

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUIMICA

ESTUDOS EM ESTRUTURA E REATIVIDADE
DE REAÇÕES S_N2

Paolo Roberto Livotto

TESE DE DOUTORADO

ORIENTADOR : Prof. Dr. Yuji Takahata†

- 1992 -

CURRICULUM VITAE

Nome : Paolo Roberto Livotto

Naturalidade : Caxias do Sul - RS

Data de nascimento : 26 de janeiro de 1960

Bacharel em Química - Ênfase em Físico-Química

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

1978/1983 - Porto Alegre - RS

Mestre em Química - Área de Físico-Química

"Avaliação do método semi-empírico HAM/3 no cálculo de propriedades moleculares"

Orientador : Prof. Dr. Yuji Takahata

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

1984/1986 - Campinas - SP

Professor assistente I (substituto)

Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos

1987 - São Carlos - SP

Monitor

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

1990/1991 - Campinas - SP

Auxiliar Didático

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

1991 - Campinas - SP

Trabalhos publicados : 2

Apresentações em congressos : 24

A Fatima,

meus pais Tereza e Vittório

e meus irmãos Carlo e Sergio

O *animus* é muito semelhante a uma reunião de pais, ou dignatários de qualquer gênero, que enunciam juízos incontestáveis, "racionais", *ex cathedra*. Examinados mais de perto, estes severos juízos surgem em larga medida como ditos e opiniões recolhidas, mais ou menos inconscientemente, desde a infância e conglomerados num cânone de verdade média, de justiça e de sensatez, num compêndio de preconceitos que automaticamente nos força com a sua opinião, sempre que falta (e o caso não é tão raro como pode parecer) um juízo consciente e competente. Estas opiniões revestem por vezes a forma do chamado senso comum, ou aparecem como princípios que são como um disfarce de educação ; "Sempre assim se fez" ; ou: "Todos dizem que é assim".

C. G. Jung

De um exame de doutorado : Qual é o objeto de toda instrução superior? - Converter o homem numa máquina. Que meios devem ser empregados para isso? Ensinar o homem a aborrecer-se. Como se consegue isso? Com a noção do dever. Que modelo se deve propor? O filólogo, que ensina a trabalhar sem descanso. Qual é o homem perfeito? O funcionário do Estado. Qual é a filosofia que fornece a fórmula superior ao funcionário do Estado? A de Kant; o funcionário como coisa em si, colocado sobre o funcionário como aparência.

F. W. Nietzsche

AGRADECIMENTOS

Inicio meus agradecimentos com o Prof. Yuji Takahata. A sua orientação, desde o mestrado, proporcionou apoio e liberdade para o meu desenvolvimento profissional.

Várias pessoas contribuíram para o elaboração deste trabalho com sua colaboração diária : Rogério Custódio, Yoshiyuki Hase, Juan Omar Machuca Herrera, Eduardo Hollauer, Pedro Antônio Muniz Vazquez, Nelson Henrique Morgon, Marcelo Giordan Santos e Márcia Miguel de Castro Ferreira. A contribuição destas pessoas para a minha formação e para este trabalho foi inestimável.

Um agradecimento especial a colaboração dos professores Roy Edward Bruns, Rogério Custódio, Concetta Kascheres e Francisco Benedito Teixeira Pessine pelo acesso aos programas computacionais que tornaram possível grande parte do meu trabalho.

Por fim gostaria de lembrar todos demais amigos e colegas do Instituto de Química e da UNICAMP que tornaram o meu período de pós-graduação uma experiência profissional e pessoal gratificante.

INDICE

RESUMO

ABSTRACT

SIGLAS E SÍMBOLOS

1. INTRODUÇÃO	1
2. CARACTERIZAÇÃO DA COORDENADA DE REAÇÃO	7
2.1 Introdução	7
2.2 Métodos computacionais	9
2.3 Geometria das espécies da coordenada de reação	10
2.4 Parâmetros energéticos da coordenada de reação	27
2.5 Conclusões	38
3. EFICIÊNCIAS DE REAÇÃO	41
3.1 Introdução	41
3.2 Cálculo da eficiência de reação pela teoria RRKM	42
3.3 Parâmetros para os cálculos RRKM	47
3.4 Eficiências de reação	49
3.5 Conclusões	53
4. ESTUDO DA BARREIRA DA REAÇÃO DE SUBSTITUIÇÃO	56
4.1 Introdução	56
4.2 Análise das componentes da energia total ...	58
4.3 Correlação entre os orbitais moleculares das espécies da coordenada de reação	59
4.4 Análise das contribuições orbitais à energia eletrônica na formação da barreira de substituição	63
4.5 Conclusões	69

5. ESTUDOS SEMI-EMPÍRICOS DE REAÇÕES S_N2	73
5.1 Introdução	73
5.2 Estudo comparativo da coordenada de reação .	73
5.3 Origem das limitações dos métodos semi-empí- ricos	83
5.4 Aplicação à determinação de barreiras de substituição a partir das eficiências expe- rimentais	87
5.5 Conclusões	89
6. CONCLUSÕES	90
APÊNDICE I	93
APÊNDICE II	112
REFERÊNCIAS	114

RESUMO

TITULO : ESTUDOS EM ESTRUTURA E REATIVIDADE DE REAÇÕES S_N2

AUTOR : Paolo Roberto Livotto

ORIENTADOR : Dr. Yuji Takahata

INSTITUIÇÃO : Instituto de Química - UNICAMP

Caixa Postal 6154 - CEP 13081 - 970

Campinas - São Paulo

As reações em fase gasosa dos ânions HO^- , NC^- e HCC^- com o fluoreto de metila pelo mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2) foram caracterizadas por meio de cálculos teóricos *ab initio* com bases ao nível (9s6p1d/4s1p)[4s3p1d/2s1p]. A energia de correlação eletrônica foi considerada por intermédio da teoria de perturbação de Møller-Plesset até quarta ordem. A importância das espécies relacionadas ao canal competitivo de transferência de próton na reatividade destes sistemas é discutida.

Os parâmetros teóricos obtidos da caracterização das coordenadas de reação destes sistemas foram utilizados para estimar as eficiências de reação pela teoria de reações unimoleculares RRKM.

Uma análise do comportamento da energia total e de suas componentes nas principais espécies da coordenada de reação foi realizado visando estabelecer as origens da barreira de reação. A contribuição dos orbitais moleculares de cada espécie ao comportamento global do sistema foi investigado visando identificar possíveis efeitos relacionados a interação de orbitais de fronteira e transferência de carga.

O comportamento dos métodos semi-empíricos AM1 e MNDO/PM3 no estudo deste mecanismo de reação foi comparado com os resultados *ab initio*. Algumas importantes diferenças entre resultados destes métodos foram verificadas. Os fatores possivelmente responsáveis por este comportamento foram propostos. Sugestões de aplicações destes métodos são apresentadas.

ABSTRACT

TITLE : STUDIES OF STRUCTURE AND REACTIVITY OF S_N2 REACTIONS

AUTHOR : Paolo Roberto Livotto

SUPERVISOR : Dr. Yuji Takahata

INSTITUTION : Instituto de Química - UNICAMP

Caixa Postal 6154 - CEP 13081 - 970

Campinas - São Paulo

The gas phase reactions of the HO^- , NC^- and HCC^- anions with the methyl fluoride by the bimolecular nucleophilic substitution mechanism (S_N2) was characterized by *ab initio* calculations using basis sets of (9s6p1d/4s1p)[4s3p1d/2s1p] level. Electronic correlation energy was included using up to fourth order Møller-Plesset perturbation theory. The importance of species related to proton transfer channel in the study of the reactivity of these systems was discussed.

The RRKM unimolecular reaction theory was employed to estimate the reaction efficiencies. The theoretical parameters obtained from the reaction coordinate characterization were used for the calculation of the efficiencies. A satisfactorily agreement with the experimental results was observed.

In order to find the origin of the reaction barrier, we analysed the behaviour of the total energy and its components along the reaction coordinate. The contribution of the molecular orbitals of each species to the behaviour of the system was examined to identify possible effects related with frontier orbital interaction and charge transfer.

The reliability of AM1 and MNDO/PM3 semiempirical methods in the study of this reaction mechanism was evaluated comparing the semiempirical results with the *ab initio* ones. It was found that there are substantial differences between them. We proposed some possible factors responsible for the results behaviour. Suggestions of application of these methods were presented.

SIGLAS E SÍMBOLOS

α	polarizabilidade isotrópica
CIM-CA	complexo íon-molécula centrado na aresta
CIM-CF	complexo íon-molécula centrado na face
E_2	reação de eliminação bimolecular
E_f	eficiência de reação
EPZ	energia vibracional a zero kelvin
E_a	energia de ativação de Arrhenius
E_o	energia da barreira de reação
E_{cr}	energia cinética na coordenada de reação
E_{vib}	energia vibracional
$E_{vib}^\ddagger$	energia vibracional do estado de transição
E_{rot}	energia rotacional
$E_{rot}^\ddagger$	energia rotacional do estado de transição
ET	estado de transição
E_T	energia total
k_{obs}	constante de velocidade global
k_{cap}	constante de velocidade de captura íon-molécula
$\Delta E^{v, SN}$	energia de associação íon-molécula para a estrutura centrada na face (processo de substituição nucleofílica)
$\Delta E^{v, TP}$	energia de associação íon-molécula para a estrutura centrada na aresta (processo de transferência de próton)
$\Delta E^\ddagger$	barreira da reação de substituição nucleofílica
$\Delta E_{x,x}^\ddagger$	barreira intrínseca de reação
ΔE^b	barreira aparente da reação de substituição nucleofílica
ΔE^o	diferença de energia entre produtos e reagentes

ΔE^{CIM}	diferença de energia entre os complexos ion-molécula
$\Delta H^\ddagger$	variação de entalpia de ativação
ΔH^0	variação de entalpia de reação
FC	frequências vibracionais harmônicas
FE	frequências vibracionais harmônicas escalonadas
G(E)	densidade de estados quânticos da energia não-fixa (em função da energia)
h	constante de Planck
HF	Hartree-Fock
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
k	constante de Boltzmann
k(E)	constante de velocidade unimolecular (em função da energia)
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
MP2	energia de correlação por teoria de perturbação de Møller-Plesset até 2 ^a ordem
MP4	energia de correlação por teoria de perturbação de Møller-Plesset até 4 ^a ordem
N(E)	número de estados quânticos da energia não-fixa (em função da energia)
R	constante dos gases ideais
r_m	distância ion-molécula no estado de transição de captura
RRKM	teoria de reações unimoleculares RRKM (Rice, Ransperger, Kassel e Marcus)
S_N2	reação substituição nucleofílica bimolecular
T	temperatura absoluta
T	energia cinética dos elétrons
TP	reação transferência de próton

V_{Ne} energia de atração núcleo-elétron
 V_{ee} energia de repulsão eletrônica
 V_{NN} energia de repulsão nuclear

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

As reações de substituição nucleofílica bimoleculares constituem um dos mais simples e importantes mecanismos da Química Orgânica. O extenso trabalho experimental, desenvolvido durante décadas sobre este mecanismo de reação em solução, permitiu identificar os principais fatores que influenciam a reatividade. Entre estes fatores destacam-se a nucleofilicidade relativa dos grupos de entrada e saída, a competição com o mecanismo dissociativo em função da complexidade do substrato, e a inversão da configuração do substrato. Estes fatores são fortemente influenciados pela presença do solvente⁽¹⁾.

O desenvolvimento de técnicas para estudo de reações em fase gasosa, particularmente da espectroscopia de ressonância ciclotrônica de íons⁽²⁾, possibilitou um novo enfoque no estudo deste mecanismo. Estas técnicas permitiram a obtenção de informações cinéticas quantitativas dos fenômenos fundamentais envolvidos neste mecanismo, independente da influência exercida pelo solvente sobre as espécies reagentes. Quase uma centena de reações de substituição em fase gasosa já foram estudadas. O grupo de reações mais estudado é constituído pelas reações de substituição de halogênios em haletos de metila, mas também foram efetuados estudos com outras moléculas contendo centro de substituição metílico e outros centros mais complexos⁽³⁻¹⁰⁾. A técnica de espectrometria de massa de alta pressão⁽¹¹⁻¹²⁾ foi também utilizada para o estudo de algumas reações⁽¹³⁻¹⁵⁾. Estes estudos em fase gasosa permitiram a definição de uma nucleofilicidade intrínseca das espécies aniônicas nestas reações.

Geralmente, em reações íon-molécula em fase gasosa, o processo de reação é governado pelo potencial atrativo resultante da interação entre o íon e o dipolo permanente e induzido da

espécie neutra. Este tipo de interação é responsável pela existência de um mínimo na superfície de energia potencial do sistema. Na ausência de outros tipos de interação entre as partículas, a coordenada de reação do sistema apresenta um perfil como o ilustrado na Figura 1.1. . Em condições de alta pressão estes complexos intermediários formados na reação podem ser observados em decorrência de sua eventual estabilização por colisão. Contudo, os experimentos de espectroscopia de ressonância ciclotrônica de íons são realizados em condições de baixa pressão (de 10^{-7} a 1 torr), onde a estabilização por colisão da espécie intermediária é muito improvável. Deste modo, em reações exotérmicas, o número de colisões reativas tende a se aproximar do número total de colisões. Definindo-se a eficiência de reação (Eq. 1.1) como a relação entre a constante de velocidade observada da reação (k_{obs}) e a constante de velocidade do processo de captura do íon pela molécula (k_{cap}) :

$$Ef = k_{\text{obs}} / k_{\text{cap}} \quad (1.1)$$

temos que as reações que ocorrem por este tipo de mecanismo apresentam este parâmetro próximo a unidade^(16,18).

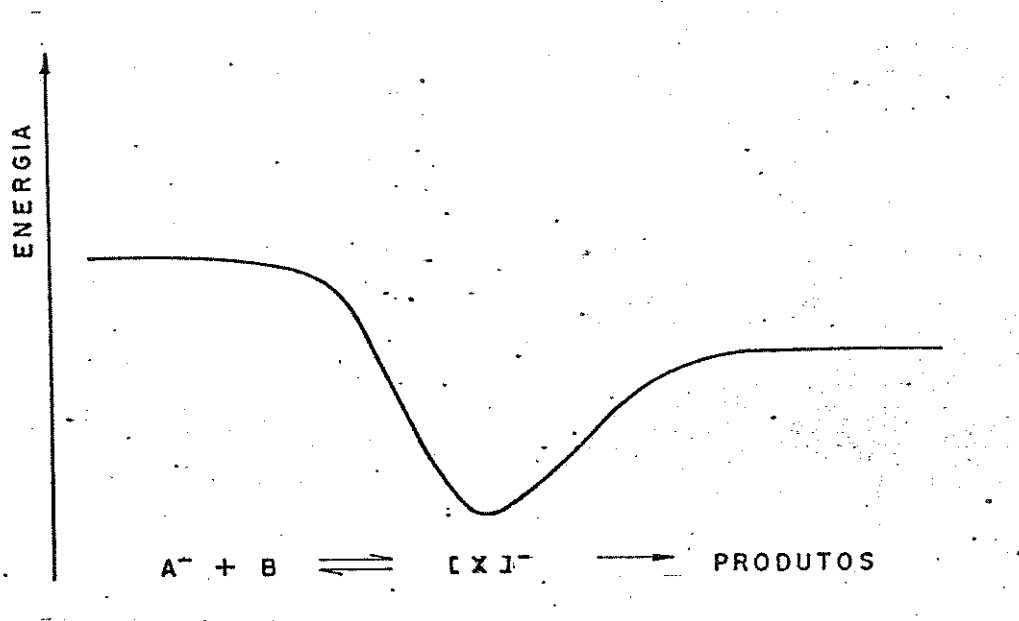


FIGURA 1.1 - Coordenada de uma reação íon-molécula sem barreira de reação.

Todavia um grande número de reações ion-molécula, das quais as reações S_N2 são um exemplo típico, apresentam baixas eficiências de reação. A diminuição da eficiência de reação tem sido explicada como resultado de uma superfície de reação contendo uma barreira de reação central, cujo perfil da coordenada de reação tem a forma representada pela Figura 1.2^(19,21). Os mínimos deste tipo de superfície devem-se, como no caso anterior, à formação de complexos ion-molécula resultantes das interações eletrostáticas de longa distância. Contudo uma barreira central surge em decorrência de efeitos eletrônicos associados ao processo elementar de transferência de grupo na reação. A diminuição da eficiência de reação pode ser explicada, com base na teoria estatística da velocidade de reação, por fatores entrópicos, embora frequentemente o máximo da barreira central tenha energia próxima à dos reagentes. Este efeito decorre do fato do canal reativo apresentar um estado de transição mais rígido que o da decomposição do complexo ion-molécula. Estas características dos estados de transição implicam também em altos tempos de vida para os complexos ion-molécula.

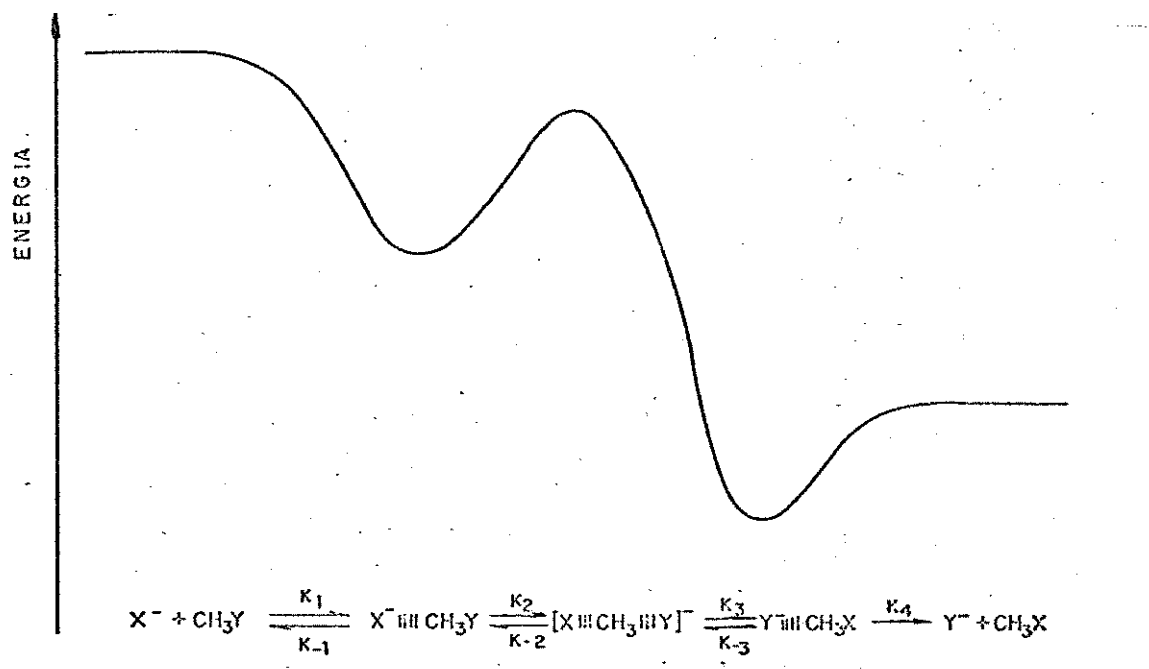


FIGURA 1.2 - Coordenada de uma reação ion-molécula contendo uma barreira central de reação

A comparação das velocidades de reação em fase gasosa e em fase líquida mostra que as reações de substituição são cerca de 20 ordens de grandeza mais lentas em fase condensada. A diminuição da velocidade é atribuída ao crescimento da energia de ativação da reação. As espécies iônicas, que apresentam grande concentração de carga, sofrem uma maior estabilização pelo solvente que o estado de transição, onde, relativamente, existe uma maior distribuição de carga^(7,29). Um esforço experimental tem sido realizado no sentido de elucidar o processo de solvatação. Vários estudos sobre a variação da velocidade de substituição em fase gasosa por influência da associação ao ânion de um pequeno número de moléculas de solvente (até três moléculas) têm sido realizados⁽²²⁻³⁰⁾. Foi demonstrando a existência de uma saturação do efeito de solvatação por este reduzido número de moléculas de solvente. Esta saturação ocorre, entretanto, em patamares muito mais elevados que em fase condensada (redução em cerca de 10000 vezes na velocidade de reação). Estes resultados são interpretados como uma decorrência do limitado número de moléculas de solvente que podem interagir diretamente com as espécies carregadas em fase gasosa. O efeito desta bem determinada camada de solvatação em fase gasosa pode ser comparado ao efeito da primeira camada de solvatação na fase líquida. Assim estes experimentos permitem estabelecer diferencialmente o efeito da primeira camada de solvatação do restante do solvente, cujo efeito só pode ser simulado por um número muito maior de moléculas⁽³¹⁾.

O conhecimento acumulado sobre o mecanismo, sua simplicidade e a existência de informação experimental em fase gasosa incentivaram fortemente o estudo das reações S_N2 por parte dos químicos teóricos. Deste modo, este mecanismo foi estudado em vários trabalhos clássicos no desenvolvimento das técnicas computacionais de reações químicas.

Os primeiros cálculos *ab initio* de reações S_N2 remontam ao início da década de 70. Estes primeiros estudos já contribuíram para a elucidação do mecanismo em fase gasosa ao fornecer as primeiras evidências da possibilidade de formação de complexos íon-molécula. Estes cálculos deram, posteriormente, suporte a proposta de uma superfície de energia potencial com duplo mínimo nestes sistemas⁽³²⁻³⁸⁾. A principal contribuição destes trabalhos iniciais foi propiciar uma caracterização estrutural das espécies da coordenada de reação presentes neste mecanismo. Dentre estes trabalhos destaca-se o de Wolfe *et al.* que estabeleceu relações estruturais do estado de transição com a reatividade dos sistemas⁽³⁷⁻³⁸⁾. A caracterização estrutural destas reações vem sendo sofisticada, atingindo atualmente a obtenção de estruturas com bases estendidas e com inclusão de efeitos de correlação^(42,47). A partir dos trabalhos iniciais, que utilizavam bases restritas, vários pesquisadores realizaram esforços no sentido de estabelecer uma base adequada para obtenção da energia das espécies presentes em reações S_N2 próximas ao limite Hartree-Fock. A presença de espécies carregadas determinou a necessidade da introdução na base de funções difusas para a descrição adequada das energias dos ânions. Posteriormente, a influência da energia de correlação na determinação dos parâmetros característicos da coordenada de reação foi extensivamente estudado por diversas técnicas, todas evidenciando uma significativa variação na contribuição da energia de correlação na descrição das energias das diversas espécies químicas⁽³⁹⁻⁵³⁾. Estudos teóricos de reações S_N2 envolvendo agregados iônicos começam a ser realizados⁽⁵⁴⁻⁵⁷⁾.

Métodos semi-empíricos também foram utilizados no estudo das reações S_N2 . Os primeiros trabalhos, realizados nos anos 60 e 70, empregaram os métodos EHT e CNDO/2⁽³⁴⁾ e, posteriormente, o método MNDO e derivados⁽⁵⁸⁻⁶²⁾. Mais recentemente, métodos semi-empíricos tem sido utilizados no estudo deste mecanismo em solução, aplicando-se técnicas como a de campo de reação⁽⁶²⁾. O processo competitivo entre os

mecanismos de eliminação bimolecular (E_2) e S_N2 foi estudado com o método AM1⁽⁶³⁻⁶⁴⁾.

Neste trabalho apresentamos uma contribuição ao desenvolvimento de uma metodologia para estudos teóricos de reações S_N2 , utilizando como sistemas-modelo as reações dos ânions CN^- , OH^- e HCC^- com o fluoreto de metila. Neste particular, ressaltamos a importância das espécies relacionadas ao canal de transferência de próton na reatividade e no desenvolvimento da reação. O resultados experimentais disponíveis para comparação com os cálculos teóricos são limitados e, na maior parte dos casos, de natureza cinética. Nesta situação, uma avaliação da qualidade das metodologias teóricas pode ser realizada com base na sua capacidade de previsão do comportamento cinético dos sistemas. Com este objetivo, verificamos os resultados da aplicação dos parâmetros estruturais e energéticos, obtidos na caracterização da coordenada de reação, no cálculo pela teoria RRKM das eficiências de reação destes sistemas.

A barreira de reação tem um papel central no comportamento destes sistemas. Deste modo, o conhecimento dos fatores que governam a sua magnitude tem uma grande importância na interpretação da reatividade pelo mecanismo S_N2 . Procuramos estabelecer, por meio da partição da energia total e da análise de seus componentes, os fatores responsáveis pela origem da barreira de reação.

O grande custo computacional das metodologias *ab initio* restringe fortemente o número de sistemas que podem ser tratados por estes métodos. Devido a esta limitação, realizamos uma avaliação do desempenho dos métodos semi-empíricos AM1 e MNDO/PM3 na caracterização deste tipo de mecanismo. Deste modo, procuramos estabelecer o grau de confiabilidade proporcionadas por estes métodos, visando sua aplicação em estudos exploratórios de sistemas de tamanho intermediários.

CAPÍTULO 2 - CARACTERIZAÇÃO DA COORDENADA DE REAÇÃO

2.1 Introdução

Uma completa caracterização da coordenada de reação de uma substituição nucleofílica bimolecular implica na obtenção das estruturas de produtos e reagentes, dos complexos íon-molécula e do estado de transição; simultaneamente devemos determinar seus parâmetros energéticos fundamentais: as energias de associação entre os íons e as moléculas (ΔE^V), a altura da barreira de substituição ($\Delta E^\ddagger$) e a diferença de energia entre produtos e reagentes (ΔE^0). Estes parâmetros energéticos estão definidos na Figura 2.1, conjuntamente com os parâmetros derivados ΔE^b , a barreira aparente de reação, e ΔE^{CIM} , a diferença de energia entre os complexos íon-molécula.

As limitações técnicas impostas aos métodos experimentais impossibilitam que uma ampla caracterização da coordenada de reação de um sistema seja efetivada somente por estes métodos. Em especial as geometrias das espécies intermediárias e transientes não são acessíveis aos atuais métodos experimentais. Deste modo, cálculos teóricos são a única ferramenta disponível para este tipo de caracterização. Para os sistemas propostos no nosso estudo, alguns parâmetros energéticos experimentais como a variação de entalpia na reação e, em alguns poucos casos, da associação íon-molécula são disponíveis. Estes parâmetros energéticos, assim como estimativas das barreiras aparentes de reação derivadas de estudos cinéticos destes sistemas, proporcionam os instrumentos de aferição da qualidade dos resultados teóricos.

Para o conjunto de sistemas selecionado, nos propomos a realizar uma completa caracterização teórica da coordenada de reação pelo mecanismo S_N2 . Para tal, obteremos as geometrias e

frequências vibracionais harmônicas das espécies mais significativas da coordenada de reação. Os parâmetros energéticos característicos da coordenada de reação serão determinados utilizando bases próximas ao limite Hartree-Fock com a inclusão de efeitos de correlação eletrônica. Estes parâmetros serão utilizados para estimar as funções termodinâmicas acessíveis experimentalmente.

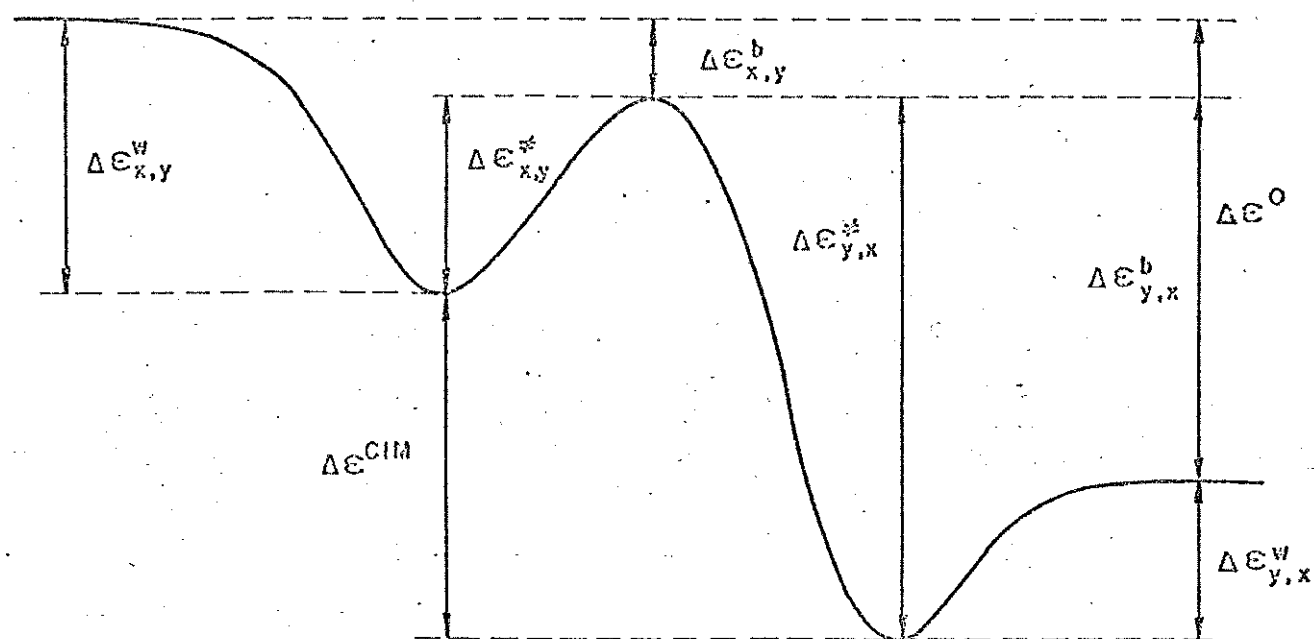


FIGURA 2.1 : Parâmetros energéticos característicos de uma coordenada de reação S_2 em fase gasosa

2.2 Métodos Computacionais

A seleção da metodologia para a obtenção dos resultados almejados na caracterização da coordenada de reação está condicionada tanto pela natureza dos sistemas estudados quanto pelas limitações computacionais. O nível de cálculo empregado na obtenção das geometrias moleculares e das frequências vibracionais harmônicas estão indissolivelmente relacionadas. Uma base ao nível 4-31G geralmente é considerada adequada tanto para reprodução das geometrias moleculares⁽⁶⁵⁾ como das frequências vibracionais harmônicas⁽⁶⁶⁾. Para estas propriedades, o incremento da extensão da base representa pequeno ou nulo ganho na reprodução dos valores experimentais. As interações de longa distância, muito importantes na formação dos complexos íon-molécula, são limitadamente descritas pela base 4-31G. Contudo a necessidade da utilização de uma mesma base na obtenção das geometrias e na caracterização vibracional, muito mais custosa computacionalmente, levou-nos a optar por este nível de cálculo para nossos estudos básicos.

Para a obtenção da energia das espécies próximo ao limite Hartree-Fock utilizamos o conjunto de base de qualidade *double zeta* do tipo (9s,5p/4s), desenvolvido por Huzinga⁽⁶⁷⁾, na forma contraída por Dunning em [4s,2p/2s]⁽⁶⁸⁾. Foi demonstrado, em estudos de ânions⁽⁶⁹⁻⁷¹⁾, que a inclusão de funções difusas é essencial para dar flexibilidade ao conjunto de base para acomodar o excesso de carga. A presença deste tipo de espécies nas reações S_N2 torna imprescindível a inclusão deste tipo de função na base. Por outro lado, as funções de polarização são de grande importância na incorporação da correlação eletrônica. Deste modo, o conjunto de base foi suplementado por funções de polarização nos átomos leves e pesados⁽⁷²⁾ e por funções difusas nos átomos pesados⁽⁷³⁾ (doravante este conjunto de base (9s6p1d/4s1p)[4s3p1d/2s1p] será referido como D95**+).

Os estudos efetuados sobre o efeito da energia de correlação nos parâmetros energéticos que caracterizam a coordenada de uma reação S_N2 indicam uma significativa variação de energia de correlação nas diversas espécies⁽³⁹⁻⁴¹⁾. Estes efeitos podem ser adequadamente considerados através da teoria de perturbação de Møller-Plesset até quarta ordem⁽⁷⁴⁻⁷⁷⁾. Os cálculos foram realizados nos computadores VAX 780 e IBM 3090, utilizando o programa GAUSSIAN nas suas versões 82 e 88⁽⁷⁸⁻⁷⁹⁾.

2.3 Geometria das espécies da coordenada de reação

O início da caracterização de uma reação S_N2 envolve a obtenção da geometria de todas as espécies necessárias para a definição da coordenada de reação, isto é : o estado de transição, os complexos íon-molécula e reagentes e produtos.

Os reagentes e produtos das reações estudadas geralmente são espécies químicas bastante conhecidas. Todos tiveram suas geometrias em fase gasosa determinadas experimentalmente. No Apêndice I são encontradas as geometrias otimizadas com as bases 4-31G e D95**+ e seus resultados comparados com valores experimentais disponíveis

Nestes sistemas foram encontrados dois possíveis tipos de estruturas para os complexos íon-molécula. Num o íon se coloca numa posição centrada ao plano formado pelos hidrogênios da metila, que denominaremos de complexo íon-molécula centrado na face (abreviadamente CIM-CF), e noutro o íon se coloca na direção de uma das ligações CH, que será denominado de complexo íon-molécula centrado na aresta (abreviadamente CIM-CA). Estes dois tipos de complexos estão associados a dois possíveis canais reativos do sistema. O complexo do tipo centrado na face corresponde a uma etapa intermediária no processo de substituição nucleofílica, enquanto que o complexo centrado na aresta esta relacionado com uma etapa similar na reação de transferência de

próton^(49,80). Experimentalmente o canal de transferência de próton não é observado nestes sistemas, embora seja detectado em reações análogas do clorometano e bromometano⁽⁶⁾. Em sistemas com substratos carbônicos maiores, com um grupo receptor eletrônico adequado presente na posição α ⁽⁵⁹⁾, o complexo centrado na aresta pode estar também relacionado ao mecanismo de eliminação. Apesar de constituir, no caso dos sistemas estudados, uma estrutura não reativa, o CIM-CA reduz a população da espécie reativa na substituição nucleofílica (o CIM-CF) e constitui um canal alternativo de retorno aos reagentes.

Nas Figuras 2.2 a 2.4 estão representadas as geometrias otimizadas com a base 4-31G das espécies características das coordenadas de reação dos sistemas estudados. As energias destas espécies intermediárias e dos correspondentes produtos e reagentes, nos diversos níveis de cálculo empregados em nossos estudos, constam das Tabelas 2.1 a 2.4.

Considerando a energia das espécies calculadas com a base 4-31G, podemos verificar que os complexos do tipo centrado na face do CN^- e do CCH^- com o fluormetano (estruturas 2.3(a) e 2.4(a)) são levemente mais estáveis (em 1,28 e 1,58 kcal/mol respectivamente) que os correspondentes complexos centrados na aresta (estruturas 2.3(b) e 2.4(b)), enquanto que, no caso do OH^- , o CIM-CA (estrutura 2.2(b)) é mais estável que o CIM-CF em 0,92 kcal/mol. Nos complexos do F^- com os produtos das reações (estruturas 2.2(e), 2.3(e) e 2.4(e)) constatamos que os complexos centrados na aresta são energeticamente favorecidos (0,31 kcal/mol com o metanol, 6,82 kcal/mol com a acetonitrila e 5,39 kcal/mol com o propino). No sistema do F^- com o metanol um terceiro tipo de complexo é possível (estrutura 2.2(f)). Esta espécie, onde o F^- interage com o hidrogênio do grupo hidroxila do metanol, é mais estável que as duas indicadas anteriormente. Este tipo de complexo é provavelmente formado na associação direta do F^- ao metanol, mas não deve ser formado em nenhuma etapa da reação por substituição nucleofílica do CH_3F com o HO^- .

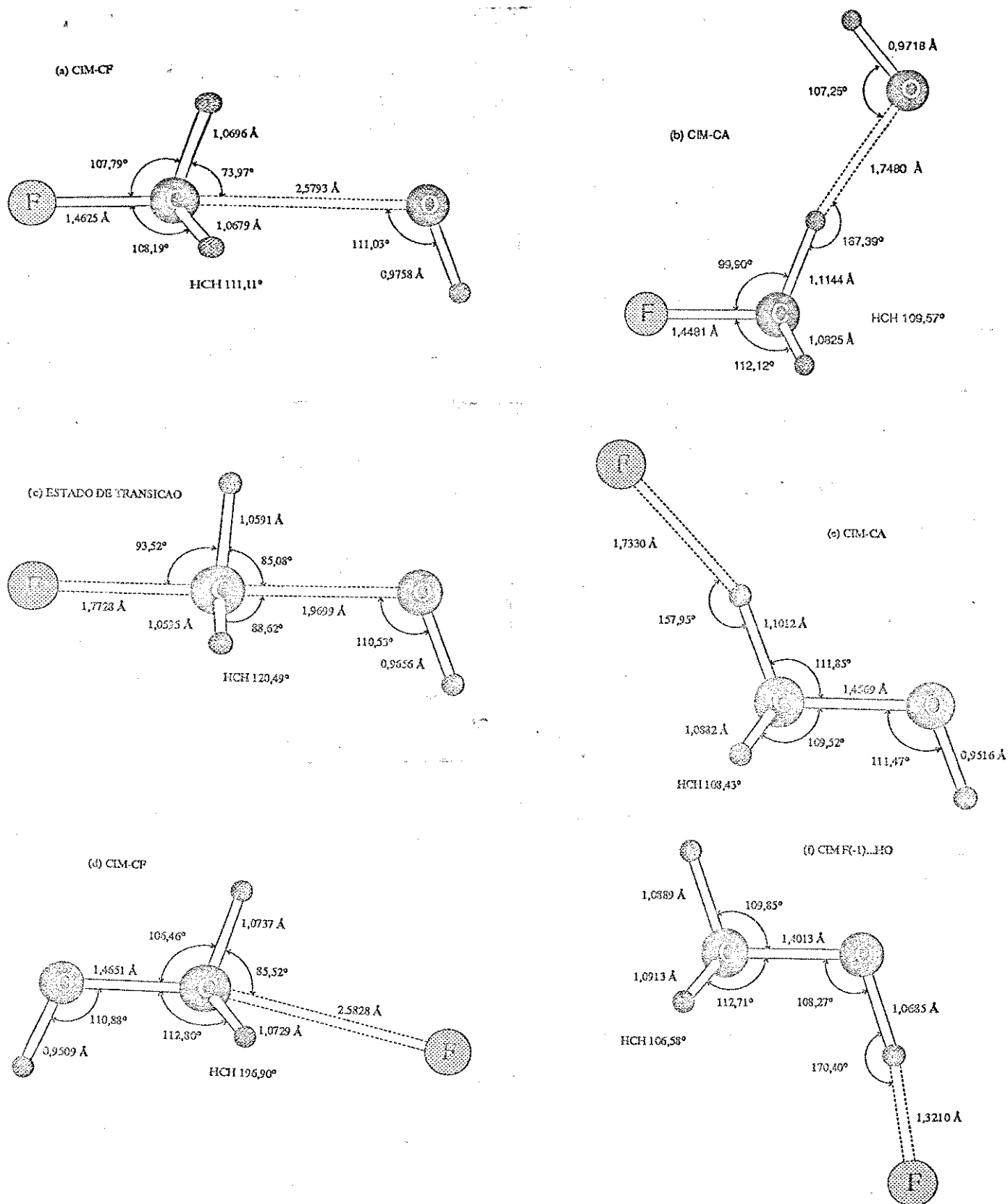


FIGURA 2.2 : Estrutura das espécies da coordenada de reação do sistema $\text{HO}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{F}^- + \text{CH}_3\text{OH}$ calculadas com a base 4-31G.

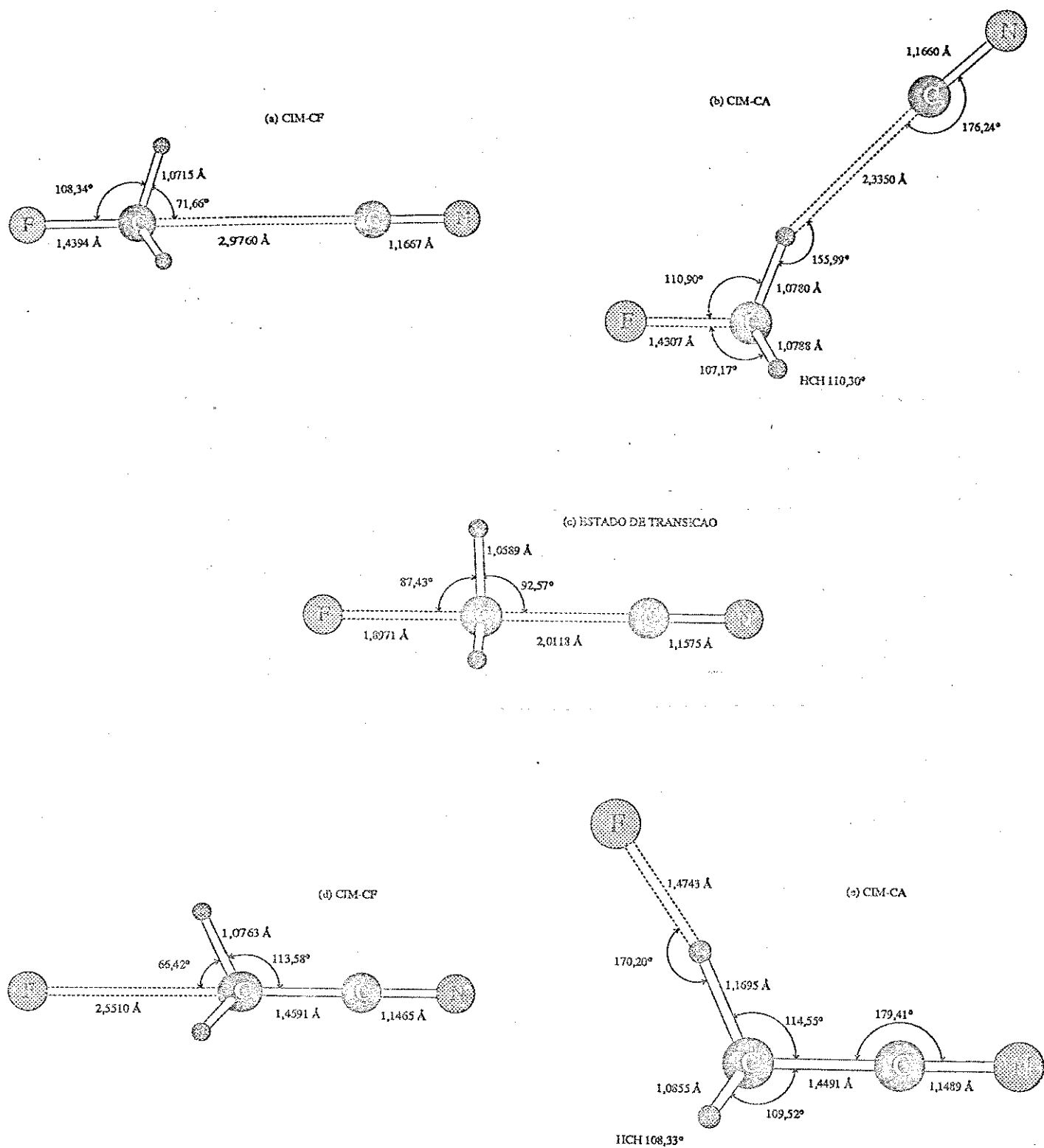


FIGURA 2.3 : Estrutura das espécies da coordenada de reação do sistema $\text{NC}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{F}^- + \text{CH}_3\text{CN}$ calculadas com a base 4-31G.

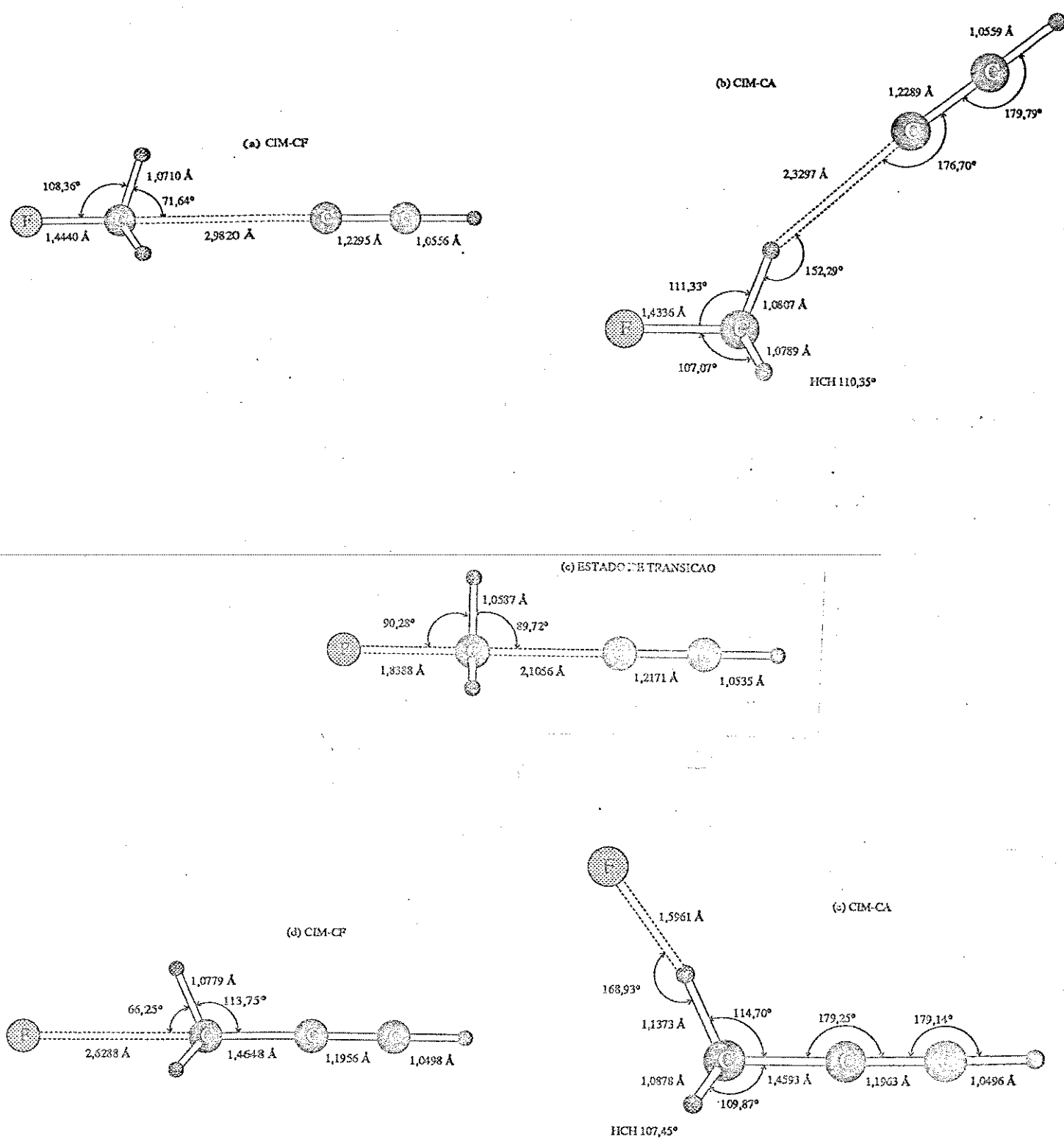
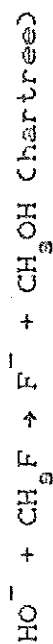


FIGURA 2.4 : Estrutura das espécies da coordenada de reação do sistema $\text{HCC}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{F}^- + \text{CH}_3\text{CCH}$ calculadas com a base 4-31G.

TABELA 2.1 : Energia dos reagentes e produtos das reações de substituição nucleofílica e de transferência de próton (Chartree)

	4-316	DES**+/4-316	NP2	XP4(SDTQ)	DES**+/DES**+	NP2	MP4(SDTQ)
F ⁻	-99,247224	-99,443777	-99,843241	-99,630070	-99,443777	-99,843241	-99,850070
OH ⁻	-75,229799	-75,400127	-75,616559	-75,636106	-75,401162	-75,616114	-75,629550
CN ⁻	-92,135589	-92,315772	-92,530614	-92,600974	-92,315693	-92,530699	-92,611370
CCH ⁻	-76,060757	-76,213745	-76,464975	-76,491005	-76,213945	-76,465888	-76,492003
CH ₂ F ⁻	-139,159683	-139,399381	-139,726070	-139,754859	-139,399999	-139,726625	-139,754473
CH ₃ F	-139,858610	-139,079779	-139,399395	-139,428027	-139,091097	-139,399145	-139,427825
CH ₃ OH	-114,871522	-115,075321	-115,409310	-115,440119	-115,078259	-115,409404	-115,440174
CH ₃ CN	-131,728271	-131,952138	-132,371933	-132,410312	-131,952575	-132,371381	-132,409359
CH ₃ CCH	-115,701329	-115,888210	-116,280065	-116,323123	-115,898451	-116,280560	-116,323774
H ₂ O	-75,908336	-76,049007	-76,247133	-76,256082	-76,049563	-76,247414	-76,259350
HCN	-92,731929	-92,890126	-93,171592	-93,193060	-92,890249	-93,171169	-93,192701
HCCH	-76,711413	-76,832888	-77,084782	-77,111075	-76,832999	-77,083389	-77,111728

TABELA 2.2 : Energia das espécies da coordenada de reação de reação do sistema

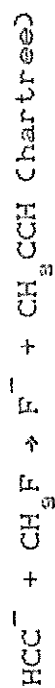


	4-31G	DOSM ⁺ //4-31G	MP2	MP4(SDTQ)	DOSM ⁺ //DOSM ⁺	MP2	MP4(SDTQ)
HO...CH ₃ F (CIM-CF)	-214.124246	-214.457338	-215.035321	-215.075625	-214.503451	-215.036074	-215.076107
HO...CH ₃ F (CIM-CA)	-214.126316	-214.457159	-215.035301	-215.073879	-214.502686	-215.037931	-215.075338
(HO...CH ₃ ...F) ⁻	-214.110318	-214.473052	-215.016862	-215.059481	-214.473763	-215.016934	-215.059492
F...CH ₃ OH (CIM-CF)	-214.149385	-214.529136	-215.064662	-215.103286	-----	-----	-----
F...CH ₃ OH (CIM-CA)	-214.148391	-214.528034	-215.064616	-215.103506	-214.530639	-215.065319	-215.109950
F...HOCH ₃	-214.186683	-214.558747	-215.069317	-215.136349	-214.551271	-215.068032	-215.135430

TABELA 2.3 : Energia das espécies da coordenada de reação de sistema
 $\text{NC}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{F}^- + \text{CH}_3\text{CN (chartree)}$

	4-31G	DGSM ⁺ //4-31G	NP2	MP4(CSDTQ)	DGSM ⁺ //DGSM ⁺	NP2	NP4(CSDTQ)
$\text{NC}^- \dots \text{CH}_3\text{F (CIM-CF)}$	-231,016266	-231,412994	-232,013949	-232,062055	-231,414727	-232,012766	-232,061818
$\text{NC}^- \dots \text{CH}_3\text{F (CIM-CA)}$	-231,014252	-231,406986	-232,006957	-232,056907	-----	-----	-----
$(\text{NC}^- \dots \text{CH}_3 \dots \text{F})^-$	-230,973714	-231,393413	-231,983500	-232,036938	-231,357709	-231,983447	-232,035051
$\text{F}^- \dots \text{CH}_3\text{CN (CIM-CF)}$	-231,020836	-231,422335	-232,041832	-232,067904	-231,424392	-232,042392	-232,069875
$\text{F}^- \dots \text{CH}_3\text{CN (CIM-CA)}$	-231,031704	-231,426021	-232,050793	-232,095421	-231,426293	-232,049781	-232,096062

TABELA 2.4 : Energia das espécies da coordenada de reação do sistema



	4-31G	DOSM ⁺ //4-31G	MP2	MP4(CSDTQ)	DOSM ⁺ //DOSM ⁺	MP2	MP4(CSDTQ)
HCC ⁻ ...CH ₃ F (CIM-CF)	-214,944032	-215,310077	-215,885556	-215,940107	-215,311657	-215,885833	-215,940330
HCC ⁻ ...CH ₃ F (CIM-CA)	-214,941521	-215,307474	-215,882405	-215,936671	-----	-----	-----
(HCC...CH ₃ ...F) ⁻	-214,912990	-215,272708	-215,863673	-215,930411	-215,272163	-215,864923	-215,921013
F ⁻ ...CH ₃ CCH (CIM-CF)	-214,978153	-215,344909	-215,937351	-215,939421	-215,346654	-215,939354	-215,938467
F ⁻ ...CH ₃ CCH (CIM-CA)	-214,983745	-215,343691	-215,944741	-215,935341	-215,350801	-215,945013	-215,928161

Quando as diferenças de energia entre os complexos são calculadas com uma base D95**+, utilizando geometrias otimizadas 4-31G, verificamos que, na associação de todos os ions com o CH_3F , os CIMS-CF são as estruturas mais estáveis (em 0,40 ; 1,89 e 1,63 kcal/mol com referência ,respectivamente, às reações do OH^- , CN^- e CCH^-). Os CIMS-CA do F^- com os produtos de substituição das reações do NC^- e HCC^- como fluoreto de metila constituem as configurações preferenciais destes complexos, respectivamente por 1,93 e 2,50 kcal/mol. O CIM-CF do F^- com o metanol é mais estável que o respectivo CIM-CA por 0,69 kcal/mol.

A inclusão da energia de correlação eletrônica até o nível MP4 leva a novas modificações nos valores relativos da energia dos complexos ion-molécula. A estrutura centrada na aresta novamente calculada com a mais estável na associação do OH^- com o CH_3F por uma diferença de energia mínima de 0,03 kcal/mol do CIM-CF. Nos demais sistemas os CIMS-CF são mais estáveis, aumentando suas estabilidades relativas dos CIMS-CA para 2,35 kcal/mol para o CN^- e 2,03 kcal/mol para o CCH^- . As configurações centradas na aresta são mais estáveis na associação do F^- com o metanol por 0,14 kcal/mol; 5,44 kcal/mol com a acetonitrila e 9,47 kcal/mol com o propino. Este comportamento dos sistemas indica que a energia de correlação é relativamente mais significativa nos complexos centrados na aresta.

Com relação aos estados de transição (estruturas 2.2(c), 2.3(c) e 2.4(c)), Wolfe *et al.*⁽⁹⁷⁾ mostraram a existência de relações estruturais significativas do ângulo HCF e da distância de ligação CF, calculados com uma base 4-31G, com o calor de reação de substituições nucleofílicas no fluoreto de metila. O comportamento determinado destes parâmetros geométricos indica que a distância de ligação CF tende a diminuir e o ângulo HCF a crescer com o aumento da exotermicidade da reação. Estas tendências tem somente valor qualitativo pois a limitação da base empregada na descrição de ânions, principalmente no F^- , leva a que os parâmetros obtidos estejam deslocados no sentido de

valores mais próximos a estrutura dos produtos.

As diferenças extremamente pequenas de energia entre as estruturas dos complexos íon-molécula, principalmente no sistema do ânion hidroxila com o CH_3F , determinam uma grande sensibilidade dos resultados à metodologia empregada. Nesta situação, efetuamos uma avaliação dos resultados obtidos em nível D95**+/4-31G realizando uma comparação com as geometrias otimizadas e as diferenças de energia entre as estruturas calculadas integralmente com a base D95**+. Deste modo, foi possível aferir a influência da base 4-31G, empregada na obtenção das geometrias das espécies e das frequências vibracionais, sobre os resultados. Os resultados obtidos com a base D95**+ também serão utilizados nos estudos sobre a origem da barreira de substituição desenvolvido no Capítulo 4.

Comparando as geometrias otimizadas com a base D95**+, apresentadas nas Figuras 2.5 a 2.7, com as geometrias 4-31G podemos observar algumas mudanças significativas. A presença na base D95**+ de funções de polarização e, principalmente, de funções difusas melhora a descrição da região a maiores distâncias dos núcleos em comparação a da oferecida pela base 4-31G. Como resultado, as distâncias entre o íon e a molécula nos complexos são cerca de 0,2 Å maiores em relação às obtidas com a base 4-31G. Nos CIMs-CA os ângulos CHX^- apresentam maiores desvios da linearidade, indicando uma maior interação com os hidrogênios da metila situados a maiores distâncias.

O sistema do ânion OH^- é o que apresenta maiores modificações nas estruturas com a base D95**+. O CIM-CF do OH^- com o CH_3F (estrutura 2.5(a)) perde completamente qualquer característica direcional dos orbitais p do oxigênio e passa a apresentar uma geometria rigorosamente C_{3v} . Este comportamento indica um caráter mais puramente eletrostático da ligação. Este tipo de estrutura foi também obtida por Gronert⁽⁵³⁾ para o CIM-CF

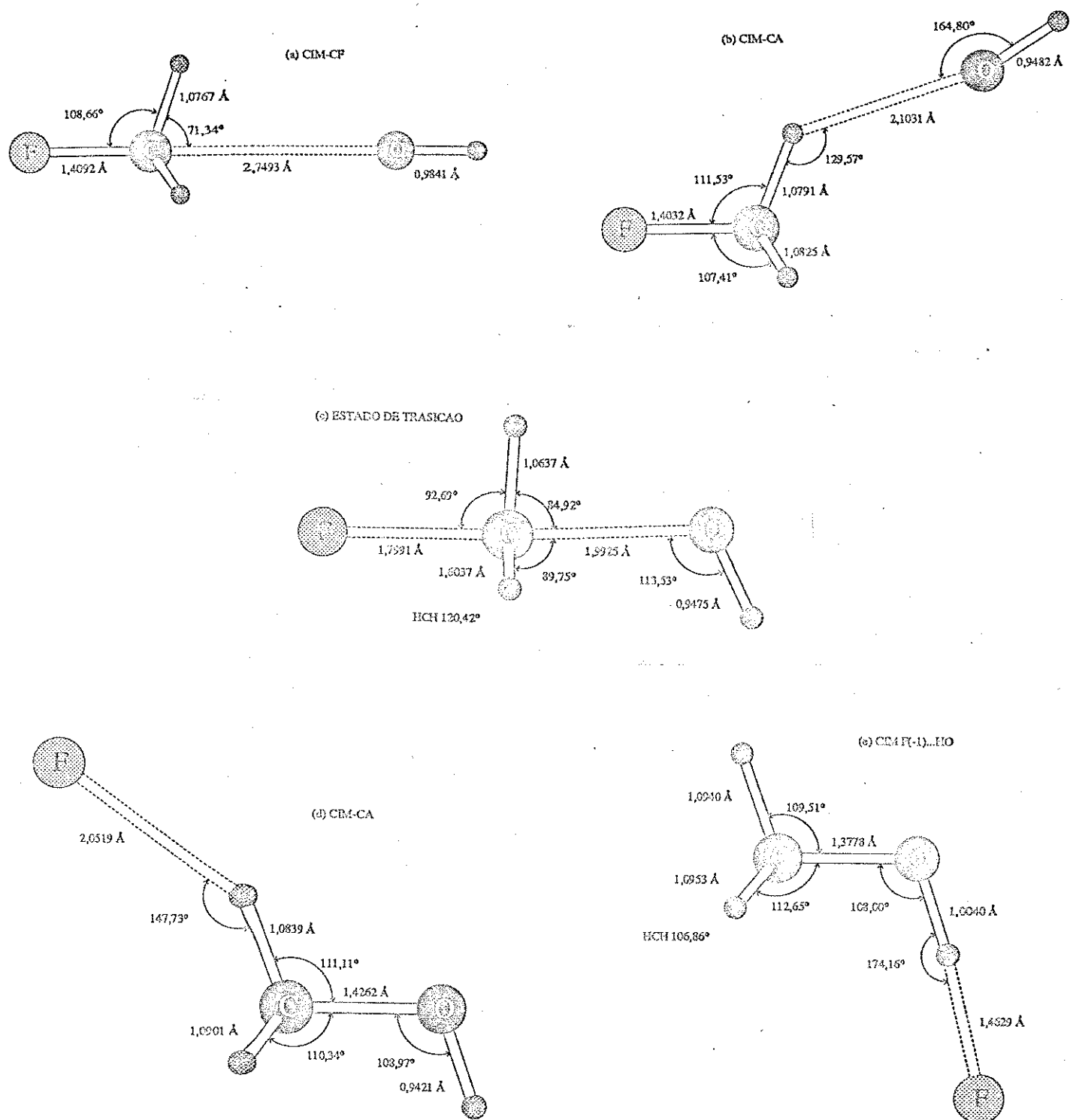


FIGURA 2.5 : Estrutura das espécies da coordenada de reação do sistema $\text{HO}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{F}^- + \text{CH}_3\text{OH}$ calculadas com a base D95***.

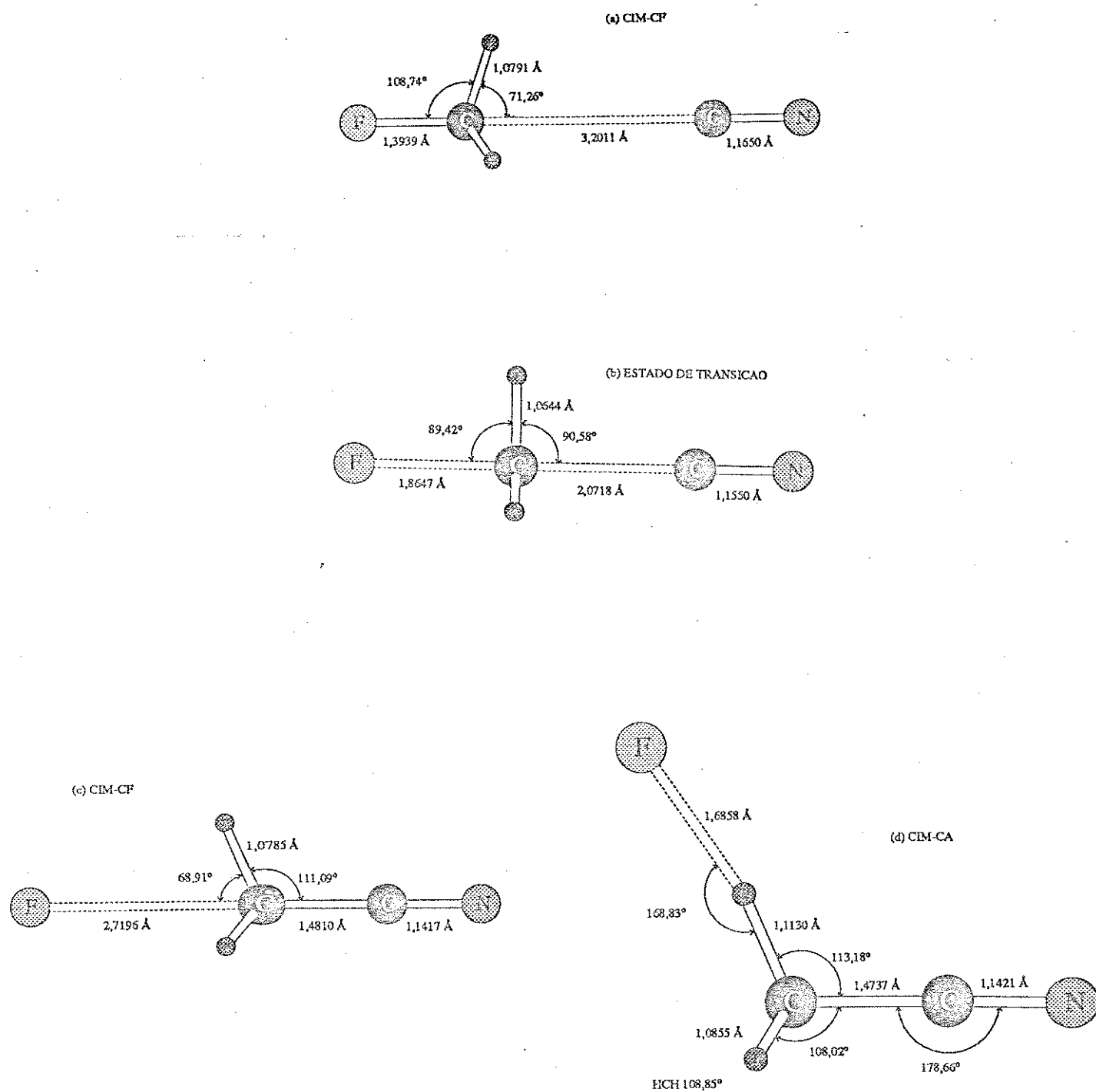
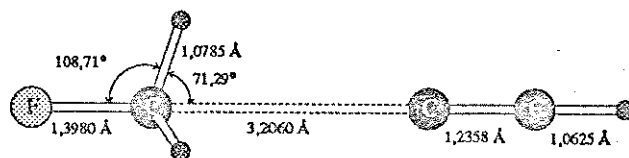
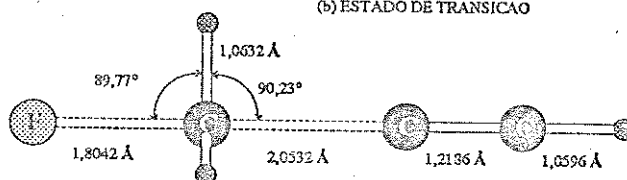


FIGURA 2.6 : Estrutura das espécies da coordenada de reação do sistema $\text{NC}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{F}^- + \text{CH}_3\text{CN}$ calculadas com a base D95**+.

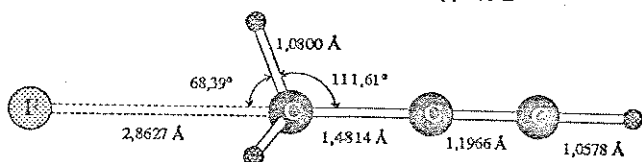
(a) CIM-CF



(b) ESTADO DE TRANSICAO



(c) CIM-CF



(d) CIM-CA

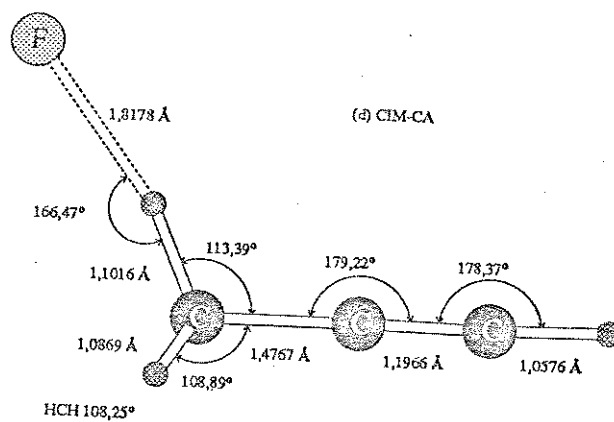


FIGURA 2.7 : Estrutura das espécies da coordenada de reação do sistema $\text{HCC}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{F}^- + \text{CH}_3\text{CCH}$ calculadas com a base 4-31G.

do OH^- com o CH_3Cl . Em concordância com os resultados obtidos nos cálculos D95**+/4-31G, o CIM-CF do OH^- é mais estável que o CIM-CA em 0,31 kcal/mol. Nenhuma estrutura do tipo centrada na face do F^- com o metanol é estável. Nas tentativas de sua obtenção foi observada a migração do F^- em direção ao grupo OH do álcool (estrutura 2.5(d)).

Nos demais sistemas a principal modificação observada com a base D95**+ é a instabilidade dos CIMs-CA do CN^- e CCH^- com o CH_3F . Menos que uma evidência da inexistência destes complexos, esta situação parece decorrer da supressão da barreira de interconversão entre os complexos, resultante do aumento caráter iônico observado com a base D95**+. Nos CIMs do F^- com o propino e a acetonitrila (estruturas 2.7(d) e 2.8(d)) a maior estabilidade do CIM centrado na aresta é confirmada (2,48 e 3,10 kcal/mol em relação aos respectivos CIM-CF).

As modificações nas geometrias dos estados de transição com a base D95**+ foram pequenas (estruturas 2.5(c), 2.6(b) e 2.7(b)). Os ângulos FCH apresentaram reduções em $0,8^\circ$ no estado de transição da reação do HO^- com o CH_3F e $0,5^\circ$ no da reação do HCC^- . No estado de transição da reação do NC^- este ângulo apresentou um crescimento de 2° . Estes efeitos devem-se a presença de funções difusas na base que permitem uma melhor acomodação do excesso de carga sobre o F^- .

Os complexos ion-molécula apresentam diferentes características de ligação com as bases D95**+ e 4-31G. Na Tabela 2.5 é exemplificado, com o sistema da hidroxila com o fluoreto de metila, o comportamento da carga líquida de Mulliken no ânion e da população de ligação entre os fragmentos com as bases 4-31G e D95**+.

Os CIMs-CF apresentam, com a base 4-31G, uma maior concentração do excesso de carga do sistema no ânion e menor densidade eletrônica entre os fragmentos quando comparados com os CIMs-CA. A carga sobre o ânion indica que a ligação entre os fragmentos dos CIMs-CF pode ser aproximadamente representada por um modelo de interações eletrostáticas clássicas, enquanto que os CIMs-CA apresentam maiores características de ligação química entre os fragmentos. Estes mesmos parâmetros obtidos com geometrias otimizadas com base D95***+ mostram uma tendência de uma ligação ainda mais marcadamente iônica, embora as nuances verificadas com a base 4-31G sejam também observadas.

No Apêndice I estão relacionados os números de onda vibracionais das espécies características da coordenada de reação dos sistemas empregados como reações-modelo. Verificamos que alguns CIMs-CF apresentam números de onda vibracionais imaginários, incompatíveis com a característica de mínimo da superfície de energia potencial atribuída a estas espécies. Černušác et al.⁽⁴¹⁾ atribuem este tipo de resultado a possibilidade de múltiplos mínimos e máximos de pequena altura na região de longa distância entre o ânion e o substrato. Esta interpretação, contudo, parece não se sustentar na estabilidade destas estruturas estabelecidas a partir de minimizações de

TABELA 2.5 : Carga líquida sobre o ânion e população de ligação dos CIMs do sistema OH^- e CH_3F (u.e.)

ESPÉCIE	CARGA ($\times 10^{-3}$)		$P_{x,y}^-$	
	4-31G	D95***+	4-31G	D95***+
$\text{HO}^- \dots \text{CH}_3\text{F}$ (CIM-CF)	-0,920	-0,981	0,062	-0,067
$\text{HO}^- \dots \text{CH}_3\text{F}$ (CIM-CA)	-0,860	-0,975	0,153	-0,078
$\text{F}^- \dots \text{CH}_3\text{OH}$ (CIM-CF)	-0,915		0,083	
$\text{F}^- \dots \text{CH}_3\text{OH}$ (CIM-CA)	-0,875	-0,968	0,123	-0,025

diferentes pontos. Em nossos resultados verificamos que a existência de números de onda imaginários em alguns CIMS-CF esta sempre associada a presença de um CIM-CA de menor energia, enquanto que esta característica não é observada quando o CIM-CF é o mais estável.

A despeito da relevância dos pontos de máximo e mínimo na definição da superfície de energia potencial, existem obvias dificuldades em inferir a forma global da superfície a partir de um número tão reduzido de pontos. Um mapeamento completo da superfície de energia potencial esta fora dos limites impostos pelos nossos recursos computacionais. No entanto, uma interpretação compatível com os resultados obtidos na caracterização vibracional das espécies é que, nas situações descritas, os complexos centrados na face sejam efetivamente estados de transição referentes a interconversão entre complexos centrados na aresta. Estas estruturas somente são acessíveis por um processo de minimização pelas restrições impostas pela simetria atribuída ao sistema.

Shi e Boyd realizaram estudos de reações S_N2 utilizando bases extendidas do tipo 6-31++G** , incluindo as reações do OH^- e CN^- com o $CH_3F^{(50)}$. As geometrias da maioria das espécies obtidas por estes pesquisadores nestas reações são muito semelhantes as da base D95**⁺. Algumas diferenças importantes, no entanto, são também verificadas. O CIM-CF do OH^- com o CH_3F , que apresenta uma simetria C_{3v} com a base D95**⁺, possui uma simetria C_s com a base 6-31++G** (similar as obtidas com a base 4-31G). Uma ligação linear do ânion HO^- em complexos ion-molécula, similar a calculada com a base D95**+ na reação com o CH_3F , foi obtida por Shi e Boyd na reação com o metano. Ao contrário do que ocorre com a base D95**+, uma estrutura estável para o complexo centrado na face do F^- com o metanol foi determinada. As geometrias das espécies do sistema CN^- com o fluoreto de metila não diferem significativamente das geometrias D95**+.

Shi e Boyd também estudaram o efeito da energia de correlação, em nível MP2, sobre as estruturas das espécies da coordenada de reação S_N2 de diversos sistemas^(46,51). Suas conclusões são de que a inclusão da correlação eletrônica propicia uma significativa diminuição das distâncias íon-molécula nos CIMS, bem como das distâncias no estado de transição dos grupos de entrada e saída ao grupo metílico.

2.4 Parâmetros energéticos da coordenada de reação

Já constatamos, no item anterior, que a energia de correlação provoca alterações significativas na energia relativa dos diferentes CIMS. A seguir procuraremos avaliar a influência da variação da energia de correlação, considerada por intermédio da teoria de perturbação de Møller-Plesset, sobre as diferenças de energia das espécies na coordenada de reação.

Os parâmetros energéticos característicos da coordenada de reação S_N2 dos sistemas estudados nos níveis MP4/D95**+//4-31G e MP4/D95**+//D95**+ encontram-se nas Tabelas 2.6 a 2.8. Podemos observar que a energia de correlação eletrônica produz grandes alterações sobre os parâmetros energéticos como decorrência da variação desta contribuição à energia total nas diferentes espécies. A inclusão da energia de correlação, ao nível MP2, ocasiona um aumento da energia de associação dos CIMS de 2 a 4 kcal/mol. Este aumento da energia de associação deve-se a uma maior contribuição relativa da correlação nos CIMS. A consideração dos termos até quarta ordem (MP4) provoca pequenas alterações na energia de associação dos CIMS (menor que 0,2 kcal/mol).

A inclusão de correlação tem um drástico efeito sobre as barreiras de ativação. É observada uma expressiva diminuição, da ordem de 5 a 10 kcal/mol, nos valores deste parâmetro ao nível MP2 em relação aos obtidos a nível Hartree-Fock. Nos resultados no nível MP4, uma diminuição adicional da ordem de 1 kcal/mol foi obtida. Uma grande influência da energia de correlação é também verificada sobre as diferenças energéticas entre reagentes e produtos nos sistemas envolvendo espécies com deslocalização eletrônica.

A comparação dos parâmetros calculados com geometria da base 4-31G com os da base D95**+ mostram valores maiores para as energias de associação dos CIMS (da ordem de 0,2 a 3 kcal/mol) e também um crescimento da energia de ativação (0,6 a 3 kcal/mol). As diferenças nas energias de associação são mais significativas nos CIMS do tipo centrado na aresta. Como exposto anteriormente, as geometrias dos CIMS obtidas com a base D95**+ variam significativamente em relação as correspondentes geometrias 4-31G, notadamente nas distâncias íon-molécula. Assim, a avaliação das diferenças de energia envolvendo os CIMS é efetuada com um deslocamento apreciável da geometria de equilíbrio da geometria D95**+. As energias artificialmente mais elevadas dos CIMS são o principal fator responsável pela diminuição destes parâmetros energéticos comparados com os calculados com a geometria 4-31G. O erro resultante da conjugação da utilização de geometrias e energias obtidas com bases diferentes refletem-se geralmente nos resultados com inclusão de correlação.

A diferença de energia entre os produtos de transferência de próton com relação aos reagentes (ΔE_{TP}^0) indicam processos fortemente endotérmicos. A nível MP4/D95**+//D95**+ a formação de água, a partir do HO^- e do CH_3F , implica em um aumento da energia do sistema em 24,7 kcal/mol. A formação do ácido cianídrico e do acetileno, nas reações do NC^- e do HCC^- com o CH_3F , encontram-se 57,2 e 33,5 kcal/mol acima das energias dos reagentes. Estes valores estão plenamente coerentes com a não

observação experimental dos produtos dos processos de transferência de próton.

A reação do OH^- com o CH_3F foi estudada, em nível pós Hartree-Fock, por Černušák et al.⁽⁴⁴⁾ e por Shi e Boyd^(46,51). No trabalho de Černušák et al. foram utilizadas geometrias otimizadas ao nível 4-31G e bases de qualidade similar a utilizada neste estudo. A base utilizada por Černušák et al. diferencia-se basicamente na utilização de expoentes para as funções de polarização otimizadas para maximizar a incorporação da energia de correlação por perturbação de 4^a ordem no oxigênio e no flúor. Esta base, apesar de apresentar resultados inferiores em nível Hartree-Fock, geralmente permitiu uma maior incorporação de energia de correlação. As diferenças obtidas nos parâmetros energéticos em relação aos nossos resultados são da ordem de 1 kcal/mol ou menores. Como exceção temos a energia de associação do CIM-CF do íon hidroxila com o fluorometano, onde a diferença é de 2,3 kcal/mol, e a correspondente barreira aparente de ativação, em que a diferença é de 3,4 kcal/mol. Estas diferenças refletem a utilização das bases otimizadas, principalmente no oxigênio.

Shi e Boyd estudaram este sistema em nível MP2/6-31++G**//6-31++G** e MP2/6-31++G**//MP2/6-31++G**^(46,51). A comparação destes resultados com os por nós obtidos em nível semelhante mostra grande similaridade. As maiores diferenças ocorrem na energia de associação do CIM do OH^- com o fluoreto de metila calculadas com geometria 4-31G, em decorrência do efeito, já comentado, da diferença de geometria obtida com bases contendo funções difusas e de polarização. Podemos verificar, dos resultados apresentados por estes pesquisadores, que o uso de geometrias otimizadas com inclusão de efeitos de correlação em nível MP2 ocasionaram mínimas variações nos parâmetros energéticos.

TABELA 2.6 : Parâmetros energéticos da coordenada de reação do sistema



	D95**//4-31G				D95**//D95**+				OUTROS	
	HF	MP2	MP4(SDTQ)	HF	MP2	MP4(SDTQ)	MP2	MP4(SDTQ)		
$\Delta E_{X,Y}^{V,TP}$	-10,85	-12,37	-12,39	-12,99	-14,23	-14,39				
$\Delta E_{X,SN}^{V,SN}$	-11,25	-12,14	-12,35	-13,30	-14,32	-14,28		-14,50 ^a	-14,54 ^a	-10,10 ^b
$\Delta E_{X,Y}^{\ddagger}$	15,55	10,31	9,00	18,64	12,25	10,43		9,93	10,17	10,13
$\Delta E_{X,Y}^b$	4,30	-1,83	-3,36	5,33	2,07	-3,96		-4,57	-4,37	0,00
$\Delta E_{X,Y}^{V,TP}$	-5,61	-7,76	-7,30	-6,69	-7,95	-8,04				
$\Delta E_{Y,X}^{V,SN}$	-6,30	-7,61	-7,66	----	----	----		-8,55	-8,59	-8,11
$\Delta E_{Y,X}^{\ddagger}$	35,19	28,73	27,49	35,73 [*]	29,34 [*]	27,90 [*]		27,89	27,76	27,52
$\Delta E_{Y,X}^b$	28,89	21,12	19,83	29,04	21,39	19,86		19,14	19,18	19,41
ΔE^0	-24,59	-22,95	-23,19	-23,70	-23,45	-23,83		-23,71	-23,53	-19,41
ΔE_{CIM}	-19,64	-18,42	-18,49	-18,94 [*]	-17,10	-17,47		-17,76	-17,58	-17,42
$\Delta E_{Y,X}^{V,F\dots HO}$	-24,89	-29,03	-27,78	-25,88	-28,43	-27,79				
ΔE_{TP}^0	20,40	26,83	25,23	20,54	25,87	24,69				

(a) referência 51

(b) referência 41

(*) calculada em relação ao CIM-CA

TABELA 2.7 : Parâmetros energéticos da coordenada de reação do sistema
 $\text{NC}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{F}^- + \text{CH}_3\text{CN}$ (kcal/mol)

	D95xx+//4-31G				D95xx+//D95xx+				OUTROS
	HF	MP2	MP4CSDTQ3	HF	MP2	MP4CSDTQ3			
$\Delta E_{x,y}^{v,TP}$	-9,06	-13,15	-13,12	----	----	----			
$\Delta E_{x,y}^{v,SN}$	-10,95	-15,46	-15,47	-11,13	-14,20	-14,20	-8,92 ^a		
$\Delta E_{x,y}^{\ddagger}$	27,97	17,60	15,16	29,47	18,40	16,66	20,56		
$\Delta E_{x,y}^b$	17,03	2,14	0,69	18,34	4,20	2,47	11,64	2,84 ^b	
$\Delta E_{y,x}^{v,TP}$	-19,39	-22,35	-22,09	-20,67	-22,06	-22,05			
$\Delta E_{y,x}^{v,SN}$	-16,61	-16,60	-16,64	-17,57	-17,42	-17,54	-17,49		
$\Delta E_{y,x}^{\ddagger}$	33,86	35,16	31,94	35,51	36,93	33,77	36,79		
$\Delta E_{y,x}^b$	17,25	18,56	15,30	17,94	19,56	16,23	19,30		
ΔE^0	-0,29	-16,42	-14,61	-0,40	-15,37	-13,75	-7,66		
ΔE_{CM}	-5,51	-15,73	-17,48	-6,04	-13,58	-17,10	-16,23		
ΔE_{TP}^0	67,17	57,33	56,53	67,02	57,94	57,62			

(a) referência 51

(b) referência 42

TABELA 2.8 : Parâmetros energéticos da coordenada de reação do sistema
 $\text{HCC}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{F}^- + \text{CH}_3\text{CCH}$ (kcal/mol)

	D95**+/4-31G				D95**+//D95**+			
	HF	MP2	MP4CSDTQ2	HF	MP2	MP4CSDQTD	MP4CSDQTD	
$\Delta E_{x,y}^{v,TP}$	-8,75	-11,32	-11,19	----	----	----	----	
$\Delta E_{x,y}^{v,SN}$	-10,39	-13,29	-13,22	-10,62	-13,07		-12,99	
$\Delta E_{x,y}^{\ddagger}$	23,45	13,61	12,36	24,91	13,14		12,12	
$\Delta E_{x,y}^b$	13,06	0,31	-0,86	14,29	0,07		-0,87	
$\Delta E_{y,x}^{v,TP}$	-10,61	-13,45	-13,46	-11,65	-13,31		-13,45	
$\Delta E_{y,x}^{v,SN}$	-8,11	-8,84	-8,99	-9,17	-9,77		-3,94	
$\Delta E_{y,x}^{\ddagger}$	45,31	46,13	42,68	46,86	46,71		-29,78	
$\Delta E_{y,x}^b$	37,20	37,29	33,68	37,69	36,95		33,72	
ΔE^o	-24,13	-36,98	-34,55	-23,40	-36,88		-34,58	
ΔE^{CIM}	-24,35	-32,53	-34,78	-21,95	-33,57		17,39	
ΔE_{TP}^o	39,08	33,58	33,32	38,91	33,27		33,52	

Os resultados obtidos por Shi e Boyd⁽⁵¹⁾ nos parâmetros da reação inversa do sistema do ânion CN^- são muito semelhantes aos equivalentes apresentados aqui obtidos (discrepâncias da ordem de 1 kcal/mol). A energia de associação do CIM do CN^- com o CH_3F apresentam diferenças significativas (aproximadamente 8 kcal/mol) e a barreira aparente de reação é muito mais elevada (mais de 9 kcal/mol do valor por nós calculado). O parâmetro obtidos em nossos cálculos encontra-se muito mais próximo do valor calculado por Černušák e Urban⁽⁴⁴⁾ (somente 2,1 kcal/mol maior). A reação do CCH^- com o CH_3F não foi estudada anteriormente.

Realizando as adequadas correções derivadas da Mecânica Estatística podemos obter valores teóricos para as funções termodinâmicas acessíveis experimentalmente. A diferença de energia total entre produtos e reagentes esta relacionada com o calor de reação pela equação :

$$\Delta H_T^0 = \Delta E^0 + \Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{rot}} + \Delta E_{\text{trans}} + \text{PAV} \quad (2.1)$$

e a entalpia de ativação por :

$$\Delta H_T^\ddagger = \Delta E_{\text{xy}}^b + \Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{rot}} + \Delta E_{\text{trans}} + \text{PAV} \quad (2.2)$$

que, por sua vez, pode ser relacionada com a energia de ativação de Arrhenius, numa reação bimolecular, por :

$$E_a = \Delta H_T^\ddagger + 2RT \quad (2.3)$$

Estes parâmetros termodinâmicos permitem uma avaliação dos resultados obtidos teoricamente pela comparação com informação experimental. Nas Tabelas 2.9 a 2.11 os parâmetros energéticos corrigidos termodinamicamente são comparados com a informação experimental disponível para estes sistemas.

TABELA 2.9 : Funções termodinâmicas e parâmetros energé -
ticos corrigidos com a energia vibracional do
sistema $\text{HO}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{F}^- + \text{CH}_3\text{OH}$ (kcal/mol)

	HF	MP2	MP4(CSDTQ)	EXP	OUTROS ^d
$\Delta E_{X,Y}^{v,TP} + \text{EPZ}$	-9,91	-11,43	-11,45		
$\Delta E_{X,Y}^{v,SN} + \text{EPZ}$	-10,18	-11,07	-11,29		-8,8
$\Delta E_{X,Y}^* + \text{EPZ}$	16,08	10,84	9,53		10,6
$\Delta E_{X,Y}^b + \text{EPZ}$	5,90	-0,23	-1,76		
$\Delta E_{Y,X}^{v,TP} + \text{EPZ}$	-5,44	-7,59	-7,63		
$\Delta E_{Y,X}^{v,SN} + \text{EPZ}$	-6,12	-7,43	-7,48		-7,1
$\Delta E_{Y,X}^* + \text{EPZ}$	33,55	27,09	22,85		25,2
$\Delta E_{Y,X}^b + \text{EPZ}$	27,44	19,67	18,38		18,1
$E_{v,F \dots \text{HO}} + \text{EPZ}$	-24,62	-28,77	-27,52	-29,6 ^a	
$\Delta H_{297\text{ K}}^*$	4,93	-1,20	-2,73		0,9
$E_a(297\text{ K})$	6,11	-0,02	-1,55	$2,7 \pm 0,2^b$	2,1
$\Delta H_{298\text{ K}}^0$	-21,88	-20,24	-20,48	$-18,0 \pm 3^c$	-16,6
$\Delta H_{298\text{ K}}^{0,TP}$	18,48	24,91	23,31		

(a) referências 81 e 82

(b) referência 6

(c) referências citadas em 6

(d) referência 41

TABELA 2.10 : Funções termodinâmicas e parâmetros energé -
ticos corrigidos com a energia vibracional do
sistema $\text{NC}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{F}^- + \text{CH}_3\text{CN}$ (kcal/mol)

	HF	MP2	MP4(SDTQ)	EXP
$\Delta E_{X,Y}^{v,TP} + \text{EPZ}$	-8,08	-12,17	-12,14	
$\Delta E_{X,Y}^{v,SN} + \text{EPZ}$	-10,09	-14,60	-14,61	
$\Delta E_{X,Y}^{\ddagger} + \text{EPZ}$	27,58	17,21	15,77	
$\Delta E_{X,Y}^b + \text{EPZ}$	17,50	2,61	1,16	
$\Delta E_{Y,X}^{v,TP} + \text{EPZ}$	-20,17	-23,13	-22,87	-16,0 ^a
$\Delta E_{Y,X}^{v,SN} + \text{EPZ}$	-16,79	-16,78	-16,82	
$\Delta E_{Y,X}^{\ddagger} + \text{EPZ}$	33,50	34,80	31,58	
$\Delta E_{Y,X}^b + \text{EPZ}$	16,71	18,02	14,76	
$\Delta H_{297\text{ K}}^{\ddagger}$	17,52	2,75	1,28	
E_a (297 K)	18,70	3,93	2,46	$\geq 3,8^b$
$\Delta H_{298\text{ K}}^0$	0,49	-15,64	-13,83	$2,1 \pm 5^c$
$\Delta H_{298\text{ K}}^{0,TP}$	63,51	53,67	52,67	

(a) referência 83

(b) referência 6

(c) referências citadas em 6

TABELA 2.11 : Funções termodinâmicas e parâmetros energé -
ticos corrigidos com a energia vibracional do
sistema $\text{HCC}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{F}^- + \text{CH}_3\text{CCH}$ (kcal/mol)

	HF	MP2	MP4(CSDTQ)	EXP
$\Delta E_{x,y}^{v,TP} + \text{EPZ}$	-9,91	-11,43	-11,45	
$\Delta E_{x,y}^{v,SN} + \text{EPZ}$	-10,18	-11,07	-11,29	
$\Delta E_{x,y}^{\ddagger} + \text{EPZ}$	16,08	10,84	9,53	
$\Delta E_{x,y}^b + \text{EPZ}$	5,90	-0,23	-1,76	
$\Delta E_{y,x}^{v,TP} + \text{EPZ}$	-5,44	-7,59	-7,63	
$\Delta E_{y,x}^{v,SN} + \text{EPZ}$	-6,12	-7,43	-7,48	
$\Delta E_{y,x}^{\ddagger} + \text{EPZ}$	33,55	27,09	25,65	
$\Delta E_{y,x}^b + \text{EPZ}$	27,44	19,67	18,38	
$\Delta H_{297\text{ K}}^{\ddagger}$	13,15	0,40	-0,77	
E_a (297 K)	14,33	1,58	0,41	$\geq 4,5^a$
$\Delta H_{298\text{ K}}^0$	-22,82	-35,67	-33,24	$-31,4 \pm 4^b$
$\Delta H_{298\text{ K}}^{0,TP}$	35,84	30,34	30,08	

(a) referência 6

(b) referências citadas em 6

Os calores de reação do HO^- e HCC^- com o CH_3F apresentam boa concordância com os valores experimentais (variações de cerca de 1 kcal/mol). A estimativa teórica do calor de reação do CN^- encontra-se mais distante dos resultados experimentais. Os dados experimentais do calor de reação do CN^- com o CH_3F apresentam maior imprecisão devido a inexistência de um valor confiável para a entalpia de formação do CN^- e da acetonitrila. Contudo o comportamento cinético do sistema indica a formação da acetonitrila como sentido espontâneo da reação.

A informação experimental sobre variações de entalpia de associação em complexos íon-molécula é restrita. O valor disponível para o sistema F^- e metanol é próximo (cerca de 2 kcal/mol maior) ao valor teórico da energia de associação do complexo do F^- interagindo com o hidrogênio da hidroxila ($\Delta E_{Y,X}^{V,F \cdots \text{HO}}$). O valor determinado experimentalmente do complexo do íon fluoreto com a acetonitrila é 6,9 kcal/mol, maior que o valor previsto teoricamente para a formação do CIM-CA deste sistema ($\Delta E_{Y,X}^{V,SN}$), embora esteja muito próximo ao previsto para o do complexo centrado na face.

Estimativas das energias de ativação são disponíveis para as reações estudadas. Resultados experimentais diretos destes parâmetros não são disponíveis pela inexistência de estudos cinéticos a várias temperaturas. Um procedimento comum é estimar a energia de ativação com base na equação de Arrhenius^(5-6,84), utilizando como fator pré-exponencial a constante de velocidade teórica de captura do íon pela molécula pela teoria ADO (Average Dipole Orientation Theory)⁽⁸⁵⁻⁸⁷⁾. Esta estimativa pode ser considerada como um limite superior para a energia de ativação, pois este tratamento simplificado desconsidera fatores limitantes, tais como efeitos estéricos e de orientação, no processo de interação entre as espécies. As energias de ativação teóricas obtidas em nossos cálculos encontram-se abaixo destes valores limite em todas as reações (variando entre 1,4 a 4,6

kcal/mol). Os correspondentes valores obtidos por Černušák e Urban⁽⁴²⁾, embora mais elevados, são ainda inferiores a estes limites. Shi e Boyd⁽⁵¹⁾ obtiveram entalpias de ativação menores na reação da hidroxila com o fluorometano e muito acima da estimativa baseada nos dados experimentais na reação com o íon cianeto.

2.5 Conclusões

Com base nos estudos efetuados sobre as coordenadas de reação dos nossos sistemas-modelo de substituição nucleofílica podemos elaborar algumas considerações sobre o comportamento destes sistemas e da metodologia de cálculo utilizada para o seu estudo.

Primeiramente verificamos que existe a possibilidade de uma efetiva participação dos complexos do tipo centrado na aresta na determinação do comportamento e reatividade dos sistemas. Uma caracterização da coordenada de reação de um sistema passível de sofrer uma reação de substituição nucleofílica não é completa sem a averiguação da estabilidade relativa deste tipo de complexo com relação ao respectivo complexo centrado na face. Nos sistemas estudados, este tipo de complexo apresentou energias próximas à dos complexos centrados na face e, com frequência, correspondem a configuração mais estável. Apesar disto, verificou-se a impossibilidade da ocorrência de reações de transferência de próton nestes sistemas.

A configuração centrada na face é preferencial na associação dos íons HO^- , NC^- e HCC^- com o fluoreto de metila, seguindo a proposição tradicional do processo de substituição nucleofílica.

A configuração centrada na aresta é preferida na associação do ânion fluoreto com os produtos de reação. Esta

situação parece indicar que o afastamento do grupo de saída no processo de substituição não ocorre na mesma direção da entrada do grupo nucleofílico, mas desviando-se em direção de um dos hidrogênios da metila. Nesta etapa da reação os complexos centrados na face provavelmente correspondem a estados de transição da interconversão dos complexos centrados na aresta.

O sistema do ânion hidroxila com o fluoreto de metila revelou-se particularmente crítico. As diferenças de energia entre os CIMS-CA e CF foram muito pequenas, tanto na associação do OH^- com o CH_3F como do F^- com o metanol em todos os níveis de cálculo empregados. Nestas condições os ânions neste sistema podem apresentar grande mobilidade sobre toda a região da face da metila.

Todos sistemas estudados apresentaram grande sensibilidade de comportamento em relação a metodologia de cálculo utilizada. Com relação a caracterização estrutural dos sistemas, a base 4-31G mostrou deficiências em decorrência da ausência de funções difusas e de polarização, levando a uma pobre descrição da geometria das espécies iônicas. Estas deficiências resultam em distorções nos estados de transição e menores distâncias ion-molécula nos CIMS. O menor dispêndio de tempo computacional permitiu a realização da caracterização vibracional das estruturas que demonstrou ser estritamente necessária nestes sistemas. As características de ligação dos complexos ions-molécula com a base 4-31G facilitam a obtenção da estrutura de todas espécies do sistema.

A base D95**+ permite a obtenção de resultados de grande confiabilidade devido a sua correta descrição das espécies iônicas. Os resultados indicam uma forte característica iônica para as interações dos complexos ion-molécula. O forte caráter iônico da ligação determina a inexistência de barreiras de interconversão entre os complexos centrado na face e centrados na aresta. Esta característica também implica em dificuldades

técnicas na obtenção das espécies menos estáveis. Mesmo os resultados com esta base não podem ser ainda considerados com definitivos. Estudos existentes com inclusão de energia de correlação⁽⁵¹⁾ indicam uma redução no caráter iônico das ligações do íon com a molécula, com repercursões potencialmente significativas sobre as geometrias e energias relativas das espécies. A distância da base D95**+ do limite Hartree-Fock indica a possibilidade de efeitos ainda significativos de superposição de base e de convergência na incorporação de energia de correlação pela série de perturbação.

A inclusão da energia de correlação confirmou-se como tendo grande influência sobre os parâmetros energéticos da coordenada de reação em consequência da incorporação diferencial desta contribuição a energia total nos estados de transição, nas diferentes estruturas dos complexos íon-molécula e nas espécies com deslocalização eletrônica. A maior parte dos efeitos de correlação eletrônica nos parâmetros energéticos foram incorporados já ao nível MP2, principalmente nas energias de associação dos CIMs e nas diferenças de energia entre produtos e reagentes sem espécies contendo deslocalização eletrônica. A contribuição do termo de quarta ordem foi significativa particularmente nas energias de ativação e na diferença de energia entre produtos e reagentes nas reações com espécies deslocalizadas. Este comportamento indica a probabilidade de que a inclusão de termos de maior ordem na série de perturbação possam vir a ter importância nos valores dos parâmetros da coordenada de reação.

CAPÍTULO 3. EFICIÊNCIAS DE REAÇÃO

3.1 Introdução

A maior parte da informação experimental disponível sobre reações de substituição nucleofílica em fase gasosa provém de estudos cinéticos obtidos por técnicas como a espectroscopia de ressonância ciclotrônica de íons e a espectrometria de massa de alta pressão. Desta modo os parâmetros cinéticos derivados destes estudos, constantes de velocidade globais e eficiências de reação, potencialmente representam informações importantes para a avaliação de estudos teóricos de reações S_N2 .

Brauman et al.^(7,8) propuseram a aplicação da teoria de reações unimoleculares RRKM⁽⁸⁸⁻⁸⁹⁾ (das iniciais dos pesquisadores que desenvolveram esta teoria: Rice, Ramsperger, Kassel e Marcus) para o cálculo teórico da eficiência de reações S_N2 . Esta formulação foi utilizada na obtenção de valores "experimentais" das barreiras de ativação destas reações, usando este parâmetro como variável empírica para reprodução das eficiências experimentais. Nestes estudos as informações necessárias para aplicação da teoria RRKM foram derivados de dados experimentais ou ajustados empiricamente.

Neste capítulo apresentamos a aplicação da teoria RRKM na obtenção de valores teóricos da eficiência das reações estudadas do fluoreto de metila, com base na caracterização estrutural, vibracional e energética desenvolvida no capítulo anterior. Este estudo visa avaliar os resultados da conjugação da teoria RRKM e cálculos teóricos *ab initio* na obtenção de estimativas de eficiências de reações ion-molécula em fase gasosa pelo mecanismo de substituição nucleofílica.

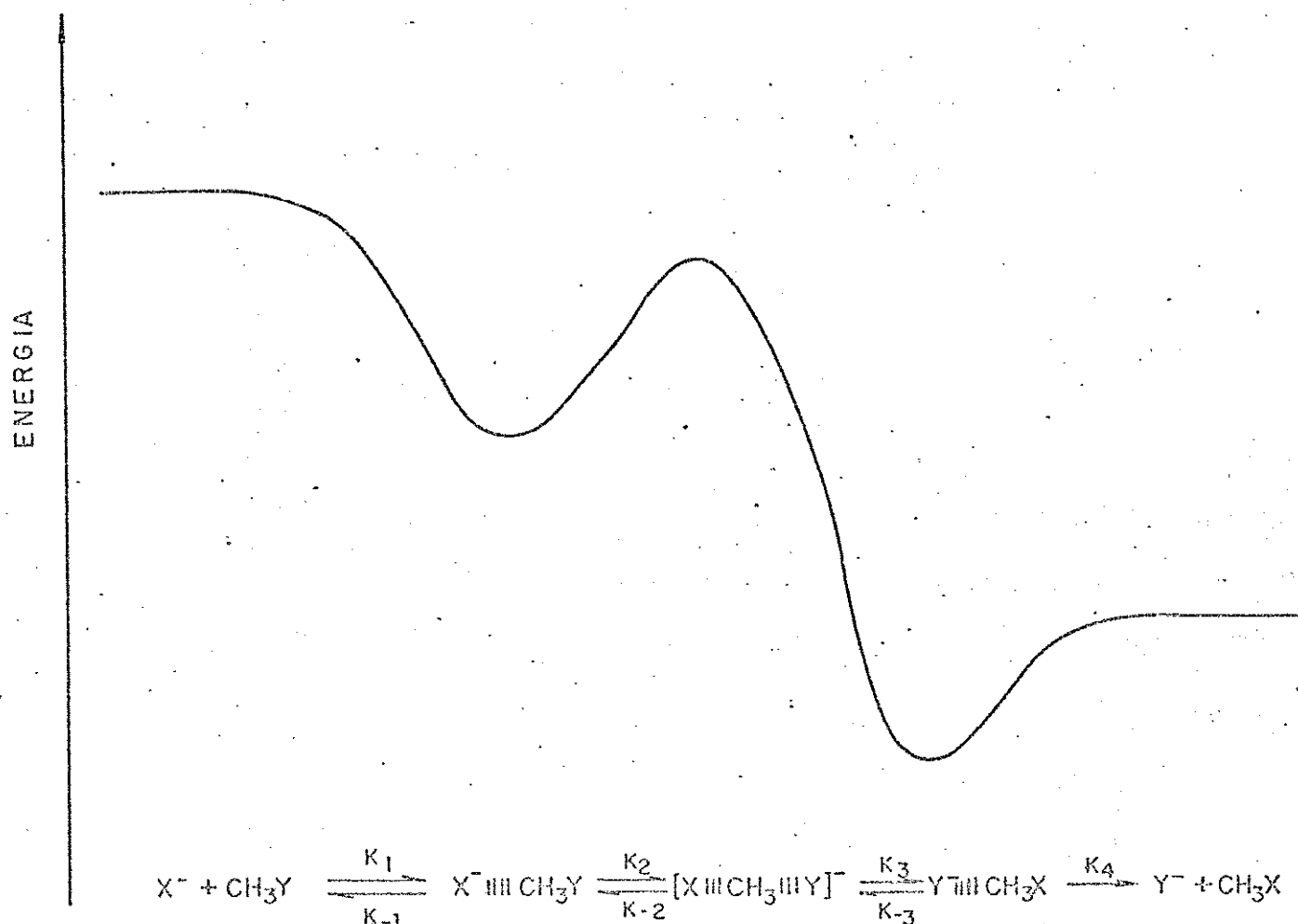


FIGURA 3.1 : Definição das constantes de velocidade dos processos elementares de uma reação S_N2 .

3.2 Cálculo da eficiência de reação pela teoria RRKM

Considerando-se a coordenada de reação proposta para as reações de substituição nucleofílica, são definidas, na Figura 3.1, as constantes de velocidade das reações elementares

existentes no processo global. Segundo estas reações elementares, a eficiência de uma reação S_N2 (Eq. 1.1) tem a seguinte expressão :

$$Ef = \frac{k_{obs}}{k_{cap}} = \frac{k_2 k_3}{(k_{-1} + k_2)k_3 + k_{-2} k_{-1}} \quad (3.1)$$

Para uma reação exotérmica podemos fazer a aproximação : $(k_{-1} + k_2)k_3 \gg k_{-2}k_{-1}$, de modo que a eficiência assume a forma simplificada de :

$$Ef = \frac{k_2}{(k_{-1} + k_2)} \quad (3.2)$$

Assim a eficiência de reação depende, tão somente, da contribuição relativa da reação elementar de substituição nas reações unimoleculares do complexo ion-molécula.

A interação eletrostática entre as espécies no processo de formação do CIM resulta num acréscimo da energia cinética. Em condições de alta pressão esta energia cinética adicional pode ser redistribuída por colisão entre as demais partículas do sistema. O grande número de complexos detectados experimentalmente em condições de alta pressão indica que esta espécie tem um tempo de vida suficientemente longo para permitir que a desativação energética ocorra em proporções tais que a detecção destas espécies torna-se possível^(49-55,90). Nas condições de baixa pressão em que são realizados os experimentos de espectroscopia de ressonância ciclotrônica de íons, a desativação por colisão é altamente improvável. Cálculos de trajetória de captura não reativa de íons por moléculas polares indicam que um grande número de colisões "internas" ocorrem durante o tempo de vida do complexo (o número deste tipo de colisões é estimado em mais de 2000)⁽⁹¹⁾. Através deste processo, o excesso de energia cinética é transferido para os demais graus

de liberdade internos do sistema, ativando-o para as reações de decomposição e substituição. Segundo a equação 3.2, a eficiência de uma reação S_N2 pode ser determinada pela relação entre constantes de velocidade de processos unimoleculares do complexo ion-molécula: uma referente a decomposição do complexo nos reagentes originais (k_{-1}) e outra referente a reação de substituição (k_2).

A teoria de reações unimoleculares RRKM é um tratamento estatístico derivado da teoria do complexo ativado, que tem sido aplicada a um grande número de reações unimoleculares^(89,89).

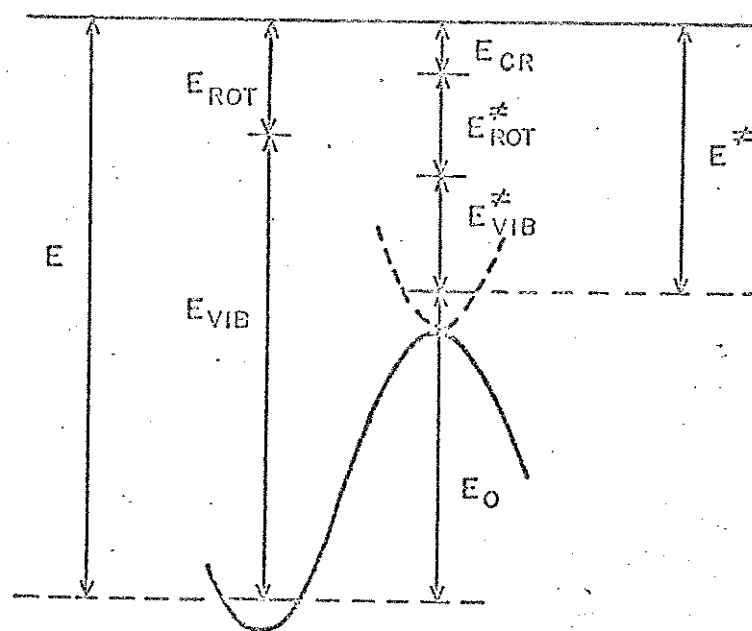


FIGURA 3.2 : Definição das contribuições de energia fixa e não-fixa no complexo ion-molécula e no estado de transição

Nesta teoria é estabelecida uma diferenciação entre as contribuições à energia molecular que podem ser livremente redistribuída na molécula (energia não-fixa) e contribuições sujeitas a restrições na interconversão (energia fixa). Exemplos de energia fixa são dados pela energia vibracional no ponto zero, a energia da barreira de reação (E_0) e energia cinética na coordenada de reação (E_{cr}); enquanto a energia vibracional é a principal contribuição não-fixa. A energia rotacional constitui uma situação a parte. Esta parcela da energia molecular pode auxiliar a ocorrência da reação, mas esta sujeita ao princípio da conservação do momento angular. Apesar desta restrição, uma considerável variação da energia rotacional pode ocorrer devido a modificação da estrutura molecular na coordenada de reação, liberando ou fixando uma maior quantidade de energia nas rotações (aproximação adiabática). Uma definição das componentes da energia utilizadas na teoria RRKM aplicada ao CIM e ao estado de transição de uma reação S_N2 esta ilustrada na Figura 3.2.

A expressão da constante de velocidade em função da energia, obtida da teoria RRKM, é:

$$k(E) = \frac{1}{h N(E)} G(E - E_0 + \Delta E_{rot}) \quad (3.3)$$

onde N é a densidade de estados quânticos vibracionais e rotacionais, G é o número de estados quânticos vibracionais e rotacionais com energia menor ou igual a energia não fixa no estado de transição (isto é, a diferença entre a energia E e a energia E_0 da barreira de reação e ΔE_{rot} , a energia retida nas rotações externas para conservação do momento angular). Da expressão da eficiência de reação (Equação 3.2), podemos facilmente obter a relação :

$$\frac{1}{E_f} = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_2} = \frac{k_{-1}}{k_2} + 1 \quad (3.4)$$

Assim, a eficiência pode ser obtida da relação entre as constantes de velocidade das reações de decomposição e substituição. Utilizando a expressão das constantes de velocidade da equação 3.3, temos :

$$\frac{k_{-1}(E)}{k_2(E)} = \frac{G'(E - E'_0 + \Delta E'_{\text{rot}})}{G(E - E_0 + \Delta E_{\text{rot}})} \quad (3.5)$$

Esta equação não depende da densidade de estados quânticos do complexo ion-molécula. Para a obtenção da relação entre as duas constantes globais devemos integrar a equação 3.5 sobre o intervalo de energia acessível, ponderada pela função de distribuição de energia. Devemos ressaltar que, neste caso, a função de distribuição de energia não é uma função de distribuição de Maxwell-Boltzmann, mas uma função resultante do ganho energético do sistema em decorrência processo de ativação química pela associação do ânion à molécula neutra. A forma de avaliação deste tipo de função de distribuição é discutida por Robinson e Holbrook⁽⁸⁹⁾.

A expressão final para a relação entre as constantes de velocidade é portanto:

$$\frac{k_{-1}}{k_2} = \frac{\int_{E'_0}^{\infty} G'(E - E'_0 - \Delta E'_{\text{rot}}) e^{-E/kT} dE}{\int_{E_0}^{\infty} G(E - E_0 - \Delta E_{\text{rot}}) e^{-E/kT} dE} \quad (3.6)$$

O mínimo de energia redistribuída no sistema em decorrência da ativação química do processo de formação do CIM é E'_0 . Assim o limite inferior de integração de k_2 é igual a altura da barreira de substituição (E_0) se esta for maior que E'_0 , mas se a barreira de substituição for inferior a E'_0 a integração deve ser iniciada deste valor, pois valores inferiores de energia não são possíveis. Esta situação ocorre nos casos em que a barreira aparente de reação é negativa.

3.3 Parâmetros para os cálculos RRKM

A maior dificuldade na aplicação da teoria RRKM reside em estabelecer um conjunto de parâmetros para o cálculo das funções definidas na Equação 3.3, principalmente das funções referentes ao estado de transição. O desenvolvimento atualmente atingido pelos métodos computacionais já permite que um grande número destes parâmetros sejam avaliados teoricamente. Na situação específica do cálculo teórico da eficiência de reações S_N2 , o problema consiste na determinação do número e estados quânticos vibracionais associados aos estados de transição das reações de substituição e decomposição do CIM (Equação 3.5). Para tal, é necessário estabelecer as frequências vibracionais destes estados de transição, a energia fixada na barreira de reação e como energia rotacional do sistema. A maior parte destes parâmetros pode ser obtido diretamente da caracterização da coordenada de reação efetuada no capítulo anterior, mas algumas considerações adicionais são necessárias para definição de alguns parâmetros da reação de decomposição do CIM.

Um breve exame da coordenada de reação (Figura 3.1) permite verificar que o estado de transição da reação de substituição pode ser facilmente definido. No entanto, o mesmo não ocorre na região da coordenada de reação que descreve a associação do ânion à molécula. Esta região não apresenta um máximo que caracterize o estado de transição deste processo elementar, fato comum em reações entre íons, íons e moléculas polares e recombinação de radicais. De fato, o estado de transição para estes tipos de reações tem origem rotacional e não pode ser determinado de cálculos da energia eletrônica. O potencial atrativo entre o íon e uma molécula polar geralmente pode ser aproximado por um potencial proporcional a $1/r^4$, enquanto que a energia rotacional do sistema, utilizando como modelo um rotor rígido, é proporcional a $1/r^2$. Apesar de apresentarem o mesmo comportamento assintótico, o potencial atrativo decresce muito mais rapidamente que a energia

rotacional. Deste modo, o potencial efetivo, resultante da soma destas duas contribuições, apresenta um máximo que define o estado de transição^(92,93). O local deste máximo é dependente do estado rotacional do sistema. Para o fim proposto, definimos o local deste estado de transição pela distância correspondente ao valor médio da energia rotacional do sistema, cuja expressão é:

$$r_m = \frac{\pi \alpha e^2}{2kT} \quad (3.7)$$

onde r_m é a posição do máximo da barreira rotacional, e é a carga do íon e α é a polarizabilidade isotrópica da molécula.

A definição das energias rotacional e vibracional deste estado de transição também podem ser derivadas deste modelo. A energia rotacional do sistema pode ser aproximada a partir de um modelo de rotor rígido constituído por duas massas correspondentes ao íon e a molécula neutra. Estudos realizados neste tipo de sistema indicam que, nas condições descritas, o acoplamento entre o movimento rotacional das partículas no estado de transição é pequeno⁽⁹⁴⁾. Nesta situação, os graus de liberdade vibracionais podem ser estimados como sendo semelhantes às frequências vibracionais dos sistemas isolados e por um conjunto de rotores internos com energia correspondente ao valor médio das rotações das partículas⁽⁹⁵⁾.

Os parâmetros energéticos necessários para definição dos intervalos de integração para o cálculo do número de estados quânticos, de ambos os estados de transição, podem ser obtidos da caracterização da coordenada de reação dos sistemas em questão. A energia fixa na barreira de reação (E_0) corresponde, na reação de substituição, a energia de ativação corrigida pela energia vibracional ($\Delta E_{x,y}^\ddagger + EPZ$), e, na reação de decomposição, corresponde a energia de associação do íon à molécula, corrigida com a energia vibracional ($\Delta E_{x,y}^{v,SN} + EPZ$). A energia liberada no processo de associação corresponde a energia mínima adquirida pelo sistema como resultado de sua ativação química. Estes

parâmetros encontram-se nas Tabelas 2.9 a 2.11 .

3.4 Eficiências de reação

As eficiências de reação foram obtidas através da equação 3.6 . O número de estados quânticos vibracionais foi determinado, de maneira exata, pelo método de contagem direta dos estados quânticos⁽⁹⁴⁾. A energia rotacional foi tratada dentro da aproximação adiabática. Este tipo de tratamento para a variação da energia rotacional é necessário devido as grandes mudanças de geometria dos estados de transição em relação a geometria dos complexos ion-molécula. Este fato acarreta variações significativas na energia retida nas rotações externas. As integrais da equação 3.6 foram resolvidas por integração numérica, em intervalos de energia de 0,1 kcal/mol, com um critério de convergência do valor relativo das constantes de velocidade menor que 5×10^{-5} . Nestas condições, é necessário integrar a função num intervalo de cerca de 10 kcal/mol para atingir a convergência da razão do número de estados quânticos. O programa para cálculo de constantes de velocidade de reações unimoleculares pela teoria RRKM, desenvolvido por Bunker e Hase, foi utilizado nos cálculos⁽⁹⁵⁾.

Nas Tabelas 3.1 a 3.3 estão relacionadas as eficiências de reação obtidas através do procedimento descrito anteriormente. Nestas tabelas são encontradas as eficiências obtidas por diversas metodologias. Quanto ao tratamento dispensado ao cálculo do número de estados quânticos foram utilizadas, em todos os casos, as frequências vibracionais harmônicas derivadas dos valores calculados com a base 4-31G (Apêndice I). Sabe-se, contudo, que as frequências vibracionais harmônicas obtidas em cálculos *ab initio* apresentam a tendência de superestimar sistematicamente os valores experimentais^(96,97). A correção dos valores das frequências vibracionais harmônicas através de um fator de escalonamento 0,89, é muitas vezes utilizado para

obtenção de funções termodinâmicas a partir de frequências teóricas. Assim resultados obtidos com frequências vibracionais escalonadas (FE) e não escalonadas (FC) são apresentados nas Tabelas 3.1 a 3.3. Quanto aos parâmetros energéticos utilizados na definição dos limites de integração da equação 3.6, foram utilizados os valores obtidos nos dois procedimentos de cálculo com inclusão de energia de correlação apresentados no Capítulo 2, isto é, D95**+//4-31G e D95**+//D95**+. A energia dos rotores internos são referentes aos momentos de inércia correspondentes às geometrias otimizadas com cada base.

Podemos verificar que os resultados usando parâmetros energéticos em nível Hartree-Fock, sem incorporação de efeitos de correlação, são claramente inadequados para efeito de cálculos de eficiência de reação. Neste nível de cálculo as barreiras de reação são muito elevadas, resultando em valores extremamente pequenos de eficiências de reação. As eficiências calculadas situam-se na faixa de 3×10^3 a 2×10^4 vezes menor na reação do CH_3F com o OH^- ; de 2×10^{12} a 3×10^{13} vezes menor na reação com o CN^- e 3×10^8 a 3×10^9 vezes menor com o CCH^- .

Os valores das eficiências teóricas utilizando parâmetros de coordenada de reação incluindo energia de correlação encontram-se muito mais próximos dos valores experimentais. Existe uma tendência geral do aumento das eficiências teóricas calculadas ao nível MP4 com relação às obtidas ao nível MP2. Esta tendência reflete basicamente a diminuição da energia de ativação da reação de substituição, enquanto que a energia de ativação das reações de decomposição do CIM praticamente não apresenta variação nestes níveis de cálculo. Deste modo, o aumento da eficiência reflete o crescimento do número de estados quânticos acessíveis no estado de transição da reação de substituição devido ao aumento da energia não-fixa. O uso de frequências vibracionais escalonadas ocasionam uma redução do valor calculado das eficiências com relação aos valores diretamente obtidos com as frequências 4-31G. Este comportamento deve-se ao fato que a principal contribuição ao

número de estados quânticos do estado de transição da reação de decomposição é devida ao rotores internos, que possuem energia muito baixa. Assim o número de novos estados possíveis pela diminuição das frequências vibracionais mais elevadas é relativamente pouco significativo. No entanto, estes novos estados possíveis aumentam significativamente o número de estados quânticos no estado de transição da reação de substituição.

Os sistemas do OH^- e do CCH^- apresentam comportamento semelhantes. As eficiências calculadas ao nível MP2 são as mais próximas dos valores experimentais, com uma tendência a apresentar eficiências maiores que as observadas experimentalmente. As eficiências calculadas do sistema do OH^- com o CH_3F são aproximadamente de 3 a 7 vezes maiores, ao nível MP2, e de 10 a 25 vezes maiores, no nível MP4. Na reação do CCH^- com o CH_3F , as eficiências calculadas são de 4 a 10 vezes maiores ao nível MP2 e de 30 a 46 vezes mais altas ao nível MP4.

O sistema do CN^- com o CH_3F apresenta eficiências calculadas em melhor concordância com os resultados experimentais no nível MP4, que, ainda assim, tem valores calculados menores que os experimentais. Ao nível MP2, as eficiências calculadas são de 30 a 1250 vezes mais altas que as experimentais, e de 3 a 66 vezes maiores com os parâmetros energéticos calculados ao nível MP4.

TABELA 3.1 : Eficiências de reação calculadas para o sistema $\text{HO}^- + \text{CH}_3\text{F}$ ($-\log \text{Ef}$).

	Geometria 4-31G		Geometria D95***	
	FC	FE	FC	FE
HF	5,63	5,53	6,23	6,13
MP2	1,52	1,38	1,27	1,14
MP4	0,96	0,69	0,69	0,55
Experimental	$1,96 \pm 0,12^a$			

(a) referência 6

TABELA 3.2 : Eficiências de reação calculadas para o sistema $\text{NC}^- + \text{CH}_9\text{F}$ ($-\log \text{Ef}$).

	Geometria 4-31G		Geometria D95***	
	FC	FE	FC	FE
HF	15,26	15,13	16,16	16,04
MP2	4,34	4,21	5,80	5,67
MP4	3,27	3,15	4,52	4,39
Experimental	$\geq 2,70^a$			

(a) referência 6

TABELA 3.3 : Eficiências de reação calculadas para o sistema $\text{HCC}^- + \text{CH}_9\text{F}$ ($-\log \text{Ef}$).

	Geometria 4-31G		Geometria D95***	
	FC	FE	FC	FE
HF	12,39	12,25	13,25	13,11
MP2	3,04	2,91	2,81	2,69
MP4	2,24	2,10	2,19	2,04
Experimental	$\geq 3,70^a$			

(a) referência 6

Os resultados das eficiências de reação calculados em ambas metodologias de cálculo apresentam comportamento semelhantes. As modificações estruturais decorrentes da utilização de diferentes geometrias otimizadas ocasionam pequenas variações na energia retida nos rotores externos e na energia dos rotores internos, deste modo, apresentam pequena influência sobre os valores da eficiência nos dois modelos. Como o conjunto de

frequências vibracionais são essencialmente os mesmos, as diferenças advêm dos diferentes parâmetros energéticos empregados. Como discutido no capítulo anterior, os parâmetros associados à altura da barreira de reação são mais elevados quando as geometrias otimizadas com a base D95*** são utilizadas. Barreiras de reação mais elevadas favorecem relativamente a reação de substituição, pois um número muito maior de estados quânticos vibracionais deixa de ser possível no estado de transição da reação de decomposição.

De um modo geral, os resultados obtidos com a geometria 4-31G apresentam uma melhor correlação com os resultados experimentais. Os melhores resultados são obtidos com frequências não escalonadas e com parâmetros energéticos computados com geometrias otimizadas 4-31G.

3.5 Conclusões

A utilização de parâmetros derivados de cálculos *ab initio* para estimar as eficiências de reações S_N2 em fase gasosa pela teoria RRKM, demonstrou permitir a obtenção de resultados dentro da ordem de grandeza dos resultados experimentais. Para obtenção de tais resultados verificou-se ser imprescindível o uso de parâmetros da coordenada de reação onde os efeitos de correlação eletrônica fossem considerados.

As eficiências estimadas pela teoria RRKM apresentaram grande sensibilidade aos diversos parâmetros, principalmente a altura das barreiras de reação e as frequências vibracionais. Contribui acentuadamente para a sensibilidade do comportamento das eficiências de reação, a diferença da natureza dos estados de transição, isto é, a presença de um estado de transição rígido : o da reação de substituição, e de um estado de transição de baixa rigidez : o da reação de decomposição do complexo ion-molécula. Esta diferença entre os dois estados de transição

determina uma pequena compensação das eventuais debilidades de descrição dos parâmetros.

Outra debilidade da metodologia utilizadas é a não consideração de efeitos de anarmonicidade nas frequências vibracionais. O erro associado a desconsideração da anarmonicidade é particularmente importante devido ao fato de que estados vibracionais caracterizados por altos números quânticos nos osciladores de baixa energia são frequentemente possíveis. O efeito esperado da consideração dos efeitos de anarmonicidade seria do aumento do número de estados quânticos associados a ambos os estados de transição, provavelmente favorecendo relativamente o estado de transição da reação de substituição.

Como relatado anteriormente, o comportamento do sistema do CN^- com o CH_3F diferencia-se dos demais. Enquanto os resultados das estimativas das eficiências das reações do OH^- e do HCC^- apresentam uma tendência a valores maiores que o experimental, mesmo com os parâmetros energéticos calculados no nível MP2, este comportamento não é reproduzido pelo sistema do NC^- com a utilização dos parâmetros energéticos no nível MP4. Este comportamento parece indicar uma convergência mais lenta da série de perturbação para este sistema. Neste caso podemos supor que os termos de maior ordem na série de perturbação poderão contribuir significativamente para redução do valor da barreira de substituição.

Aparentemente o comportamento que deve ser esperado da metodologia aqui empregada para a estimativa das eficiências de reação $\text{S}_{\text{N}}2$ aproxima-se dos resultados obtidos para as reações dos ânions OH^- e HCC^- . As deficiências apontadas, tanto no que se refere às frequências vibracionais quanto aos parâmetros energéticos, tendem a produzir valores ainda maiores de eficiências. No entanto, a caracterização da coordenada de reação, discutida no capítulo anterior, indica a possibilidade da existência de um caminho alternativo para a decomposição do

complexo íon-molécula : a decomposição do via o CIM não reativo da reação de transferência de próton. A existência deste canal, não considerado neste tratamento, acarrentaria uma diminuição da eficiência global do processo de substituição pela redução da população do CIM reativo.

4. ESTUDO DA BARREIRA DA REAÇÃO DE SUBSTITUIÇÃO

4.1 Introdução

Nos estudos cinéticos descritos no capítulo anterior, sobre a eficiência de reações S_N2 , comprovamos o importante papel desempenhado pela magnitude da barreira de substituição na definição da reatividade. A eficiência global da reação está diretamente relacionada a diferença de energia entre os reagentes e o estado de transição de substituição. No entanto, a simples constatação deste fato tem pequena importância sem um conhecimento mais aprofundado dos fatores responsáveis pela formação da barreira de reação e possíveis processos eletrônicos de estabilização do estado de transição. Outros fenômenos importantes para a compreensão integral do mecanismo estão relacionados com a quebra e formação de ligações na reação e a transferência de carga.

A relevância da interação entre os orbitais de fronteira é frequentemente evocada na explicação do mecanismo e reatividade de reações S_N2 ⁽⁹⁸⁻¹⁰⁵⁾. A mais tradicional destas explicações ressalta a importância da interação HOMO-LUMO para o desenvolvimento da reação⁽⁹⁸⁻¹⁰²⁾ (Figura 4.1a). Neste esquema, o HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) do nucleófilo interage com o LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) do receptor que apresenta um caráter σ^* com relação a ligação com o grupo de saída. Esta interação tem, então, como resultado um enfraquecimento da ligação previamente existente que é, paulatinamente, compensada pela formação da nova ligação com o nucleófilo. Estes argumentos são especialmente importantes por propiciarem uma convincente explicação para a inversão da configuração absoluta observada em centros assimétricos em reações S_N2 em solução (inversão de Walden). A simetria do LUMO determina que a interação com o nucleófilo só pode ocorrer na

direção perpendicular a face oposta da metila com relação ao grupo de saída, o que ocasiona a inversão da configuração do centro. Apesar disto, este esquema é criticado pelo fato de que, pela grande diferença de energia entre os orbitais envolvidos (geralmente superior a 5 eV), esta interação seria demasiadamente pequena para justificar a quebra da ligação na reação^(103,104).

Uma proposta alternativa para a abordagem deste problema foi elaborada por Bach e Wolber^(104,105). Segundo esta proposta, a quebra da ligação esta relacionada as interações HOMO-HOMO, muito mais significativas devido a pequena diferença de energia entre estes níveis (Figura 4.1b). A repulsão entre os orbitais ligantes causaria um enfraquecimento da ligação com o grupo de saída o que teria como consequência uma diminuição da energia do respectivo orbital anti-ligante (LUMO). A diminuição da diferença entre o LUMO e o HOMO efetivo (resultante da interação entre os HOMOs dos reagentes) auxiliaria a estabilização do estado de transição. Esta explicação procura apresentar uma justificativa mais plausível para a ocorrência, a temperatura ambiente, de uma reação com tão grande diferença de energia HOMO-LUMO.

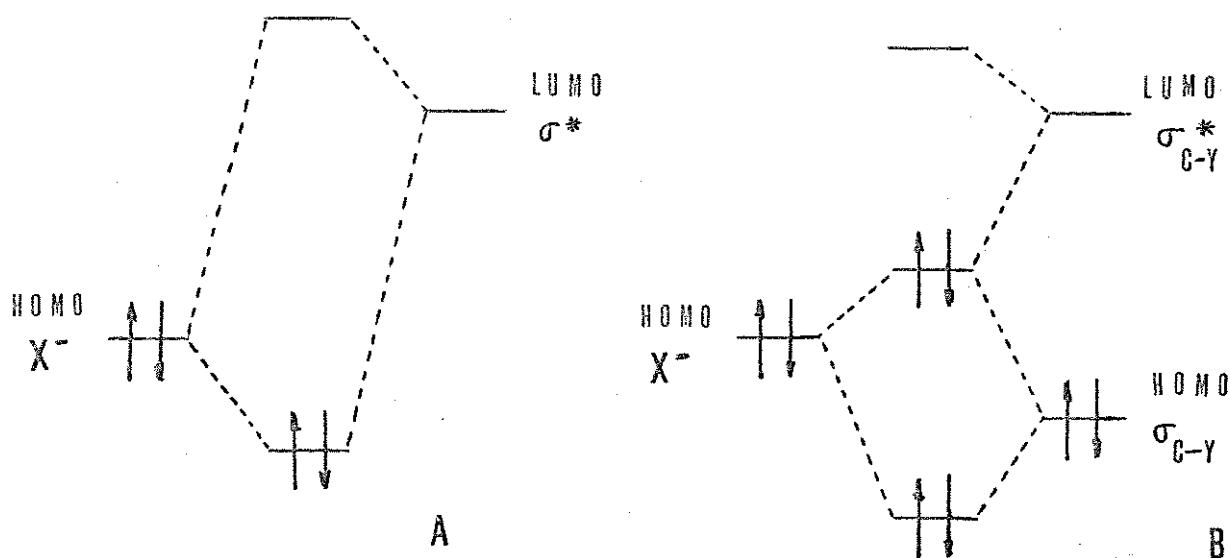


FIGURA 4.1 : Esquemas de interação de orbitais de fronteira propostos para reações S_N2 .

Um princípio correlato a esta interpretação que atribui papel significativo a interação HOMO-HOMO indica, baseada na normalização dos orbitais moleculares, que qualquer aumento da interação dos orbitais ocupados do nucleófilo com o eletrófilo resulta na diminuição da ordem de ligação do centro de substituição com o grupo de saída⁽¹⁰⁶⁾. Este argumento foi originalmente proposto por Pauling⁽¹⁰⁷⁾ com a denominação de princípio de conservação da ordem de ligação do centro de substituição.

Neste capítulo pretendemos, através do estudo da reação do OH^- com o CH_3F , analisar o comportamento da energia total e de suas componentes na coordenada de reação. Desta análise pretendemos identificar o papel desempenhado por cada orbital molecular no comportamento do sistema e procurar evidências de possíveis efeitos de interação entre orbitais de fronteira. Este estudo foi realizado em nível Hartree-Fock utilizando geometrias e energias obtidas com a base D95**+.

4.2 Análise das componentes da energia total

Um dos possíveis caminhos para análise da barreira de reação é o estudo das variações sofridas pelas componentes da energia total no transcorrer da reação. A partição mais convencional da energia total (E_T) é dividi-la no termo de energia cinética dos elétrons (T) e nos termos de energia potencial repulsivos : repulsão nuclear (V_{NN}) e eletrônica (V_{ee}); e atrativo : atração núcleo-elétron (V_{Ne}). Assim temos :

$$E_T = T + V_{NN} + V_{ee} + V_{Ne} \quad (4.1)$$

Na Figura 4.2 estão representadas as variações das componentes da energia total na coordenada de reação $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{F}^-$. As espécies consideradas na coordenada de reação foram o CIM-CF do OH^- com o CH_3F , o estado de transição e o

CIM-CA do íon F^- com o CH_3OH . A primeira espécie foi considerada como referencial para o cálculo das variações das componentes da energia total. Podemos constatar que as diversas componentes sofrem variações muito maiores que a energia total. As componentes repulsivas da energia potencial (as repulsões nuclear e eletrônica) tem um comportamento coincidente com o crescimento de energia que dá origem à barreira de reação. Com um comportamento oposto aos termos repulsivos, temos a atração núcleo-elétron. A energia cinética tem variações pequenas na coordenada de reação. Seu comportamento, conforme a imposição do teorema virial⁽¹⁰⁸⁾, é oposto ao da energia total.

Segundo a teoria RRKM a ocorrência de uma reação unimolecular depende do acúmulo na coordenada de reação de energia suficiente para a passagem da barreira de reação. Como a energia eletrônica depende parametricamente da posição dos núcleos, podemos pensar que os fenômenos eletrônicos nas reações S_N2 são decorrência do movimento vibracional dos núcleos na coordenada de reação. Assim os fenômenos intrinsecamente eletrônicos estão vinculados ao comportamento dos termos de repulsão eletrônica e atração nuclear da energia potencial induzidos pelo movimento nuclear.

4.3 Correlação entre os orbitais moleculares das espécies da coordenada reação.

A correlação entre os orbitais moleculares das espécies da coordenada de reação pode ser estabelecida acompanhando-se as propriedades de simetria e ligação de cada orbital molecular. No diagrama da reação do ânion hidroxila com o fluoreto de metila (Figura 4.3) podemos verificar o comportamento dos orbitais da camada de valência na coordenada de reação.

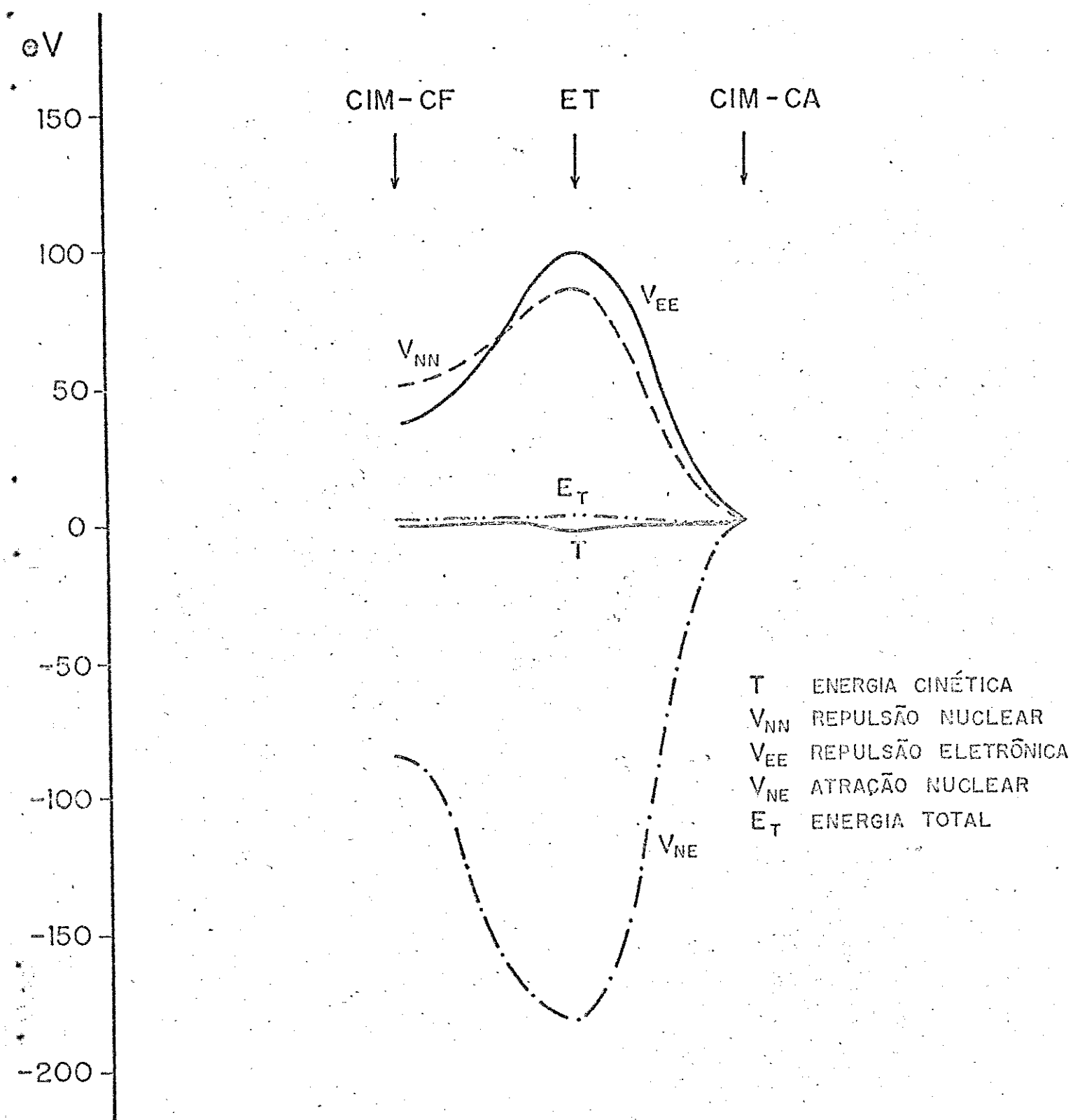


FIGURA 4.2 : Variação das componentes da energia total na coordenada de reação do sistema $\text{HO}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{F}^- + \text{CH}_3\text{OH}$

Identificando inicialmente cada série de orbitais correlacionados pelo seu caráter de ligação nos reagentes, encontramos, na região de energia menor que -20 eV, os orbitais com forte contribuição dos orbitais atômicos 2s dos átomos pesados, isto é, os orbitais $3a_1$ e $4a_1$ do CH_3F (2s do flúor e do carbono, respectivamente) e 2σ do ânion hidroxila (2s do oxigênio). Na região entre -10 e -20 eV, encontramos os demais orbitais moleculares do fluoreto de metila: o orbital $5a_1$ (σ_{CF}) e os de orbitais degenerados $1e$ e $2e$, associados respectivamente aos orbitais do grupo metila e dos pares isolados do flúor. Na região de maior energia, entre 0 e -10 eV, encontramos os orbitais do ânion hidroxila 3σ (com caráter de ligação σ OH) e 1π (pares isolados do oxigênio). Os primeiros orbitais moleculares desocupados são os orbitais anti-ligantes da ligação CF e do grupo metila ($3e$).

A maior parte dos orbitais não apresentam modificações no seu caráter de ligação no transcorrer da reação. As exceções são os orbitais com características de ligação σ com o centro metílico, que apresentam modulações devido ao processo de troca de grupos (orbitais $5a_1$ do CH_3F e 3σ do HO^- , ou $7a_1$ e $8a_1$ do CIM-CF). Outra modificação significativa é ocasionada pela diminuição da simetria das espécies levando a quebra da degenerescência dos orbitais.

Identificamos quatro comportamentos distintos nos orbitais moleculares na coordenada de reação: os orbitais que crescem continuamente em energia ($3a_1$ e $2e$ do CH_3F); os orbitais que decrescem continuamente em energia (2σ e 1π do HO^-); os orbitais que passam por um máximo no estado de transição ($4a_1$, $5a_1$ e $1e$ do CH_3F) e os orbitais que apresentam um mínimo de energia no estado de transição (3σ do HO^-). Esta variedade de comportamentos deriva da complexidade dos processos eletrônicos envolvidos na substituição nucleofílica que, além da troca de grupos, envolve um processo de transferência de carga.

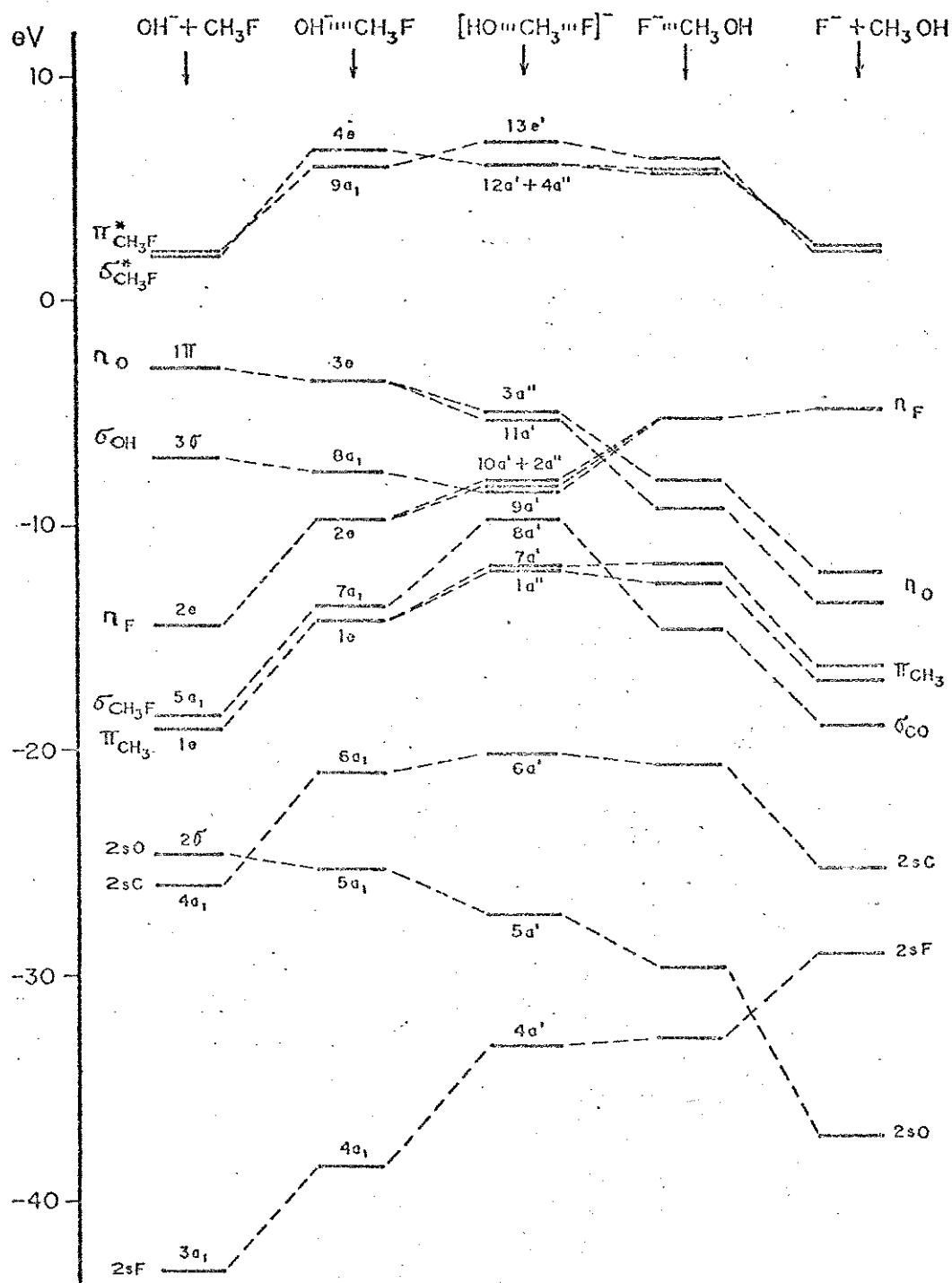


FIGURA 4.3 : Diagrama de correlação dos orbitais moleculares das espécies da coordenada de reação do sistema $\text{HO}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{F}^- + \text{CH}_3\text{OH}$

4.4 Análise das contribuições orbitais a energia eletrônica na formação da barreira de substituição

Verificamos que as principais contribuições à variação da energia eletrônica na coordenada de reação devem-se a atração nuclear e a repulsão eletrônica. Uma forma de procurarmos estabelecer as causas deste comportamento das componentes da energia eletrônica é estudar a contribuição de cada orbital molecular para a tendência observada globalmente na formação da barreira de reação. No Apêndice II estão relacionadas as contribuições à atração nuclear e à repulsão eletrônica dos orbitais moleculares do CIM-CF do ânion hidroxila com o CH_3F , do estado de transição e do CIM-CA do ânion fluoreto com o metanol.

A contribuição de cada orbital a formação da barreira de substituição pode ser estabelecida calculando-se a diferença da repulsão eletrônica e da atração nuclear do estado de transição em relação ao complexo íon-molécula (Tabela 4.1). O comportamento destas componentes é sempre contaditório. Variações positivas da repulsão eletrônica (e negativas da atração nuclear) geralmente ocorrem nos orbitais moleculares que decrescem em energia no estado de transição em relação ao complexo íon-molécula e vice-versa. Este comportamento só não é observado pelos orbitais com características de par isolado do flúor ($2e \rightarrow 2a'' + 10a'$).

Considerando que a atração nuclear e a repulsão eletrônica apresentam as maiores variações na energia eletrônica, uma estimativa da contribuição líquida de cada orbital molecular à energia total é proporcionada pela soma das variações destas duas componentes entre orbitais correlacionados no CIM e no estado de transição. As contribuições mais significativas ocorrem nos orbitais de valência. Os orbitais moleculares que mais fortemente contribuem para o crescimento da energia eletrônica são os orbitais moleculares relacionados aos orbitais do CIM $6a_1$, $1e$ e $7a_1$ (com características do orbital atômico $2s$ do carbono, orbitais da ligação CH da metila e σ_{CF} , respectivamente). Os

TABELA 4.1 : Variação da repulsão eletrônica e da atração nuclear do estado de transição em relação ao complexo ion-molécula (eV)

ORBITAIS	ΔV_{ee}	ΔV_{Ne}	$\Delta V_{ee} + \Delta V_{Ne}$
$1a_1 \rightarrow 1a'$	-0,505	0,796	0,291
$2a_1 \rightarrow 2a'$	1,195	-1,306	-0,112
$3a_1 \rightarrow 3a'$	-0,135	0,108	-0,027
$4a_1 \rightarrow 4a'$	-0,616	0,825	0,209
$5a_1 \rightarrow 5a'$	1,273	-1,299	-0,026
$6a_1 \rightarrow 6a'$	-0,481	1,056	0,575
$1e \rightarrow 1a''$	-3,319	5,890	2,571
$1e \rightarrow 7a'$	-3,355	5,969	2,614
$7a_1 \rightarrow 8a'$	-1,448	2,370	0,922
$2e \rightarrow 10a'$	2,159	-3,709	-1,550
$2e \rightarrow 2a''$	2,920	-4,923	-2,002
$8a_1 \rightarrow 9a'$	3,399	-4,810	-1,411
$3e \rightarrow 11a'$	1,375	-1,713	-0,338
$3e \rightarrow 3a''$	2,129	-2,781	-0,652

orbitais de maior energia apresentam tendência a contribuir para estabilização do estado de transição. Entre estes, contribuem de forma mais significativa os orbitais $2e$ e $8a_1$ do CIM (características de par isolado do flúor e σ_{OH} , respectivamente).

A fim de estudarmos as causas deste comportamento, estabelecemos a contribuição de cada átomo na variação da atração nuclear e repulsão eletrônica nos orbitais moleculares da camada de valência (Tabelas 4.2 e 4.3). Conforme já assinalado anteriormente, as contribuições destas componentes são contraditórias, contudo, o comportamento global dos orbitais moleculares na coordenada de reação é determinado pela variação da atração nuclear que, tanto nos casos de contribuições negativas quanto positivas à energia eletrônica, são numericamente predominantes.

Nos orbitais que contribuem para a formação da barreira de reação, podemos observar que a variação positiva da soma da atração nuclear e repulsão eletrônica deve-se à transferência de densidade eletrônica do átomo de flúor para o carbono e hidrogênios da metila. Este efeito pode ser imediatamente constatado da diminuição da repulsão eletrônica e da atração nuclear no átomo de flúor, acompanhada de seu respectivo crescimento nos átomos de carbono e hidrogênio da metila. O orbital $7a_1$ do CIM ($8a'$ no estado de transição) está relacionada ao processo de troca de substituintes da metila. Neste processo é transferida densidade eletrônica do fragmento CH_3F para o OH. Novamente este fluxo de densidade eletrônica pode ser comprovado pelo crescimento da repulsão eletrônica e da atração nuclear no oxigênio e hidrogênio da hidroxila. A diminuição líquida da atração nuclear, responsável pelo crescimento da energia orbital, deve-se a transferência de densidade eletrônica do flúor para o oxigênio no estado de transição.

TABELA 4.2 : Variação da contribuição atômica à atração nuclear nos orbitais moleculares de valência da reação do HO^- com o CH_3F (eV).

ORBITAL	F	C	H _{MET}	O	H _{OH}
1e → 1a''	18,555	-6,163	-5,027	-1,242	-0,233
1e → 7a'	18,358	-6,396	-5,671	-0,321	-0,001
7a ₁ → 8a'	8,826	3,452	2,101	-9,985	-2,024
2e → 10a'	-10,376	6,213	5,042	-3,852	-0,739
2e → 2a''	-16,969	6,857	5,465	-0,273	-0,001
8a ₁ → 9a'	-18,844	-0,797	-0,247	12,176	2,620
3e → 11a'	-0,170	-0,246	-0,215	-1,076	-0,006
3e → 3a''	-3,854	-0,863	-0,586	2,496	0,026

TABELA 4.3 : Variação da contribuição atômica à repulsão eletrônica nos orbitais moleculares de valência da reação do HO^- com o CH_3F (eV)

ORBITAL	F	C	H _{MET}	O	H _{OH}
1e → 1a''	-14,158	5,243	4,391	1,007	0,199
1e → 7a'	-14,000	5,423	4,953	0,268	0,012
7a ₁ → 8a'	-6,503	-2,799	-1,846	7,992	1,707
2e → 10a'	8,198	-5,297	-4,398	3,025	0,629
2e → 2a''	13,099	-5,831	-4,764	0,225	0,001
8a ₁ → 9a'	14,351	0,682	0,221	-9,666	-2,190
3e → 11a'	0,128	0,198	0,181	0,863	0,005
3e → 3a''	2,934	0,722	0,505	-2,009	-0,024

Os cinco orbitais moleculares de mais alta energia mostram contribuições no sentido de estabilização do estado de transição. Os orbitais degenerados 2e do CIM (10a' e 2a'' no estado de transição), com características de par isolado do flúor no fluoreto de metila, tem esta característica reforçada no estado de transição no sentido de sua transformação em orbitais típicos do íon fluoreto. Neste sentido há deslocamento de densidade eletrônica do carbono para o flúor. Esta transferência permite um grande crescimento da atração nuclear, compensada parcialmente pelo aumento da repulsão eletrônica no flúor. O orbital molecular 9a' do estado de transição (correlacionado ao orbital $8a_1$, associado a ligação σ_{OH}) tem características não ligantes do grupo metila com relação aos grupos de entrada e saída. Na formação do estado de transição este orbital é responsável por transferência "direta" (com pequena participação da metila) de densidade eletrônica do grupo OH para o flúor. Novamente a maior carga nuclear do flúor garante um crescimento da atração nuclear que proporciona uma contribuição deste orbital na estabilização do estado de transição. Os efeitos observados nos orbitais com características de pares isolados do oxigênio (3e $\rightarrow$ 3a'' + 11a') na formação da barreira de substituição são pequenos, sendo observada somente uma pequena distribuição de densidade eletrônica do oxigênio para o restante do sistema.

O fluxo global de densidade eletrônica no transcorrer do processo de substituição pode ser avaliado com base na análise populacional das espécies da coordenada de reação (Tabela 4.4). As modificações mais significativas são observadas na população atômica do flúor que indica um acréscimo de quase 0,8 e da sua população no estado de transição em relação ao CIM. Este aumento de população deriva da absorção da quase totalidade da população de ligação CF e de parte da densidade do carbono e oxigênio.

TABELA 4.4: Análise populacional das espécies
da coordenada de reação do sistema
 $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{F}^- + \text{CH}_3\text{OH}$.

	$\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{F}$	CIM-CF	ET	CIM-CF	$\text{F}^- + \text{CH}_3\text{OH}$
F	9,277	9,399	9,867	9,981	10,000
C	4,614	4,613	4,610	4,833	4,704
H _M	1,705	1,607	1,606	1,674	1,770
O	8,883	8,932	8,838	8,222	8,133
H _O	0,452	0,430	0,436	0,408	0,366
F-C	0,352	0,300	0,048	-0,050	0,000
C-H	2,487	2,516	2,534	2,437	2,493
C-O	0,000	-0,018	0,068	0,335	0,421
O-H	0,665	0,658	0,638	0,669	0,666
F	-0,325	-0,420	-0,771	-0,968	-1,000
CH ₃	0,325	0,401	0,565	0,242	0,202
OH	-1,000	-0,981	-0,794	-0,274	-0,202

Considerando-se uma divisão de cada espécie em três fragmentos, observamos um crescimento da carga líquida positiva sobre a metila (de 0,38 para 0,57) com a transferência de carga para o grupo de saída. O grupo de entrada retém um quantidade apreciável do seu excesso de carga no estado de transição (queda de -0,97 para -0,79). Deste modo, constatamos a existência de um processo de enxugamento de densidade da metila na formação do estado de transição em favor dos fragmentos contendo átomos mais eletronegativos, em particular do grupo de saída : o átomo de flúor.

Constatamos que somente dois orbitais moleculares, o $9a'$ e $3a''$ do estado de transição, evidenciam uma transferência de densidade eletrônica do ânion para o fluoreto de metila e, mais especificamente, para o átomo de flúor. O deslocamento de densidade para o flúor é complementado pelos orbitais derivados do orbital $2e$ do CIM, que indicam transferência de carga a partir da metila. O excesso de carga tende a ser redistribuído através dos orbitais com características ligantes entre todos os fragmentos, ou seja, os orbitais correlacionados aos orbitais moleculares $1e$ e $7a_1$ do CIM. Estes orbitais apresentam fluxo de densidade contrários ao observado na reação. Esta transferência de densidade de carga em orbitais com participação dos átomos com menor carga nuclear é responsável pelo crescimento da energia eletrônica no estado de transição.

4.5 Conclusões

Na reação do ânion hidroxila com o fluoreto de metila, como em toda reação pelo mecanismo de substituição nucleofílica, o desenvolvimento do processo envolve a passagem por estado de transição em que ocorre quebra de uma ligação existente e a formação de uma nova ligação com o nucleófilo. Simultaneamente ocorre um processo de transferência de elétron do nucleófilo para o grupo de saída.

A análise das componentes da energia total nas espécies presentes na coordenada de reação mostra que a formação da barreira de substituição decorre do crescimento da repulsão nuclear e eletrônica no estado de transição, parcialmente compensada pelo aumento da atração nuclear e, com importância muito menor, da energia cinética dos elétrons. A energia necessária para a passagem sobre a barreira de reação provém do acúmulo de energia vibracional suficiente na coordenada de reação.

para efetivação da reação. Todos os fenômenos eletrônicos são decorrência do deslocamento da posição dos núcleos como resultado deste movimento vibracional.

O comportamento dos orbitais moleculares na coordenada de reação é regido principalmente por processos de transferência de carga. A análise da contribuição de cada orbital molecular para o crescimento da energia do estado de transição indica que os orbitais de valência mais internos são os principais responsáveis por este comportamento. Os orbitais mais externos são responsáveis pela transferência de carga. O aumento da densidade eletrônica nos orbitais com características não ligantes (pares isolados do flúor e oxigênio) levam ao enfraquecimento da ligação com o grupo mais eletronegativo pela tendência de aliviar seu excesso de carga para os grupos menos eletronegativos através dos orbitais σ ligantes (1a'', 7a' e 8a' do estado de transição).

Estes efeitos de carga contrapõem-se as previsões efetuadas pelos esquemas de interação orbital propostos para explicar a ocorrência deste tipo de reação. Assim a estabilização do orbital molecular com características completamente ligante entre os fragmentos (7a') e a desestabilização do HOMO (8a'), prevista pela teoria de interação HOMO-HOMO (Figura 4.1b) não tem apoio no comportamento destes orbitais moleculares no sistema do HO^- com o CH_3F . Também a estabilização observada no HOMO (8a') não pode ser interpretada como uma evidência a favor de uma importante contribuição de interação HOMO-LUMO para a ocorrência da reação. Este efeito é incapaz de explicar os complexos efeitos de transferência de carga observados na reação.

Evidências de um processo concertado de formação e quebra de ligação no estado de transição, com manutenção de uma população de ligação aproximadamente constante da metila com os grupos de entrada e saída, também não foram observadas. Ao contrário, constatou-se uma grande divisão de carga nos grupos de

entrada e saída no estado de transição, com um forte enxugamento de densidade eletrônica na metila.

5.1 Introdução

O excessivo tempo computacional envolvido nos procedimentos apresentados anteriormente impossibilitam a sua aplicação em sistemas maiores e mais usuais em Química. Nesta situação, a aplicação de métodos semi-empíricos é uma alternativa para este tipo de estudo. A substituição dos procedimentos *ab initio* por formulações mais aproximadas podem levar a discordâncias quantitativas e qualitativas importantes, principalmente no estudo de coordenadas de reação, onde as espécies podem apresentar formas de ligação significativamente diferentes das espécies sobre as quais os procedimentos de parametrização foram realizados. Diante da necessidade desta avaliação preliminar, realizamos uma avaliação das mais recentes metodologias semi-empíricas: os métodos AM1⁽¹⁰⁹⁾ e MNDO/PM3^(110,111), procurando estabelecer as potencialidades e limitações destes métodos no estudo de reações de substituição nucleofílica bimoleculares, utilizando como referencial os sistemas e resultados apresentados anteriormente. Nestes cálculos utilizamos os programas AMPAC versão 1.0⁽¹¹²⁾ e MOPAC 6.0⁽¹¹³⁾.

5.2 Estudo comparativo da coordenada de reação

Seguindo a metodologia de caracterização desenvolvida no Capítulo 2, obtivemos as estruturas das espécies mais significativas da coordenada de reação de nossos sistemas-modelo utilizando os dois métodos semi-empíricos. Nas Figuras de 5.1 a 5.6 são encontradas as estruturas calculadas com os métodos semi-empíricos AM1 e MNDO/PM3 e seus respectivos calores de formação encontram-se sumarizados nas Tabelas 5.1 a 5.4.

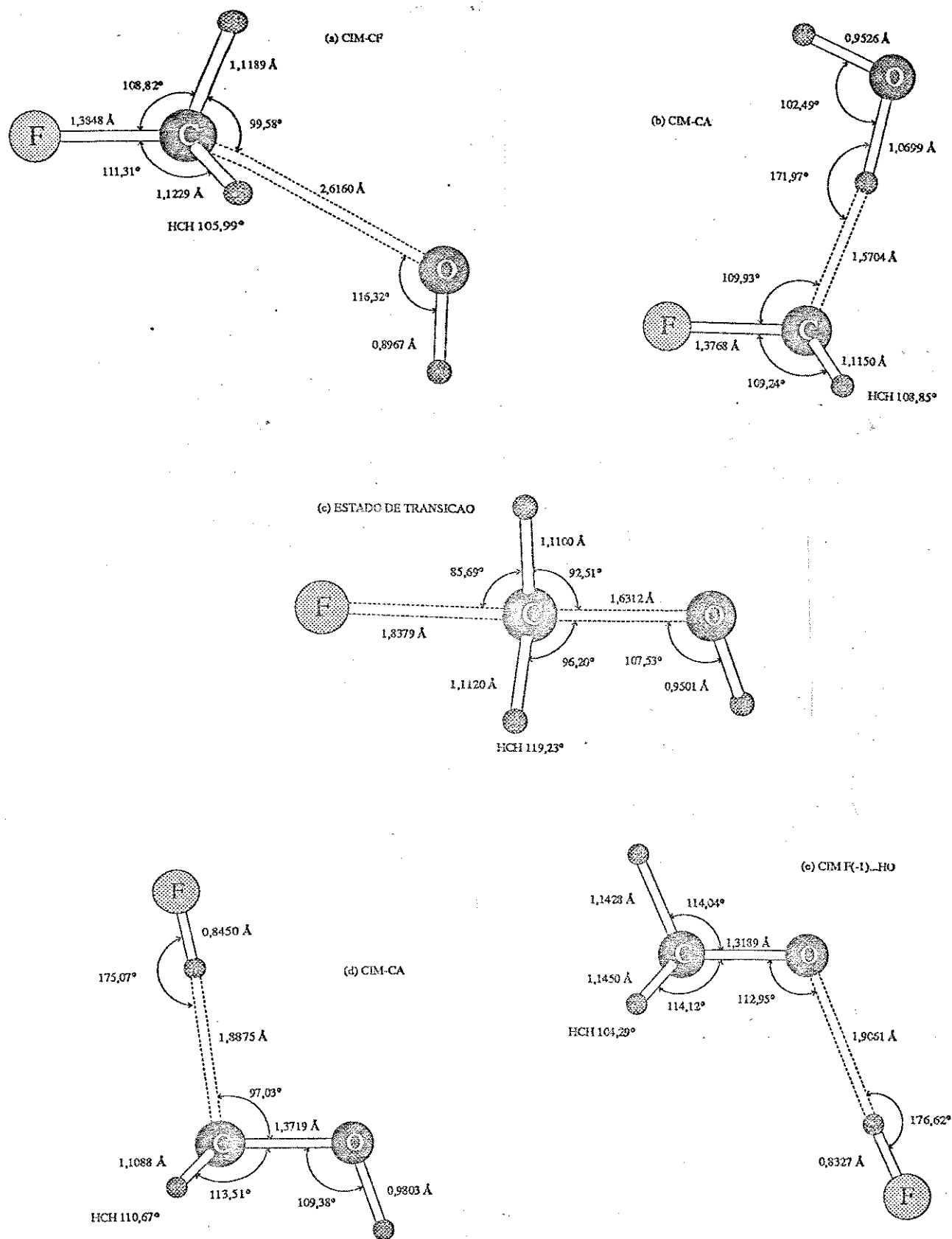


FIGURA 5.1 : Estrutura das espécies da coordenada de reação do sistema $\text{HO}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{F}^- + \text{CH}_3\text{OH}$ obtidas com o método AM1

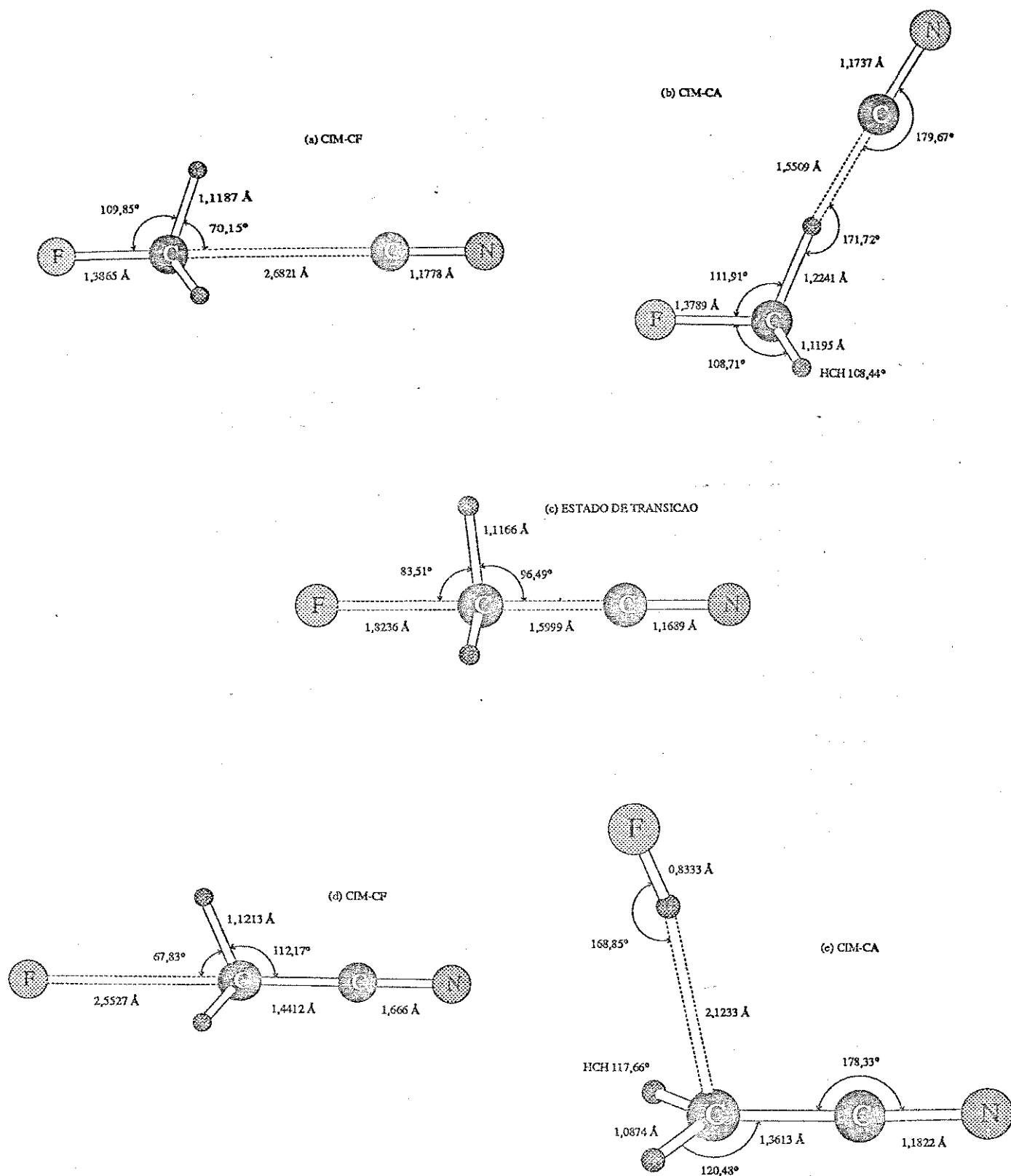


FIGURA 5.2 : Estrutura das espécies da coordenada de reação do sistema $\text{NC}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{F}^- + \text{CH}_3\text{CN}$ obtidas com o método AM1

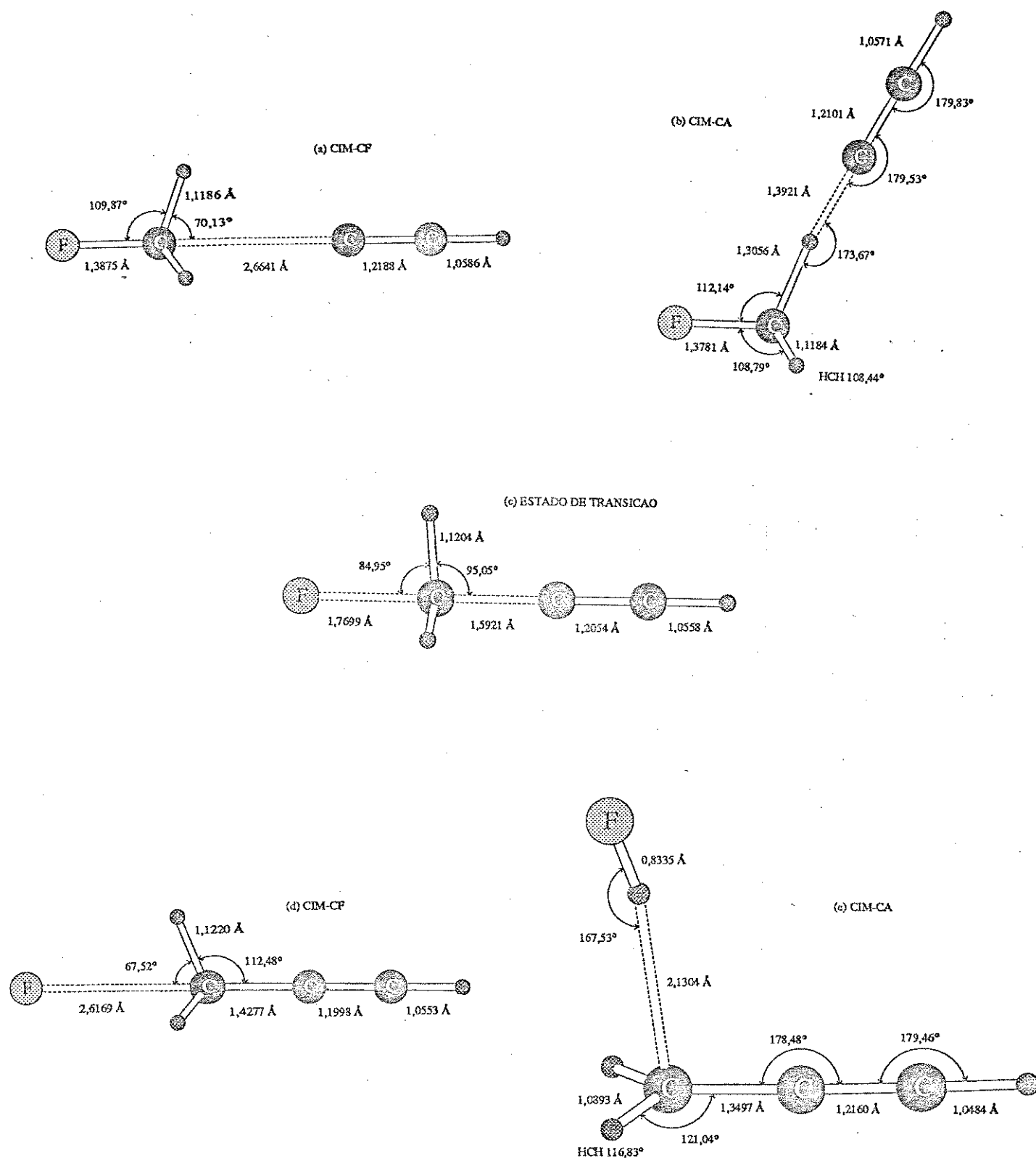


FIGURA 5.3 : Estrutura das espécies da coordenada de reação do sistema $\text{HCC}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{F}^- + \text{CH}_3\text{CCH}$ obtidas com o método AM1

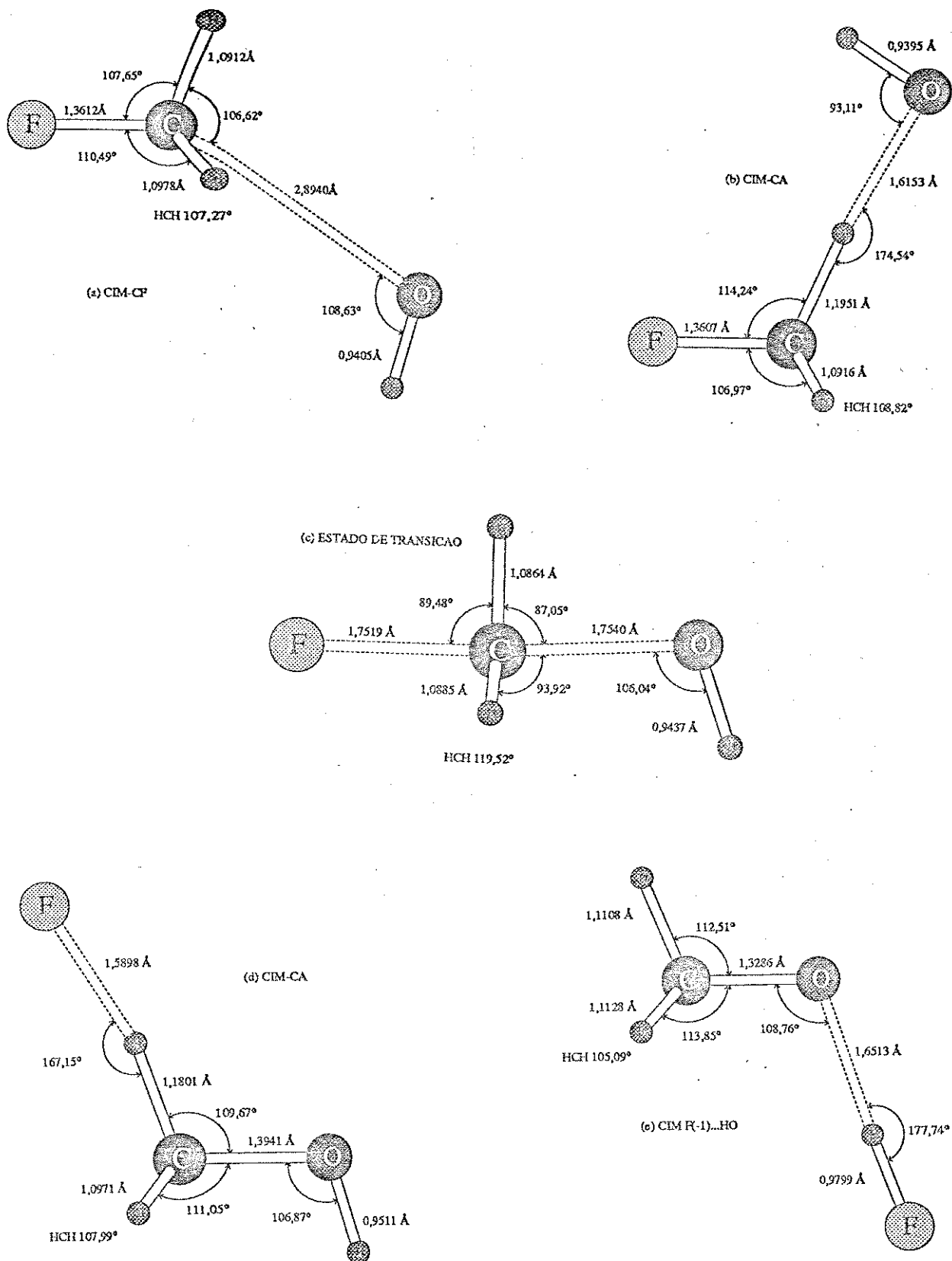


FIGURA 5.4 : Estrutura das espécies da coordenada de reação do sistema $\text{HO}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{F}^- + \text{CH}_3\text{OH}$ obtidas com o método MNDO/PM3

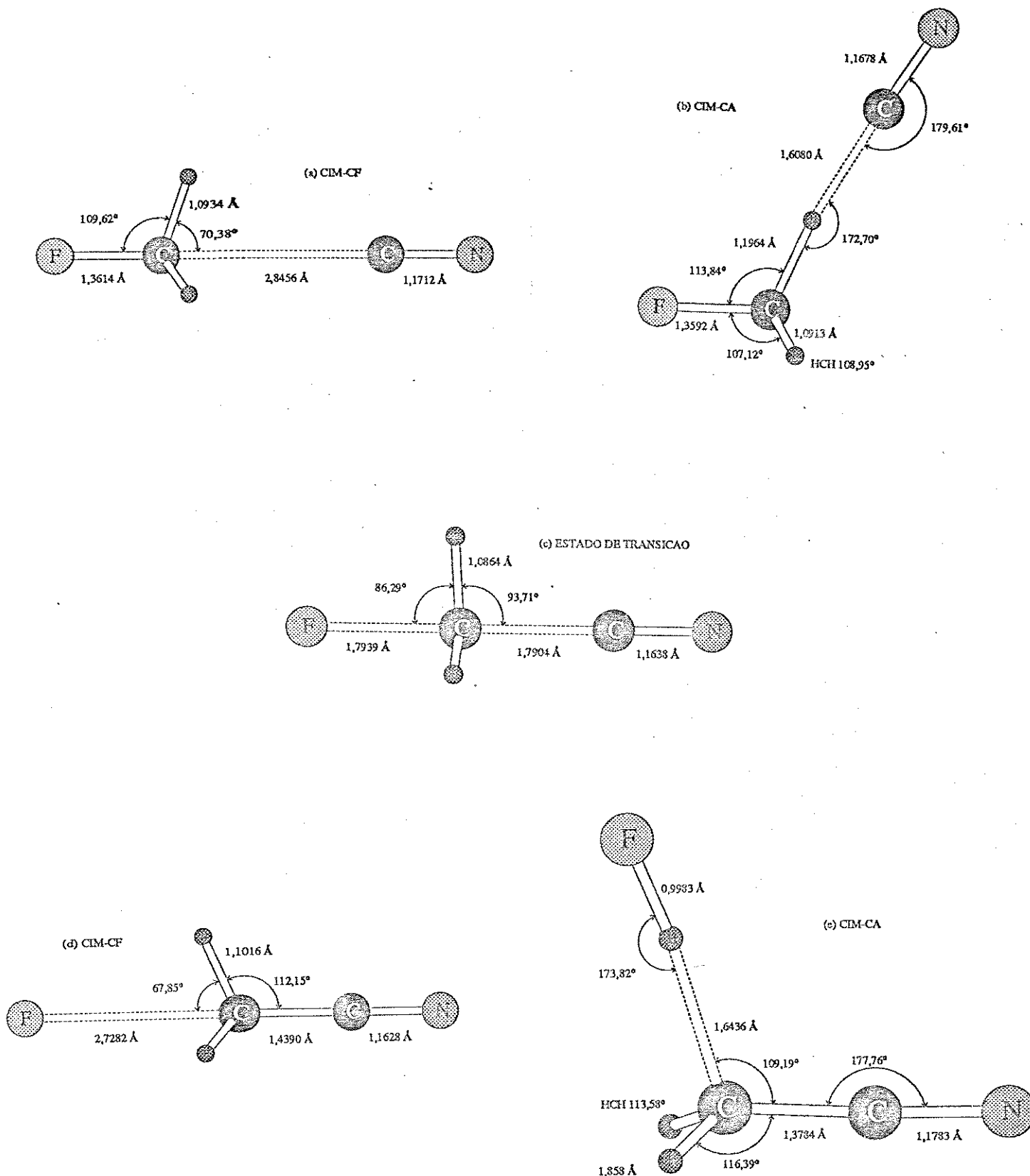


FIGURA 5.5 : Estrutura das espécies da coordenada de reação do sistema $\text{NC}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{F}^- + \text{CH}_3\text{CN}$ obtidas com o método MNDO/PM3

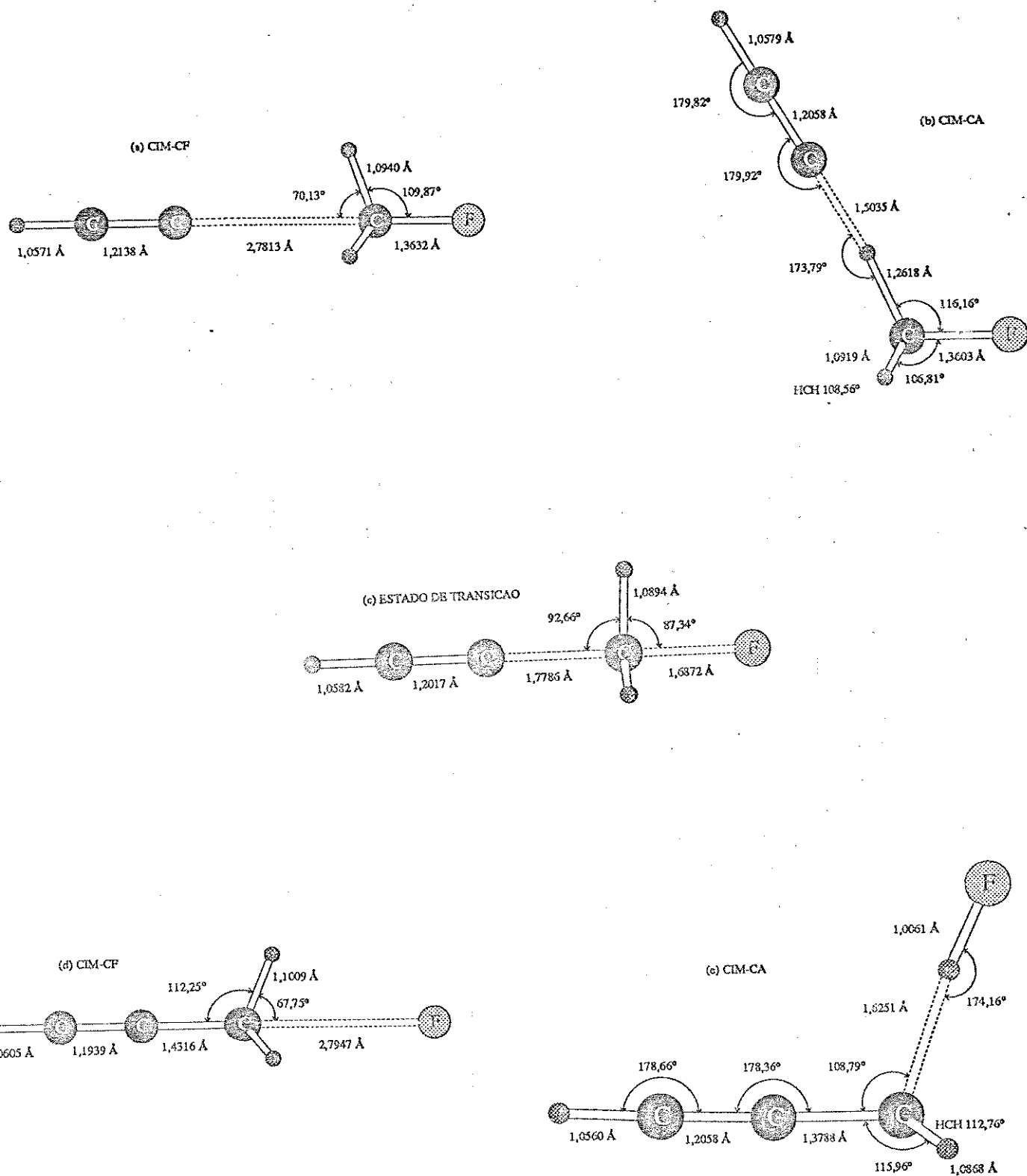


FIGURA 5.6 : Estrutura das espécies da coordenada de reação do sistema $\text{HCC}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{F}^- + \text{CH}_3\text{CCH}$ obtidas com o método MNDO/PM3

Uma análise das energias dos complexos íon-molécula mostra que os métodos semi-empíricos privilegiam fortemente os complexos do tipo centrados na aresta em todas as reações. No entanto, os dois métodos apresentam diferenças significativas nesta descrição estrutural. Nos complexos íon-molécula calculados com o método AM1 são obtidas distâncias íon-hidrogênio muito mais curtas que nos cálculos *ab initio* com base 4-31G. Estas distâncias, notadamente quando o íon F^- está envolvido, adquirem distâncias típicas de ligação química com o hidrogênio, configurando estruturas associadas a uma abstração de próton. Os estados de transição são todos do tipo atrasado, com estruturas mais próximas às dos produtos. Nos cálculos com o método MNDO/PM3 as interações entre os ânions e o hidrogênio são melhor descritas. Os resultados são similares aos dos cálculos *ab initio*, embora os valores das distâncias íon-molécula sejam levemente menores. Os parâmetros estruturais do estado de transição são também mais próximos dos calculados com a base 4-31G.

A comparação dos calores de formação calculados pelos métodos semi-empíricos com os resultados experimentais permite propor uma indicação das causas do comportamento descrito anteriormente (Tabela 5.1). Verificamos que os calores de formação dos ânions apresentam grandes erros com relação aos resultados experimentais, principalmente para o ânion F^- . A base mínima utilizada pelos métodos AM1 e MNDO/PM3 não possui a flexibilidade necessária à descrição da energia de ânions pequenos, devido ao confinamento que impõem a um grande excesso de carga. Deste modo, os complexos centrados na aresta, que apresentam uma maior transferência de carga entre os fragmentos, são favorecidos energeticamente por proporcionarem uma diminuição da repulsão eletrônica nos ânions. No caso específico do método AM1 os CIMS-CA do íon F^- tem estruturas típicas de complexos da molécula de HF com os ânions produzidos pela transferência de próton. A descrição muito deficiente dos ânions mascara, na superfície de energia potencial, a existência do complexo do

ânion com o CH_3F e do estado de transição da reação de transferência protônica. Outra possível explicação para este comportamento é de uma superestimação das interações tipo ponte de hidrogênio para as quais o método AM1 foi especialmente parametrizado⁽¹⁰⁹⁾.

TABELA 5.1 : Calores de formação calculados com os métodos semi-empíricos AM1 e MNDO/PM3 dos produtos e reagentes dos sistemas modelo (kcal/mol)

$\Delta H_f(298)$	EXP ^a	AM1	ERRO	MNDO/PM3	ERRO
F^-	-61,0	3,44	64,4	-31,23	29,8
OH^-	-33,2	-14,88	19,3	-17,50	15,7
CN^-	14,5	44,02	29,5	27,70	13,2
CCH^-	71,5 ^b	89,09	17,6	76,39	4,9
CH_3F	-56,8	-61,02	-4,2	-53,80	3,0
CH_3OH	-48,1	-57,03	-8,9	-51,88	-3,8
CH_3CN	20,9	19,28	-1,6	23,28	2,4
CH_3CCH	44,4	43,41	-1,0	40,22	-4,2

(a) referências citadas em 110

(b) referência citada em 6

TABELA 5.2 : Entalpia de formação das espécies da coordenada da reação $\text{HO}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{F}^- + \text{CH}_3\text{OH}$ calculadas com os métodos semi-empíricos AM1 e MNDO/PM3 (kcal/mol)

$\Delta H_f(298)$	AM1	MNDO/PM3
$\text{HO}^- \dots \text{CH}_3\text{F}$ (CIM-CF)	-85,72	-79,09
$\text{HO}^- \dots \text{CH}_3\text{F}$ (CIM-CA)	-95,02	-91,77
$[\text{HO} \dots \text{CH}_3 \dots \text{F}]^-$	-40,38	-44,99
$\text{F}^- \dots \text{CH}_3\text{OH}$ (CIM-CA)	-101,75	-99,79
$\text{CH}_3\text{OH} \dots \text{F}^-$	-128,62	-125,36

TABELA 5.3 : Entalpia de formação das espécies da coordenada da reação $\text{NC}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{F}^- + \text{CH}_3\text{CN}$ calculadas com os métodos semi-empíricos AM1 e MNDO/PM3 (kcal/mol)

ΔH_f (298)	AM1	MNDO/PM3
$\text{NC}^- \dots \text{CH}_3\text{F}$ (CIM-CF)	-24,60	-32,48
$\text{NC}^- \dots \text{CH}_3\text{F}$ (CIM-CA)	-28,02	-42,15
$[\text{NC} \dots \text{CH}_3 \dots \text{F}]^-$	28,82	14,47
$\text{F}^- \dots \text{CH}_3\text{CN}$ (CIM-CA)	-54,94	-54,54
$\text{F}^- \dots \text{CH}_3\text{CN}$ (CIM-CF)	8,89	-21,45

TABELA 5.4 : Entalpia de formação das espécies da coordenada da reação $\text{HCC}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{F}^- + \text{CH}_3\text{CCH}$ calculadas com os métodos semi-empíricos AM1 e MNDO/PM3 (kcal/mol)

ΔH_f (298)	AM1	MNDO/PM3
$\text{CCH}^- \dots \text{CH}_3\text{F}$ (CIM-CF)	19,89	15,12
$\text{CCH}^- \dots \text{CH}_3\text{F}$ (CIM-CA)	13,68	0,91
$[\text{HCC} \dots \text{CH} \dots \text{F}]^-$	66,18	51,53
$\text{F}^- \dots \text{CH}_3\text{CCH}$ (CIM-CA)	39,27	2,20
$\text{F}^- \dots \text{CH}_3\text{CCH}$ (CIM-CF)	-21,68	-24,88

Como indicado no Capítulo 2 , os parâmetros estruturais das reações S_N2 de ânions com o CH_3F , tais como o ângulo FCH e a distância de ligação CF, correlacionam-se razoavelmente com o calor de reação⁽⁹⁷⁾. Assim, a má descrição da energia do F^- envolve uma considerável distorção da geometria dos estados de transição no sentido do aumento da distância CF e da redução do ângulo FCH, isto é, as estruturas apresentam maior semelhança com a geometria dos produtos.

De um modo geral o método MNDO/PM3 apresenta um melhor desempenho que o método AM1, tanto na geometria como na energia das espécies. Este comportamento deve-se principalmente aos menores erros do MNDO/PM3 nas energias dos ânions.

Estas características dos cálculos semi-empíricos resultam em grandes diferenças dos valores calculados por métodos *ab initio* dos principais parâmetro energéticos da coordenada de reação. A comparação destes parâmetros é efetuada na Tabela 5.5.

As energias de associação dos CIMS-CA calculadas com os métodos semi-empíricos são muito elevadas devido a forte estabilização do complexo por efeito da maior dispersão do excesso de carga. As energias de associação calculadas para os CIMS-CF são pouco menores que os resultados *ab initio*. Este comportamento deve-se a manutenção das características do ânion no complexo, como consequência do caráter quase puramente eletrostático da interação íon-molécula. As energias de ativação obtidas pelos métodos semi-empíricos são muito mais elevadas que os resultados *ab initio*.

5.3 Origem das limitações dos métodos semi-empíricos

As características descritas estabelecem limitações à aplicação destas metodologias no estudo de reações de substituição

TABELA 5.5 : Parâmetros energéticos da coordenada das reações do CH_3F
calculadas com os métodos semi-empíricos AM1 e MNDO/PM3
(kcal/mol)

	OH/F			CN/F			CCH/F		
	AM1	MNDO/PM3	HF/MP4	AM1	MNDO/PM3	HF/MP4	AM1	MNDO/PM3	HF/MP4
$\Delta E_{X,Y}^{V,TP}$	-19,88	-20,07	-11,45	-11,02	-16,05	-12,14	-14,39	-21,68	-10,42
$\Delta E_{X,Y}^{V,SN}$	-10,58	-7,78	-11,29	-7,60	-6,38	-14,61	-8,18	-7,46	-12,41
$\Delta E_{X,Y}^{\ddagger}$	45,34	38,21	9,53	53,42	46,95	15,07	46,30	36,41	12,29
$\Delta E_{X,Y}^b$	34,75	26,46	-1,76	45,62	40,57	1,46	38,11	28,95	-0,12
$\Delta E_{Y,X}^{V,TP}$	-48,16	-16,69	-7,63	-77,66	-46,60	-22,67	-68,53	-33,87	-13,75
$\Delta E_{Y,X}^{V,SN}$	---	---	-7,48	-13,83	-13,51	-16,62	-7,58	-6,78	-9,02
$\Delta E_{Y,X}^{\ddagger}$	61,37*	54,95*	25,85	19,93	35,93	31,82	26,92	49,33	41,86
$\Delta E_{Y,X}^b$	13,21	38,27	18,38	6,10	22,42	15,05	19,34	42,55	32,82
$\Delta H_{298\text{ K}}^0$	21,53	-11,80	-20,48	39,72	18,15	-13,83	18,78	19,60	-33,24
ΔE_{CIM}	-15,03*	-16,74*	-16,32	33,49	11,02	31,53	19,38	-12,92	-29,47

(*) parâmetro determinado em referência ao CIM-CA

nucleofílica. A capacidade de obtenção de energias mais realísticas dos ânions tem fundamental importância para uma maior confiabilidade dos resultados estruturais e energéticos. Na Tabela 5.6 são apresentados os calores de formação de alguns ânions escolhidos, calculados com os métodos AM1 e MNDO/PM3. Podemos verificar que o erro no calor de formação decresce com o aumento do número de átomos do ânion. A maior dispersão de carga no sistema tem como consequência a minimização da deficiência da base. Em ânions contendo dois ou mais átomos pesados os erros tendem a diminuir, aproximando-se dos erros médios destes métodos nos cálculos desta propriedade. Este fato indica que a descrição da coordenada de reações envolvendo ânions maiores, ou em sistemas onde eventualmente exista um cancelamento apreciável dos erros das energias dos ânions, é provavelmente mais realística.

TABELA 5.6 : Entalpias de formação de ânions calculadas pelos métodos semi-empíricos AM1 e MNDO/PM3 (kcal/mol).

$\Delta H_f(298)(X^-)$	EXP ^a	AM1	ERRO	MNDO/PM3	ERRO
F	-61,1	3,44	64,5	-31,23	29,8
Cl	-55,9	-37,66	18,2	-51,23	4,7
Br	-52,3	-20,41	31,9	-56,24	-3,9
I	-46,5	-2,22	44,3	-64,62	-18,1
SH	-17,1	-11,87	5,2	-15,86	5,1
OH	-33,2	-14,12	19,1	-17,50	15,7
NH ₂	25,4	52,47	27,1	38,29	12,9
CN	14,5	44,02	29,5	27,71	13,2
SCH ₃	-12	-16,98	-5,0	-22,14	-10,1
OCH ₃	-36,0	-38,50	-2,5	-37,94	-1,9
NHCH ₃	30,5	33,07	2,6	21,71	-8,8
PhO	-40,5	-40,96	-0,5	-44,11	-3,6

(a) referências citadas em 110

A equação de Marcus⁽¹¹⁴⁾ tem sido utilizada para interpretar e prever a energia de ativação de reações de substituição S_N2, tanto experimental^(8,28,30) como teoricamente⁽³⁷⁾.

$$\Delta E_{x,y}^{\ddagger} = 1/2 (\Delta E_{x,x}^{\ddagger} + \Delta E_{y,y}^{\ddagger}) + 1/2 \Delta E + (\Delta E)^2/8 (\Delta E_{x,x}^{\ddagger} + \Delta E_{y,y}^{\ddagger})$$

Nesta equação a energia de ativação é expressa em função da energia intrínseca de ativação ($\Delta E_{x,x}^{\ddagger}$; $\Delta E_{y,y}^{\ddagger}$), definida como a energia de ativação da reação de substituição homóloga, e um fator ΔE relacionado com a variação de energia no processo de substituição. Podemos utilizar esta equação para analisar as barreiras de ativação obtidas pelos métodos semi-empíricos. Como exemplificado na Tabela 5.7 com as barreiras intrínsecas de substituição de alguns ânions calculadas com o método AM1, estas apresentam uma razoável concordância com os valores experimentais. Entretanto, as barreiras de ativação obtidas pelos métodos semi-empíricos nas reações estudadas foram muito maiores que as barreiras de ativação *ab initio*. Interpretando este resultado com base na equação de Marcus, só podemos atribuir este comportamento à inversão da variação de energia na reação devido ao erro na energia do ânion F⁻. Uma correção dos resultados semi-empíricos pode ser efetuada utilizando-se as energias intrínsecas da Tabela 5.7 e corrigindo o valor de ΔE , transferindo a diferença dos resultados calculados dos produtos e reagentes dos valores experimentais. Obtemos os seguintes valores corrigidos para a energia de ativação : 28,7 e 19,9 Kcal/mol, respectivamente para as reações com os ânions CN⁻ e CCH⁻. Estes valores, embora ainda muito elevados, são muito mais próximos dos resultados *ab initio*. Eventualmente este procedimento pode ser utilizado para uma estimativa mais realística da barreira de substituição do que as obtidas diretamente dos cálculos em sistemas não favoráveis. Novamente chegamos a conclusão que a qualidade da descrição dos parâmetros energéticos dependem basicamente da descrição da energia dos ânions.

TABELA 5.7 : Barreiras intrínsecas de reação
 $(X^- + CH_3X \rightarrow CH_3X + X^-)$ calcula-
das com o método AM1 (kcal/mol)

X	AM1	EXP ^a
F	28,58	26,2
Cl	9,05	10,2
Br	5,50	11,2
CCH	39,18	41,3
CN	34,91	35,0

(a) referências 9 e 29

5.4 Aplicação a determinação de barreiras de substituição a partir das eficiências experimentais.

Brauman et al.^(8-9,17) utilizou a teoria RRKM , parametrizada empiricamente ou por transferência de parâmetros experimentais, para estimar as barreiras de substituição, determinando o valor deste parâmetro que reproduzia as eficiências experimentais observadas. Uma possibilidade de aplicação de cálculos semi-empíricos é a de fornecer parâmetros para realização de cálculos cinéticos utilizando a teoria RRKM. Conforme a discussão apresentada anteriormente, os métodos AM1 e MNDO/PM3 são muito limitados para a obtenção dos parâmetro energéticos que caracterizam a coordenada de reação para que previsões realísticas de eficiências de reação possam ser obtidas diretamente. Entretanto, a dependência das constantes de velocidade dos parâmetros estruturais é pequena para ser

demasiadamente influenciada por pequenas variações nas geometrias, e os números de onda vibracionais apresentam razoável concordância com os resultados experimentais^(115,116). Na Tabela 5.8 apresentamos estimativas das barreiras de ativação de algumas reações para as quais os valores da eficiência de reação foram determinados experimentalmente. As estimativas das barreiras de reação foram obtidas ajustando-se empiricamente a barreira de ativação para reproduzir a eficiência experimental da reação. O procedimento utilizado nos cálculos RRKM são similares aos apresentados no Capítulo 3, tendo como única modificação o uso aproximação semi-clássica^(117,118) na determinação das somas de estados..

TABELA 5.8 : Valores estimados das energias de ativação e barreiras aparentes de ativação (kcal/mol)

X	Y	ΔE^v	$E_f^{(a)}$	ΔE^z	ΔE^b
CN^-	CH_3Cl	-12,57	5×10^{-4}	13,32	0,75
CH_3O	CH_3Cl	-9,88	0,25	2,13	-7,75
CN^-	$PhOCH_3$	-9,75	3×10^{-3}	8,81	-0,94
CH_3O	$PhOCH_3$	-14,20	$1,2 \times 10^{-3}$	13,87	-0,33

(a) referências citadas em 17

Podemos verificar que baixas eficiências de reação decorrem de barreiras de substituição aproximadamente iguais a energia de formação do CIM, enquanto reações com grande eficiência apresentam barreiras de substituição muito pequenas. Deste modo, cálculos semi-empíricos AM1 e MNDO/PM3 podem ser utilizados como ferramenta para a obtenção de informações sobre a magnitude da barreira de substituição de resultados experimentais.

5.5 Conclusões

Os métodos semi-empíricos AM1 e MNDO/PM3 devem ser empregados com muita cautela em quaisquer estudos de reações S_N2 .

Nas reações estudadas observou-se uma tendência de ambos os métodos em privilegiar estruturas do tipo centrada na aresta nos complexos íon-molécula. Neste caso o método AM1 apresentou um comportamento especialmente crítico. As estruturas obtidas por este método para os CIM-CA são típicas de um processo de abstração de próton. As geometrias das espécies da coordenada de reação obtidas com o método MNDO/PM3 encontram-se mais próximas dos resultados *ab initio*.

As energias das espécies e, consequentemente, dos parâmetros da coordenada de reação, são fortemente influenciadas pela limitação da base empregada na descrição das espécies aniônicas. As energias muito elevadas das espécies carregadas negativamente levam a que vários parâmetros da coordenada de reação artificialmente superestimados quando ocorre uma significativa transferência de carga entre os fragmentos.

O comportamento dos calores de formação dos ânions calculados com os dois métodos semi-empíricos indicam que os efeitos da limitação da base decrescem com o aumento do número de átomos do sistema. Deste modo, reações S_N2 envolvendo ânions maiores são mais adequadas a estudos semi-empíricos.

De um modo geral os resultados do método MNDO/PM3 foram superiores aos do método AM1. Esta superioridade do método MNDO/PM3 reflete a sua maior eficiência no tratamento dos ânions.

6. CONCLUSÕES

Procuramos com nosso estudo das reações dos ânions HO^- , NC^- e HCC^- com o fluoreto de metila, contribuir para a ampliação do conhecimento sobre o mecanismo das reações nucleofílicas em fase gasosa e de seu estudo através de métodos teóricos *ab initio* e semi-empíricos.

Em sistemas compostos por ânions e um composto polar com um grupo carbônico simples, como o fluoreto de metila, dois canais reativos devem ser considerados em princípio. O mais importante destes canais é o de substituição nucleofílica, secundado por um canal alternativo de transferência de próton. Geralmente o canal de transferência de próton leva a produtos de alta energia, mas os complexos íon-molécula intermediários deste canal apresentam energia próxima as espécies similares da reação de substituição nucleofílica. Assim, uma mínima caracterização de um sistema envolve necessariamente a consideração destes dois tipos de estrutura para os complexos íon-molécula (CIM-CA e CIM-CF), além do estado de transição da reação de substituição.

Os resultados mostraram uma grande sensibilidade à metodologia empregada. A obtenção das estruturas dos complexos íon-molécula necessita de uma base com capacidade de descrever regiões a grande distância dos núcleos com funções de polarização e difusas. A variação da energia de correlação eletrônica nas diversas espécies da coordenada de reação provoca alterações notáveis nos parâmetros energéticos da coordenada de reação. Dentro da teoria de perturbação de Møller-Plesset, o termo de segunda ordem é capaz de considerar a parte mais importante destes efeitos nos parâmetros energéticos. Os termos até quarta ordem causam modificações importantes na barreira de reação e na diferença de energia entre produtos e reagentes em reações com presença de espécies com ligações deslocalizadas.

Avaliamos os resultados da conjugação de cálculos teóricos *ab initio* e da teoria de reações unimoleculares RRKM na estimativa da eficiência de reação S_N2 . Os valores obtidos situaram-se numa faixa de até 100 vezes dos resultados experimentais.

O uso de parâmetros teóricos calculados com a inclusão da energia de correlação eletrônica mostraram ser indispensáveis para a obtenção de eficiências próximas a ordem de grandeza experimental. A metodologia empregada na obtenção dos parâmetros energéticos, frequências vibracionais harmônicas, rotores internos e estrutura das espécies levaram a resultados com tendência a superestimar as eficiências das reações. Uma possível causa deste comportamento está relacionada à simplificação do equilíbrio cinético da reação, decorrente da desconsideração da presença dos complexos centrados na aresta.

A análise da variação da energia total e de suas componentes na coordenada de reação do sistema HO^- com o CH_3F mostrou que a barreira de reação tem origem no crescimento da repulsão eletrônica e nuclear no estado de transição. A atração nuclear tem um comportamento contraposto aos termos repulsivos juntamente com a energia cinética dos elétrons. O estudo do comportamento da atração nuclear e da repulsão eletrônica mostrara que os orbitais de valência mais externos contribuem para a estabilização do estado de transição, enquanto que os orbitais moleculares mais internos são os responsáveis pelo crescimento da energia no estado de transição. Estes estudos mostraram que os efeitos relacionados a transferência de carga são mais significativos que efeitos de interação entre orbitais de fronteira na definição do comportamento do sistema.

Os estudos realizados empregando-se os métodos semi-empíricos AM1 e MNDO/PM3 indicaram que estes métodos devem ser aplicados com muita cautela em estudos de reações S_N2 em fase

gasosa. A principal fonte da limitação destes métodos provém do tratamento inadequado das espécies aniônicas decorrente da falta de flexibilidade da base empregada nestes métodos. Estes efeitos são minorados em sistemas aniônicos de médio porte, para os quais estes métodos podem ser empregados em estudos exploratórios. O método MNDO/PM3 apresentou resultados significativamente superiores ao AM1 na caracterização energética e estrutural dos sistemas.

APÊNDICE I

I.1 Geometrias de reagentes e produtos calculadas com as bases 4-31G e D95*** (angstroms, graus)

FLUORETO DE METILA

Parâmetro	4-31G	D95***	Experimental ^a
r_{CF}	1,4119	1,3682	1,382
r_{CH}	1,0764	1,0835	1,098
a_{HCF}	108,28	108,75	108,5

(a) referência 119

METANOL

Parâmetro	4-31G	D95***	Experimental ^a
r_{CO}	1,4297	1,4030	1,425
r_{OH}	0,9509	0,9432	0,945
r_{CH1}	1,0759	1,0826	1,094
r_{CH2}	1,0827	1,0885	
a_{COH}	113,18	110,20	107,0
a_{OCH1}	106,25	107,21	108,5
a_{OCH2}	111,64	111,84	

(a) referência 120

ACETONITRILA

Parâmetro	4-31 G	D95***	Experimental ^a
r_{CC}	1,4546	1,4773	1,458
r_{CN}	1,1418	1,1379	1,157
r_{CH}	1,0809	1,0823	1,104
a_{HCC}	110,34	109,45	109,5

(a) referência 121

PROPINO

Parâmetro	4-31 G	D95***	Experimental ^a
r_{C1C2}	1,1905	1,1917	1,206
r_{C2C3}	1,4596	1,4747	1,459
r_{C1H}	1,0510	1,0590	1,056
r_{C3H}	1,0826	1,0824	1,105
a_{HCC}	110,90	110,17	111,0

(a) referência 122

ÁGUA

Parâmetro	4-31 G	D95***	Experimental ^a
r_{OH}	0,9505	0,9445	0,957
a_{HOH}	111,22	107,02	104,5

(a) referência 123

ÁCIDO CIANIDRICO

Parâmetro	4-31G	D95***+	Experimental ^a
r_{CH}	1,0510	1,0620	1,063
r_{CN}	1,1398	1,1368	1,154

(a) referência 124

ACETILENO

Parâmetro	4-31G	D95***+	Experimental ^a
r_{CC}	1,1896	1,1914	1,203
r_{CH}	1,0513	1,0600	1,060

(a) referência 123

ANION HIDROXILA

Parâmetro	4-31G	D95***+	Experimental ^a
r_{OH}	0,9844	0,9517	0,9628

(a) referência 125

ANION CIANETO

Parâmetro	4-31G	D95***+	Experimental ^a
r_{CN}	1,1607	1,1681	1,11

(a) referência 125

ANION CCH

Parâmetro	4-31G	D95**+
r_{CH}	1,0569	1,0622
r_{CC}	1,2337	1,2402

ANION CH₂F

Parâmetro	4-31G	D95**+
r_{CF}	1,5615	1,4866
r_{CH}	1,1165	1,1080
a_{HCH}	102,65	104,88
a_{HCF}	98,99	101,81

I.2 Números de onda vibracionais harmônicos Calculados
com base 4-31G das espécies das coordenadas de reação (cm^{-1})

FLUORETO DE METILA

Espécie	Calculada	Experimental ^a
A_1	3236,04	2910,0
	1636,77	1460,0
	1093,24	1048,60
E	3329,45	3006,24
	1666,17	1467,8
	1272,50	1182,3

Energia vibracional a 0 K 26,45 kcal/mol

Energia vibracional a 298 K 26,49 kcal/mol

(a) referência 126

ANION CH_2F^-

Espécie	Calculada	Espécie	Calculada
A'	2819,87	A''	2832,91
	1570,23		1253,55
	1301,98		
	723,79		

Energia vibracional a 0 K 15,01 kcal/mol

Energia vibracional a 298 K 15,10 kcal/mol

ACETONITRILA

Espécie	Calculada	Experimental ^a
A ₁	3208,14	2922,7
	2580,67	2270,6
	1599,16	1390,0
	983,94	915,40
E	3286,34	3009,16
	1637,25	1448,03
	1212,89	1049,79
	430,81	364,71

Energia vibracional a 0 K 30,75 kcal/mol

Energia vibracional a 298 K 31,15 kcal/mol

(a) referências citadas em 127

ANION CIANETO

Espécie	Calculada	Experimental ^a
σ	2299,01	2250

Energia vibracional a 0 K 3,29 kcal/mol

Energia vibracional a 298 K 3,29 kcal/mol

(a) referência 125

ÁCIDO CIANÍDRICO

Espécie	Calculado	Experimental ^a
σ	3691,33	3311
	2382,48	2097
π	906,05	712

Energia vibracional a 0 K 11,27 kcal/mol

Energia vibracional a 298 K 11,34 kcal/mol

(a) referência citada em 127

METANOL

Espécie	Calculada	Experimental ^a
A'	4002,94	3681
	3316,67	3000
	3181,83	2844
	1876,71	1477
	1635,92	1455
	1466,47	1345
	1151,85	1060
	1094,36	1033
A''	3236,60	2960
	1669,99	1477
	1269,75	1165
	332,31	295

Energia vibracional a 0 K 34,36 kcal/mol

Energia vibracional a 298 K 34,64 kcal/mol

(a) referências citadas em 127

ANION HIDROXILA

Espécie	Calculado	Experimental ^a
σ	3394,19	3735

Energia vibracional a 0 K 4,85 kcal/mol

Energia vibracional a 298 K 4,85 kcal/mol

(a) referência 125

AGUA

Espécie	Calculado	Experimental ^a
A_1	3957,95	3657
	1743,09	1595
B_1	4109,59	3756

Energia vibracional a 0 K 14,02 kcal/mol

Energia vibracional a 298 K 14,02 kcal/mol

(a) referência citada em 128

PROPINO

Espécie	Calculada	Experimental ^a
A ₁	3670,27	3334
	3188,19	2918
	2411,85	2142
	1594,33	1382
	992,09	931
E	3255,18	3008
	1645,67	1452
	1201,73	1053
	883,99	633
	412,03	328

Energia vibracional a 0 K 38,10 kcal/mol

Energia vibracional a 298 K 38,60 kcal/mol

(a) referências citadas em 125

ANION CCH

Espécie	Calculada	Espécie	Calculada
σ	2066,83	π	702,36
	3567,39		

Energia vibracional a 0 K 10,06 kcal/mol

Energia vibracional a 298 K 10,20 kcal/mol

ACETILENO

Espécie	Calculado	Experimental ^a
σ_g	3727,01	3374
	2229,55	1974
σ_u	3606,12	3289
π_g	894,23	612
π_u	895,32	730

Energia vibracional a 0 K 18,07 kcal/mol

Energia vibracional a 298 K 18,21 kcal/mol

(a) referências citadas em 125

COMPLEXO ION-MOLÉCULA $\text{HO}^-\dots\text{CH}_3\text{F}$ (CIM-CF)

Espécie	Calculada	Espécie	Calculada
A'	3537,18	A''	3452,65
	3438,93		1615,06
	3323,30		1192,16
	1619,89		178,43
	1497,87		66,09 1
	1205,44		
	906,24		
	309,04		
	226,82		
	142,08		

Energia vibracional a 0 K 32,37 kcal/mol

Energia vibracional a 298 K 33,80 kcal/mol

COMPLEXO ION-MOLÉCULA $\text{HO}^-\dots\text{CH}_3\text{F}$ (CIM-CA)

Espécie	Calculada	Espécie	Calculada
A'	3616,55	A''	3241,50
	3204,42		1723,58
	2706,50		1280,92
	1718,69		334,47
	1641,41		34,18
	1278,93		
	976,63		
	407,08		
	262,36		
	129,41		

Energia vibracional a 0 K 32,25 kcal/mol

Energia vibracional a 298 K 33,98 kcal/mol

ESTADO DE TRANSIÇÃO $[\text{HO} \dots \text{CH}_3 \dots \text{F}]^-$

Espécie	Calculada	Espécie	Calculada
A'	3728,14	A''	3555,33
	3565,25		1536,80
	3358,23		1194,69
	1535,04		357,54
	1347,66		162,87
	1211,56		
	732,55		
	407,00		
	325,90		
	608,05 i		

Energia vibracional a 0 K 32,91 kcal/mol

Energia vibracional a 298 K 34,05 kcal/mol

COMPLEXO ION-MOLÉCULA $\text{F}^- \dots \text{CH}_3\text{OH}$ (CIM-CF)

Espécie	Calculada	Espécie	Calculada
A'	3984,24	A''	3380,82
	3374,99		1637,17
	3281,87		1164,46
	1632,83		321,99
	1525,39		90,60 i
	1431,58		
	1098,53		
	993,74		
	239,80		
	95,34		

Energia vibracional a 0 K 34,54 kcal/mol

Energia vibracional a 298 K 35,63 kcal/mol

COMPLEXO ION-MOLÉCULA $F^- \dots CH_3OH$ (CIM-CA)

Espécie	Calculada	Espécie	Calculada
A'	3958,47	A''	3159,99
	3144,80		1734,07
	2922,74		1284,86
	1675,17		430,46
	1656,85		216,79
	1438,61		
	1143,30		
	1009,48		
	245,15		
	130,09		

Energia vibracional a 0 K 34,53 kcal/mol

Energia vibracional a 298 K 35,82 kcal/mol

COMPLEXO ION-MOLÉCULA $F^- \dots HOCH_3$

Espécie	Calculada	Espécie	Calculada
A'	3130,26	A''	3102,36
	3092,34		1666,26
	2032,65		1324,24
	1716,35		1258,56
	1684,14		
	1586,84		
	1236,31		
	1144,50		
	451,50		
	139,95		
	1,78		

Energia vibracional a 0 K 33,69 kcal/mol

Energia vibracional a 298 K 34,90 kcal/mol

COMPLEXO ION-MOLÉCULA $\text{NC}^-\dots\text{CH}_3\text{F}$ (CIM-CF)

Espécie	Calculadas	Espécie	Calculadas
A_1	3289,80	E	3405,24
	2325,06		1643,96
	1568,76		1245,42
	996,14		158,29
	154,47		82,62

Energia vibracional a 0 K 30,60 kcal/mol

Energia vibracional a 298 K 32,80 kcal/mol

COMPLEXO ION-MOLÉCULA $\text{NC}^-\dots\text{CH}_3\text{F}$ (CIM-CA)

Espécie	Calculada	Espécie	Calculada
A'	3318,91	A''	3293,65
	3194,19		1708,36
	2329,05		1278,36
	1665,39		285,01
	1646,71		96,62
	1262,31		
	1035,02		
	181,12		
	127,48		
	66,49		

Energia vibracional a 0 K 30,72 kcal/mol

Energia vibracional a 298 K 32,80 kcal/mol

ESTADO DE TRANSIÇÃO $[\text{NC}\dots\text{CH}_3\dots\text{F}]^-$

Espécie	Calculada	Espécie	Calculada
A_1	3374,97	E	3581,30
	2396,12		1529,44
	1292,38		1196,92
	339,59		408,91
	679,35 i		147,06

Energia vibracional a 0 K 30,21 kcal/mol

Energia vibracional a 298 K 31,67 kcal/mol

COMPLEXO ION-MOLECULA $\text{F}^-\dots\text{CH}_3\text{CN}$ (CIM-CF)

Espécie	Calculada	Espécie	Calculada
A_1	3280,71	E	3352,92
	2532,14		1566,13
	1456,39		1116,02
	938,99		428,13
	246,18		85,93 i

Energia vibracional a 0 K 30,57 kcal/mol

Energia vibracional a 298 K 31,30 kcal/mol

COMPLEXO ION-MOLÉCULA $F^- \dots CH_3CN$ (CIM-CA).

Espécie	Calculada	Espécie	Calculada
A'	3180,27	A''	3223,90
	2517,89		1684,03
	2008,30		1247,19
	1626,31		463,19
	1610,07		334,36
	1175,88		
	972,82		
	495,43		
	313,88		
	104,68		

Energia vibracional a 0 K 29,96 kcal/mol

Energia vibracional a 298 K 31,26 kcal/mol

COMPLEXO ION-MOLÉCULA $\text{HCC}^-\dots\text{CH}_3\text{F}$ (CIM-CF)

Espécie	Calculada	Espécie	Calculada
A_1	3585,59	E	3412,98
	3295,84		1639,45
	2093,98		1233,95
	1553,13		721,37
	977,24		158,53
	156,86		55,24

Energia vibracional a 0 K 37,32 kcal/mol

Energia vibracional a 298 K 39,72 kcal/mol

COMPLEXO ION-MOLÉCULA $\text{HCC}^-\dots\text{CH}_3\text{F}$ (CIM-CA)

Espécie	Calculada	Espécie	Calculada
A_1	3582,96	A''	3292,34
	3295,63		1703,58
	3173,74		1276,57
	2096,38		720,09
	1656,95		264,64
	1640,97		69,34
	1246,04		
	1023,99		
	721,26		
	163,79		
	102,60		
	50,85		

Energia vibracional a 0 K 37,29 kcal/mol

Energia vibracional a 298 K 39,62 kcal/mol

ESTADO DE TRANSIÇÃO $[\text{HCC}\dots\text{CH}_3\dots\text{F}]^-$

Espécie	Calculada	Espécie	Calculada
A_1	3619,29	E	3581,61
	3375,07		1533,21
	2175,55		1192,16
	1285,56		788,08
	343,68		403,67
	627,54 1		129,64

Energia vibracional a 0 K 37,25 kcal/mol

Energia vibracional a 298 K 38,85 kcal/mol

COMPLEXO ION-MOLÉCULA $\text{F}^-\dots\text{CH}_3\text{CCH}$ (CIM-CF)

Espécie	Calculada	Espécie	Calculada
A_1	3675,33	E	3326,96
	3261,67		1586,49
	2374,26		1128,37
	1483,03		856,60
	952,37		430,99
	225,81		68,23 1

Energia vibracional a 0 K 38,07 kcal/mol

Energia vibracional a 298 K 38,89 kcal/mol

COMPLEXO ION-MOLÉCULA $F^- \dots CH_3CCH$ (CIM-CA)

Espécie	Calculada	Espécie	Calculada
A'	3674,89	A''	3185,78
	3152,98		1703,44
	2437,63		1234,06
	2360,40		837,40
	1661,42		450,29
	1624,42		323,05
	1189,32		
	972,44		
	793,25		
	471,41		
	276,67		
	99,18		

Energia vibracional a 0 K 37,81 kcal/mol
 Energia vibracional a 298 K 39,26 kcal/mol

APÊNDICE II

Repulsão eletrônica e atração nuclear dos orbitais
do $\text{HO}^- \dots \text{CH}_3\text{F}$ (CIM-CA) (eV)

ORBITAL	V_{ee}	V_{Ne}
$1a_1$	36,930	-163,644
$2a_1$	30,369	-129,199
$3a_1$	26,695	-80,992
$4a_1$	23,303	-33,482
$5a_1$	18,303	-25,432
$6a_1$	19,021	-24,114
$1e$	21,223	-26,966
$1e$	21,223	-26,966
$7a_1$	21,521	-27,349
$2e$	18,924	-23,266
$2e$	18,924	-23,266
$8a_1$	17,642	-22,024
$3e$	17,821	-22,059
$3e$	17,821	-22,059

Repulsão eletrônica e atração nuclear dos orbitais
do estado de transição $[\text{HO}\dots\text{CH}_3\dots\text{F}]^-$ (eV)

ORBITAL	V_{ee}	V_{Ne}
1a'	36,425	-162,848
2a'	31,564	-130,505
3a'	26,560	-80,885
4a'	22,687	-32,657
5a'	19,576	-26,731
6a'	18,540	-23,058
1a''	17,904	-21,075
7a'	17,869	-20,998
8a'	20,073	-24,979
9a'	21,041	-26,835
2a''	21,844	-28,188
10a'	21,083	-26,976
11a'	19,196	-23,772
3a''	19,950	-24,840

REFERÊNCIAS

1. C. K. Ingold, "Structure and mechanism in Organic Chemistry", 2nd ed., Cornell University Press, Ithaca, 1969
2. J. L. Beauchamp, Annu. Rev. Phys. Chem. 22, 527 (1971)
3. D. K. Bohme e L. B. Young, J. Am. Chem. Soc. 92, 7354 (1970)
4. L. B. Young; E. Lee-Ruff e D. K. Bohme, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 35 (1973)
5. D. K. Bohme; G. I. MacKay e J. D. Payzant, J. Am. Chem. Soc. 96, 4027 (1974)
6. K. Tanaka; G. I. MacKay; J. D. Payzant e D. K. Bohme, Can. J. Chem. 54, 1643 (1976)
7. W. N. Olmstead e J. I. Brauman, J. Am. Chem. Soc. 99, 4219 (1977)
8. M. J. Pellerite e J. I. Brauman, J. Am. Chem. Soc. 102, 5993 (1980)
9. M. J. Pellerite e J. I. Brauman, J. Am. Chem. Soc. 105, 2672 (1983)
10. S. Gronert; C. H. DePoy e V. M. Bierbaum, J. Am. Chem. Soc. 113, 4009 (1991)
11. S. L. Bennett e F. H. Field, J. Am. Chem. Soc. 94, 8669 (1972)
12. R. Yamdagni e P. Kebarle, J. Am. Chem. Soc. 94, 2940 (1972)
13. R. C. Dougherty; J. Dalton e J. D. Roberts, J. Org. Mass Spectrom. 8, 77 (1974)
14. R. C. Dougherty e J. D. Roberts, J. Org. Mass Spectrom. 8, 81 (1974)
15. R. C. Dougherty, J. Org. Mass Spectrom. 8, 85 (1974)
16. C. C. Han; J. A. Dodd e J. I. Brauman, J. Phys. Chem. 90, 471 (1986)
17. A. T. Barfknecht; J. A. Dodd; K. E. Salomon; W. Tumas e J. I. Brauman, Pure Appl. Chem. 56, 1809 (1984)

18. P. B. Comita e J. I. Brauman, *Science* 227, 863 (1985)
19. W. E. Farneth e J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 7891 (1976)
20. W. N. Olmstead e J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 7203 (1977)
21. O. I. Asubiojo e J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 3715 (1979)
22. D. K. Bohme e G. I. MacKay, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 978 (1981)
23. M. Henchman; J. F. Paulson e P. M. Hierl, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 5509 (1983)
24. D. K. Bohme e A. B. Raksit, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 3447 (1984)
25. D. K. Bohme e A. B. Raksit, *Can. J. Phys.* 65, 3007 (1985)
26. M. Henchman; P. M. Hierl e J. F. Paulson, *J. Am. Chem. Soc.* 107, 2812 (1985)
27. P. M. Hierl; A. F. Ahrens; M. Henchman; A. A. Viggiano; J. F. Paulson e D. C. Clary, *J. Am. Chem. Soc.* 108, 3142 (1986)
28. P. M. Hierl; A. F. Ahrens; M. Henchman; A. A. Viggiano; J. F. Paulson, *Int. J. Mass. Spectrosc. Ion. Proc.* 81, 101 (1987)
29. P. Kebarle; G. W. Dillow; K. Hirao e S. Chowdhury, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 85, 23 (1988)
30. P. M. Hierl; A. F. Ahrens; M. Henchman; A. A. Viggiano e J. F. Paulson, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 85, 37 (1988)
31. Y. J. Kong e M. J. Jhon, *Theor. Chim. Acta* 70, 123 (1986)
32. A. Dedieu e A. Veillard, *Chem. Phys. Lett.* 5, 328 (1970)
33. A. Dedieu e A. Veillard, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 6730 (1972)
34. A. Dedieu e A. Veillard in *Quantum Theory of Chemical Reactions*, R. Daudel, A. Pullman, L. Salem e A. Veillard eds., Reidel, Dordrecht, 1980
35. F. Keil e R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 4787 (1976)
36. E. R. Talaty; J. J. Woods e G. Simons, *Aus. J. Chem.* 32, 2289 (1979)

37. S. Wolfe; D. J. Mitchell e H. B. Schlegel, J. Am. Chem. Soc. 103, 7692 (1981)
38. S. Wolfe; D. J. Mitchell e H. B. Schlegel, J. Am. Chem. Soc. 103, 7694 (1981)
39. I. Černušák; M. Urban; P. Čársky e L. Treindl, Chem. Zvesti 36, 749 (1982)
40. M. Urban; I. Černušák e V. Kellö, Chem. Phys. Lett. 105, 625 (1984)
41. I. Černušák; G. H. F. Diercksen e M. Urban, Chem. Phys. Lett. 128, 538 (1986)
42. I. Černušák e M. Urban, Collect. Czech. Chem. Commun. 53, 2239 (1988)
43. Z. Havlas; A. Merkel; J. Kalcher; R. Janoschek e R. Zahradník, Chem. Phys. 127, 53 (1988)
44. R. Vetter e L. Zülicke, J. Mol. Struct. 170, 85 (1988)
45. J. D. Evanseck; J. F. Blake e W. L. Jorgensen, J. Am. Chem. Soc. 109, 2349 (1987)
46. Z. Shi. e R. J. Boyd, J. Am. Chem. Soc. 111, 1575 (1989)
47. S. C. Tucker e D. G. Truhlar, J. Phys. Chem. 93, 8138 (1989)
48. R. Vetter e L. Zülicke, J. Am. Chem. Soc. 112, 5136 (1990)
49. Z. Shi e R. D. Boyd, J. Am. Chem. Soc. 113, 1072 (1991)
50. Z. Shi e R. D. Boyd, J. Am. Chem. Soc. 113, 2434 (1991)
51. Z. Shi e R. D. Boyd, J. Am. Chem. Soc. 112, 6789 (1990)
52. O. K. Kabbaj; M. B. Lepetit; J. P. Malrieu; G. Sini e P. C. Hiberty, J. Am. Chem. Soc. 113, 5619 (1991)
53. S. Gronert, J. Am. Chem. Soc. 113, 6041 (1991)
54. K. Morokuma, J. Am. Chem. Soc. 104, 3732 (1982)
55. J. Jaume; J. M. LLuch; A. Oliva e J. Bertrán, Chem. Phys. Lett. 106, 232 (1984)
56. J. Chandrasekhar; S. F. Smith e W. L. Jorgensen, J. Am. Chem. Soc. 107, 154 (1985)
57. X. G. Zhao; S. C. Tucker e D. G. Truhlar, J. Am. Chem. Soc. 113, 826 (1991)
58. M. J. S. Dewar e E. Healy, Organometallics 1, 1705 (1982)

59. F. Carrion e M. J. S. Dewar, J. Am. Chem. Soc. 106, 3531 (1984)
60. J. W. Viers; J. C. Schug; M. D. Stovall e J. I. Seeman, J. Comp. Chem. 5, 598 (1984)
61. K. Ya. Burshtein e A. N. Isaev, Zh. Strukt. Khim. 27(3), 8 (1986)
62. T. Kozaki; K. Morihashi e O. Kikuchi, J. Am. Chem. Soc. 111, 1547 (1989)
63. M. J. S. Dewar e Yate-Ching Yuan, J. Am. Chem. Soc. 112, 2088 (1990)
64. M. J. S. Dewar e Yate-Ching Yuan, J. Am. Chem. Soc. 112, 2095 (1990)
65. W. J. Hehre; R. Ditchfield e J. A. Pople, J. Chem. Phys. 56, 2257 (1972)
66. R. D. Amos, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 83, 1595 (1987)
67. S. Huzinaga, J. Chem. Phys. 42, 1293 (1965)
68. T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. 53, 2823 (1970)
69. H. Kollmar, J. Am. Chem. Soc. 100, 2665 (1978)
70. J. Chandrasekhar; J. G. Andrade e P. von R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 103, 5609 (1981)
71. M. J. Frisch; J. A. Pople e J. S. Binkley, J. Chem. Phys. 80, 3205 (1984)
72. T. H. Dunning Jr. e P. S. Hay, in Modern Theoretical Chemistry, vol. 3, ed. H. F. Schaefer III, Plenum Press, Nova Iorque, 1977
73. T. Clark; J. Chandrasekhar; G. W. Spitznagel e P. von R. Schleyer, J. Comp. Chem. 4, 294 (1983)
74. C. Møller e M. S. Plesset, Phys. Rev. 46, 618 (1934)
75. J. A. Pople; R. Seeger e R. Krishman, Int. J. Chem. Quant. Chem. Symp. 11, 149 (1977)
76. R. Krishman e J. A. Pople, Int. J. Quant. Chem. 14, 91 (1978)
77. R. Krishman; J. S. Binkley e R. Seeger, Inr. J. Quant. Chem. Symp. 10, 1 (1976)

78. Gaussian 86, M. J. Frisch; J. S. Binkley; H. B. Schlegel; K. Raghavachari; C. F. Melius; R. L. Martin, J. J. P. Stewart; F. W. Bobrovicz; C. M. Rohlfing; L. R. Kahn; D. J. Defrees; R. Seeger; R. A. Whiteside; D. J. Fox; E. M. Fleuder e J. A. Pople, Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburg PA.
79. Gaussian 88, M. J. Frisch; M. Head-Gordon; H. B. Schlegel; K. Raghavachari; J. S. Binkley; C. Gonzalez; D. J. Defrees; D. J. Fox; R. A. Whiteside; R. Seeger; C. F. Melius; J. Baker; R. L. Martin; L. R. Kahn; J. J. P. Stewart; E. M. Fleuder; S. Tipiol e J. A. Pople, Gaussian Inc. ,Pittsburg PA.
80. J. M. Jasinski e J. I. Brauman, J. Am. Chem. Soc. 102, 2906 (1980)
81. M. Arshadi; R. Yamdagni e P. Karbale, J. Phys. Chem. 74, 1475 (1970)
82. J. W. Larson e T. B. McMahon, J. Am. Chem. Soc. 105, 2944 (1983)
83. R. Yamdagni e P. Karbale, J. Am. Chem. Soc. 94, 2940 (1972)
84. H. I. Schiff e D. K. Bohme, Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys. 12, 167 (1975)
85. T. Su e M. T. Bowers, Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys. 12, 347 (1973)
86. T. Su e M. T. Bowers, J. Chem. Phys. 58, 3027 (1973)
87. T. Su e M. T. Bowers, J. Am. Chem. Soc. 95, 1370 (1973)
88. W. Forst, "Theory of unimolecular reactions", Academic Press, Nova Iorque, 1972
89. P. S. Robinson e K. A. Holbrook, "Unimolecular reactions", Wiley-Interscience, Londres, 1972.
90. R. G. Keesee e A. W. Castleman Jr., J. Phys. Chem. Ref. Data 15, 1011 (1986)
91. J. V. Dugan Jr., J. H. Rice e J. L. Magee, Chem Phys. Lett. 3, 329 (1969)
92. E. V. Waage e B. S. Rabinovitch, Chem. Rev. 70, 378 (1970)

93. G. Gioumoussis e D. P. Stevenson, J. Chem. Phys. 29, 294 (1958)
94. B. S. Rabinovitch e D. W. Setser, Advan. Photochem. 3, 1 (1964)
95. W. L. Hase e D. L. Bunker, A general RRKM program, QCPE 234
96. C. E. Blom, P. J. Slingerland e C. Altona, Mol. Phys. 31, 1359 (1976)
97. C. E. Blom e C. Altona, Mol. Phys. 31, 1377 (1976)
98. L. Salem, Chem. Br. 5, 449 (1969)
99. I. Fleming, "Frontier orbitals and organic chemical reactions", Wiley-Interscience, Londres, 1976
100. T. A. Nguyen e C. Minot, J. Am. Chem. Soc. 102, 103 (1980)
101. S. Wolfe, D. J. Mitchell, H. B. Schlegel, C. Minot e O. Eisenstein, Tetrahedron Lett. 23, 615 (1982)
102. J. Serre, Int. J. Quant. Chem. 26, 593 (1984)
103. M. J. S. Dewar, J. Mol. Struc. 200, 301 (1989)
104. R. D. Bach e G. B. Wolber, J. Am. Chem. Soc. 106, 1401 (1984)
105. S. M. Bachrach e A. Streiweiser Jr., J. Am. Chem. Soc. 108, 3946 (1986)
106. L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 69, 542 (1947)
107. P. Sand, J. Bergman e E. Lindholm, J. Phys. Chem. 92, 2039 (1988)
108. E. Steiner, "The determination and interpretation of molecular wave functions", Cambridge University Press, Cambridge, 1976
109. M. J. S. Dewar; E. G. Zoebisch; E. F. Healy e J. J. P. Stewart, J. Am. Chem. Soc. 107, 3902 (1985)
110. J. J. P. Stewart, J. Comp. Chem. 10, 209 (1989)
111. J. J. P. Stewart, J. Comp. Chem. 10, 221 (1989)
112. M. J. S. Dewar, AMPAC , QCPE 506 (1985)
113. J. J. P. Steward, MOPAC , QCPE 455 (1983)
114. R. A. Marcus, Annu. Rev. Phys. Chem. 15, 155 (1965)

115. D. M. Seeger; C. Korzeniewsky e W. Kowalchuk, J. Phys. Chem. 95, 6871 (1991)
116. M. B. Coolidge; J. E. Marlin e J. J. P. Stewart, J. Comp. Chem. 12, 948 (1991)
117. D. C. Tardy; B. S. Rabinovitch e G. Z. Whitten, J. Chem. Phys. 48, 1427 (1968)
118. W. Forst, Chem. Rev. 71, 339 (1971)
119. J. L. Duncan, J. Mol. Struct. 6, 447 (1970)
120. R. M. Lees e J. G. Baker, J. Chem. Phys. 48, 5299 (1968)
121. C. C. Costain, J. Chem. Phys. 29, 8641 (1958)
122. R. A. Bonham e J. L. Bartell, J. Am. Chem. Soc. 81, 3491 (1959)
123. G. Herzberg, "Molecular spectra and molecular structure III. Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules", Van Nostrand, Nova Iorque, 1966
124. D. G. Lister; J. K. Tyler; J. H. Hog e N. W. Larson, J. Mol. Struct. 6, 447 (1970)
125. M. W. Chase; J. L. Cornutt; A. T. Hu; H. Prophet; A. N. Syverud e L. C. Walker, J. Chem. Phys. Ref. Data 3, 311 (1974)
126. J. L. Duncan, D. C. McKean e G. K. Speirs, Mol. Phys. 24, 553 (1972)
127. M. J. S. Dewar e G. P. Ford, J. Am. Chem. Soc. 99, 1685 (1977)