas em cada passo da trajetória. Este tipo de método é conhecido pelo termo de dinâmica direta ou “*on the fly*”.

Com a dinâmica direta, as possíveis diferenças entre os resultados dinâmicos e experimentais não podem necessariamente serem atribuídas à construção inadequada da PES analítica. Atualmente, um dos problemas reside na limitação da exatidão de alguns métodos quânticos.

2.1.3 Os Métodos Quânticos de Estrutura Eletrônica²

O objetivo central dos métodos de estrutura eletrônica é a obtenção de soluções da equação de *Schrödinger* eletrônica (eq. 2-12) para que se determinem, com adequada exatidão, as propriedades de sistemas moleculares, dentro da separação de *Born-Oppenheimer*.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{Eq. 2-12}$$

em que $\hat{H}$ é a parte eletrônica do operador Hamiltoniano molecular, Ψ é a função de onda eletrônica e E é a energia eletrônica.

Geralmente, a solução exata não é factível, tornando necessária a utilização de métodos aproximados. Dentre os diversos métodos que podem ser utilizados, o método de *Hartree-Fock* (HF) é o mais popular. Este método também é conhecido como aproximação do campo médio auto-consistente, termo este que identifica a aproximação principal (campo médio) e o procedimento computacional (auto-consistente). Além de ser capaz de fornecer uma boa solução aproximada (com fins mais qualitativos que quantitativos) para os problemas de muitos elétrons, o método HF tem a vantagem de servir como um adequado ponto de partida para outros

² Existe uma enorme quantidade de livros (introdutórios ou avançados) na literatura que apresentam os métodos quânticos de estrutura eletrônica: (CRAMER, 2004), (SZABO e OSTLUND, 1989), (JENSEN, 2007), (MORGON e COUTINHO, 2008).

métodos mais acurados. Esta última característica é a utilidade principal deste método hoje em dia: seja para o lado dos métodos semi-empíricos – em que são incluídas aproximações adicionais com o propósito de diminuir demanda computacional; ou por outro lado, os métodos *ab initio* (pós-HF) – os quais acrescentam correções à solução HF, com o intuito de se aproximar da solução exata.

A limitação principal do método HF está no fato de aproximar a função de onda eletrônica por um único determinante de *Slater*, o que leva ao tratamento do potencial de interação elétron-elétron por um potencial médio efetivo (cada elétron interage com o campo médio gerado pelos outros elétrons).

A diferença entre a energia exata não-relativística (E_{exata}) e a energia HF (E_{HF}) é chamada de energia de correlação eletrônica (E_{corr}).

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad \text{Eq. 2-13}$$

Esta é a principal meta dos métodos pós-HF, resgatar ao máximo a E_{corr} .

2.1.3.1 Métodos Pós-HF

Dois esquemas têm dominado os cálculos pós-HF. De um lado, métodos que usam a combinação linear de determinantes de *Slater* (configurações), como: interação de configurações (CI, do inglês *configuration interaction*) e método do campo auto-consistente com múltiplos determinantes (MCSCF – *multi-configurational self-consistent field*); do outro lado, estão os métodos de muitos corpos, como: a teoria de perturbação e o *coupled cluster* (CC). Os primeiros são métodos variacionais e, basicamente, a função de onda (Ψ) destes pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Psi = \sum_I^M c_I \Phi_I = c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2 + c_3 \Phi_3 + \dots + c_M \Phi_M \quad \text{Eq. 2-14}$$

em que c_I é o coeficiente associado à configuração Φ_I . A soma é feita sobre todas as M configurações (excitações) possíveis de Φ_I , as quais normalmente

são escritas por combinações lineares de determinante de *Slater*. O determinante HF é utilizado como referência para a expansão.

A diferença principal entre CI e MCSCF está na otimização variacional dos coeficientes. No CI apenas os coeficientes das configurações Φ_I são otimizados, enquanto que no MCSCF, além destes, os coeficientes dos próprios orbitais são também otimizados. Por isso, para fins práticos, o número de determinantes utilizados no método MCSCF deve ser muito menor que no método CI.

Diferentemente, os métodos de muitos corpos não são variacionais e, apresentam construções bem distintas. No método de perturbação, a ideia central é dividir o Hamiltoniano em uma primeira parte, que possui autofunções conhecidas, e uma parte restante, chamada de perturbação. O sucesso deste método está na partição do Hamiltoniano tal que a perturbação seja pequena, ou seja, que a solução exata seja próxima da solução não-perturbada (mas nem sempre isto é possível). De modo que, a representação matemática básica é dada por:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}^{(0)} + \lambda V \\ E_0 &= E_0^{(0)} + \lambda E_0^{(1)} + \lambda^2 E_0^{(2)} + \dots \\ \Psi_0 &= \Phi_0^{(0)} + \lambda \Phi_0^{(1)} + \lambda^2 \Phi_0^{(2)} + \dots\end{aligned}\tag{Eq. 2-15}$$

em que λ é o parâmetro de ordem introduzido para ordenar as correções na energia e na função de onda, $\hat{H}^{(0)}$ é o Hamiltoniano de referência e V é a perturbação. O método perturbativo mais aplicado na química quântica é o *Møller-Plessett* (MP), sendo o $\hat{H}^{(0)}$ o operador de Fock. Pode-se demonstrar que quando $\hat{H}^{(0)}$ é o operador de Fock a correção de primeira ordem é justamente a energia obtida pelo método HF, isto é, a energia HF é correta até segunda ordem. Daí então se tem a nomenclatura dos níveis de cálculo da metodologia MP: MP2 correção de segunda ordem, MP3 correção de terceira ordem, e assim sucessivamente.

Já a ideia do método CC é tratar o sistema de muitos elétrons separando-os em vários aglomerados (*cluster*) com poucos elétrons. Basicamente, calculam-se as interações entre os vários elétrons de um mesmo aglomerado e depois de aglomerados diferentes. O mecanismo

matemático que permite esta abordagem é escrever a função de onda de *coupled cluster* como:

$$\begin{aligned}\Psi &= e^T \Phi_0 \\ T &= T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_p \\ e^{-T} \hat{H} e^T \Psi &= E\Psi\end{aligned}\tag{Eq. 2-16}$$

em que T é chamado de operador de cluster. Assim como nos métodos MP, CI e MCSCF, a inclusão de altas ordens de correção em um cálculo CC pode deixá-lo impraticável. O que se faz na prática é truncar, gerando CCS, CCSD, CCSDT, CCSDTQ e assim sucessivamente. Dada a relação custo/exatidão o método CCSD(T) é considerado o estado da arte em estrutura eletrônica de moléculas no estado fundamental.

Além das características computacionais, os métodos de muitos corpos (CC e MP) são extensivos, enquanto o método CI não é extensivo. Tem sido reportado na literatura que a falta de extensividade do método CI pode ser uma limitação importante para a exatidão³.

Por fim, os métodos CI, MP e CC podem ser combinados com uma referência de múltiplos determinantes (MCSCF), gerando, respectivamente, os métodos MRCI (*multi-reference configuration interaction*) MRMP (*multi-reference Møller-Plessett*) e MRCC (*multi-reference coupled cluster*). Estes métodos apresentam demanda computacional tão elevada que são praticáveis apenas para sistemas muito pequenos, no entanto são sem dúvida os métodos mais acurados.

2.1.3.2 Métodos Alternativos

Outras opções de menor custo computacional quando comparados aos métodos pós-HF são os métodos de funcionais da densidade e os métodos semi-empíricos (estes são muito mais rápidos).

Os tempos requeridos para os cálculos HF são geralmente dependentes do conjunto de integrais, as quais são quantificadas pela potência de quarta ordem do número de funções de bases. Nos métodos

³ Ver (MORGON e COUTINHO, 2008) nas páginas 165-167.

semi-empíricos, o custo computacional é diminuído pela redução do número de integrais. Esta redução é consequência de dois aspectos principais: (i) considerando apenas os elétrons de valência e utilizando apenas uma base mínima (STO – *Slater type-orbitals*) para representá-los; (ii) desprezando-se os produtos entre algumas funções de base de átomos diferentes. Para corrigir estas aproximações (severas), os métodos semi-empíricos utilizam parâmetros em suas equações, que são ajustados com relação a um conjunto de dados de propriedades moleculares (geometrias, entalpias de formação, energia de ionização, momento de dipolar, energia de excitação, etc.) experimentais e computacionais.

Os métodos semi-empíricos podem ser divididos com respeito à sua abordagem teórica, na aplicação da aproximação ZDO (*zero differential overlap*), às expressões utilizadas no cálculo das diversas parcelas integrais necessárias e, por fim, ao procedimento de parametrização. A história dos métodos semi-empíricos é bastante extensa e acompanha o surgimento da química computacional. Desta longa história, um número bastante extenso de métodos foi criado, porém alguns poucos métodos têm uso difundido atualmente, destacando-se: AM1 (*Austin model 1*), PM3 (*parameterized model number 3*), PM6 (*parameterized model number 6*) e RM1 (*Recife model 1*) para estruturas e reações termoquímicas; e ZINDO (*Zerner's intermediate neglect of differential overlap*) para propriedades espectroscópicas.

O intuito principal de vários métodos semi-empíricos é calcular com exatidão adequada diversas propriedades (geometria, entalpia de formação, momento de dipolo, etc.) de mínimos locais (reagentes e produtos), entretanto, a caracterização de outros pontos da PES (por exemplo, TS) podem não ser confiáveis. Nestes casos, uma comparação com os métodos *ab initio* é indispensável.

Outra metodologia alternativa que tem uma aplicação ampla na química computacional são os métodos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *density functional theory*). Contrastando com os métodos que procuram aproximar a função de onda a partir de cálculos de estrutura eletrônica (simplesmente todos acima descritos nesta seção), a DFT é baseada nos teoremas de *Hohenberg-Kohn*, em que as propriedades do

estado fundamental do sistema atômico-molecular são determinadas pela densidade eletrônica. Entretanto, o funcional universal da densidade $E[\rho]$ é desconhecido e, modelos aproximados para $E[\rho]$ são utilizados. *Kohn e Sham* propuseram que o funcional de um sistema de elétrons seja descrito como:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad \text{Eq. 2-17}$$

em que $T_s[\rho]$ é o funcional da energia cinética de elétrons não interagentes com a mesma densidade ρ do sistema real, $E_{ee}[\rho]$ é o funcional da energia eletrostática e $E_{xc}[\rho]$ é o funcional da energia de correlação e troca. Na prática, o último termo da eq. 2-17, que inclui ainda correções da energia cinética para elétrons interagentes, representa o termo mais importante para diferenciar os diversos tipos de métodos DFT. Aproximações como a densidade local, o gradiente generalizado e as parametrizações a partir de dados experimentais podem ser combinadas para tratar o termo $E_{xc}[\rho]$. Culminado com diversos métodos “puros”, como: B88, BLYP, PW91, PBE, entre outros, e funcionais “híbridos”, como: B3LYP, PBE1PBE, M06-2X, etc. Estes últimos utilizam a energia de troca HF como parte do funcional. Cabe notar que muitos métodos DFT utilizam parâmetros ajustáveis, universais ou específicos, a conjuntos de dados selecionados.

Do ponto de vista prático, a demanda computacional dos métodos DFT é similar ao método HF, no entanto, incluem efeitos de correlação eletrônica. Isto faz com que estes métodos tenham aplicação largamente difundida na química computacional, estudando diversos tipos de propriedades de sólidos e moléculas (isoladas ou em fase condensada).

2.1.4 Condições Iniciais

Uma trajetória, isto é, a dependência temporal da posição e momento dos átomos em uma dinâmica, é calculada integrando a equação de movimento a partir de certas condições iniciais. A trajetória pode ser analogamente comparada a um filme, cujo fotograma j contém a posição e o momento de todos os átomos no tempo t_j . Portanto, a sucessão de

fotogramas pode gerar um “espetáculo” de moléculas evoluindo com o passar do tempo.

Uma única trajetória indica apenas um caminho dentre vários em que os reagentes podem evoluir para os produtos. Portanto, apenas uma trajetória tem um valor limitado, mas um conjunto (ensemble) de trajetórias, se feito por um modo estatisticamente adequado, pode prover uma visão mais detalhada e coerente do sistema reacional. Tipicamente, uma simulação de dinâmica molecular terá centenas ou milhares de trajetórias, dependendo do tipo de propriedade e refinamento de detalhes desejados. Por exemplo, para o estudo da seletividade de canais em um sistema reativo de interesse um conjunto de uma ou duas centenas de trajetórias pode ser representativo, porém para a determinação de constantes de velocidade com adequada exatidão o número de trajetórias pode facilmente chegar a milhares. Entretanto, um número pequeno pode ser simulado se uma interpretação limitada é aceitável, como, por exemplo, colisões reativas entre feixes moleculares com energias e orientações bem estabelecidas.

As trajetórias podem, em princípio, ser inicializadas a partir de qualquer ponto da PES. Basicamente, para se iniciar uma dinâmica são necessários: a geometria inicial do sistema e os respectivos momentos de cada átomo. Esta última parte da inicialização pode ser de várias formas, as quais têm uma dependência com o tipo de reação que está se simulando: unimolecular, bimolecular, gás-superfície, entre outras.

2.1.4.1 Reações Unimoleculares

Para as reações unimoleculares uma amostragem bastante utilizada é baseada no Hamiltoniano das aproximações oscilador harmônico e rotor rígido, denominada de amostragem clássica. Neste procedimento, supõe-se que um ensemble microcanônico pode ser amostrado pela representação de uma molécula energizada (rotor rígido com $3N-6$ modos normais, em que N é o número de átomos). O Hamiltoniano desta molécula é a soma das energias do oscilador harmônico e rotor rígido simétrico, sem os termos de acoplamento roto-vibracional, dado por

$$H = E = E_r + E_v , \quad \text{Eq. 2-18}$$

$$E_v = \sum_{i=1}^{3N-6} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{P_i^2 + \omega_i^2 Q_i^2}{2} , \quad \text{Eq. 2-19}$$

$$E_r = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I_x} + \frac{K^2\hbar^2}{2} (1/I_z - 1/I_x) , \quad \text{Eq. 2-20}$$

em que, P_i e Q_i são os momento e coordenada do modo normal, ω_i é a frequência, J e K são os números quânticos rotacionais e I é o momento de inércia.

Para formar o ensemble microcanônico, valores aleatórios de P_i e Q_i são escolhidos, de modo que exista uma distribuição uniforme no espaço de fase clássico de $H(P,Q)$. A metodologia usual para realizar a distribuição é baseada na amostragem de *Monte Carlo*. Por exemplo, para gerar uma distribuição uniforme, as energias dos modos normais (ε_i) são selecionadas de acordo com (HASE e BUCKOWSKT, 1980)

$$\varepsilon_i = \left[E_v - \sum_j^{i-1} \varepsilon_j \right] \left(1 - R_i^{\frac{1}{(n-i)}} \right) , \quad \text{Eq. 2-21}$$

em que R_i é um número aleatório uniforme entre 0 e 1 e n é o número de modos normais. Além disso, um segundo número aleatório R_i' é escolhido para designar as fases de cada modo vibracional

$$Q_i = \left[\frac{\sqrt{2\varepsilon_i}}{w_i} \right] \cos(2\pi R_i') , \quad \text{Eq. 2-22}$$

$$P_i = -\sqrt{2\varepsilon_i} \sin(2\pi R_i') . \quad \text{Eq. 2-23}$$

Para os números quânticos rotacionais J e K o procedimento de gerar uma distribuição aleatória uniforme é bastante similar ao descrito para os modos normais.

Este tipo de amostragem aleatória descrita até o momento não representa uma condição experimental real. Geralmente, este tipo de amostragem é utilizado para identificar reações unimoleculares que seguem um comportamento não-RRKM. Para representar certas condições

experimentais, o tipo de amostragem não deve ser aleatório e, geralmente, deve representar uma temperatura específica. Além disso, mesmo que os núcleos se movam classicamente, pode ser também necessário que os estados clássicos sejam amostrados como seus análogos em mecânica quântica, sendo também necessário adicionar a ZPE. Para as simulações de dinâmica que utiliza este tipo de amostragem, o termo semi-clássico (quase-clássico) é utilizado.

A energia de uma molécula poliatômica em um especificado estado roto-vibracional pode ser aproximada pelos modelos de oscilador harmônico e rotor rígido simétrico,

$$E = \sum_{i=1}^{3N-6} E_i + E_r = \sum_{i=1}^{3N-6} (n_i + 1/2) h\nu_i + E_r(J, K) , \quad \text{Eq. 2-24}$$

em que n_i e ν_i são o número quântico e a frequência vibracional do modo normal i e E_r é a energia rotacional.

Nas simulações de dinâmica com trajetórias semi-clássicas, as energias rotacionais e vibracionais para um dado reagente são escolhidas a partir de uma distribuição de *Boltzmann* na temperatura T . Assim, as energias dos modos normais podem ser amostradas usando uma distribuição de probabilidade, como, por exemplo,

$$P(n_i) = \frac{e^{-\frac{(n_i + 1/2)h\nu_i}{k_B T}}}{Q_i(T)} , \quad \text{Eq. 2-25}$$

em que n_i é o número quântico do i -ésimo modo normal, $Q_i(T)$ e ν_i são a função de partição vibracional e a frequência do modo normal i , respectivamente. Uma amostragem análoga é realizada para os números quânticos rotacionais, utilizando um rotor rígido simétrico caracterizado pelos momentos de inércia I_x e I_z . Neste caso, a componente do momento angular j de uma molécula e sua projeção j_z são amostradas a partir de suas distribuições de *Boltzmann* clássica, usando uma distribuição de probabilidade, como, por exemplo:

$$\begin{aligned} P(j_z) &= e^{\left(\frac{-j_z^2}{2I_z k_B T}\right)} & 0 \leq j_z \leq \infty , \\ P(j) &= j e^{\left(\frac{-j^2}{2I_z k_B T}\right)} & j_z \leq j \leq \infty . \end{aligned} \quad \text{Eq. 2-26}$$

A relação dos números quânticos rotacionais K e J com j e j_z são mostradas nas equações abaixo:

$$\begin{aligned} j &= \sqrt{J(J+1)}\hbar, \\ j_z &= K\hbar. \end{aligned} \quad \text{Eq. 2-27}$$

2.1.4.2 Reações Bimoleculares

O tipo de amostragem utilizado nas reações bimoleculares é baseado na teoria das colisões. Nesta teoria, a seção de choque transversal de reação, entre os reagentes A e B para formar o produto P, pode ser determinada em função das velocidades relativas v_{rel} e dos níveis de energia roto-vibracionais de A e B. Estas seções de choque transversais de reação podem ser ponderadas pela distribuição de *Boltzmann* para que se obtenha a constante de velocidade $k(T)$ da reação.

Para moléculas poliatômicas A e B, a seção de choque reativa pode ser expressa como $\sigma_r = \sigma_r(v_{rel}, n_A, J_A, K_A, n_B, J_B, K_B)$, em que n_i é número quântico vibracional e J_i e K_i são os números quânticos rotacionais da molécula i . Assumindo uma distribuição de *Boltzmann* especificada por uma temperatura T , a seção de choque transversal reacional torna-se

$$\sigma_r(v_{rel}; T) = \sum_{n_A, n_B} \sum_{J_A, J_B} \sigma_r(v_{rel}, n_A, J_A, K_A, n_B, J_B, K_B) P(n_A, n_B, T) P(J_A, J_B, K_A, K_B, T), \quad \text{Eq. 2-28}$$

em que $P(n_A, n_B, T)$ e $P(J_A, J_B, K_A, K_B, T)$ são as distribuições de *Boltzmann* normalizadas para os graus de liberdade vibracionais (n_i) e rotacionais (J_i e K_i) na temperatura T . A multiplicação da eq. 2-28 por v_{rel} resultará na constante de velocidade para uma velocidade relativa fixa:

$$k(v_{rel}; T) = v_{rel} \sigma_r(v_{rel}; T) \quad \text{Eq. 2-29}$$

Integrando a constante de velocidade sobre todas as velocidades relativas da distribuição de *Boltzmann* para uma temperatura T tem-se a constante de velocidade de uma reação térmica bimolecular,

$$k(T) = \int_0^{\infty} v_{rel} \sigma_r(v_{rel}; T) P(v_{rel}; T) dv_{rel} \quad \text{Eq. 2-30}$$

Na mecânica clássica, a expressão da seção de choque de reação é dada por

$$\sigma_r = \int_0^{b_{max}} P_r(b) 2\pi b db, \quad \text{Eq. 2-31}$$

em que b é o parâmetro de impacto, b_{max} é o mais alto parâmetro de impacto que produz reação e $P_r(b)$ é a probabilidade de reação em uma função do parâmetro de impacto. Para um valor aleatório de b , a média da probabilidade de reação é N_r/N (em que N é o número total de trajetórias e N_r são as trajetórias reativas). De modo que a seção de choque de reação é

$$\sigma_r = \frac{N_r}{N} \pi b_{max}^2 \quad \text{Eq. 2-32}$$

Logo, a amostragem nas reações bimoleculares é realizada variando-se: o parâmetro de impacto, as orientações relativas (θ) e a temperatura (energia de colisão ou v_{rel}). Se a amostragem é realizada de forma adequada pode-se determinar a seção de choque de reação e, por consequência, a constante de velocidade. Além disso, para cada conjunto de b , θ e v_{rel} , amostragens nas condições iniciais dos números quânticos n , J e K devem ser feitas, de modo similar ao realizado nas reações unimoleculares.

2.1.4.3 Amostragem do TS

Simulações de dinâmica direta com métodos de estrutura eletrônica de acurados podem ser realizadas para estudar eventos químicos pós-TS, por exemplo, a proporção de produtos em reações que apresentam bifurcação na PES. Apesar da demanda de tempo de CPU alta para calcular cada passo de integração da trajetória, estas são, geralmente, propagadas por um período temporal relativamente pequeno. Neste caso, um número de passos pequeno de integração pode ser representativo para o estudo do evento químico.

Uma questão interessante que surge neste tipo de procedimento da dinâmica a partir do TS é que tipo de amostragem deve ser utilizado? Apesar

do avanço recente da espectroscopia de femtossegundos, ter tornando possível excitar níveis vibracionais específicos do “TS” de certos sistemas reacionais, poder-se-ia, *a priori*, identificar os níveis do “TS” populados e, então, simular dinamicamente as condições experimentais. No entanto, na prática se assume que a população dos níveis rotacionais-vibracionais do TS pode ser amostrada a partir das suposições das teorias estatísticas.

A TST canônica assume que existe uma distribuição de *Boltzmann* das populações dos estados do TS. A constante de velocidade TST é dada por

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_r} e^{-E_a/(k_B T)}, \quad \text{Eq. 2-33}$$

em que T é a temperatura, k_B é a constante de *Boltzmann*, h é a constante de *Planck*, Q é a função de partição molecular para o TS ($Q^\ddagger$) e os reagentes (Q_r) e E_a é a energia de ativação. O modelo semi-clássico rotor-rígido/modo-normal pode ser usado para amostrar os estados do TS. Logo, as amostragens nas condições iniciais dos números quânticos n (vibracional), J e K (rotacionais) são realizadas de modo similar ao realizado nas reações unimoleculares (ver subseção 2.1.4.1). Nesta aproximação, a coordenada de reação, associada à frequência imaginária do TS, é tratada como uma coordenada translacional com energia $E_t^\ddagger$, sendo amostrada de maneira clássica. Os valores de $E_t^\ddagger$ são selecionados de acordo com a função de distribuição

$$P(E_t^\ddagger) = \frac{e^{-\frac{E_t^\ddagger}{k_B T}}}{k_B T}, \quad \text{Eq. 2-34}$$

o qual pode ser amostrado por uma função de distribuição cumulativa

$$E_t^\ddagger = -k_B T \ln(1 - R), \quad \text{Eq. 2-35}$$

em que R é um número aleatório. O momento da coordenada de reação é $P_t^\ddagger = 2(E_t^\ddagger)^{1/2}$.

Na formulação microcanônica, por exemplo, baseando-se na teoria RRKM, assume-se que todos os níveis rotacionais-vibracionais dos graus de liberdade ortogonais à coordenada de reação têm igual probabilidade de serem populados. O modelo semi-clássico rotor-rígido/modo-normal pode

ser usado para amostrar as populações dos estados do TS (ver subseção 2.1.4.1). Assumindo um rotor rígido simétrico, a energia do TS é escrita como

$$E^\ddagger = E_{nJK}^\ddagger + E_t^\ddagger, \quad \text{Eq. 2-36}$$

em que $E^\ddagger$ é a altura da barreira, $E_t^\ddagger$ é a energia da coordenada translacional e $E_{nJK}^\ddagger$ é a energia dos níveis rotacionais-vibracionais dos graus de liberdade ortogonais à coordenada de reação. O primeiro passo é selecionar aleatoriamente os níveis de energia do TS. A energia $E_t^\ddagger - E_{nJK}^\ddagger$ restante é colocada na coordenada translacional.

Uma aplicação interessante deste tipo de simulação a partir do TS está na possibilidade de corrigir o valor da constante de velocidade obtida pelas teorias estatísticas. Isto porque a TST canônica ou microcanônica baseia-se na suposição das trajetórias cruzarem o TS apenas uma vez. Portanto, os recruzamentos de barreira não são levados em consideração pela TST. O procedimento realizado para corrigir a constante de velocidade consiste em determinar o número de recruzamentos de barreira, que podem ser contabilizados inicializando trajetórias a partir do TS com amostragens dos graus de liberdade a partir de uma distribuição de *Boltzmann* apropriada.

2.1.5 Limitações da BOMD e dinâmica *ab initio*

Por se basear na aproximação de *Born-Oppenheimer* este tipo de dinâmica clássica não pode ser utilizada para descrever sistemas nas regiões da PES que apresentarem interseções cônicas, ou melhor, nas reações em que os termos de acoplamento elétron-núcleo não podem ser desprezados.

Outra limitação deste método está na utilização de trajetórias clássicas para simular sistemas quânticos. Neste caso, alguns efeitos intrínsecos da mecânica quântica não são considerados, como: tunelamento, interferência e trocas de energia quantizada entre os graus de liberdade. Além disso, não existe um análogo clássico para a ZPE. Assim, em uma trajetória clássica,

um modo normal pode ter energia menor que a sua respectiva ZPE, sendo uma situação impossível quanticamente (STOCK e MÜLLER, 1999).

Crítica à literatura. A utilização do termo *ab initio* para descrever métodos dinâmicos precisa ser considerada de modo mais aprofundado (MARX e HUTTER, 2009). Em estrutura eletrônica assume-se que um método é *ab initio* quando não utilizam dados ou parâmetros experimentais, exceto pelas constantes fundamentais, e que, por algum procedimento hierárquico (bem definido e único) possa levar à solução exata da equação de *Schrödinger* eletrônica independente do tempo. Assumindo os mesmos critérios para métodos dinâmicos, estes para serem *ab initio* teriam que fornecer a solução exata da equação de *Schrödinger* dependente do tempo para elétrons e núcleos. Logo, um método que utilize cálculos *ab initio* de energia eletrônica e de seu gradiente (e sua Hessiana) numa dada configuração nuclear não pode ser denominado de dinâmica *ab initio*, pois não há um procedimento para seu aprimoramento que leva à solução exata da equação de *Schrödinger* dependente do tempo. De fato, existe um formalismo denominado de dinâmica de elétrons e núcleos (END, do inglês *electron-nuclear dynamics*) que é *ab initio*, pois satisfaz os critérios citados. Foram propostas 12 níveis de aproximações hierárquicas que fornecem um procedimento único para a solução exata (ÖHRN e DEUMENS, 1999). O nível mais simples consiste em descrever a função de onda eletrônica por um determinante e a função de onda nuclear por funções gaussianas com larguras nulas (núcleos clássicos). Note, entretanto, que mesmo nesta aproximação mais simples, os movimentos eletrônicos e nucleares são acoplados.

3 A SINCRONICIDADE NO MECANISMO DA REAÇÃO DE DIELS-ALDER

As regras para racionalizar as reações pericíclicas, inegavelmente, representam uma das maiores realizações da química orgânica teórica. Sendo o ápice desta realização o desenvolvimento de regras simples que sistematizaram uma série de reações aparentemente dissonantes. Começando em 1965, *Woodward* e *Hoffmann* desenvolveram o conceito de conservação de simetria de orbital para reações pericíclicas (WOODWARD e HOFFMANN, 1969). *Fukui* apresentou um ponto de vista alternativo, que foca na interação de orbitais moleculares de fronteira (FUKUI, 1971). *Zimmerman* estendeu estas ideias com o conceito de orbitais de *Hückel* e *Möbius* (ZIMMERMAN, 1971). Juntos, estes modelos consolidaram as reações de eletrociclicização, cicloadição, rearranjo sigmatrópico, quelotrópicas e cicloadição dipolar dentro de uma mesma estrutura conceitual.

A reação de Diels-Alder (D-A), também conhecida como cicloadição [4+2], é talvez a mais importante das reações pericíclicas. Por criar um anel, frequentemente com grande regioseletividade e podendo gerar quatro centros estereogênicos, a reação de D-A tem aplicação difundida dentro da orgânica sintética (FRINGUELLI e TATICCHI, 2002). De um modo geral, a reação dá-se entre um dieno conjugado e um composto contendo uma ligação dupla,

chamado dienófilo, que ao se combinarem formam um produto que contém duas novas ligações σ .

Apesar de mais de oitenta anos após a sua descoberta (DIELS e ALDER, 1928), a reação de D-A ainda atrai atenção considerável na comunidade química. Quiçá o mais surpreendente são as controvérsias na interpretação do mecanismo de reação (HOUK, GONZÁLEZ e LI, 1995). Nas últimas quatro décadas o tema da natureza do mecanismo da reação de D-A fez emergir debates calorosos entre vários pesquisadores experimentais e teórico-computacionais (DEWAR e PYRON, 1970; CARAMELLA, HOUK e DOMELSMITH, 1977; DEWAR, OLIVELLA e RZEPA, 1978; DEWAR, 1984; MAUGH II, 1984; BORDEN, LONCHARICH e HOUK, 1988; STORER, RAIMONDI e HOUK, 1994; HORN, HEREK e ZEWAIL, 1996; BENO, HOUK e SINGLETON, 1996; SINGLETON, E, *et al.*, 2001; DOS SANTOS, TEIXEIRA e LONGO, 2009). Neste embate longo três caminhos de reação limites são considerados, a saber: (1) concertado síncrono, caracterizada pela formação simultânea das duas novas ligações σ ; (2) concertado assíncrono ou em dois estágios, em que as duas ligações σ são formadas em tempos distintos. Sendo que, na formação da primeira ligação σ , uma espécie de intermediário “birradicalar” instável com tempo de vida muito curto é formado. Deste modo, o processo de ciclização ocorre antes da rotação da ligação C–C, então

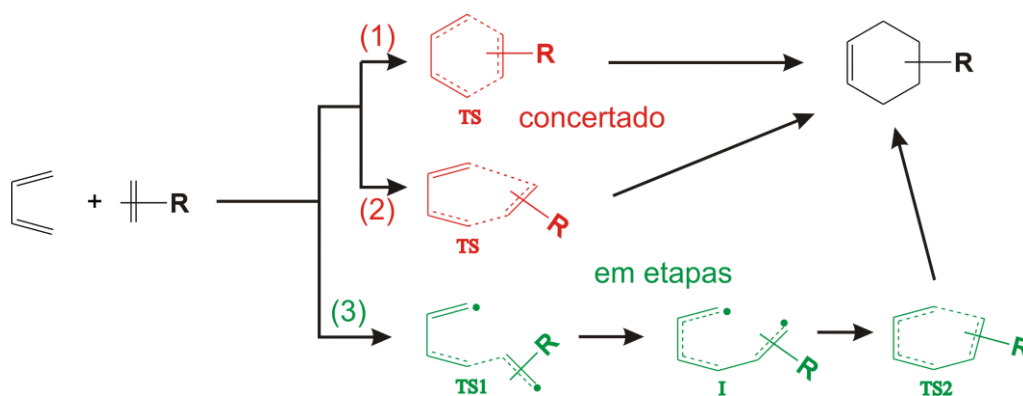


Figura 3.1: Representações esquemáticas dos caminhos de reação de Diels-Alder: concertado síncrono (1) e assíncrono (2) e em etapas (3), em que este último envolve um possível intermediário, I. TS representa o estado de transição e R um grupo substituinte.

retendo a estereoquímica; e (3) em etapas, em que também as duas ligações σ são formadas em tempos distintos. No entanto, este mecanismo envolve a formação de um birradical com um tempo de vida longo, sendo suficiente para uma possível alteração da estereoquímica da reação. A figura 3.1 contrasta as três possibilidades de mecanismos.

Os estudos e discussões sobre os três possíveis mecanismos de reação ao longo destes últimos quarenta anos podem ser divididos em dois confrontos principais: (i) concertado *versus* em etapas e (ii) concertado síncrono *versus* assíncrono. Na próxima seção serão revisados alguns aspectos teórico-computacionais e experimentais importantes a respeito da dicotomia (i) e (ii) no mecanismo da reação D-A.

3.1 Revisão da Literatura

3.1.1 O Mecanismo da Reação de Diels-Alder: Concertado *versus* em Etapas

Experimentalmente, características como estereoespecificidade e a falta de um isolamento (ou aprisionamento) de um intermediário birradicalar sugerem que a reação de D-A tem um mecanismo concertado. Tal interpretação experimental é suportada por investigações de efeitos de substituintes na constante de velocidade (HANCOCK e WOOD JNR., 1988) e por estudos do efeito isotópico cinético (KIE, do inglês *kinetic isotope effects*) de deutério (STORER, RAIMONDI e HOUK, 1994; GAJEWSKI, PETERSON, *et al.*, 1989). Corroborando com esta assinatura, estudos teórico-computacionais de um conjunto extenso de reações de D-A concordam que o mecanismo concertado é favorecido por 2 a 7 kcal mol⁻¹ com relação ao mecanismo em etapas (LISCHKA, VENTURA e DALLOS; DOMINGO, ARNO, *et al.*, 2002; CHEN, HOUK e FOOTE, 1998; GOLDSTEIN, BENO e HOUK, 1996; STORER, RAIMONDI e HOUK, 1994; GAJEWSKI, PETERSON, *et al.*, 1989).

Das reações de D-A, a CHN⁴ (eteno + 1,3-butadieno → ciclohexeno) é a que apresenta o maior número de estudos sobre as questões do mecanismo de reação. Na próxima subseção serão revisados alguns detalhes importantes dos aspectos teórico-computacionais e experimentais no entendimento do mecanismo desta reação D-A.

3.1.1.1 O Mecanismo Concertado da Reação CHN

A aplicação da grande maioria de métodos quânticos de estrutura eletrônica à reação CHN fornece um mecanismo concertado. Um grande número de estimativas computacionais da barreira de ativação tem sido reportado para esta reação, alguns estão listados na tabela 3.1.

Um estudo cinético experimental em fase gás, realizado entre 760 e 921 K, da reação CHN foi reportado (ROWLEY e STEINER, 1951). A barreira de ativação encontrada pelos autores foi de $27,5 \pm 2$ kcal mol⁻¹, e a entalpia da reação de $-37,9 \pm 1$ kcal mol⁻¹. Quando E_a foi estimado usando valores da retro-D-A, os valores obtidos foram 26,6 e 33,1 kcal mol⁻¹, respectivamente (UCHIYAMA, TOMIOKA e AMANO, 1964) e (SMITH e GORDON, 1961). O valor de $27,5 \pm 2$ kcal mol⁻¹ tem sido considerado na literatura como a melhor estimativa da barreira de ativação (GUNER, KHUONG, *et al.*, 2003).

Tabela 3.1: Energias de ativação E_a ¹ (kcal mol⁻¹) calculadas por diferentes métodos (energia // geometria) e distâncias R_{C-C} (Å) no TS.

Método	R_{C-C}	E_a
HF/3-21G // HF/3-21G²	2,210	35,9
HF/6-31G* // HF/6-31G^{*3}	2,201	45,0
HF/6-31G** // HF/6-31G^{**4}	2,273	45,9
CASSCF(6,6)/6-31G* // CASSCF(6,6)/6-31G^{*5}	2,223	43,8
CASSCF(6,6)/6-31G** // CASSCF(6,6)/6-31G^{**6}		39,4
MRMP2-CAS(6,6)/6-31G* // B3LYP/6-31G^{*7}		28,6
CASPT2/6-31G* // CASSCF(6,6)/6-31G^{*8}		25,0

⁴ Notação que será utilizada no restante do texto.

MR-AQCC/6-31G* // MR-AQCC/6-31G*⁹	2,240	25,7
MP2/6-31G* // MP2/6-31G*¹⁰	2,285	18,5
MP2/6-311G** // B3LYP/6-31G¹¹		17,5
MP3/6-31G* // HF/6-31G*³		26,9
MP4(SDQ)/6-31G* // HF/6-31G*³		29,0
B3LYP/6-31G* // B3LYP/6-31G*^{12,13}	2,272	24,9
B3LYP/6-31G** // B3LYP/6-31G**¹⁴	2,268	22,4
MPW1K/6-31+G** // MPW1K/6-31+G**⁸		24,4
KMLYP/6-31G* // KMLYP/6-31G*⁸		21,1
OLYP/6-311+G(2d,p) // OLYP/6-311+G(2d,p)¹⁵		30,1
O3LYP/6-311+G(2d,p) // O3LYP/6-311+G(2d,p)¹⁵		30,1
QCISD(T)/6-31G* // B3LYP/6-31G*¹⁶		25,0
CCSD/6-311G** // B3LYP/6-31G¹¹		30,8
CCSD(T)/6-311G** // B3LYP/6-31G¹¹		25,7

¹ Alguns destes cálculos incluem a ZPE; ² (HOUK, LIN e BROWN, 1986); ³ (BACH, MCDOUALL e SCHLEGEL, 1989); ⁴ (STANTON e MERZ, 1994); ⁵ (LI e HOUK, 1993); ⁶ (SAKAI, 2000); ⁷ (ISOBE, TAKANO, *et al.*, 2002); ⁸ (GUNER, KHUONG, *et al.*, 2003); ⁹ (LISCHKA, VENTURA e DALLOS); ¹⁰ (HERGES, JIAO e SCHLEYER, 1994); ¹¹ (FROESE, HUMBEL, *et al.*, 1997); ¹² (JURSIC e ZDRAVKOVSKI, 1995); ¹³ (GOLDSTEIN, BENO e HOUK, 1996); ¹⁴ (KRAKA, WU e CRAMER, 2003); ¹⁵ (GUNER, KHUONG, *et al.*, 2004); ¹⁶ (BARONE e ARNAUD, 1997).

Algumas tendências podem ser obtidas a partir da tabela 3.1, as quais podem ser relacionadas com problemas já relatados sobre os métodos de química quântica. Por exemplo, os valores calculados com o método HF superestimam a barreira, predizendo uma E_a duas vezes maior que o valor experimental. A omissão dos efeitos de correlação eletrônica de *Coulomb* afeta seriamente a descrição balanceada de geometrias bem distintas dos pontos críticos de uma reação, como TS e reagentes. Neste caso, a geometria do TS, com ligações parciais, requer um tratamento adequado principalmente da energia de distorção para uma descrição apropriada. Além

disso, a inclusão de correlação não-dinâmica é também insuficiente para descrever a reação. Os valores obtidos de E_a com o CASSCF superestimam a barreira em aproximadamente 20 kcal mol⁻¹.

O que também pode ser notado da tabela 3.1 é que a inclusão dos efeitos de correlação dinâmica, seja em uma função mono- ou multi-determinantal, é indispensável para uma boa estimativa de E_a . De maneira geral:

1. O método MP2 diminui substancialmente a barreira quando comparado aos resultados HF, entretanto, tais valores predizem uma E_a muito baixa, variando entre 16 – 20 kcal mol⁻¹. Já os métodos MP3 e MP4 melhoram significativamente as previsões de E_a quando comparados aos resultados MP2;
2. Correções com os métodos de perturbações ou com interação de configurações melhoram significativamente os resultados CASSCF. Os valores obtidos com os métodos MRMP2, CASPT2, MRAQQC predizem valores da barreira de ativação bem próximos do experimental;
3. A grande maioria dos métodos DFT fornece boas estimativas de E_a . Em particular, B3LYP (E_a = 23 – 27 kcal mol⁻¹) e MPW1K (E_a = 24,4 kcal mol⁻¹). Entretanto, os resultados de KMLYP e BPW91 subestimam a barreira de ativação;
4. As previsões obtidas com os métodos CI e CC estão bem próximas do valor experimental. Particularmente, os resultados CC dependem bastante da inclusão de excitações triplas.

Como se verifica na tabela 3.1, as barreiras de ativação estimadas pelos métodos *ab initio* (particularmente MP e CC) são, fortemente, dependentes da inclusão das ordens de perturbação superiores. Estes resultados podem ser entendidos como reflexo do procedimento hierárquico e bem definido, que os métodos *ab initio* apresentam, no tratamento do resgate da correlação eletrônica. Os métodos DFT também melhoram as barreiras de ativação se comparado ao método HF, já que, de certa forma, incluem correlação eletrônica, porém, *a priori*, é muito difícil prever se um método DFT vai ser melhor que outro na descrição de propriedades

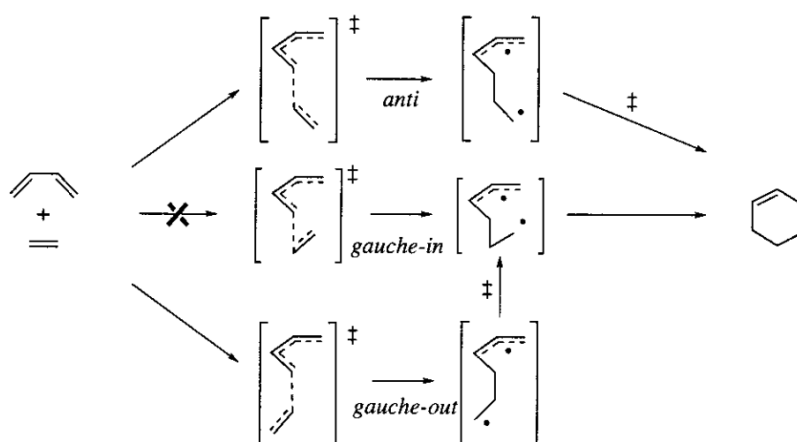


Figura 3.2: Representações esquemáticas dos caminhos possíveis em etapas da reação CHN.

moleculares específicas, como neste caso da barreira de ativação, pois o tratamento da correlação eletrônica nos métodos DFT não ocorrerem de uma forma bem definida se comparados aos métodos *ab initio*. Talvez por isso o número de trabalhos tipo “*benchmark*” com os DFT é cada vez mais comum na atualidade (YU, 2012; SWART, SOLÀ e BICKELHAUPT, 2010; ZHAO e TRUHLAR, 2010; BENTO, SOLÀ e BICKELHAUPT, 2008).

Por fim, pode-se também extrair algumas tendências a respeito dos métodos quânticos na descrição da geometria do TS. Talvez, o parâmetro geométrico mais importante do TS é distância das duas ligações entre os dois fragmentos (R_{C-C}). Apesar das diferenças grandes entre os métodos na descrição das barreiras de ativação, o que surpreende quando se observa a tabela 3.1 é a variação pequena dos valores de R_{C-C} (variando somente de 2,201 a 2,286 Å) quando são comparados os métodos.

3.1.1.2 O Mecanismo em Etapas da Reação CHN

Computacionalmente, o caminho em etapas tem sido investigado com métodos diferentes. A questão a ser respondida pelos métodos é qual caminho de reação é o preferencial: em etapas ou concertado? Existem três conformações de intermediários birradicais considerados para o caminho

em etapas: *anti*, *gauche-in* e *gauche-out*. Na figura 3.2 estão representados esquematicamente estes confôrmeros e seus TS correspondentes.

O caminho em etapas com energia menor é o que passa pelo TS *anti*. Outro caminho alternativo passa pelo TS *gauche-out*, que tem aproximadamente 2,0 kcal mol⁻¹ (MR-AQCC/6-31G* (LISCHKA, VENTURA e DALLOS)) mais energia que o caminho *anti*. Um terceiro confôrmero birradicalar possível seria o *gauche-in*. Entretanto, a aplicação de métodos quânticos diferentes (UB3LYP, CASSCF e MR-AQCC) não localizou um intermediário para tal caminho.

Comparações entre os caminhos em etapas *anti* com o concertado síncrono têm sido realizadas com métodos quânticos diferentes. Na tabela 3.2 estão listados alguns resultados a respeito desta comparação. Apenas o método HF estima que o caminho em etapas seja o preferencial, enquanto que todos os outros métodos (UMP2, UB3LYP, CASSCF, MR-AQCC, UCCSD(T), UQCISD(T)) têm sugerido o contrário.

Tabela 3.2: Energias de ativação (kcal mol⁻¹) para o caminho em etapas *anti*, E_a^{anti} , e concertado síncrono, E_a^{sin} , calculadas por métodos diferentes (energia // geometria).

Método	E_a^{anti}	E_a^{sin}
UHF/6-31G* // UB3LYP/6-31G* ¹	21,3	46,6
UMP2/6-31G* // UB3LYP/6-31G* ¹	49,9	20,4
CASSCF(6,6)/6-31G* // UB3LYP/6-31G* ¹	46,6	45,1
CASSCF(6,6)/6-31G* // CASSCF(6,6)/6-31G* ²	45,6	43,6
MR-AQCC/6-31G* // CASSCF(6,6)/6-31G* ²	32,0	25,7
UB3LYP/6-31G* // UB3LYP/6-31G* ³	33,6	24,8
UQCISD(T)/6-31G* // CASSCF(6,6)/6-31G* ⁴	39,2	29,4
UCCSD(T)/6-31G* // UB3LYP/6-31G* ¹	40,7	27,6

¹ (ISOBE, TAKANO, *et al.*, 2002); ² (LISCHKA, VENTURA e DALLOS); ³ (GOLDSTEIN, BENO e HOUK, 1996); ⁴ (LI e HOUK, 1993).

Experimentalmente, Houk e colaboradores têm provido evidências em favor do mecanismo concertado (HOUK, LIN e BROWN, 1986). Neste

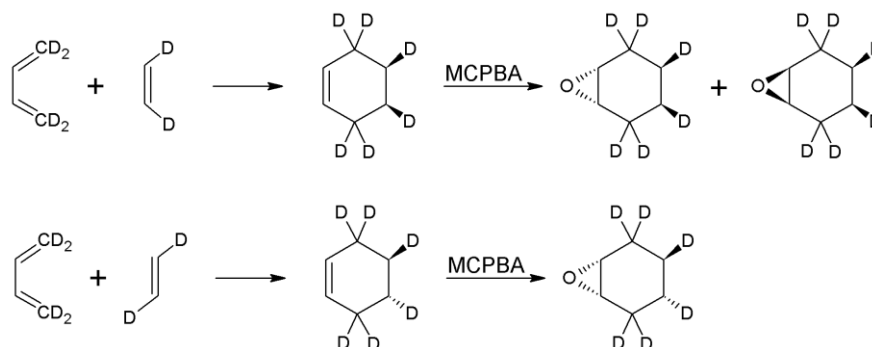


Figura 3.3: Reação do 1,1,4,4-tetradeutério-1,3-butadieno com o *cis*- ou *trans*-1,2-dideutério-eteno (MCPBA, do inglês *m-chloroperoxybenzoic acid*).

trabalho, o estudo foi realizado na reação do 1,1,4,4-tetradeutério-1,3-butadieno com o *cis*- ou *trans*-1,2-dideutério-eteno produzindo o tetradeutério-ciclohexeno (ver figura 3.3). Os ciclohexenos obtidos foram oxidados com MCPBA para gerar os epóxidos correspondentes, os quais foram caracterizados por RMN de ¹H. A quantidade observada pelos autores do isômero que não conserva a estereoespecificidade foi menor que 1%. Assim, se a reação ocorresse em etapas, passando por um intermediário birradicalar, uma mistura de isômeros deveria ser encontrada. Os autores concluíram que a barreira de ativação do caminho concertado é no mínimo 3,7 kcal mol⁻¹ menor que o em etapas.

3.1.2 A Dicotomia da Sincronicidade no Mecanismo Concertado da Reação de Diels-Alder

Em meados de 1980, um debate caloroso emergiu sobre a natureza do mecanismo das reações pericíclicas. O foco deste debate esteve em uma das suposições de *Woodward-Hoffmann*, a saber: reações que ocorrem via TS pericíclico e simétrico são aquelas em que a quebra ou formação de ligações ocorrem de forma sincronizada.

Dois trabalhos resumem bem este debate: (i) (DEWAR, 1984) “*Multibond Reactions Cannot Normally Be Synchronous*” e (ii) (BORDEN, LONCHARICH e HOUK, 1988) “*Synchronicity in Multibond Reactions*”. E, logicamente, a reação de D-A é tema importante neste embate.

Em (i), *Dewar* sugeriu uma “nova” lei que regularia o curso das reações, definindo: “*synchronous multibond reactions are normally prohibited*”. Para o autor, o mecanismo da reação de D-A como a CHN é concertada, porém assíncrona, ou seja, em dois estágios. A base da argumentação de *Dewar*, para que reações com quebra ou formação de duas ou mais ligações não poderia ser ordinariamente sincronizada, foi em três tipos de evidências:

1. Argumentação teórica. Baseado nas interpretações das curvas de *Bell-Evans-Polanyi*, os autores supõem que certas reações, as quais são denominadas como síncronas pela formulação de *Woodward-Hoffmann*, poderiam ser assíncronas pelo princípio de *Evans*. A formulação de *Woodward-Hoffmann* é baseada na simetria dos orbitais moleculares, ou seja, no princípio da sobreposição efetiva máxima entre os orbitais moleculares. Diferentemente, o princípio de *Evans* é baseado na suposição da relação linear entre a energia de ativação e entalpia de reação. Assim, os autores concluíram que: “*These arguments show that no qualitative theory can on its own lead to reliable conclusions concerning the mechanism of any multiband pericyclic reaction*”;
2. Resultados de cálculos. A aplicação dos métodos semi-empíricos MINDO/3 e MNDO para reações específicas com formação e quebra de múltiplas ligações geralmente encontra TS assimétricos. Por exemplo, este é o caso da reação CHN (DEWAR, OLIVELLA e RZEPA, 1978);
3. Comparação com experimentos. Interpretando resultados experimentais disponíveis na época em favor do mecanismo em dois estágios obtidos a partir dos cálculos semi-empíricos.

Contestando as interpretações de *Dewar*, em (ii) os autores justificaram o conceito de sincronismo nas reações com múltiplas ligações sendo rompidas e/ou formadas a partir de duas argumentações principais:

1. Resultados de Cálculos. Para os autores a evidência principal de *Dewar* estava nos cálculos semi-empíricos. Naquela época, a aplicação de métodos *ab initio* começava a se torna corriqueira ao estudo de mecanismos de reação. Diferentemente aos resultados semi-empíricos, os métodos *ab initio* fornecem para a reação CHN um TS simétrico (CARAMELLA, HOUK e DOMELSMITH, 1977);
2. Dados experimentais. Os resultados experimentais disponíveis na época foram reexaminados e, justificativas em favor do mecanismo síncrono foram consideradas. Por exemplo, os valores dos KIE secundários (GAJEWSKI, PETERSON, *et al.*, 1989).

As conjecturas atuais sobre este tema é baseado em estudos computacionais convencionais, ou seja, por métodos estáticos. O consenso que emerge na literatura é que o caráter da geometria do TS e a forma da PES definem como ocorrerá a formação das novas ligações σ . Tal interpretação é suportada por cálculos da IRC. Além disso, tal suposição tem sido argumentada como sendo favorável devido ao TS simétrico possuir algum caráter aromático (HERGES, JIAO e SCHLEYER, 1994). A caracterização do mecanismo de reação de D-A pelo caráter geométrico do TS já está bem aceita e difundida na físico-química orgânica. Por exemplo, o livro “*Advanced Organic Chemistry. Parte A: Structure and Mechanisms*” tem seção destacada para esta interpretação (CAREY e SUNDBERG, 2007). Neste sentido, as reações de D-A que apresentam um TS simétrico (quase sempre formado por dienos e dienófilos simetricamente substituídos, porém existem exceções (CHEN, HOUK e FOOTE, 1998; SINGLETON, E, *et al.*, 2001)) implicará em um processo sincronizado de formação das duas novas ligações. Já para um TS assimétrico, quase sempre por consequência de grupos substituintes – associados a efeitos estéricos, mesoméricos, indutivos e de polarizabilidade (ROBIETTE, MARCHAND-BRYNAERT e PEETERS,

2002) – no dieno/dienófilo, o mecanismo de formação será assíncrono. Além disso, as adições assíncronas podem ser classificadas de acordo com o grau de assimetria do TS (isto é, pela diferença entre as duas ligações parcialmente formadas), podendo ser pequena, moderada ou grande.

Experimentalmente, as questões da dicotomia do mecanismo concertado ser síncrono ou assíncrono ainda não estão bem resolvidas. Em 1996, Beno, Houk e Singleton reportaram, no trabalho “*Synchronous or Asynchronous? “Experimental” Transition State from a Direct Comparison of Experimental and Theoretical Kinetic Isotope Effects for a Diels-Alder Reaction*”, ter evidências “experimentais” da sincronicidade, o que suportava a interpretação baseada no caráter geométrico do TS (BENO, HOUK e SINGLETON, 1996). O método do KIE baseia-se no efeito sobre a cinética da reação devido à substituição isotópica. Utilizando a termodinâmica estatística molecular, esta substituição leva a uma função de partição diferente para cada espécie marcada isotopicamente. Quando as funções de partição são incorporadas na TST, a razão entre as constantes de velocidade das espécies (leve e pesada) é o KIE. No entanto, em 2001, o mesmo Singleton com outros colaboradores contestaram seriamente esta interpretação baseada na comparação dos KIE (SINGLETON, E, *et al.*, 2001), pois os autores observaram ambiguidades nos resultados experimentais e computacionais dos KIE de ^2H e ^{13}C na distinção de estruturas do TS síncrono e com grande assimetria na reação de butadieno com ácido maléico. O estudo computacional realizado da reação do 1,3-butadieno com o ácido maléico fornece um TS altamente assíncrono, com as duas novas ligações parciais o diferindo em 0,512 Å. No entanto, os autores encontraram também que impondo a simetria C_s durante o procedimento de determinação do TS, o mesmo leva a um ponto de sela de segunda ordem, uma estrutura que está somente 1,6 kcal mol $^{-1}$ acima do TS. Quando uma comparação dos KIE obtidos computacionalmente destas duas estruturas com o experimental é realizada percebe-se que não pode ser feita uma distinção clara entre o mecanismo concertado síncrono e assíncrono.

Por fim, recentemente, um estudo computacional de dinâmica com o método de BOMD, aplicado à reação CHN tem mostrado resultados que

contrastam com esta interpretação baseada apenas nos aspectos geométricos do TS (DOS SANTOS, TEIXEIRA e LONGO, 2009). Neste trabalho, o objetivo dos autores foi mostrar a dependência que os resultados obtidos pela dinâmica podem apresentar quando são levadas em consideração formas diferentes de: distribuir a energia térmica (modos normais ou velocidades aleatórias) e propagar a dinâmica (conservando ou não a energia total e o momento angular total). As simulações da reação CHN foram iniciadas partindo-se do TS simétrico (a função de onda AM1 restrita foi utilizada). Contudo, mesmo partindo de uma geometria com simetria e função de onda restrita, a dinâmica forneceu um número significativo de trajetórias que seguiram caminhos assíncronos em direção ao produto.

Contudo, para a obtenção de mais detalhes sobre o papel da dinâmica na sincronicidade do mecanismo da reação de D-A são necessários mais estudos. Sendo, portanto, esta a motivação principal deste capítulo.

3.2 Objetivos e Estratégias

O objetivo principal deste estudo é investigar o papel da dinâmica no mecanismo da reação de D-A. Para isto será realizada uma comparação entre os pontos de vista dinâmico e estático na interpretação do mecanismo concertado da reação de D-A, particularmente a ênfase será nos conceitos síncrono e assíncrono. Do ponto de vista dinâmico, duas questões particulares são de interesse fundamental neste trabalho, a saber: (i) quão acuradamente a IRC representa o mecanismo de reação de D-A e (ii) verificar o papel de efeitos intrínsecos da dinâmica, como momento e tempo, na formação das duas novas ligações, ou seja, como podemos quantificar assincronicidade nas reações de D-A?

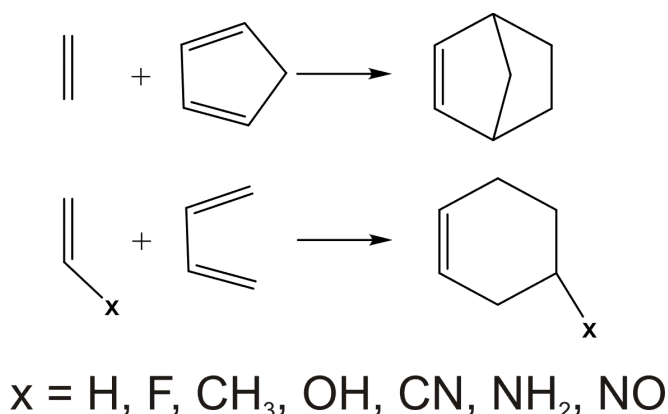


Figura 3.4: Representações esquemáticas das oito reações de D-A estudadas.

Para realizar tal estudo foram escolhidos combinações de dieno e dienófilos simples, sendo ao todo oito reações, as quais estão ilustradas esquematicamente figura 3.4. Para simplificar utilizaremos a seguinte notação para as reações estudadas:

- i. CHN = eteno + butadieno $\rightarrow$ ciclohexeno;
- ii. CHN-F = fluoroeteno + butadieno $\rightarrow$ 3-fluorociclohexeno;
- iii. CHN-CH₃ = prop-1-eno + butadieno $\rightarrow$ 3-metilciclohexeno;
- iv. CHN-OH = etenol + butadieno $\rightarrow$ ciclohex-3-en-1-ol;
- v. CHN-CN = prop-2-enonitrila + butadieno $\rightarrow$ ciclohex-3-eno-1-carbonitrila;
- vi. CHN-NH₂ = etenamina + butadieno $\rightarrow$ ciclohex-3-eno-1-amina;
- vii. CHN-NO = nitrosoeteno + butadieno $\rightarrow$ 3-nitrosociclohexeno;
- viii. NBN = eteno + ciclopentadieno $\rightarrow$ biciclo[2.2.1]hept-2-eno (norboneno).

3.3 Procedimento Computacional

O procedimento metodológico adotado para o estudo das reações de D-A foi dividido em duas partes: estático e dinâmico. Todos os cálculos foram realizados com o programa *Gaussian®09* Revisão A.1 (FRISCH, TRUCKS, *et al.*, 2009). A grande maioria dos cálculos e simulações foi realizada com os critérios padrões de convergência da energia, do gradiente e da Hessiana.

3.3.1 Método Estático

Nesta parte do trabalho foram realizados cálculos com os métodos B3LYP/6-31G(d) e CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//B3LYP/6-31G(d). O método B3LYP/6-31G(d) foi utilizado na busca e caracterização dos pontos estacionários, enquanto que o método CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//B3LYP/6-31G(d) foi utilizado apenas para os cálculos de estimativas das barreiras de ativação e reação. As estratégias utilizadas com o método B3LYP/6-31G(d) no desenvolvimento desta parte metodológica foram:

- i. Determinação e caracterização das estruturas dos reagentes e produtos das reações estudadas;
- ii. Construção das PES, as quais estejam adequadas com o caminho de reação investigado. Para isto as PES foram determinadas em função das duas distâncias que liga o dieno ao dienófilo;
- iii. Determinação e caracterização do TS. Em seguida foram realizados os cálculos da IRC no sentido direto (TS → produto) e reverso (TS → reagente), com a finalidade de garantir que o TS encontrado representa o caminho de reação dos reagentes e produto investigado.

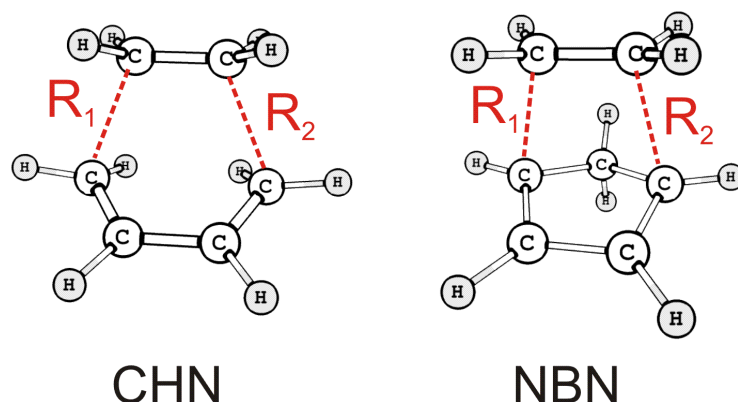


Figura 3.5: Representação em bastões e esferas das estruturas moleculares das reações estudadas. R_1 e R_2 são as distâncias utilizadas na varredura, as quais variaram entre aproximadamente [1,5 e 3,5] Å em intervalos de 0,1 Å.

As PES das reações estudadas foram construídas em função de duas distâncias entre átomos C–C, sendo as coordenadas R_1 e R_2 ilustradas na figura 3.5, as quais variaram entre aproximadamente [1,3 e 3,5] Å em incrementos de 0,1 Å. O procedimento da varredura relaxada foi realizado na determinação da PES, quer dizer, as distâncias R_1 e R_2 foram mantidas fixas, enquanto que todas outras coordenadas internas foram otimizadas.

Os TS das reações foram determinados aproximadamente com o método da amostragem da PES. Este método consiste na utilização da PES construída para se obter uma estrutura aproximada para o TS. Esta estrutura aproximada foi então utilizada na busca do TS com o algoritmo especializado, no qual o gradiente é minimizado na forma invertida, quer dizer, buscando uma geometria que seja um ponto de sela de primeira ordem na PES. Os TS foram caracterizados pelas suas constantes de força, em que somente uma deve ser negativa.

Os cálculos da IRC foram realizados de forma usual, em que a geometria inicial é o TS. Resumidamente, o cálculo da IRC realiza passos curtos ao longo do gradiente negativo até encontrar o primeiro mínimo local na PES. Para todos os cálculos da IRC realizados foi utilizado a opção

*CalcAll*⁵, a qual especifica que em cada passo as constantes de força são calculadas.

3.3.2 Método Dinâmico

Nesta parte do trabalho foram realizadas as simulações de BOMD, sendo que o método B3LYP/6-31G(d) foi empregado para os cálculos da energia, do gradiente e da Hessiana.

As trajetórias de BOMD foram inicializadas a partir do TS e propagadas na direção da formação do produto de D-A (ver subseção 2.1.4.3 para mais detalhes). Para as oito reações estudadas foram simuladas cem trajetórias, sendo que em todas elas foi computado energia, gradiente e Hessiana em cada passo. A amostragem quase-clássica, na qual se inclui a ZPE, foi usada para selecionar as condições iniciais da coordenada e do momento em cada trajetória. Esta amostragem foi realizada apenas para os graus de liberdade vibracionais e rotacionais (a energia translacional não foi considerada), sendo selecionadas a partir de suas distribuições de *Boltzmann* em 298 K. Para a amostragem rotacional foi considerado um rotor rígido simétrico. O modo normal imaginário do TS foi tratado como uma coordenada translacional, atribuindo 0,6 kcal mol⁻¹ (valor médio para 298 K) no sentido da formação do produto. Este tipo de amostragem tem sido utilizado em estudos de reações similares, por exemplo, nas reações de cicloadição 1,3-dipolar (ver as referências (XU, DOUBLEDAY e HOUK, 2010; BEKELE, CHRISTIAN, *et al.*, 2005)). As trajetórias simuladas foram propagadas de 100 a 200 fs. Este tempo de simulação foi suficiente para garantir a formação do produto e analisar a dicotomia da sincronicidade. Além disso, com este tempo de simulação curto o efeito da redistribuição da energia vibracional intramolecular deve ser mínimo (BENNUN e LEVINE, 1994). Para todas as trajetórias realizadas foram utilizados as seguintes condições:

⁵ É uma palavra-chave do programa *Gaussian*®09 que deve ser especificada no arquivo de entrada.

- a. Tamanho do passo foi de $0,250 \text{ uma}^{1/2} a_0$;
- b. O número de passos propagados variou entre 150 e 300, equivalendo aproximadamente a 100 e 200 fs, respectivamente;
- c. Algoritmo de propagação é o *predictor-corrector* com o polinômio de quinta ordem;
- d. A Hessiana foi calculada em cada passo.

3.4 Resultados e Discussões

Os resultados apresentados serão divididos em três partes principais: (i) tratamento estático, (ii) tratamento dinâmico e (iii) a natureza dinâmica do mecanismo concertado na reação de D-A. Em (i) serão apresentados e discutidos os estudos referentes à PES e IRC das oito reações estudadas. A ênfase será na comparação das diferenças e semelhanças entre os aspectos energéticos e estruturais, bem como na interpretação do mecanismo de reação com relação ao caráter (as)síncrono. Já em (ii), os resultados das trajetórias de BOMD serão apresentadas, sendo o foco principal uma comparação entre as interpretações sobre o mecanismo da reação de D-A, particularmente na sincronicidade. Nesta subseção aspectos da sincronicidade geométrica serão explorados, comparando o comportamento das trajetórias *versus* da IRC. Por fim, nesta subseção, a quantificação temporal da assincronicidade será realizada. Na última subseção (iii) será discutida a natureza dinâmica do mecanismo da reação de D-A, focando as diferenças e similaridades nos mecanismos em etapas e concertado. Esta subseção finalizará com uma comparação entre propriedades estruturais e temporais da assincronicidade em reações de cicloadição.

3.4.1 Tratamento Estático

3.4.1.1 Caracterização dos Pontos Estacionários e Energia de Ativação e de Reação

No lado esquerdo da figura 3.6 estão mostrados os mapas de contorno das PES obtidos para as oito reações estudadas: CHN, NBN, CHN-F, CHN-CH₃, CHN-OH, CHN-CN, CHN-NH₂ e CHN-NO. No lado direito da figura 3.6 estão mostradas as estruturas dos TS para cada reação. Estes mapas de contorno e os TS foram obtidos com o método B3LYP/6-31+G(d). Na construção da curva de nível a energia de referência (0,0 kcal mol⁻¹) são os respectivos produtos de reação. Nestes mapas de contorno as cores (que revelam aspectos energéticos) e os rótulos (**R**, **P** e **TS**) servem de base para diferenciar três regiões mais relevantes da PES: na região entre 1,3 e 1,8 Å está o produto (**P**); a região entre 2,6 e 3,5 Å está associada ao reagente (**R**); e entre 1,8 e 2,6 Å – está associada ao TS concertado. Comparando-se os mapas de contorno na região do **TS** de todos os sistemas estudados se verificam três grupos distintos (as linhas pontilhadas em preto inseridas nas curvas de níveis das reações CHN, CHN-CH₃, CHN-OH e CHN-NH₂ podem servir de guia para as comparações): (1) as reações CHN e NBN apresentam PES simétricas; (2) as reações CHN-F, CHN-CH₃ e CHN-OH mostram PES levemente assimétricas; (3) enquanto que nas reações CHN-CN, CHN-NO e CHN-NH₂ as PES apresentam as maiores assimetrias. No entanto, apesar das semelhanças na forma da PES para estes grupos, os detalhes energéticos nas regiões das PES podem ser distintos. Por exemplo, no grupo (1) a PES da reação CHN apresenta mais curvas de níveis (maior declividade da PES) que NBN, indicando que os deslocamentos similares de R1 *versus* R2 em NBN e CHN é acompanhado com uma maior variação de energia na reação CHN do que em NBN.

Os aspectos de simetria observados nas curvas de níveis obtidas, mostradas na figura 3.6, também são relevantes na escolha da estrutura aproximada que será utilizada para se determinar e caracterizar o TS.

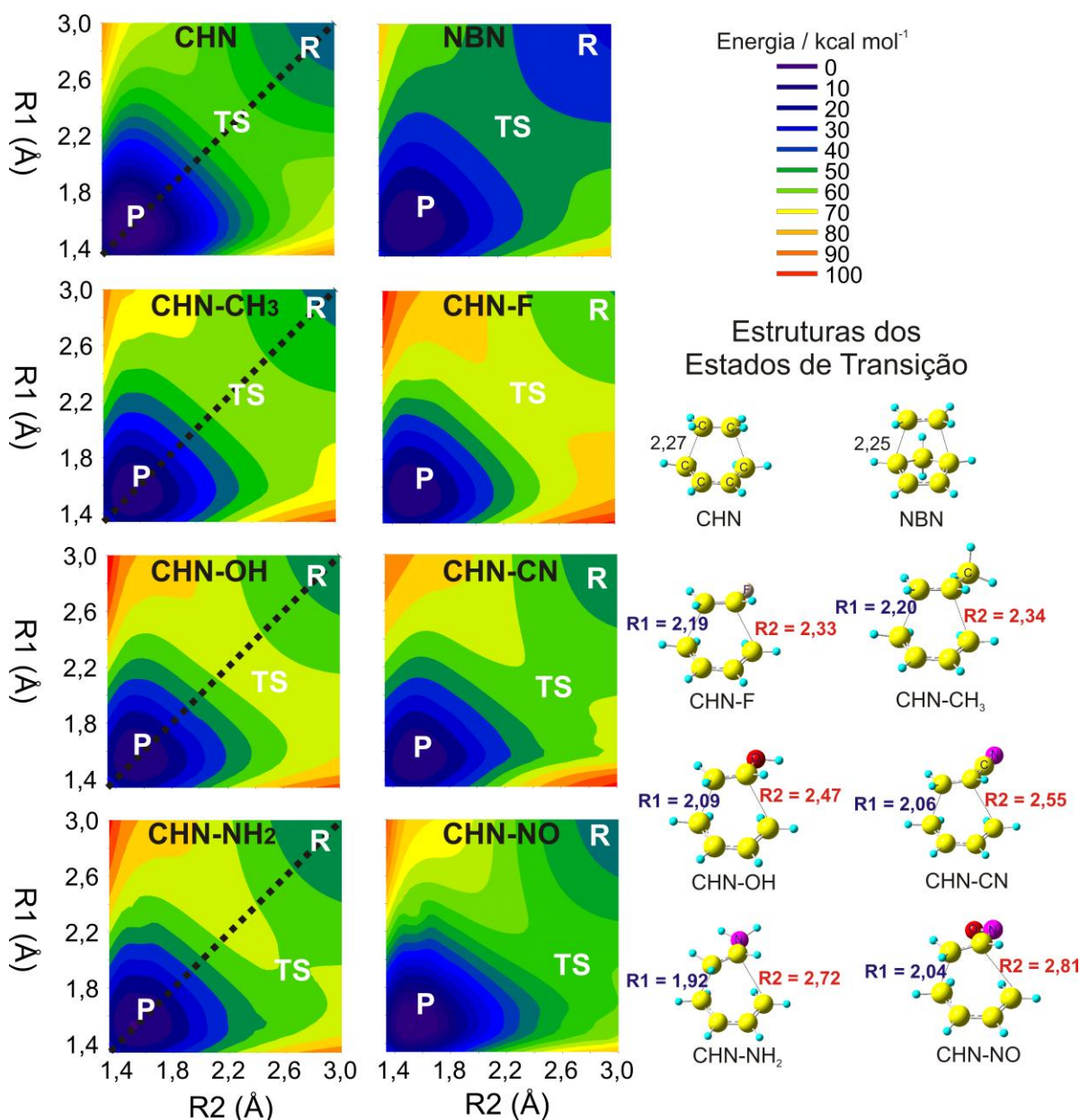


Figura 3.6: R1 *versus* R2, em Å, do gráfico de contornos da superfície de energia potencial (PES) obtidos para as 8 reações estudadas, CHN, NBN, CHN-CH₃, CHN-F, CHN-OH, CHN-CN, CHN-NO e CHN-NH₂. As PES foram computadas pelo procedimento de varredura relaxada, sendo as minimizações restritas realizadas para as coordenadas R1 e R2 (variando em intervalos de 0,1 Å). R1 e R2 estão especificadas nas estruturas dos TS mostradas no lado direito sendo R2 a coordenada associado ao carbono em que o grupo substituinte está ligado. Todos os cálculos foram realizados com o método B3LYP/6-31G(d).

Analisando as formas das PES numa região provável do TS verifica-se uma semelhança no sentido da assimetria, ou seja, para as PES assimétricas a energia aumenta (partindo dos reagentes ou produtos) mais na direção $R1 > R2$ do que na outra direção $R2 > R1$. As geometrias iniciais aproximadas utilizadas na busca do TS estão ilustradas como **TS** inseridas nas curvas de níveis de cada reação estudada.

Tabela 3.3: Estimativas das energias de ativação E_a e reação $\Delta_r E$, em kcal mol⁻¹, calculadas com os métodos ^aB3LYP/6-31G(d) e ^bCCSD(T)/6-311G(3df,2p)//B3LYP/6-31G(d) (incluindo a ZPE) e ^cexperimental. $\Delta E1 = {}^a E_a - {}^b E_a$ e $\Delta E2 = {}^a \Delta_r E - {}^b \Delta_r E$.

Reações Estudadas	Energias de ativação, E_a , e de reação, $\Delta_r E$ (kcal mol ⁻¹)							
	^a E_a	^b E_a	^c E_a ¹	$\Delta E1$	^a $\Delta_r E$	^b $\Delta_r E$	^c $\Delta_r E$ ²	$\Delta E2$
NBN	22,3	22,7	23,7	-0,4	-18,4	-25,9	-23,6	7,5
CHN	24,8	24,7	27,5	0,1	-36,7	-39,2	-37,9	2,5
CHN-CH₃	27,5	22,3	---	5,2	-34,2	-42,6	---	8,4
CHN-F	26,0	25,0	---	1,0	-38,0	-43,0	---	5,0
CHN-OH	26,5	24,0	---	2,5	-33,1	-40,2	---	7,1
CHN-CN	21,6	16,9	---	4,7	-34,6	-44,3	---	9,7
CHN-NO	17,8	19,0	---	-1,2	-31,6	-38,8	---	7,2
CHN-NH₂	28,2	26,4	---	1,8	-28,4	-35,5	---	7,1

¹ (GUNER, KHUONG, *et al.*, 2003); ² entalpia de reação obtidas a 800 e 546 K para CHN e NBN, respectivamente.

Na tabela 3.3 estão os valores de E_a e $\Delta_r E$ ($E_{produto} - E_{reagente}$) estimados com os métodos B3LYP/6-31G(d) e CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//B3LYP/6-31G(d). Apesar da utilização de uma metodologia em que o ponto estacionário não está “relaxado”, os resultados obtidos pelo método CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//B3LYP/6-31G(d) serão utilizados como referência na comparação com os valores estimados com o método de menor demanda, B3LYP/6-31G(d). Para a E_a , os valores estimados com os métodos B3LYP/6-31G(d) e CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//B3LYP/6-31G(d) apresentam uma excelente concordância quando comparados com os valores experimentais disponíveis, para as reações CHN e NBN. Para as outras

reações a concordância entre os métodos utilizados é razoável. As diferenças absolutas entre as estimativas obtidas pelo método B3LYP/6-31+G(d) e a referência variam entre 1,2 e 5,2 kcal mol⁻¹. Apenas para a reação CHN-NO o valor estimado para E_a do método B3LYP/6-31+G(d) é menor (1,2 kcal mol⁻¹) que o obtido pela referência. Em todos os outros casos o método B3LYP/6-31+G(d) superestima o valor estimado pelo método de referência. Para os valores estimados para a $\Delta_r E$ o método B3LYP/6-31G(d) e a referência concordam relativamente bem. Em todos os casos as energias estimadas pelo método B3LYP/6-31+G(d) são ligeiramente menos exotérmicas quando comparados ao método de referência, sendo que as diferenças absolutas variam entre 2,5 e 9,7 kcal mol⁻¹. As maiores diferenças para E_a e $\Delta_r E$ são para as reações CHN-CH₃ CHN-CN que apresentam os efeitos de dispersão e de correlação eletrônica, respectivamente, os quais são somente parcialmente levados em consideração pelo método B3LYP/6-31G(d).

Portanto, as estimativas de E_a e $\Delta_r E$ obtidas com o método B3LYP/6-31+G(d) são razoáveis, quando comparado aos resultados obtidos com o método de referência, CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//B3LYP/6-31G(d), ou quando comparado aos resultados experimentais disponíveis. Na verdade, já tem sido reportado na literatura que a combinação do funcional da densidade B3LYP com funções de base de *Pople* apresenta uma ótima relação custo/benefício para se estudar propriedades cinéticas e termodinâmicas de várias reações pericíclicas (GUNER, KHUONG, *et al.*, 2003; GOLDSTEIN, BENO e HOUK, 1996; BARONE e ARNAUD, 1997; JURISIC e ZDRAVKOVSKI, 1995; WIEST, HOUK, *et al.*, 1995). Desta forma, espera-se, *a priori*, que o método B3LYP/6-31G(d) forneça uma PES adequada, ao menos semi-quantitativamente, para o estudo de dinâmica que amostra a região concertada da reação de D-A. Portanto, por causa apenas da demanda computacional, os estudos de dinâmica serão realizados apenas com o método B3LYP/6-31+G(d).

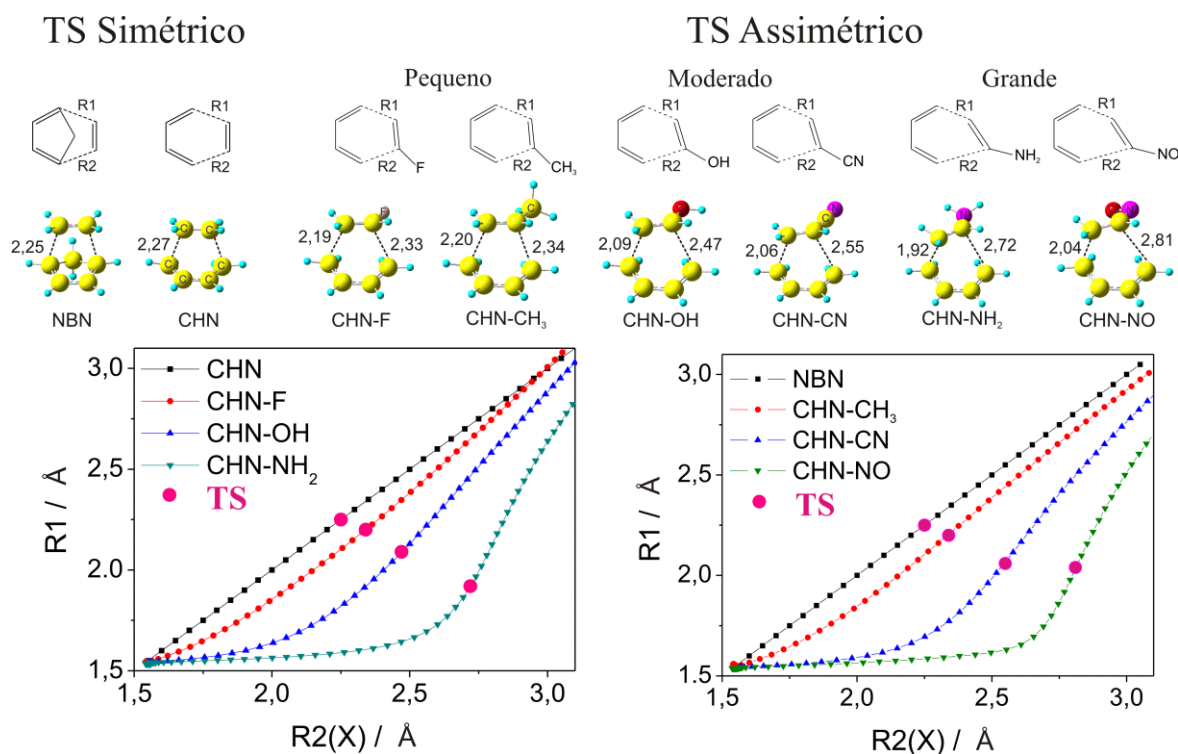


Figura 3.7: Na parte superior estão mostradas as estruturas dos TS para cada reação, estando as assimétricas classificadas como: pequeno, moderado ou grande. Na parte inferior é mostrado o comportamento da IRC em função de R1 e R2 para as reações estudadas. No gráfico da esquerda as reações CHN, CHN-F, CHN-OH e CHN-NH₂ e gráfico da direita as reações NBN, CHN-CH₃, CHN-CN e CHN-NO.

3.4.1.2 A Interpretação do Mecanismo de Reação

Na figura 3.7 estão mostradas as estruturas dos TS e as IRC, em função de R1 e R2, para as todas as reações estudadas: CHN, NBN, CHN-F, CHN-CH₃, CHN-OH, CHN-CN, CHN-NO e CHN-NH₂. As estruturas dos TS são classificadas como simétrica ou assimétrica. Apenas nas reações CHN e NBN os TS são classificados como simétricos, isto porque as geometrias destes TS podem ser classificadas de acordo com o grupo pontual C_s, sendo iguais as distâncias associadas às ligações parcialmente formadas R1 e R2. Diferentemente, nas outras reações em que as estruturas dos TS foram classificadas como assimétricas sempre se observa a desigualdade R2 > R1

entre as ligações parcialmente formadas, sendo R1 a ligação parcial em que o grupo substituinte não está ligado. Além disso, os TS assimétricos foram classificados quanto ao grau de assimétrica, podendo ser pequeno, moderado ou grande. Este grau de assimetria está relacionado com diferença das ligações parcialmente formadas, $\Delta d = R2 - R1$. Portanto, nesta classificação: $\Delta d_{TS} = 0,14 \text{ \AA}$ – para as reações CHN-F e CHN-CH₃ – são rotuladas como levemente assimétricas; $\Delta d_{TS} = 0,38$ e $0,49 \text{ \AA}$, respectivamente para as reações CHN-OH e CHN-CN, são classificadas como moderadamente assimétricas; e por último as altamente assimétricas, sendo para $\Delta d_{TS} = 0,77$ e $0,80 \text{ \AA}$, respectivamente para as reações CHN-NO e CHN-NH₂.

Na figura 3.7, o comportamento da IRC para as oito reações está de acordo com a interpretação usual desta metodologia estática na reação de D-A. De uma maneira geral, verificam-se quatro grupos bastante similares: (1) CHN e NBN; (2) CHN-F e CHN-CH₃; (3) CHN-OH e CHN-CN; e (4) CHN-NO e CHN-NH₂. Estas similaridades de comportamento observadas nestes grupos estão relacionadas com a semelhança na forma da PES bem como do caráter geométrico do TS. Para as reações CHN e NBN, com TS simétrico, a IRC sugere que a formação das duas novas ligações ocorre de forma uníssona. Diferentemente, para as reações com TS assimétricos, o comportamento da IRC mostra adições das novas ligações C-C de forma não simultânea. Contudo, é interessante observar duas tendências no comportamento da IRC das reações com TS assimétricos:

- i. As ligações associadas à coordenada R1, em que o grupo substituinte não está ligado, são sempre formadas primeiramente. Isto pode ser verificado acompanhando as curvas na figura 3.7 e os valores na tabela 3.4. Nesta tabela Δd_P é a diferença entre R2 e R1 quando $R1 \cong 1,6 \text{ \AA}$, isto é, quando a distância R1 estiver num valor próximo àquele observado na estrutura do produto;
- ii. O grau de assimetria observado no TS (Δd_{TS}) e na formação do produto (Δd_P) é relativamente mantido ao longo da IRC. Como é observado na figura 3.7 e mostrado na tabela 3.4.

Tabela 3.4: Δd_{TS} é a diferença entre as distâncias R2 e R1 (ver figura 3.7) no TS e Δd_P é a diferença entre R2 e R1 quando $R1 \cong 1,6 \text{ \AA}$, isto é, quando a distância R1 estiver num valor próximo àquele observado na estrutura do produto.

Assimetria	Reações					
(R2 – R1)	CHN-F	CHN-CH₃	CHN-OH	CHN-CN	CHN-NH₂	CHN-NO
$\Delta d_{TS} (\text{\AA})$	0,14	0,14	0,38	0,49	0,80	0,77
$\Delta d_P (\text{\AA})$	0,07	0,08	0,27	0,39	0,67	0,78

3.4.2 Tratamento Dinâmico

Na figura 3.8 é mostrado o comportamento da IRC e de algumas trajetórias observadas nas simulações para as reações estudadas: NBN, CHN, CHN-F, CHN-CH₃, CHN-OH, CHN-CN, CHN-NO e CHN-NH₂. A IRC e as trajetórias são representadas por linhas em função de R1 e R2. Estas linhas são projetadas no espaço 2D da PES construída pelo procedimento de varredura relaxada de R1 e R2, ou seja, projetadas nas superfícies de contorno mostrados na figura 3.6. Para discutirmos os comportamentos divergentes da IRC e das trajetórias faz-se necessário definir critérios dinâmicos para a formação das duas novas ligações C–C do produto. Aqui utilizamos um critério geométrico, sendo considerada a formação da ligação a primeira vez que a coordenada R1 (e/ou R2) atinja um valor menor que 1,6 Å. Este critério tem sido utilizado em estudo recente de dinâmica para reações de cicloadição 1,3-dipolar (XU, DOUBLEDAY e HOUK, 2010). No material suplementar (mídia CD), são incluídos alguns filmes das trajetórias obtidas nas simulações. Estes filmes são os exemplos mostrados na figura 3.8. Note que o nome do arquivo está relacionado com as cores das linhas da figura 3.8.

As cinco trajetórias mostradas na figura 3.8 representam situações limites divergentes observadas nas cem (100) trajetórias simuladas. Numa primeira vista tornam-se evidentes que o comportamento da relação de R1 e

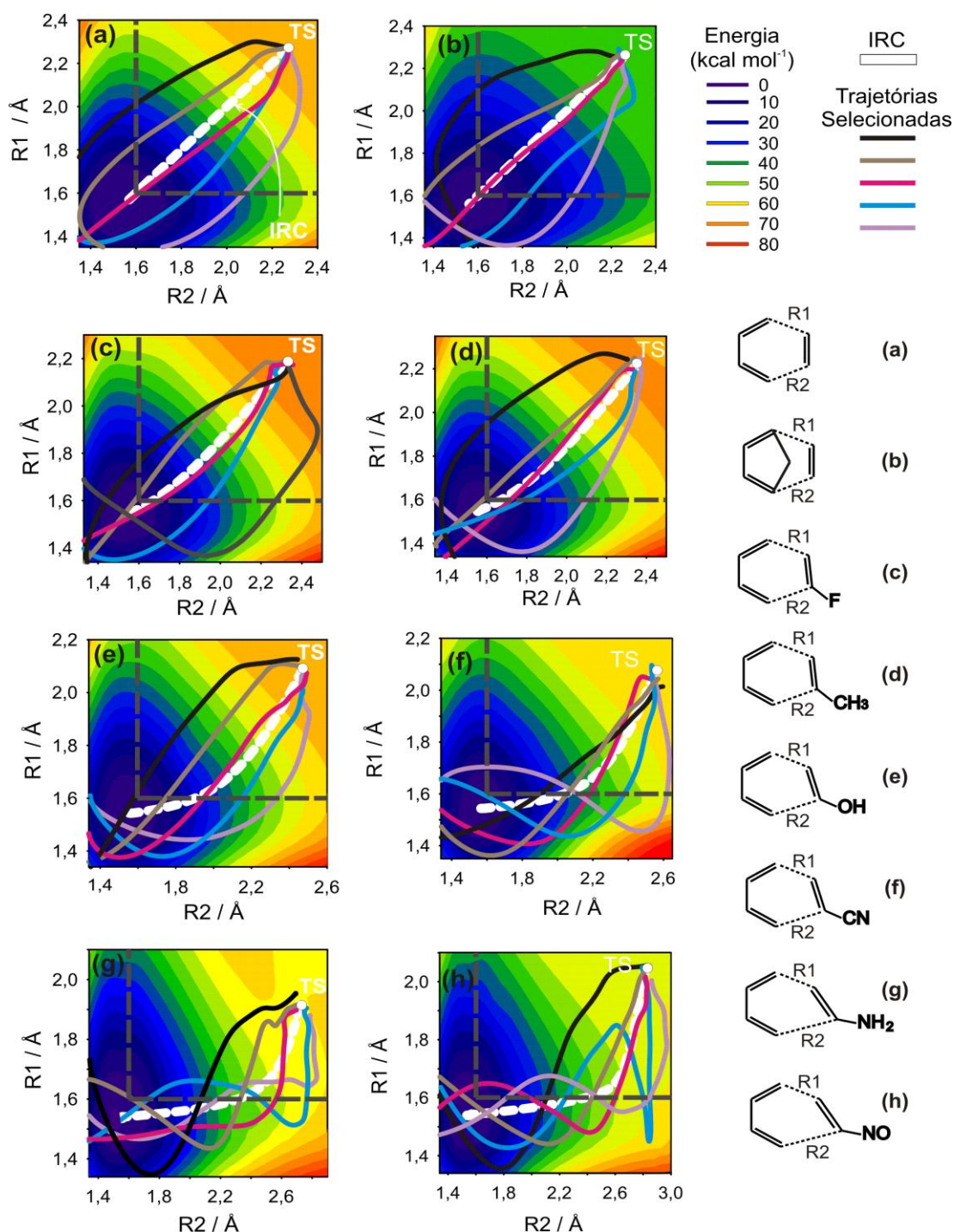


Figura 3.8: Projeções em $R1$ e $R2$ de trajetórias selecionadas observadas nas simulações e as IRC respectivas para as reações (a) CHN, (b) NBN, (c) CHN-F, (d) CHN-CH₃, (e) CHN-OH, (f) CHN-CN, (g) CHN-NH₂ e (h) CHN-NO. Ambas as linhas estão projetadas no gráfico de contornos da PES. Todos os cálculos foram realizados com o método B3LYP/6-31G(d). Na PES as linhas tracejadas (finas) representam o critério de corte geométrico utilizado na definição da formação das ligações $R1$ e $R2$ (primeiro valor < 1,6 Å).

R2 da maioria das trajetórias e da IRC diferem significativamente. No entanto, três são as mudanças mais notáveis observadas nas trajetórias, as quais se contrapõem a interpretação convencional prevista pela IRC, a saber:

- i. Para as reações CHN e NBN, com TS simétrico, as trajetórias não-IRC podem terminar em adições não-simultâneas, sendo que em algumas das trajetórias mostradas o grau de assincronicidade é elevado;
- ii. Nas reações com TS assimétricos – CHN-F, CHN-CH₃ e CHN-OH – foram observadas trajetórias com adições sincronizadas. Esta última observação é surpreendente particularmente para CHN-OH, dada à assimetria elevada do TS ($\Delta d_{TS} = 0,38 \text{ \AA}$);
- iii. Nas reações com TS assimétricos, particularmente CHN-F e CHN-CH₃, são possíveis observar trajetórias em que a ligação associada à coordenada R2 forma-se primeiro que a R1.

Inicialmente os resultados apresentados na figura 3.8 sugerem que a IRC representaria um comportamento médio das trajetórias observadas nas simulações. No entanto, analisando de forma mais detalhada e estatística veremos que este não é certamente o caso para todos os sistemas.

Na figura 3.9 estão mostradas as distribuições de Δd (R2 – R1, em $\text{\AA}$, obtidos na formação do produto) das cem (100) trajetórias simuladas para cada reação. Os histogramas associados a cada reação foram ajustados por funções gaussianas. A partir destes ajustes são obtidos respectivamente para as reações CHN, NBN, CHN-F, CHN-CH₃, CHN-OH, CHN-CN, CHN-NH₂ e CHN-NO os valores de -0,05, 0,00, 0,10, 0,12, 0,42, 0,70, 0,89 e 1,08 $\text{\AA}$ para o centro das gaussianas, x_0 . Nota-se que a tendência da ordem crescente dos valores de x_0 está diretamente relacionada com o aumento da assimetria do TS. No entanto, quantitativamente percebemos dois grupos bem distintos de comportamentos:

- i. Para as reações com os TS simétricos e assimetrias pequenas (CHN, CHN-F, NBN e CHN-CH₃) – os valores do centro da gaussiana estão bem próximos dos valores de Δd_P (= Δd da IRC na formação do produto, ver tabela 3.4);

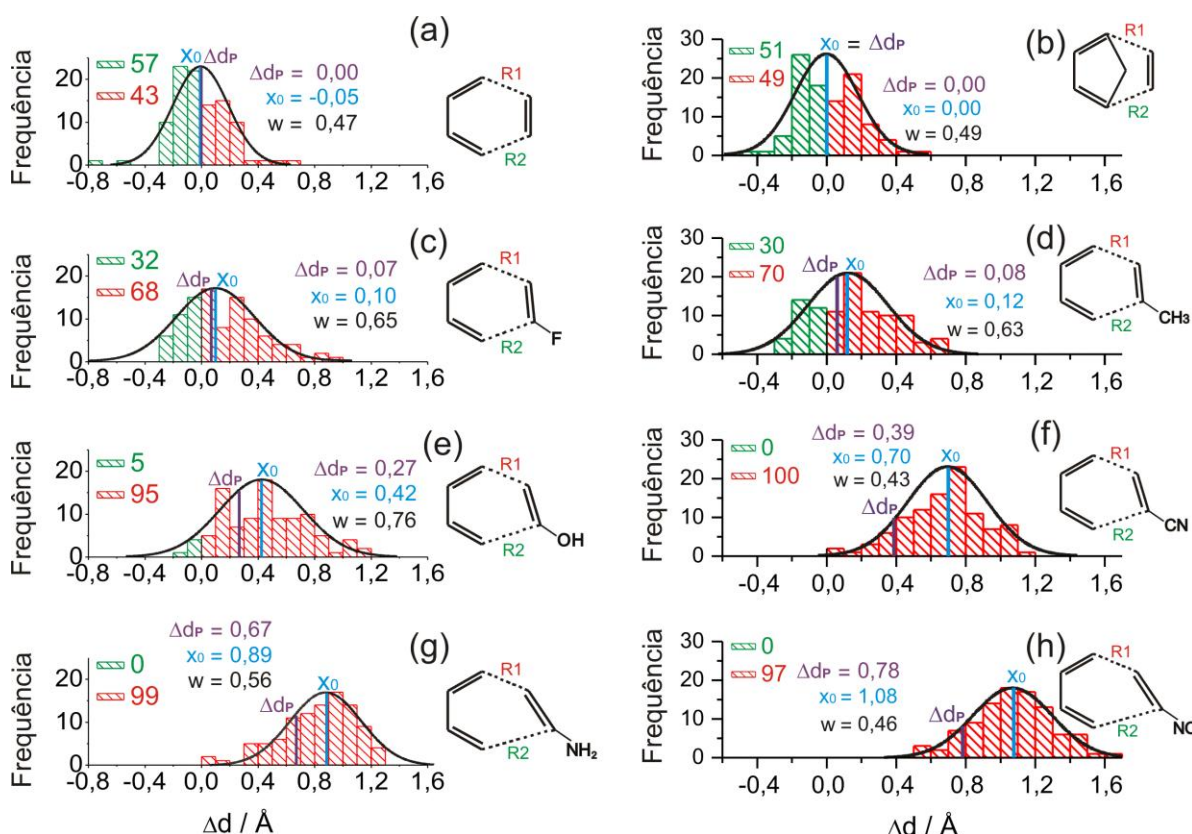


Figura 3.9: Histogramas das cem trajetórias simuladas para as reações (a) CHN, (b) NBN, (c) CHN-F, (d) CHN-CH₃, (e) CHN-OH, (f) CHN-CN, (g) CHN-NH₂ e (h) CHN-NO. Δd (em Å) representa a diferença entre as coordenadas R1 e R2. A diferença de cores (vermelho – R1 e verde – R2) está relacionado com a primeira ligação formada, sendo utilizado o critério da formação da ligação para quando o primeiro valor de R1 (e/ou R2) é menor que 1,6 Å. As barras do eixo da abscissa são intervalos de 0,1 Å. Para as gaussianas ajustadas x_0 (em Å) é a posição do máximo (centro da gaussiana, linha em azul) e w (em Å) é a largura a meia altura. A linha identificada, Δd_P (em roxo), representa o valor de Δd obtido na formação do produto pela metodologia estática, sendo 0,00, 0,00, 0,07, 0,08, 0,27, 0,39, 0,67 e 0,78 Å para CHN, NBN, CHN-F, CHN-CH₃, CHN-OH, CHN-CN, CHN-NH₂ e CHN-NO, respectivamente.

- ii. Nas reações com TS com graus de assimetria moderado e grande (CHN-OH, CHN-NH₂, CHN-CN e CHN-NO) os valores de x_0 são sempre maiores que Δd_P , as diferenças variam de 0,15 a 0,31 Å.

A observação destes dois grupos distintos ($x_0 \approx \Delta d_P$ e $x_0 > \Delta d_P$) é, provavelmente, reflexo da forma da PES combinado com o percurso preferencial que as trajetórias procuram seguir na descida da PES. Veja que

nas reações CHN e NBN as PES são simétricas (ver linha tracejada que “corta” a superfície de contorno na figura 3.6). Enquanto que as reações CHN-CH₃ e CHN-F apresentam PES levemente assimétricas. Diferentemente, nas reações CHN-OH, CHN-CN, CHN-NH₂ e CHN-NO, as PES são bem assimétricas. De fato, estas assimetrias podem ser relacionadas em regiões de maior ou menor energia na PES. Portanto, nas reações com maior grau de assimetria, as regiões das PES em que $R_2 > R_1$ são energeticamente mais favoráveis que aquelas em que $R_1 > R_2$ (nesta comparação levar em consideração a IRC). Logo, as trajetórias, em média, devem preferir seguir os caminhos de energia mínima – os quais devem ficar nas regiões em que $R_2 > R_1$ – implicando numa maior diferença entre x_0 e Δd_P .

Para complementar a discussão sobre sincronicidade do ponto de vista geométrico é essencial analisarmos o parâmetro da gaussiana w , a largura à meia altura. De uma maneira geral, os valores de w são surpreendentemente grandes, variando de 0,47 a 0,76 Å. Para a reação CHN e NBN, com TS simétricos, o valor elevado de w ($= 0,47$ Å) tem uma implicação importante: que os eventos associados às formações das ligações de forma síncrona e com graus de assincronicidade pequeno e moderado têm pesos estatísticos significativos e, conseqüentemente, não podem ser desconsiderados no entendimento mais completo do mecanismo de reação. Para as reações com TS assimétricos, os valores grandes de w sugerem que em um número significativo de trajetórias podem ocorrer com um grau de assimetria bem maior/menor do que àquele prevista pela IRC. Por exemplo, para as reações CHN-F e CHN-CH₃ verificam-se dois aspectos importantes:

- i. A IRC prevê que na formação das ligações $\Delta d_P = 0,07$ Å para a reação CHN-F (0,08 Å para CHN-CH₃), mas as simulações das trajetórias quase-clássicas mostram um número relevante de eventos com valores grandes de Δd , variando entre 0,2 e 0,4 Å;
- ii. É significativo o número de trajetórias em que a ligação associado à coordenada R_2 forma-se primeiro que R_1 , sendo cerca de trinta por cento (30%) para as duas reações.

De uma maneira geral, pelo menos duas tendências foram observadas nos resultados da dinâmica à medida que se aumenta a assimetria do TS:

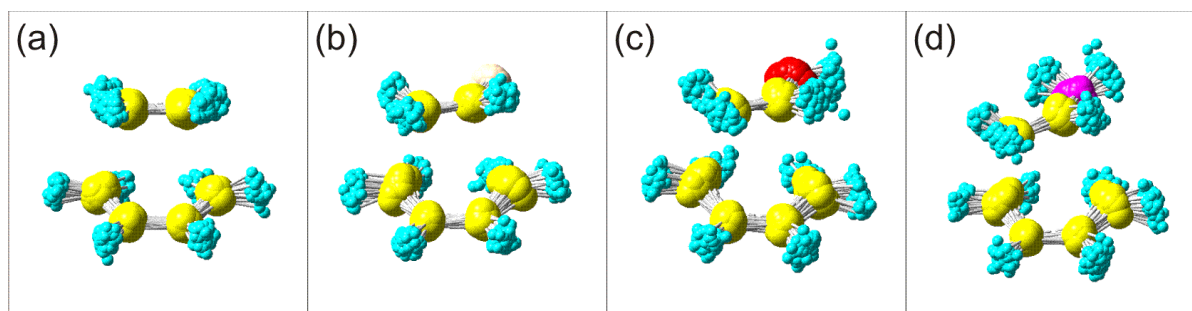


Figura 3.10: Sobreposições das 100 estruturas iniciais das trajetórias simuladas para as reações (a) CHN, (b) CHN-F, (c) CHN-OH e (d) CHN-NH₂.

- i. Diminui a probabilidade da formação sincronizada das ligações;
- ii. Diminui o número de trajetórias em que a ligação associada à coordenada R2 se forma primeiro que R1.

Então, como podemos entender a natureza dinâmica do mecanismo da reação D-A? Mais particularmente, por que o evento do sincronismo geométrico pode não ser dinamicamente significativo mesmo para uma reação com TS simétrico?

Estaticamente o TS é um ponto de sela na PES, cuja constante de força negativa que o caracteriza tem um movimento que conectam reagentes e produtos. No entanto, dinamicamente o TS pode não ser caracterizado como uma única estrutura de ponto de sela, mas consiste de um número infinito de estruturas associados ao espaço de fase que acopla coordenada e momento. Portanto, do ponto de vista dinâmico a representação mais adequada do TS é obtida realizando uma amostragem dos graus de liberdade no espaço de fase. Neste estudo, foi utilizada uma amostragem dos modos normais do TS. Tal amostragem se aproxima de uma distribuição de *Boltzmann* quantizada dos graus de liberdade vibracional, em que são aleatoriamente amostradas a energia e fase de cada modo. Este procedimento cria distorções aleatórias nos modos normais, sujeitos à distribuição de *Boltzmann* quantizada. Na figura 3.10 são mostradas as sobreposições das cem (100) estruturas iniciais associadas as cem (100) trajetórias simuladas para as reações CHN, CHN-F, CHN-OH e CHN-NH₂. As

outras reações não estão sendo representadas, pois são similares às aquelas representadas. As variações nos comprimentos das ligações R1 e R2 do TS ocasionadas pelas distorções foram: [2,1 – 2,6] Å (R1) e [1,8 – 2,5] Å (R2) para CHN; [2,0 – 2,5] Å (R1 e R2) para NBN; [1,9 – 2,5] Å (R1) e [2,0 – 2,6] Å (R2) para CHN-CH₃; [1,8 – 2,5] Å (R1) e [2,1 – 2,8] Å (R2) para CHN-F; [1,7 – 2,3] Å (R1) e [2,2 – 3,0] Å (R2) para CHN-OH; [1,8 – 2,3] Å (R1) e [1,5 – 2,9] Å (R2) para CHN-CN; [1,7 – 2,2] Å (R1) e [2,3 – 3,2] Å (R2) para CHN-NH₂; e [1,9 – 2,2] Å (R1) e [2,5 – 3,3] Å (R2) para CHN-NO. Portanto, o ponto de sela é raramente amostrado, mas é aproximadamente o centroide desta faixa larga de estruturas. Discussões similares têm sido realizadas em estudo de reações de cicloadição 1,3-dipolar (XU, DOUBLEDAY e HOUK, 2010).

Um conceito importante da cinética química é o caminho de reação, sendo comumente definida na química computacionalmente pela coordenada intrínseca de reação (FUKUI, 1970). Este caminho conecta pontos estacionários na PES e é determinada por cálculos com passos de comprimento controlado (e ponderado pela massa), que se inicia no TS e termina quando um mínimo adjacente ao TS é encontrado. Uma interpretação usual da IRC está em entendê-la como trajetórias que descem de ponto de sela para um mínimo, de modo que no percurso de descida da trajetória a energia potencial associada à barreira de ativação é continuamente transformada na energia cinética (ISHIDA, MOROKUMA e KOMORNICKI, 1977). Em estudos recentes de dinâmica a partir do TS, que simulam trajetórias sem energia rotacional e vibracional, mostram trajetórias com comportamento similar à interpretação da IRC na dinâmica. É importante ressaltar que o foco destes estudos está na partição da energia entre os graus de liberdade translacional, rotacional e vibracional dos reagentes e produtos (XU, DOUBLEDAY e HOUK, 2010; SUN, PARK, *et al.*, 2006; VAYNER, ADDEPALLI, *et al.*, 2006; DEBBERT, CARPENTER, *et al.*, 2002). Portanto, necessariamente neste contexto descrito acima o efeito associado à energia cinética vibracional é desprezado. Porém, para as reações de D-A estudadas aqui os resultados observados das simulações das trajetórias quase-clássicas sugerem que o efeito resultante da energia cinética associado ao movimento vibracional (na amostragem de *Boltzmann*

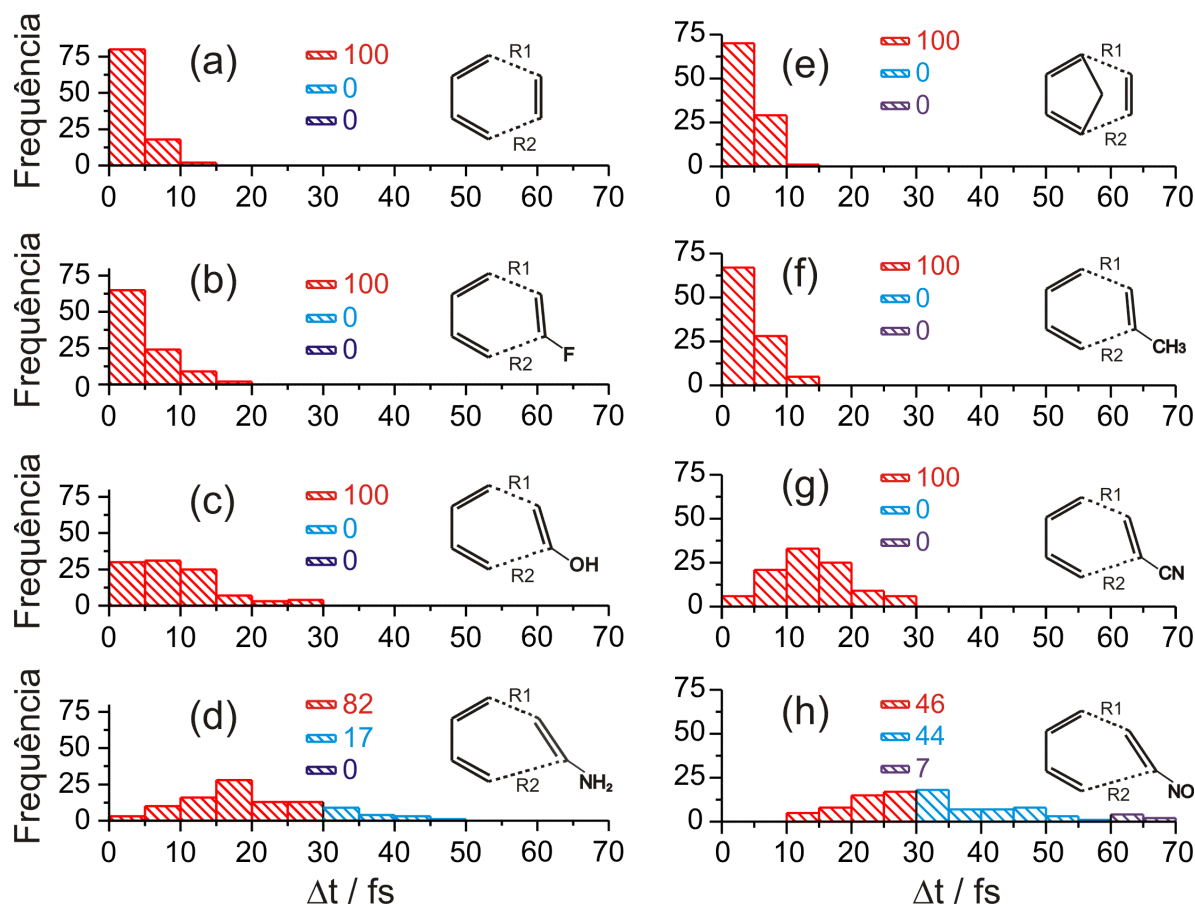


Figura 3.11: Histogramas das cem trajetórias simuladas para as reações (a) CHN, (b) NBN, (c) CHN-F, (d) CHN-CH₃, (e) CHN-OH, (f) CHN-CN, (g) CHN-NH₂ e (h) CHN-NO. Δt (em fs) é a diferença temporal na formação das duas ligações, sendo utilizado o critério da formação da ligação para quando o primeiro valor de R1 (e/ou R2) é menor que 1,6 Å. A diferença de cores (vermelho e azul) nos histogramas relaciona-se com Δt em vermelho menor que um período vibracional, Δt em azul entre um e dois períodos vibracionais e Δt em roxo maior que 2 períodos vibracionais, sendo o critério de corte um período vibracional da ligação simples C—C (30 fs) do ciclohexeno. As barras do eixo da abscissa são de 5,0 fs.

de 298 K para a reação de D-A grande parte da energia cinética vibracional é associada à ZPE) é suficiente para que um número significativo de trajetórias, no seu percurso de descida, sigam caminhos diferentes da IRC.

Portanto, o fato por si só do TS ser raramente amostrado junto com o efeito resultante do movimento associado à energia cinética vibracional são

explicações sugestivas para compreender os valores grandes de w observados nos histogramas da figura 3.9.

Por fim, discutiremos os aspectos associados à escala temporal da formação das ligações. Na figura 3.11 estão mostradas as distribuições de Δt (em fs), que é a diferença temporal na formação das duas novas ligações do produto, das cem (100) trajetórias simuladas para cada reação estudada. Nestes histogramas foi utilizado o critério de classificação das trajetórias em função de um período vibracional típico de uma ligação C–C no ciclohexeno, a saber, aproximadamente 30 fs. De uma maneira geral, observamos que o aumento da assimetria do TS está diretamente relacionado com o aumento médio da diferença temporal na formação das ligações. No entanto, para a maioria das trajetórias observadas, independente do grau de assimetria do TS, a diferença temporal da formação das duas novas ligações é menor que um período vibracional. Exceções ocorrem nas reações CHN-NH₂ e CHN-NO, pois para 18% e 51% das trajetórias, respectivamente, as diferenças temporais são maiores que um período vibracional, porém menores que dois (ou três em poucas trajetórias observadas com CHN-NO) períodos vibracionais.

3.4.3 A Natureza Dinâmica do Mecanismo Concertado da Reação de Diels-Alder.

Com o advento da espectroscopia de femtossegundos têm sido estimados os tempos de vida de intermediários e até de “TS” (POLANYI e ZEWAIL, 1995). De acordo com a TST e a dinâmica de colisão, as reações em fase gás – as quais envolvem a conversão direta dos reagentes nos produtos por um único TS – devem ter tempos de vida da ordem de 10^{-13} s ou maiores (LEVINE, 2005). Diferentemente, a caracterização de birradicais, gerados fotoquimicamente, com características similares aos birradicais formados pela reação em etapas de D-A apresentam tempo de vida muito longos de 700 a 1400 fs, como no caso do tetrametileno (PEDERSEN e HEREK, 1994).

Um experimento de dinâmica que evidencia indiretamente⁶ o mecanismo em etapas da reação de D-A, o qual merece ser destacado nesta discussão, foi realizado usando a técnica *pump and probe* em uma escala temporal de femtossegundos das reações de retro-D-A: CHN, NBN e BCO (eteno + 1,3-ciclohexadieno → biciclo[2,2,2]-2-octeno) (DIAU, DE FEYTER e ZEWAIL, 1999). Em resumo, o experimento envolveu inicialmente a preparação das espécies para o estado excitado pela absorção de dois fótons (energia de absorção de 186 kcal mol⁻¹), sendo este processo responsável pela dissociação de uma ligação σ C—C. Após a foto-fragmentação, as espécies transientes foram investigadas pela técnica de espectrometria de massas com análise do “tempo de voo” e realizando uma varredura no tempo de retardo dos lasers.

Uma síntese dos resultados principais obtidos para a reação CHN está ilustrada na figura 3.12. Em **A** tem-se a representação bidimensional da PES (acompanhado de algumas estruturas moleculares relevantes) em função das distâncias R_1 e R_2 entre os dois fragmentos calculados com o método B3LYP/6-31G(d). Além disso, é projetada uma interseção cônica possível, cujas setas largas representam trajetórias prováveis após o cruzamento entre estados eletrônicos (fundamental e excitado). Em **B** é apresentado o espectro de massas, o qual mostra três picos relevantes. O pico mais intenso de 82 uma representa o íon molecular. Além disso, os outros dois picos menos intensos representam o pico do íon molecular menos 15 (grupo metila) e menos 28 uma (equivalente à massa do etileno), respectivamente. Por fim, em **C**, os transientes são descritos em função das componentes de subida e descida. A interpretação é que o pico precursor (82 uma) sobe num tempo menor que 10 fs e decai em 225 ± 10 fs e, o sinal do fragmento com 54 uma sobe com 15 ± 10 fs e decai em 150 ± 15 fs.

Para os autores, após o cruzamento na interseção cônica, o íon molecular transiente poderia assumir dois caminhos de reações diferentes, a saber: (i) em etapas – formando um intermediário birradicalares (por exemplo, ilustrado como *anti* em **A**) com tempo de vida efetivo (~ 200 fs) e em

⁶ Indiretamente? Porque o experimento é baseado em foto-fragmentação, ou seja, é uma reação fotoquímica, na qual parte do comportamento térmico do sistema é observada.

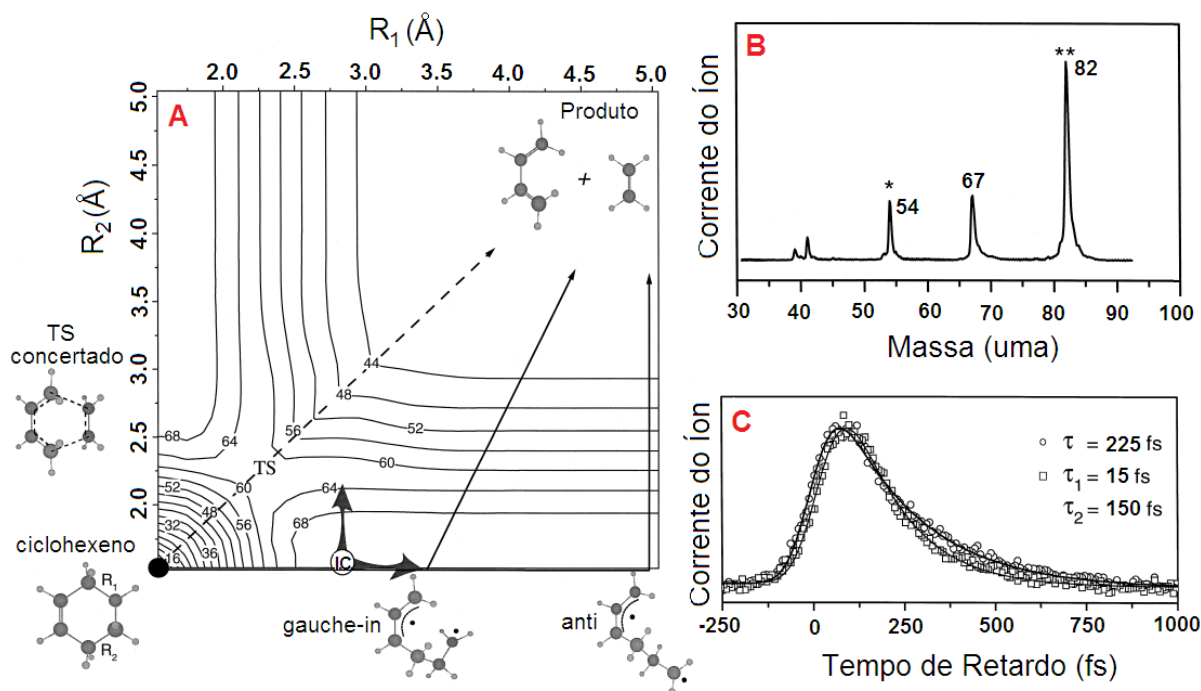


Figura 3.12: Em **A** as curvas de níveis da PES para a reação de retro-CHN calculadas com o método B3LYP/6-31G(d). Os valores representam as energias relativas aos produtos em kcal mol⁻¹. R_1 e R_2 são as distâncias de ligação entre os dois fragmentos. A linha tracejada representa o caminho síncrono e as linhas cheias indicam caminhos assíncronos prováveis. As setas grossas representam caminhos possíveis após a interseção cônica (IC). Em **B** o espectro de massa obtido após pulsos de laser de femtossegundos: íon molecular (**) e o fragmento (*). Em **C** os transientes em femtossegundos dos compostos de partida (○) e do fragmento (□): τ – íon molecular; τ_1 e τ_2 – fragmento. Esta figura é adaptada de (DIAU, DE FEYTER e ZEWAIL, 1999).

seguida formação dos produtos; (ii) concertado assíncrono – caminho que decai muito rapidamente para os produtos, não passando por um intermediário. Tal interpretação baseia-se no fato da segunda espécie transiente (54 uma) observada – a qual representaria o caminho concertado assíncrono – não estar correlacionada com o decaimento da primeira espécie (íon-molécula) – representando o caminho em etapas.

É importante ressaltar que os experimentos envolvem a reação de retro-D-A fotoquímica e não térmica, da qual a maioria das interpretações mecanísticas foi proposta. Além disso, conforme mencionado, a energia de excitação utilizada é suficiente para romper uma ligação C–C, o que tornam

os resultados experimentais direcionados para a formação do birradical e não do produto retro-D-A que envolve a ruptura das duas ligações C—C.

Contudo, se o tempo de vida do intermediário birradicalar da reação de D-A é da ordem de ~ 200 fs torna-se razoável que, no estudo de dinâmica de trajetórias quase-clássicas realizado nesta tese, a diferença temporal na formação das duas novas ligações no mecanismo concertado varie de 0 a 60 fs. Logo, para a maioria das reações de D-A estudadas aqui, os eventos associados à formação das duas novas ligações C—C no mecanismo concertado são para todos os fins práticos indistinguíveis dinamicamente, pois a diferença temporal na formação das duas novas ligações ocorre dentro de um único (ou no máximo dois) período(s) vibracional(is). Estes resultados apresentados aqui confirmam a natureza e quantificam do ponto de vista temporal a assincronicidade no mecanismo concertado das reações de D-A.

Recentemente foram reportados estudos que tentam quantificar do ponto de vista dinâmico a assincronicidade de cicloadições, como por exemplo: 1,3-dipolar (XU, DOUBLEDAY e HOUK, 2010) e adição de carbenos (CF_2 e CCl_2 , singleto) em eteno (XU, DOUBLEDAY e HOUK, 2011). A tabela 3.5 mostra uma comparação entre as diferenças temporais na formação das duas novas ligações C—C assim como a assincronicidade geométrica média (Δd_D) observada nas reações: D-A, 1,3-dipolar e cicloadição de carbenos. Δd_D é a média da diferença entre R1 e R2 obtidas nas estruturas iniciais de cada trajetória, estando associadas às distorções aleatórias nos modos normais, sujeitas à distribuição de *Boltzmann* quantizada, como mostrado na figura 3.10.

Tabela 3.5: Comparação do tempo de formação das duas novas ligações (ΔT) e da assincronicidade médias (Δd_D) observadas nas trajetórias entre as reações de cicloadições: D-A, cabeno (CF_2 e CCl_2) + eteno e 1,3-dipolar. $\Delta(\Delta d_D)$ é a diferença entre o maior e o menor valor de Δd_D .

Reações	ΔT (fs)	Δd_D (Å)	$\Delta(\Delta d_D)$ (Å)
Cicloadição de Carbenos	50 – 250	0,54 – 0,67	0,13
Cicloadição 1,3-Dipolar	10 – 30	0,18 – 0,30	0,12
Cicloadição D-A	0 – 70	0,17 – 1,08	0,91

De fato, as lacunas de tempo maiores na formação das duas novas ligações C–C são observadas nas reações de cicloadição de carbenos. Estes resultados temporais da adição de carbeno na verdade relevam a natureza complexa (se comparada a D-A e 1,3-dipolar) da PES, principalmente da reação $\text{CF}_2 + \text{eteno}$. Porém, os valores das assimetrias médias observadas nas reações de adição de carbeno têm diferenças pequenas ($\Delta(\Delta d_{\text{D}}) = 0,13 \text{ \AA}$), sendo reflexo da natureza mais restrita do processo de formação das duas novas ligações, isto é, o mesmo átomo de carbono forma as duas ligações. Para ambos os critérios (Δd_{D} e Δt) as cicloadições 1,3-dipolares apresentam os valores menores. As diferenças entre os valores observados para as reações de D-A e cicloadição 1,3-dipolar ocorrem porque no estudo realizado em (XU, DOUBLEDAY e HOUK, 2010) as assimetrias maiores do TS (Δd_{TS}) para as reações de cicloadição 1,3-dipolar estudadas foi no máximo de $0,13 \text{ \AA}$. Portanto, os valores Δd_{D} observados em (XU, DOUBLEDAY e HOUK, 2010) devem ser comparados com valores de Δd_{D} das reações CHN-F e CHN-CH₃, já que apresentam valores similares de Δd_{TS} . De fato, para as reações CHN-F e CHN-CH₃ as assincronicidades médias (Δd_{D}) foram de $0,18$ e $0,24 \text{ \AA}$, respectivamente, estando dentro dos limites de Δd_{D} observado nas reações de 1,3-dipolar. Por fim, as assincronicidades médias grandes ($\Delta d_{\text{D}} = 1,08 \text{ \AA}$) observadas nas reações de D-A devem-se ao grau maior de assimetria do TS e a forma da PES.

Como se observa na tabela 3.5, os resultados dos critérios Δd_{D} e Δt mostram uma proximidade nos comportamentos dinâmicos nas reações de cicloadição de D-A e 1,3-dipolar. Neste sentido, os estudos apresentados nesta tese são mais amplos (englobando os resultados apresentados em (XU, DOUBLEDAY e HOUK, 2010)), e mostram, talvez, as situações limites que devem ser encontradas em reações de cicloadição similares que sondem a região do mecanismo concertado quanto à assincronicidade geométrica e temporal.

O que torna interessante a comparação entre estes sistemas é o fato de não se observar uma relação direta entre a assincronicidade geométrica média e diferença temporal na formação das duas novas ligações. Ou seja, nem

sempre a assimetria geométrica média grande significa uma diferença grande no tempo de formação das ligações nas reações de cicloadição.

3.5 Considerações Finais

Este estudo representa o confronto entre as interpretações da metodologia estática e dinâmica sobre a natureza concertada do mecanismo da reação de D-A, particularmente sobre a dicotomia do (as)sincronismo. Do ponto de vista estático, a característica do mecanismo da reação é consequência do perfil da PES e do caráter geométrico do TS. Assim, os resultados da IRC sugerem que nas reações com TS simétricos e assimétricos, respectivamente, as novas ligações serão formadas de forma síncrona e assíncrona. Já no tratamento dinâmico, o fato simples de reestabelecer o espaço de fase (posição e momento) completo na descrição do mecanismo da reação verifica-se que o evento observado na metodologia estática deve representar uma única possibilidade de outras bastante divergentes, sendo todas elas estatisticamente significativas. Portanto, na dinâmica os fatos: (i) a geometria do TS ser raramente amostrada; e (ii) os movimentos resultantes dos átomos associados à energia cinética vibracional promoverem trajetórias não-IRC, relacionam-se diretamente com os valores grandes das larguras observadas nos histogramas de Δd na figura 3.9.

Por fim, mostramos que o critério temporal pode desempenhar papel bem mais relevante no entendimento da natureza do mecanismo da reação de D-A do que os aspectos geométricos. Observamos que a diferença temporal na formação das duas novas ligações ocorre dentro de um único (ou no máximo dois) período(s) vibracional(is). Diferença temporal similar foi observada em estudo recente de dinâmica para reações de cicloadição 1,3-dipolar associado ao evento da formação das duas novas ligações no mecanismo concertado (XU, DOUBLEDAY e HOUK, 2010). Além disso, *Singleton* e colaboradores observaram na ciclização de reações Ene com alquenos um número significativo de trajetórias assíncronas (BEKELE,

CHRISTIAN, *et al.*, 2005). Os trabalhos de *Houk* e *Singleton* juntamente com o estudo deste capítulo representam fortes impactos no conceito de sincronicidade em reações pericíclicas (todos aqueles discutidos na subseção 3.1.2). Diante deste cenário dinâmico, o conceito de sincronicidade nas reações pericíclicas necessita ser reformulado? Pois, se utilizarmos um período vibracional como unidade na escala temporal do movimento nuclear, para a maioria das reações de D-A estudadas aqui, os eventos da assincronicidade estática são indistinguíveis dinamicamente.

Provocação: sendo os eventos temporais associados ao movimento nuclear indistinguíveis, que ocorrem dentro de um período vibracional, qual a importância do ponto de vista prático para a química orgânica o fato da reação de D-A ter um mecanismo concertado síncrono ou assíncrono?

4 REAÇÕES EM ALCOÓIS PROTONADOS. MECANISMO E SELETIVIDADE DE REAÇÕES DIRIGIDOS PELA DINÂMICA

Dentro da físico-química orgânica, muito tem sido feito para se compreender como distinguir um mecanismo concertado e em etapas. Este é aparentemente um problema bem definido – mecanismos concertados ocorrerem por uma via envolvendo um único TS – enquanto que um mecanismo em etapas passa necessariamente através de pelo menos dois TS com um intermediário interveniente. *A priori*, os passos de um mecanismo em etapas são sempre distinguíveis cineticamente, isto é, separadamente influenciável. Já um mecanismo concertado, em contrapartida, tem uma única barreira cinética e qualquer fator que influencia a formação do produto deve equivalentemente influenciar o desaparecimento do reagente de partida. A caracterização suficientemente detalhada do TS de uma reação seja “experimental” (efeitos de substituintes na constante cinética, observação espectroscópica, etc.) e/ou teórico-computacional – a partir de caracterizações estruturais e energéticas dos pontos críticos da PES e da aplicação das teorias estatísticas, como TST e RRKM, na predição das constantes de velocidades – é considerada adequada para distinguir entre os mecanismos em etapas e concertado. Portanto, convencionalmente, a

fronteira entre estes mecanismos é simples – se o caminho reacional envolve ou não um intermediário.

A possibilidade de competição de diferentes mecanismos, em etapas e concertado, por exemplo, ocorrer em algumas reações não pode, em princípio, ser descartada. De fato, existe uma concordância entre os experimentalistas e teórico-computacionais no que diz respeito ao controle cinético das reações químicas, pois existindo uma competição entre mecanismos de reação o caminho preferencial é aquele de menor energia na PES e, dependendo da diferença de energia entre as barreiras de reação é possível que experimentalmente só se observe o(s) produto(s) associado(s) ao mecanismo de menor energia. Contudo, a aplicação da metodologia dinâmica no estudo de mecanismos e seletividade de reações tem mostrado que em algumas delas os resultados observados não concordam necessariamente com esta distinção convencional, ou seja, baseada apenas na diferença de energia potencial. Por exemplo, *Carpenter* e colaboradores têm discutido extensivamente esta situação em estudos dinâmicos que simulam trajetórias passando por um intermediário de reação sem estar “equilibrado”, significando que o tempo de reação é menor que o tempo da redistribuição

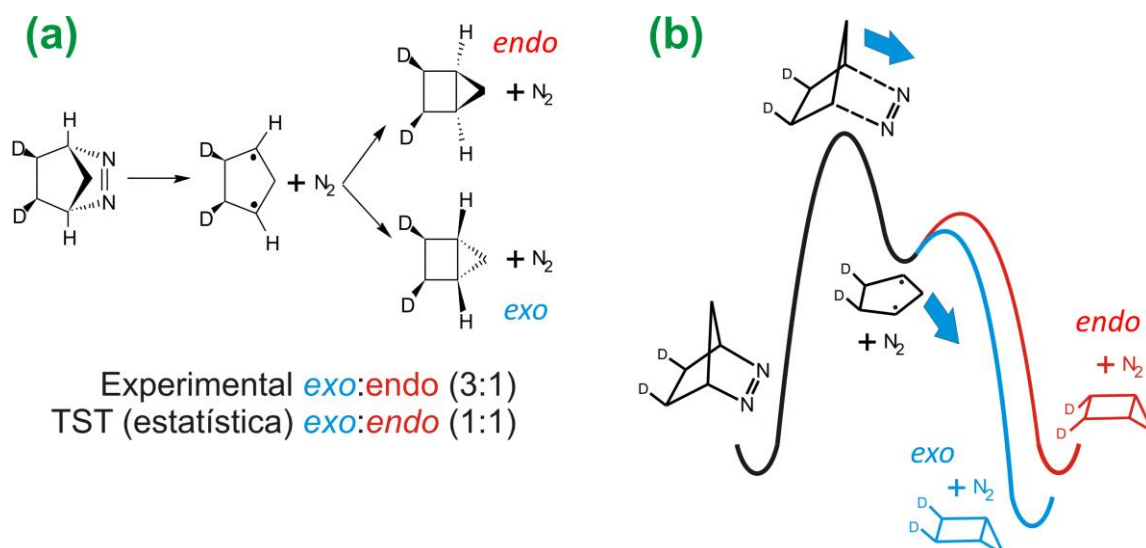


Figura 4.1: O painel (a) mostra a representação da reação do 2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-eno-*exo,exo*-D₂. Em (b), a representação esquemática do caminho de reação em etapas. A seta azul ilustra o efeito dinâmico associado à conservação de momento do grupo CH₂ e a conseqüente formação do isômero *exo*.

da energia vibracional (CARPENTER, 1998; CARPENTER, 2005). Como resultado, a seletividade não reflete a presença de um intermediário, quer dizer, a presença de um segundo passo distinguível cineticamente. Em efeito, o caminho de reação segue a PES de um mecanismo em etapas, mas a reação “atua” como um mecanismo concertado nas observáveis químicas, por exemplo, na estereoquímica.

A figura 4.1-(a) mostra esquematicamente a reação de decomposição do 2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-eno-exo,exo-D₂ associada à perda de N₂ e formação do (2R,3S)-(2,3-D₂)bicyclo[2.1.0]pentano – nos isômeros *endo* e *exo*. Experimentalmente, a reação em fase gás produz o isômero *exo* em maior proporção, numa razão 3:1. O tratamento estático prediz que o mecanismo desta reação é em etapas, sendo esquematicamente ilustrado figura 4.1-(b). Tal mecanismo é suportado por vários métodos quânticos de estrutura eletrônica. Supondo que o sistema reacional satisfaça as condições para aplicação das teorias estatísticas, por exemplo, a TST, a razão entre os produtos seria 1:1. Diferentemente, o tratamento dinâmico – através de simulação de trajetórias “*on the fly*”, que são iniciadas no TS da primeira etapa de reação – a relação obtida entre os isômeros *exo* e *endo* está em boa concordância com a observada experimentalmente. Na racionalização das observações dinâmicas, *Carpenter* e colaboradores utilizam duas explicações: (i) o tempo de reação é mais rápido que o tempo associado à redistribuição de energia intramolecular do intermediário birradicalar (violando uma das premissas das teorias estatísticas), ou seja, as trajetórias passam por um intermediário de reação sem estar “equilibrado”; e (ii) o efeito dinâmico, isto é, a conservação do momento angular. A preferência do produto *exo* é oriunda do movimento dos átomos envolvidos na saída do grupo N₂, pois o grupo CH₂ (a “ponta” do biciclo) adquire momento em direção e sentido preferenciais (a seta azul na figura 4.1-(b) mimetiza este movimento).

Um trabalho recente de dinâmica “*on the fly*”, (AMMAL, YAMATAKA, *et al.*, 2003), tem causado um impacto grande na distinção clássica entre o mecanismo em etapas e concertado. A reação estudada está relacionada com a desidratação do álcool protonado 3,3-dimetilbutan-2-ol (álcool pinacolílico) seguido de um rearranjo para a formação do carbocátion mais estável. O

tratamento estático sugere um mecanismo concertado referente ao caminho de energia mínima na PES. No entanto, as simulações mostram que a maioria das trajetórias segue um caminho em etapas, sendo inicialmente formado o cátion secundário. Assim, em efeito, o mecanismo de reação é dirigido pelos aspectos dinâmicos.

Este sistema é tema central neste capítulo e será abordado com mais detalhes na próxima seção.

4.1 Dinâmica Direta da Desidratação de Álcool Pinacolílico Protonado

No início de 1990 já estava estabelecido que os derivados de ésteres sulfonados do 3,3-dimetilbutano são reagentes úteis para estimar taxas de ionização sem efeitos secundários, como, por exemplo, os ataques nucleofílicos dos solventes e retorno interno (WILGIS, NEUMANN e SHINER JR., 1990). Resultados experimentais do KIE de deutério mostram que uma gama de solventes ampla, de nucleofilicidade variada e poderes ionizantes diferentes, não auxiliam a ionização destes ésteres sulfonados.

Em meio solvente, a reação principal destes ésteres sulfonados é o abandono do grupo éter sulfonado e a formação de um carbocátion secundário, o qual sofre rearranjo para um carbocátion terciário. Este rearranjo, por sua vez, segue sempre um processo irreversível. Consistente com esta afirmação está o fato de todos os produtos caracterizados experimentalmente têm rearranjo estrutural, ou seja, sempre é formado o carbocátion terciário.

Contudo, a análise do mecanismo de reação destes ésteres sulfonados ainda atrai controvérsias, particularmente relativo à questão de se a migração do grupo metila acontece concomitantemente ou não com a ionização? Motivados, *Ammal* e colaboradores realizaram um estudo computacional de dinâmica molecular direta com o álcool pinacolílico protonado $[\text{Me}_3\text{C}-\text{CHMe}-\text{OH}_2]^+$. O foco principal dos autores foi comparar os

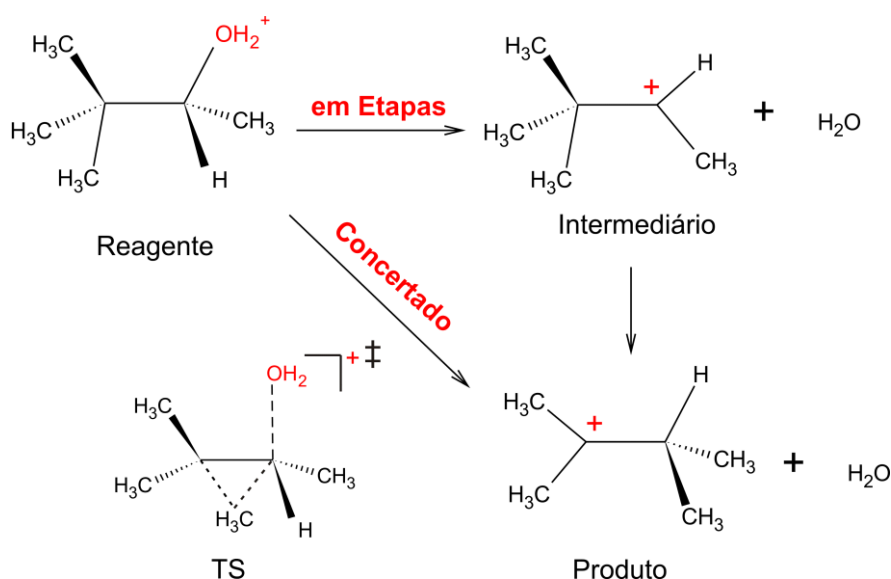


Figura 4.2: Representação esquemática dos caminhos de reação de desidratação do álcool pinacolílico protonado: concertado e em etapas.

resultados obtidos com o tratamento estático e dinâmico, mais particularmente na interpretação do mecanismo de reação (AMMAL, YAMATAKA, *et al.*, 2003). A seguir será apresentada uma análise sucinta dos resultados obtidos deste trabalho.

Em resumo, o mecanismo de reação investigado é a desidratação seguida de rearranjo de metila para formação de um carbocátion terciário. Dois mecanismos reacionais limites são propostos para esta reação, a saber: (i) concertado – sendo representado por um único TS – a migração do grupo metila e a saída da molécula de água ocorrem de forma concertada; e (ii) em etapas – sendo representativa para este caminho a formação de intermediário reacional – inicialmente sai a molécula de água – formando um carbocátion secundário – em seguida, em um passo distinto, ocorre a migração da metila. Estes dois mecanismos estão ilustrados esquematicamente na figura 4.2.

Os resultados obtidos pelos autores mostram mecanismos de reação diferentes quando se compara as metodologias estática e dinâmica. Para caracterizar a reação via método estático foram localizados os pontos críticos

(reagente, produto e TS) da PES com os métodos HF, B3LYP e MP2 e funções de base 6-31G(d) e 6-311G(d,p). Os resultados obtidos para todos os métodos de estrutura eletrônica foram em favor do processo concertado. Além disso, nenhum mínimo local correspondendo ao carbocátion secundário foi localizado.

Para o estudo da dinâmica foram realizadas 50 trajetórias (as quais foram iniciadas na estrutura de equilíbrio do reagente) utilizando uma amostragem clássica, ou seja, não considerou a ZPE (ver subseção 2.1.4.1), apenas uma energia de 26 kcal mol⁻¹. Esta energia foi obtida a partir do princípio de equipartição na temperatura de 400 K e foi dividida, aleatoriamente, entre os graus de liberdade dos átomos da molécula, representando as velocidades iniciais dos átomos. Neste tratamento dinâmico utilizado pelos autores a temperatura é mantida constante através de um banho térmico, e a temperatura é determinada pela energia cinética média dos átomos na molécula [Me₃C-CHMe-OH₂]⁺. Note que não é utilizado um ensemble para descrever o sistema, tal que flutuações grandes da temperatura são esperadas. O sistema está acoplado com banho térmico, de modo que o sistema sofre perturbações periódicas de acordo com o tempo de relaxação do solvente de aproximadamente 2000 fs. Nestas simulações, as trajetórias foram realizadas com o método HF/6-31G(d), que foi empregado para calcular a energia e o gradiente.

Inicialmente as 50 trajetórias foram simuladas por um tempo de 500 fs. Deste conjunto de trajetórias, 28 permaneceram na região dos reagentes. Já as trajetórias reativas foram bastante surpreendentes, apenas uma delas seguiu para os produtos pelo caminho de reação concertado. Todas as outras 21 trajetórias foram inicialmente para o carbocátion secundário, sendo que uma apenas foi para o produto (carbocátion terciário).

As 20 trajetórias restantes que permaneceram na região do carbocátion secundário foram propagadas por mais tempo: 7 delas sofreram rearranjo para o produto mais estável; 8 permaneceram na região do carbocátion secundário; e as outras 5 retornaram ao reagente. Destas 8 trajetórias que permaneceram no intermediário, os autores observaram que alguns permaneceram nesta região por um longo período, obtendo até 4000

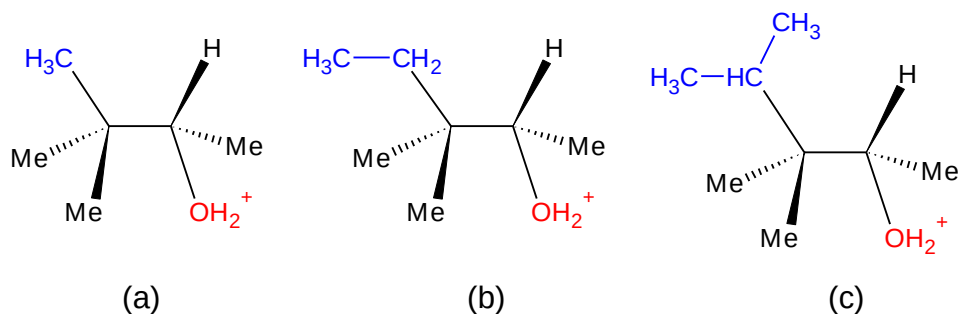


Figura 4.3: Os alcoóis protonados que serão estudados: (a) 3,3-dimetilbutan-2-ol; (b) 3,3-dimetilpentan-2-ol e (c) 3,3,4-trimetilpetan-2-ol. Em azul estão os grupos que tem preferência na migração, respectivamente Me, Et e *i*-Pr, já que estão na posição *anti* ao grupo de saída H₂O.

fs em uma trajetória. Este resultado é bastante surpreendente já que na região da PES associado ao intermediário de reação não foi localizado um mínimo local.

Baseados no fato de que a maioria das trajetórias reativas não segue a IRC, os autores concluíram que a forma da PES desta reação, particularmente dos pontos críticos, não controla o mecanismo de reação. Mais exatamente, o mecanismo reacional é dirigido pelos efeitos dinâmicos.

4.2 Objetivos e Estratégias

Embora os resultados obtidos em (AMMAL, YAMATAKA, *et al.*, 2003) sejam bastante interessantes, mostrando uma dinâmica preferencial não-IRC, este estudo carece de mais trajetórias para uma interpretação mais confiável. Além disso, será interessante verificar se outras maneiras de distribuir a energia térmica do sistema, particularmente assumindo uma inicialização semi-clássica (propagando o sistema ao longo dos modos normais e considerando a ZPE), conduzem a resultados similares. Por fim, será relevante também investigar se outros sistemas análogos apresentam este tipo de comportamento, quer dizer, se o controle dinâmico do

mecanismo de reação é apenas particular do álcool pinacolílico protonado ou pode ser encontrado em outros sistemas similares.

Neste contexto, serão estudadas as reações de desidratação seguindo de rearranjo intramolecular dos alcoóis protonados (ver figura 4.3): (a) 3,3-dimetilbutan-2-ol, álcool pinacolílico, $[\text{Me}_2(\text{Me})\text{-C-CHMe-OH}_2]^+$; (b) 3,3-dimetilpentan-2-ol, $[\text{Me}_2(\text{Et})\text{C-CHMe-OH}_2]^+$; e (c) 3,3,4-trimetilpentan-2-ol, $[\text{Me}_2(i\text{-Pr})\text{C-CHMe-OH}_2]^+$. O objetivo principal é realizar comparações entre as metodologias estática e dinâmica na interpretação dos mecanismos das reações estudadas. Para simplificar, no restante do texto será utilizada a seguinte notação para as reações estudadas: **Me** = $[\text{Me}_2(\text{Me})\text{-C-CHMe-OH}_2]^+$; **Et** = $[\text{Me}_2(\text{Et})\text{C-CHMe-OH}_2]^+$; e **i-Pr** = $[\text{Me}_2(i\text{-Pr})\text{C-CHMe-OH}_2]^+$.

4.3 Procedimento computacional

O procedimento metodológico adotado para o estudo das reações de desidratação de alcoóis protonados seguido de rearranjo de carbocátions foi dividido em duas partes principais: estático e dinâmico. Todos os cálculos foram realizados com o programa *Gaussian®09* Revisão A.1 (FRISCH, TRUCKS, *et al.*, 2009). A grande maioria dos cálculos foi realizada com os critérios padrões de convergência de energia, gradiente, Hessiana e simulações de BOMD do programa.

4.3.1 Método Estático

Nesta parte do trabalho foram realizados cálculos apenas com o método B3LYP/6-31G(d). As estratégias utilizadas no desenvolvimento desta parte foram:

- i. Determinação e caracterização das estruturas dos reagentes e produtos das reações estudadas;
- ii. Diferentemente do estudo realizado em (AMMAL, YAMATAKA, *et al.*, 2003), a possibilidade de rotação interna do reagente

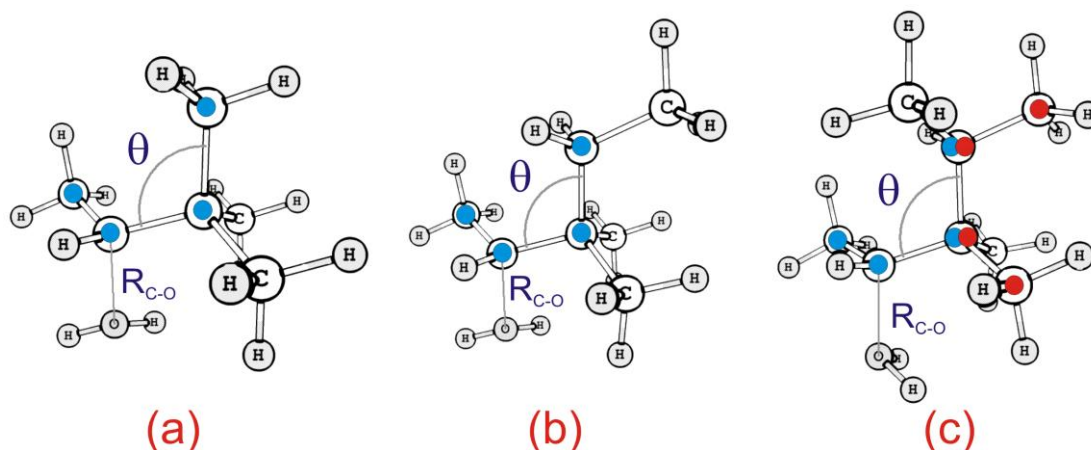


Figura 4.4: Representações em bastões e esferas das estruturas dos reagentes dos alcoóis protonados, empregado nos cálculos para construir a PES e como ponto de partida para a BOMD. (a) 3,3-dimetilbutan-2-ol, (b) 3,3-dimetilpentan-2-ol, e (c) 3,3,4-trimetilpentan-2-ol. R_{C-O} e θ são as coordenadas utilizadas para a construção da PES. Os átomos marcados em azul estão associados à varredura relaxada dos ângulos diedrais. Em (c) foi considerado duas possíveis rotações internas, logo os átomos marcado em vermelho formam o outro ângulo de diedro considerado.

$[\text{Me}_2(\text{R})-\text{C}-\text{CHMe}-\text{OH}_2]^+$ foi considerada. Portanto, serão determinados os pontos estacionários associados à rotação interna;

- iii. Construção das PES, as quais estejam adequadas com a caminho de reação investigado;
- iv. Determinação e caracterização do TS. Em seguida, foram realizados os cálculos da IRC no sentido direto (TS $\rightarrow$ produto), assim como no reverso (TS $\rightarrow$ reagente), com a finalidade de garantir que o TS encontrado represente o caminho de reação do reagente e produtos investigados.

Possivelmente, para as reações com preferência de migração do grupo etila e isopropila a rotação interna pode ser importante, pois se a rotação ocorre antes da desidratação a subsequente migração será de um grupo alquila diferente, alterando, portanto, a seletividade. Neste estudo, a determinação dos pontos críticos foi feita utilizando o procedimento de varredura relaxada. Neste procedimento foram variados os ângulos diedrais

definido pelos átomos marcados com cor azul e vermelho na figura 4.4. O ângulo diedral variou entre 0° e 360° em incrementos de 10°.

Para a reação de eliminação de água seguida de transferência do grupo alquila preferencial, a determinação dos pontos críticos foi realizada com o método de amostragem da PES. Este método consiste na utilização da PES construída por um procedimento de varredura relaxada com a finalidade de obter uma estrutura aproximada dos pontos críticos. A PES foi construída com a variação da distância R_{C-O} entre 1,6 e 3,6 Å em incrementos de 0,1 Å e do ângulo C-C-C (θ) entre 105° a 37,5° em decrementos de 2,5° (ver figura 4.4). No procedimento de varredura relaxada as coordenadas R_{C-O} e θ foram mantidas fixas, enquanto que todas outras coordenadas internas foram otimizadas. A partir deste procedimento duas possibilidades de mecanismos de reação foram consideradas (concertado e em etapas).

Os cálculos da IRC foram realizados de forma usual, em que a estrutura inicial é a do TS. Resumidamente, o cálculo da IRC realiza passos curtos ao longo do gradiente negativo até encontrar o primeiro mínimo local na PES. Para todos os cálculos da IRC realizados foi utilizada a opção *CalcAll*⁷, a qual especifica que em cada passo as constantes de força são calculadas.

4.3.2 Método Dinâmico

Nesta subseção serão especificados os parâmetros utilizados para realizar as simulações de BOMD. As trajetórias de BOMD foram iniciadas na estrutura do reagente. Para as três reações estudadas foram simuladas 100 trajetórias, sendo que em todas elas foram computadas a energia, o gradiente e a Hessiana com o método B3LYP/6-31+G(d). O procedimento de inicialização das trajetórias consistiu em distribuir aleatoriamente para todos os modos normais duas energias diferentes: 20,0 e 35,0 kcal mol⁻¹. A amostragem quase-clássica, a qual incluiu a ZPE, foi usada para selecionar

⁷ É uma palavra-chave do programa *Gaussian*®09 que deve ser especificada no arquivo de entrada.

as condições iniciais dos momentos, sendo considerados apenas os graus de liberdade vibracionais (não foi incluída a energia rotacional e translacional). As trajetórias simuladas foram propagadas por um tempo entre [500 – 1500] fs. Para todas as trajetórias realizadas foram utilizadas as seguintes condições:

- a. Tamanho do passo foi de 0,250 uma^{1/2} a_0 ;
- b. O número de passos propagados será especificado na seção dos resultados de dinâmica;
- c. Foram integradas ao longo dos modos normais;
- d. Algoritmo de propagação é o *predictor-corrector* com o polinômio de quinta ordem;
- e. Para a Hessiana foi utilizada a opção *update* = 5, isto é, a Hessiana é recalculada a cada 5 passos de integração.

4.4 Resultados e Discussões

Os resultados apresentados serão divididos em três partes: (i) tratamento estático; (ii) tratamento dinâmico; e (iii) natureza do mecanismo e da seletividade das reações. Na subseção do método estático serão apresentados e discutidos os estudos referentes às relações energéticas e estruturais para os três sistemas, envolvendo o mecanismo de eliminação de H₂O seguido de rearranjo do grupo alquila e os processos de rotação interna. Além disso, os detalhes da PES obtidos no mecanismo de eliminação-rearranjo, bem como as interpretações desta reação sugerida pela IRC serão enfatizadas. Ainda, nesta subseção, resultados de cálculos de constante de velocidade obtidos a partir da teoria RRKM serão discutidos, relacionando com os canais diferentes (eliminação-rearranjo e rotação interna). Já na subseção dinâmica será explorado o comportamento das trajetórias, por exemplo, aspectos como: dependência temporal de algumas coordenadas em trajetórias reativas típicas; algumas estruturas ao longo da trajetória enfatizando os diversos tipos de trajetórias reativas; além de outros aspectos.

Ainda, a interpretação do mecanismo de reação via método dinâmico será discutida e comparada com aquela obtida no tratamento estático. Por fim, na última subseção serão discutidas as características da natureza dinâmica do mecanismo e seletividade de reação de **Me**, **Et** e **i-Pr**. Neste tópico serão considerados os indícios de comportamento não-estatístico e as limitações da aproximação estática na descrição destes sistemas reacionais.

4.4.1 Tratamento Estático

4.4.1.1 Cálculos de Estrutura Eletrônica

O diagrama de energia dos processos de rotação interna e do mecanismo de reação de eliminação-rearranjo, caracterizados para os três sistemas **Me**, **Et** e **i-Pr**, está mostrado na figura 4.5. Este diagrama mostra o perfil de energia (sendo incluída a ZPE) calculado com o método B3LYP/6-31G(d), estando relativo aos reagentes respectivos de cada sistema. Já as estruturas dos pontos estacionários principais (reagentes, complexos dos produtos e TS) estão mostradas nas figura 4.6 e 4.7. Além disso, os valores de algumas coordenadas, relevantes na compreensão dos mecanismos de reação estudados, são mostrados também nas figura 4.6 e 4.7. Nas reações **Me**, **Et** e **i-Pr** estudadas foram caracterizados dois tipos diferentes de mecanismos: a reação de eliminação de H₂O seguido de migração do grupo alquila preferencial (posição *anti* a molécula de H₂O) e a rotação interna antes do processo eliminação-rearranjo. De fato, os mecanismos de eliminação-rearranjo são preditos ser favoráveis cineticamente e termodinamicamente (apenas com relação ao complexo dos produtos) se comparados aos processos de rotação interna.

Com relação às possíveis reações com **Me**, o mecanismo de eliminação-rearranjo segue por um TS, rotulado por **TS** (em cor azul), que está 5,9 kcal mol⁻¹ acima da energia do reagente. O mecanismo associado à rotação interna, que neste caso deve produzir o mesmo conformero **R**, deve passar pelo **TS1** que é 6,3 kcal mol⁻¹ menos estável que o reagente. Comparando os

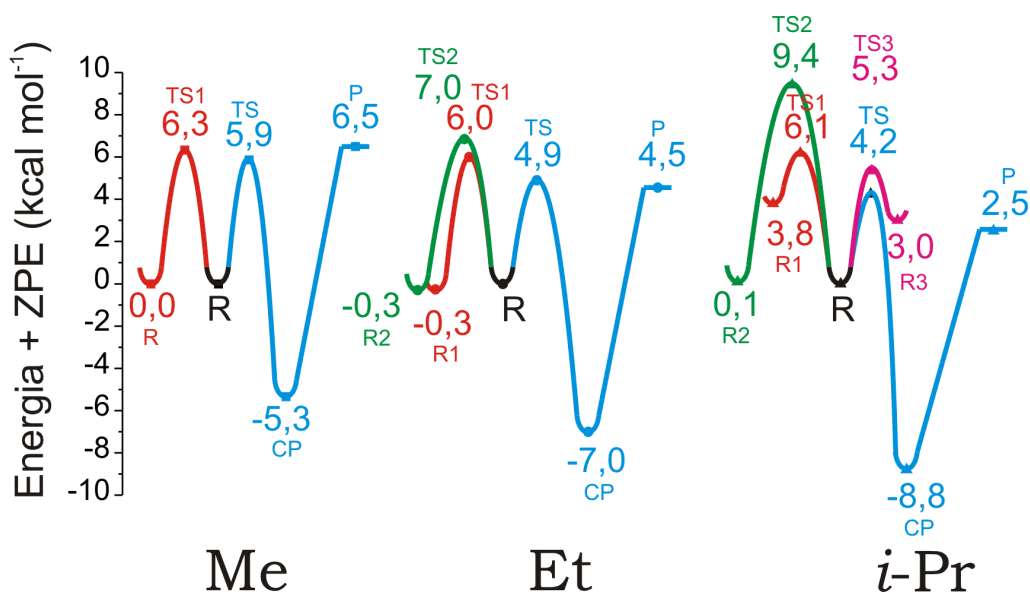


Figura 4.5: Diagrama de energia, calculado com o método B3LYP/6-31G(d), para as possibilidades de rotações internas e a reação de eliminação-rearranjo dos sistemas rotulados por **Me** [Me₂(Me)-C-CHMe-OH₂]⁺, **Et** [Me₂(Et)-C-CHMe-OH₂]⁺ e **i-Pr** [Me₂(i-Pr)-C-CHMe-OH₂]⁺. As energias dos pontos estacionários mostradas estão em kcal mol⁻¹ (ZPE está incluída), sendo relativas ao reagente R. Os rótulos **R1**, **R2** e **R3** são os possíveis conformeros, sendo **TS1**, **TS2** e **TS3** os respectivos TS dos processos de rotação interna. **TS** (em cor azul) está associado a mecanismo de reação de eliminação-rearranjo. CP representa o complexo do produto, [H₂O...C(Me)₂CH(R)Me]⁺, em que R pode ser Me, Et e i-Pr. As estruturas destes pontos estacionários estão mostrados nas figura 4.6 e 4.7.

dois mecanismos de reação associado ao reagente, o mecanismo de eliminação-rearranjo é predito ser mais favoráveis cineticamente (**TS** é 0,4 kcal mol⁻¹ mais baixo que o **TS1**) que a rotação interna.

Já nas reações envolvendo **Et**, o **TS** associado à eliminação-rearranjo está 4,9 kcal mol⁻¹ acima da energia do reagente, sendo, portanto, preferencial cineticamente em relação as duas possibilidades de rotação interna (**TS1** = 6,0 kcal mol⁻¹ e **TS2** = 7,0 kcal mol⁻¹). Note que diferentemente da reação com **Me**, neste sistema os dois sentidos da rotação interna devem seguir caminhos de reação diferentes – associados a **TS1** e **TS2** – produzindo conformeros diferentes, **R1** e **R2**. No entanto, os três conformeros caracterizados apresentam energias (quase-)

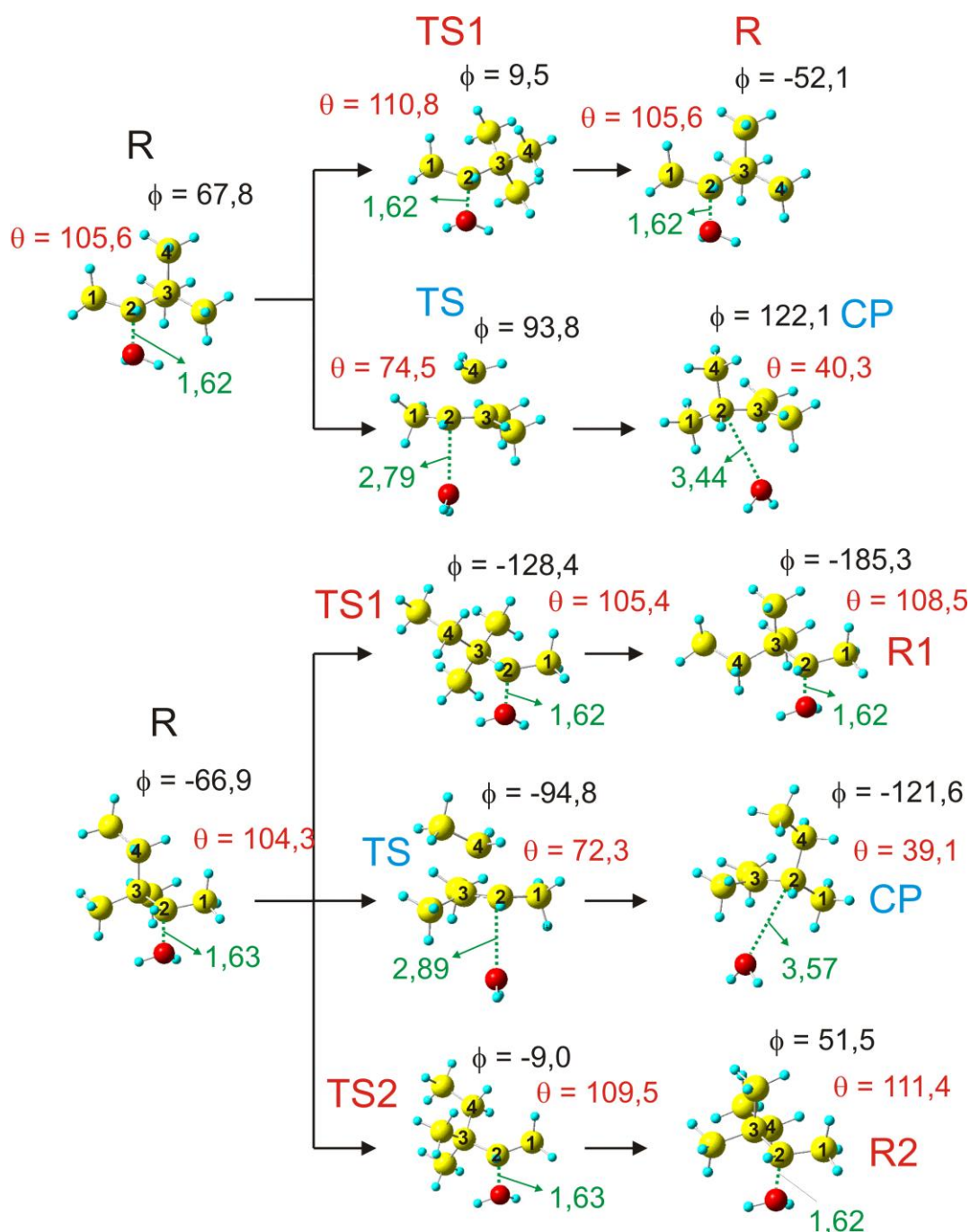


Figura 4.6: Estruturas e rótulos de alguns pontos estacionários para os processos considerados no diagrama de energia mostrados na figura 4.5, considerando os sistemas **Me** e **Et**. Algumas coordenadas relevantes para os processos (de reação e rotação interna) estão identificadas em cada estrutura, sendo **R** (em Å) a distância entre O–C2, θ (em $^{\circ}$) o ângulo entre os átomos C2–C3–C4 e ϕ (em $^{\circ}$) o ângulo de diedro formando entre os planos associados aos átomos C1–C2–C3–C4.

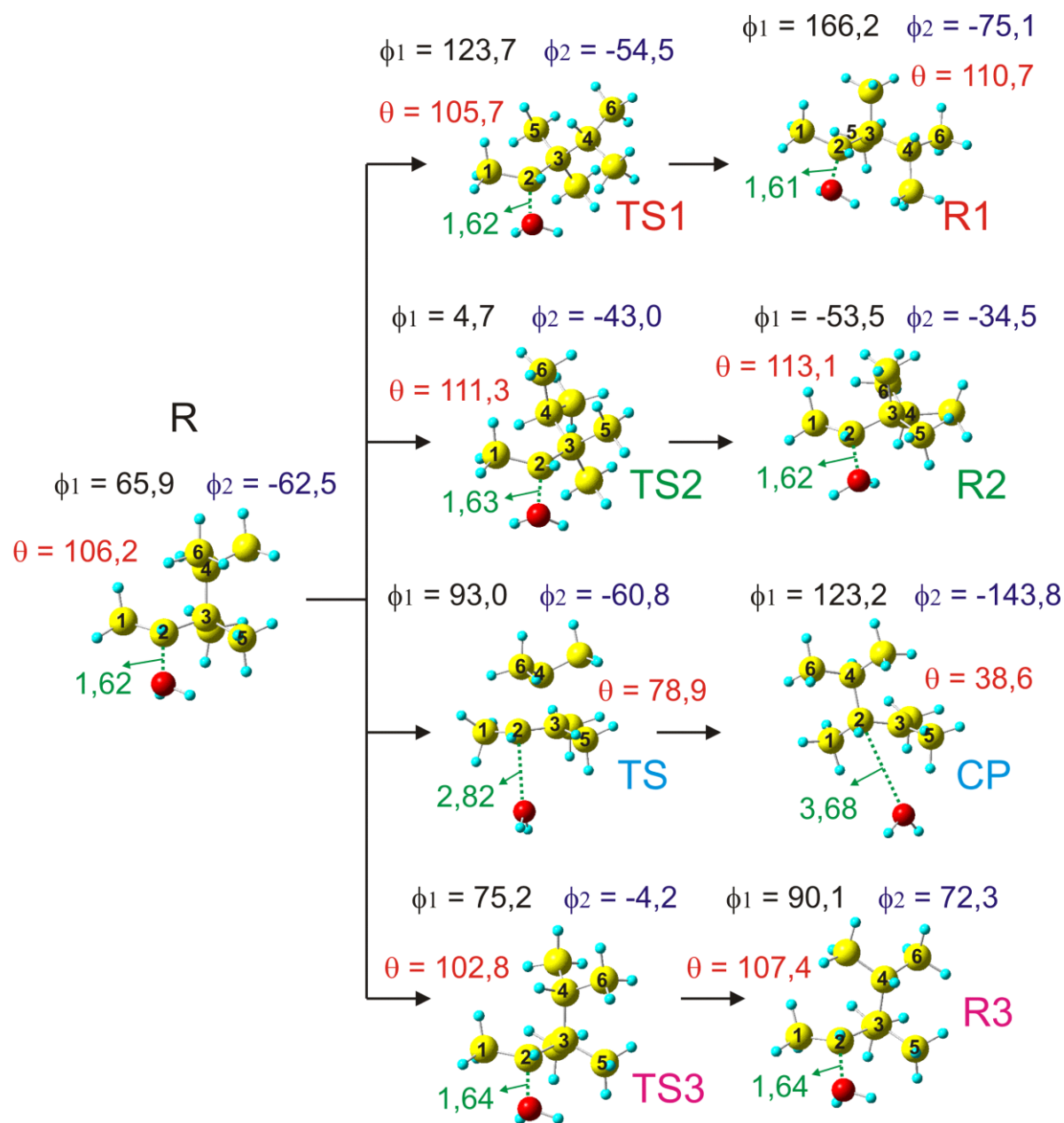


Figura 4.7: Estruturas e rótulos de alguns pontos estacionários para os processos considerados no diagrama de energia mostrados na figura 4.5, considerando o sistema ***i*-Pr**. Algumas coordenadas relevantes para os processos (de reação e rotação interna) estão identificadas em cada estrutura, sendo R (em Å) a distância entre O-C2, θ (em °) o ângulo entre os átomos C2-C3-C4 e ϕ_1 e ϕ_2 (em °) os ângulos de diedros formados entre os planos associados aos átomos C1-C2-C3-C4 e C5-C3-C4-C6.

degeneradas, ou seja, estes resultados sugerem que os conformeros são (quase-)equivalentes termodinamicamente.

Por fim, nas reações envolvendo ***i-Pr***, o esquema do perfil dos canais de reação mostrado é bem mais complexo. Para este caso foram considerados dois grupos de mudanças conformacionais diferentes, os quais estão correlacionados com as varreduras nos ângulos diédricos ilustrados na figura 4.4-(c). O **TS** associado à eliminação-migração está 4,2 kcal mol⁻¹ acima da energia do reagente, sendo, portanto, preferencial cineticamente em relação às três possibilidades de rotação interna (**TS1** = 6,1 kcal mol⁻¹, **TS2** = 9,4 kcal mol⁻¹ e **TS3** = 5,3 kcal mol⁻¹). No entanto, os quatro conformeros considerados apresentam diferenças pequenas nas energias relativas. Os cálculos sugerem que os conformeros rotulados de R e **R1** são (quase-)equivalentes termodinamicamente. Enquanto que, comparados ao reagente R, os conformeros **R2** e **R3** são menos estáveis em 3,8 e 3,0 kcal mol⁻¹, respectivamente. A assimetria mais acentuada observada nas curvas de rotação interna do sistema ***i-Pr***, quando comparada ao ***Et***, deve-se ao aumento dos efeitos estéricos, que são mais pronunciados em ***i-Pr***.

As estimativas das barreiras energéticas das rotações internas previstas pelo método B3LYP/6-31G(d) estão de acordo com as estimativas de sistema correlatos já reportados na literatura. Na tabela 4.1 estão apresentados alguns valores das barreiras de rotação interna de sistemas similares.

Tabela 4.1: Valores de barreiras de rotação (em kcal mol⁻¹) de compostos correlatos aos sistemas estudados neste capítulo. Consultar referências em (ANSLYN e DOUGHERTY, 2006).

Alcanos	Barreira	Compostos com Heteroátomos	Barreira
CH ₃ -CH(CH ₃) ₂	3,9	CH ₃ -N(CH ₃) ₂	4,4
CH ₃ -C(CH ₃) ₃	4,7	CH ₃ -OH	1,1
(CH ₃) ₃ C-C(CH ₃) ₃	8,4	CH ₃ -OCH ₃	4,6

Na tabela 4.2 estão mostradas as energias (relativas ao reagente) dos pontos estacionários caracterizados, considerando todos os processos (rotações internas e as reações de eliminação-rearranjo) para os sistemas **Me**, **Et** e **i-Pr**. As estimativas foram realizadas apenas com o método B3LYP/6-31G(d). Estas estimativas mostram que as reações de eliminação-rearranjo de **Me**, **Et** e **i-Pr** têm barreiras de ativação bem próximas, com diferenças inferiores a 2,0 kcal mol⁻¹. Além disso, como pode ser verificada na tabela 4.2, a altura da barreira de ativação do canal de eliminação-migração tem influência forte com a inclusão da ZPE, ocorrendo abaixamento das barreiras de ativação de 3,8, 3,6 e 3,5 kcal mol⁻¹, respectivamente para **Me**, **Et** e **i-Pr**. Diferentemente, nos processos associados à rotação interna, os efeitos da correção da ZPE são bem menores. Além disso, percebe-se uma tendência contrária, pois as barreiras de rotação interna, em geral, são levemente aumentadas com a inclusão da ZPE. Possivelmente, estas diferenças observadas com a inclusão da ZPE entre estes canais (rotação interna e eliminação-rearranjo) são reflexos das diferenças entre os mecanismos, pois enquanto a rotação interna não envolve variações significativas das estruturas, na reação de eliminação-rearranjo ocorrem variações estruturais enormes, inclusive a formação de produto bimolecular. De fato, na reação de eliminação-rearranjo o sistema transforma graus de liberdade vibracionais em rotacionais e translacionais, de modo que a correção da ZPE é mais significativa neste canal de reação quando comparado ao processo de rotação interna.

Ainda com relação aos resultados mostrados na tabela 4.2 é interessante observar duas tendências relacionadas ao aumento do grupo alquila: (i) torna-se menor é a barreira de ativação do mecanismo de reação eliminação-rearranjo; e (ii) o complexo dos produtos (e os produtos) é termodinamicamente mais estável. Como já bem discutido na química orgânica, o aumento do grupo alquila é um dos aspectos que contribuem na estabilização de espécies de carbocátions, sendo geralmente relacionado com os efeitos: indutivo, de hiperconjugação e ressonância (caso tenha grupos que permitam conjugação eletrônica). De fato, a tendência da estabilização termodinâmica neste caso deve-se ao efeito indutivo e hiperconjugativo

promovido com o aumento do grupo alquila. Já com relação às barreiras de ativação, a tendência da diminuição deve estar associada também ao efeito indutivo e de hiperconjugação promovido no **TS**.

Tabela 4.2: Energias (em kcal mol⁻¹) calculadas para os pontos estacionários considerando os processos de rotação interna e as reações de eliminação-rearranjo para os sistemas **Me**, **Et** e **i-Pr**. Cálculos com o método B3LYP/6-31G(d). Em parênteses são mostrados os valores sem a ZPE. Os rótulos dos pontos estacionários estão identificados nas figura 4.5, 4.6 e 4.7.

Pontos Estacionários	Me	Et	i-Pr
TS	5,9 (9,7)	4,9 (8,5)	4,2 (7,7)
TS1	6,3 (6,4)	6,0 (6,2)	6,1 (5,6)
TS2	---	7,0 (6,9)	9,4 (8,9)
TS3	---	---	5,3 (5,0)
R1	0,0 (0,0)	-0,3 (0,1)	0,1 (-0,5)
R2	---	-0,3 (0,1)	3,8 (3,4)
R3	---	---	3,0 (2,6)
CP	-5,3 (-1,6)	-7,0 (-3,2)	-8,8 (-5,2)
P	6,5 (12,0)	4,5 (10,3)	2,5 (8,0)

4.4.1.2 Estimativas das Constantes de Velocidade

Para complementar as discussões associadas à possibilidade de competições entre os canais de rotações internas e o mecanismo de eliminação-rearranjo foram realizadas estimativas das constantes de velocidade com a teoria RRKM. Cabe lembrar que a teoria RRKM assume que as moléculas de reagente com energia suficiente para reagir têm tempo de vida aleatório, de modo que o processo de produção do TS é governado por considerações puramente estatísticas. Estas estimativas das constantes de velocidade foram calculadas com o programa SuperRRKM cedido por Noriberto A. Pradie e Harrauld V. Linnert, ver (PRADIE e LINNERT, 2011).

A teoria RRKM é delineada pelo seguinte modelo: (i) colisões (entre as próprias moléculas da amostra, com gás inerte ou por absorção de fótons) levam uma molécula reagente a obter uma energia interna E^* , resultando em uma molécula com energia para reagir; (ii) essa energia interna é distribuída estatisticamente em todos os graus de liberdade em um tempo relativamente curto comparado ao tempo de reação, até que uma quantidade suficiente é acumulada em um modo crítico; e (iii) denominado TS, cuja velocidade de reação $k(E^*)$ é dependente da energia da molécula de reagente.

A constante de velocidade microcanônica de formação do TS, $k(E^*)$, é equacionada em função da dependência energética da espécie reagente⁸

$$k(E^*) = L^\ddagger \frac{Q^\ddagger W(E^* - E^\ddagger)}{Q h N(E^*)}, \quad \text{Eq. 4-1}$$

em que, $L^\ddagger$ é a degenerescência da etapa da reação caracterizada pelos TS equivalentes para cada via de reação; $Q^\ddagger$ e Q são as funções de partição rotacionais do TS e do reagente, $W(E^* - E^\ddagger)$ é o número de estados vibracional-rotacional do TS com energia interna acima da barreira de ativação, $E^\ddagger$; $N(E^*)$ é a densidade de estados vibracional-rotacional da molécula energizada, obtidos de acordo com o método de *Beyer-Swinehart*⁹.

Os parâmetros para o cálculo de $k(E^*)$ de todos os processos (rotações internas e a reação de eliminação-rearranjo) considerados na subseção anterior estão listados na tabela 9.2 (no apêndice). As estimativas das constantes de velocidade estão mostradas na tabela 4.3

De maneira geral, as constantes de velocidade calculadas mostram dois conjuntos de processos bem distintos, já que os valores calculados para os canais de reação $R \rightarrow TS$ para todos os alcoóis protonados são 3 a 4 ordens de grandeza mais rápidas que os processos associados à rotação interna. Estes resultados mostram que os processos de rotação interna, possivelmente, não devem ocorrer antes da reação de eliminação-rearranjo. Além disso, estes resultados têm implicações importantes nas simulações de BOMD, pois para os tempos de simulação utilizados (no máximo 1500 fs) é

⁸ Consultar o capítulo 1 em (BAER e HASE, 1996).

⁹ Consultar (BAER e HASE, 1996) nas páginas 183-186.

possível que apenas sejam observadas nas simulações trajetórias sondando a região do mecanismo de reação de eliminação-rearranjo. De fato, mesmo para as velocidades de reação calculadas com uma energia interna alta, 35 kcal mol⁻¹, o tempo de meia-vida dos processos de rotação interna não são mais rápidos que 12 ps¹⁰.

Tabela 4.3: Valores das constantes de velocidade $k(E^*)$, em s⁻¹, calculados para os processos de rotação interna e a reação de eliminação-migração, para todos os canais de **Me**, **Et** e **i-Pr** considerados neste estudo. As constantes foram calculadas considerando três energias internas E^* : 10,0, 20,0 e 35,0 kcal mol⁻¹.

Sistema	Canal	Energia Interna (E^*)		
		10,0	20,0	35,0
Me	R → TS	1,191 10 ¹¹	1,036 10 ¹³	1,034 10 ¹⁴
	R → TS1	7,123 10 ⁸	1,283 10 ¹⁰	5,592 10 ¹⁰
Et	R → TS	2,443 10 ¹¹	1,027 10 ¹³	7,880 10 ¹³
	R → TS1	5,745 10 ⁸	1,101 10 ¹⁰	4,956 10 ¹⁰
	R → TS2	5,887 10 ⁷	2,340 10 ⁹	1,359 10 ¹⁰
i-Pr	R → TS	4,348 10 ¹¹	1,293 10 ¹³	8,795 10 ¹³
	R → TS1	7,428 10 ⁷	1,567 10 ⁹	7,214 10 ⁹
	R → TS2	1,986 10 ⁴	3,715 10 ⁷	6,050 10 ⁸
	R → TS3	2,889 10 ⁸	3,642 10 ⁹	1,371 10 ¹⁰

4.4.1.3 Interpretação do Mecanismo de Reação de Eliminação-Rearranjo Baseada no Tratamento Estático

Sendo o canal de reação de eliminação-migração para **Me**, **Et** e **i-Pr** mais favoráveis cineticamente e termodinamicamente se comparados às rotações internas, estes serão, portanto, discutidos em mais detalhes. Na figura 4.8 estão mostrados os contornos das PES tridimensionais das reações **Me**, **Et** e **i-Pr**, obtidas com o método B3LYP/6-31G(d). Nestas superfícies de contorno estão projetadas curvas pontilhadas (em cor branca)

¹⁰ Reação unimolecular, logo tempo de meia-vida $\tau = \ln 2 / k(E^*)$.

relacionadas ao comportamento de R_{C2-O} versus $\theta_{C2-C3-C4}$ da IRC de cada sistema. Nesta figura, as cores servem de base para diferenciar as três regiões mais relevantes da PES, a saber: em azul estão o reagente ($R_{C2-O} \approx 1,6 \text{ \AA}$ e $\theta_{C2-C3-C4} \approx 105^\circ$) e o complexo dos produtos ($R_{C2-O} \approx 3,5 \text{ \AA}$ e $\theta_{C2-C3-C4} \approx 40^\circ$); em verde está o TS ($R_{C2-O} \approx 2,8 \text{ \AA}$ e $\theta_{C2-C3-C4} \approx 73^\circ$) e intermediário ($R_{C2-O} \approx 3,8 \text{ \AA}$ e $\theta_{C2-C3-C4} \approx 98^\circ$); e em vermelho e laranja, as regiões de maior energia da PES, associadas a uma estrutura em que o carbono ligado a molécula da água está rodeado por cinco grupos. Os resultados obtidos mostram que qualitativamente as PES das reações **Me**, **Et** e **i-Pr** apresentam perfis bem similares.

Os resultados dos cálculos da IRC, os quais estão sobrepostos nas PES, apresentam comportamentos análogos para as três reações. O caminho de energia mínima obtido nas três reações caracteriza-se por um mecanismo concertado, em que a saída da molécula da água é concomitante com a migração do grupo alquila. Um caminho de reação alternativo em etapas relativo ao canal de eliminação-rearranjo foi também tentado neste estudo. No entanto, nenhum mínimo local associado ao carbocátion secundário foi localizado nos três sistemas reacionais. Várias tentativas foram realizadas com a geometria inicial dos sistemas na região I da PES (ver figura 4.8), porém, em todos os casos o processo de otimização deste intermediário possível levou aos reagentes.

Os resultados obtidos da PES e da IRC do canal de reação de eliminação-rearranjo no sistema **Me** utilizando o método B3LYP/6-31G(d) são bastante similares aos obtidos em (AMMAL, YAMATAKA, *et al.*, 2003), que utilizaram o método HF/6-31G(d). Além disso, as estimativas da barreira de ativação também são bem próximas para estes dois métodos, sendo $5,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (incluindo a ZPE) o valor da barreira de ativação estimado pelo método HF/6-31G(d). Neste contexto, espera-se que as possíveis diferenças entre os resultados obtidos nas simulações de BOMD, que serão apresentados na próxima subseção, e nas simulações reportadas em (AMMAL, YAMATAKA, *et al.*, 2003) não sejam influenciadas dramaticamente pela diferença pequena nas PES obtidas entre os métodos B3LYP/6-31G(d) e HF/6-31G(d).

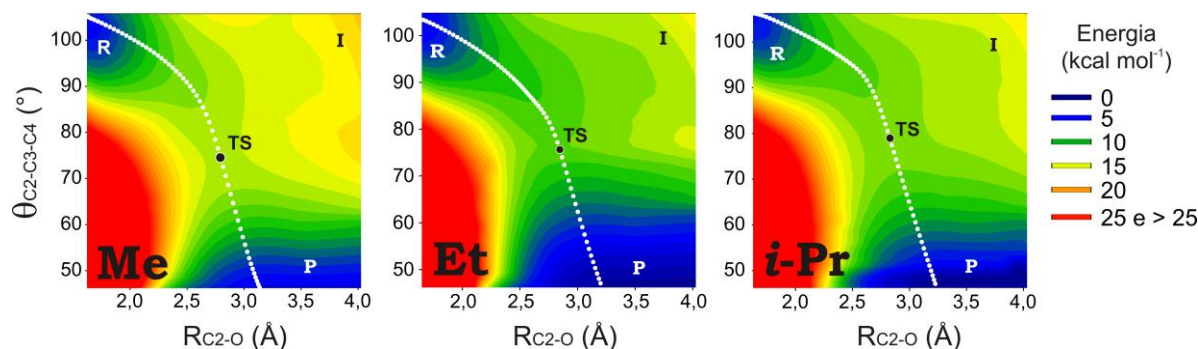


Figura 4.8: R_{C2-O} e $\theta_{C2-C3-C4}$ em termos de contornos da PES obtidos para **Me** $[\text{Me}_2(\text{Me})\text{-C-CHMe-OH}_2]^+$, **Et** $[\text{Me}_2(\text{Et})\text{-C-CHMe-OH}_2]^+$ e **i-Pr** $[\text{Me}_2(i\text{-Pr})\text{-C-CHMe-OH}_2]^+$. As PES foram computadas pelo procedimento de varredura relaxada, sendo as minimizações restritas realizadas para as coordenadas R_{C2-O} e $\theta_{C2-C3-C4}$. Estas coordenadas, R_{C2-O} (Å) e $\theta_{C2-C3-C4}$ (°), estão especificadas na figura 4.5 e 4.6. Todos os cálculos foram realizados com o método B3LYP/6-31G(d). As regiões mais relevantes das PES estão denominadas por R, P, TS e I.

4.4.2 Tratamento Dinâmico

A dinâmica das reações dos alcoóis protonados rotulados por **Me**, **Et** e **i-Pr** foram iniciadas a partir dos reagentes respectivos, apenas com energia vibracional (sem energia rotacional e translacional). As trajetórias foram iniciadas distribuindo aleatoriamente aos modos normais duas energias, $E_{ini} = 20,0$ e $35,0$ kcal mol⁻¹, além disso, foi adicionada a ZPE. Para cada E_{ini} foram simuladas 50 trajetórias.

4.4.2.1 Dinâmica do Sistema $[\text{Me}_2(\text{Me})\text{-C-CHMe-OH}_2]^+$, **Me**

Inicialmente as trajetórias foram propagadas por um período de 500 fs. Neste período, um número muito pequeno de trajetórias reativas foi obtido, sendo apenas 18% e 36% para as $E_{ini} = 20,0$ e $35,0$ kcal mol⁻¹, respectivamente. Este percentual de trajetórias reativas não é satisfatório, já que a eficiência de reação é pequena, o que poderia não suportar uma estatística significativa para a predição da seletividade. Portanto, as

trajetórias foram propagadas por mais tempo, aproximadamente 1000 fs. Com este maior tempo de simulação, um número considerável de trajetórias deixou a região dos reagentes, sendo 62% e 78% para as duas energias $E_{ini} = 20,0$ e $35,0$ kcal mol⁻¹, respectivamente. Para algumas trajetórias foi necessário propagar por mais tempo, sendo que o tempo máximo propagado foi de 1500 fs.

É interessante observar que para o tempo de simulação de 500 fs um número relativamente pequeno de trajetórias deixou a região do reagente. De fato, os autores em (AMMAL, YAMATAKA, *et al.*, 2003)¹¹ utilizaram a seguinte argumentação para não utilizar a dinâmica semi-clássica: “(...) *We decided not to adopt the quasi-classical simulation methodology that assigns zero-point vibrational energy to the harmonic modes of vibrations as initial conditions. Indeed a very large amount of zero point vibrational energy (~135 kcal/mol in ‘passive’ modes, i.e. modes that are not strongly contributing to the reaction coordinate) would have the potential to flow into the reaction coordinate since the formulation of the nuclear dynamics does not maintain quantization along the trajectories. As a result, it was deemed preferable to assign only thermal energy to the nuclear coordinates, which amounts to letting each mode evolve essentially in the neighborhood of its minimum (...)*”. No entanto, neste trabalho reportado na *Science*, (AMMAL, YAMATAKA, *et al.*, 2003), 44% das trajetórias deixaram a região do reagente com o mesmo tempo de simulação inicial de 500 fs. Portanto, os resultados apresentados aqui neste capítulo estão em total desacordo com as suposições destes autores quanto às implicações do fluxo de energia contínua entre os modos vibracionais. Portanto, *a priori*, por consequência da quantidade alta de energia disponível na ZPE e pela troca contínua de energia entre os graus de liberdade esperar-se-ia que a quantidade de trajetórias reativas fosse bem maior do que àquelas observadas nas simulações aqui reportadas.

¹¹ Ver material suplementar deste artigo.

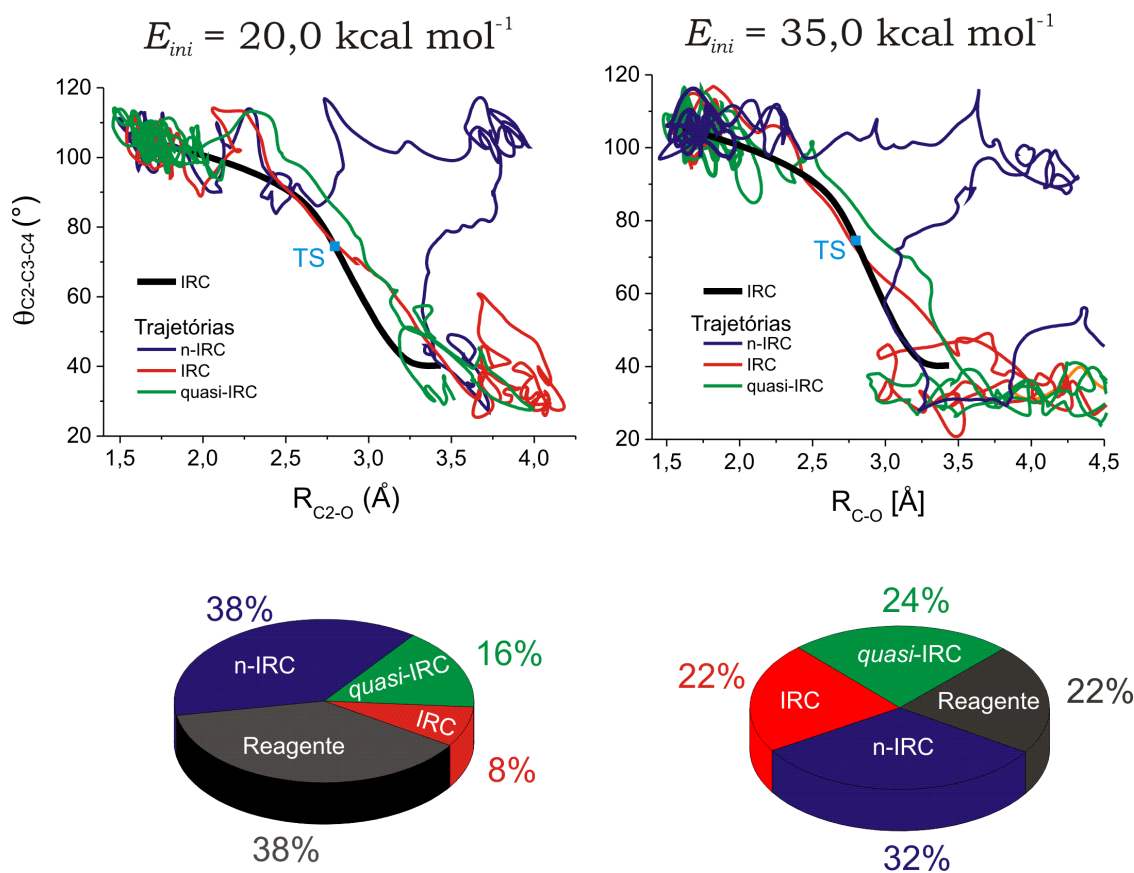


Figura 4.9: Comportamento de trajetórias reativas típicas observadas nas simulações da reação $[\text{Me}_2(\text{Me})\text{-C-CHMe-OH}_2]^+$, **Me**, tendo como condição inicial da dinâmica as energias $E_{\text{ini}} = 20,0$ e $35,0$ kcal mol⁻¹. Na parte superior são mostradas as variações de $\theta_{\text{C2-C3-C4}}$ (°) versus $R_{\text{C2-O}}$ (Å) para os três tipos de trajetórias reativas observadas, sendo IRC, n-IRC e quasi-IRC (linhas em cor vermelho, azul e verde, respectivamente). Além disso, neste gráfico é mostrado também o comportamento de $\theta_{\text{C2-C3-C4}}$ versus $R_{\text{C2-O}}$ do caminho de energia mínima (IRC) obtido com o método estático (linha mais cheia em cor preta) e o valor de $\theta_{\text{C2-C3-C4}}$ versus $R_{\text{C2-O}}$ do TS (ponto em cor azul). Já na parte inferior desta figura, os gráficos mostram as porcentagens em função dos tipos de trajetórias obtidas nas simulações para as duas energias E_{ini} .

A questão que surge então é porque, para 500 fs de simulação, o número de trajetórias reativas obtidas com o método de velocidade aleatórias com energia de 26 kcal mol⁻¹ é maior que o método quase-clássico com energia (20 + 135) maior que 150 kcal mol⁻¹? Uma explicação possível está no fato da simulação com velocidades aleatórias manter a temperatura, e não a energia total, constante. Como se trata de uma molécula com poucos graus de liberdade as flutuações são enormes e podem ser compensadas

pelo banho térmico que fornece energia suficiente para que o sistema deixe a região dos reagentes.

A figura 4.9 mostra três tipos de trajetórias reativas observadas nas simulações, as quais foram classificadas de acordo com a proximidade do comportamento da IRC no tratamento estático, a saber:

- I. Trajetória IRC – com comportamento similar ao da IRC do método estático. Logo, nesta trajetória a reação ocorre de maneira concertada;
- II. Trajetória n-IRC – com comportamento bem diferente da IRC da PES. Neste caso, a reação ocorre em etapas, ou seja, ocorre inicialmente a formação do carbocátion secundário;
- III. Trajetória *quasi*-IRC – que apresenta um comportamento próximo da IRC do método estático.

Na figura 4.9 estão apresentados também gráficos das porcentagens dos tipos de trajetórias observados nas simulações: IRC, n-IRC e *quasi*-IRC. De fato, para $E_{ini} = 20,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ o número de trajetórias n-IRC é bem maior do que aqueles observados nas outras trajetórias reativas. Este resultado é bastante similar ao obtido por (AMMAL, YAMATAKA, *et al.*, 2003). Entretanto, para a energia $E_{ini} = 35,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ o resultado é bastante surpreendente. O número de trajetórias IRC e *quasi*-IRC tornam-se maiores, quer dizer, o aumento de energia distribuída aleatoriamente aos modos normais favoreceu o caminho concertado. Na subseção 4.4.3 estas diferenças nos resultados observados com as duas E_{ini} serão racionalizadas.

A figura 4.10 mostra o comportamento da distância R_{C2-O} e do ângulo $\theta_{C2-C3-C4}$ em função do tempo de simulação para 4 trajetórias reativas típicas observadas para **Me**. No material suplementar (mídia CD), são incluídos alguns filmes das trajetórias obtidas nas simulações. Estes filmes são os exemplos mostrados na figura 4.10. Note que o nome do arquivo está relacionado com o rótulo de cada trajetória da figura 4.10. Para três trajetórias reativas – IRC, *quasi*-IRC e n-IRC – verifica-se que entre 500 e 600 fs a distância R_{C2-O} torna-se superior a $2,8 \text{ \AA}$, indicando que a ligação C–O já está rompida. A partir deste período da dinâmica, as três trajetórias reativas têm comportamentos bem distintos, que podem ser verificados

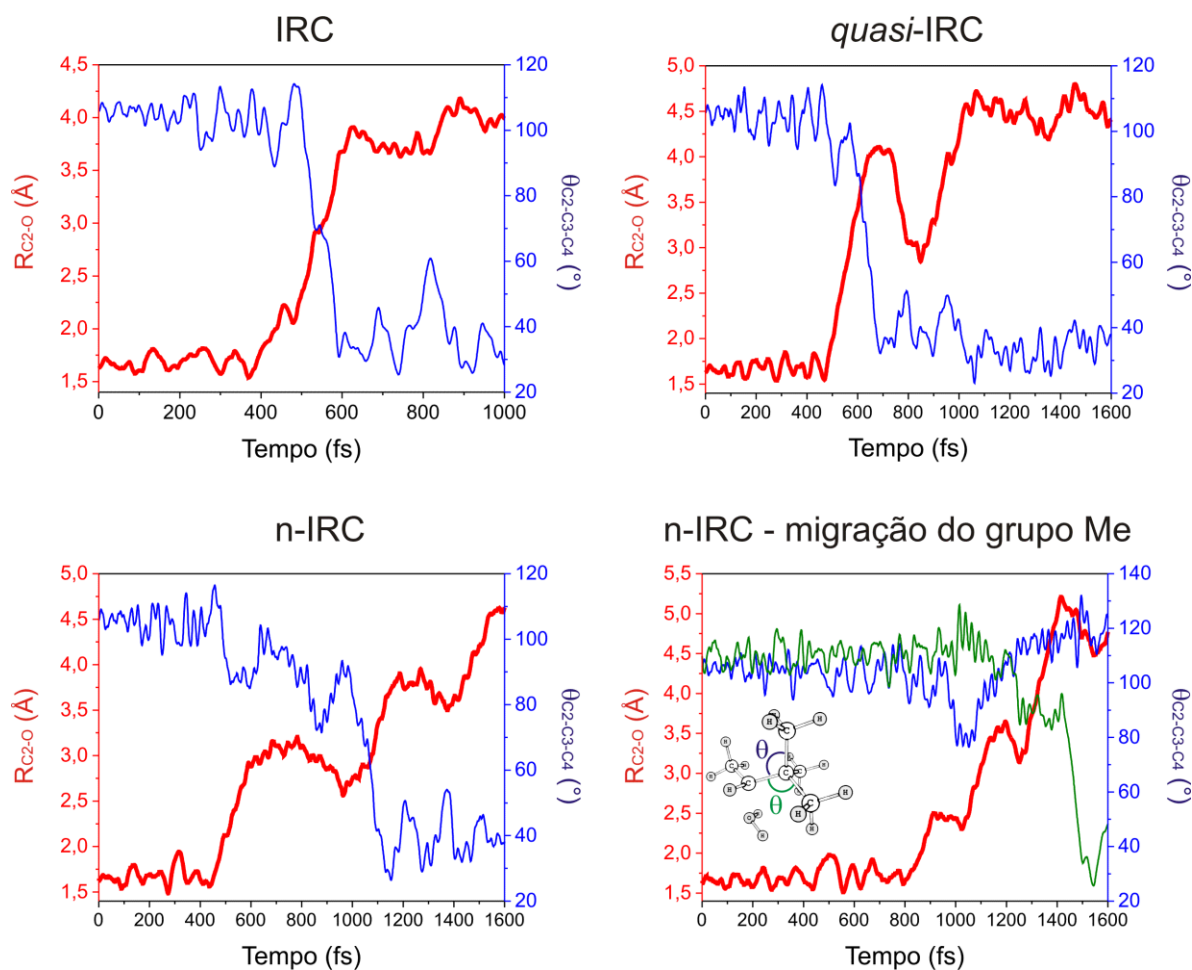


Figura 4.10: Dependência temporal de $\theta_{C2-C3-C4}$ (°) e R_{C2-O} (Å) de 4 trajetórias reativas típicas observadas nas simulações: IRC, *quasi*-IRC e duas n-IRC. Todas estas 4 trajetórias foram obtidas com a condição inicial de energia $E_{ini} = 20,0$ kcal mol⁻¹ para $[Me_2(Me)-C-CHMe-OH_2]^+$, **Me**. Na outra trajetória n-IRC mostrada, quem migra é o grupo metila em arranjo *syn* ao hidrogênio (ver inserção no gráfico, $\theta_{C2-C3-C4}$ em cor verde).

analisando a relação entre $\theta_{C2-C3-C4}$ *versus* R_{C2-O} no restante do percurso, a saber:

- I. Na trajetória IRC, o ângulo $\theta_{C2-C3-C4}$ é aproximadamente 75° (é o menor valor comparado com os ângulos $\theta_{C2-C3-C4}$ das outras trajetórias), indicando que a metila já está em processo de migração. De modo que, a evolução desta trajetória para o produto ($R_{C-O} > 3,5$ Å e $\theta_{C2-C3-C4}$ oscilando em torno de 30°) é

quase que instantânea, sendo menor que um período vibracional de uma ligação simples típica (~30 fs);

- II. Nas trajetórias *quasi*-IRC e n-IRC, os ângulos θ estão em torno de 90°, indicando que o carbocátion secundário está formado. A diferença das duas trajetórias está justamente no tempo de formação do produto. Enquanto na trajetória *quasi*-IRC o produto é formado em aproximadamente 100 fs, na n-IRC a estrutura permanece na região do carbocátion secundário por um tempo aproximado de 500 fs.

Para as energias $E_{ini} = 20,0$ e 35 kcal mol^{-1} , 19 e 16 trajetórias foram classificadas como n-IRC nas simulações, respectivamente. Destas trajetórias n-IRC, 10 e 9, respectivamente para $E_{ini} = 20,0$ e 35 kcal mol^{-1} , formaram o carbocátion terciário esperado, estando associado à migração da metila *anti* a molécula H_2O . Nas 3 trajetórias restantes o produto esperado também foi obtido, porém ocorreu a migração das outras metilas. O comportamento de R_{C2-O} e $\theta_{C2-C3-C4}$ de uma destas três trajetórias é apresentado na figura 4.10. Nesta trajetória percebe-se um comportamento típico n-IRC, mostrando que o carbocátion secundário tem um tempo de vida de aproximadamente 400 fs.

Os dois méritos principais do trabalho de (AMMAL, YAMATAKA, *et al.*, 2003)¹² estão em mostrar: (i) uma reação que tem comportamento dinâmico não-IRC; e (ii) que um intermediário pode apresentar um tempo de vida muito longo mesmo em uma região da PES que não apresenta um mínimo local. Segundo este trabalho, em muitas trajetórias da reação de eliminação-rearranjo do sistema **Me**, o carbocátion secundário permaneceu ativo por um período longo, obtendo até 4000 fs em uma trajetória. Diferentemente, os resultados obtidos no estudo aqui apresentado mostram tempos de vida mais curtos para o carbocátion secundário. Para as energias $E_{ini} = 20,0$ e 35 kcal mol^{-1} foram obtidas ao todo 35 trajetórias n-IRC, sendo que o maior tempo de vida do carbocátion secundário foi de aproximadamente 530 fs. Para estabelecer o tempo de vida do carbocátion utilizou-se um critério

¹² Talvez por isso a publicação no periódico *Science*.

geométrico, sendo a primeira vez que $R_{C2-O} = 2,8 \text{ \AA}$ (valor obtido na geometria do TS) o ponto de partida e $\theta_{C2-C3-C4} = 50^\circ$ o término. Particularmente, para 19 trajetórias n-IRC obtidas com $E_{ini} = 20,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, em 12 delas o tempo de vida do carbocátion secundário variou entre aproximadamente 100 e 300 fs, enquanto que apenas 7 trajetórias tiveram tempo de vida entre 300 e 600 fs. Já para as 16 trajetórias n-IRC obtidas com $E_{ini} = 35,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, apenas 2 trajetórias tiveram tempo de vida entre aproximadamente 300 e 600 fs, o restante ficou entre aproximadamente 100 e 300 fs.

Com relação à diferença nos tempos de vida do carbocátion secundário obtido no estudo aqui apresentado e em (AMMAL, YAMATAKA, *et al.*, 2003) possivelmente deve-se as causas principais: (i) o número de trajetórias realizadas neste trabalho é ainda muito pequeno; e/ou (ii) deve-se aos tipos diferentes de distribuição da energia e de propagação das trajetórias. Por exemplo, neste estudo aqui apresentado a energia total é constante e uma amostragem quase-clássica é utilizada, enquanto que em (AMMAL, YAMATAKA, *et al.*, 2003) a temperatura é conservada e uma amostragem clássica é utilizada.

É bastante interessante observar os efeitos que o aumento da energia cinética distribuída inicialmente aos modos normais promoveu na reação de eliminação-rearranjo do sistema **Me**: (i) diminuir (em média) o tempo de vida do carbocátion secundário para as trajetórias n-IRC; e (ii) aumentar a porcentagem de trajetórias IRC e *quasi*-IRC.

4.4.2.2 Dinâmica do Sistema $[\text{Me}_2(\text{Et})\text{-C-CHMe-OH}_2]^+$, **Et**

Inicialmente as trajetórias foram propagadas por 500 fs. Neste período, um número considerável de trajetórias deixou a região dos reagentes e foram em direção à região do carbocátion secundário. Para a energia $E_{ini} = 20,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ apenas 16% das trajetórias permaneceram na região do reagente. Já com $E_{ini} = 35,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ todas as 50 trajetórias foram reativas. Algumas destas trajetórias tiveram que ser propagadas por mais tempo, aproximadamente 1000 fs, e outras até aproximadamente 1500 fs. Isto

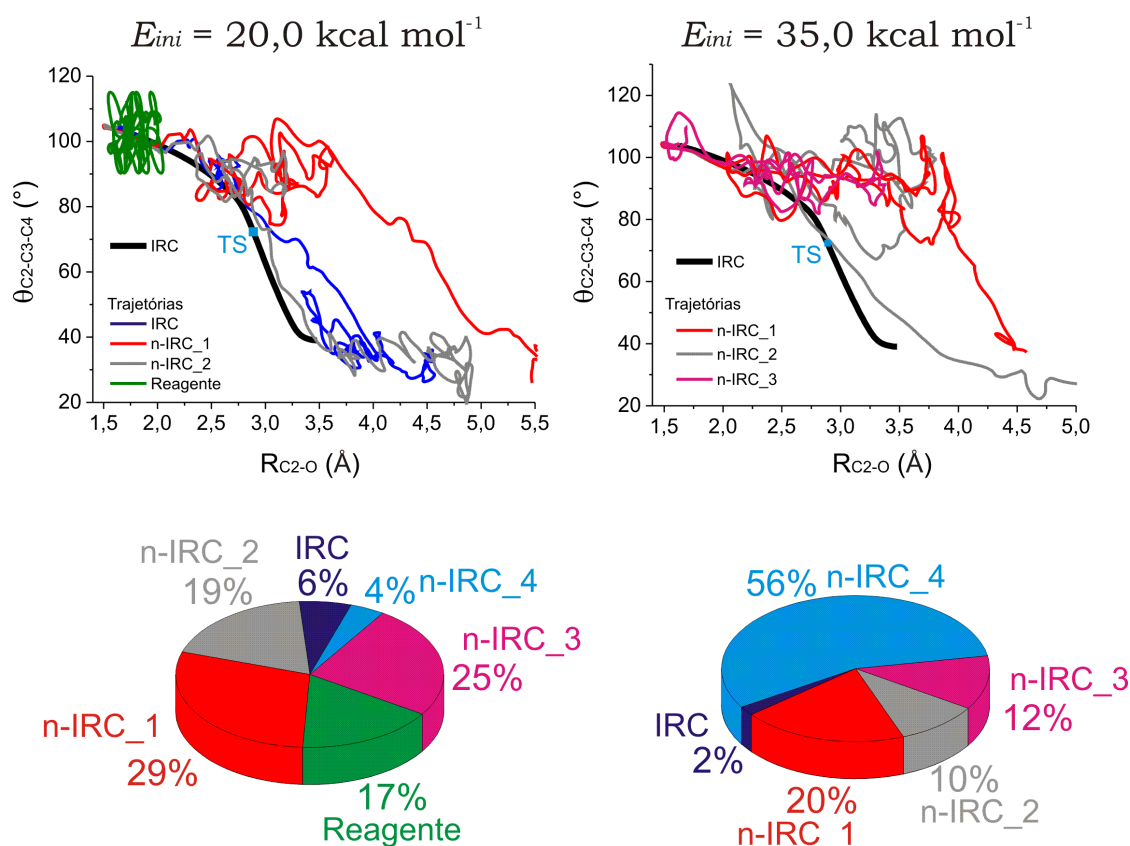


Figura 4.11: Comportamento das trajetórias reativas típicas observadas nas simulações do $[\text{Me}_2(\text{Et})\text{-C-CHMe-OH}_2]^+$, **Et**, tendo como condição inicial da dinâmica as energias $E_{ini} = 20,0$ e 35 kcal mol^{-1} . Na parte superior são mostradas as variações de $\theta_{C2-C3-C4}$ (°) versus R_{C2-O} (Å) para 5 tipos de trajetórias observadas, sendo **Reagente**, **IRC**, **n-IRC_1**, **n-IRC_2** e **n-IRC_3**. Além disso, neste gráfico é mostrado também o comportamento de $\theta_{C2-C3-C4}$ versus R_{C2-O} do caminho de energia mínima (IRC) obtido pelo método estático (linha mais cheia em cor preta) e o valor de $\theta_{C2-C3-C4}$ e R_{C2-O} do TS (ponto em cor azul). Já na parte inferior desta figura, gráficos das porcentagens dos tipos de trajetórias obtidas nas simulações para as E_{ini} utilizadas.

porque, diferentemente de **Me**, em algumas trajetórias a dinâmica permaneceu na região do intermediário por um período longo.

A figura 4.11 mostra os tipos de trajetórias observadas nas simulações. Diferentemente da reação de eliminação-rearranjo de **Me**, em que a classificação das trajetórias reativas foi em IRC, *quasi*-IRC e n-IRC, no sistema **Et** foram observados 4 tipos de trajetórias não-IRC com comportamentos bem distintos, as quais serão rotuladas de n-IRC_1, n-IRC_2, n-IRC_3 e n-IRC_4. Novamente, utilizou-se a proximidade do

comportamento IRC do método estático (também mostrado na figura 4.11) como critério para classificar as trajetórias reativas. De modo que, uma trajetória tipo IRC apresenta um comportamento similar ao IRC observado no método estático. Já as trajetórias tipo não-IRC foram classificadas de acordo com os seguintes critérios:

- I. n-IRC_1 – apresenta comportamento idêntico às trajetórias n-IRC obtidas para no sistema **Me** – a reação ocorre em etapas, sendo inicialmente formado o carbocátion secundário;
- II. n-IRC_2 – a molécula de H₂O se dissocia completamente, quer dizer, o carbocátion secundário é formado e permanece “ativo” por um período equivalente a trajetória n-IRC_1, porém a molécula de H₂O volta para assistir a migração do grupo etila, de modo que no restante do percurso a reação segue o caminho similar a trajetória IRC;
- III. n-IRC_3 – a molécula de H₂O se dissocia, ou seja, o carbocátion secundário é formado e permanece “ativo” por um período equivalente às trajetórias n-IRC_1 e n-IRC_2, porém a trajetória volta para o reagente;
- IV. n-IRC_4 – nesta trajetória quem migra é o grupo metila, ou seja, é formado um produto diferente daquele previsto pela metodologia estática.

Na figura 4.11 também são apresentados gráficos em porcentagens dos tipos de trajetórias observadas nas simulações. Como se verifica, para as duas energias $E_{ini} = 20,0$ e $35,0$ kcal mol⁻¹ o número de trajetórias reativas não-IRC é bem maior, particularmente com a energia $E_{ini} = 35,0$ kcal mol⁻¹ apenas foi observado 1 trajetórias com comportamento similar ao IRC estático. Quando comparações são realizadas para as energias $E_{ini} = 20,0$ e $35,0$ kcal mol⁻¹, verifica-se uma diferença interessante nas porcentagens dos tipos de trajetórias não-IRC obtida nas simulações. Com $E_{ini} = 20,0$ kcal mol⁻¹, as trajetórias n-IRC_3 e n-IRC_4 apresentam as porcentagens maiores e menores, respectivamente. No entanto, com $E_{ini} = 35,0$ kcal mol⁻¹ ocorre uma inversão, as trajetórias tipo n-IRC_4 foram as mais obtidas nas simulações.

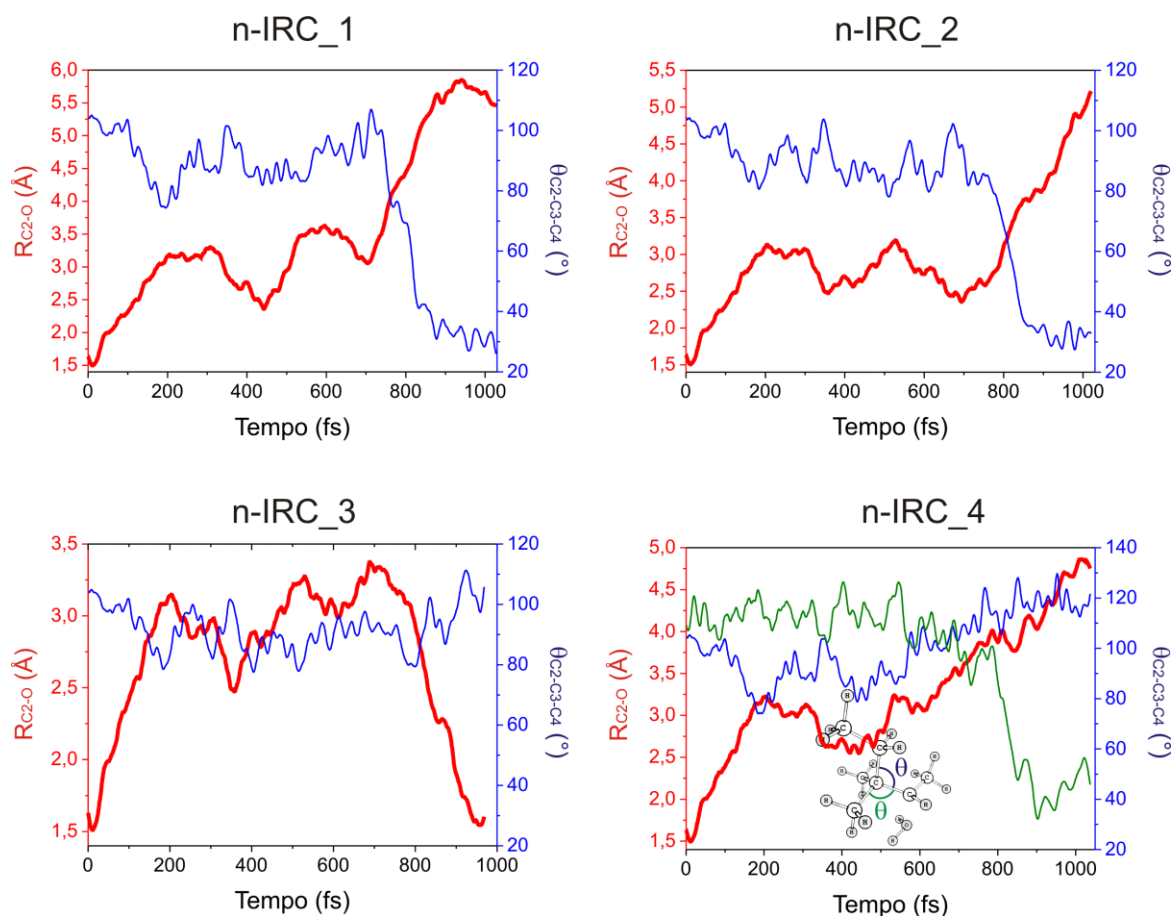


Figura 4.12: Dependência temporal de $\theta_{C2-C3-C4}$ (°) e R_{C2-O} (Å) de 4 trajetórias n-IRC típicas observadas nas simulações. Todas estas quatro trajetórias foram obtidas com a condição inicial de energia $E_{ini} = 20,0$ kcal mol⁻¹ para [Me₂(Et)-C-CHMe-OH₂]⁺. Na trajetória n-IRC_4 mostrada, quem migra é o grupo metila que está *syn* ao hidrogênio (ver inserção no gráfico, θ em cor verde).

Isto é bastante surpreendente já que neste caso o aumento da energia teve implicação importante na seletividade da reação.

A figura 4.12 mostra o comportamento da distância R_{C2-O} e do ângulo $\theta_{C2-C3-C4}$ em função do tempo de simulação para as 4 trajetórias reativas n-IRC observadas no sistema **Et**. No material suplementar (mídia CD), são incluídos alguns filmes das trajetórias obtidas nas simulações. Estes filmes são os exemplos mostrados na figura 4.12. Note que o nome do arquivo está relacionado com o rótulo de cada trajetória da figura 4.12.

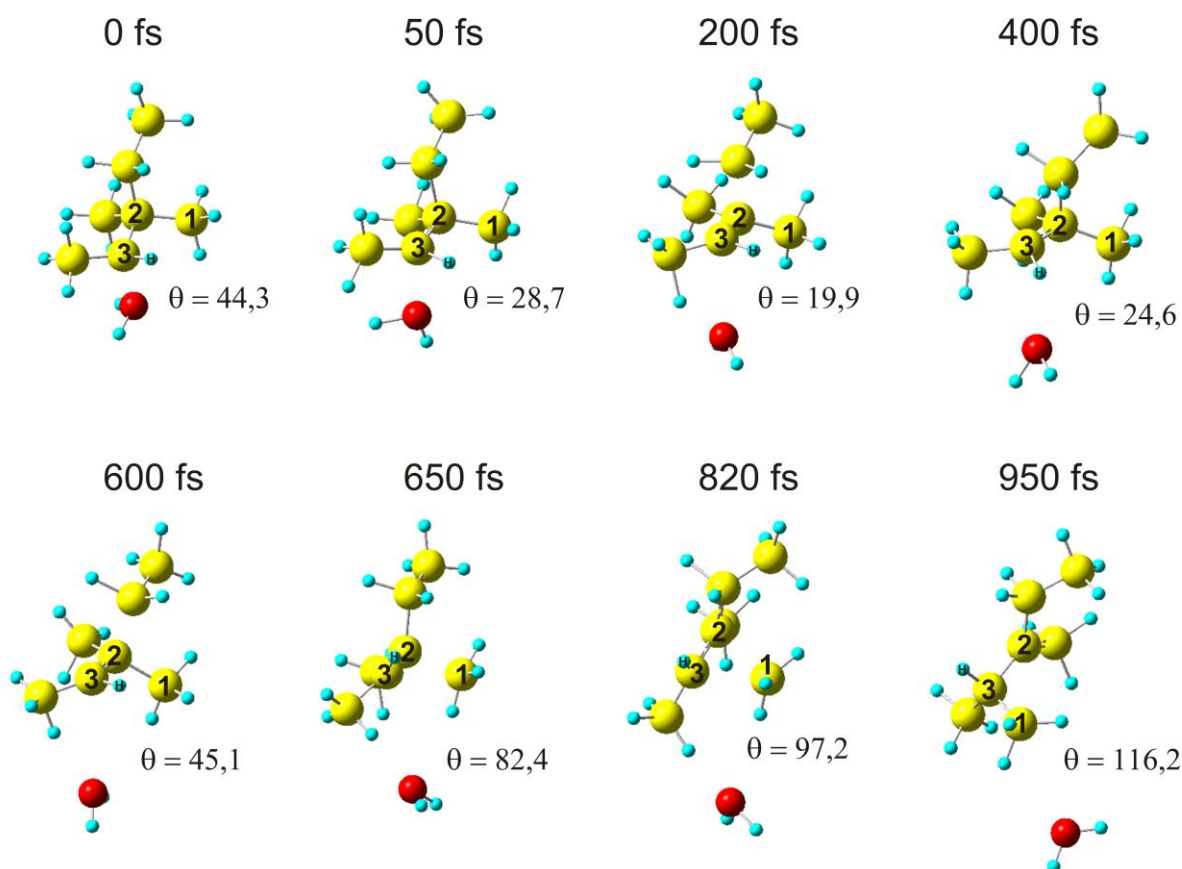


Figura 4.13: Algumas estruturas ao longo da trajetória n-IRC_4 mostrada na figura 4.12. Os principais átomos envolvidos no mecanismo de reação estão marcados em cada estrutura. Note que após 600 fs o ângulo diedro θ (formando entre os planos definidos pelos átomos C1, C2, C3 e H) aumenta, de modo que o hidrogênio ligado ao átomo C3 gira antes da migração do grupo metila.

Para todas as trajetórias mostradas na figura 4.12, pode-se verificar que entre aproximadamente 100 e 200 fs a distância R_{C-O} torna-se superior a 2,8 Å, indicando que a ligação C–O já está rompida. A partir deste período da dinâmica, as quatro trajetórias reativas n-IRC têm comportamentos bem distintos, que podem ser verificados analisando a relação entre R_{C2-O} e $\theta_{C2-C3-C4}$ no restante do percurso, a saber:

- I. Nas trajetórias n-IRC_1 e n-IRC_2 o produto formado é o carbocátion terciário. No entanto, as duas trajetórias diferem quando está ocorrendo a migração do grupo etila (aproximadamente 800 fs). Nesta etapa da dinâmica, em n-

IRC_1 a distância $R_{C-O} > 4,0 \text{ \AA}$, já em n-IRC_2 percebe-se que a molécula de H_2O retorna (R_{C-O} momentaneamente torna-se menor que $2,5 \text{ \AA}$) para auxiliar a migração do grupo etila;

- II. Já as trajetórias n-IRC_3 e n-IRC_4 apresentam comportamentos próprios. Em n-IRC_4, os dois ângulos mostrados na figura 4.12 são: θ em cor azul – associada à migração do grupo etila; e em cor verde – relacionada com a migração do grupo metila na posição *syn* ao hidrogênio.

Algumas estruturas ao longo da dinâmica da trajetória n-IRC_4, da figura 4.12, estão ilustrados na figura 4.13. Nesta figura, os detalhes do mecanismo de reação ficam mais evidentes, mostrando que antes do processo de migração do grupo metila ocorre um movimento de rotação do hidrogênio ligado ao carbono C3, ocorrendo entre 600 e 650 fs. De fato, este movimento deve facilitar a migração do grupo metila. Além disso, este mecanismo de rotação do hidrogênio deve estar correlacionado com dois resultados, a saber:

- I. O fato da metila *syn* ao hidrogênio migrar com mais eficiência. De todas as trajetórias n-IRC_4 observadas apenas em uma delas não ocorreu a migração da metila *syn* ao hidrogênio;
- II. A inversão das porcentagens do número total de trajetórias n-IRC_3 e n-IRC_4 quando são comparadas as simulações com $E_{ini} = 20,0$ e $35,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, ver figura 4.11. Este movimento de rotação requer, provavelmente, mais energia disponível.

É interessante notar que para todas as 4 trajetórias reativas mostradas na figura 4.12 o tempo de vida do carbocátion secundário foi aproximadamente 600 fs. Comparando com a reação de **Me**, os resultados obtidos para a reação com **Et** mostram tempos de vida relativamente mais longos para o carbocátion secundário (novamente foi utilizado um critério geométrico para definir o tempo de vida do carbocátion, sendo $R_{C2-O} = 2,8 \text{ \AA}$ o início e $\theta_{C2-C3-C4} = 50^\circ$ o término). Para as energias $E_{ini} = 20,0$ e $35,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ foram obtidas ao todo 85% de trajetórias não-IRC, sendo que o maior tempo de vida do carbocátion secundário obtido foi aproximadamente 1100 e 880 fs, respectivamente. Particularmente, para as 37 trajetórias não-IRC

obtidas com $E_{ini} = 20,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, em 4 delas o tempo de vida do carbocátion secundário variou entre 100 e 300 fs, já 19 trajetórias ficaram entre 300 e 600 fs, 11 entre 600 e 900 fs e 3 acima de 900 fs. Já para as 49 trajetórias n-IRC obtidas com $E_{ini} = 35,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, 10 tiveram tempo de vida entre 100 e 300 fs, 35 trajetórias entre 300 e 600 fs e 4 entre 600 e 900 fs.

Por fim, os efeitos principais que aumento da energia cinética distribuída inicialmente aos modos normais promoveu no sistema **Et** foram: (i) diminuir (em média) o tempo de vida do carbocátion secundário; e (ii) aumentar a porcentagem de trajetórias n-IRC_4, ou seja, aumentar o número de trajetórias em que ocorre a migração do grupo metila, obtendo um produto não esperado (ou de previsão muito difícil) pelo tratamento estático.

4.4.2.3 Dinâmica do Sistema $[\text{Me}_2(i\text{-Pr})\text{-C-CHMe-OH}_2]^+$, **i-Pr**

Inicialmente as trajetórias foram propagadas por 500 fs. Neste período, um número considerável de trajetórias deixou a região dos reagentes e foram em direção à região do carbocátion secundário e terciário. Para a energia $E_{ini} = 20,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ verificou-se que 24% das trajetórias permaneceram na região do reagente. Já com a energia $E_{ini} = 35,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ apenas 7% das 50 trajetórias não foram reativas. Algumas destas trajetórias tiveram que ser propagadas por mais tempo, aproximadamente 1000 fs, e outras até aproximadamente 1500 fs.

A figura 4.14 mostra os tipos de trajetórias observadas nas simulações. De fato, o comportamento dinâmico do **i-Pr** é bastante similar àqueles observadas em **Me** e **Et**. Como verificado, todos os tipos de trajetórias observados em **Me** e **Et** também foram observados em **i-Pr**. Portanto, para o sistema **i-Pr** será utilizado o mesmo critério anterior na classificação das trajetórias, ou seja: Reagente, IRC, *quasi*-IRC, n-IRC_1, n-IRC_2, n-IRC_3 e n-IRC_4. Novamente utilizou-se a proximidade do comportamento da IRC do método estático (também representada na figura 4.14) como critério para classificar as trajetórias reativas. As características típicas de cada uma destas trajetórias já foram comentadas nas subseções

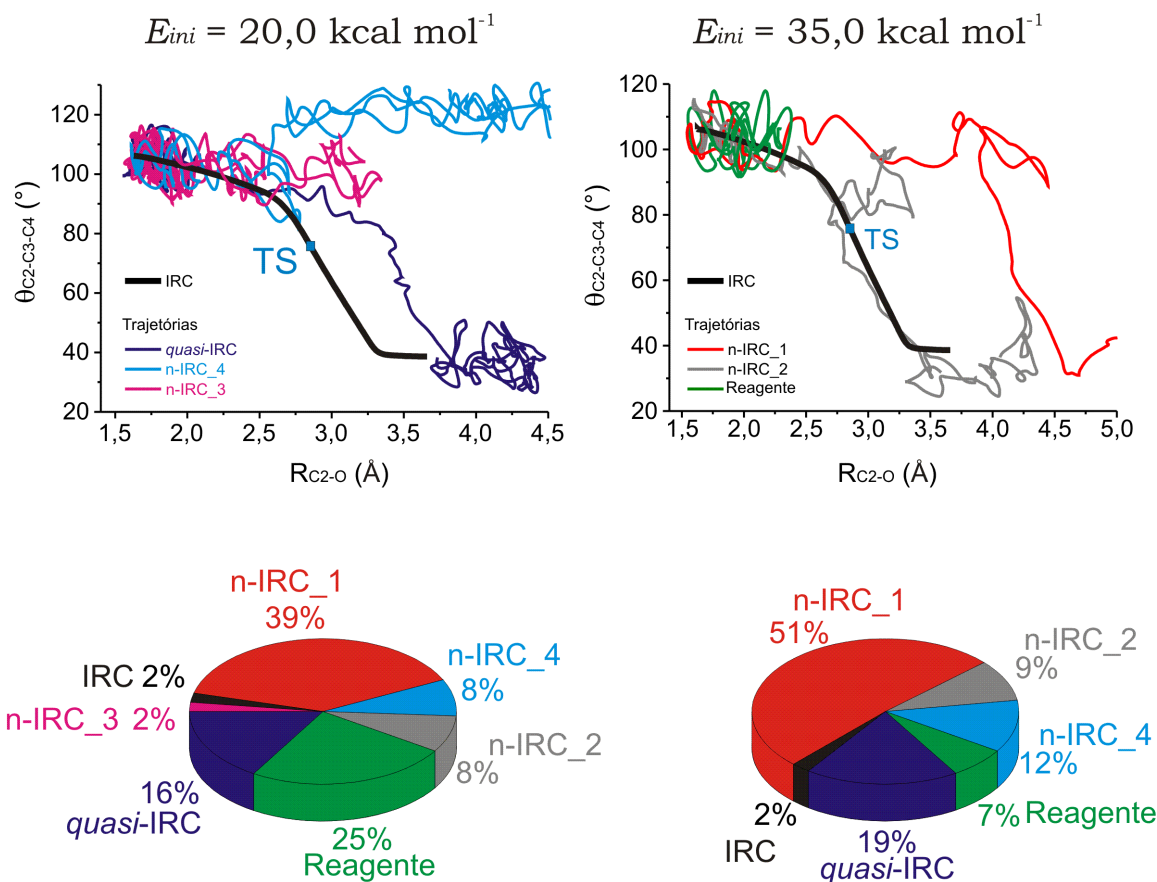


Figura 4.14: Comportamento das trajetórias reativas típicas observadas nas simulações do sistema $[\text{Me}_2(i\text{-Pr})\text{-C-CHMe-OH}_2]^+$, **i-Pr**, tendo como condição inicial da dinâmica as energias $E_{ini} = 20,0$ e 35 kcal mol^{-1} . Na parte superior são mostradas as variações de $\theta_{C2-C3-C4} (^{\circ})$ versus $R_{C2-O} (\text{\AA})$ para 7 tipos de trajetórias observadas, sendo rotuladas como **Reagente**, IRC, *quasi*-IRC, *n*-IRC_1, *n*-IRC_2, *n*-IRC_3 e *n*-IRC_4. Além disso, neste gráfico é mostrado também o comportamento de $\theta_{C2-C3-C4}$ versus R_{C2-O} do caminho de energia mínima (IRC) obtido pelo método estático (linha mais cheia em cor preta) e o valor de $\theta_{C2-C3-C4}$ e R_{C2-O} do TS (ponto em cor azul). Já na parte inferior desta figura, gráficos das porcentagens dos tipos de trajetórias obtidas nas simulações para as E_{ini} utilizadas.

de dinâmicas anteriores de **Me** e **Et**, e se comportam de maneira similar neste sistema **i-Pr**.

Na figura 4.14 também são apresentados gráficos em porcentagens dos tipos de trajetórias observadas nas simulações. Como se verifica, para as duas energias $E_{ini} = 20,0$ e $35,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ o número de trajetórias reativas não-IRC é bem maior, sendo 57% e 72% para as energias E_{ini} , respectivamente. É interessante observar que para as duas energias E_{ini}

utilizadas nas simulações apenas foram observadas 2 trajetórias com comportamento próximo da IRC da metodologia estática. Contudo, diferentemente dos sistemas **Me** e **Et**, o aumento da energia E_{ini} disponível inicialmente para a molécula do reagente não promoveu mudanças tão significativas nas porcentagens das trajetórias (o que pode ser observado nos gráficos da figura 4.14). De fato, ocorreu apenas um aumento pequeno do número de trajetórias não-IRC com o aumento da energia disponível para a molécula do reagente no início da simulação.

O comportamento mais detalhado de algumas trajetórias reativas típicas observadas na simulação é mostrado na figura 4.15. Nesta figura, as variações da distância R_{C2-O} e do ângulo $\theta_{C2-C3-C4}$ em função do tempo de simulação são mostradas para 6 trajetórias reativas. No material suplementar (mídia CD), são incluídos alguns filmes das trajetórias obtidas nas simulações. Estes filmes são os exemplos mostrados na figura 4.15. Note que o nome do arquivo está relacionado com o rótulo de cada trajetória da figura 4.15.

Como pode ser observado na figura 4.15, o comportamento das trajetórias IRC e *quasi*-IRC são bastante similares, existindo apenas uma diferença pequena na relação temporal entre R_{C2-O} e $\theta_{C2-C3-C4}$. Analisando comparativamente estas duas trajetórias, entre aproximadamente [300 e 400] fs a distância R_{C-O} torna-se superior a 2,8 Å – indicando que a ligação C2–O já está praticamente rompida – porém neste mesmo período o ângulo $\theta_{C2-C3-C4}$ é diferente nas duas trajetórias, estando entre [90 – 80]° e [110 – 100]° respectivamente para as trajetórias IRC e *quasi*-IRC. Contudo, a diferença temporal entre as trajetórias na evolução destas para a região do produto é bastante pequena. Diferentemente nas trajetórias rotuladas como n-IRC, as diferenças entre elas pode ser verificar a partir de ~200 fs, neste período a distância R_{C2-O} começa a aumentar consideravelmente, porém no restante do percurso o comportamento da relação entre R_{C2-O} e $\theta_{C2-C3-C4}$ em função do tempo é bastante divergente para as 4 trajetórias n-IRC:

- i. Nas trajetórias n-IRC_1 e n-IRC_2 o produto formado é o carbocátion terciário com a migração do grupo *i*-Pr – que é o grupo preferencial – já que está na conformação *syn* a molécula de H₂O.

No entanto, as duas trajetórias diferem quando está ocorrendo à migração do grupo isopropila (aproximadamente 600 fs). Nesta etapa da dinâmica, em n-IRC_1 a distância $R_{C-O} > 4,0 \text{ \AA}$, já em n-IRC_2 percebe-se que a molécula de H_2O retorna (o valor da R_{C_2-O} permanece momentaneamente entre 2,5 – 3,0 $\text{\AA}$) para auxiliar a migração do grupo isopropila;

- ii. Já as trajetórias n-IRC_3 e n-IRC_4 apresentam comportamentos próprios. Em n-IRC_4, os dois ângulos mostrados na figura 4.15 são: θ em cor verde – associada à migração do grupo isopropila; e em cor azul – relacionada com a migração do grupo metila na posição *anti* ao hidrogênio.

É interessante notar que para todas as 4 trajetórias mostradas na figura 4.15 o tempo de vida do carbocátion secundário está entre 300 – 400 fs. Comparativamente os resultados obtidos para os sistemas **i-Pr** e **Me** mostram tempos de vida relativamente próximos do carbocátion secundário. Novamente foi utilizado um critério geométrico para definir o tempo de vida do carbocátion, sendo $R_{C_2-O} = 2,8 \text{ \AA}$ o início e $\theta_{C_2-C_3-C_4} = 50^\circ$ o término.

Para as energias $E_{ini} = 20,0$ e $35,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ foram obtidas ao todo 54% de trajetórias não-IRC, sendo que o maior tempo de vida do carbocátion secundário obtido foi de 700 e 650 fs, respectivamente. Particularmente, para as 28 trajetórias não-IRC obtidas com $E_{ini} = 20,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, em 15 delas o tempo de vida do carbocátion secundário variou entre 100 e 300 fs, já 11 trajetórias ficaram entre 300 e 600 fs e 2 delas entre 600 e 900 fs. Já para as 31 trajetórias não-IRC obtidas com $E_{ini} = 35,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, 17 tiveram tempo de vida entre 100 e 300 fs, 12 trajetórias entre 300 e 800 fs e 2 entre 600 e 900 fs.

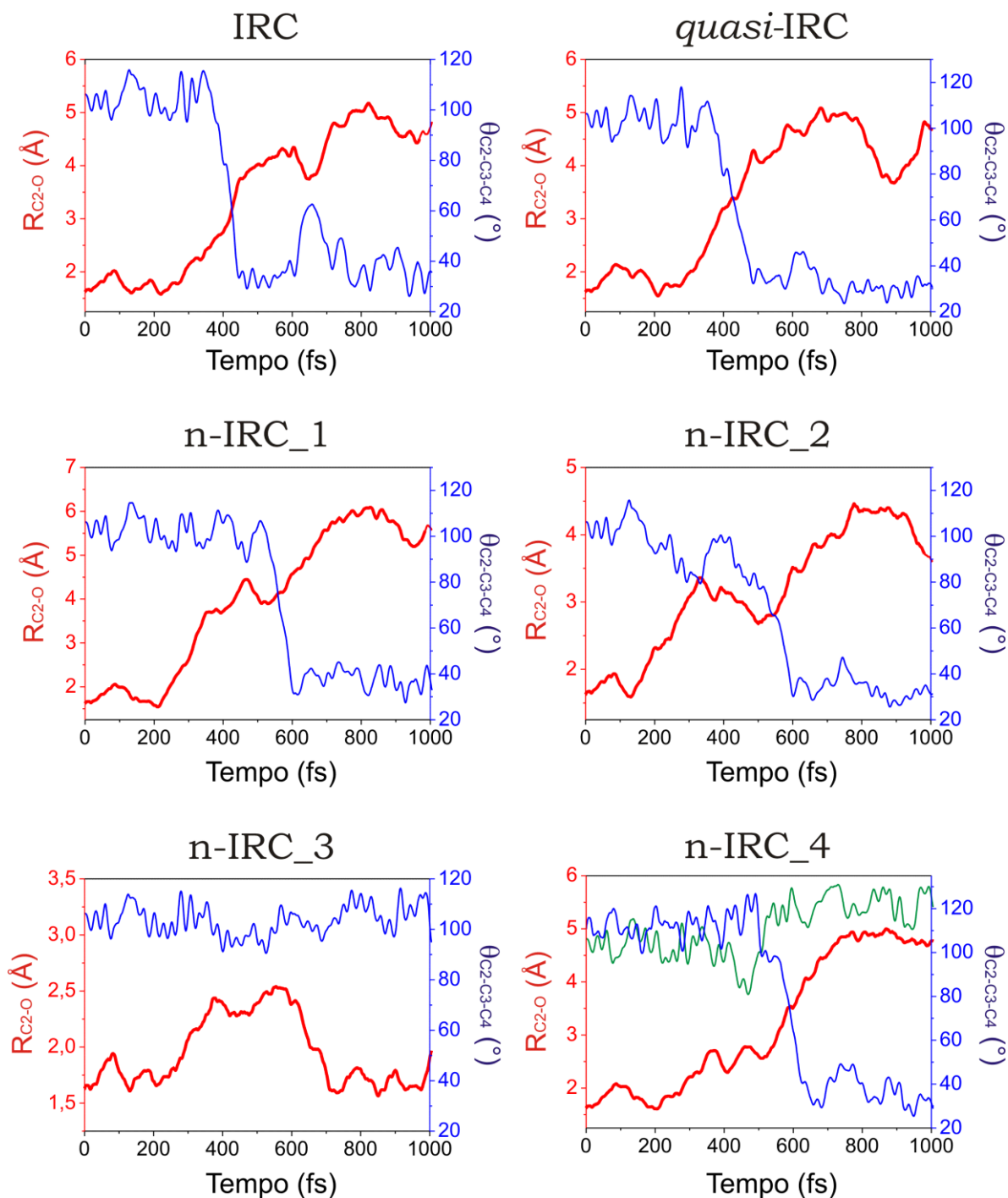


Figura 4.15: Dependência temporal de $\theta_{C2-C3-C4}$ (°) e R_{C2-O} (Å) de 6 trajetórias reativas típicas observadas nas simulações de $[Me_2(i\text{-Pr})\text{-C-CHMe-OH}_2]^+$, **i-Pr**. As trajetórias IRC, *quasi*-IRC, n-IRC_1 e n-IRC_2 foram obtidas com a condição inicial de energia $E_{ini} = 35,0$ kcal mol⁻¹, enquanto que n-IRC_3 e n-IRC_4 são trajetórias observadas com a condição inicial $E_{ini} = 20,0$ kcal mol⁻¹. Na trajetória n-IRC_4 mostrada, quem migra é o grupo metila que está *anti* ao hidrogênio (ver figura 4.4).

4.4.3 A Natureza do Mecanismo e da Seletividade das Reações de Desidratação-Rearranjo de Alcoóis Protonados

O aspecto mais intrigante dos resultados apresentados neste estudo, que confronta as interpretações dos tratamentos estático e dinâmico, talvez, seja que para os sistemas **Me**, **Et** e **i-Pr** a caracterização apenas dos pontos críticos e a utilização das suposições convencionais do controle cinético nas reações químicas não são suficientes para compreender o mecanismo e nem tão pouco a seletividade destes sistemas. De fato, para os três sistemas estudados o mecanismo e a seletividade de reação, aparentemente, são dirigidos pelos efeitos dinâmicos. A seguir serão discutidos alguns indícios reforçando que o controle das propriedades cinéticas destes sistemas deve estar relacionado aos efeitos dinâmicos.

A possibilidade de comportamento não-estatístico dos alcoóis protonados. As constantes de velocidade estimadas para os canais da reação eliminação-rearranjo para os três sistemas são surpreendentemente muito altas se comparados aos processos de rotação interna. As predições teóricas do RRKM estão de acordo, pelos menos qualitativamente, com as observações da dinâmica. Por exemplo, as simulações mostram que o movimento dos sistemas na direção da região do TS ou da região do intermediário é muito rápido. De fato, para a maioria das trajetórias simuladas com tempo menores que ~ 1000 fs, no mínimo 80% (considerando todos os sistemas **Me**, **Et** e **i-Pr**) delas saíram da região do reagente e chegaram à região do produto, corroborando com as estimativas da teoria RRKM. Além disso, como previsto pela teoria RRKM, os processos de rotações internas não foram observados nas simulações. É importante ressaltar que esta concordância deve ser apenas qualitativa, pois os eventos reacionais na escala temporal de 10^{13} s⁻¹ ou maiores estão fora da aplicabilidade da teoria estatística RRKM, já que a randomização da energia intramolecular entre os graus de liberdade vibracionais não pode ser completa. Portanto, dado que o tempo de vida dos alcoóis protonados

estudados é bastante curto, é possível que a energia possa, inicialmente, residir num subconjunto restrito do espaço de fase dos graus de liberdade vibracionais. O reflexo disto é que o sistema pode se comportar de maneira não-estatística. De fato, o número significativo de trajetórias simuladas – por exemplo, com $E_{ini} = 20 \text{ kcal mol}^{-1}$ – seguir o caminho não-IRC na PES deve ser um dos indícios de comportamento não-estatístico. Além disso, como observado, cada sistema se comporta de maneira diferente quando é aumentada a energia E_{ini} disponível aos reagentes nas simulações, pois com $E_{ini} = 35 \text{ kcal mol}^{-1}$ as mudanças principais foram: (i) em **Me** aumentou o número de trajetórias com comportamento próximo da IRC do método estático; (ii) já em **Et** aumentou o número de trajetórias com a migração do grupo metila; e (iii) com o sistema **i-Pr** teve um pequeno aumento o número de trajetórias rotuladas de n-IRC_1. Portanto, esta aparente imprevisibilidade do comportamento dinâmico destes sistemas também pode ser incorporada como um dado para classificá-los como não-estatísticos.

Limitação do tratamento estático na descrição do mecanismo de reação. Na formulação estática, o mecanismo de reação é caracterizado por um mecanismo concertado, ou seja, a saída da molécula de H_2O é concomitante com a migração do grupo alquila. Diferentemente, no tratamento dinâmico, o mecanismo inicial da reação é o rompimento da ligação C2–O e, conseqüentemente, saída da molécula de H_2O . Além disso, os resultados da dinâmica mostram que o movimento inicial de migração do grupo alquila não está, preferencialmente, acoplado com a saída da molécula de H_2O .

Uma das limitações do tratamento estático, que neste estudo dos mecanismos de reações dos alcoóis protonados torna-se relevante, é que ela se baseia na determinação e caracterização dos pontos críticos. Para estes sistemas estudados a determinação de um possível ponto crítico associado ao mecanismo de reação em etapas – caminho preferencial das trajetórias simuladas – não foi possível. Talvez, o motivo principal para a não determinação do ponto crítico seja pela natureza da PES na região associada ao intermediário. Note que a figura 4.8 – que apresenta a superfície de contorno da PES construída pelo procedimento de varredura relaxada –

mostra que a diferença de energia entre as regiões do TS e do intermediário são pequenas relativamente. De modo que uma interpretação possível dos resultados da dinâmica é que, em contraste com a PES, a superfície corrigida com a ZPE (ou também, a própria superfície de energia livre (TRUHLAR e GARRETT, 1998)) dê preferência ao mecanismo em etapas. Isto ocorre porque no tratamento estático, baseado na IRC, os efeitos da ZPE e entrópicos não são levados em consideração. Veja que caso estes efeitos fossem incluídos na descrição dos mecanismos de reação o resultado principal da descrição dinâmica poderia ser outro, ou seja, a dinâmica do sistema não estaria evoluindo, preferencialmente, por um caminho não-IRC.

Mecanismo em etapas, porém “atua” como concertado na seletividade. Um critério mais adequado para distinguir um mecanismo concertado daquele em etapas envolve certamente a escala temporal da cinética. Particularmente, este parâmetro cinético torna-se essencial quando não é possível o isolamento (ou aprisionamento) de um possível intermediário de reação. *Houston* e colaboradores (TRENTELMAN, KABLE, *et al.*, 1989; STRAUSS e HOUSTON, 1990), com subseqüentes aprimoramentos de *Zewail* e colaboradores (DE FEYTER, DIAU, *et al.*, 1999), têm sugerido que a escala temporal da ordem de picossegundos, ou maiores dependendo do sistema, como uma “linha divisória” entre um mecanismo concertado e em etapas. Neste caso, o mecanismo em etapas mencionado refere-se àqueles mecanismos cujas observáveis dos produtos de reação (por exemplo, a estereoquímica) são passíveis de alteração quando comparados ao mecanismo concertado. Assim, estes pesquisadores definiram um processo concertado como aquele em que o mecanismo de reação tem um tempo de vida menor que um período de rotação interna molecular, isto é, menor que 1,0 ps. Veja que nesta definição o mecanismo pode também passar por um caminho de reação em etapas, ou seja, é possível a caracterização computacional de um intermediário, mas o tempo de vida do intermediário é curto o suficiente para que não seja alterada a seletividade reacional.

Como observado nas simulações, para a maioria das trajetórias simuladas no mínimo 80% delas saíram da região do reagente e chegaram à região do produto num período menor que 1,0 ps. Se caso os resultados

obtidos nas simulações das reações dos alcoóis protonados fossem analisados com base na proposta discutida no parágrafo anterior o mecanismo de eliminação-rearranjo deveria para todos os fins práticos ser considerado como concertado. Como resultado, a seletividade não deveria refletir a presença de um intermediário. Em efeito, o caminho de reação dinâmico segue a PES de um mecanismo em etapas, mas a reação “atua” como um mecanismo concertado em observáveis, ou seja, exclusivamente deveria apenas ocorrer o rearranjo do grupo alquila preferencial (posição *anti* a molécula de H₂O).

Entretanto, como observado nas simulações, particularmente nos sistemas **Et** e **i-Pr**, o número de trajetórias em que ocorre a migração do grupo metila não pode ser desprezado. De fato, em 11% e 13% (para $E_{ini} = 20,0$ e $35,0$ kcal mol⁻¹, respectivamente) das trajetórias reativas no sistema **i-Pr** ocorreu a migração do grupo metila. Já no sistema **Et**, notavelmente, em 56% das trajetórias reativas (com energia $E_{ini} = 35$ kcal mol⁻¹) foram observadas a migração do grupo metila. Estes resultados sugerem, portanto, que o comportamento da seletividade destes sistemas possa ser endereçado ao comportamento não-estatístico.

4.5 Considerações Finais

A dinâmica das reações dos sistemas **Me**, **Et** e **i-Pr** mostrou-se extremamente rica e fornece alguma percepção incomum sobre o controle cinético de mecanismos e seletividades reacionais. Em resumo, este estudo de simulações de BOMD para reações de desidratação e rearranjo intramolecular de carbocátions mostra que os pontos críticos da IRC da PES não controlam os mecanismos destas reações. Na verdade, as simulações sugerem que o mecanismo em etapas é o preferencial, refletindo, assim, os efeitos da dinâmica. De fato, as observações das simulações e as previsões obtidas pela teoria RRKM para os mecanismos de eliminação-migração sugerem que o comportamento destes sistemas é não-estatístico.

Particularmente, a dinâmica dos sistemas **Me**, **Et** e **i-Pr** evolui preferencialmente por um caminho não-IRC e a imprevisibilidade dos comportamentos das trajetórias e da seletividade de reação com o aumento da energia inicial disponível são os indícios principais para sugerir que a natureza destes sistemas esteja fora das condições estatísticas.

Dinamicamente, a reação é iniciada preferencialmente pelo rompimento da ligação C2—O e, conseqüentemente, a formação de um intermediário, em seguida ocorre migração do grupo alquila, ou seja, o mecanismo em etapas é o preferencial pelo método dinâmico. Já do ponto de vista da metodologia estática, a saída da molécula de H₂O é concomitante com a migração do grupo alquila, gerando um mecanismo concertado.

Nestas reações, a dinâmica de reação prefere o caminho em passos ao invés do concertado, porque o movimento vibracional inicial da espécie reagente é em direção à região do cátion menos estável. Portanto, este estudo apresenta uma inovação no que se refere ao entendimento de algumas reações orgânicas, já que nestas reações a região do TS tem importância limitada no mecanismo de reação.

5 A REAÇÃO $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$. SELETIVIDADE DIRIGIDA PELA DINÂMICA

Os mecanismos de reações desempenham um papel importante na Química. Ao entender os detalhes dos caminhos e efeitos estruturais e energéticos nos mecanismo de reações, não só se pode aprender a controlar e a obter os produtos de interesse, mas também é possível descobrir e inventar uma química nova (RIVEROS, SENA, *et al.*, 1998). Por exemplo, já está bem estabelecido que o comportamento dos íons em fase gás e em solução diverge bastante (CHABINYC, CRAIG, *et al.*, 1998) – os íons são usados extensivamente na química orgânica como reagentes, intermediários, e catalisadores, porque são espécies reativas. As energias de solvatação dos íons podem ser muito grandes, muitas vezes centenas de quilocalorias por mol, de modo que os efeitos provocados pela energia de solvatação podem facilmente mascarar diferenças na reatividade intrínseca entre espécies iônicas semelhantes. Assim, através do estudo de reações em fase gás, sem solvente, pode-se aprender sobre o comportamento intrínseco de reações que envolvem íons e assim expor também o papel do solvente.

A reação de deslocamento nucleofílico de íons, a reação $\text{S}_{\text{N}}2$, em fase gás é um dos sistemas prototípicos, talvez, mais estudados, o que tem permitido um amplo conhecimento dos detalhes deste mecanismo de reação, bem como da dinâmica e de possíveis relações entre estrutura e energia

(LAERDAHL e UGGERUD, 2002). Por exemplo, na figura 5.1-(a) estão mostradas as diferenças entre os perfis de energias potenciais associadas aos caminhos de reação em fase gás e em solução para uma reação modelo S_N2 . Apesar do amplo conhecimento teórico-experimental deste mecanismo de reação, algumas questões relacionadas com o comportamento cinético de reações S_N2 com íons em fase gás ainda não estão bem resolvidas. Este tema tem despertado nos últimos anos bastante interesse da comunidade científica especializada no assunto (MANIKANDAN, ZHANG e HASE, 2012; LI e HASE, 1999; CRAIG, ZHONG e BRAUMAN, 1999; GRAUL, CARPENTER, *et al.*, 1998; MANN e HASE, 1998; CHABINYC, CRAIG, *et al.*, 1998; GRAD e BOWERS, 1991). Uma questão particular está em compreender quais são as condições necessárias para que as reações S_N2 , que envolvem íons, obedeçam ou não as teorias estatísticas, como por exemplo, nas propriedades: tempo de vida do complexo íon-molécula de reagentes e produtos, constante de velocidade de reação e distribuição de energia (translacional e roto-vibracional) nos produtos?

Para muitas reações S_N2 , que envolvem íons, a cinética em fase gás pode ser racionalizada a partir do esquema ilustrado na figura 5.1-(b). Para que o sistema tenha um comportamento estatístico, as seguintes suposições devem ser consideradas no esquema:

- i. Assumir que o complexo dos reagentes é um intermediário reativo e que é essencialmente formado em todas as colisões, isto é, as contribuições a partir de reações diretas e de espalhamentos elásticos não-reativos devem ser desprezíveis;
- ii. Assumir que o tempo necessário para a redistribuição de energia intramolecular no complexo dos reagentes é menor que a escala de tempo da reação e, que o TS pode ser adequadamente determinado.

Numa primeira aproximação, compreender a cinética deste tipo de reação S_N2 implica em compreender a cinética do complexo dos reagentes, ou seja, a frequência com que este complexo reage para fornecer o complexo dos produtos, k_2 , e se dissocia para regenerar os reagentes, k_{-1} . De fato, a dinâmica de um sistema em que os dois pressupostos descritos acima são assegurados é dita ser "estatística", ou seja, k_2 e k_{-1} podem ser determinados

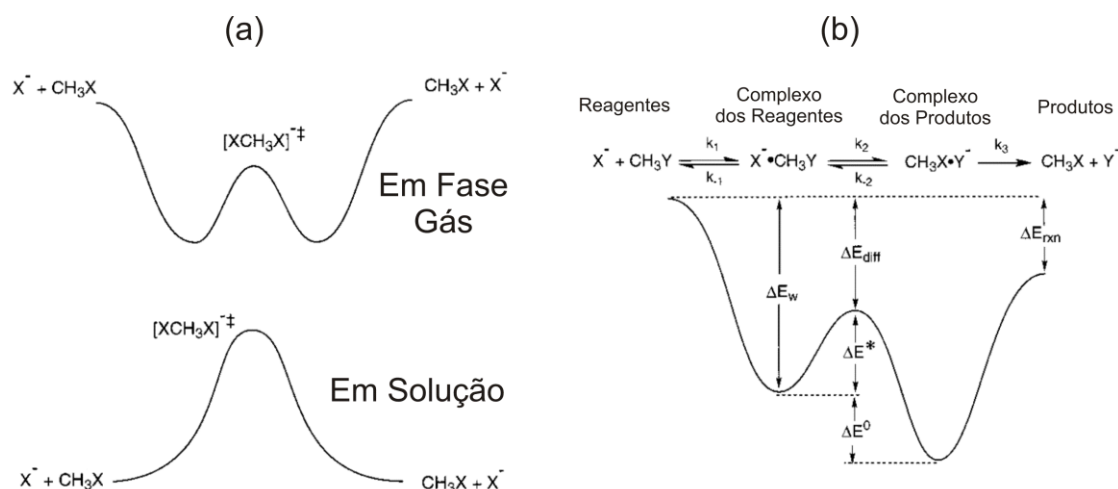


Figura 5.1: Em (a), PES de reações S_N2 genéricas, envolvendo íons, em fase gás e em solução. Em (b), PES mais detalhada de uma reação S_N2 genérica, proposta em 1977 (OLMSTEAD e BRAUMAN, 1977). Os equilíbrios entre as espécies mais importantes estão representados e estão associados às constantes de velocidade k_1 , k_{-1} , k_2 , k_{-2} e k_3 .

a partir de cálculos das funções de partição com relação aos TS de interesse, baseando, por exemplo, na TST ou na RRKM.

No entanto, recentemente, trabalhos reportados na literatura têm demonstrado que muitas reações S_N2 , que envolvem íons, não podem ser tratadas estatisticamente, de modo que as suposições descritas acima não podem ser asseguradas. Isto tem sido observado em comparações entre os comportamentos de observáveis experimentais e as previsões da teoria estatística e simulações de dinâmica direta – ver (MANIKANDAN, ZHANG e HASE, 2012) e suas referências. Duas são as fontes principais de comportamento não-estatístico em reações S_N2 , as quais têm sido observadas em simulações de trajetórias clássicas, a saber: (i) em alguns sistemas, trajetórias cruzam a barreira de potencial, mas depois voltam para os reagentes recruzando a barreira (violação de uma suposição básica da TST), o que leva, por exemplo, a reduções nas taxas de reação; e (ii) a redistribuição de energia de certos complexos do tipo íon-molécula é mais lenta que o tempo de reação, ou seja, o equilíbrio não é estabelecido.

Contudo, a possibilidade de sistemas reacionais apresentarem características de comportamento fora das condições estatísticas ainda não foi reportada em outros tipos de mecanismos de reação, os quais, assim como S_N2 , são bastante comuns em sistemas íon-molécula: como por exemplo, abstração de próton (seguido ou não de eliminação), deslocamento nucleofílico em outros centros (N, P, Si, entre outros), mecanismo de *Riveros*, entre outros. Além disso, uma questão que se torna relevante neste contexto é qual seria o reflexo do comportamento não-estatístico na seletividade? O foco principal deste capítulo está no estudo da reação $OH^- + CH_3ONO_2$ em fase gás. Este sistema apresenta várias características de comportamento reacional fora das condições estatísticas, com impacto real na seletividade.

5.1 Nitratos de Alquila: Interesse e Reatividade

Reconhecidamente, nitratos de alquila ($RONO_2$) são espécies importantes na química de compostos explosivos e propelentes, pois geralmente estão associados a reações altamente exotérmicas (BOSCHAN, MERROW e VAN DOLAH, 1955; FRANCISCO e KRYLOWSKI, 2005). No entanto, mais recentemente, os nitratos de alquila têm despertado bastante interesse da área ambiental por causa do papel importante que estes substratos desempenham na química atmosférica (ATKINSON e AREY, 2003). Neste caso, os aspectos principais são dois: (i) existem evidências que os nitratos de alquila são gerados naturalmente em ambientes marinhos (BALLSCHMITER, 2002; CHUCK, TURNER e LISS, 2002); e (ii) reconhecidas espécies de $RONO_2$ podem servir como reguladores do nível de ozônio na estratosfera por processos de decomposição fotoquímica (SCHNEIDER e BALLSHMITTER, 1999; SOTO, PELÁEZ, *et al.*, 2009).

Naturalmente, sendo os nitratos de alquila importantes em áreas estratégicas, a reatividade química destes compostos tem papel fundamental. Estudos reacionais dos mais variados possíveis têm sido reportados na literatura, a saber: reações com radical OH (SHALLCROSS,

BIGGS, *et al.*, 1997); comportamento termoquímico (ARENAS, AVILA, *et al.*, 2008) e fotoquímico (TURBERG, GIOLANDO, *et al.*, 1990; SOTO, PELÁEZ, *et al.*, 2009); reações com íons positivos e negativos (KRIEMLER e BUTTRILL JR., 1970); e afinidade protônica (LEE e RICE, 1992; CACACE, ATTINÀ, *et al.*, 1994; RAVELO e FRANCISCO, 2008).

Em reações com íons em fase gás, um dos primeiros trabalhos reportados, (KRIEMLER e BUTTRILL JR., 1970), envolveu a reação de nitrato de etilo com os anions OH^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ e $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^-$. Tais reações renderam quase que exclusivamente o íon de nitrato (NO_3^-) como produto. Os autores sugeriram que estas reações deveriam ocorrer por um mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$.

Em 1997, reações íon-molécula em fase gás do nitrato de metila com vários ânions volumosos (enolatos, nitrilas e benzilas) foram reportados. Neste estudo foi detectada uma gama de produtos iônicos, sendo que para racionalizar os produtos observados o autor sugeriu três mecanismos de reação possíveis (RICCI, 1997). Além do mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$ no grupo metila (estado associado à formação de NO_3^-), mecanismos de eliminação- α foram também propostos, gerando o ânion nitrito (NO_2^-) e formaldeído. Além disso, o autor aponta evidências de ataque nucleofílico no átomo de nitrogênio, mecanismo rotulado como nitração. Este mecanismo foi proposto para explicar os produtos de reação obtidos nas reações com nitrilas e benzilas, sendo que para alguns ânions a nitração deve ser o mecanismo de reação mais favorável energeticamente, pois a proporção de produto observado, associado a este canal de reação, é maior relativamente.

Recentemente, Thiago C. Correra e José M. Riveros reportaram um estudo das reações em fase gás de nitratos de alquila (metila e etila) com pequenos nucleófilos OH^- , F^- , NH_2^- e SH^- , objetivando entender os mecanismos de reação possíveis bem como a energética envolvida nos canais reativos (CORRERA e RIVEROS, 2010). Para tal foram realizados: (i) estudos experimentais para os íons OH^- (e $^{18}\text{OH}^-$) e F^- utilizando a técnica da espectrometria de massa acoplada à ressonância ciclotrônica de íons com transformada de Fourier (FT-ICR, do inglês, *fourier transform ion cyclotron resonance*), identificando os produtos iônicos de reação; e (ii) estudos teórico-computacionais com o método MP2/6-311+G(3df,2p)//MP2/6-

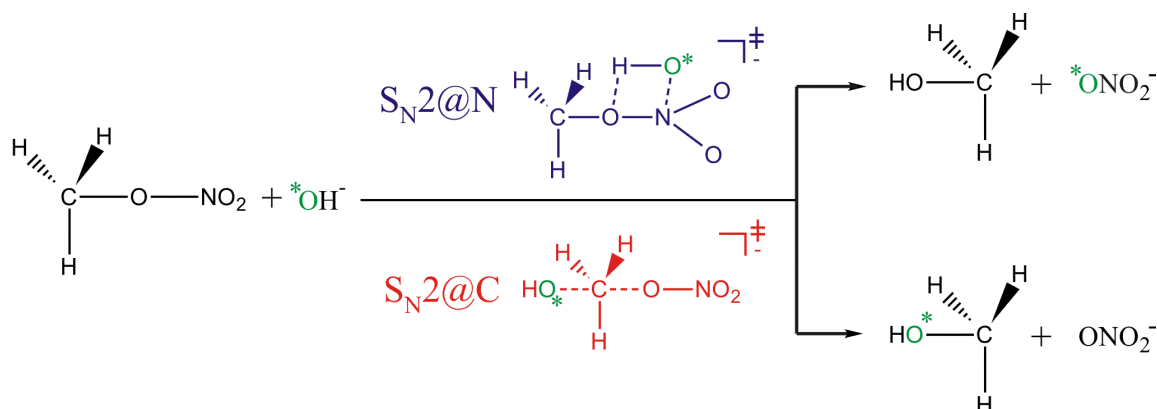


Figura 5.2: Representações esquemáticas dos caminhos de reação $\text{S}_{\text{N}}2$ de $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$. Sendo $\text{S}_{\text{N}}2@\text{C}$ e $\text{S}_{\text{N}}2@\text{N}$ os ataques no carbono e nitrogênio, respectivamente.

31+G(d) para todos os sistemas, predizendo as energias de ativação e de reação dos caminhos reacionais possíveis. Uma questão de interesse particular nestas reações, com ânions pequenos, está na possibilidade de um ataque nucleofílico no átomo de nitrogênio. Já que na literatura existem diversas evidências deste tipo de deslocamento nucleofílico em nitratos (RICCI, 1997) e em compostos similares como nitritos de alquila (KING, MARICQ, *et al.*, 1981). No entanto, em nenhum destes estudos anteriores foi realizado uma averiguação sobre a natureza de uma competição entre os mecanismos $\text{S}_{\text{N}}2$ no carbono ($\text{S}_{\text{N}}2@\text{C}$) e no nitrogênio ($\text{S}_{\text{N}}2@\text{N}$). Na figura 5.2 estão mostrados esquematicamente estes mecanismos de reação no sistema $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$, ilustrando a possibilidade dos ataques no carbono e no nitrogênio. Note que a utilização de $^{18}\text{OH}^-$ pode, *a priori*, quantificar a seletividade $\text{S}_{\text{N}}2@\text{C}:\text{S}_{\text{N}}2@\text{N}$.

Na próxima subseção será apresentado um resumo dos resultados principais computacionais e experimentais obtidos por Riveros e Correra, enfatizando as evidências principais que motivaram o estudo neste capítulo.

5.2 Revisão: as Reações de OH⁻ e F⁻ com Nitratos de Alquila (Metila e Etila)

5.2.1 Resultados Experimentais

Os experimentos foram realizados com o espectrômetro de massa acoplado ao FT-ICR. Este espectrômetro opera com um campo magnético de 1,0 T e os íons são gerados e capturados no interior de uma célula cúbica de 15,6 cm³. Os experimentos foram realizados com uma pressão total variando entre 1,5 e 3,0 10⁻⁸ Torr, ou seja, em condição de “quase vácuo”. Mais detalhes para este tipo de aparato experimental pode ser encontrado em (RIVEROS, JOSÉ e TAKASHIMA, 1985) e (NIBBERING, 1988).

Os ataques nucleofílicos de OH⁻ e F⁻ produziram os íons nitrito (NO₂⁻) e nitrato (NO₃⁻) em proporções diferentes. Para a reação CH₃ONO₂ + OH⁻ a proporção de NO₂⁻:NO₃⁻ foi de 0,86:0,14, enquanto que para o íon F⁻ a relação obtida foi de 0,55:0,45 (NO₂⁻:NO₃⁻). A reação CH₃CH₂ONO₂ + OH⁻ produziu 0,47:0,62 (NO₂⁻:NO₃⁻), já a reação com o íon F⁻ forneceu os produtos na proporção 0,17:0,83 (NO₂⁻:NO₃⁻). Para as reações RONO₂ + OH⁻, as proporções de produtos observadas podem ser verificadas na figura 5.3, que mostra a intensidade relativa dos íons OH⁻, NO₂⁻ e NO₃⁻ em função do tempo. A cinética da reação com CH₃ONO₂ (MeNO₃) indica que a formação de NO₂⁻ é favorável. Diferentemente, com CH₃CH₂ONO₂ (EtNO₃) o produto iônico NO₃⁻ é majoritário.

Os autores sugeriram que os produtos destas reações poderiam ser racionalizados pelos mecanismos de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2) e eliminação bimolecular (E_{CO}2). Para as reações com o nitrato de metila CH₃ONO₂, o produto de reação NO₃⁻ está associado ao mecanismo de S_N2 no carbono (S_N2@C), enquanto que a formação do NO₂⁻ resulta do processo de eliminação do hidrogênio-α (a notação E_{CO}2 representa a eliminação bimolecular com liberação de formaldeído). Já para as reações com o nitrato de etila, além dos mesmos canais S_N2@C e E_{CO}2, a formação

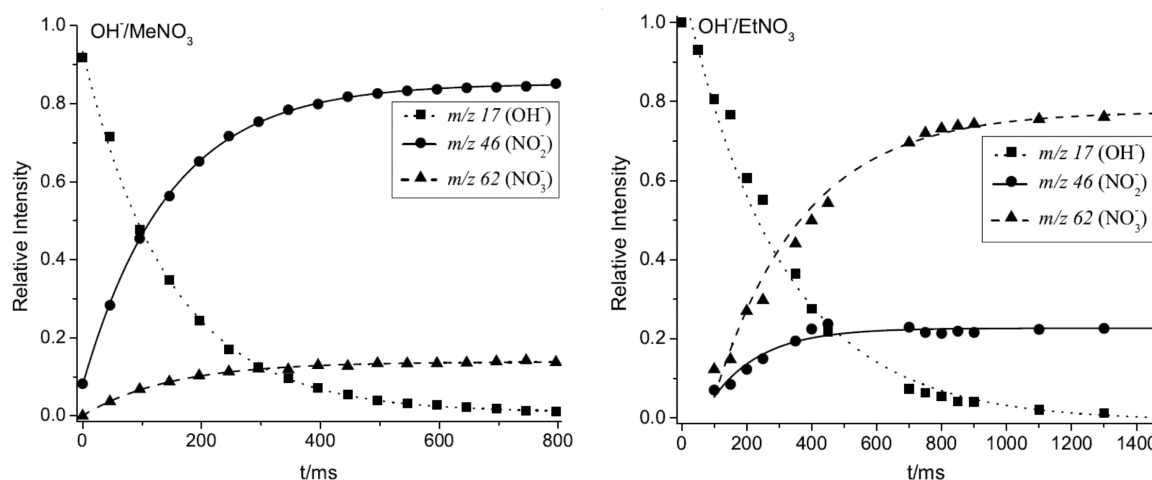


Figura 5.3: Cinética da reação dos sistemas $\text{OH}^-/\text{MeNO}_3$ e $\text{OH}^-/\text{EtNO}_3$ obtida com uma pressão total de $1,8 \cdot 10^{-8}$ Torr. Esta figura foi adaptada de (CORRERA e RIVEROS, 2010). Na ordenada deve-se ler intensidade relativa (do inglês, *relative intensity*) e na abscissa representa o tempo (ms).

do produto NO_3^- também deve estar relacionada com outro mecanismo de eliminação, E2, em que o nucleófilo ataca o hidrogênio- β do grupo etila produzindo eteno como um dos produtos. Contudo, para as reações envolvendo o nucleófilo OH^- também foi considerada a possibilidade de uma substituição nucleofílica bimolecular no nitrogênio ($\text{S}_{\text{N}}2@N$) gerar o produto NO_3^- . Para investigar o mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2@N$, os autores realizaram estudos experimentais com o nucleófilo $^{18}\text{OH}^-$, porém dentro do limite de detecção (valores menores que 4%), não foi observada a incorporação do ^{18}O no produto NO_3^- – ou seja, a formação do íon $^{18}\text{ONO}_2^-$ (m/z 64) – em nenhuma das reações, sugerindo que a reação $\text{S}_{\text{N}}2$ ocorre exclusivamente no carbono. Na figura 5.4 estão mostradas esquematicamente as possibilidades de mecanismos de reação sugeridas pelos autores nas reações envolvendo o nucleófilo $^{18}\text{OH}^-$.

Para os autores, o fato do mecanismo de eliminação- α torna-se o canal predominante na reação $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{Nu}^-$ (OH^- e F^-) é reflexo da facilidade em que uma base poderosa, como OH^- e F^- em fase gás, promove a abstração de próton. No entanto, a diferença na proporção de nitrito (NO_2^-) observada nas

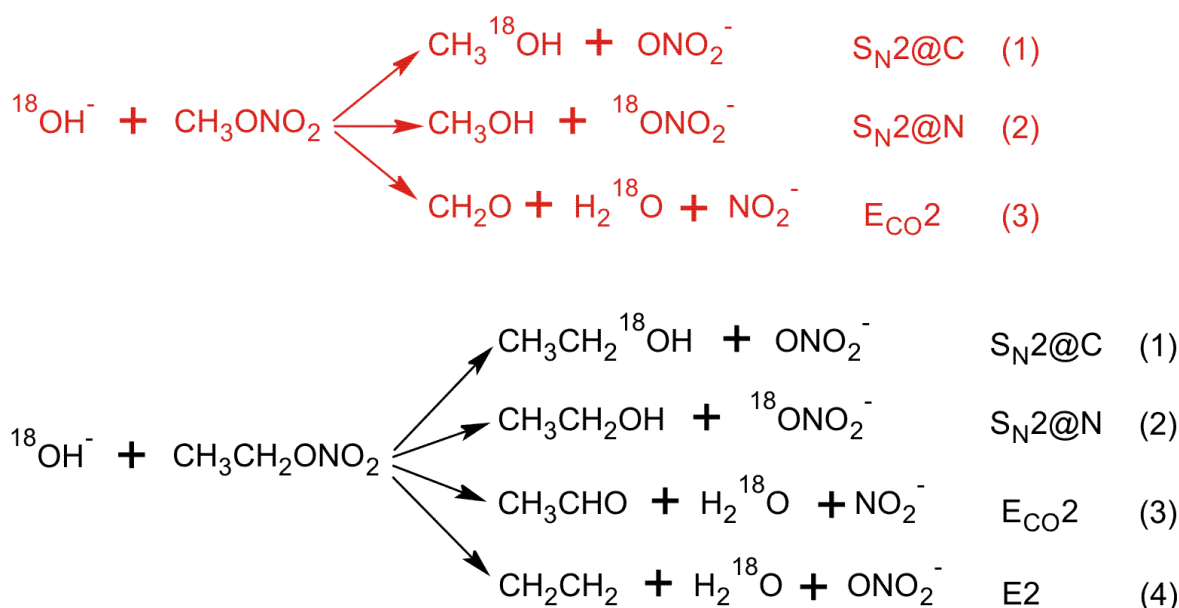


Figura 5.4: Esquema dos mecanismos de reação considerados para as reações entre os nitratos de alquila – para metila (em cima) e etila (em baixo) – com o nucleófilo ${}^{18}\text{OH}^-$.

reações com F^- e OH^- pode ser atribuída à diferença de $19,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ na afinidade protônica dos nucleófilos – as afinidades protônicas¹³ são: $\text{OH}^- = 390,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $\text{F}^- = 371,3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Nas reações envolvendo o substrato $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2$ a abstração de prótons continua sendo o canal de reação preferencial, porém neste caso os prótons α ($\text{E}_{\text{CO}2}$) e β ($\text{E}2$) levam a produtos diferentes NO_2^- e NO_3^- , respectivamente. Assim, a mudança no produto de reação majoritário, NO_3^- , observada com os dois nucleófilos nas reações com $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2$, deve estar associada à possibilidade da eliminação β ser mais favorável.

Por fim, uma melhor racionalização e compreensão dos resultados obtidos experimentalmente devem possivelmente ser adquiridas com cálculos de estrutura eletrônica.

¹³ Valores experimentais para o ΔH° das reações de afinidade protônica estão apresentados em: Bartmess, J. In: *Negative Ion Energetics Data*; Linstrom, P. J., Mallard, W. G., Eds.; NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg MD, 20899, U.S. (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>).

5.2.2 Resultados Computacionais

O procedimento computacional utilizado por *Riveros e Correr*a consistiu inicialmente na obtenção das estruturas dos pontos críticos (reagentes, produtos e TS) com o método HF/6-31G+(d). Em seguida estas estruturas foram recalculadas com o método MP2/6-31+G(d). Além disso, a natureza dos pontos estacionários foi caracterizada com cálculos de constante de força, realizados também com o método MP2/6-31+G(d). Por fim, a partir das estruturas recalculadas foram realizados cálculos de energia com o método MP2/6-311+G(3df,2p). Cálculos da IRC foram realizados para confirmar que o TS encontrado está associado aos reagentes e produtos investigados.

Os resultados computacionais apresentados em (CORRERA e RIVEROS, 2010) suportam, em parte, os dados experimentais relativos à interpretação da importância dos canais de reação. Para a reação $F^- + CH_3ONO_2$ a energia de ativação do canal E_{CO2} é estimada ser 2,1 kcal mol⁻¹ menor que $S_N2@C$, justificando a maior proporção do NO_2^- observado experimentalmente. Na reação $CH_3CH_2ONO_2 + F^-$ as estimativas mostram que o canal associado ao mecanismo E2 tem barreira de ativação 1,7 e 4,9 kcal mol⁻¹ menor que as barreiras dos canais E_{CO2} e $S_N2@C$, respectivamente, corroborando com a preferência de formação do produto NO_3^- obtido nos experimentos. Porém, para as reações envolvendo o nucleófilo OH^- os resultados experimentais e computacionais estão em desacordo completo.

Na figura 5.5 está mostrado o perfil da reação OH^-/CH_3ONO_2 para os três mecanismos reacionais propostos e as estruturas calculadas dos pontos estacionários principais (complexos dos reagentes e TS). De acordo com os cálculos, ambos os canais de reação, $S_N2@C$ e E_{CO2} , são precedidos pela formação do complexo dos reagentes rotulado como RC1. Diferentemente, o canal de reação $S_N2@N$ é precedido pelo complexo RC2. Os autores realizam cálculos da IRC, confirmando que o $TS_{S_N2@N}$ está associado ao complexo

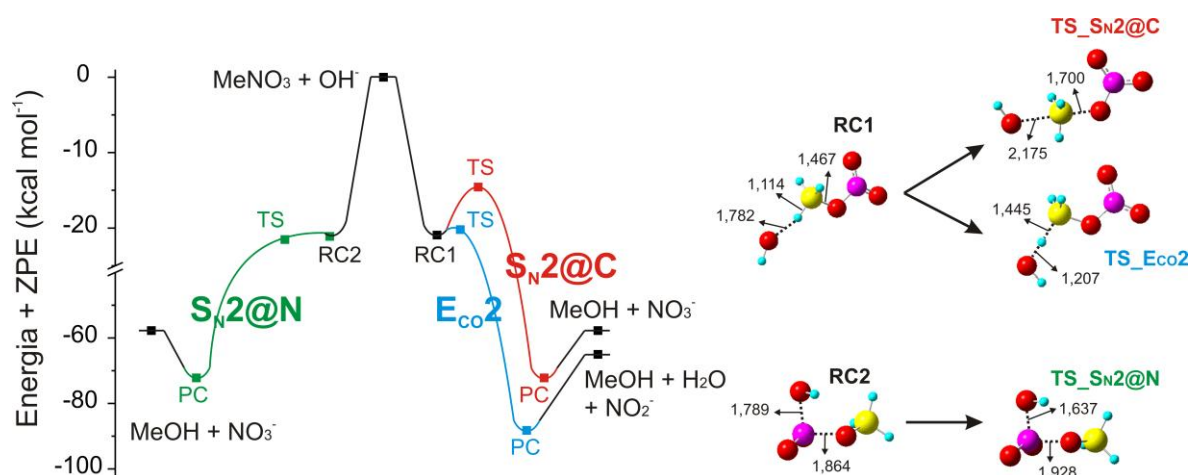


Figura 5.5: No lado esquerdo, diagrama de energia calculado com a metodologia MP2/6-311+G(3df,2p)//MP2/6-31+G(d), para os canais de reação $S_N2@C$, $S_N2@N$ e E_{Co2} . No lado direito, as estruturas dos pontos estacionários principais RC1, RC2 (complexos dos reagentes) e TS são mostradas. Os valores inseridos nas estruturas são distâncias (em Å). Esta figura foi construída a partir dos resultados reportados em (CORRERA e RIVEROS, 2010).

reagente RC2 e que RC1 está relacionado com os TS dos canais de reação $S_N2@C$ e E_{Co2} .

A observação experimental mostrou que o mecanismo de eliminação- α (E_{Co2}) é o preferencial. Entretanto, um aspecto intrigante surge a partir dos cálculos de estrutura eletrônica, o diagrama de energia na figura 5.5 mostra a possibilidade de reação no nitrogênio, mais que isto, segundo estas predições a reação $S_N2@N$ é quase sem barreira de ativação. Entretanto, o produto iônico $^{18}\text{ONO}_2^-$ (m/z 64) não foi observado experimentalmente.

5.3 Motivação, Objetivo e Estratégia

Os resultados reportados por *Riveros* e *Correra* são surpreendentes e analisados sob o ponto de vista das teorias clássicas, aplicadas usualmente na química, representam impactos fortes em conceitos já bem estabelecidos na cinética.

Por exemplo, a seletividade de reações químicas é geralmente interpretada no contexto de modelos estatísticos, tais como a TST ou RRKM. De fato, a seletividade cinética entre duas vias de reação, a partir do mesmo reagente, é predito favorecer o(s) produto(s) formado através da barreira de ativação com menor energia. Sob estas condições, a razão das concentrações dos produtos é prevista ser determinada pela diferença das energias de ativação dos canais. É importante ressaltar que a inclusão de efeitos entrópicos pode ser importante e, portanto, a energia de ativação de *Gibbs* deve representar a melhor opção nesta comparação. Assim, os perfis de energia da reação e a suposição de uma distribuição estatística de microestados são suficientes para explicar o comportamento de um grande número de reações, particularmente da seletividade. Os resultados apresentados em (CORRERA e RIVEROS, 2010) coloca questões intrigantes sobre o controle cinético de reações químicas.

Vale ressaltar que o controle da seletividade é cinético neste tipo de condições experimentais realizadas por *Riveros* e *Correra*, pois os experimentos são realizados em condições de “quase vácuo” (pressões de 10^{-8} Torr). Além disso, as reações são altamente exotérmicas, de modo que não devem existir condições para um controle termodinâmico da seletividade.

Diante deste cenário, este capítulo objetiva estudar computacionalmente, através das metodologias estática e dinâmica, o comportamento dos canais de reação do sistema $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{ONO}_2$. O interesse neste estudo é sugerir explicações para a discordância entre os resultados experimentais e computacionais obtidos em (CORRERA e RIVEROS, 2010), sendo uma finalidade particular investigar a possibilidade de ataque nucleofílico no átomo de nitrogênio. Para tal serão realizados:

- i. Cálculos de estrutura eletrônica dos perfis reacionais com outros métodos;
- ii. Simulações de BOMD com o intuito de um entendimento mais completo da seletividade dos canais de reação. Particularmente, para a seletividade dos mecanismos $\text{S}_{\text{N}}2@C$ e $\text{S}_{\text{N}}2@N$.

5.4 Procedimento Computacional

Todos os cálculos de estrutura eletrônica e as simulações de BOMD foram realizados com o programa *Gaussian®09* Revisão A.1 (FRISCH, TRUCKS, *et al.*, 2009), utilizando os critérios padrões do programa. O procedimento metodológico adotado para o estudo será dividido em duas partes: estático (cálculos de estrutura eletrônica) e dinâmico (simulações de BOMD).

5.4.1 Metodologia Estática

Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados com métodos de estrutura eletrônica *ab initio* HF, MP2 e CCSD(T) e os funcionais da densidade B3LYP e M06-2X, combinados com os conjuntos de funções de base 6-31+G(d) e 6-311+G(3df,2p). Os métodos utilizados foram: HF/6-31+G(d), B3LYP/6-31+G(d), M06-2X/6-31+G(d), MP2/6-31+G(d), MP2/6-311+G(3df,2p) e CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//MP2/6-311+G(3df,2p).

Neste caso, estes métodos foram escolhidos, principalmente, por duas razões: (i) MP2 e CCSD(T) são métodos *ab initio* de referência para sistemas reacionais íon-molécula em fase gás. Os resultados obtidos por estes métodos são satisfatórios para o estudo que envolve competição entre os mecanismos de substituição nucleofílica e eliminação (GRONERT, 1991; MERRILL, GRONERT e KASS, 1997; BENTO, SOLÀ e BICKELHAUPT, 2008; PABIS, PALUCH, *et al.*, 2009; ZHAO e TRUHLAR, 2010). No entanto, as descrições adequadas das estruturas dos reagentes e produtos e as estimativas boas das energias de ativação e de reação que, geralmente, se obtêm com estes métodos são acompanhadas, quase sempre, por uma alta demanda computacional. Isto ocorre porque na maioria dos casos é necessário combinar estes métodos com conjuntos de funções de base bem extensos; e (ii) validar métodos de demanda computacional pequena, para isto foram utilizados os métodos: HF/6-31+G(d), B3LYP/6-31+G(d), M06-

2X/6-31+G(d) e MP2/6-31+G(d). No procedimento de validação serão realizadas comparações das estruturas dos reagentes, produtos, intermediários e TS com os métodos de referência CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//MP2/6-311+G(3df,2p) e MP2/6-311+(3df,2p), bem como também as comparações das estimativas das barreiras de ativação e as energias de reação. A finalidade principal é eleger um método de demanda computacional pequena que seja adequado e que, portanto, seja utilizado nas simulações das trajetórias na dinâmica. Esta necessidade surge porque o passo temporal da integração numérica nas simulações das trajetórias é da ordem de 10^{-15} s. Então, milhares ou dezenas de milhares de cálculos de energia, gradiente e, possivelmente, Hessiana serão requeridos se uma trajetória for integrada até 10^{-12} s (1,0 ps).

O procedimento da metodologia estática concentrou-se na obtenção e caracterização dos pontos estacionários da reação $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{ONO}_2$. Cálculos das estruturas e constantes de força dos reagentes, TS, produtos e intermediários foram realizados. Os TS obtidos foram caracterizados por apresentarem somente uma constante de força negativa, que corresponde ao modo normal associado ao mecanismo de reação. Além disso, cálculos da IRC foram realizados em todos os TS caracterizados – a IRC representa um caminho de energia mínima na PES que conecta o TS aos pontos estacionários relacionados com o caminho de reação investigado.

5.4.2 Metodologia Dinâmica

O procedimento dinâmico empregado consiste em realizar espalhamentos (reativos e não-reativos) do OH^- sobre CH_3ONO_2 . Para isto variou-se as energias de colisão e as orientações relativas dos dois fragmentos. As trajetórias simuladas foram iniciadas no reagente do sistema $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{ONO}_2$. A amostragem quase-clássica, na qual se inclui a ZPE, foi usada para selecionar as condições iniciais dos graus de liberdade vibracional dos fragmentos OH^- e CH_3ONO_2 , sendo selecionadas a partir de suas distribuições de *Boltzmann* em 300 K. A energia rotacional também foi

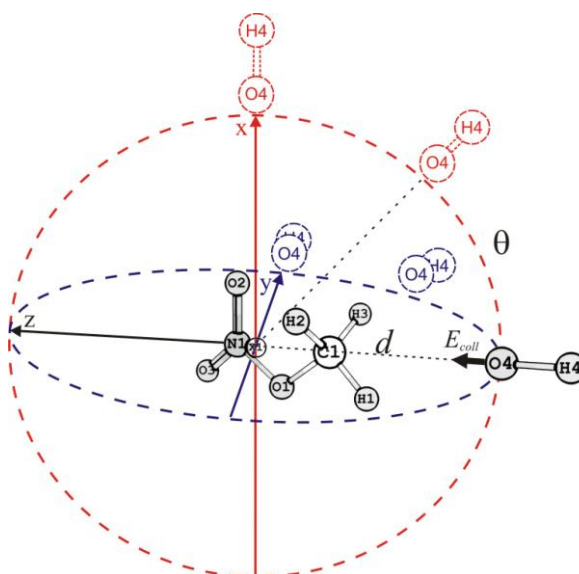


Figura 5.6: Parâmetros geométricos do sistema reacional $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$ utilizados nas condições iniciais das simulações de BOMD. Na ilustração, o sistema molécula-íon $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$ está na simetria C_s , estando orientada no eixo z . Notação: $d = 8,0 \text{ \AA}$ representa a distância do átomo de O (do fragmento OH^-) ao centro de massa do nitrato de metila (X1). E_{coll} significa a energia de colisão, além disso, representa o sentido do vetor velocidade. Os círculos tracejados (nos planos xz e yz) mostram as posições iniciais do sistema $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$, estando θ variando de 0° a 360° .

considerada e selecionada a partir de suas distribuições de *Boltzmann* em 300 K. Para a amostragem rotacional foi considerado cada fragmento como um rotor rígido simétrico. Para a energia translacional relativa (energia de colisão, E_{coll}) entre os fragmentos foram consideradas duas situações: (i) energia de $1,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, sendo consistente com a temperatura de 300 K; e (ii) energia de $10,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, sendo o intuito principal investigar a seletividades dos canais de reação, particularmente se o canal $\text{S}_{\text{N}}2@N$ é ativado em condições de energia de colisão alta. Em todas as trajetórias simuladas foi adicionada energia translacional apenas ao fragmento OH^- .

A figura 5.6 mostra os parâmetros geométricos utilizados nas condições iniciais das simulações das trajetórias. A distância, d , entre os fragmentos foi mantida fixa (ver notação na figura 5.6). As orientações relativas diferentes entre os reagentes OH^- e CH_3ONO_2 consideradas nas

condições iniciais estão em função do parâmetro θ . No total foram simuladas cento e seis (106) trajetórias, sendo setenta (70) trajetórias com θ variando entre $[0^\circ-180^\circ]$ em intervalos de 10° para $E_{coll} = 1,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ e trinta e seis (36) trajetórias com θ no intervalo entre $[10^\circ-170^\circ]$ em incrementos de 20° para $E_{coll} = 10,0 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Este tipo de estratégia dinâmica utilizado tem sido reportado em estudos de sistemas reacionais íon-molécula similares (MUGNAI, CARDINI e SCHETTINO, 2003; LÓPEZ, VAYNER, *et al.*, 2007).

As simulações foram realizadas com o método M06-2X/6-31+G(d). Para todas as trajetórias realizadas foram utilizadas as seguintes condições:

- Tamanho do passo: $0,250 \text{ uma}^{1/2} a_0$;
- Número de passos: $3000 \approx 2,0 \text{ ps}$, ou até quando a separação entre os fragmentos dos produtos ou dos reagentes exceder $10,0 \text{ \AA}$;
- Algoritmo de propagação é o *predictor-corrector* com o polinômio de quinta ordem;
- A Hessiana foi calculada em cada passo.

Em todas as trajetórias simuladas a energia total e momento angular foram conservados no mínimo em $0,01 \text{ kcal mol}^{-1}$ e 10^{-6} h , respectivamente.

5.5 Resultados e Discussões

Os resultados serão apresentados em duas subseções. Na primeira parte serão mostradas as caracterizações dos pontos estacionários relevantes na descrição dos mecanismos de reação $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$. Neste caso, os perfis de energia potencial dos canais de reação de substituições nucleofílicas no carbono ($\text{S}_{\text{N}}2@C$) e no nitrogênio ($\text{S}_{\text{N}}2@N$) e de eliminação- α bimolecular ($\text{E}_{\text{CO}2}$) serão apresentados, identificando os possíveis intermediários e TS. Já os resultados e discussões das simulações de BOMD serão mostrados na segunda parte. Na subseção de dinâmica destacaremos os tipos de trajetórias reativas obtidas nas simulações, a porcentagem de

cada canal de reação e as características dinâmicas na interpretação dos mecanismos e da seletividade dos canais de reação, enfatizando o comportamento não-estatístico do sistema reacional $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$.

5.5.1 Tratamento Estático

5.5.1.1 Caracterização dos Canais de Reação

Na caracterização dos canais de reação serão explorados inicialmente os resultados obtidos com os métodos mais robustos: $\text{MP2/6-311+G(3df,2p)}$ e $\text{CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//MP2/6-311+G(3df,2p)}$. Na reação $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$ estudada foram caracterizados quatro mecanismos de reação diferentes. Estes mecanismos serão rotulados por $\text{S}_{\text{N}}2@\text{C}$, $\text{E}_{\text{CO}2}@\text{H1}$, $\text{S}_{\text{N}}2@\text{N}$ e $\text{E}_{\text{CO}2}@\text{H2}$. Para a maioria dos mecanismos de reação caracterizados, os perfis da energia potencial revelam poços bem definidos, sendo comum para muitas reações em fase gás do tipo íon-molécula (VAN BOCHOVE, SWARTAB e BICKELHAUPT, 2009).

O diagrama de energia dos quatro mecanismos de reação está mostrado na figura 5.7. Este diagrama mostra o perfil de energia (sendo incluída a ZPE) predito pelo método $\text{CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//MP2/6-311+G(3df,2p)}$. Já as estruturas dos pontos estacionários principais (complexos dos reagentes e dos produtos, intermediários e TS) estão mostradas na figura 5.8, sendo obtidos com o método $\text{MP2/6-311+G(3df,2p)}$. Além disso, os valores de algumas distâncias de ligação, relevantes na compreensão dos mecanismos de reação estudados, são mostrados também na figura 5.8.

Como pode ser verificado na figura 5.7 (lado direito, em que são mostradas as energias preditas dos pontos estacionários principais deste sistema reacional) as diferenças entre os métodos $\text{CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//MP2/6-311+G(3df,2p)}$ e $\text{MP2/6-311+G(3df,2p)}$ são pequenas. Os rótulos RC1 e RC2 representam o complexo dos reagentes $\text{HO}\cdots\text{CH}_3\text{ONO}_2$. De acordo com os estes cálculos o complexo mais estável é o

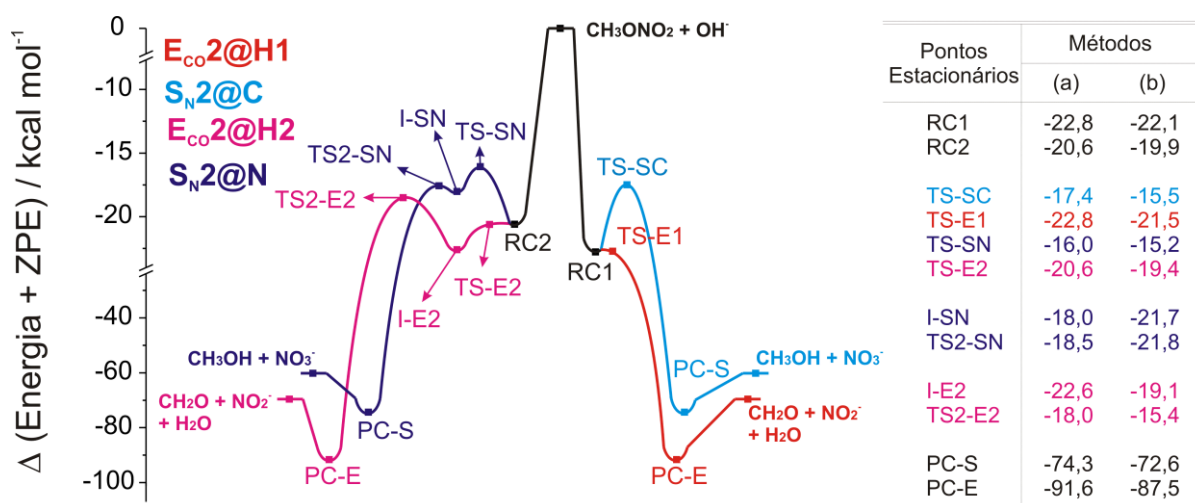


Figura 5.7: Lado esquerdo, diagrama de energia da reação $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$ obtido com o método CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//MP2/6-311+G(3df,2p). As energias dos pontos estacionários estão em kcal mol^{-1} (ZPE está incluída), sendo relativas ao reagente (0,0 kcal mol^{-1}). O complexo RC1 está relacionado aos mecanismos de reação $\text{E}_{\text{CO}2@\text{H}1}$ e $\text{S}_{\text{N}}2@\text{C}$, enquanto que RC2 deve ser associado aos mecanismos de reação $\text{E}_{\text{CO}2@\text{H}2}$ e $\text{S}_{\text{N}}2@\text{N}$. Lado direito, estimativas das energias dos pontos estacionários mostrados na figura obtidos com os métodos (a) CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//MP2/6-311+G(3df,2p) e (b) MP2/6-311+G(3df,2p), ZPE está incluída.

RC1, que é predito ter uma energia de 22,8 kcal mol^{-1} mais baixa que os reagentes. Já o complexo RC2 é estimado ser 20,6 kcal mol^{-1} mais estável que os reagentes. O complexo RC1 antecede os TS dos mecanismos de reação $\text{S}_{\text{N}}2@\text{C}$ e $\text{E}_{\text{CO}2@\text{H}1}$, já o complexo rotulado com RC2 está associado aos mecanismos $\text{S}_{\text{N}}2@\text{N}$ e $\text{E}_{\text{CO}2@\text{H}2}$.

Com relação ao complexo RC1, o mecanismo de reação da substituição nucleofílica no carbono segue por um TS, rotulado por TS-SC, que está 17,4 kcal mol^{-1} abaixo da energia dos reagentes. O mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2@\text{C}$ produz o complexo PC-S, $\text{CH}_3\text{OH}\cdots\text{NO}_3^-$, que é estimado ser 74,3 kcal mol^{-1} mais estável que os reagentes. Similarmente, o processo do mecanismo de eliminação- α procede pelo TS-EH1 (com energia 22,8 kcal mol^{-1} mais baixo que os reagentes), o qual produz um complexo PC-E ($\text{CH}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}\cdots\text{NO}_2^-$), sendo 91,6 kcal mol^{-1} mais estável que os reagentes. Comparando os dois

mecanismos de reação associado ao complexo RC1, o mecanismo $E_{CO2@H1}$ é predito ser mais favorável cineticamente (TS-E1 é 5,4 kcal mol⁻¹ mais baixo que o TS-SC) e termodinamicamente (PC-E é 17,3 kcal mol⁻¹ mais baixo que o PC-S) que o $S_{N2@C}$.

Já os mecanismos de reação associados ao complexo RC2 apresentam perfis de energias potenciais diferentes se comparados aos mecanismos análogos relacionados ao complexo RC1. O mecanismo de reação da substituição nucleofílica no nitrogênio segue por um caminho em duas etapas, sendo que a primeira etapa é a mais importante cineticamente e a segunda é, praticamente, sem barreira de ativação. A primeira etapa segue pelo TS-SN, estando 16,0 kcal mol⁻¹ abaixo da energia dos reagentes. Em seguida é formado um intermediário (rotulado por I-SN) que é predito ser 18,0 kcal mol⁻¹ mais baixo que os reagentes. Por fim, a formação do complexo PC-S é precedida pelo TS2-SN, estimado ser 18,5 kcal mol⁻¹ mais estável que os reagentes. O processo do mecanismo de eliminação- α bimolecular apresenta um perfil potencial de triplo-poço bem definido. A primeira parte do mecanismo de reação procede pelo TS-E2, estando 20,6 kcal mol⁻¹ mais baixo que os reagentes. A formação da espécie intermediária (I-E2) é predita ter uma energia de -22,6 kcal mol⁻¹ com relação aos reagentes. Na última parte do mecanismo, o complexo do produto PC-E é precedido pelo TS2-SN, sendo 18,0 kcal mol⁻¹ mais estável que os reagentes. Comparando cineticamente os dois mecanismos de reação $S_{N2@N}$ e $E_{CO2@H2}$: enquanto na primeira etapa o mecanismo de reação $E_{CO2@H2}$ é predito ser (TS-E2 é 4,6 kcal mol⁻¹ mais baixo que o TS-SN) mais favorável que o mecanismo $S_{N2@N}$, na segunda parte ocorre o inverso (TS2-SN é 4,1 kcal mol⁻¹ mais baixo que o TS2-E2).

Os resultados associados ao complexo RC1 concordam quantitativamente bem com os já apresentados em (CORRERA e RIVEROS, 2010). Os autores estimaram que o TS da eliminação $E_{CO2@H1}$ é 5,9 kcal mol⁻¹ mais baixo que o TS do canal $S_{N2@C}$ e que o complexo dos produtos da eliminação- α é 16,0 kcal mol⁻¹ mais baixo que o complexo formado do mecanismo de substituição no carbono. As estimativas de *Riveros* e *Correra* foram realizadas com o método MP2/6-311+G(3df,2p)//MP2/6-31+G(d).

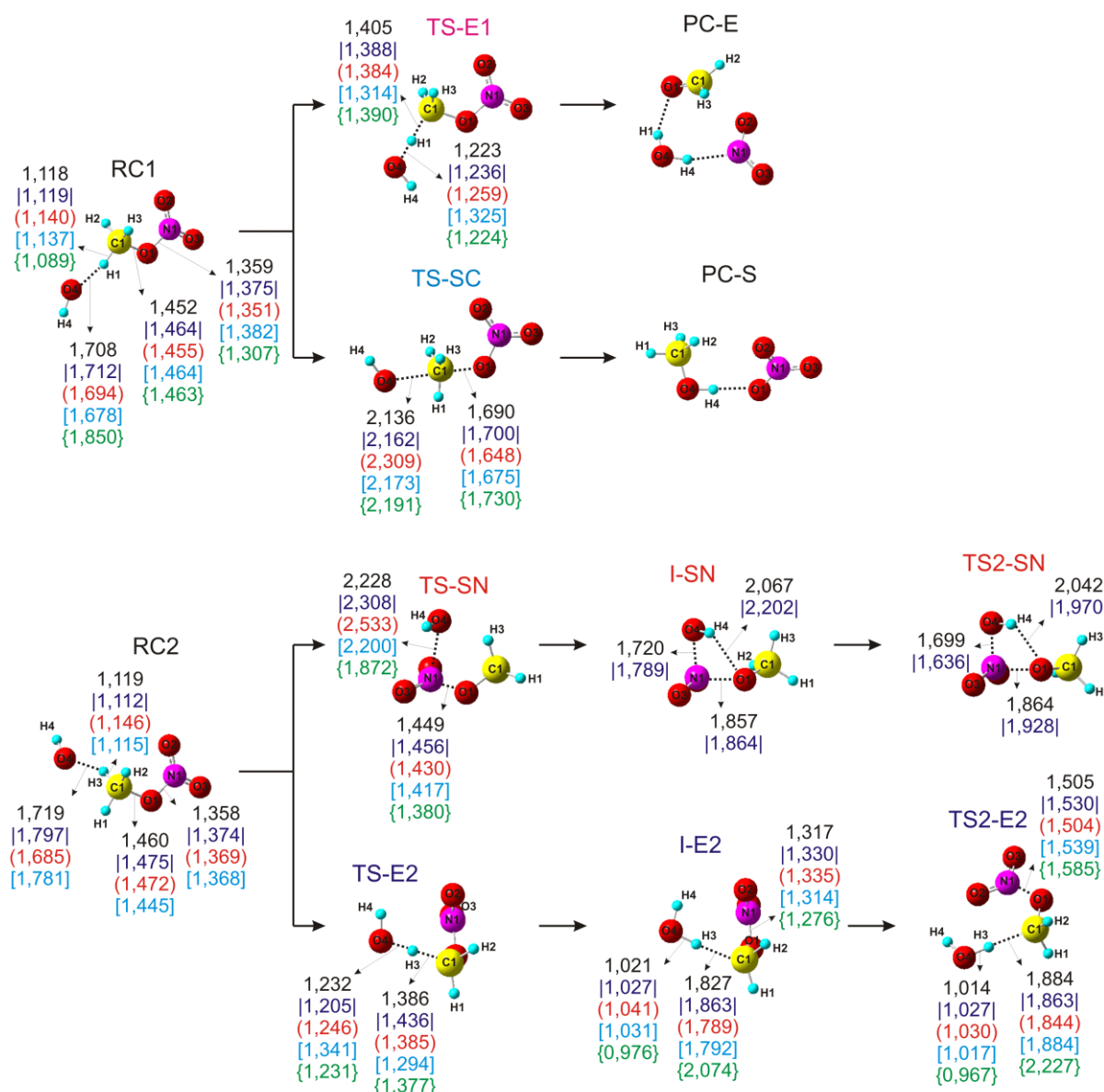


Figura 5.8: Estruturas, notação e numeração atômica de alguns pontos estacionários da reação $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$. As distâncias (em Å) relevantes para os canais de reação estão identificadas em cada estrutura, sendo os valores numéricos associados aos resultados obtidos com os métodos MP2/6-311+G(3df,2p), |MP2/6-31+G(d)|, (B3LYP/6-31+G(d)), [M06-2X/6-31+G(d)] e {HF/6-31+G(d)}.

Contudo, os estudos associados aos mecanismos de reação iniciados pelo complexo RC2 não foram abordados por *Riveros* e *Correra*. De fato, os nossos cálculos sugerem que o complexo RC2 deve ser levado em consideração. Primeiramente, porque este complexo está associado aos mecanismos de

reação de eliminação- α dos outros dois hidrogênios do grupo metila, mostrando barreiras de ativação factíveis energeticamente. Em segundo, o fato deste complexo ser o reagente no caminho de reação do mecanismo $S_N2@N$.

O TS-SN caracterizado neste estudo apresenta, como esperado, uma única constante de força negativa. Além disso, a partir dos cálculos da IRC sugerimos que o caminho de reação $S_N2@N$ pode ser entendido por um processo em duas etapas. Na primeira etapa do mecanismo $S_N2@N$ ocorre uma aproximação inicial do grupo OH^- ao átomo de nitrogênio com a concomitante fragmentação da ligação $N-O$ do nitrato de metila ($CH_3O\cdots NO_2$), sendo o reagente e o TS as espécies rotuladas por RC2 e TS-SN, respectivamente. A segunda etapa caracteriza-se pelo processo de rotação do grupo OH^- , seguida da transferência do átomo de hidrogênio ao oxigênio ligado à metila, sendo o reagente e o TS as espécies rotuladas por I-SN e TS2-SN, respectivamente. Portanto, o caminho de reação $S_N2@N$ caracterizado em (CORRERA e RIVEROS, 2010) representa apenas a segunda etapa do mecanismo de reação que está sendo aqui sugerida. A figura 5.9 mostra o comportamento da IRC da primeira etapa do mecanismo $S_N2@N$. A partir do cálculo da IRC fica evidente que o TS-SN tem como reagente o complexo RC2 e o caminho no sentido negativo da IRC leva ao intermediário I-SN.

A partir desta nova caracterização da PES realizada neste capítulo, restabelecemos parcialmente um acordo entre os resultados experimentais e computacionais obtidos em (CORRERA e RIVEROS, 2010). Os resultados experimentais mostram que os ataques nucleofílicos de OH^- ao CH_3ONO_2 produziram os íons nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-) nas proporções de 0,86 e 0,14, respectivamente. Esta relação de produtos demonstra a maior preferência do canal de reação E_{CO2} com relação aos canais S_N2 (no carbono e no nitrogênio). Nossos resultados sugerem que esta preferência é consequência das barreiras de ativação dos canais de reação de eliminação- α ($E_{CO2@H1}$ e $E_{CO2@H2}$) serem mais baixas que aquelas observadas nos deslocamentos nucleofílicos. Contudo, os resultados experimentais mais interessantes reportados por *Riveros* e *Correra* foi no estudo do nucleófilo

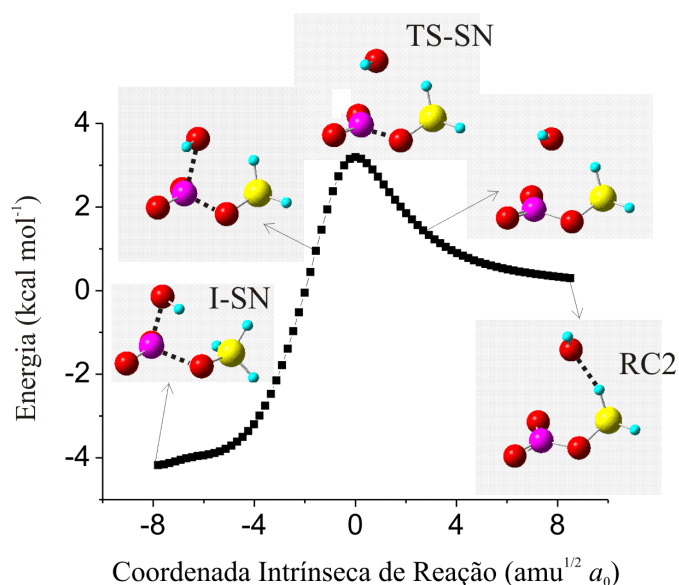


Figura 5.9: Energia potencial (em kcal mol⁻¹) ao longo da IRC (amu^{1/2} a₀), conectando o TS com o reagente (RC2) e produto (I-SN). Algumas estruturas ao longo da IRC são representadas.

¹⁸OH⁻ marcado isotopicamente, investigando a seletividade dos canais de reação S_N2@C e S_N2@N. O que torna os resultados deste estudo intrigantes é que nos experimentos realizados apenas são obtidas incorporações do nucleófilo ¹⁸OH⁻ no grupo metila. No entanto, os cálculos de estrutura eletrônica (aqui apresentados) predizem barreiras de ativação¹⁴ de 5,4 e 4,6 kcal mol⁻¹ para os mecanismos S_N2@C e S_N2@N, respectivamente.

Portanto, na reação OH⁻ + CH₃ONO₂, os resultados obtidos referentes à seletividade dos canais S_N2@C e S_N2@N sugerem que os pontos críticos da IRC, aparentemente, não controlam o mecanismo de reação. Neste contexto, estas reações apresentam-se como sistemas interessantes para serem explorados por métodos computacionais de dinâmica.

Para tentar explicar esta possível discrepância entre os resultados experimentais e os cálculos de estrutura eletrônica sobre a seletividade dos canais de reação S_N2@C e S_N2@N serão realizadas simulações de dinâmica

¹⁴ Estas estimativas são relativas aos complexos dos reagentes respectivos, ou seja, RC1 leva ao S_N2@C e RC2 produz o S_N2@N.

molecular, que será discutida em detalhes na subseção 5.5.2. No entanto, para tornar as simulações de BOMD factíveis computacionalmente serão necessários estudos com métodos de estrutura eletrônica de demanda computacional pequena (quando comparados aos métodos CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//MP2/6-311+G(3df,2p) e MP2/6-311+G(3df,2p)) sendo a finalidade principal eleger o método com a melhor relação custo/benefício.

5.5.1.2 Comparando os Métodos de Demanda Computacional Pequena

A metodologia de validação dos métodos MP2/6-31+G(d), M06-2X/6-31+G(d), B3LYP/6-31+G(d) e HF/6-31+G(d) será baseada na comparação direta das descrições das estruturas dos reagentes, produtos, intermediários e TS com os métodos de referência CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//MP2/6-311+G(3df,2p) e MP2/6-311+G(3df,2p), bem como também nas comparações das estimativas das barreiras de ativação e as energias de reação. Utilizaremos na sequência desta subseção uma conveniente abreviação: CCSD(T)-R = CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//MP2/6-311+G(3df,2p), MP2-R = MP2/6-311+G(3df,2p), MP2 = MP2/6-31+G(d), M06-2X = M06-2X/6-31+G(d), B3LYP = B3LYP/6-31+G(d) e HF = HF/6-31+G(d).

A. Canais de Reação e Pontos Estacionários

Todos os pontos estacionários caracterizados com o método MP2-R foram recalculados com os outros métodos de demandas pequenas. Além disso, cálculos de constantes de força foram realizados nas estruturas recalculadas, caracterizando-as como mínimos e máximos locais. As diferenças principais obtidas entre o método de referência e àqueles de demandas pequenas foram: (i) com o método HF não foi possível determinar o complexo RC2. Várias tentativas foram realizadas, porém em todas às vezes o processo de otimização levou diretamente ao complexo RC1; (ii) com os funcionais da densidade não foi possível caracterizar as espécies rotuladas por I-SN e TS2-SN. Várias tentativas foram realizadas na caracterização destes pontos estacionários, porém todas sem sucesso. No entanto, testamos a possibilidade do TS-SN levar diretamente ao produto

PC-S. Cálculos da IRC com os funcionais de densidade sugerem que o mecanismo $S_N2@N$ ocorre apenas em uma etapa. Este resultado não desmerece os funcionais da densidade porque com os métodos de referências, CCSD(T)-R e MP2-R, a segunda etapa do mecanismo de reação $S_N2@N$ é praticamente sem barreira de ativação; e (iii) com o método HF o mecanismo de reação $E_{Co2}@H1$ foi caracterizado em duas etapas, sendo a segunda etapa associada aos pontos estacionários rotulados por I-E1 e TS2-E1. Com o método HF, o mecanismo $E_{Co2}@H1$ apresenta um perfil potencial de poço-triplo bem definido.

Uma análise qualitativa dos perfis reacionais obtidos pelas metodologias de demandas pequenas pode ser verificada na figura 5.10. Uma discussão detalhada destes perfis será realizada mais adiante nesta seção.

B. Estruturas

Alguns parâmetros geométricos importantes dos pontos estacionários principais otimizados com os métodos utilizados estão ilustradas na figura 5.8. Uma lista mais completa dos parâmetros geométricos está mostrada na tabela 9.1 (apêndice). Na tabela 5.1 estão listados, para cada método, os desvios médios quadráticos (rms, do inglês *root-mean-square*) para os parâmetros geométricos distância (R) e ângulo (θ). Para a espécie reagente CH_3ONO_2 o rms_R e rms_θ foram calculados utilizando como referência os dados experimentais disponíveis, enquanto que para as outras espécies (RC1, RC2, TS-SC, TS-E1, TS-SN e TS-E2) a referência é o método MP2-R. Para a molécula CH_3ONO_2 , os valores obtidos do rms_R e rms_θ mostram que: (i) o método HF apresenta o pior desempenho, sendo o rms_R = 0,048 Å e rms_θ = 1,7°; e (ii) nos outros métodos os desvios são satisfatórios, ficando entre 0,007 e 0,013 Å e 0,6 – 0,7° para rms_R e rms_θ, respectivamente. Para os outros pontos estacionários, os resultados dos rms (R e θ) mostram de uma maneira geral que: (i) os métodos HF e MP2 apresentam o pior e o melhor desempenho, respectivamente; e (ii) os funcionais da densidade apresentam desvios satisfatórios quando comparados à referência. Para o funcional da densidade M06-2X o pior desempenho ocorreu na geometria do complexo RC2, rms_θ = 6,1°. Com o funcional B3LYP os desvios principais

ocorreram nos pontos estacionários RC2 ($\text{rms}_\theta = 4,9^\circ$) e TS-SN ($\text{rms}_r = 0,125 \text{ \AA}$).

Tabela 5.1: Comparação dos métodos na descrição de parâmetros geométricos: rms_R é o desvio médio quadrático com relação às distâncias R, enquanto rms_θ está associado aos ângulos θ .

Espécies		Métodos					
		MP2-R	MP2	B3LYP	M06-2X	HF	CASPT2 ^a
CH₃ONO₂	rms_R	0,013	0,013	0,010	0,007	0,048	0,007
	rms_θ	0,6	0,6	0,7	0,7	1,7	0,6
RC1	rms_R	-	0,011	0,015	0,016	0,064	-
	rms_θ	-	0,2	1,8	1,2	4,9	-
TS-SC	rms_R	-	0,015	0,017	0,073	0,035	-
	rms_θ	-	0,3	1,1	1,1	2,0	-
TS-E1	rms_R	-	0,015	0,056	0,030	0,036	-
	rms_θ	-	0,6	0,5	1,6	1,5	-
RC2	rms_R	-	0,034	0,041	0,020	-	-
	rms_θ	-	2,5	6,1	4,9	-	-
TS-SN	rms_R	-	0,035	0,018	0,125	0,148	-
	rms_θ	-	0,3	0,8	2,5	2,9	-
TS-E2	rms_R	-	0,027	0,058	0,010	0,026	-
	rms_θ	-	1,2	0,9	2,4	1,9	-

Estrutura experimental em <http://cccbdb.nist.gov/>, ^a (SOTO, PELÁEZ, *et al.*, 2009).

C. Frequências Vibracionais dos TS

As frequências imaginárias respectivas aos TS dos canais de reação $\text{E}_{\text{CO}2@\text{H}1}$, $\text{S}_{\text{N}2@\text{C}}$, $\text{E}_{\text{CO}2@\text{H}2}$ e $\text{S}_{\text{N}2@\text{N}}$ calculados com os métodos MP2-R, MP2, B3LYP, M06-2X e HF estão listados na tabela 5.2. Os resultados obtidos com o método MP2-R mostram diferenças significativas nos valores das frequências imaginárias para os mecanismos de reação $\text{S}_{\text{N}2}$ e $\text{E}_{\text{CO}2}$. De uma maneira geral, os valores obtidos com $\text{E}_{\text{CO}2}$ são bem maiores (duas a três vezes) que $\text{S}_{\text{N}2}$. Estes valores altos de frequência imaginária obtidos no mecanismo $\text{E}_{\text{CO}2}$ estão associados, em sua maior parte, ao movimento do

próton na coordenada de reação, levantando a possibilidade de que efeitos não-clássicos, em particular, o tunelamento (PABIS, PALUCH, *et al.*, 2009). Generalizando para os métodos de demandas pequenas, MP2 e M06-2X são os que apresentam os melhores desempenhos, enquanto que B3LYP e HF são os piores. De forma geral, os resultados obtidos com o método B3LYP são em todos os casos subestimadas, em particular, os valores calculados para os mecanismos S_N2 são bem menores que a referência MP2-R. Já para o método HF, as frequências imaginárias calculadas estão em todos os casos superestimadas quando comparadas com a referência, em particular, as frequências imaginárias dos mecanismos E_{CO2} são muito maiores.

Tabela 5.2: Frequências imaginárias (cm^{-1}) dos TS principais da reação $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{ONO}_2$. MP2-R = MP2/6-311+G(3df,2p). MP2, M06-2X, B3LYP e HF foram calculados com mesmo conjunto de funções de base 6-31+G(d). Os rótulos dos pontos estacionários estão identificados na figura 5.8.

Métodos	Frequência Imaginária dos TS (cm^{-1})				
	TS-E1	TS-SC	TS-E2	TS-SN	TS2-E2
MP2-R	1052	555	1114	282	704
MP2	1063	535	1118	265	700
M06-2X	1021	555	966	217	626
B3LYP	1004	359	1034	95	568
HF	1582	561	1609	450	939

D. Barreiras de Ativação e Reação

Na tabela 5.3 estão mostradas as energias dos pontos estacionários associados aos quatro mecanismos de reação ($E_{CO2@H1}$, $S_N2@C$, $E_{CO2@H2}$ e $S_N2@N$) calculados com os métodos CCSD(T)-R, MP2-R, MP2, B3LYP, M06-2X e HF. Uma síntese importante destes resultados é mostrada na figura 5.10, que ilustra os perfis de energias potenciais calculadas para cada método utilizado. Nesta figura as energias dos pontos estacionários são relativas ao complexo RC1 (0,0 kcal mol^{-1}).

Tabela 5.3: Energias (energias + ZPE), em kcal mol⁻¹, calculadas para os pontos estacionários (espécies) caracterizadas ao longo da coordenada das reações dos mecanismos de reação S_N2@C, E_{CO}2@H1, S_N2@N e E_{CO}2@H2 em função dos métodos de cálculos utilizados: CCSD(T)-R, MP2-R, MP2, M06-2X, B3LYP e HF. Os rótulos dos pontos estacionários estão identificados no texto e na figura 5.8.

Espécies	Métodos					
	CCSD(T)-R	MP2-R	MP2	M06-2X	B3LYP	HF
RC1	-23,26	-22,57	-22,52	-24,90	-23,69	-22,25
	(-22,76)	(-22,07)	(-21,74)	(-24,55)	(-23,53)	(-21,51)
RC2	-21,19	-20,49	-20,62	-23,04	-21,81	—
	(-20,59)	(-19,88)	(-19,69)	(-22,54)	(-21,70)	
TS-SC	-18,03	-16,06	-17,25	-20,53	-20,47	-17,16
	(-17,44)	(-15,46)	(-16,65)	(-20,29)	(-20,40)	(-16,92)
TS-E1	-20,02	-18,78	-15,97	-23,49	-21,07	-12,82
	(-22,78)	(-21,53)	(-18,73)	(-25,93)	(-24,20)	(-15,62)
TS-SN	-16,77	-15,96	-16,99	-20,63	-18,19	-3,34
	(-16,04)	(-15,23)	(-16,09)	(-19,39)	(-17,44)	(-1,74)
TS-E2	-18,29	-17,07	-14,34	-22,15	-20,13	-11,11
	(-20,61)	(-19,39)	(-16,58)	(-24,09)	(-22,54)	(-13,69)
I-E2	-21,53	-19,19	-16,03	-23,94	-21,73	-18,52
	(-22,59)	(-19,08)	(-15,77)	(-25,03)	(-21,94)	(-18,39)
TS2-E2	-16,91	-13,48	-11,92	-19,75	-17,73	-0,67
	(-17,97)	(-15,35)	(-12,81)	(-20,65)	(-18,87)	(-1,97)
I-SN	-18,89	-22,59	-24,86	—	—	-12,50
	(-18,02)	(-21,72)	(-23,77)			(-9,42)
TS2-SN	-19,32	-21,82	-24,53	—	—	-7,12
	(-18,55)	(-21,82)	(-23,62)			(-5,54)
PC-S	-77,07	-74,59	-77,80	-85,14	-79,90	-88,06
	(-74,32)	(-72,56)	(-74,79)	(-82,45)	(-77,19)	(-85,48)
PC-E	-91,53	-86,79	-90,53	-91,52	-88,41	-102,65
	(-91,60)	(-87,45)	(-90,71)	(-91,31)	(-88,27)	(-104,97)
P-S	-61,67	-59,32	-61,66	-68,39	-65,19	-75,10

	(-60,14)	(-57,78)	(-59,96)	(-66,92)	(-63,69)	(-73,85)
P-E	-64,78	-60,33	-63,51	-62,10	-62,11	-78,56
	(-69,55)	(-65,10)	(-68,21)	(-66,61)	(-66,55)	(-83,51)

Para o complexo RC1 a energia calculada com os métodos de demandas pequenas está em concordância razoável com a referência MP2-R, sendo as variações entre [0,3 e 2,5] kcal mol⁻¹. A diferença maior é obtida pelo método M06-2X que estima o complexo RC1 2,5 kcal mol⁻¹ mais estável que a referência MP2-R. No entanto, as energias estimadas relativas às diferenças entre RC1 e RC2 mostram uma concordância ótima entre os métodos de demandas pequenas e a referência MP2-R, variando no máximo em 0,4 kcal mol⁻¹. Se por um lado, para os complexos dos reagentes os métodos de demandas pequenas apresentam descrições adequadas quando comparadas à referência, por outro lado, as predições obtidas das barreiras de ativação e reação são bastante diferentes. Como pode ser verificado na figura 5.10, o desempenho obtido na descrição dos canais de reação pelo método HF é o pior, apenas o mecanismo de reação S_N2@C é, razoavelmente, bem descrito. Nos outros três canais de reação (E_{CO}2@H1, S_N2@N e E_{CO}2@H2) este método prediz um perfil potencial de poço-triplo bem definido, com barreiras de ativação de duas a quatro vezes maiores que àquelas obtidas com o método de referência. Outro método que apresenta uma descrição que também não concorda com a referência é o MP2, pois inverte a seletividade dos canais de reação. Pois, enquanto o método MP2-R sugere que a barreira de ativação do mecanismo E_{CO}2@H1 é 2,7 kcal mol⁻¹ mais baixa que o mecanismo S_N2@C, o método MP2 sugere que o mecanismo de reação S_N2@C é mais favorável cineticamente, sendo a barreira de ativação 1,3 kcal mol⁻¹ mais estável que no mecanismo E_{CO}2@H1. De forma análoga ocorre para os canais de reação associado ao complexo RC2, em que o método MP2 inverte a seletividade dos canais de reação. As predições mais adequadas das energias dos canais de reação são obtidas pelos funcionais da densidade. De uma maneira geral, os funcionais da densidade predizem barreiras de ativação, relativamente, mais baixas que a referência, porém

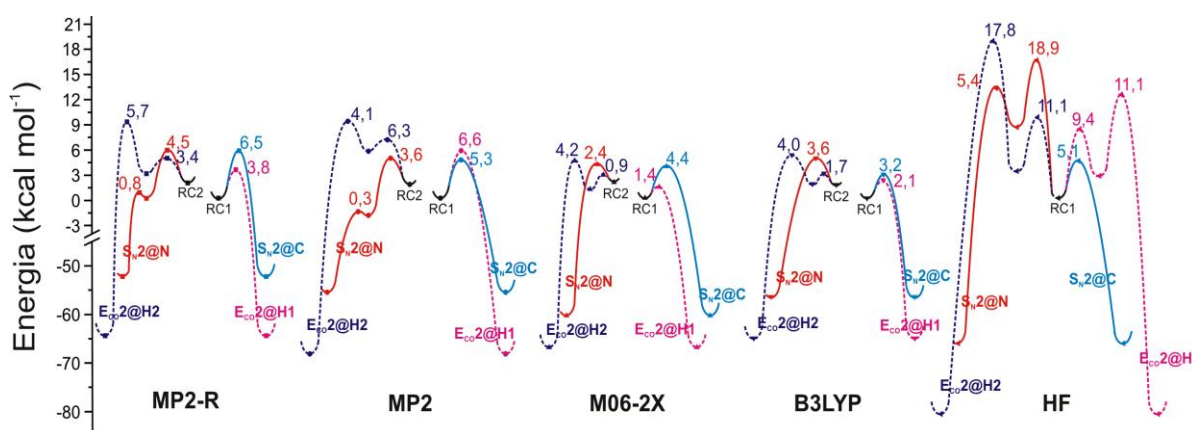


Figura 5.10: Diagramas de energia, da reação $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$, obtidos para cinco métodos, sendo MP2-R = MP2/6-311+G(3df,2p) e MP2, M06-2X, B3LYP e HF foram calculados com mesmo conjunto de funções de base 6-31+G(d). Em cada diagrama, as energias dos pontos estacionários mostradas estão em kcal mol^{-1} (ZPE não está incluída), sendo relativas ao complexo RC1 (0.0 kcal mol^{-1}). O complexo RC1 está relacionado aos mecanismos de reação $\text{E}_{\text{CO}2@\text{H}1}$ e $\text{S}_{\text{N}2@\text{C}}$, enquanto que RC2 deve ser associado aos mecanismos de reação $\text{E}_{\text{CO}2@\text{H}2}$ e $\text{S}_{\text{N}2@\text{N}}$. Os valores numéricos inseridos são as barreiras de ativação relativas ao ponto estacionário (mínimo local) antecedente.

diferentemente dos métodos HF e MP2, a seletividade dos canais de reação concorda com a referência MP2-R. Comparando os funcionais da densidade B3LYP e M06-2X, este último apresenta resultados mais próximos da MP2-R. Na predição obtida pelo método M06-2X as diferenças relativas das barreiras de ativação associadas aos complexos RC1 e RC2 são de 3,0 e 1,5 kcal mol^{-1} , respectivamente, concordando bem com os valores da referência (2,7 e 1,1 kcal mol^{-1}). Além disso, a diferença das barreiras de ativação entre os canais $\text{S}_{\text{N}2@\text{C}}$ e $\text{S}_{\text{N}2@\text{N}}$ é bem próxima da referência.

E. Cálculos IRC

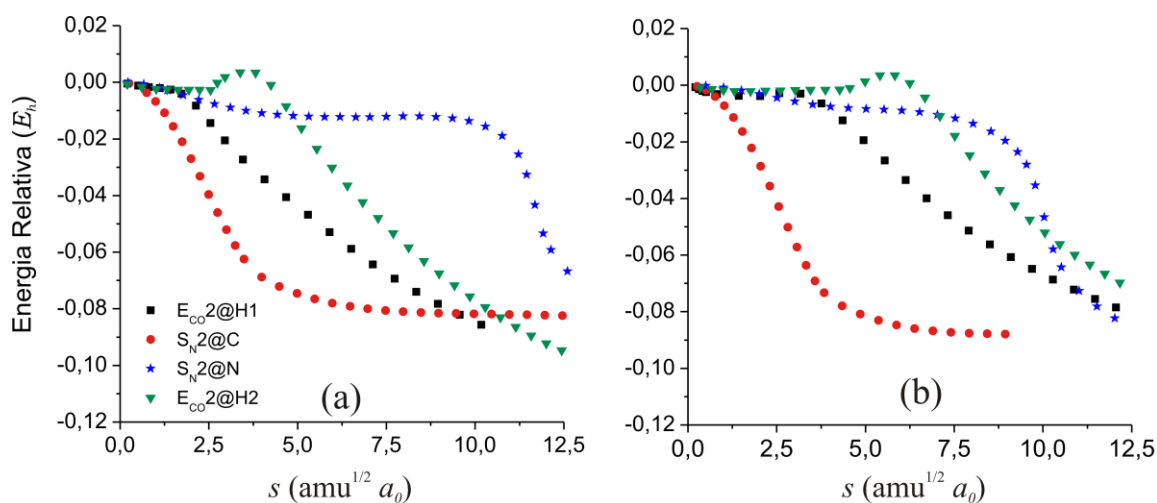
Os perfis da energia potencial das IRC conectando os TS-SC, TS-SN, TS-E1 e TS-E2 aos seus complexos dos produtos respectivos estão mostrados na figura 5.11. Nesta figura são apresentados os perfis de energia potencial calculados com os métodos MP2-R e M06-2X. Além disso, para cada mecanismo de reação estão ilustradas as estruturas, obtidas com o

método MP2-R, relacionadas aos valores de $s = 0,0, 2,5, 5,0, 7,5$ e $10,0$. O termo s ($\text{amu}^{1/2} a_0$) identifica o valor da coordenada de reação, sendo que o valor $s = 0,0$ representa o TS para cada mecanismo de reação. Os resultados calculados com o método MP2-R mostram perfis energéticos reacionais bem distintos. A diferença principal está na região da coordenada s onde ocorre a declividade negativa mais acentuada da curva, a saber: (i) entre $[1,0 - 5,0]$ $\text{amu}^{1/2} a_0$ para o mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2@\text{C}$; (ii) entre $[2,5 - 7,5]$ $\text{amu}^{1/2} a_0$ para $\text{E}_{\text{CO}}2@\text{H}1$; (iii) entre $[5,0 - 10,0]$ $\text{amu}^{1/2} a_0$ para $\text{E}_{\text{CO}}2@\text{H}2$ e (iv) a partir de $11,0$ $\text{amu}^{1/2} a_0$ para $\text{S}_{\text{N}}2@\text{N}$.

No mecanismo da reação $\text{S}_{\text{N}}2@\text{C}$, o TS-SC caracteriza-se pela estrutura plana da metila e pelas ligações parciais C—O, sendo uma ligação relacionada ao grupo metila e o nucleófilo OH^- e a outra entre o grupo metila e o nucleófilo NO_3^- . Uma parte importante da IRC ocorre na região da declividade negativa mais acentuada, s entre $[1,0 - 5,0]$ $\text{amu}^{1/2} a_0$, estando associada à formação da ligação C—O do grupo metila e do nucleófilo OH^- concomitante com a ruptura da C—O do grupo metila e o nucleófilo NO_3^- . A partir de $s = 5,0$ $\text{amu}^{1/2} a_0$ a declividade da curva é muito pequena, estando associado aos movimentos de afastamento e rotação do NO_3^- com relação ao CH_3OH .

Na parte inicial da IRC do mecanismo da reação $\text{E}_{\text{CO}}2@\text{H}1$, s entre $[0,0 - 2,5]$ $\text{amu}^{1/2} a_0$, o movimento inicial está relacionado à transferência do H, que envolve a ruptura e formação das ligações C—H e H—O, respectivamente. Para s entre $[2,5 - 7,5]$ $\text{amu}^{1/2} a_0$ a curva da energia potencial apresenta a sua declividade mais acentuada, estando associada à ruptura da ligação N—O e a consequente formação do complexo $\text{NO}_2^-\cdots\text{CH}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}$. É interessante verificar as características sincronizadas e não-sincronizadas das rupturas e/ou formações das ligações nos mecanismos de reação $\text{S}_{\text{N}}2@\text{C}$ e $\text{E}_{\text{CO}}2@\text{H}1$. Esta questão da simultaneidade na quebra e formação das ligações tem sido estudada em (MUGNAI, CARDINI e SCHETTINO, 2003), que realizaram análises ELF (do inglês, *electron localization function*) nos TS dos mecanismos de reação $\text{S}_{\text{N}}2$ e $\text{E}2$ na reação de F^- com $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$.

Na IRC do mecanismo da reação $\text{E}_{\text{CO}}2@\text{H}2$, o movimento inicial de transferência de H, s entre $[0,0 - 2,5]$ $\text{amu}^{1/2} a_0$, ocorre de maneira similar



Canais	$s \text{ (amu}^{1/2} a_0)$				
	0,0	2,5	5,0	7,5	10,0
$E_{Co2@H1}$					
$E_{Co2@H2}$					
$S_N2@C$					
$S_N2@N$					

Figura 5.11: A parte superior mostra a energia potencial (em E_h) ao longo da IRC na região após os TS dos canais de reação $S_N2@C$, $S_N2@N$, $E_{Co2@H1}$ e $E_{Co2@H2}$, sendo calculada com o método (a) MP2-R e (b) M06-2X. Em cada mecanismo de reação, a energia potencial é relativa aos TS respectivos. s (em $\text{amu}^{1/2} a_0$) é a coordenada ao longo da IRC. Na parte inferior da figura estão mostradas as estruturas ao longo da IRC para os valores de $s = 0,0, 2,5, 5,0, 7,5$ e $10,0 \text{ amu}^{1/2} a_0$ respectivos a cada mecanismo de reação (calculados com o método MP2-R). Além disso, nas estruturas são incluídos os valores (em Å) de algumas distâncias.

ao mecanismo $E_{\text{Co2@H1}}$. A característica particular do perfil potencial da IRC em $E_{\text{Co2@H2}}$ ocorre quando s encontra-se entre $[2,5 - 5,0] \text{ amu}^{1/2} a_0$, estando associado principalmente ao movimento de rotação do grupo NO_2^- . Em seguida, para s entre $[5,0 - 10,0] \text{ amu}^{1/2} a_0$ a curva da energia potencial da IRC apresenta a sua declividade mais acentuada, estando associado à ruptura da ligação N-O e a consequente formação do complexo $\text{NO}_2^- \cdots \text{CH}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$. Dois aspectos peculiares da IRC do mecanismo da reação $E_{\text{Co2@H2}}$ devem ser evidenciados: (i) o movimento rotação do grupo NO_2^- está associado a uma barreira de ativação (s entre $[2,5 - 5,0] \text{ amu}^{1/2} a_0$); e (ii) a rotação do grupo NO_2^- resulta em uma geometria ($s = 5,0 \text{ amu}^{1/2} a_0$) bem similar àquela obtida no mecanismo de reação $E_{\text{Co2@H1}}$ ($s = 2,5 \text{ amu}^{1/2} a_0$). Estes dois aspectos podem ser racionalizados pela relação entre a estabilidade eletrônica e as estruturas de ressonância, sendo esta ressonância entre o par de elétrons no carbono do grupo $-\text{CH}_2$ (resultante da transferência de H para OH^-) e os elétrons π e pares solitários do nitrato. Comparando as estruturas para $s = 2,5 \text{ amu}^{1/2} a_0$ nos mecanismos $E_{\text{Co2@H1}}$ e $E_{\text{Co2@H2}}$, há indicações de que neste último mecanismo de reação a ressonância é preferencial, já que o par de elétrons do grupo $-\text{CH}_2$ e os elétrons π e pares solitários nitrato estão no plano. Portanto, a quebra desta ressonância é desfavorável e implica em uma barreira de ativação.

De fato, no canal de reação $E_{\text{Co2@H1}}$, a abstração do próton e a dissociação da ligação $\text{O}_2\text{N}-\text{OCH}_3$ ocorrem em passos distintos (ou seja, são assíncronos), no entanto, o mecanismo é concertado. Mas, estes passos ocorrem no mecanismo de $E_{\text{Co2@H2}}$ por um processo em etapas. Isto ocorre porque o grupo $-\text{NO}_2$ precisa executar uma rotação interna para induzir a clivagem da ligação N-O . Na verdade, mecanismo de reação similar ao $E_{\text{Co2@H2}}$ tem sido relatado na literatura, sendo chamado de $E_{\text{cb1-like}}$ (ENSING, LAIO, *et al.*, 2004).

A IRC da região após o TS do mecanismo de reação $\text{S}_{\text{N2@N}}$ apresenta um comportamento bastante peculiar se comparado aos outros mecanismos. Os cálculos sugerem que a primeira parte da IRC, que representa um deslocamento relativamente longo de s (entre $[0,0 - 10,0] \text{ amu}^{1/2} a_0$), ocorre com apenas uma variação muito pequena da energia potencial. O movimento

inicial, s entre $[0,0 - 2,5]$ $\text{amu}^{1/2} a_0$, está relacionado à ruptura parcial da ligação N—O ($\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{NO}_2$) concomitante com a formação da ligação parcial do oxigênio do grupo OH^- com o nitrogênio. Em seguida, para s entre $[2,5 - 10,0]$ $\text{amu}^{1/2} a_0$, o movimento principal é a rotação do OH^- , no qual o hidrogênio e o oxigênio (ligado ao grupo metila) partem de uma conformação *gauche* para uma conformação *syn*. A declividade negativa mais acentuada da curva de energia potencial ocorre a partir de $s = 11,0$ $\text{amu}^{1/2} a_0$, representando a transferência de H com a conseguinte formação do complexo $\text{CH}_3\text{OH}\cdots\text{NO}_3^-$.

De uma maneira geral, para todos os mecanismos de reação, os perfis das energias potenciais da IRC obtidas com o método M06-2X concordam relativamente bem com a referência.

5.5.2 Tratamento Dinâmico

Como consequência da incapacidade da aproximação estática – caminho de energia potencial mínima e tratamento a partir de teorias estatísticas, como RRKM e TS – em prever adequadamente a proporção dos produtos observados experimentalmente do sistema $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{ONO}_2$, uma investigação foi realizada com a metodologia dinâmica – simulações de trajetórias pela metodologia de BOMD.

Levando em consideração todos os aspectos energéticos e geométricos na comparação dos métodos de demandas computacionais pequenas (HF, MP2, B3LYP e M06-2X) com as referências (CCSD(T)-R e MP2-R), que foram realizados na subseção anterior, o método M06-2X foi escolhido com o mais prático para realizar as simulações de BOMD.

5.5.2.1 Seletividade da Reação $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$: Evidências de Comportamento Não-Estatístico

Cento e seis (106) trajetórias foram propagadas para investigar a dinâmica de colisão do sistema $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{ONO}_2$, sendo setenta (70) destas

trajetórias realizadas com a $E_{coll} = 1,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ e trinta e seis (36) com a $E_{coll} = 10,0 \text{ kcal mol}^{-1}$. As condições iniciais escolhidas para cada trajetória estão descritas na subseção 5.4.2. Das setenta (70) trajetórias simuladas com a $E_{coll} = 1,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ foi observado cinquenta (57) trajetórias reativas, enquanto que vinte e quatro (24) trajetórias reativas foram obtidas para a $E_{coll} = 10,0 \text{ kcal mol}^{-1}$. A tabela 5.4 mostra uma síntese do número de trajetórias reativas ($S_N2@C$, $E_{CO2@H1}$, $S_N2@N$ e $E_{CO2@H2}$) e não-reativas observadas durante as simulações. Este percentual de 76,4% de trajetórias com colisões reativas é bastante satisfatório, o que conduz a uma eficiência de reação que suporta uma estatística significativa para a predição da seletividade.

Experimentalmente a proporção de produtos foi 0,86:0,14 ($NO_2^-:NO_3^-$) (CORRERA e RIVEROS, 2010). Apesar do número relativamente pequeno de trajetórias simuladas neste estudo, as proporções de produtos 0,72:0,28 obtidas nas simulações concordam relativamente bem com os resultados experimentais, sendo as proporções de 0,72:0,28 e 0,75:0,25 ($NO_2^-:NO_3^-$), respectivas às energias translacionais relativas iniciais de 1,0 e 10,0 kcal mol⁻¹. Um resultado bastante satisfatório e surpreendente nas simulações é que a contribuição do canal de reação $S_N2@N$ é menor do que dois por cento (2%), ou seja, apenas foram observadas duas (2) trajetórias, o que é comparável com o limite de detecção experimental (ver subseção 5.2.1).

Tabela 5.4: Distribuição das trajetórias de BOMD nos canais de reação ($S_N2@C$, $E_{CO2@H1}$, $S_N2@N$ e $E_{CO2@H2}$) e em não-reativos do sistema $OH^- + CH_3ONO_2$, obtidas para as energias de translação (E_{coll}) de 1,0 e 10,0 kcal mol⁻¹ atribuídas ao fragmento OH^- . ^(a) $NO_3^-:NO_2^-$ é a proporção dos produtos considerando as duas energias.

Canais	$E_{coll} \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)}$	
	1,0	10,0
$E_{CO2@H1}$ e $E_{CO2@H2}$	40	18
$S_N2@C$	15	6
$S_N2@N$	2	0
Não-reativas	13	12

NO₃⁻:NO₂⁻	0,30:0,70	0,25:0,75
(a)NO₃⁻:NO₂⁻	0,28:0,72	

A dinâmica do sistema $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$ é muito diversificada. Examinando em detalhes o comportamento das trajetórias encontramos uma série de eventos bem distintos dinamicamente. Na figura 5.12 é mostrada uma classificação das trajetórias simuladas no número de eventos importantes observados na dinâmica. Esta atribuição utilizada na classificação dos eventos dinâmicos das trajetórias observadas está relacionada com aspectos de comportamento não-estatístico de sistemas. Uma análise mais individualizada das trajetórias, relacionada com as classificações da figura 5.12, está representada na figura 5.13.

No material suplementar (mídia CD) são incluídos alguns filmes das trajetórias obtidas nas simulações. Estes filmes são exemplos dos principais eventos dinâmicos classificados na figura 5.12. O filme 5.1 mostra uma trajetória direta (rótulo “uma-colisão” figura 5.12) do mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2@C$. O filme 5.2 ilustra o exemplo de uma trajetória direta do mecanismo $\text{E}_{\text{CO}2}$. Já o filme 5.3 mostra uma trajetória típica não-reativa, em que os fragmentos sofreram espalhamento para os reagentes. O filme 5.4 exemplifica dois recruzamentos de barreira que ocorreram em uma trajetória antes desta finalizar no produto do mecanismo $\text{E}_{\text{CO}2}$.

O comportamento estatístico é um limite possível da dinâmica de reações. No outro limite o resultado da reação é muito sensível ao estado inicial (posição e momento) dos reagentes. Em situações mais reais, a dinâmica da reação deve encontrar-se em algum lugar entre estes dois limites. Portanto, a compreensão de onde o sistema reacional está neste “espectro de comportamentos” é essencial para uma correta interpretação dos resultados experimentais. Vale lembrar que, para que um sistema tenha comportamento estatístico, as seguintes suposições devem ser consideradas:

- Assumir que o complexo do reagente é um intermediário reativo, sendo essencialmente formado em todas as colisões, isto é, as

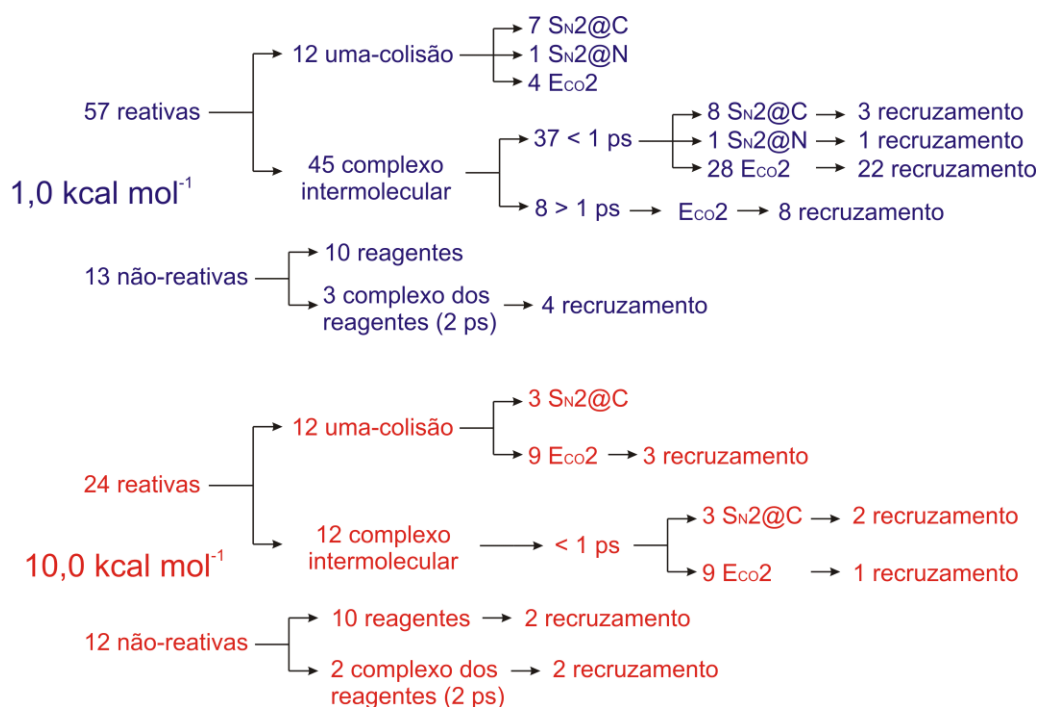


Figura 5.12: Distribuição detalhada das trajetórias não-reativas e reativas, sendo estas últimas classificadas nos canais de reação, para as energias de colisão de 1,0 e 10,0 kcal mol⁻¹. Notação: “uma-colisão” representa trajetórias que formam os produtos diretamente em um único evento de colisão; “complexo intermolecular” representa as trajetórias que levam pelo menos um período vibracional intermolecular para formar os produtos, sendo classificadas em “< 1” ou “> 1” ps, ou seja, o tempo (maior ou menor que 1,0 ps) necessário para a formação dos produtos; “reagente” são trajetórias que retroespalharam para os reagentes; “complexo reagente (2 ps)” são trajetórias que permaneceram na região do complexo dos reagentes por um período de 2,0 ps, e “recruzamento” representa o número total de ocorrência de recruzamento de barreira observados durante as trajetórias do canal especificado.

contribuições a partir de reações diretas e de espalhamentos elásticos não-reativos devem ser desprezíveis;

- ii. Assumir que o tempo necessário para a redistribuição de energia intramolecular no complexo do reagente é menor que a escala de tempo da reação;
- iii. Assumir que a(s) trajetória(s) ao passar pelo TS em direção os produtos, não recruzem o TS, ou seja, os recruzamentos de barreira não são levados em consideração.

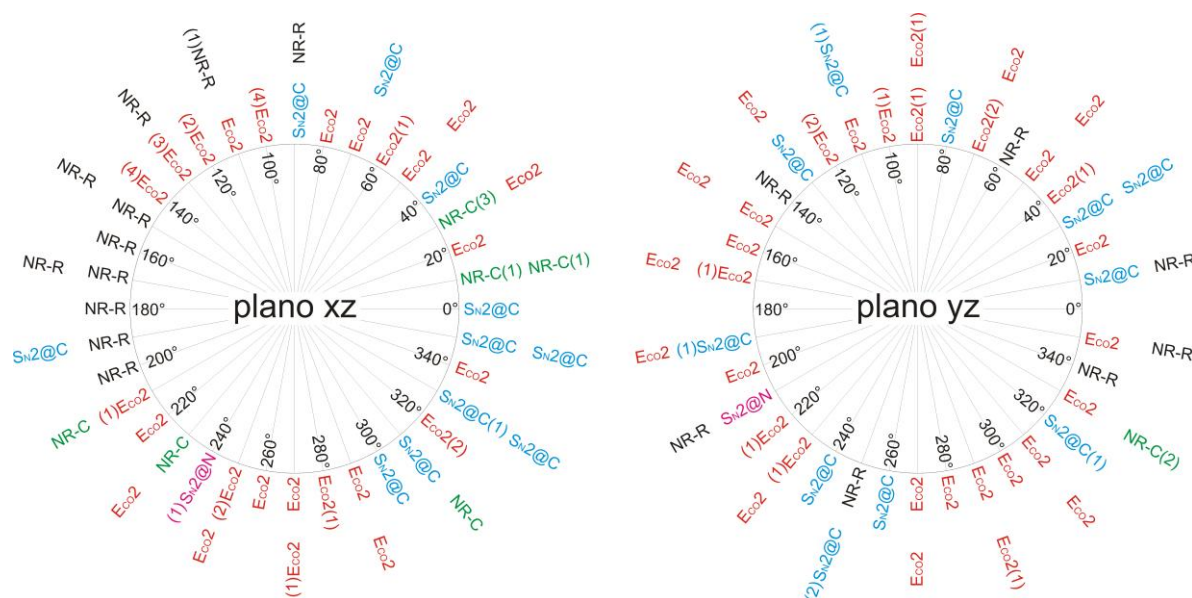


Figura 5.13: Trajetórias simuladas para a reação $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{ONO}_2$. Classificação das trajetórias de acordo com as condições iniciais: ângulo ($^\circ$), plano de colisão (xz é o plano de simetria molecular) e energia de colisão ($1,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ é a esfera interna e $10,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ é a esfera externa). Notação: NR-R e NR-C são colisões não-reativas que retroespalharam para os reagentes e permanecem como um complexo dos reagentes de 2,0 ps, respectivamente (ver figura 5.12); $\text{S}_{\text{N}}2@\text{C}$ e $\text{S}_{\text{N}}2@\text{N}$ são deslocamentos nucleofílicos nos átomos de carbono e de nitrogênio, respectivamente; $\text{E}_{\text{CO}2}$ são as eliminações; os recruzamentos de barreira observados em cada trajetória são os números entre parênteses.

Portanto, a dinâmica de um sistema em que estes três pressupostos acima são assegurados é dita ser "estatística", ou seja, as propriedades relacionadas com os aspectos cinéticos (como constante de velocidade e seletividade) de tais sistemas podem ser determinadas por cálculos das funções de partição com relação aos TS de interesse, baseando, por exemplo, na TST.

De fato, a figura 5.12 mostra um conjunto amplo de eventos em que se justifica um comportamento de natureza não-estatística do sistema reacional $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$. Por exemplo – os comentários que serão feitos a seguir são baseados nas condições iniciais de $E_{\text{coll}} = 1,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, ou seja, em condições reacionais compatíveis com a temperatura de 300 K. É possível que comportamentos não-estatísticos sejam observados em sistemas com

colisões de energia translacional alta (MEROUEH, WANG e HASE, 2002; YAN, DOUBLEDAY e HASE, 2004):

- i. Em dezessete por cento (17%) das trajetórias são observados espalhamentos reativos com apenas uma colisão. Além disso, sete por cento (7%) das trajetórias não são reativas e espalham em direção aos reagentes;
- ii. O número de recruzamentos de barreira é bastante significativo, ao todo nas 70 trajetórias simuladas com $E_{coll} = 1,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ foram observadas 49 recruzamentos de barreira, todos associados exclusivamente ao mecanismo E_{Co2} ;
- iii. Sessenta e cinco por cento (65%) das trajetórias são classificadas como “complexo intermolecular” sendo “< 1 ps”, ou seja, um número significativo das trajetórias reativas levaram poucos períodos vibracionais intermoleculares para formar os produtos.

É importante fazer um adendo aqui: ainda não existe uma definição clara de “tempo de vida mínimo” necessário para garantir um comportamento estatístico. Isto porque o tempo de vida em si depende, em certa medida, na habilidade de redistribuição de energia e da contribuição dinâmica no canal de entrada na formação do complexo dos reagentes e de saída do TS, os quais são difíceis de prever. Existe, no entanto, uma relação entre a extensão do comportamento estatística e do tempo de vida esperado, se o sistema apresenta condições estatísticas. Contudo, o consenso que emerge na literatura é que reações com escalas de tempo menores que poucos picossegundos são suficientemente curtos para que o processo de redistribuição de energia entre os graus de liberdade seja eficiente (BOERING e BRAUMAN, 1992; CHABINYC, CRAIG, *et al.*, 1998);

Portanto, os indícios de comportamento não-estatístico observados na dinâmica do sistema $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$ são inúmeros e a descrição deste sistema por métodos estáticos, usando os perfis de energia calculados, não devem fornecer resultados satisfatórios. De fato, deve ser enfatizado que é muito difícil, se não impossível, aplicar o TST ou teoria RRKM para a reação $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$. Isto porque, estatisticamente, não é observada a formação

dos complexos RC1 ou RC2 durante as simulações de BOMD. Como pode ser verificado na figura 5.7, estes complexos são muito estáveis com relação aos reagentes separados. No entanto, a formação destes complexos é dificultada, seja: pela energia cinética alta adquirida pelos fragmentos durante as colisões, devido à sua atração mútua forte (interação íon-dipolo) e/ou pelas barreiras de ativação baixas dos canais de reação descritos. Em geral, observou-se que nas trajetórias reativas ocorrem vários espalhamentos iniciais (de grandes amplitudes) entre o nucleófilo e o substrato (CH_3ONO_2) até que uma geometria apropriada é obtida e o sistema ultrapassa um canal de reação. Este processo é tão rápido que não são observadas efetivamente as estruturas de equilíbrio RC1 ou RC2. Considerando a ubiquidade do complexo de reagente em sistemas reacionais íon-molécula em fase gás, a ausência deste complexo na dinâmica de reação do $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$ levanta dúvidas se ele está também presente em reações semelhantes.

Como já comentado na introdução deste capítulo, o modelo do poço-duplo tem sido utilizado para racionalizar a maioria das reações em fase gás de deslocamento nucleofílico, $\text{S}_{\text{N}}2$ (ver figura 5.1-(b)). Além disso, sua extensão para outras reações é bastante comum. Tal modelo baseia-se em um tipo de PES descrita por dois íons-complexos, isto é, o complexo dos reagentes e dos produtos. Estes complexos de energia potencial mínima são separados por um TS. A diferença entre as energias associadas com a barreira para a reação e a formação do complexo de reagente é comumente utilizada para explicar e racionalizar a eficiência da reação observada (RIVEROS, JOSÉ e TAKASHIMA, 1985; NIBBERING, 1988). Com efeito, a eficiência da reação é a relação entre a constante de velocidade observada (k_{obs}) e a constante de colisão (k_{coll}). Estes processos cinéticos são relacionados, respectivamente, com a constante de velocidade para dissociar o complexo reagente de volta para os reagentes (k_{-1}) e a taxa para formar o complexo produto (k_2) – ver figura 5.1-(b). As eficiências observadas baixas, mesmo para as reações com barreiras de ativação significativamente baixas, são geralmente explicadas por efeitos entrópicos não incluídos nos perfis de energia potencial. Isto é, a variação de entropia para dissociar o complexo dos reagentes para os reagentes. No entanto, como vem sendo discutido,

para a reação $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$ esta explicação baseada na variação da entropia pode não ser válida já que o complexo dos reagentes não é formado (ou ele tem um tempo de vida útil muito curto que impede a redistribuição de energia e equilíbrio) e o número de trajetórias reativas é estatisticamente significativo para um tempo de simulação, relativamente, pequeno.

5.5.2.2 Analisando as Trajetórias: Detalhes Dinâmicos dos Mecanismos de Reação

A figura 5.14 ilustra trajetórias típicas observadas nas simulações para os canais de reação $\text{S}_{\text{N}}2@\text{C}$, $\text{E}_{\text{CO}2}@\text{H}1$, $\text{E}_{\text{CO}2}@\text{H}2$ e $\text{S}_{\text{N}}2@\text{N}$. Nesta figura, o comportamento de algumas distâncias relevantes no entendimento dinâmico dos mecanismos de reação é analisado em função do tempo. Além disso, “fotogramas”, ou seja, estruturas de eventos relevantes da dinâmica são mostradas ao longo das trajetórias. No material suplementar (mídia CD), estão incluídos os filmes destas trajetórias, sendo filme 5.5 – $\text{S}_{\text{N}}2@\text{C}$, filme 5.6 – $\text{E}_{\text{CO}2}@\text{H}1$, filme 5.7 – $\text{E}_{\text{CO}2}@\text{H}2$ e filme 5.8 – $\text{S}_{\text{N}}2@\text{N}$.

A figura 5.14-(i) descreve uma trajetória típica $\text{S}_{\text{N}}2@\text{C}$. O detalhe dinâmico capturado (970 fs) mostra o evento da bipirâmide trigonal distorcida. Tal estrutura é encontrada comumente na descrição estática do TS associada com o mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$. Além disso, a figura 5.14-(i) ilustra um recruzamento de barreira rápido (570 fs). De fato, na aproximação inicial dos fragmentos ocorrem três espalhamentos, com a diminuição gradativa da intensidade de espalhamento (acompanhar as variações de $\text{C}-\text{O}a$ no gráfico). No entanto, antes do sistema passar pela barreira de ativação do canal de reação $\text{S}_{\text{N}}2@\text{C}$ ocorre uma abstração próton pelo nucleófilo seguido rapidamente de um recruzamento. É possível que este processo de colisões (seguidos espalhamentos) permita uma transferência efetiva de energia translacional do nucleófilo para o substrato, ativando assim o canal de reação $\text{S}_{\text{N}}2@\text{C}$.

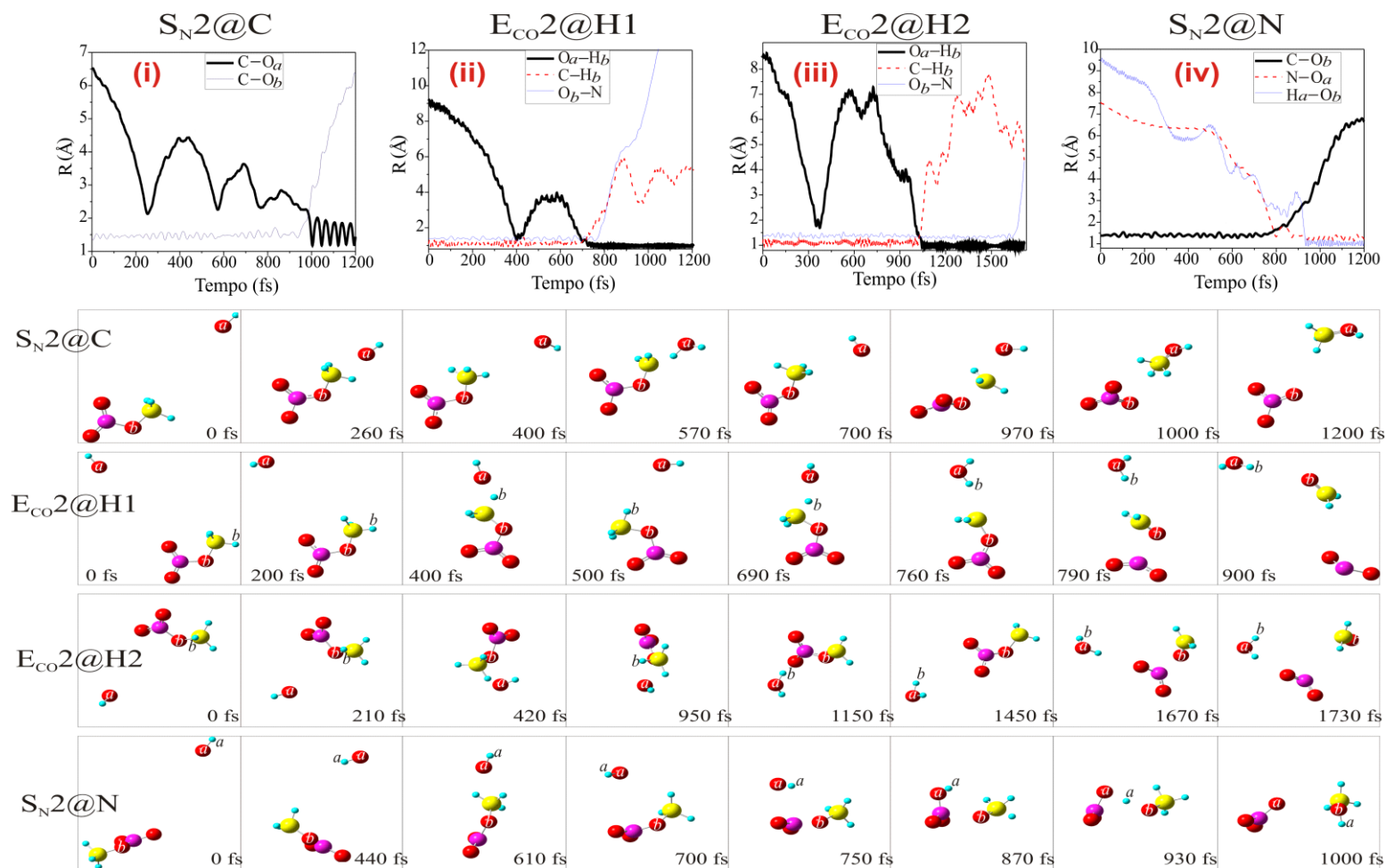


Figura 5.14: No painel superior: distâncias interatômicas relevantes em função do tempo de simulação para as trajetórias associados aos canais (i) $S_N2@C$, (ii) $E_{CO2}@H1$, (iii) $E_{CO2}@H2$ e (iv) $S_N2@N$. No painel inferior: estruturas relevantes ao longo das trajetórias: $S_N2@C$, $E_{CO2}@H1$, $E_{CO2}@H2$ e (iv) $S_N2@N$. Os rótulos atômicos são mostrados nas figuras do painel inferior.

As figura 5.14-(ii) e (iii) retratam os mecanismos de reação rotulados no tratamento estático como $E_{CO2@H1}$ e $E_{CO2@H2}$, respectivamente. Estas trajetórias foram escolhidas para enfatizar os aspectos da natureza sincronizada e concertada destes mecanismos (TROST e MILLER, 1988; DIAU, DE FEYTER e ZEWAIL, 1999). Observe que os eventos reacionais do canal $E_{CO2@H1}$ são mais rápidos do que aqueles do canal $E_{CO2@H2}$. Tais eventos estão relacionados com dois passos: a abstração de próton pelo nucleófilo e a fragmentação da ligação $[O_2N-OCH_2]^-$. Do ponto de vista dinâmico, o critério utilizado para diferenciar $E_{CO2@H1}$ e $E_{CO2@H2}$ está no tempo decorrido entre a captura de hidrogênio – distância $H\cdots O \leq 1,0 \text{ \AA}$, sendo H do nitrato e O do nucleófilo – e a dissociação da ligação N–O (distância $\geq 2,0 \text{ \AA}$). Além disso, será assumido um período de vibração típico ($\sim 30 \text{ fs}$) – que, geralmente, ocorre nas ligações entre os elementos da primeira linha da tabela periódica – como um critério para classificar os eventos.

Como pode ser observado no gráfico da figura 5.14-(ii), os eventos de captura e fragmentação, da trajetória associada ao canal de reação $E_{CO2@H1}$, ocorrem de forma concertada e, praticamente, síncrona. De fato, a transferência de hidrogênio (700 fs) e a dissociação da ligação N–O (770 fs) ocorrem dentro de dois (2) períodos vibracionais. No entanto, o mecanismo de $E_{CO2@H2}$ tem um comportamento dinâmico bastante distinto. Como pode ser observada na figura 5.14-(iii), a transferência de hidrogênio ocorre com 1150 fs decorridos da simulação, ou seja, sendo, significativamente, mais cedo do que a fragmentação da ligação N–O, que ocorre em 1600 fs. Sendo assim, a trajetória $E_{CO2@H2}$ segue um processo assíncrono. Isto deve está relacionado com a rotação interna do grupo $-NO_2$ (movimento entre 1150 e 1450 fs), a fim de que as densidades eletrônicas sejam devidamente desalinhadas para o passo de dissociação. Como pode ser observado, o intermediário $[CH_2ONO_2]^-$ tem um tempo de vida suficientemente longo. De fato, os eventos dinâmicos reacionais da trajetória $E_{CO2@H2}$ podem ser considerados não-concertados, isto é, um mecanismo E_{cb1} -like.

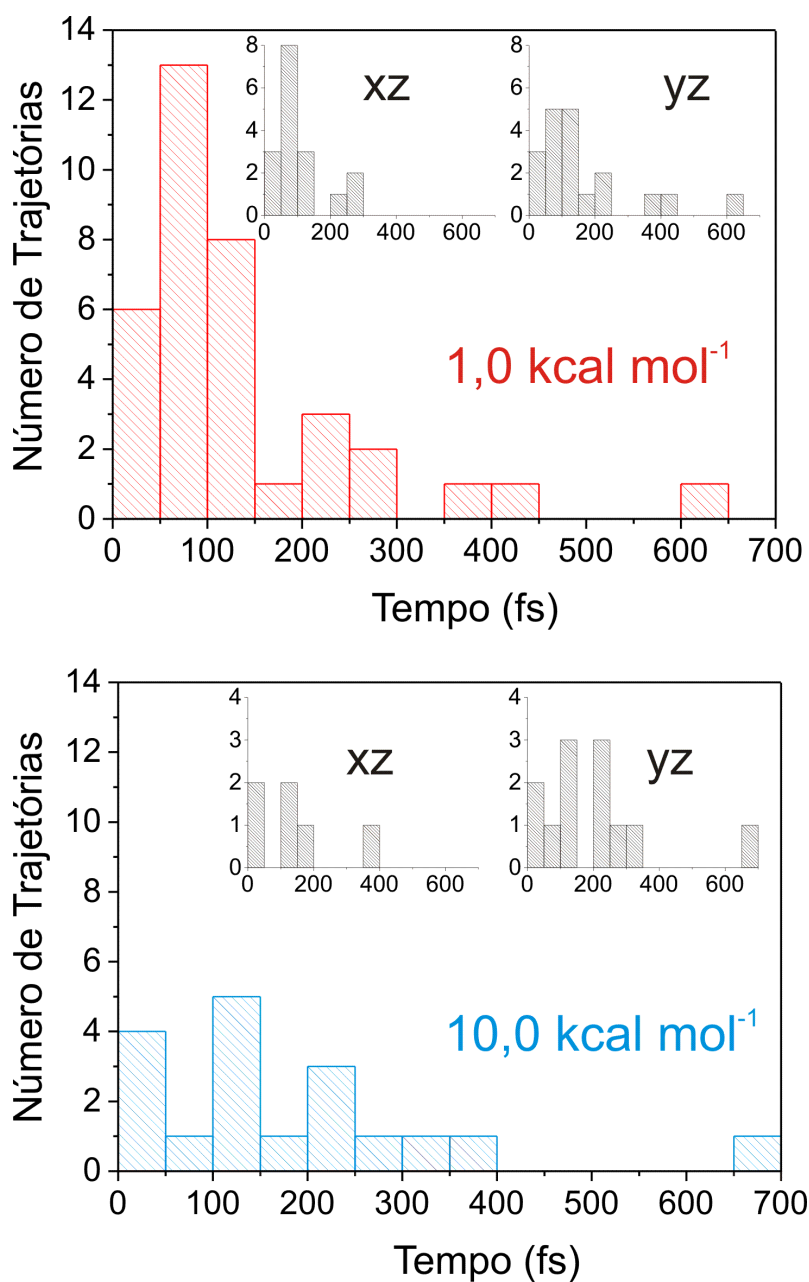


Figura 5.15: Distribuição das trajetórias E_{Co2} como uma função do tempo decorrido entre a abstração de hidrogênio e a ruptura da ligação N—O, para as energias translacionais de 1,0 e 10,0 kcal mol⁻¹ atribuídas ao fragmento OH⁻. As inserções em ambas as figuras refere-se à geometria inicial do sistema, em que o nucleófilo está no plano xz e yz.

As distribuições das trajetórias baseadas nas geometrias de partida (planos xz e yz na figura 5.6) e relacionadas com os eventos do mecanismo

E_{Co2} em função do tempo decorrido são mostradas na figura 5.15, ou seja, os graus de (as)sincronia dos canais de eliminação são apresentados. As reações de eliminação são em sua maioria quase síncrona, no entanto, há uma quantidade significativa de trajetórias que são assíncronas e possivelmente não-concertadas. Além disso, existe uma correlação entre o grau de sincronia e a geometria de partida, isto é, o número médio de trajetórias com abstração de hidrogênio no plano de simetria molecular do substrato CH_3ONO_2 (ocorrendo de maneira similar ao mecanismo $E_{\text{Co2@H1}}$ proposto no tratamento estático) conduz a uma (quase-)síncrona dissociação da ligação $\text{N}-\text{O}$, ao passo que a abstração de um átomo de hidrogênio fora do plano de simetria (similar ao caminho de reação do $E_{\text{Co2@H2}}$) forma um intermediário $[\text{CH}_2\text{ONO}_2]^-$ que pode levar muitos períodos de vibração para dissociar-se em formaldeído e nitrito. Estas duas vias ($E_{\text{Co2@H1}}$ e $E_{\text{Co2@H2}}$ ou $E_{\text{cb1-like}}$) são os casos limites em um espectro contínuo de mecanismos de reação, que variam de eliminações síncronas para assíncronas, e possivelmente não-concertadas.

A figura 5.14-(iv) ilustra uma trajetória que produziu o produto associado ao canal $\text{S}_{\text{N2@N}}$. Analisando em detalhes esta trajetória, inicialmente observa-se uma rotação da molécula CH_3ONO_2 para maximizar a atração entre o substrato OH^- e o grupo $-\text{CH}_3$. Note que no tratamento dinâmico a conservação do momento angular conduz os fragmentos a uma geometria que se assemelha à estrutura RC2 (ver figura 5.8), que ocorre em 610 fs. Em seguida passa por uma estrutura similar ao TS-SN (ver figura 5.8), em 700 fs. Por fim, uma rotação interna da porção OH^- durante um período próximo de 100 fs, culminando com a transferência de próton e a dissociação nos produtos (metanol e nitrato).

5.5.2.3 Controle do Potencial Eletrostático e Comportamento Não-Estatístico do Canal $\text{S}_{\text{N2@C}}$.

A questão principal no sistema reacional $\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH}^-$ está na seletividade $\text{S}_{\text{N2@C}}:\text{S}_{\text{N2@N}}$ observada nos experimentos e suportada pelas simulações de BOMD, ou seja, a presença e ausência dos produtos ONO_2^- e

$^{18}\text{ONO}_2^-$, respectivamente. A racionalização dos resultados obtidos nas simulações pode ser atribuída a duas contribuições distintas: (i) o controle dinâmico exercido pelas interações eletrostáticas de longo alcance, e (ii) o comportamento não-estatístico privilegiar o canal de reação $\text{S}_{\text{N}}2@\text{C}$ em detrimento do $\text{S}_{\text{N}}2@\text{N}$.

Curiosamente, todas as trajetórias com o OH^- inicialmente direcionado para o átomo de nitrogênio foram desviadas ou induzidas a realizar rotações, restritas à conservação do momento angular. Ou seja, todas as trajetórias que, *a priori*, poderiam promover a reação $\text{S}_{\text{N}}2@\text{N}$ são induzidas para regiões diferentes ao longo do percurso das trajetórias. Este fato não é exclusivo das trajetórias que sondam inicialmente o átomo de nitrogênio. Mas, na verdade qualquer trajetória, independente das condições iniciais, é induzida preferencialmente para uma região específica do CH_3ONO_2 . Tal indução pode ser observada nos primeiros três “fotogramas” de cada trajetória mostrado na figura 5.14. Veja que independente das condições iniciais das trajetórias o movimento inicial do nucleófilo com relação ao substrato é de se aproximar da região da metila. O que estes resultados sugerem é que deve existir um controle dinâmico exercido por uma interação de longo alcance. Por ser um sistema íon-dipolo, o controle dinâmico pode estar associado às interações eletrostáticas.

O mapa do potencial eletrostático do nitrato de metila está ilustrado na figura 5.16. Deve ser notado que o potencial eletrostático perto do átomo de nitrogênio é, relativamente, mais positivo do que aquele observado no átomo de carbono. Numa primeira aproximação, esta diferença no mapa eletrostático pode justificar a barreira de ativação mais alta do canal $\text{S}_{\text{N}}2@\text{C}$ em comparação com $\text{S}_{\text{N}}2@\text{N}$. No entanto, o potencial altamente positivo no átomo de nitrogênio é blindado por um potencial eletrostático muito mais negativo gerado pelos átomos de oxigênio. Esta blindagem eletrostática gerada pelos átomos de oxigênio torna-se importante em regiões de longo alcance, o qual pode ser observado em “cortes” do mapa do potencial eletrostático do nitrato de metila (ver figura 5.16). Portanto, esta proteção eletrostática deve restringir as possibilidades do ataque nucleofílico no átomo de nitrogênio. Além disso, o potencial eletrostático líquido gerado nos

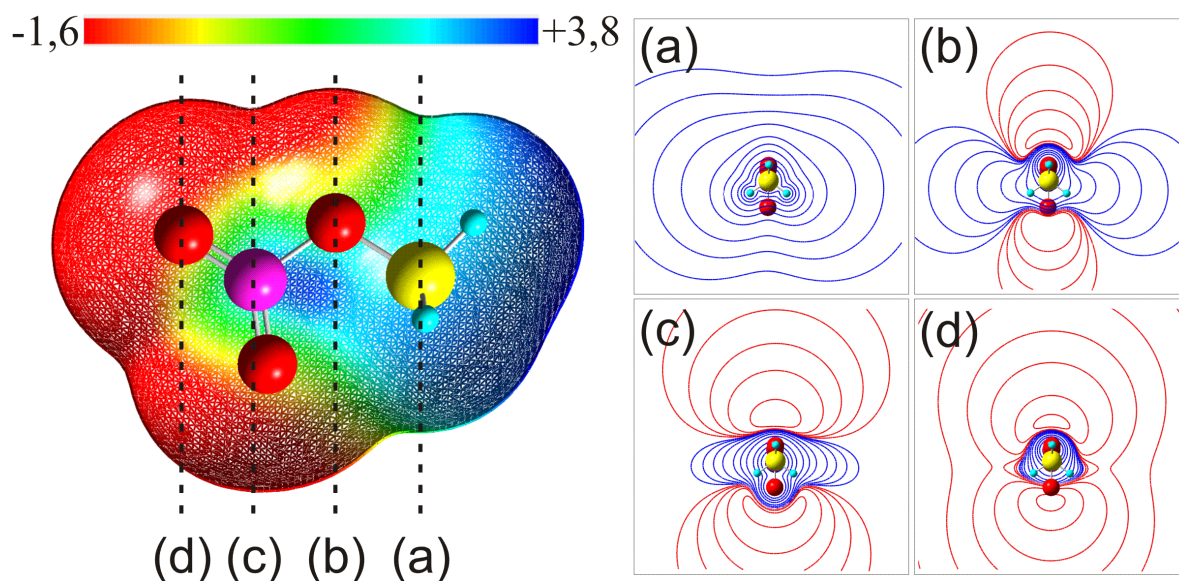


Figura 5.16: Representação do potencial eletrostático de nitrato de metila calculado como o método MP2/6-311+G(3df,2p). No lado direito (a), (b), (c) e (d) são gráficos de contorno do potencial eletrostático sobre os planos que passam através do átomo de carbono, oxigênio (N—O—C), nitrogênio e oxigênio (terminal), respectivamente. Os “cortes” do potencial eletrostático são perpendiculares em relação ao plano de simetria da molécula.

grupos —CH_3 e —ONO_2 devem justificar o fato das trajetórias, independente das condições iniciais utilizadas neste estudo, preferirem a região da metila do CH_3ONO_2 .

Portanto, como consequência do controle dinâmico exercido pelas interações eletrostáticas de longo alcance, as trajetórias são induzidas, no movimento inicial de aproximação dos fragmentos, a provocar um espalhamento inicial na região da metila. No entanto, se por um lado este efeito eletrostático diminui a possibilidade de deslocamento nucleofílico no átomo de nitrogênio, por outro lado deve ativar significativamente o canal de reação $\text{S}_{\text{N}}2@C$. Como é bem conhecido, o mecanismo de reação $\text{S}_{\text{N}}2@C$ é quase sempre associado ao TS com estrutura bipirâmide trigonal distorcida. Além disso, a eficiência deste canal de reação depende da transferência de energia da translação para os modos de vibração do substrato, particularmente para o modo associado ao deslocamento da ligação $\text{H}_3\text{C—X}$

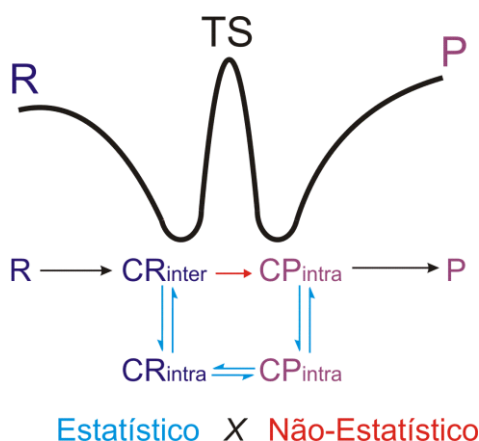


Figura 5.17: Modelo dinâmico para a reação S_N2 proposto pelo Hase, ver (MANIKANDAN, ZHANG e HASE, 2012) e suas referências. Os reagentes, R, inicialmente se unem para formar um complexo reagente intermolecular, rotulado de CR_{inter} . Em seguida, deve-se estabelecer um equilíbrio entre CR_{inter} e CR_{intra} (complexo reagente intramolecular), de modo que a energia translacional seja convertida para os modos intramoleculares. Para que a reação ocorra com comportamento estatístico, a passagem dos reagentes pelo TS para os produtos (P) deve ocorrer entre os complexos intramoleculares CR_{intra} e CP_{intra} . Se o tempo de reação é mais rápido que a redistribuição de energia, a constante velocidade de reação observada será menor do que a prevista pela teoria estatística.

(em que X é o grupo de saída) e ao modo “guarda-chuva” dos hidrogênios da metila. Do ponto de vista dinâmico, o canal de reação $S_N2@C$ é mais eficiente quando as colisões são frontais. De fato, uma análise mais detalhada da figura 5.13 mostra que trajetórias $S_N2@C$ ocorrem com mais frequência em colisões quase frontais no grupo metila, isto é, dentro de $\pm 60^\circ$ em torno do eixo da ligação C—O.

Como sugerido por Hase e colaboradores – ver (MANIKANDAN, ZHANG e HASE, 2012) e suas referências – um dos aspectos chaves do comportamento não-estatístico do canal $S_N2@C$ deve residir na habilidade de redistribuir a energia com eficiência entre os graus de liberdade do sistema. Dos poucos sistemas íon-molécula estudados associados ao mecanismo $S_N2@C$, geralmente, os que exibem a dinâmica não-estatística compartilham características semelhantes, a saber: (i) sistemas reacionais íon-molécula muito pequenos (poucos graus de liberdade); e/ou (ii) as constantes de

velocidade k_2 são da ordem de 10^{11} s^{-1} ou maiores (para k_2 , ver figura 5.1-(b)).

Os aspectos do comportamento dinâmico não-estatístico do mecanismo $S_N2@C$ foram inicialmente observados para as reações com troca de halogenetos: $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{X}$, com $\text{X} = \text{Cl}$ e Br (HASE, 1994). Para racionalizar este tipo de comportamento, Hase propôs um modelo dinâmico que envolve complexos inter e intramoleculares (HASE, 1994; CHABINYC, CRAIG, *et al.*, 1998; CRAIG, ZHONG e BRAUMAN, 1999). Este modelo está ilustrado esquematicamente na figura 5.17. Neste modelo, os reagentes formam um complexo intermolecular que ainda tem a maior parte da sua energia de colisão nos graus de liberdade de translação. O acoplamento entre os graus de liberdade de translação com os modos vibracionais permite que essa energia seja redistribuída para formar um complexo intramolecular. *A priori*, se o equilíbrio de energia é realizado, os modelos estatísticos são aplicáveis e devem proporcionar resultados razoáveis. No entanto, para as reações $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{X}$ (em que, $\text{X} = \text{Cl}$ e Br) a redistribuição de energia translacional em vibracional é lenta se comparada com a velocidade de reação e, portanto, impede o uso das teorias estatísticas. Este tipo de comportamento não-estatístico tem sido relatado para sistemas similares $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{X}$ (em que, $\text{X} = \text{Cl}$, Br e I). Diferentemente, a observação de reações S_N2 com substratos, ligeiramente, maiores como $^{37}\text{Cl}^- + ^{35}\text{ClCH}_2\text{CN} \rightarrow ^{35}\text{Cl}^- + ^{37}\text{ClCH}_2\text{CN}$ mostra uma descrição adequada quando se utiliza a teoria RRKM (WLADKOWSKI, LIM, *et al.*, 1992). Além disso, tem sido reportado que em reações (quase-)termoneutras de $^{37}\text{Cl}^- + m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2^{35}\text{Cl} \rightarrow ^{35}\text{Cl}^- + m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2^{37}\text{Cl}$ e $^{37}\text{Cl}^- + \text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})^{35}\text{Cl} \rightarrow ^{35}\text{Cl}^- + \text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})^{37}\text{Cl}$ (em que, $\text{R} = m\text{-F}$, $m\text{-CF}_3$, H , $m\text{-CH}_3$, $p\text{-CH}_3$), envolvendo substratos orgânicos grandes também se comportam estatisticamente (CRAIG, ZHONG e BRAUMAN, 1999). Estes resultados sugerem, portanto, que o comportamento estatístico ou não-estatístico deve estar relacionado com o número de modos vibracionais dos complexos.

O fato da reação exotérmica $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{ONO}_2$ se comportar não-estatisticamente é bastante relevante porque o complexo intermolecular, RC1 ou RC2, tem quase o dobro (27 *versus* 15) de modos vibracionais se

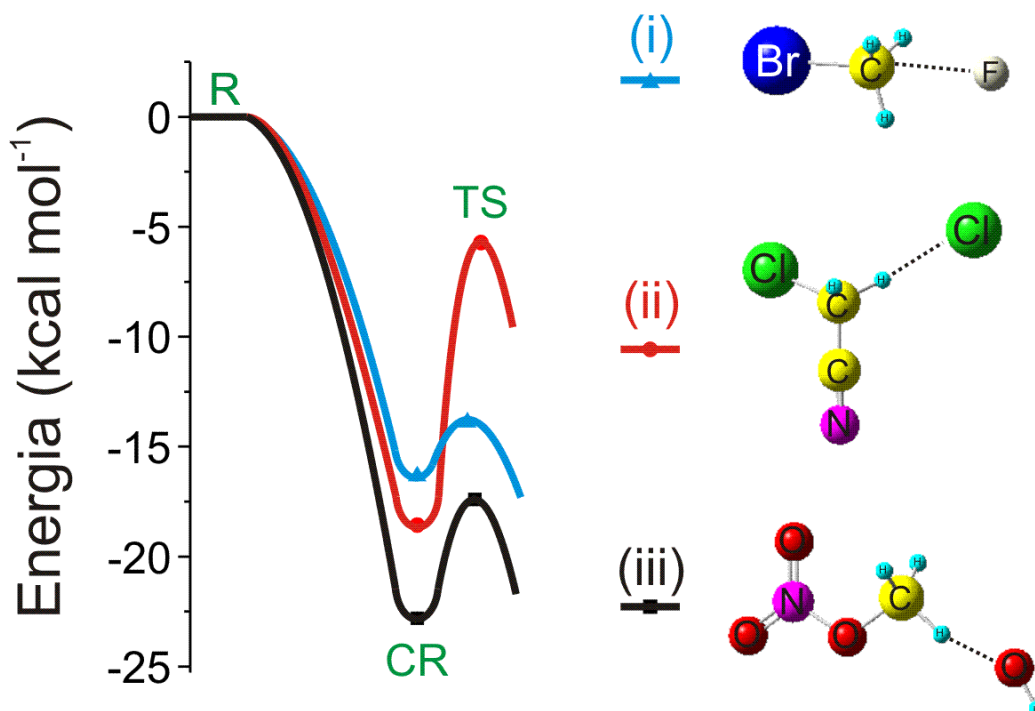


Figura 5.18: Parte do perfil de energia potencial (em kcal mol⁻¹) das reações (i) CH₃Br + F⁻, (ii) CNCH₂Cl + Cl⁻ e (iii) CH₃ONO₂ + OH⁻. (i) calculada com MP2/6-311+G(3df,2p), (ii) calculada com MP2/6-311+G(2d,2p) (WLADKOWSKI, LIM, *et al.*, 1992) e (iii) calculada com CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//MP2/6-311+G(3df,2p). R → reagentes, RC → complexos dos reagentes e TS → estados de transição.

comparado aos sistemas X⁻ + CH₃Y. Portanto, o número de modos vibracionais não deve ser o único aspecto para o comportamento não-estatístico em reação S_N2. Além deste, o outro aspecto importante relaciona-se com a constante de velocidade k₂. Neste caso, a energia associada à formação do complexo dos reagentes e a barreira de ativação devem ser os elementos mais relevantes.

A figura 5.18 compara as energias associadas à formação do complexo dos sistemas F⁻ + CH₃Br, Cl⁻ + ClCH₂CN e OH⁻ + CH₃ONO₂, bem como as energias das barreiras de ativação dos canais de reação S_N2. O complexo intermolecular do sistema Cl⁻ + ClCH₂CN tem menos modos vibracionais se comparado àqueles associados ao sistema OH⁻ + CH₃ONO₂, 27 e 18 respectivamente. Porém, a energia de formação do complexo dos reagentes do sistema OH⁻ + CH₃ONO₂ é predito, computacionalmente, ser 4,2 kcal mol⁻¹

¹ mais estável que àquela do sistema $\text{Cl}^- + \text{ClCH}_2\text{CN}$. Além disso, a barreira de ativação da reação $\text{S}_{\text{N}}2$ do sistema $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{ONO}_2$ é estimada ser 11,5 kcal mol⁻¹ mais favorável que àquela predita para a reação $\text{Cl}^- + \text{ClCH}_2\text{CN}$. Portanto, apesar do sistema $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{ONO}_2$ apresentar um maior número de modos vibracionais intramoleculares, que, *a priori*, facilitariam a redistribuição de energia, o sistema reacional se comporta não-estatisticamente. Isto ocorre porque a energia de formação do complexo dos reagentes é, relativamente, alta, implicando em mais energia disponível para redistribuição no complexo intermolecular. Além disso, a barreira de ativação é, relativamente, baixa, fazendo com que a reação ocorra mais rapidamente que a redistribuição de energia intramolecular.

5.6 Considerações Finais

A dinâmica das reações do sistema $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{ONO}_2$ é rica e fornece algumas percepções incomuns sobre estas reações. Por exemplo, a falta da formação de complexos dos reagentes, com tempos de vida longos o suficiente para que a redistribuição de energia vibracional intramolecular seja mais rápida que as constantes das reações, contribui para o comportamento não-estatístico da reação $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{ONO}_2$. De fato, trinta por cento (30%) das trajetórias reativas produziram os produtos em um evento único de colisão. Para todas as trajetórias reativas restantes os produtos são formados num tempo inferior a dois (2,0) ps, ou seja, bem menor que o tempo geralmente estimado para que a redistribuição de energia vibracional intramolecular produza um complexo dos reagentes equilibrado. O comportamento não-estatístico é também ilustrado pelos vários recruzamentos de barreira no canal de reação $\text{E}_{\text{CO}2}$, sendo que trinta por cento (30%) das trajetórias reativas apresentaram pelo menos um recruzamento.

É importante ressaltar que a diferença pequena entre os resultados obtidos nas simulações de BOMD (0,28:0,72) e os observados

experimentalmente (0,14:0,86) na proporção dos produtos é notável, considerando que: (i) a barreira de ativação calculada com o M06-2X para o mecanismo de $S_N2@C$ é ligeiramente inferior ($\sim 0,8 \text{ kcal mol}^{-1}$) do que o valor da referência (CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//MP2/6-311+G(3df,2p)). Além disso, o complexo do reagente RC1 é $1,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ (M06-2X) mais estável que àquele estimado pela referência; (ii) os efeitos de tunelamento não são incluídos nas simulações, que podem ser relevantes no mecanismo de abstração de próton; (iii) a transferência energia do movimento de translação do nucleófilo para os modos vibracionais do substrato não é quantizada por causa do tratamento clássico dos movimentos dos núcleos. Esta ressalva pode superestimar a transferência de energia entre os movimentos nucleares e, eventualmente, as seções de choque do canal de reação $S_N2@C$; e (iv) o número de trajetórias não é estatisticamente satisfatório. É possível que o aumento no número de trajetórias simuladas melhore a concordância entre os resultados dinâmicos e os observados experimentalmente.

No entanto, a conclusão mais importante deste estudo é mostrar como a seletividade da reação e os mecanismos são controlados pela dinâmica. Particularmente, na seletividade $S_N2@C:S_N2@N$ a aproximação estática estima que o caminho de reação $S_N2@N$ é mais favorável energeticamente. Apesar disto, o controle dinâmico que é exercido pelas interações eletrostáticas de longo alcance e o fato do comportamento não-estatístico privilegiar o canal de reação $S_N2@C$ justificam a presença e ausência dos produtos de reação ONO_2^- e $^{18}ONO_2^-$, respectivamente. Até onde sabemos, este é o primeiro caso em que a dinâmica revela claramente como uma reação evita um caminho de energia potencial mínima, com impacto real na seletividade. Estes resultados devem ser importantes para a seletividade em sistemas relacionados.

6 CONCLUSÃO

A conclusão geral desta tese é que os métodos baseados em procedimentos estáticos – como a IRC na PES e a predição das constantes de velocidade pelas teorias estatísticas TST e RRKM – fornecem uma visão limitada para se compreender o comportamento de mecanismos e o controle cinético da seletividade de várias reações químicas, principalmente em fase gás. Isto ocorre porque a metodologia estática se limita a qualificar e caracterizar os pontos estacionários (mínimos e máximos locais) em regiões restritas da PES. Note que esta limitação não deve ser relacionada com a exatidão do cálculo, ou seja, não é uma mera questão de predição mais ou menos confiável dos métodos quânticos de estrutura eletrônica.

Neste sentido, a metodologia dinâmica fornece uma visão mais completa, pois sonda outras regiões da PES que praticamente não são considerados na metodologia estática. Assim, a dinâmica captura efeitos da superfície de energia potencial e aspectos intrínsecos da dinâmica (a conservação do momento angular e os efeitos associados à energia cinética). De fato, as simulações de BOMD forneceram, para os sistemas estudados nesta tese, um entendimento mais profundo do comportamento de mecanismos e seletividade das reações. Em efeito, a aplicação de métodos dinâmicos torna-se indispensável para sistemas reacionais que apresentam comportamentos fora das condições estatísticas.

Contudo, estas metodologias não devem ser vistas como antagônicas, mas sim como complementares. Pois, o procedimento inicial das investigações de mecanismos de reação é facilitado pelo procedimento estático.

7 PERSPECTIVAS

Neste capítulo, as perspectivas apresentadas estão focadas em estudos de reações químicas e desenvolvimentos de metodologias para aplicar na dinâmica, com interesse no entendimento mais completo de mecanismos e seletividade de reações químicas.

7.1 Metodologia SRP – Reparametrização de métodos semi-empíricos com parâmetros específicos de uma reação.

Reconhecidamente, os métodos quânticos de estrutura eletrônica de custo computacional pequeno são os semi-empíricos. O intuito principal destes métodos é calcular diversas propriedades (geometria, entalpia de formação, momento de dipolo, etc.) de mínimos locais (reagentes e produtos) com adequada exatidão. Entretanto, a caracterização de outros pontos da PES (por exemplo, TS) podem não ser confiáveis. Logo, esta falta de garantia dos métodos semi-empíricos em caracterizar regiões relevantes da PES adequadamente (particularmente, no que se refere a um mecanismo de reação) faz com que o uso destes métodos em dinâmica direta seja bastante limitado. Diferentemente, os métodos pós-HF, particularmente os métodos MR-CISD, CASPT2 e CCSD(T), podem a priori descrever adequadamente qualquer região de uma PES (fundamental ou excitada). No entanto, o preço a pagar por esta exatidão é uma demanda computacional altíssima. Por este

motivo, estes métodos também são pouco requisitados nas simulações de dinâmica direta. Foi então sugerido em (GONZALEZ-LAFONT, TRUONG e TRUHLAR, 1991) que os métodos semi-empíricos poderiam ser ajustados ou reparametrizados a partir de dados *ab initio* (como, por exemplo, MR-CISD, CASPT2 e CCSD(T)) de reações específicas. Assim, este método semi-empírico novo poderia capturar aspectos com mais eficiência e características de uma PES *ab initio* de uma reação específica. Este método é conhecido como semi-empírico-SRP (do inglês, *specific reaction parameters*)

Uma variedade grande de estudos de dinâmica molecular direta tem utilizado a aproximação SRP, a saber: (a) rearranjo de vinilciclopropano para ciclopenteno (DOUBLEDAY, NENDEL, *et al.*, 1999) e (DOUBLEDAY, 2001); (b) rearranjo biciclo[3.1.0]hex-2-eno (DOUBLEDAY, SUHRADA e HOUK, 2006); (c) estereo mutação do ciclopropano (DOUBLEDAY, BOLTON e HASE, 1997) (DOUBLEDAY, BOLTON e HASE, 1998); (d) perda de metila a partir do cátion radical acetona (NUMMELA e CARPENTER, 2002); (e) rearranjo de *Cope* do 1,2,6-heptatrieno (DEBBERT, CARPENTER, *et al.*, 2002); (f) dissociação unimolecular do formaldeído (PESLHERBE e HASE, 1996); (g) decomposição do trimetileno em meio argônio (BOLTON, HASE e DOUBLEDAY, 1999), entre outras. Uma característica em comum destas aplicações de dinâmica direta no estudo de reações é que foram simuladas centenas e/ou milhares de trajetórias. Este volume enorme de trajetória torna-se possível porque são utilizados métodos semi-empíricos para os cálculos da energia, do gradiente e da Hessiana. No entanto, os resultados obtidos são satisfatórios, já que os métodos semi-empíricos são reparametrizados por métodos *ab initio*, que são mais adequados na descrição de reações químicas.

A aproximação usual utilizada para reparametrizar os métodos semi-empíricos consiste na construção de uma função empírica, chamada de função erro **S**. Tal função é um somatório ponderado do quadrado da diferença entre as quantidades calculadas pelo método *ab initio* (q_{ai}) e semi-empírico (q_{se}):

$$S = \sum_j a_j (q_{ai} - q_{se})^2 \quad \text{Eq. 7-1}$$

Esta função **S** é então minimizada usando algum algoritmo especializado, como: método *quasi-Newton*, genético, *simplex*, entre outros.

Em síntese, o procedimento de reparametrizar consiste nos seguintes passos:

- i. Construção de um banco de dados com as geometrias e energias de pontos relevantes (reagentes, produtos, TS, intermediários e IRC) da PES obtidos com um método *ab initio*;
- ii. Utilizar um algoritmo especializado para minimizar a função resposta.

As estratégias utilizadas no procedimento de reparametrização podem ser encontradas com mais detalhes em (ROSSI e TRUHLAR, 1995) e (TAKENAKA, KOYANO, *et al.*, 2010).

Contudo, o objetivo principal é aprender e aplicar a técnica de reparametrização de semi-empíricos para o estudo de reações com a metodologia de dinâmica direta, visando:

- i. Uma dependência menor do recurso computacional;
- ii. Estudar mecanismos de reações com moléculas maiores que as utilizadas até o momento;
- iii. Determinar constantes de velocidade reacionais por métodos de dinâmica, particularmente a BOMD.

7.2 Estudo Dinâmico de Outros Sistemas Reacionais;

Em foco, as perspectivas se concentram em três aplicações relevantes:

A primeira delas envolve o estudo do mecanismo de reação de *Riveros*. Em fase-gás, este mecanismo é o mais importante em reações de ataques nucleofílicos em formiatos de alquila, ver (PLIEGO JR. e RIVEROS, 2001) e suas referências. Como já observado há bastante tempo, porém ainda sem

uma compreensão, a proporção de produtos associados ao mecanismo de *Riveros* é, fortemente, dependente da natureza do nucleófilo. Temos indícios preliminares que a natureza do nucleófilo deve estar relacionada com a mudança de controle do mecanismo pelos efeitos dinâmicos para o controle convencional da PES. Portanto, o ponto chave deste estudo é ter uma melhor compreensão das situações em que os mecanismos de reação são dirigidos pelos efeitos dinâmicos ou pela PES? Note que, a caracterização de mecanismos de reações controlados pelos efeitos dinâmicos representa um novo paradigma na cinética/dinâmica química (AMMAL, YAMATAKA, *et al.*, 2003), sendo o foco principal do capítulo 4.

O segundo conjunto de aplicações reside no estudo do comportamento de birradicais em reações térmicas. A motivação deste estudo parte dos experimentos realizados por *Zewail* e colaboradores, ver (DE FEYTER, DIAU, *et al.*, 1999) e suas referências. Com a técnica de espectrometria de massa resolvida na escala temporal de femtossegundos, estes pesquisadores realizaram uma série de estudos de reações, as quais apresentam um aspecto em comum: a hipótese de termicamente o mecanismo global nestas reações envolver um processo em etapas, com um intermediário birradicalar. Os resultados das observações experimentais tem causado um impacto grande em conceitos importantes da química, por exemplo: na distinção temporal entre um processo de mecanismo concertado *versus* em etapas e no controle da seletividade e estereoquímica das reações. Portanto, o foco deste estudo é obter um entendimento mais completo da natureza destes intermediários birradicalares. Neste caso, as simulações de dinâmica direta são indispensáveis, e talvez, a única metodologia capaz de fornecer informações inacessíveis (e comparáveis) experimentalmente.

O último conjunto de aplicações compreende o estudo dos aspectos cinético do comportamento estatístico e não-estatístico em reação S_N2 . A reação S_N2 , na fase gás, é um dos sistemas prototípicos mais estudados, o que tem permitido um amplo conhecimento dos detalhes desta reação. No entanto, algumas questões relacionadas com o comportamento cinético ainda não estão bem resolvidas, ver (HASE, 1994; CHABINYC, CRAIG, *et al.*, 1998) e suas referências. Uma questão particular está em compreender

quais são as condições necessárias para que as reações S_N2 obedeçam ou não as teorias estatísticas, como por exemplo, nas propriedades: tempo de vida das espécies pré-complexo, constante de velocidade de reação e distribuição de energia dos produtos. Portanto, o estudo visa tentar entender, com mais profundidade, os elementos dinâmicos mais relevantes para justificar porque certos sistemas S_N2 apresentem comportamento com tendência não-estatística e outros estatística.

8 BIBLIOGRAFIA

AMMAL, S. C. et al. Dynamics-Driven Reaction Pathway in an Intramolecular Rearrangement. **Science**, 299, 2003. 1555-1557.

ANSLYN, E. V.; DOUGHERTY, D. A. **Modern Physical Organic Chemistry**. California: University Science Book, 2006. 92-100 p.

ARENAS, J. F. et al. Approach to the Atmospheric Chemistry of Methyl Nitrate and Methylperoxy Nitrite. Chemical Mechanisms of Their Formation and Decomposition Reactions in the Gas Phase. **J. Phys. Chem. A**, 112, 2008. 249-255.

ATKINSON, R.; AREY, J. Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. **Chem. Rev.**, 103, 2003. 4605-4638.

BACH, R. D.; MCDOUALL, J. J. W.; SCHLEGEL, H. B. Electronic Factors Influencing the Activation Barrier of the Diels-Alder Reaction. An *Ab Initio* Study. **J. Org. Chem.**, 54, 1989. 2931-2935.

BACHRACH, S. M. **Computational Organic Chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 2007.

BAER, T.; HASE, W. L. **Unimolecular Reaction Dynamics. Theory and Experiments**. New York: Oxford, 1996.

BAKKEN, V.; MILLAM, J. M.; SCHLEGEL, H. B. *Ab Initio* Classical Trajectories on the Born-Oppenheimer Surface: Updating Methods for Hessian-Based Integrators. **J. Chem. Phys.**, 111, 1999. 8773-8777.

BALLSCHMITER, K. A Marine Source for Alkyl Nitrates. **Science**, 297, 2002. 1127-1128.

BARONE, B.; ARNAUD, R. Diels-Alder Reactions: an Assessment of Quantum Chemical Procedures. **J. Chem. Phys.**, 106, 1997. 8727-8732.

BEKELE, T. et al. "Concerted" Transition State, Stepwise Mechanism. Dynamics Effects in C2-C6 Enyne Allene Cyclizations. **J. Am. Chem. Soc.**, 127, 2005. 9216-9223.

BENNUN, M.; LEVINE, R. D. Conservation of Zeropoint Energy in Classical Trajectory Computations by a Simple Semiclassical Correspondence. **J. Chem. Phys.**, 101, 1994. 8768-8783.

BENO, B. R.; HOUK, K. N.; SINGLETON, D. A. Synchronous or Asynchronous? An "Experimental" Transition State from a Direct Comparison of Experimental and Theoretical Kinetic Isotope Effects for a Diels-Alder Reaction. **J. Am. Chem. Soc.**, 118, 1996. 9984-9985.

BENTO, A. P.; SOLÀ, M.; BICKELHAUPT, F. M. E2 and S_N2 Reactions of X⁻ + CH₃CH₂X (X = F, Cl); an *Ab Initio* and DFT Benchmark Study. **J. Chem. Theory Comput.**, 4, 2008. 929-940.

BOERING, K. A.; BRAUMAN, J. I. Collisional Relaxation of Vibrational Excitation: Effects of Bath Gas Structure. **J. Chem. Phys.**, 97, 1992. 5439-5450.

BOLTON, K.; HASE, W. L.; DOUBLEDAY, C. J. A QM/MM Direct Dynamics Trajectory Investigation of Trimethylene Decomposition in an Argon Bath. **J. Phys. Chem. B**, 103, 1999. 3691-3698.

BOLTON, K.; HASE, W. L.; PESLHERBE, G. H. Direct Dynamics Simulations of Reactive Systems. In: THOMPSON, D. L. **Modern Methods for Multidimensional Dynamics Computations in Chemistry**. London: World Scientific, 1998. p. 143-189.

BORDEN, W. T.; LONCHARICH, R. J.; HOUK, K. N. Synchronicity in Multibond Reactions. **Ann. Rev. Phys. Chem.**, 39, 1988. 213-236.

BOSCHAN, R.; MERROW, R. T.; VAN DOLAH, R. W. The Chemistry of Nitrate Esters. **Chem. Rev.**, 55, 1955. 485-510.

CACACE, F. et al. Is the Proton Affinity of Nitric Acid Larger Than the Proton Affinity of Methyl Nitrate? A Direct Experimental Answer. **J. Am. Chem. Soc.**, 116, 1994. 6413-6417.

CARAMELLA, P.; HOUK, K. N.; DOMELSMITH, L. N. The Dichotomy Between Cycloaddition Transition States Calculated by Semiempirical and *Ab Initio* Techniques. **J. Am. Chem. Soc.**, 99, 1977. 1511-1514.

CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J. **Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanisms**. 5^a Ed. ed. New York: Springer, 2007.

CARPENTER, B. Dynamic Behavior of Organic Reactive Intermediates. **Angew. Chem. Int. Ed. Eng.**, 37, 1998. 3341-3350.

CARPENTER, B. K. Nonstatistical Dynamics in Thermal Reactions of Polyatomic Molecules. **Annu. Rev. Phys. Chem.**, 56, 2005. 57-89.

CHABINYC, M. L. et al. Gas-Phase Ionic Reactions: Dynamics and Mechanism of Nucleophilic Displacements. **Science**, 279, 1998. 1883-1886.

CHEN, J. S.; HOUK, K. N.; FOOTE, C. S. Theoretical Study of the Concerted and Stepwise Mechanisms of Triazolidinedione Diels-Alder Reactions. **J. Am. Chem. Soc.**, 120, 1998. 12303-12309.

CHUCK, A. L.; TURNER, S. M.; LISS, P. S. Direct Evidence for a Marine Source of C1 and C2 Alkyl Nitrates. **Science**, 297, 2002. 1151-1154.

CORRERA, C. T.; RIVEROS, J. M. Gas-Phase Nucleophilic and Elimination Reactions in Simple Alkyl Nitrates. **J. Phys. Chem. A**, 114, 2010. 11910-11919.

CRAIG, S. L.; ZHONG, M.; BRAUMAN, J. I. Translational Energy Dependence and Potential Energy Surfaces of Gas Phase S_N2 and Addition-Elimination Reactions. **J. Am. Chem. Soc.**, 121, 1999. 11790-11797.

CRAMER, C. J. **Essentials of Computational Chemistry: Theory and Models**. 2^a. ed. Chichester: Wiley, 2004.

DE FEYTER, S. et al. Femtosecond Dynamics of Diradicals: Transition States, Entropic Configurations and Stereochemistry. **Chem. Phys. Lett.**, 303, 1999. 249-260.

DEBBERT, S. L. et al. The Iconoclastic Dynamics of the 1,2,6-Heptatriene Rearrangement. **J. Am. Chem. Soc.**, 124, 2002. 7896-7897.

DEWAR, M. J. S. Multibond Reactions Cannot Normally Be Synchronous. **J. Am. Chem. Soc.**, 106, 1984. 209-219.

DEWAR, M. J. S.; OLIVELLA, S.; RZEPA, H. S. Ground States of Molecules 49. MINDO/3 Study of the Retro Diels-Alder Reaction Cyclohexene. **J. Am. Chem. Soc.**, 100, 1978. 5650-5659.

DEWAR, M. J. S.; PYRON, R. S. Nature of the Transition State in Some Diels-Alder Reactions. **J. Am. Chem. Soc.**, 92, 1970. 3098-3103.

DIAU, E. W.-G.; DE FEYTER, S.; ZEWEIL, A. H. Femtosecond Dynamics of Retro Diels-Alder Reactions: the Concept of Concertedness. **Chem. Phys. Lett.**, 304, 1999. 134-144.

DIELS, O.; ALDER, K. Synthesen in der Hydroaromatischen Reihe. **Justus Liebigs Annalen der Chemie**, 460, 1928. 98-122.

DOERING, W. V. E. et al. Mechanism of a Diels-Alder Reaction. Butadiene and its Dimers. **J. Am. Chem. Soc.**, 94, 1972. 3833-3844.

DOMINGO, L. R. et al. Density Functional Theory Study for the Cycloaddition of 1,3-Butadienes with Dimethyl Acetylenedicarboxylate. Polar Stepwise vs Concerted Mechanisms. **J. Phys. Chem. A**, 106, 2002. 952-961.

DOS SANTOS, M. V. P.; TEIXEIRA, E. S.; LONGO, R. L. A Direct Dynamics Study of Protonated Alcohol Dehydration and the Diels-Alder Reaction. **J. Braz. Chem. Soc.**, 20, 2009. 652-662.

DOUBLEDAY, C. Mechanism of the Vinylcyclopropane-Cyclopentene Rearrangement Studied by Quasiclassical Direct Dynamics. **J. Phys. Chem. A**, 105, 2001. 6333-6341.

DOUBLEDAY, C. et al. Direct Dynamics Quasiclassical Trajectory Study of the Stereochemistry of the Vinylcyclopropane Cyclopentene Rearrangement. **J. Am. Chem. Soc.**, 121, 1999. 4720-4721.

DOUBLEDAY, C. J.; BOLTON, K.; HASE, W. L. Direct Dynamics Study of the Stereomutation of Cyclopropane. **J. Am. Chem. Soc.**, 119, 1997. 5251-5252.

DOUBLEDAY, C.; BOLTON, K.; HASE, W. L. Direct Dynamics Quasiclassical Trajectory Study of the Thermal Stereomutations of Cyclopropane. **J. Phys. Chem. A**, 102, 1998. 3648-3658.

DOUBLEDAY, C.; SUHRADA, C. P.; HOUK, K. N. Dynamics of the Degenerate Rearrangement of Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene. **J. Am. Chem. Soc.**, 128, 2006. 90-94.

ENSING, B. et al. A Minimum Free Energy Reaction Path for the E2 Reaction between Fluoro Ethane and a Fluoride Ion. **J. Am. Chem. Soc.**, 126, 2004. 9492-9493.

ESS, D. H. et al. Bifurcations on Potential Energy Surfaces of Organic Reactions. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 47, 2008. 7592-7601.

EVANS, M. G.; POLANYI, M. Some Applications of the Transition State Method to the Calculation of Reaction Velocities, Especially in Solution. **Trans. Faraday Soc.**, 31, 1935. 875-894.

EYRING, H. The Activated Complex in Chemical Reactions. **J. Chem. Phys.**, 3, 1935. 107-115.

FRANCISCO, M. A.; KRYLOWSKI, J. Chemistry of Organic Nitrates: Thermal Chemistry of Linear and Branched Organic Nitrates. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 44, 2005. 5439-5446.

FRINGUELLI, F.; TATICCHI, A. **The Diels-Alder Reaction**: Selected Practical Methods. Chichester: John Wiley & Sons, LTD, 2002.

FRISCH, M. J. et al. Gaussian. Inc.: Wallingford CT, 2009.

FROESE, R. D. J. et al. IMOMO(G2MS): A New High-Level G2-Like Method for Large Molecules and Its Applications to Diels-Alder Reactions. **J. Phys. Chem. A**, 101, 1997. 227-233.

FROESE, R. D. J. et al. Theoretical Studies of Diels-Alder Reactions of Acetylenic Compounds. **J. Org. Chem.**, 62, 1997. 6991-6996.

FUKUI, K. Recognition of Stereochemical Paths by Orbital Interaction. **Acc. Chem. Res.**, 4, 1971. 57-64.

FUKUI, K. J. A Formulation of the Reaction Coordinate. **J. Phys. Chem.**, 74, 1970. 4161-4163.

GAJEWSKI, J. J. et al. Transition-State Structure Variation in the Diels-Alder Reaction from Secondary Deuterium Kinetic Isotope Effects. The Reaction of Nearly Symmetrical Dienes and Dienophiles is Nearly Synchronous. **J. Am. Chem. Soc.**, 111, 1989. 9078-9081.

GOLDSTEIN, E.; BENO, B.; HOUK, K. N. Density Functional Theory Prediction of the Relative Energies and Isotope Effects for the Concerted and Stepwise Mechanisms of the Diels-Alder Reaction of Butadiene and Ethylene. **J. Am. Chem. Soc.**, 118, 1996. 6036-6043.

GONZALEZ-LAFONT, A.; TRUONG, T. N.; TRUHLAR, D. G. Direct Dynamics Calculations with NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) Molecular Orbital Theory with Specific Reaction Parameters. **J. Chem. Phys.**, 95, 1991. 4618-4627.

GRAD, S. T.; BOWERS, M. T. The Nonstatistical Dissociation Dynamics of Cl(CH₃Br): Evidence for Vibrational Excitation in the Products of Gas-Phase S_N2 Reactions. **J. Am. Chem. Soc.**, 113, 1991. 9696-9697.

GRAUL, S. T. et al. Internal Excitation in the Products of Nucleophilic Substitution from the Dissociation of Metastable Ion Complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, 120, 1998. 6785-6796.

GRONERT, S. Theoretical Studies of Elimination Reactions. 1. Reactions of F⁻ and PH₂⁻ with CH₃CH₂Cl. Competition between S_N2 and E2 Mechanisms for First- and Second-Row Nucleophiles. **J. Am. Chem. Soc.**, 113, 1991. 6041-6048.

GUNER, V. A. et al. The Performance of the Handy/Cohen Functionals, OLYP and O3LYP, for the Computation of Hydrocarbon Pericyclic Reaction Activation Barriers. **J. Phys. Chem. A**, 108, 2004. 2959-2965.

GUNER, V. et al. A Standard Set of Pericyclic Reactions of Hydrocarbons for the Benchmarking of Computational Methods: The Performance of *Ab Initio*, Density Functional, CASSCF, CASPT2, and CBS-QB3 Methods for the Prediction of Activation Barriers, Reaction Energetics, and Transition State Geometries. **J. Phys. Chem. A**, 107, 2003. 11445-11459.

HANCOCK, R. A.; WOOD JNR., B. F. Evidence for Non-biradicaloid Transition States in Diels-Alder Reactions. **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, 1988. 351-353.

HASE, W. L. Simulations of Gas-Phase Chemical Reactions: Applications to S_N2 Nucleophilic Substitution. **Science**, 266, 1994. 999-1002.

HASE, W. L.; BUCKOWSKI, D. G. Monte Carlo Sampling of a Microcanonical Ensemble of Classical Harmonic Oscillators. **Chem. Phys. Lett.**, 74, 1980. 284-287.

HENRIKSEN, N. E.; HANSEN, F. Y. **Theories of Molecular Reaction Dynamics. The Microscopic Foundation of Chemical Kinetics**. New York: Oxford, 2008.

HERGES, R.; JIAO, H.; SCHLEYER, P. V. R. Magnetic Properties of Aromatic Transition States: the Diels-Alder Reactions. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 33, 1994. 1376-1378.

HIEGEL, G. A.; NGUYEN, J.; ZHOU, Y. Preparation of Alkyl Nitrates, Nitrites, and Thiocyanates from Alcohols Utilizing Trichloroisocyanuric Acid with Triphenylphosphine. **Synth. Commun.**, 34, 2004. 2507-2511.

HORN, B. A.; HEREK, J. L.; ZEWAIL, A. H. Retro-Diels-Alder Femtosecond Reaction Dynamics. **J. Am. Chem. Soc.**, 118, 1996. 8755-8756.

HOUK, K. N.; GONZÁLEZ, J.; LI, Y. Pericyclic Reaction Transition States: Passions and Punctilios, 1935-1995. **Acc. Chem. Res.**, 28, 1995. 81-90.

HOUK, K. N.; LIN, Y. T.; BROWN, F. K. Evidence for the Concerted Mechanism of the Diels-Alder Reaction of Butadiene with Ethylene. **J. Am. Chem. Soc.**, 108, 1986. 554-556.

ISHIDA, K.; MOROKUMA, K.; KOMORNICKI, A. The Intrinsic Reaction Coordinate. An *Ab Initio* Calculation for $\text{HNC} \rightarrow \text{HCN}$ and $\text{H}^- + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}^-$. **J. Chem. Phys.**, 66, 1977. 2153-2156.

ISOBE, H. et al. Extended Hartree-Fock (EHF) Theory of Chemical Reactions VI: Hybrid DFT and post-Hartree-Fock Approaches for Concerted and Non-concerted Transition Structures of the Diels-Alder Reaction. **Mol. Phys.**, 100, 2002. 717-727.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. 2^a. ed. Chichester: Wiley, 2007.

JURSIC, B.; ZDRAVKOVSKI, Z. DFT Study of the Diels-Alder Reactions Between Ethylene with Buta-1,3-diene and Cyclopentadiene. **J. Chem. Soc., Perkin Trans.**, 2, 1995. 1223-1226.

KING, G. K. et al. Gas-Phase Reactions of Negative Ions with Alkyl Nitrites. **J. Am. Chem. Soc.**, 103, 1981. 7133-7140.

KRAKA, E.; WU, A.; CRAMER, D. Mechanism of the Diels-Alder Reaction Studied with the United Reaction Valley Approach: Mechanistic Differences between Symmetry-Allowed and Symmetry-Forbidden Reactions. **J. Phys. Chem. A**, 107, 2003. 9008-9021.

KRIEMLER, P.; BUTTRILL JR., S. E. Positive and Negative Ion-Molecule Reactions and the Proton Affinity of Ethyl Nitrate. **J. Am. Chem. Soc.**, 92, 1970. 1123-1128.

LAERDAHL, J. K.; UGGERUD, E. Gas Phase Nucleophilic Substitution. **Int. J. Mass Spectrom.**, 214, 2002. 277-314.

LEE, J. T.; RICE, J. E. Proton Affinity of Methyl Nitrate: Less than Proton Affinity of Nitric Acid. **J. Am. Chem. Soc.**, 114, 1992. 8247-8256.

LEVINE, R. D. **Molecular Reaction Dynamics**. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.

LI, G.; HASE, W. L. *Ab Initio* Direct Dynamics Trajectory Study of the $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ $\text{S}_{\text{N}}2$ Reaction at High Reagent Translational Energy. **J. Am. Chem. Soc.**, 121, 1999. 7124-7129.

LI, J. et al. Single Transition State Serves Two Mechanisms. *Ab Initio* Classical Trajectory Calculations of the Substitution-Electron Transfer Branching Ratio in $\text{CH}_2\text{O}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$. **J. Phys. Chem. A**, 108, 2004. 8526-8532.

LI, Y.; HOUK, K. N. Diels-Alder Dimerization of 1,3-Butadiene: an *Ab Initio* CASSCF Study of the Concerted and Stepwise Mechanisms and Butadiene-Ethylene Revisited. **J. Am. Chem. Soc.**, 115, 1993. 7478-7485.

LISCHKA, H.; VENTURA, E.; DALLOS, M. The Diels-Alder Reaction of Ethene and 1,3-Butadiene: an Extended Multireference *Ab Initio* Investigation. **Chem. Phys. Chem.**, 2004, 5. 1365-1371.

LÓPEZ, J. G. et al. A Direct Dynamics Trajectory Study of $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{OOH}$ Reactive Collisions Reveals a Major Non-IRC Reaction Path. **J. Am. Chem. Soc.**, 129, 2007. 9976-9985.

LOURDERAJ, U. et al. Direct Dynamics Simulations Using Hessian-Based Predictor-Corrector Integration Algorithms. **J. Chem. Phys.**, 126, 2007. 044105.

LOURDERAJ, U.; HASE, W. L. Theoretical and Computational Studies of Non-RRKM Unimolecular Dynamics. **J. Phys. Chem. A**, 113, 2009. 2236-2253.

MANIKANDAN, P.; ZHANG, J.; HASE, W. L. Chemical Dynamics Simulations of $X^- + CH_3Y \rightarrow XCH_3 + Y^-$ Gas-Phase S_N2 Nucleophilic Substitution Reactions. Nonstatistical Dynamics and Nontraditional Reaction Mechanisms. **J. Phys. Chem. A**, 116, 2012. 3061-3080.

MANN, D. J.; HASE, W. L. Trajectory Studies of S_N2 Nucleophilic Substitution. 6. Translational Activation of the $Cl^- + CH_3Cl$ Reaction. **J. Phys. Chem. A**, 102, 1998. 6208-6214.

MARCUS, R. A.; RICE, O. K. The Kinetics of the Recombination of Methyl Radicals and Iodine Atoms. **J. Phys. Colloid Chem.**, 55, 1951. 894-908.

MARX, D.; HUTTER, J. **Ab initio molecular dynamics**: Theory and implementation. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.

MAUGH II, T. H. Can Multibond Reactions Be Synchronous? **Science**, 223, 1984. 1162-1163.

MEROUEH, S. O.; WANG, Y.; HASE, W. L. Direct Dynamics Simulations of Collision- and Surface-Induced Dissociation of N-Protonated Glycine. Shattering Fragmentation. **J. Phys. Chem. A**, 106, 2002. 9983-9992.

MERRILL, G. N.; GRONERT, S.; KASS, S. R. Systematic Study of the Potential Energy Surface for the Base-Induced Elimination Reaction of Fluoride Ion with Ethyl Fluoride Using Density Functional Theory. **J. Phys. Chem. A**, 101, 1997. 208-218.

MIKOSCH, J. et al. Imaging Nucleophilic Substitution Dynamics. **Science**, 319, 2008. 183-186.

MILLAM, J. M. et al. *Ab Initio* Classical Trajectories on the Born-Oppenheimer Surface: Hessian-Based Integrators Using Fifth-Order Polynomial and Rational function Fits. **J. Chem. Phys.**, 111, 1999. 3800-3805.

MORGON, N. H.; COUTINHO, K. (Eds.). **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo: Livraria da Física, 2008.

MUGNAI, M.; CARDINI, G.; SCHETTINO, V. Substitution and Elimination Reaction of F^- with C_2H_5Cl : an *Ab Initio* Molecular Dynamics Study. **J. Phys. Chem. A**, 107, 2003. 2540-2547.

NIBBERING, N. M. M. Gas-Phase Reactions of Organic Anions. In: BETHELL, D. **Advances in Physical Chemistry Organic**. London: Academic Press, v. 24, 1988. p. 2-54.

NUMMELA, J. A.; CARPENTER, B. K. Nonstatistical Dynamics in Deep Potential Wells: A Quasiclassical Trajectory Study of Methyl Loss from the Acetone Radical Cation. **J. Am. Chem. Soc.**, 124, 2002. 8512-8513.

ÖHRN, Y.; DEUMENS, E. Towards an *Ab Initio* Treatment of the Time-Dependent Schrödinger Equation of Molecular Systems. **J. Phys. Chem. A**, 103, 1999. 9545-9551.

OLMSTEAD, W. N.; BRAUMAN, J. I. Gas-phase Nucleophilic Displacement Reactions. **J. Am. Chem. Soc.**, 99, 1977. 4219-4228.

OXLEY, J. C. et al. Fuel Combustion Additives: A Study of Their Thermal Stabilities and Decomposition Pathways. **Energy Fuels**, 14, 2000. 1252-1264.

PABIS, A. et al. A DFT Study of the Kinetic Isotope Effects on the Competing S_N2 and $E2$ Reactions between Hypochlorite Anion and Ethyl Chloride. **J. Chem. Theory Comput.**, 5, 2009. 33-36.

PEDERSEN, S.; HEREK, J. L. The Validity of the "Diradical" Hypothesis: Direct Femtosecond Studies of the Transition-State. **Science**, 266, 1994. 1359-1362.

PESLHERBE, G. H.; HASE, W. L. Semiempirical MNDO, AM1 and PM3 Direct Dynamics Trajectory Studies of Formaldehyde Unimolecular Dissociation. **J. Chem. Phys.**, 104, 1996. 7882-7894.

PESLHERBE, G. H.; WANG, H.; HASE, W. L. Monte Carlo Sampling for Classical Trajectory Simulations. In: FERGUSON, D. M.; SIEPMANN, J. I.; TRUHLAR, D. G. **Advances in Chemical Physics**: Monte Carlo Methods in Chemical Physics. New York: Wiley, v. 105, 1999. p. 171-202.

PLIEGO JR., J. R.; RIVEROS, J. M. The Gas-Phase Reaction Between Hydroxide Ion and Methyl Formate: A Theoretical Analysis of the Energy Surface and Product Distribution. **Chem. Eur. J.**, 7, 2001. 169-175.

POLANYI, J. C.; ZEWAIL, A. H. Direct Observation of the Transition State. **Acc. Chem. Res.**, 28, 1995. 119-132.

PRADIE, N. A.; LINNERT, H. V. SuperRRKM, version 1.0, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 2011.

RAVELO, R. M.; FRANCISCO, J. S. Proton Affinity of Methyl Nitrite and Methyl Peroxynitrite: Implications for Measuring Branching Ratios of Alkyl Nitrates and Nitrites. **J. Am. Chem. Soc.**, 130, 2008. 11234-11239.

REHBEIN, J.; CARPENTER, B. K. Do We Fully Understand What Controls Chemical Selectivity?, 13, 2011. 20906-20922.

RICCI, A. Reaction of CH_3NO_3 with Resonance Stabilized Anions the Gas-Phase Counterpart of Alkyl Nitrate Nitration in Solution. **Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes**, 164, 1997. 121-131.

RIVEROS, J. M. et al. Recent Advances in the Energetics and Mechanisms of Gas-Phase Ionic Reactions. **Pure & Appl. Chem.**, 70, 1998. 1969-1976.

RIVEROS, J. M.; JOSÉ, S. M.; TAKASHIMA, K. Gas-Phase Nucleophilic Displacement Reactions. In: GOLD, V.; BETHELL, D. **Advances in Physical Organic Chemistry**. London: Academic Press, v. 21, 1985. p. 198-240.

ROBIETTE, R.; MARCHAND-BRYNAERT, J.; PEETERS, D. Influence of Diene Substitution on Transition State Stabilization in Diels-Alder Reaction. **J. Org. Chem.**, 67, 2002. 6823-6826.

ROSSI, I.; TRUHLAR, D. G. Parameterization of NDDO Wavefunctions Using Genetic Algorithms. An Evolutionary Approach to Parameterizing Potential Energy Surfaces and Direct Dynamics Calculations for Organic Reactions. **Chem. Phys. Lett.**, 233, 1995. 231-236.

ROWLEY, D.; STEINER, H. Kinetics of Diene Reactions at High Temperatures. **Discuss. Faraday Soc.**, 1951. 198-213.

SAKAI, S. Theoretical Analysis of Concerted and Stepwise Mechanisms of Diels-Alder Reaction between Butadiene and Ethylene. **J. Phys. Chem. A**, 104, 2000. 922-927.

SCHNEIDER, M.; BALLSHMITTER, K. C3---C14-Alkyl Nitrates in Remote South Atlantic Air. **Chemosphere**, 38, 1999. 233-244.

SCHREINER, P. R. et al. Energy Difference between the Classical and the Nonclassical 2-Norbornyl Cation in Solution. A Combined *Ab Initio*-Monte Carlo Aqueous Solution Study. **J. Am. Chem. Soc.**, 117, 1995. 2663-2664.

SHALLCROSS, D. E. et al. Rate Constants for the Reaction between OH and CH₃ONO₂ and C₂H₅ONO₂ over a Range of Pressure and Temperature. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, 93, 1997. 2807-2811.

SINGLETON, D. A. et al. Isotope Effects and the Distinction Between Synchronous, Asynchronous, and Stepwise Diels-Alder Reactions. **Tetrahedron**, 57, 2001. 5149-5160.

SMITH, S. R.; GORDON, A. S. A Study of The Pyrolysis of Cyclohexene. **J. Phys. Chem.**, 65, 1961. 1124-1128.

SOTO, J. et al. Photodissociation Mechanism of Methyl Nitrate. A Study with the Multistate Second-Order Multiconfigurational Perturbation theory. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 11, 2009. 2631-2639.

STANTON, R. V. M.; MERZ, K. M. J. Density Functional Transition States of Organic and Organometallic Reactions. **J. Chem. Phys.**, 100, 1994. 434-443.

STOCK, G.; MÜLLER, U. Flow of Zero-Point Energy and Exploration of Phase Space in Classical Simulations of Quantum Relaxation Dynamics. **J. Chem. Phys.**, 111, 1999. 65-76.

STORER, J. W.; RAIMONDI, L.; HOUK, K. N. Theoretical Secondary Kinetic Isotope Effects and the Interpretation of Transition State Geometries. 2. The Diels-Alder Reaction Transition State Geometry. **J. Am. Chem. Soc.**, 116, 1994. 9675-9683.

STRAUSS, C. E. M.; HOUSTON, P. L. Correlations without Coincidence Measurements: Deciding between Stepwise and Concerted Dissociation Mechanisms for ABC → A + B + C. **J. Phys. Chem.**, 94, 1990. 8751-8762.

SUN, L. et al. Use of a Single Trajectory to Study Product Energy Partitioning in Unimolecular Dissociation: Mass Effects for Halogenated Alkanes. **J. Chem. Phys.**, 124, 2006. 064313(1-9).

SUN, L.; HASE, W. L. Born-Oppenheimer Direct Dynamics Classical Trajectory Simulations. In: LIPKOWITZ, K. B.; LARTER, R.; CUNDARI, T. R.

Reviews in Computational Chemistry. John Wiley & Sons, v. 19, 2003. Cap. 3, p. 79-146.

SWART, M.; SOLÀ, M.; BICKELHAUPT, F. M. Density Functional Calculations of E2 and S_N2 Reactions: Effects of the Choice of Method, Algorithm, and Numerical Accuracy. **J. Chem. Theory Comput.**, 6, 2010. 3145-3152.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry:** Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. New York: Dover, 1989.

TAKENAKA, N. et al. An Optimum Strategy for Solution Chemistry Using Semiempirical Molecular Orbital Method: Importance of Description of Charge Distribution. **J. Comput. Chem.**, 31, 2010. 1287-1296.

TRENTELMAN, K. A. et al. Photodissociation Dynamics of Acetone at 193 nm: Photofragment Internal and Translational Energy Distributions. **J. Chem. Phys.**, 91, 1989. 7498-7513.

TROST, B. M.; MILLER, M. L. Criteria for Concertedness in Cycloadditions. **J. Am. Chem. Soc.**, 110, 1988. 3687-3689.

TRUHLAR, D. G.; GARRETT, B. C. Transition State Theory. In: SCHLEYER, P. V. P., et al. **Encyclopedia of Computational Chemistry.** Chichester: John Wiley & Sons, v. 5, 1998. p. 3094-3103.

TURBERG, M. P. et al. Atmospheric Photochemistry of Alkyl Nitrates. **J. Photochem. Photobiol. A**, 51, 1990. 281-292.

UCHIYAMA, M.; TOMIOKA, T.; AMANO, A. Thermal Decomposition of Cyclohexene. **J. Phys. Chem.**, 68, 1964. 1878-1881.

VAN BOCHOVE, M. A.; SWARTAB, M.; BICKELHAUPT, F. M. Stepwise Walden Inversion in Nucleophilic Substitution at Phosphorus. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 11, 2009. 259-267.

VAN SICKLE, D. E.; RODIN, J. O. The Secondary Deuterium Isotope Effect on the Diels-Alder Reaction. **J. Am. Chem. Soc.**, 86, 1964. 3091-3094.

VAYNER, G. et al. Post-Transition State Dynamics for Propene Ozonolysis: Intramolecular and Unimolecular Dynamics of Molozonide. **J. Chem. Phys.**, 125, 2006. 014317(1-14).

WALSH, R.; WELLS, J. M. The kinetics of Reversible Diels-Alder Reactions in the Gas Phase. Part II. Cyclopentadiene and Ethylene. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2**, 1976. 52-55.

WIEST, O. et al. Secondary Kinetic Isotope Effects of Diastereotopic Protons in Pericyclic Reactions: A New Mechanistic Probe. **J. Am. Chem. Soc.**, 117, 1995. 8594-8599.

WILGIS, F. P.; NEUMANN, T. E.; SHINER JR., J. V. Mechanism of Solvolysis of 1-(1-Adamantyl)Ethyl Sulfonates. **J. Am. Chem. Soc.**, 112, 1990. 4435-4446.

WLADKOWSKI, B. D. et al. The S_N2 Identity Exchange Reaction ClCH₂CN + Cl⁻ → Cl⁻ + ClCH₂CN: Experiment and Theory. **J. Am. Chem. Soc.**, 114, 1992. 9136-9153.

WOODWARD, R. B.; HOFFMANN, R. The Conservation of Orbital Symmetry. **Angew. Chem. Int. Ed. Eng.**, 8, 1969. 781-853.

XU, L.; DOUBLEDAY, C. E.; HOUK, K. N. Dynamics of 1,3-Dipolar Cycloadditions: Energy Partitioning of Reactants and Quantitation of Synchronicity. **J. Am. Chem. Soc.**, 132, 2010. 3029-3037.

XU, L.; DOUBLEDAY, C. E.; HOUK, K. N. Dynamics of Carbene Cycloadditions. **J. Am. Chem. Soc.**, 133, 2011. 17848-17854.

YAN, T.; DOUBLEDAY, C.; HASE, W. L. A PM3-SRP + Analytic Function Potential Energy Surface Model for O(³P) Reactions with Alkanes. Application to O(³P) + Ethane. **J. Phys. Chem. A**, 108, 2004. 9863-9875.

YU, F. Assessment of *Ab Initio* MP2 and Density Functionals for Characterizing the Potential Energy Profiles of the S_N2 Reactions at N Center. **J. Comput. Chem.**, 33, 2012. 1347-1352.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. Density Functional Calculations of E2 and S_N2 Reactions: Effects of the Choice of Density Functional, Basis Set, and Self-Consistent Iterations. **J. Chem. Theory Comput.**, 6, 2010. 1104-1108.

ZIMMERMAN, H. Möbius-Hückel Concept in Organic Chemistry. Application of Organic Molecules and Reactions. **Acc. Chem. Res.**, 4, 1971. 272-280.

9 APÊNDICE

Tabela 9.1: Parâmetros estruturais de pontos estacionários selecionados da reação $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{ONO}_2$. As distâncias de ligação (R) estão em Å e os ângulos (θ) em $^\circ$. MP2-R = MP2/6-311+G(3df,2p). MP2, M06-2X, B3LYP e HF foram calculados com o mesmo conjunto de funções de base 6-31+G(d). Os rótulos das espécies e das coordenadas podem ser verificados na figura 5.8. rms_R é o desvio médio quadrático com relação as distâncias R, enquanto rms_θ está associado aos ângulos θ. ^a (SOTO, PELÁEZ, *et al.*, 2009). ^b <http://cccbdb.nist.gov/>.

Espécies	Métodos						
CH_3ONO_2	MP2-R	MP2	M06-2X	B3LYP	HF	CASPT2 ^a	Exp. ^b
$\text{R}_{\text{C1-H1}}$	1,090	1,086	1,089	1,091	1,078	1,089	1,088
$\text{R}_{\text{C1-H2}}$	1,091	1,087	1,091	1,092	1,078	1,086	1,095
$\text{R}_{\text{C1-O1}}$	1,445	1,442	1,433	1,433	1,430	1,433	1,437
$\text{R}_{\text{O1-N1}}$	1,417	1,419	1,380	1,414	1,330	1,413	1,402
$\text{R}_{\text{N1-O2}}$	1,227	1,227	1,207	1,216	1,118	1,210	1,205
$\text{R}_{\text{N1-O3}}$	1,221	1,220	1,198	1,208	1,178	1,201	1,208
$\theta_{\text{H1-C1-O1}}$	102,6	102,8	103,1	102,9	103,0	103,2	103,4
$\theta_{\text{H2-C1-O1}}$	110,8	110,8	110,6	110,8	110,4	111,0	110,4
$\theta_{\text{C1-O1-N1}}$	112,8	112,5	113,8	113,8	116,0	112,4	112,7
$\theta_{\text{O1-N1-O2}}$	117,4	117,3	117,5	117,4	117,9	117,2	118,1
$\theta_{\text{O1-N1-O3}}$	112,6	112,6	113,3	112,9	114,1	112,7	-
rms_R	0,013	0,013	0,010	0,007	0,048	0,007	-
rms_θ	0,6	0,6	0,7	0,7	1,7	0,6	-
RC1							
$\text{R}_{\text{C1-H1}}$	1,118	1,119	1,137	1,140	1,089		
$\text{R}_{\text{C1-O1}}$	1,452	1,464	1,455	1,464	1,463		

R _{O1-N1}	1,359	1,375	1,351	1,382	1,307
R _{N1-O2}	1,218	1,235	1,213	1,224	1,192
R _{H1-O4}	1,708	1,712	1,678	1,694	1,850
R _{O4-H4}	0,961	0,967	0,968	0,972	0,949
$\theta_{H1-C1-O1}$	105,5	105,4	105,8	106,1	105,8
$\theta_{C1-O1-N1}$	114,8	114,6	115,9	116,1	117,5
$\theta_{O1-N1-O2}$	118,9	119,0	119,2	119,1	119,3
$\theta_{C1-H1-O4}$	162,4	162,6	165,9	164,4	153,0
$\theta_{H1-O4-H4}$	143,3	139,7	126,8	123,8	154,7
rms_R	-	0,011	0,015	0,016	0,064
rms_θ	-	0,2	1,8	1,2	4,9
TS-SC					
R _{C1-H1}	1,073	1,074	1,079	1,080	1,063
R _{C1-O1}	1,690	1,700	1,675	1,648	1,730
R _{O1-N1}	1,315	1,331	1,312	1,338	1,275
R _{N1-O2}	1,230	1,247	1,223	1,232	1,204
R _{C1-O4}	2,136	2,162	2,173	2,309	2,191
R _{O4-H4}	0,963	0,969	0,970	0,973	0,950
$\theta_{H1-C1-O1}$	94,1	94,1	95,1	97,2	93,7
$\theta_{C1-O1-N1}$	115,4	115,5	116,5	116,8	119,3
$\theta_{O1-N1-O2}$	119,2	119,2	119,2	119,3	119,1
$\theta_{C1-H1-O4}$	76,8	76,3	75,3	71,5	76,6
$\theta_{H1-O4-H4}$	111,6	111,6	114,7	115,7	121,5
rms_R	-	0,015	0,017	0,073	0,035
rms_θ	-	0,3	1,1	1,1	2,0
TS-E1					
R _{C1-H1}	1,405	1,388	1,314	1,384	1,390
R _{C1-O1}	1,452	1,463	1,459	1,445	1,494
R _{O1-N1}	1,374	1,392	1,358	1,433	1,303
R _{N1-O2}	1,217	1,235	1,213	1,221	1,193
R _{H1-O4}	1,223	1,236	1,325	1,259	1,224
R _{O4-H4}	0,961	0,967	0,969	0,972	0,949
$\theta_{H1-C1-O1}$	105,4	104,8	104,8	106,7	105,8
$\theta_{C1-O1-N1}$	117,2	117,0	117,5	117,7	119,9
$\theta_{H1-C1-H2}$	113,9	114,5	114,1	111,9	115,3

$\theta_{C1-H1-O4}$	177,3	178,2	178,0	175,4	177,6
$\theta_{H1-O4-H4}$	104,8	103,3	106,9	105,1	108,0
rms_R	-	0,015	0,056	0,030	0,036
rms_θ	-	0,6	0,5	1,6	1,5
RC2					
R_{C1-H3}	1,119	1,112	1,153	1,146	
R_{C1-O1}	1,460	1,475	1,462	1,472	
R_{O1-N1}	1,358	1,374	1,346	1,369	
R_{N1-O2}	1,214	1,231	1,209	1,224	
R_{H3-O4}	1,719	1,797	1,626	1,685	
R_{O4-H4}	0,962	0,976	0,969	0,973	
$\theta_{H3-C1-O1}$	112,5	112,5	110,2	112,1	
$\theta_{C1-O1-N1}$	113,8	113,9	114,5	116,4	
$\theta_{H1-C1-H3}$	113,3	109,9	111,4	110,2	
$\theta_{C1-H3-O4}$	159,5	156,0	171,4	168,3	
$\theta_{H3-O4-H4}$	135,9	139,6	112,9	115,0	
rms_R	-	0,034	0,041	0,020	
rms_θ	-	2,5	6,1	4,9	
TS-SN					
R_{C1-H3}	1,094	1,097	1,096	1,108	1,078
R_{C1-O1}	1,418	1,436	1,422	1,439	1,405
R_{O1-N1}	1,449	1,456	1,417	1,430	1,380
R_{N1-O2}	1,213	1,229	1,215	1,229	1,216
R_{N1-O4}	2,228	2,308	2,200	2,533	1,872
R_{O4-H4}	0,964	0,977	0,969	0,972	0,948
$\theta_{H3-C1-O1}$	107,0	106,6	107,1	105,8	109,6
$\theta_{C1-O1-N1}$	109,8	110,0	111,2	111,5	113,6
$\theta_{O1-N1-O2}$	115,5	115,7	115,9	116,7	114,7
$\theta_{O1-N1-O4}$	92,1	91,9	91,4	87,7	95,3
$\theta_{H4-O4-N1}$	93,3	96,2	95,0	88,2	97,9
rms_R	-	0,035	0,018	0,125	0,148
rms_θ	-	0,3	0,8	2,5	2,9
TS-E2					
R_{C1-H3}	1,386	1,436	1,294	1,385	1,377
R_{C1-O1}	1,477	1,496	1,473	1,480	1,509

R _{O1-N1}	1,334	1,346	1,334	1,347	1,289
R _{N1-O2}	1,222	1,240	1,214	1,233	1,192
R _{H3-O4}	1,232	1,205	1,341	1,246	1,231
R _{O4-H4}	0,962	0,975	0,969	0,972	0,949
$\theta_{H3-C1-O1}$	111,3	109,8	109,9	113,9	113,2
$\theta_{C1-O1-N1}$	114,6	114,6	115,1	117,0	117,7
$\theta_{H3-C1-H1}$	113,1	114,8	113,2	110,5	112,9
$\theta_{C1-H3-O4}$	177,3	177,6	176,3	175,2	176,1
$\theta_{H3-O4-H1}$	103,7	103,8	104,9	104,2	107,2
rms_R	-	0,027	0,058	0,010	0,026
rms_θ	-	1,2	0,9	2,4	1,9

Tabela 9.2: Parâmetros utilizados para os cálculos das constantes de velocidade $k(E^*)$ associados aos processos de rotação interna e as reações de eliminação-rearranjo para **Me**, **Et** e **i-Pr**. As estruturas dos reagentes (R) e TS estão mostradas nas figuras 4.6 e 4.7.

Sistema	Espécies	Frequências	$Q \cdot 10^6$	L
Me	R	(60) 77,18; 197,78; 211,31; 228,84; 248,73; 267,73; 274,04; 290,39; 334,69; 354,89; 373,14; 412,59; 442,50; 509,16; 597,29; 695,18; 793,37; 850,42; 903,29; 942,53; 944,41; 976,37; 992,28; 1019,66; 1059,90; 1097,80; 1187,80; 1228,55; 1248,79; 1291,50; 1342,94; 1390,41; 1435,05; 1439,12; 1444,58; 1472,68; 1503,79; 1507,75; 1511,82; 1512,73; 1525,79; 1539,14; 1544,81; 1552,17; 1688,37; 3014,22; 3039,41; 3063,87; 3076,48; 3097,01; 3117,51; 3134,70; 3140,27; 3143,91; 3146,01; 3150,79; 3153,29; 3161,52; 3585,48; 3681,35	0,262	-
	TS	(59) 42,94; 87,88; 109,51; 126,95; 155,46; 190,03; 220,20; 230,42; 253,66; 270,38; 275,07; 299,26; 352,99; 375,67; 412,93; 514,86; 547,91; 753,54; 862,77; 934,21; 959,28; 965,88; 994,58; 1034,33; 1084,76; 1124,03; 1133,73; 1179,16; 1252,70; 1339,45; 1393,00; 1418,56; 1438,61; 1450,71; 1472,40; 1485,04; 1491,05; 1501,99; 1504,63; 1511,24; 1520,64; 1533,89; 1606,34; 1717,25; 3058,54; 3070,15; 3076,46; 3091,39; 3126,55; 3143,03; 3146,52; 3154,58; 3165,61; 3167,39; 3181,14; 3203,20; 3239,47; 3727,55; 3832,16	0,339	1
	TS1	(59) 84,80; 237,59; 273,16; 275,91; 299,72; 317,12; 324,27; 330,98; 348,19; 388,97; 404,92; 447,73; 502,88; 627,04; 688,99; 799,78; 848,52; 928,21; 935,81; 944,20; 972,39; 990,02; 1042,41; 1051,22; 1095,23; 1191,50; 1236,40; 1244,68; 1257,64; 1345,90; 1399,32; 1432,03;	0,269	2

		1436,14; 1442,94; 1471,73; 1500,87; 1508,76; 1509,09; 1518,09; 1523,86; 1540,26; 1544,92; 1556,35; 1686,90; 2990,65; 3053,65; 3064,16; 3070,60; 3085,87; 3120,13; 3136,11; 3141,04; 3141,18; 3142,17; 3147,06; 3148,93; 3164,28; 3561,49; 3670,20		
		(69) 63,3426; 90,4940; 193,9371; 201,8063; 218,9528; 240,9901; 243,9585; 266,5490; 286,1058; 331,8227; 336,3213; 367,0960; 370,9023; 408,8757; 468,2261; 525,8552; 591,6633; 696,0014; 799,8343; 801,4177; 828,0232; 902,2117; 929,3489; 947,7776; 1008,6285; 1018,4009; 1025,9099; 1036,6446; 1089,7824; 1110,1165; 1180,7071; 1209,1981; 1240,6438; 1272,9333; 1330,3537; 1361,6578; 1391,7627; 1395,1884; 1440,7300; 1445,5154; 1449,5465; 1466,3518; 1503,0028; 1507,8428; 1513,0515; 1519,8690; 1527,1394; 1534,2648; 1535,7694; 1545,5904; 1559,0495; 1688,0404; 3011,2522; 3036,3676; 3039,4280; 3071,7191; 3076,6150; 3089,4205; 3096,0624; 3118,4088; 3140,0293; 3141,3799; 3145,0151; 3152,7289; 3157,1550; 3162,0324; 3162,2528; 3586,3477; 3682,4656		
Et	R		0,413	-
		(68) 32,89; 73,80; 79,17; 119,85; 157,74; 181,56; 220,98; 230,77; 255,00; 263,51; 266,36; 287,58; 303,35; 306,34; 345,77; 392,58; 429,18; 482,85; 530,40; 757,28; 775,81; 907,21; 950,15; 965,18; 988,15; 1010,94; 1030,66; 1067,80; 1092,03; 1122,70; 1136,09; 1168,74; 1251,31; 1293,02; 1312,29; 1391,58; 1421,00; 1433,59; 1441,15; 1453,84; 1481,46; 1493,88; 1501,36; 1505,14; 1509,56; 1515,81; 1523,64; 1529,76; 1533,65; 1615,71; 1718,79; 3058,68; 3070,61; 3073,12; 3076,10; 3090,46; 3128,68; 3135,82; 3141,98;		
	TS		0,507	1

	3146,04; 3165,66; 3167,19; 3173,47; 3176,15; 3191,21; 3197,13; 3727,07; 3832,51; 63,3426 (68) 70,9077; 97,7380; 212,9394; 229,3492; 260,6122; 296,9286; 313,2419; 322,5953; 333,0712; 343,3363; 356,1128; 394,2395; 410,9450; 443,6731; 528,0320; 617,4291; 689,5866; 795,0131; 799,7577; 815,4663; 917,2667; 925,9814; 950,7173; 991,4952; 1011,0401; 1032,7957; 1055,5819; 1084,5261; 1099,4179; 1179,5735; 1218,2213; 1229,9124; 1248,3562; 1338,7516; 1358,5205; 1387,2347; 1401,1462; 1431,4360; 1439,5771; 1449,0621; 1460,7682; 1499,9979; 1509,0816; 1511,0681; 1517,4574; 1528,6269; 1534,6018; 1540,6120; 1547,0028; 1558,1898; 1689,5595; 2990,8036; 3021,6555; 3060,0067; 3063,7056; 3070,2071; 3072,7813; 3086,0896; 3133,4672; 3136,9888; 3141,1751; 3141,5931; 3147,6509; 3154,6353; 3158,3649; 3162,5824; 3565,4205; 3671,0061 (68) 83,6038; 146,5229; 223,5979; 244,7016; 269,7892; 286,7742; 299,6230; 319,1322; 329,8693; 335,6996; 377,8462; 392,5779; 410,2691; 460,9601; 524,6575; 625,5175; 679,4736; 799,5189; 807,4311; 829,6672; 922,1049; 930,3371; 947,0855; 990,2707; 1012,7550; 1031,0706; 1063,3795; 1074,4475; 1107,9343; 1184,7400; 1217,8061; 1231,0190; 1243,6171; 1336,2468; 1361,5072; 1392,7467; 1404,2658; 1432,7699; 1441,2553; 1448,3329; 1463,7479; 1503,1536; 1509,7363; 1518,9755; 1520,3535; 1525,0368; 1534,9570; 1538,4970; 1544,3700; 1564,0675; 1686,2864; 2990,1842; 3047,3135; 3055,5013; 3069,3144; 3072,7649; 3083,6316; 3088,3158; 3117,9063; 3137,8414; 3140,4565; 3144,9799; 3148,6875; 3158,0906;		
TS1		0,424	1
TS2		0,423	1

		3161,0071; 3164,8604; 3555,1714; 3670,4557		
		(78) 49,2935; 76,9878; 174,0540; 185,8770;		
		206,4382; 221,1105; 228,8247; 242,0596;		
		253,6717; 286,7278; 288,2504; 327,2834;		
		352,1380; 362,2299; 378,0867; 432,8838;		
		447,1019; 465,3605; 540,1710; 600,5554;		
		673,8730; 793,4579; 795,7421; 890,1082;		
		902,8414; 930,5802; 944,1594; 948,9964;		
		975,9100; 1005,1454; 1020,4104; 1044,7696;		
		1107,4181; 1129,6478; 1159,7175; 1194,7768;		
		1216,7823; 1232,1300; 1266,2225; 1344,0385;		
	R	1371,1535; 1375,0489; 1396,0568; 1435,3068;	0,558	-
		1437,9250; 1444,9856; 1453,9846; 1468,5200;		
		1504,1903; 1508,0479; 1513,1011; 1516,1960;		
		1525,4208; 1527,0749; 1539,5646; 1540,7973;		
		1551,2754; 1555,2581; 1687,4668; 3013,3719;		
		3030,6338; 3040,6722; 3056,0761; 3069,8235;		
		3076,3740; 3103,4016; 3115,7435; 3118,0993;		
		3131,0270; 3138,0689; 3147,1404; 3148,0269;		
		3154,9806; 3160,3506; 3164,2302; 3173,8909;		
		3584,3657; 3679,9997		
		(77) 32,1891; 54,3668; 79,5928; 109,1730;		
		149,5900; 183,5815; 209,3554; 216,8147;		
		220,6006; 236,3435; 259,0474; 261,2177;		
		283,0907; 286,5042; 295,1919; 308,4775;		
		343,6105; 381,6699; 431,9253; 445,4556;		
		481,0859; 536,4973; 764,7465; 867,4712;		
		893,3919; 940,4695; 953,8957; 964,5996;		
	TS	974,7535; 1022,9405; 1036,8505; 1077,7996;	0,682	1
		1086,6340; 1116,8654; 1138,6481; 1160,7980;		
		1186,3487; 1241,7577; 1281,8517; 1364,4610;		
		1391,1295; 1411,5657; 1430,1227; 1434,5751;		
		1447,9266; 1459,4974; 1483,6357; 1497,9211;		
		1501,1471; 1508,9750; 1512,9125; 1520,2517;		
		1523,7431; 1531,0039; 1536,4986; 1537,9839;		

	1619,7061; 1715,2868; 3046,8682; 3061,5596; 3067,0082; 3070,2155; 3073,7965; 3109,4707; 3126,3788; 3135,6187; 3137,9742; 3139,0173; 3145,2141; 3156,5730; 3162,8391; 3167,7154; 3180,6565; 3188,5722; 3207,0228; 3728,2604; 3834,1266		
TS1	(77) 96,4769; 184,5295; 193,4442; 225,1580; 236,0753; 254,2955; 277,8055; 292,4391; 311,9905; 326,4636; 353,7283; 373,5824; 377,9997; 387,5346; 415,1144; 432,3246; 482,1791; 518,6527; 579,7626; 670,2126; 774,1826; 794,6302; 888,2063; 897,6886; 936,3074; 938,7966; 951,6428; 977,4923; 1010,0346; 1023,6082; 1064,2057; 1109,2701; 1128,6342; 1159,7911; 1184,7643; 1213,8431; 1226,4723; 1269,9729; 1334,1739; 1356,9879; 1385,8020; 1417,5662; 1431,4247; 1444,5906; 1447,6987; 1454,4500; 1471,1340; 1503,9130; 1510,3181; 1512,8093; 1518,1430; 1527,3719; 1531,8697; 1534,7642; 1543,3882; 1558,8981; 1562,4885; 1686,3042; 3011,5923; 3020,1087; 3039,7233; 3063,6954; 3067,6785; 3077,4836; 3098,5115; 3127,0664; 3134,1239; 3134,9847; 3136,7835; 3140,3057; 3142,1261; 3153,7529; 3161,7013; 3164,0923; 3170,7054; 3591,2588; 3688,0965	0,570	1
TS2	(77) 108,9075; 138,2079; 195,9358; 224,4235; 258,1703; 262,0891; 272,4409; 303,8746; 312,7956; 325,2338; 354,4101; 374,6742; 381,4048; 392,3064; 410,1899; 452,5152; 471,6204; 557,0990; 611,5215; 681,6372; 786,3793; 810,7112; 895,4397; 912,7360; 932,1663; 948,9394; 955,8078; 977,2283; 999,8515; 1027,5138; 1065,3533; 1105,1230; 1116,9467; 1163,4034; 1208,7450; 1214,5441; 1220,9082; 1247,6457; 1347,9890; 1362,9898; 1386,2958; 1394,6948; 1434,3822; 1438,6974; 1441,8282; 1454,7260; 1469,7589; 1501,1976; 1511,1477; 1512,3520; 1518,3379; 1526,9901;	0,569	1

	1533,1602; 1541,1151; 1545,4609; 1555,2474; 1562,6113; 1691,3258; 3005,8831; 3025,3697; 3035,2618; 3065,2831; 3067,3629; 3074,6898; 3091,5922; 3104,1449; 3127,8594; 3133,6278; 3139,1885; 3145,6428; 3148,1517; 3151,7949; 3151,8432; 3164,0237; 3180,7637; 3590,0541; 3683,9800		
TS3	(77) 96,4769; 184,5295; 193,4442; 225,1580; 236,0753; 254,2955; 277,8055; 292,4391; 311,9905; 326,4636; 353,7283; 373,5824; 377,9997; 387,5346; 415,1144; 432,3246; 482,1791; 518,6527; 579,7626; 670,2126; 774,1826; 794,6302; 888,2063; 897,6886; 936,3074; 938,7966; 951,6428; 977,4923; 1010,0346; 1023,6082; 1064,2057; 1109,2701; 1128,6342; 1159,7911; 1184,7643; 1213,8431; 1226,4723; 1269,9729; 1334,1739; 1356,9879; 1385,8020; 1417,5662; 1431,4247; 1444,5906; 1447,6987; 1454,4500; 1471,1340; 1503,9130; 1510,3181; 1512,8093; 1518,1430; 1527,3719; 1531,8697; 1534,7642; 1543,3882; 1558,8981; 1562,4885; 1686,3042; 3011,5923; 3020,1087; 3039,7233; 3063,6954; 3067,6785; 3077,4836; 3098,5115; 3127,0664; 3134,1239; 3134,9847; 3136,7835; 3140,3057; 3142,1261; 3153,7529; 3161,7013; 3164,0923; 3170,7054; 3591,2588; 3688,0965	0,573	1
