



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I – CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



JOSÉ CARLOS VIEIRA NETO

**MODELAGEM COMPUTACIONAL DA REAÇÃO DO ÍON AMIDETO COM
FORMIATO DE METILA EM FASE GASOSA**

**CAMPINA GRANDE-PB
2022**

JOSÉ CARLOS VIEIRA NETO

**MODELAGEM COMPUTACIONAL DA REAÇÃO DO ÍON AMIDETO COM
FORMIATO DE METILA EM FASE GASOSA**

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

Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Ezequiel Fragoso Vieira Leitão.

**CAMPINA GRANDE - PB
2022**

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

V658m Vieira Neto, José Carlos.
Modelagem computacional da reação do íon amideto com formiato de metila em fase gasosa [manuscrito] / José Carlos Vieira Neto. - 2022.
94 p. : il. colorido.

Digitado.
Dissertação (Mestrado em Química - Mestrado) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2022.
"Orientação : Prof. Dr. Ezequiel Fragoso Vieira Leitão., Departamento de Química - CCT."

1. Formiato de Metila. 2. Fase gasosa. 3. Íon Amideto. 4. Reação química. I. Título

21. ed. CDD 540

JOSÉ CARLOS VIEIRA NETO

MODELAGEM COMPUTACIONAL DA REAÇÃO DO ÍON AMIDETO COM
FORMIATO DE METILA EM FASE GASOSA

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

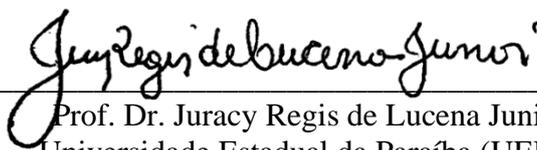
Área de concentração: Química.

Aprovada em: 29 / 09 / 2022.

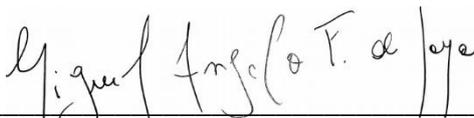
BANCA EXAMINADORA



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



Prof. Dr. Juracy Regis de Lucena Junior
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



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

Dedico esse trabalho aos meus pais Assis e Rosa, pela dedicação, companheirismo e apoio de sempre.

AGRADECIMENTOS

Ao Deus que me sustenta e possibilitou realizar esse sonho.

À coordenação do programa de Pós-Graduação em Química, por seu empenho em promover uma formação de excelência aos mestrandos, mesmo com as dificuldades impostas pela pandemia.

Ao professor Ezequiel Fragoso, a quem tenho muito respeito e admiração, por todas as orientações e dedicação.

Aos meus pais Assis e Rosa, que são meu alicerce.

A todos os professores do Curso do PPGQ-UEPB, em especial, Juracy Regis de Lucena Junior, por suas valiosas contribuições, dedicação e compromisso com o PPGQ e com os alunos.

Ao secretário do PPGQ da UEPB, David, pela presteza e atendimento quando me foi necessário.

Aos colegas de classe pelos momentos de amizade e apoio, mesmo que remotamente.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo incentivo financeiro na realização da pesquisa.

A coordenação do Laboratório de Modelagem Molecular de Reações Químicas – LMMRQ do DQ/CCEN/UFPB, por ceder gentilmente a sua infraestrutura computacional.

RESUMO

Este estudo aborda computacionalmente a modelagem da reação química entre o íon amideto (NH_2^-) e a molécula de formiato de metila (HCOOCH_3) em fase gasosa. Resultados experimentais sugerem que a interação entre o íon amideto e a molécula neutra de formiato de metila pode ocorrer por quatro mecanismos em fase gasosa, quais sejam: (1) mecanismo de abstração de próton da metila (AP-2) sendo o mais favorecido e levando a formação dos produtos $\text{HCO}_2\text{CH}_2^-$, e NH_3 ; (2) mecanismo de Riveros (AP-1) o segundo canal mais favorecido e leva à α -eliminação da molécula de CO, formação de NH_3 e íon CH_3O^- ; (3) ($\text{B}_{\text{AC}2}$) chamado assim por representar um ataque ao carbono acil, o terceiro mecanismo em ordem de favorecimento por onde pode serem formados os produtos HCONH^- e CH_3OH ou HCONH_2 e CH_3O^- ; (4) substituição nucleofílica de segunda ordem ($\text{S}_{\text{N}2}$), a partir do ataque do amideto ao carbono metílico do formiato de metila levando a formação dos produtos CH_3NH_2 e HCO_2^- . Com o objetivo de caracterizar as estruturas de mínimos e obter suas respectivas energias foi empregado o nível de teoria MP2/6-311++G(d,p), posteriormente visando um refinamento das energias usou-se o nível CCSD(T) com as funções de base aug-cc-pVnZ, com $n=(D \text{ e } Z)$ usados para extrapolação das energias para um conjunto de bases completo (CBS) com as quais foram construídos os perfis de energia potencial. Como principais resultados da modelagem para a reação $\text{NH}_2^- + \text{HCOOCH}_3$, os cálculos RRKM (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus) sugerem que a distribuição dos produtos dos mecanismos $\text{S}_{\text{N}2}:\text{B}_{\text{AC}2}:\text{AP}$ corresponde a 7%:49%:44%, indicando que o íon CH_3O^- também pode ser formado pelo mecanismo $\text{B}_{\text{AC}2}$. A adição de uma molécula de água na reação, $\text{NH}_2^-(\text{H}_2\text{O}) + \text{HCOOCH}_3$, revelou que uma única molécula de água elevou as energias das barreiras de ativação dos estados de transição, especialmente para o mecanismo $\text{S}_{\text{N}2}$, tornando-a superior a energia dos reagentes inviabilizando a observação dos produtos de tal mecanismo. Os mecanismos AP-1, AP-2 e $\text{B}_{\text{AC}2}$ mantiveram-se abaixo da energia dos reagentes, porém, à fragmentação total dos produtos para os mecanismos de abstração de próton tornaram-se endotérmicas, mesmo assim, os cálculos cinéticos revelaram que o mecanismo de Riveros é favorecido sobre os demais com cerca 76% enquanto o mecanismo $\text{B}_{\text{AC}2}$ segundo mais favorecido apresentou rendimento de 24% e os mecanismos AP-2 e $\text{S}_{\text{N}2}$, 0,2% e 0%, respectivamente. O desfavorecimento do mecanismo $\text{B}_{\text{AC}2}$ em relação ao mecanismo de Riveros é atribuído ao movimento de abstração de próton da água realizado pelo amideto antes do ataque ao carbono acil, enquanto o mecanismo de Riveros ocorre livremente e por isso apresentou maior rendimento.

Palavras-Chave: Formiato de Metila. Fase gasosa. Íon Amideto.

ABSTRACT

This study computationally addresses the modeling of the chemical reaction between the amide ion (NH_2^-) and the methyl formate molecule (HCOOCH_3) in the gas phase. Experimental results suggest that the interaction between the amide ion and the neutral methyl formate molecule can occur by four mechanisms in the gas phase, which are: (1) methyl proton abstraction mechanism (AP-2) being or more favored and raising to formation of two products $\text{HCO}_2\text{CH}_2^-$, and NH_3 ; (2) Riveros mechanism (AP-1) or second most favored channel and causes α -elimination of the CO molecule, formation of NH_3 and CH_3O^- ion; (3) ($\text{B}_{\text{AC}2}$) also called because it represents an attack on the acyl carbon, or a third favoring mechanism by which the products HCONH^- and CH_3OH or HCONH_2 and CH_3O^- can be formed; (4) second-order nucleophilic substitution ($\text{S}_{\text{N}2}$), from the attack of the amidete to the methyl carbon of methyl formate, leading to the formation of two products CH_3NH_2 and HCO_2^- . In order to characterize the structures of minimums and obtain their respective energies, the theory level MP2/6-311++G(d,p) was undertaken, subsequently aiming at a refinement of the energies used at the CCSD(T) level as the basis functions aug-cc-pVnZ, with n=(D and Z) used for extrapolating the energies for a complete basis set (CBS) with the quasis forams constructed the potential energy profiles. As the main modeling results for the $\text{NH}_2^- + \text{HCOOCH}_3$ reaction, the RRKM (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus) calculations suggest that the distribution of two products two mechanisms $\text{S}_{\text{N}2}:\text{B}_{\text{AC}2}:\text{AP}$ corresponds to 7%:49%:44%, indicating that the CH_3O^- ion can also be formed by the $\text{B}_{\text{AC}2}$ mechanism. The addition of a water molecule to the reaction, $\text{NH}_2^-(\text{H}_2\text{O}) + \text{HCOOCH}_3$, revealed that a single water molecule raised the activation barrier energies of two transition states, especially for the $\text{S}_{\text{N}2}$ mechanism, making it higher than two energy reagents making it impossible to observe two products of such a mechanism. The AP-1, AP-2 and $\text{B}_{\text{AC}2}$ mechanisms maintain two reagent energy below, therefore, the total fragmentation of two products for the proton abstraction mechanisms will become endothermic, as well as the kinetic calculations will reveal that the mechanism of Riveros is favored over the others with about 76% in terms of the $\text{B}_{\text{AC}2}$ mechanism, second most favored, presenting a performance of 24% in the AP-2 and $\text{S}_{\text{N}2}$ mechanisms, 0,2% and 0%, respectively. The disfavor of the $\text{B}_{\text{AC}2}$ mechanism in relation to the Riveros mechanism is attributed to the movement of water proton abstraction carried out by amide before the attack on the acyl carbon, while the Riveros mechanism occurs freely and therefore shows higher yield.

Keywords: Methyl formate. Gas phase. Amide ion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Vias reacionais AP1, AP2, B _{AC} 2 e S _N 2.....	16
Figura 2 –	Esquema simplificado da reação da distribuição dos produtos observados experimentalmente da reação OH ⁻ /HCOOCH ₃ , com a distribuição percentual dos produtos formados.....	21
Figura 3 –	Perfil de energia calculado da reação em fase gasosa OH ⁻ + HCOOCH ₃	22
Figura 4 –	Esquema simplificado da reação com os produtos observados na modelagem da reação X ⁻ /HCOOCH ₃ , com X ⁻ (X = F ⁻ e Cl ⁻).....	23
Figura 5 –	Esquema da reação em fase gasosa entre os X ⁻ /HCOOCH ₃ com X ⁻ (F ⁻ , Cl ⁻)	24
Figura 6 –	Perfil de energia potencial para a reação em fase gasosa do F ⁻ + HCOOCH ₃ .	25
Figura 7 –	Perfil de energia potencial para a reação em fase gasosa entre o Cl ⁻ e o HCOOCH ₃	25
Figura 8 –	Terminologia das energias no esquema RRKM.....	39
Figura 9 –	Esquema com as estruturas dos caminhos reacionais para a interação NH ₂ ⁻ /HCOOCH ₃ no nível MP2/6-311++G(d,p). Os átomos hidrogênio, carbono, oxigênio e nitrogênio são representados nas cores branca, cinza, vermelha e azul, respectivamente. As linhas tracejadas representam a interação entre os átomos interligados e sua distância em Ångström (Å).....	43
Figura 10 –	Perfil de energia potencial para a reação NH ₂ ⁻ + HCOOCH ₃ construído a partir das energias relativas em kcal.mol ⁻¹ obtidas no nível de teoria CCSD(T) com extrapolação CBS para as funções de base aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ. Para montagem do perfil considerou-se a energia relativa dos reagentes como sendo igual a zero.....	45
Figura 11 –	Esquema com as principais estruturas para reação entre NH ₂ ⁻ (H ₂ O) + HCOOCH ₃ . os átomos hidrogênio, carbono, oxigênio e nitrogênio são representados nas cores branca, cinza, vermelha e azul, respectivamente. As linhas tracejadas representam a interação entre os átomos interligados e sua distância em Ångström (Å).....	47
Figura 12 –	Perfil de energia potencial para a reação NH ₂ ⁻ (H ₂ O)/HCOOCH ₃ . As energias relativas estão em kcal/mol ⁻¹ , no nível CCSD(T) com extrapolação CBS a partir das funções de base aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ.....	48

Figura 13 – Esquema com percentual de favorecimento para os mecanismos a partir do RC1..... 55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Constantes de velocidade para reação $\text{Cl}^-/\text{CH}_3\text{Br}$ em diferentes solventes.....	15
Tabela 2 –	Comparativo entre as energias obtidas no nível CCSD(T)/aug-cc-pVnZ, n=(D, Z) com correção CBS de cada ponto estacionário para as ambas as situações, $\text{NH}_2^- + \text{HCOOCH}_3$ versus $\text{NH}_2^-(\text{H}_2\text{O}) + \text{HCOOCH}_3$. Todas as energias estão em kcal.mol^{-1}	50
Tabela 3 –	Frequências harmônicas em (cm^{-1}) para os mecanismos AP2, $\text{S}_{\text{N}}2$ e $\text{B}_{\text{AC}}2$, obtidas ao nível MP2/6-311++G(d,p).....	52
Tabela 4 –	Energias em kcal.mol^{-1} das espécies usadas para o cálculo da constante de velocidade na reação $\text{NH}_2^- + \text{HCOOCH}_3$ utilizando a metodologia RRKM. Onde (E^0) são as barreiras de ativação dos estados de transição e (E^*) a energia interna do RC empregado.....	53
Tabela 5 –	Constante de velocidades ($k_{\text{TS}} s^{-1}$) calculadas para os canais AP2, $\text{S}_{\text{N}}2$ e $\text{B}_{\text{AC}}2$	54
Tabela 6 –	Cálculos RRKM para os mecanismos $\text{B}_{\text{AC}}2$ e $\text{S}_{\text{N}}2$	55
Tabela 7 –	Frequências harmônicas em cm^{-1} das espécies RC1, RC2, TS1, TS2, TS3, TS4 e TS6.....	56
Tabela 8 –	Energias em kcal.mol^{-1} das espécies usadas para o cálculo da constante de velocidade na reação $\text{NH}_2^-(\text{H}_2\text{O}) + \text{HCOOCH}_3$ utilizando a metodologia RRKM. Onde (E^0) são as barreiras de ativação dos estados de transição e (E^*) são as energias internas dos RCs.....	57
Tabela 9 –	Constantes de velocidades ($k_{\text{TS}} s^{-1}$) para os canais $\text{S}_{\text{N}}2$, AP2, $\text{B}_{\text{AC}}2$ e reação de Riveros obtidas usando a teoria RRKM.....	58
Tabela 10 –	Comparativo entre valores de entalpia (ΔH) em kcal.mol^{-1} , calculados no nível de teoria MP2/6-311++G(d,p) para interação $\text{NH}_2^-/\text{HCOOCH}_3$ e os valores experimentais.....	59
Tabela 11 –	Valores de entalpia (ΔH) em kcal.mol^{-1} , calculados no nível de teoria MP2/6-311++G(d,p) para interação $\text{NH}_2^-(\text{H}_2\text{O})/\text{HCOOCH}_3$	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AP1	Abstração de Próton da Carbonila
AP2	Abstração de Próton da Metila
B _{AC} 2	Ataque ao Carbono da Carbonila
CBS	<i>Complete Basis-Set</i>
CC	<i>Coupled-Cluster</i>
CCD	<i>Coupled-Cluster Doubles</i>
CCSD	<i>Coupled-Cluster Singles and Doubles</i>
CCSDT	<i>Coupled-Cluster Singles, Doubles, and Triples</i>
DMF	Dimetilformamida
DZ	<i>Double Zeta</i>
DZP	Função de Base Polarizada Duplo Zeta
FA	<i>Flowing Afterglow</i>
FT-ICR	<i>Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Spectrometer</i>
GTO	Orbitais do Tipo Gaussianas
IRC	Coordenada Intrínseca de Reação
LCAO	<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>
MBPT	<i>Many Body Perturbation Theory</i>
PES	<i>Potential Energy Surface</i>
MP	Møller-Plesset
PC	Produto Complexo
PT	Transferência de Próton
RC	Complexo Reagente
RRKM	Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus
SCF	<i>Self-Consistent Field</i>
SIFT	<i>Selected Ion Flow Tube</i>
STO	Orbital do Tipo Slater
TZ	<i>Triple Zeta</i>
S _N 2	Substituição Nucleofílica de Segunda Ordem
TS	Estado de Transição
SV	Valência Desdobrada

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Interações entre ânions e moléculas neutras em fase gasosa.....	13
1.2	Descrição experimental em fase gasosa da reação $\text{NH}_2^- + \text{HCOOCH}_3$	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivo geral.....	18
2.1.1	<i>Objetivos específicos</i>	18
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
3.1	Reações orgânicas de íon-molécula.....	19
3.2	Química quântica computacional.....	27
3.2.1	<i>A Equação de Schrödinger</i>	27
3.2.2	<i>A aproximação de Born-Oppenheimer</i>	27
3.2.3	<i>O método pioneiro de Hartree-Fock</i>	29
3.2.4	<i>Métodos ab initio</i>	31
3.2.4.1	<i>Teoria de Perturbação de Møller–Plesset (MP)</i>	31
3.2.4.2	<i>Coupled-cluster (CC)</i>	33
3.2.5	<i>Funções de base</i>	35
3.2.5.1	<i>Gaussianas (GTO)</i>	35
3.2.5.2	<i>Slater type orbitals (STO)</i>	36
3.2.5.2	<i>Bases de Pople</i>	37
3.2.5.3	<i>Bases consistentes na correlação (cc)</i>	37
3.2.5.4	<i>Extrapolação ao conjunto de base completo</i>	38
3.2.6	<i>Teoria estatística RRKM</i>	39
4	PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL.....	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
5.1	Perfil de energia potencial da reação $\text{NH}_2^- + \text{HCOOCH}_3$	43
5.2	Perfil de energia potencial da reação $\text{NH}_2^-(\text{H}_2\text{O}) + \text{HCOOCH}_3$	46
5.3	Cálculos RRKM	52
5.3.1	<i>Cálculos RRKM para modelagem $\text{NH}_2^- + \text{HCOOCH}_3$</i>	52
5.3.2	<i>Cálculos RRKM para modelagem da reação $\text{NH}_2^-(\text{H}_2\text{O}) + \text{HCOOCH}_3$</i>	56
5.4	Entalpia (ΔH) das reações $\text{NH}_2^- + \text{HCOOCH}_3$ e $\text{NH}_2^-(\text{H}_2\text{O}) + \text{HCOOCH}_3$...	58
6	CONCLUSÕES.....	61

REFERÊNCIAS	63
APÊNDICE.....	67
ANEXO A – CURRICULUM LATTES	93

1 INTRODUÇÃO

A química quântica computacional é aplicada como ferramenta na análise e interpretação de dados experimentais e pode auxiliar na obtenção de informações que muitas vezes não são de fácil obtenção experimental, bem como na previsão das mais diversas propriedades (MORGON; 2001). A química quântica computacional pode ser aplicada por exemplo no cálculo de propriedades termodinâmicas, na interpretação de dados espectroscópicos (UV-vís, infravermelho, RMN entre outros), determinação de propriedades estruturais, obtenção de diferenças de energias conformacionais e de barreiras de energias rotacionais, caracterização de estados de transição, estimativa de constantes de velocidade, atuando nas mais diversas áreas da química, como orgânica, inorgânica, bioquímica e analítica, como relatado nos trabalhos de (ALTARAWNEH, DLUGOGORSKI, 2018; DÁVALOS-PRADO, *et al.*, 2021; CAMPUZANO, SOBOTT, STIPDONK, 2018).

A química quântica computacional é vastamente aplicada à físico-química e a química orgânica por possuírem como um dos seus objetivos centrais a compreensão e a determinação das tendências na reatividade química dos sistemas e suas correlações com parâmetros eletrônicos, entrópicos e estruturais (ANSLYN e DOUGHERTY, 2004).

O desenvolvimento da mecânica quântica aliado aos sucessivos avanços tecnológicos na área computacional, possibilitaram o surgimento de métodos que permitem a investigação de reações químicas com alto grau de confiabilidade e poder preditivo, isso possibilitou um avanço na compreensão da reatividade intrínseca das moléculas em especial de íons bem como também permitiu analisar qual o papel do solvente em determinadas reações (THOMSEN; *et al.*, 2014).

1.1 Interações entre ânions e moléculas neutras em fase gasosa

As reações de íons negativos com moléculas neutras tem sido objeto de estudo em química de íons em fase gasosa desde 1970. E desde então, devido à grande importância para química orgânica e para bioquímica, diversos estudos teóricos/experimentais a respeito de reações envolvendo nucleófilos com formatos de alquila tem sido realizado em fase gasosa (TAKASHIMA, RIVEROS; 1978, 1999).

Na literatura é possível encontrar muitos estudos de reações íon-molécula em fase gasosa tanto do ponto de vista experimental quanto teórico. Neste trabalho é abordado alguns estudos que envolvem interações da molécula de formiato de metila com diferentes íons que

atuam como nucleófilos, pois o formiato de metila ao apresentar dois carbonos um insaturado e outro saturado, é um excelente reagente para se estudar reações orgânicas envolvendo um ânion com caráter de nucleófilo e um composto orgânico, permitindo avaliar a reatividade em cada um dos carbonos (THOMSEN, *et al.*, 2014).

Devido as características acima citadas, às reações entre o formiato de metila com nucleófilos é alvo de estudos a algum tempo, afim de se compreender a reatividade e as vias mecanicistas dessas reações. Trabalhos como o de Pliego, Riveros (2001, 2002), mostram que a reação de íons como OH^- , F^- , RO^- ($\text{R} = \text{alquil}$) e NH_2^- , com formiato de metila pode ocorrer por α -eliminação de CO, ou mecanismo de Riveros, deslocamento $\text{S}_{\text{N}}2$ no grupo metil e/ou adição-eliminação no centro de carbonila, via mecanismo $\text{B}_{\text{AC}}2$. Tais estudos apontam que a via preferida para os íons OH^- , F^- , RO^- é a α -eliminação, porém no caso do íon Cl^- a barreira de ativação para essa via é muito alta, portanto, desfavorável, observou-se também a formação de um intermediário tetraédrico estável para as reações com OH^- , F^- , contudo isso não é observado para o íon Cl^- .

Os resultados obtidos em fase gasosa para as reações acima, evidenciam o favorecimento do mecanismo de Riveros sob os mecanismos $\text{B}_{\text{AC}}2$ e $\text{S}_{\text{N}}2$, quando considerado apenas a reatividade intrínseca dos reagentes, ou seja, sob condições livres de solvente. É importante destacar que tais constatações tornaram-se possíveis a partir da modelagem computacional e construção dos perfis de energia potencial para as reações acima citadas que serão melhores detalhadas mais adiante. Resta saber se tal comportamento é observado em experimentos que envolvam solventes, ou no caso de estudos computacionais para modelagem reacional que considerem a presença de uma molécula de água ou de outro solvente na reação, processo esse chamado na literatura de microssolvatação, para o caso da água pode ser chamado de mono-hidratação. Mas por que se analisar o perfil da reação diante de uma molécula de água? A resposta reside no fato de que o entendimento da forma como o solvente atua na reação seja ele água ou outro tipo de solvente, influencia no controle da reação para obtenção dos resultados desejados (D'SOUZA, DARRINGTON, KEVILL; 2011).

Duas comparações são importantes entre a fase gasosa e condensada, a primeira é a energia de solvatação, como pode ser observado no exemplo da dissociação heterolítica da água, é notável a diferença na energia envolvida em cada caso, ou seja, a reação na fase gasosa e na condensada mostrados nas equações 1 e 2. (RIVEROS, JOSE, TAKASHIMA; 1985).





A segunda comparação importante é sobre os efeitos dinâmicos e mecanicistas em solução, a reação fica condicionada às características do solvente na dissolução dos reagentes, bem como sua influência na energia de ativação, e também na estabilidade dos reagentes e do estado de transição. As reações de transferência de próton de ácidos e bases fortes geralmente são limitadas em solução aquosa, no entanto essas reações ocorrem essencialmente na fase gasosa. Para as reações abaixo analisadas via mecanismo de substituição nucleofílica de segunda ordem (S_N2) (equações 3 e 4) é possível perceber algumas dessas mudanças analisando o comportamento da cinética da reação com diferentes solventes, a saber: água, metanol e dimetilformamida (DMF) (RIVEROS, JOSE, TAKASHIMA; 1985).



Tabela 1. Constantes de velocidade para reação Cl⁻/CH₃Br em diferentes solventes.

Solvente	H ₂ O	CH ₃ OH	DMF	Gás
$k_{298}/M^{-1} s^{-1}$	$4,10 \times 10^{-6}$	$6,6 \times 10^{-6}$	$4,0 \times 10^{-1}$	$1,3 \times 10^{10}$

Fonte: Adaptado de (RIVEROS, JOSE, TAKASHIMA; 1985)

É possível notar diferenças significativas tanto no ΔH das reações (3 e 4) quanto nas constantes de velocidade, quando considerado diferentes solventes em comparação a fase gasosa. Esse é um bom exemplo da importância de se conhecer a influência de moléculas com comportamento de solvente na reação, afim de se ter controle sobre a mesma.

Estudos sobre a formação de íons associados a uma ou mais moléculas neutras podem ser obtidos experimentalmente por reações de associação direta de alta pressão no espectrômetro de massa, indiretamente como resultados de reações bimoleculares a baixas pressões, ou ainda por técnicas de *electrospray ionization*. Para íons pequenos como F⁻ e Cl⁻, a energia de ligação entre o ânion e uma molécula de solvente depende da acidez do substrato neutro em fase gasosa. No caso de íons maiores como Br⁻ e I⁻, as interações íon-dipolo podem se tornar mais importantes do que as ligações de hidrogênio (Riveros, *et al.* 1998).

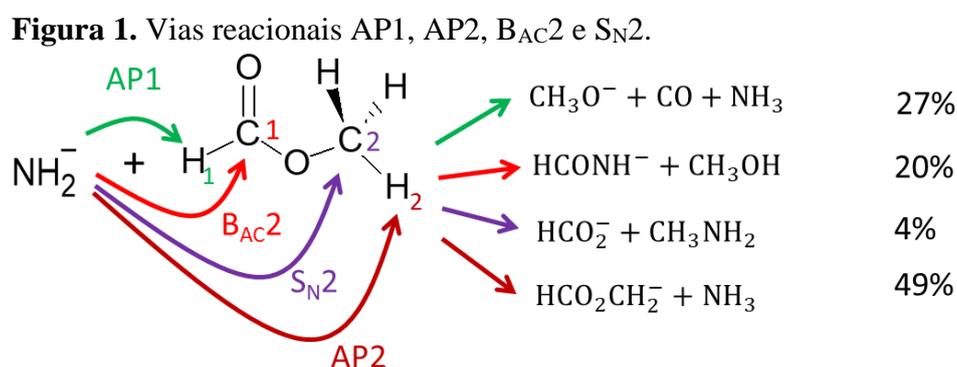
No contexto desse tipo de estudo, a respeito do efeito solvente a partir do entendimento da influência da mono-hidratação, ou seja, a inserção de uma molécula de H₂O no sistema para investigar a sua influência sobre o perfil de energia potencial das reações íon-molécula, um

bom exemplo é relatado por Thomsen e colaboradores (2014), que além de avaliar o papel da mono-hidratação na reatividade dos mecanismos avaliou também o chamado “efeito α ”, característico de alguns nucleófilos que apresentam um par de elétrons livres no sítio reacional. Um bom exemplo está no íon-peróxido e hidróxido (HOO^- e OH^-), no qual, realizaram um estudo para modelagem $(\text{HOO}^-)(\text{H}_2\text{O}) + \text{HCOOCH}_3$, e $(\text{HO}^-)(\text{H}_2\text{O}) + \text{HCOOCH}_3$. O estudo revelou que a inclusão de apenas uma molécula de água, mono-hidratação, diminui a reatividade geral do sistema, porém, contribui para que o HOO^- tenha o α -efeito aumentado e reaja exclusivamente via mecanismo $\text{B}_{\text{AC}2}$.

Como supramencionado as reações íon-molécula envolvendo o formiato de metila com diversos íons tem sido muito investigada a bastante tempo, contudo estudos detalhados sobre o perfil de energia potencial da reação específica do $\text{NH}_2^- + \text{HCOOCH}_3 \rightarrow \text{Produtos}$, ainda são poucos explorados. Diante desta lacuna na literatura, propõem-se então aprofundar o entendimento de tal reação a partir de sua modelagem computacional a partir do uso dos métodos de estrutura eletrônica.

1.2 Descrição experimental em fase gasosa da reação $\text{NH}_2^- + \text{HCOOCH}_3$

Na literatura a reação do íon amideto com o formiato de metila é descrita de modo experimental em um estudo realizado por Depuy, *et al.*, (1985), por meio das técnicas de FT-ICR (do inglês, *Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Spectrometer*), FA (do inglês, *Flowing Afterglow*) e SIFT (do inglês, *Selected Ion Flow Tube*). Tal estudo possui grande relevância pois estabelece o conhecimento dos produtos da reação e as possíveis vias reacionais, que são apresentados na Figura 1.



Fonte: Próprio autor (2022). Informações extraídas de DEPUY, *et al.*, (1985).

A Figura 1 apresenta as quatro vias mecanicistas possíveis para a reação entre o íon amideto e o formiato de metila que levam a formação dos produtos iônicos detectados

experimentalmente. A primeira via AP1, (Reação de Riveros) representa abstração de próton da carbonila o que leva a α -eliminação de monóxido de carbono (CO), formação de amônia (NH_3) e do íon metóxido (CH_3O^-). A segunda via representa o mecanismo $\text{B}_{\text{AC}2}$, ou seja, o ataque ao carbono acil, levando a formação de metanol (CH_3OH) e do íon (HCONH^-). Outra via possível é o ataque ao carbono da metila por meio de um mecanismo de substituição nucleofílica ($\text{S}_{\text{N}2}$) onde se formam metilamina (CH_3NH_2) e o íon formato (HCO_2^-). O quarto mecanismo é o de abstração do próton da metila (AP2), o que produz amônia (NH_3) e o íon ($\text{HCO}_2\text{CH}_2^-$), cujo caminho de reação é o mais favorecido, sobre a formação dos outros produtos. Um dado interessante relatado é que o íon CH_3O^- pode ser obtido via reação de Riveros ou $\text{B}_{\text{AC}2}$, contudo, os autores não são capazes de diferenciar experimentalmente por qual mecanismo o íon é formado. “*Note that methoxide ion can, in principle, be formed by two pathways, α -elimination and $\text{B}_{\text{AC}2}$. Both pathways are exothermic, and we cannot estimate their relative importance*” (DEPUY, *et al.*, 1985).

A partir desses resultados experimentais, surgem os seguintes questionamentos: será que a reação entre o formiato de metila e o amideto segue a lógica das reações acima citadas para outros ânions como reações análogas em fase gasosa? Será que os produtos são realmente formados pelos mecanismos indicados pelos resultados experimentais? A inserção da molécula de água produz os mesmos efeitos observados para as reações de outros íons com o formiato de metila?

Para se responder a tais questionamentos, revelar esses e outros detalhes uma alternativa confiável é a construção do perfil de energia potencial para esta interação $\text{NH}_2^-/\text{HCOOCH}_3$ a partir da utilização de métodos de estrutura eletrônica e química quântica computacional. Nesse contexto, o presente trabalho tem por objeto de estudo a reação em fase gasosa do íon amideto com o formiato de metila, buscando a construção e entendimento do perfil de energia potencial para reação, e compreensão mecanicista estabelecendo a relação entre energia, reatividade e estrutura dos caminhos reacionais, bem como entender de que maneira a mono-hidratação influencia na formação dos produtos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Estudar teoricamente os mecanismos da reação entre o íon amideto e o formiato de metila em fase gasosa e sob a condição da mono-hidratação.

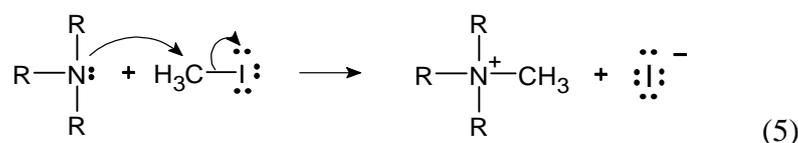
2.1.1 *Objetivos específicos*

- I. Realizar cálculos de otimização e frequência de cada ponto estacionário da reação em fase gasosa do íon amideto com formiato de metila.
- II. Identificar os estados de transição que conectam duas estruturas de menor energia.
- III. Construir a partir das estruturas moleculares e das energias obtidas o perfil de energia potencial para reação em estudo.
- IV. Estimar com base em cálculos de RRKM as distribuições dos produtos.
- V. Realizar a caracterização dos principais pontos estacionários com a mono-hidratação.
- VI. Verificar a contribuição da entropia para explicar o mecanismo reacional mais favorecido.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Reações orgânicas íon-molécula

As sínteses orgânicas, sejam elas feitas em laboratório ou nas células de organismo vivos, geralmente envolvem processos bastante simples, como adição de um grupo metil no lugar certo. Por exemplo, pode-se desejar adicionar um grupo metil no átomo de nitrogênio de uma amina terciária, reação esta que tem uma contrapartida muito importante em bioquímica, empregado pelas células para síntese de um importante neurotransmissor, *acetylcholine*. Sendo descrito como uma substituição nucleofílica ou como reação de transferência do grupo metila, e representado de maneira simplificada pelo mecanismo da equação (5) (SOLOMONS, FRYHLE; 2011).



De modo geral as reações nucleofílicas podem ser descritas da seguinte maneira:



O nucleófilo em vermelho com um par de elétrons disponível para ser doado, o substrato R-LG por sua vez pode sofrer quebra heterolítica da ligação entre o carbono e o grupo de saída, nisso os elétrons da ligação saem juntos com o grupo abandonador LG, deixando o grupo R deficiente em elétrons, com esse processo devido a disponibilidade de elétrons no nucleófilo formar-se uma nova ligação agora entre o grupo R e o nucleófilo (SOLOMONS, FRYHLE; 2011).

Os nucleófilos são compreendidos como reagentes que possuem pares de elétrons não compartilhados e por isso apresentam afinidade por núcleos, podem se apresentarem na forma de ânions ou de moléculas com pares eletrônicos não compartilhados. No caso do nucleófilo ser um ânion, quando sua atuação leva ao ataque de átomos de carbono sp^3 existem duas possibilidades para entendimento do mecanismo da reação de substituição nucleofílica, os chamados mecanismos S_N1 (substituição nucleofílica de primeira ordem) e S_N2 (substituição nucleofílica de segunda ordem). O mecanismo S_N1 ocorre com formação de um intermediário de transição, sendo a formação deste intermediário determinante para velocidade da reação. Para o mecanismo S_N2 a reação ocorre por meio da formação de estados de transição instáveis,

e de modo simultâneo, ou seja, à medida que o nucleófilo ataca o substrato para formação da ligação covalente, inicia-se a quebra da ligação com o grupo abandonador e por isso mecanismo acaba sendo mais rápido em comparação ao S_N1 (SOLOMONS, FRYHLE; 2011).

Nas reações onde o nucleófilo ataca átomos de carbono com hibridização sp^2 ou sp são caracterizadas as chamadas reações de adição, sendo que, em reações nucleofílicas com compostos de carbonila, especialmente dos ácidos carboxílicos e seus derivados, a via de adição-eliminação é a preferencial (BACHRACH, 2007).

O mecanismo $B_{AC}2$ (ataque ao carbono acil) representa também um tipo de mecanismo para substituição nucleofílica, sendo especialmente observado em reações que envolvam ácidos carboxílicos e seus derivados, para este estudo o éster formiato de metila, tal mecanismo trata-se da adição-eliminação nos átomos de carbono acil (carbonil) do substrato e como resultado tem-se uma substituição no carbono acil. O diferencial deste mecanismo é a formação de um intermediário tetraédrico que retorna a um grupo carbonila após a eliminação de um grupo de saída (SOLOMONS, FRYHLE; 2011).

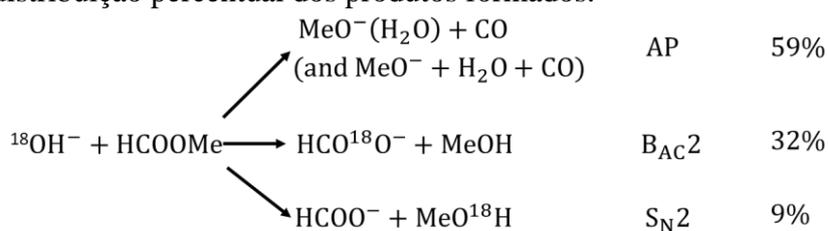
O estudo dos mecanismos para as reações - S_N1 e S_N2 – originam informações para a compreensão mecanicista de reações orgânicas. Sendo que, o nível de compreensão detalhada de como a substituição nucleofílica ocorre em solução é extraordinária e possibilitam prever a região e estereosseletividade, taxas relativas e efeitos de solvente com grande precisão (BACHRACH, 2007).

Nesse contexto do comportamento e reatividade das reações orgânicas, uma estratégia muito utilizada é o estudo dessas reações em fase gasosa isso permite a compreensão da reatividade intrínsecas dos reagentes, uma vez que utiliza apenas a energias dos mesmos, podendo ser comparado com a reação em fase condensada da reação em estudo (PLIEGO; RIVEROS, 2001).

Considerando o objetivo deste trabalho, de compreender e esclarecer os mecanismos para a reação do $NH_2^- + HCOOCH_3 \rightarrow$ Produtos, a seguir serão apresentados alguns exemplos de reações análogas ao nosso estudo. O primeiro bom exemplo desse tipo de estudo teórico/experimental foi para caracterização dos canais de reação entre o OH^- e o $HCOOCH_3$, realizado por Pliego, Riveros (2001). A Figura 2 resume e apresenta o percentual de favorecimento dos produtos observados na reação $OH^-/HCOOCH_3$. Os três produtos observados foram relacionados com três mecanismos diferentes, quais sejam: o primeiro mecanismo de abstração de próton seguido da α -eliminação da molécula de CO , também conhecido como mecanismo de Riveros, por essa via é também formado H_2O e íon o CH_3O^- . O segundo mecanismo é o $B_{AC}2$ que consiste no ataque nucleofílico ao carbono acil, carbono da

carbonila e por esta via são formados CH_3OH e íon HCOO^- . O terceiro caso é associado ao deslocamento $\text{S}_{\text{N}}2$, que consiste no ataque ao carbono da metila, um fato relatado que chama atenção é a formação dos mesmos produtos observados para o mecanismo $\text{B}_{\text{AC}}2$, mas com rendimento menor, sendo a diferenciação experimental feita com base no uso de isótopos do oxigênio ($^{18}\text{OH}^-$), contudo, esse fato é bastante curioso e para uma melhor compreensão se faz necessário a análise do perfil para a reação apresentado na Figura 3.

Figura 2. Esquema simplificado da reação da distribuição dos produtos observados experimentalmente da reação $\text{OH}^-/\text{HCOOCH}_3$, com a distribuição percentual dos produtos formados.



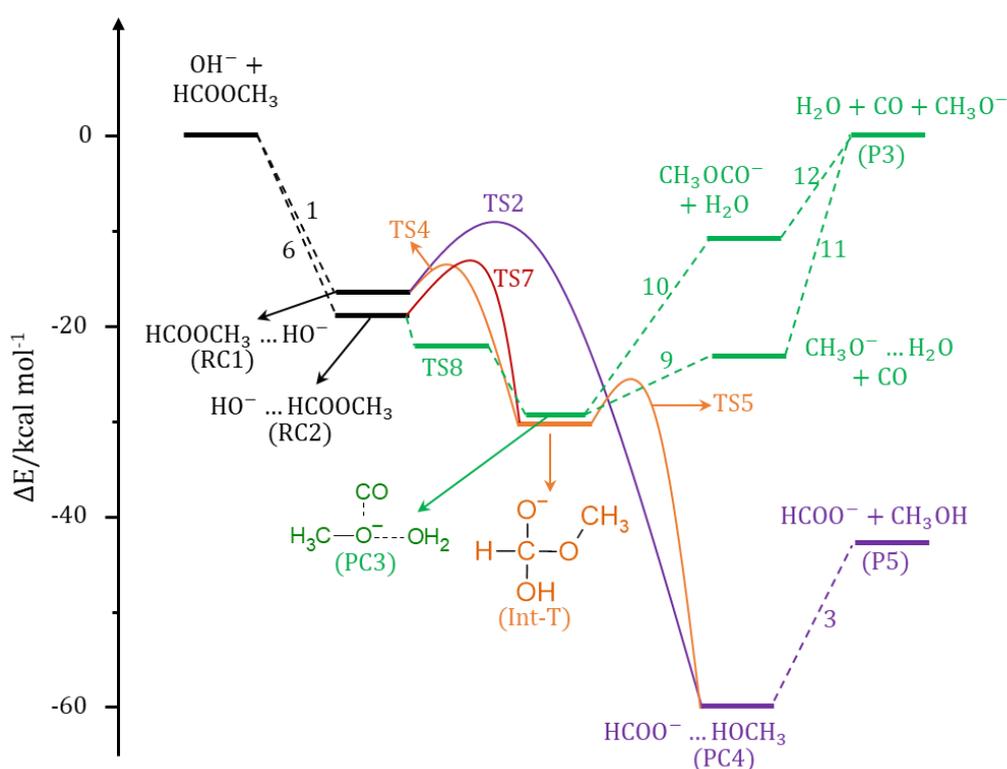
Fonte: Adaptado de (PLIEGO; RIVEROS, 2001).

A Figura 3 apresenta o perfil de energia potencial elaborado por Pliego e Riveros (2001), mostrando os caminhos reacionais para reação em fase gasosa do $\text{OH}^- + \text{HCOOCH}_3$ bem como a formação dos produtos de cada via. O estudo sugere que inicialmente pode ser formado dois complexos reagentes (RC_s), rotulados de RC1 e RC2. Por um lado, o RC1 representa a aproximação do OH^- ao grupo metila, por outro lado o RC2 representando a aproximação do OH^- ao grupo carbonila. O RC1 está relacionado aos mecanismos competitivos $\text{B}_{\text{AC}}2$ e $\text{S}_{\text{N}}2$. Enquanto RC2 está relacionado a competitividade entre o mecanismo $\text{B}_{\text{AC}}2$ e o mecanismo de Riveros.

Como pode ser observado na Figura 3 o estado de transição TS4 (relacionado ao mecanismo $\text{B}_{\text{AC}}2$) possui uma menor barreira de ativação quando comparado ao estado de transição TS2 (relacionado ao mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$), auxiliando na compreensão do favorecimento do mecanismo $\text{B}_{\text{AC}}2$ quando comparado ao mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$. Os autores também realizaram cálculos de constante de velocidade (do tipo RRKM), estimando uma proporção de 85% e 15% para os produtos associados aos canais $\text{B}_{\text{AC}}2$ e $\text{S}_{\text{N}}2$, respectivamente. Tais resultados percentuais apresentam proporções que estão em completo acordo com os dados experimentais. Um dos aspectos relevantes desses resultados consiste na informação que o produto HCOO^- é formado majoritariamente pelo caminho $\text{B}_{\text{AC}}2$. Outro aspecto relevante deste trabalho está na competição entre os mecanismos $\text{B}_{\text{AC}}2$ e de Riveros que ocorre a partir do complexo reagente RC2.

Contudo, a partir do complexo RC2 o caminho B_{AC}2 apresenta um estado de transição, rotulado de TS7 na Figura 3, que é relativamente mais alto quando comparado ao TS8 (relacionado ao caminho do mecanismo de Riveros). Na verdade, os resultados computacionais apontam que o processo de abstração do próton do grupo formiato (TS8 na Figura 3) tem uma barreira de reação altamente favorecida quando comparado a energia de complexação do RC1, corroborando com os resultados experimentais que identificaram uma maior porcentagem dos produtos associado ao mecanismo de Riveros (ver Figura 2).

Figura 3. Perfil de energia calculado da reação em fase gasosa $\text{OH}^- + \text{HCOOCH}_3$.

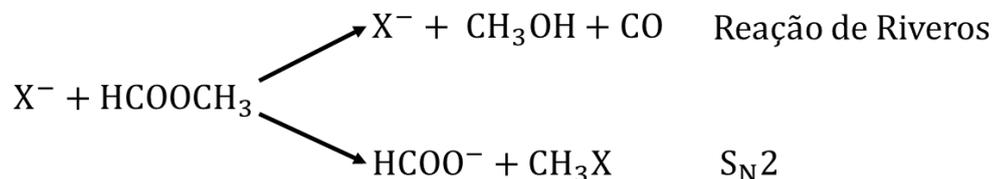


Fonte: Adaptado, (PLIEGO; RIVEROS, 2001).

Outro estudo que explora experimentalmente e computacionalmente a reatividade do formiato de metila com íons fluoreto (F^-) e cloreto (Cl^-) foi relatado por Pliego e Riveros em 2002. Para esta reação envolvendo os halogênios (F^- e Cl^-) foram estudadas duas possibilidades de mecanismo as quais são: Reação de Riveros ou de α -eliminação e deslocamento $\text{S}_{\text{N}}2$ e são resumidas no esquema das Figura 4 e 5. Para o estudo $\text{F}^-/\text{HCOOCH}_3$ é relatado por Pliego e Riveros, (2002) um rendimento de 92% para o mecanismo da Reação de Riveros, a α -eliminação de CO e formação de CH_3OH e F^- . Para o caso do mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$ a formação de íon HCOO^- e de CH_3F possui um rendimento de 8%. A interação $\text{Cl}^-/\text{HCOOCH}_3$ não se mostrou

viável do ponto de vista energético para formação dos produtos e isso fica claro ao observar o perfil para este estudo, ver Figura 7.

Figura 4. Esquema simplificado da reação com os produtos observados experimentalmente da reação X^-/HCOOCH_3 , com X^- ($X = \text{F}^-$ e Cl^-).

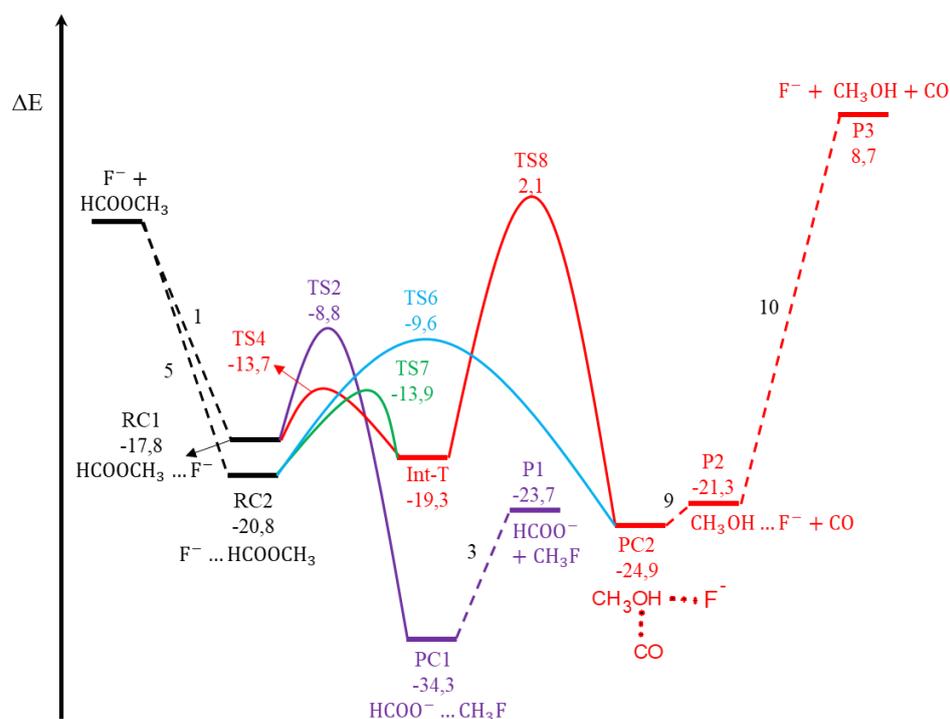


Fonte: Adaptado (PLIEGO; RIVEROS, 2002).

A Figura 5 apresenta um esquema das estruturas formadas para a interação (X^-/HCOOCH_3), onde X^- corresponde aos íons (F^- e Cl^-). Os números próximos as setas representam os estados de transição (TS_n) ou passos para formação e ou dissociação de complexos. Como pode ser observado inicialmente são formadas as estruturas dos complexos reagentes rotulados de RC1 e RC2. A partir do complexo RC1 tem-se o mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$, associado com o ataque ao carbono da metila representado pelo TS2, após isso forma-se o produto complexo PC1 que se dissocia em HCOO^- e CH_3X , outra possibilidade é o RC1 seguir através do TS4 semelhantemente ao que ocorre no caso do mecanismo $\text{B}_{\text{AC}}2$ da reação do OH^- e formar uma estrutura tetraédrica (Int-T) porém, a partir do Int-T a reação segue pelo estado de transição TS8 originando a estrutura PC3 e o mecanismo se converte no de α -eliminação produzindo CO , CH_3OH e X^- .

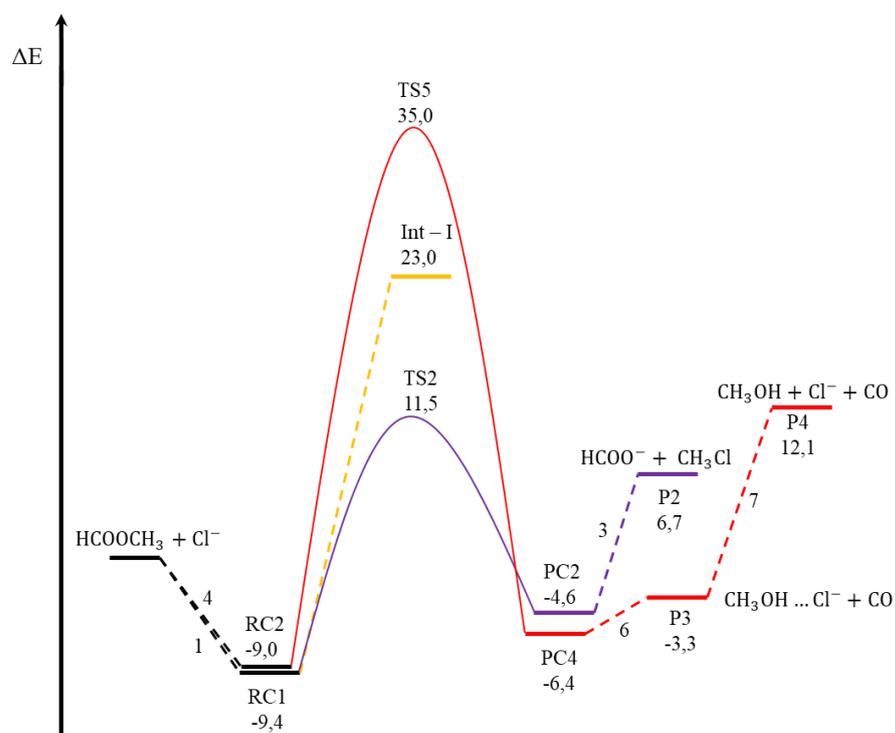
No caso do complexo RC2 existe também duas possibilidades, a primeira é a formação do TS6 associado ao mecanismo de Riveros/ α -eliminação, a segunda é seguir através do estado de transição TS7 associado ao mecanismo $\text{B}_{\text{AC}}2$, contudo, ambos as possibilidades conduzem a estrutura PC3 e a reação segue via mecanismo de Riveros/ α -eliminação. No caso do íon Cl^- , tem-se a particularidade da não formação do Int-T via RC2 e também a não conversão da estrutura intermediária formada a parti do RC1 em PC3, por isso nos TS7 e TS8 foram utilizadas setas tracejadas na Figura 5. A conversão da estrutura tetraédrica (Int-T, associado ao mecanismo $\text{B}_{\text{AC}}2$) no produto complexo (PC3) justifica o fato de a Figura 4 só abordar dois mecanismos como importantes para formação dos produtos no estudo com os íons F^- e Cl^- .

Figura 6. Perfil de energia potencial para a reação em fase gasosa do $F^- + HCOOCH_3$.



Fonte: Adaptado de (PLIEGO; RIVEROS, 2002).

Figura 7. Perfil de energia potencial para a reação em fase gasosa entre o Cl^- e o $HCOOCH_3$.



Fonte: Adaptado de (PLIEGO; RIVEROS, 2002).

Estudos de Thomsen e colaboradores (2014) com íons peróxido HOO^- , OH^- e RO^- ($\text{R} =$ alquil) em fase gasosa com e sem a mono-hidratação, revelaram que a inserção de apenas uma molécula de água no sistema diminui a reatividade dos íons quando comparado a reação em fase gasosa. E evidenciam que em solução, os mecanismos $\text{S}_{\text{N}}2$ e $\text{B}_{\text{AC}}2$ são favorecidos em relação ao mecanismo de abstração de próton para os íons estudados. Mostram também que o íon peróxido mono-hidratado $\text{HOO}^-(\text{H}_2\text{O})$ reage exclusivamente via mecanismo $\text{B}_{\text{AC}}2$.

De acordo com Feng Yu (2022), o aumento da barreira de ativação para uma reação $\text{S}_{\text{N}}2$ mono-hidratada em comparação com a reação correspondente não hidratada pode ser atribuído principalmente às interações mais fracas (menos atrativas) entre o soluto e o conjunto solvente no estado de transição para o mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$ mono-hidratado. Em outras palavras, a energia de interação total relativa entre o conjunto soluto e o solvente do TS $\text{S}_{\text{N}}2$ mono-hidratado com o RC correspondente desempenha um papel dominante no aumento da barreira de ativação para uma reação $\text{S}_{\text{N}}2$ na presença de uma molécula de água.

Estudos propostos por Hansen, *et al.*, (2022) com a adição controlada de água e diclorometano visando avaliar a influência de tais moléculas consideradas solventes na reação entre $\text{F}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ sendo avaliado os mecanismos competitivos $\text{S}_{\text{N}}2$ e $\text{E}2$, e indo passo a passo da fase gasosa, através de diferentes extensões de microsolvatação (1–3 moléculas de solvente H_2O ou CH_2Cl_2). O estudo mostra que a força da base de Lewis determina se a reação ocorrerá via mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$ ou $\text{E}2$ e a inserção moléculas consideradas solventes diminui a força dessa base e tem impacto determinante no favorecimento de uma das vias mecanísticas.

O estudo revelou também que a estabilidade do complexo reagente (RC) base-substrato formado, diminui na medida em que ocorre a inserção da molécula considerada solvente, ou seja, quanto mais solvente menos estável o RC formado para a reação em estudo. Outro efeito importante é no que diz respeito a energia das barreiras de ativação para os mecanismos aumentando mais rapidamente para a via de reação $\text{E}2$ do que para a via $\text{S}_{\text{N}}2$ quando se aumenta o número de moléculas de solvente explícito que coordenam com a base de Lewis, F^- . Isso pode ser encontrado para ambos os “solventes” estudados, sendo mais pronunciado nos sistemas com água em relação ao diclorometano. Os autores Hansen, *et al.*, (2022), concluem que a microsolvatação aumenta todas as barreiras de reação para os sistemas estudados e muda a preferência mecanicista da eliminação ($\text{E}2$) para a substituição ($\text{S}_{\text{N}}2$), e que a influência maior da microsolvatação se dá principalmente com a inserção das primeiras moléculas de “solvente” e para o caso da reação $\text{F}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ a partir da terceira molécula de solvente não se observou mudanças relevantes nas barreiras de ativação.

3.2 Química quântica computacional

O desenvolvimento desta pesquisa é fundamentado na aplicação de métodos de estrutura eletrônica para modelagem de reações químicas. Sendo assim, se fez necessário o entendimento da base para o desenvolvimento de tais métodos que tem seus conceitos fundamentados na mecânica quântica, a seguir é apresentado um pouco sobre tais conceitos e sobre os métodos empregados para o desenvolvimento da pesquisa.

3.2.1 A Equação de Schrödinger

A equação de Schrödinger foi proposta em 1926 por Erwin Schrödinger e representa uma função de onda capaz de descrever o comportamento de partículas em especial de elétrons. Tal função é baseada em um operador matemático diferencial chamado de Hamiltoniano (\hat{H}) aplicado à uma determinada função de onda (Ψ) fornece a energia do sistema (E) e a própria função de onda (Ψ), por sua vez o (\hat{H}) é constituído por outros operadores matemáticos capazes de descrever todas as energias e interações das partículas (JENSEN, 2007). Na sua forma simplificada, a equação de Schrödinger para sistemas independentes do tempo é apresentada como:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (7)$$

Através da Equação de Schrödinger foi possível explicar/compreender analiticamente o comportamento do átomo de hidrogênio e suas faixas de emissão, mas para o estudo do comportamento de átomos com mais de um elétron surgiu a necessidade de aproximações e manipulação na Equação de Schrödinger, isso promoveu o desenvolvimento de vários métodos de estrutura eletrônica bem como o avanço no desenvolvimento da química quântica computacional.

3.2.2 A aproximação de Born-Oppenheimer

A função de onda de Schrödinger era facilmente aplicada a sistemas simples, como já mencionado, ela descreve bem o átomo de hidrogênio e pode ser resolvida analiticamente, contudo, para átomos com maior número de elétrons fez-se necessário estabelecer algumas aproximações, como a aproximação de Born-Oppenheimer que considera os núcleos atômicos

fixos e em posições definidas, o movimento e interação dos núcleos atômicos são portanto desconsiderados e a função Schrödinger é resolvida apenas para os elétrons (JENSEN, 2007). Essa aproximação é justificada em virtude da massa do elétron ser muito menor do que a dos núcleos e seu movimento ser cerca de mil vezes maior que o movimento dos núcleos, isso facilitou a aplicação da função proposta por Erwin Schrödinger (ATKINS; PAULA, 2012). Porém para sistemas mais complexos mesmo desconsiderando o deslocamento dos núcleos torna-se inviável a resolução analítica da função de onda devido a sua complexidade em virtude dos diversos operadores de energia que compõem o operador Hamiltoniano (\hat{H}) apresentado na equação (8) (ATKINS; FRIEDMAN, 2011).

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (8)$$

Na equação (8) \hat{T}_N representa o operador de energia cinética dos núcleos, \hat{T}_e é o operador que descreve a energia cinética dos elétrons, \hat{V}_{NN} é o operador que descreve a interação repulsiva núcleo-núcleo e fornece a energia potencial, \hat{V}_{Ne} descreve a interação atrativa núcleo-elétron e respectiva energia potencial, por fim o operador \hat{V}_{ee} descreve a energia potencial da interação repulsiva elétron-elétron (CUSTODIO; MORGON, 2000).

A aproximação de Born-Oppenheimer possibilita dividir a equação de Schrödinger em duas partes, uma eletrônica e outra nuclear e pode ser expressa como:

$$\Psi(r, R) = \Psi(r, R)\Phi(R) \quad (9)$$

Sendo que o termo Ψ representa a função de onda associada à solução da parte eletrônica da equação de Schrödinger para um conjunto fixo de coordenadas nucleares e o termo Φ corresponde a uma função de onda associada aos movimentos nucleares. Em virtude disso, a equação de Schrödinger assume a seguinte forma:

$$\hat{H}\Psi\Phi = E\Psi\Phi \quad (10)$$

Substituindo o operador \hat{H} , pelos respectivos operadores correspondentes para cada caso a função para a parte nuclear torna-se:

$$(\hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{E}_{el})\Psi\Phi = E\Psi\Phi \quad (11)$$

E a função para a parte eletrônica torna-se:

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee})\Psi\Phi = E_{el}\Psi\Phi \quad (12)$$

Como já mencionado, a aproximação de Born-Oppenheimer foi a primeira tentativa exitosa de se resolver a equação de Schrödinger representando um grande avanço, pois permitiu a previsão da geometria molecular e da superfície de energia potencial (PES, do inglês, *potential energy surface*). Contudo, a resolução exata da equação de Schrödinger para sistemas multieletrônicos ainda representava um desafio em virtude da correlação eletrônica, visando contornar essa questão surgiram vários métodos de estrutura eletrônica com essa finalidade e hoje em dia existem vários métodos divididos entre dois grupos, os métodos semi-empíricos que associam dados experimentais aos cálculos diminuindo o tempo computacional e os chamados métodos *ab-initio* pós-Hartree-Fock que calculam as propriedades do sistema de modo auto-consistente (SCF do inglês, *self-consistent field*), (BACHRACH, 2007).

3.2.3 O método pioneiro de Hartree-Fock

O primeiro método de estrutura eletrônica foi proposto por Douglas R. Hartree, (1928) para se trabalhar a equação Schrödinger, sendo utilizado até hoje após passar por implementações e servindo de base para desenvolvimento de outros métodos. A proposta de Hartree surge diante da dificuldade em se estudar átomos multieletrônicos em virtude do termo de repulsão elétron-elétron presente na equação (12) e objetivando melhorias na correlação eletrônica. Diante disso, foi proposto a divisão do termo de repulsão eletrônica em termos de componentes monoelétrônicas, de modo que a solução da equação de Schrödinger para um sistema contendo $2n$ elétrons seria entendida como uma série de equações semelhantes à equação eletrônica (12), com a particularidade que para cada elétron existiria uma equação e a interação elétron-elétron se daria por interações médias (CUSTODIO; MORGON, 2000) e (LEVINE, 2013).

$$\left(\hat{t}_i + \sum_{A=1}^N \hat{v}_{Ai} (Ne) + \hat{v}_i (ee) \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (13)$$

Onde \hat{t}_i é o operador de energia cinética do i -ésimo elétron, $\hat{v}_{Ai}(\text{Ne})$ o termo de atração de todos os N núcleos pelo i -ésimo elétron e $\hat{v}_i(\text{ee})$ corresponde a um operador de repulsão eletrônica efetivo também do i -ésimo elétron. As funções φ_i , são denominadas como funções orbitais, representando as funções monoelétrônicas que representam o i -ésimo elétron com energia ε_i .

O método foi melhorado por V. Fock (1930), aplicando o conceito de determinante de Slater (1929) o que permitiu considerar as propriedades dos spins dos elétrons, e também o princípio da exclusão de Pauling, e com isso passou a ser chamado de método Hartree-Fock (HF). Construindo-se a função de onda através deste determinante, observa-se que todos os elétrons serão distribuídos em todos os spin-orbitais e se for efetuada trocas de coordenadas entre esses elétrons, a função de onda trocará de sinal e será, portanto, anti-simétrica, satisfazendo o Princípio da Exclusão de Pauli, onde é estabelecido que dois elétrons em um único orbital não apresentem o mesmo sinal de spin, caso esse princípio não seja satisfeito a função será simétrica e deixará de existir (CUSTODIO; MORGON, 2000).

Outra importante contribuição para o método (HF) foi apresentada por Roothaan, ampliando a aplicação do método para moléculas por meio da combinação linear dos orbitais atômicos, (LCAO do inglês, *Linear Combination of Atomic Orbitals*). As combinações deveriam ser utilizadas a partir das equações de Hartree-Fock, de modo que os orbitais atômicos ou moleculares poderiam ser obtidos de forma auto-consistentes como combinações lineares de determinadas funções matemáticas, conhecidas como funções de base (JENSEN, 2007).

Portanto, o método Hartree-Fock pode ser entendido como o método de partida para adição de aproximações e de novos determinantes contribuindo assim para o surgimento de métodos semi-empíricos e de métodos que melhor descrevem os sistemas.

A teoria de Hartree-Fock explica bem as interações médias elétron-elétron e por isso só consegue resgatar parte da energia de correlação entre os elétrons. Sendo que, métodos que incluem correlação eletrônica requerem uma função de onda multideterminante, uma vez que Hartree-Fock é a melhor função de onda monodeterminante. Os métodos multideterminantes possuem um nível de complexidade computacional maior do que o modelo Hartree-Fock, mas produzem resultados mais precisos quando comparado a solução exata da equação de Schrödinger (JENSEN, 2007).

3.2.4 Métodos *ab initio*

As contribuições de Hartree-Fock e Roothaan no desenvolvimento de suas equações servem de bases teóricas para o desenvolvimento de vários métodos de cálculos computacionais. Os métodos *ab initio* consiste na resolução de todas as integrais que compõem o sistema químico em estudo, ou seja, o cálculo de qualquer matriz que apareça nas matrizes de Fock e de sobreposição e isso demanda um grande esforço computacional. Esse tipo de método é feito sem a inserção de dados experimentais nos cálculos e considera-se para resolução das equações apenas valores de constantes físicas, como a constante de Planck, massa do elétron, por exemplo (JENSEN, 2007).

Inicia-se um cálculo *ab initio* pela geometria da molécula levando em conta a natureza e coordenadas dos átomos que a constituem. Deve-se notar que, no hamiltoniano figuram as coordenadas dos núcleos fixos, \mathbf{R} , para além das coordenadas dos elétrons, \mathbf{r} . Em alternativa, pode-se determinar a geometria de equilíbrio da molécula, por minimização do funcional $E[\Psi(\mathbf{R})]$, sendo \mathbf{R} os parâmetros variacionais. Um fato importante diz respeito ao significado da palavra “*ab initio*” “desde o princípio” e para este caso, significa usar o hamiltoniano completo e resolver a equação de Schrödinger na aproximação de Hartree-Fock (ALCÁCER, 2007).

3.2.4.1 Teoria de Perturbação de Møller–Plesset (MP)

Vários métodos de teoria de perturbação foram desenvolvidos por físicos e químicos para lidar com sistemas de interação de muitas partículas (núcleos em um núcleo, átomos em um sólido, elétrons em um átomo ou molécula), e esses métodos constituem a teoria de perturbação de muitos corpos (MBPT do inglês, *Many-Body Perturbation Theory*). Møller e Plesset, em 1934, propuseram um tratamento de perturbação de átomos e moléculas nas quais a função de onda imperturbada é a função Hartree-Fock. Esta forma de MBPT é conhecida como teoria de perturbação Møller-Plesset (MP), (LEVINE, 2001).

A ideia nos métodos de perturbação é que o problema em questão difere apenas ligeiramente de um problema que já foi resolvido (exatamente ou aproximadamente). A solução para um dado problema deve, portanto, em certo sentido, estar próximo da solução já conhecida para o sistema. Matematicamente o método divide o operador Hamiltoniano em duas partes uma de referência (H_0) e uma de perturbação (H') e com inserção de um fator de correção (λ) para indicar a ordem da correção na energia e função de onda, tendo como premissa que o (H')

seja pequeno em relação ao (H_0) e a solução exata seja próxima da solução não perturbada. De modo simplificado representado pela equação (14) (JENSEN, 2007).

$$H = H_0 + \lambda H' \quad (14)$$

$$H_0 \Phi_i = E_i \Phi_i \quad i = 0, 1, 2, \dots, \infty$$

O hamiltoniano não perturbado de MP é definido a partir da soma dos operadores de Fock para cada elétron $\hat{f}(m)$, então.

$$\hat{H} \equiv \sum_{m=1}^n \hat{f}(m) \quad (15)$$

O estado fundamental Hartree-Fock de uma função de onda Φ_0 é representado por determinantes de Slater $|u_1 u_2 \dots u_n|$ de spin-orbital. Este determinante de Slater por ser um produto anti-simetrizado dos orbitais de spin e, quando expandido, é a soma de $n!$ termos, onde cada termo envolve uma permutação diferente dos elétrons entre os orbitais de spin, onde cada termo na expansão de Φ_0 é uma autofunção do MP \hat{H}^0 , com isso a expressão (15) torna-se:

$$\hat{H}^0 \Phi_0 = \left(\sum_{m=1}^n \varepsilon_m \right) \Phi_0 = E^{(0)} \Phi_0 \quad (16)$$

As funções próprias do hamiltoniano não perturbado \hat{H}^0 são as funções de onda de ordem zero, sem turvação, então a função de estado fundamental Φ_0 de Hartree-Fock é uma função de onda de ordem zero. O operador hermitiano $\hat{f}(m)$ tem um conjunto completo de autofunções, sendo essas autofunções representações de todos os orbitais-spin possíveis da molécula. Os n orbitais de spin de menor energia estão ocupados, existindo também um número infinito de orbitais virtuais desocupados (LEVINE; 2001, 2013).

Tomando-se a energia molecular como $E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = E_{\text{HF}} + E_2$, tem-se um cálculo designado como MP2 ou MBPT(2), onde o 2 indica inclusão de correções de energia através de segunda ordem. Existem também as derivações MP para correções de energia $E^{(3)}$, $E^{(4)}$ e assim por diante. A partir $\psi^{(1)}$, a correção de primeira ordem para função de onda, determina-se $E^{(2)}$ e $E^{(3)}$ desde que $\psi^{(1)}$ contenha somente determinantes duplamente excitados, sendo que a correção de terceira ordem na energia $E^{(3)}$ é formada por somas de substituintes

duplamente ocupados e designado de MP3. Já os cálculos MP com correção na energia de quarta ordem $E^{(4)}$ são formados por somas das substituições simples, duplas, triplas e quádruplas e designados MP4 (LEVINE; 2001, 2013).

Tais métodos são amplamente aplicados em cálculos *ab initio* por serem extensivos e resgatar a correlação eletrônica com menor custo computacional (CRAMER, 2004). Sendo o método MP2 empregado neste estudo para modelagem dos mecanismos reacionais objetos desta dissertação.

3.2.4.2 Coupled-cluster (CC)

Em 1958, Coester e Kümmel, introduziram a teoria de *coupled-cluster* (CC) para estudar sistemas de partículas que interagem com os núcleos atômicos. Sendo a equação fundamental na teoria CC expressa da seguinte maneira (ČIŽEK, 1966; ČIŽEK e PALDUS, 1971):

$$\psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Phi_0 \quad (17)$$

Sendo ψ_{CC} a função de onda eletrônica molecular exata não-relativística do estado fundamental, Φ_0 o estado fundamental normalizado da expressão de Hartree-Fock, e $e^{\hat{T}}$ o operador definido para expansão da série Taylor (LEVINE, 2001).

$$e^{\hat{T}} \equiv 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{k!} \quad (18)$$

Onde o operador de cluster \hat{T} que não está relacionado a energia cinética é definido como:

$$\hat{T} \equiv \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n \quad (19)$$

Para n igual ao número de elétrons na molécula e os operadores $\hat{T}_1, \hat{T}_2 \dots$ são definidos como operador de excitação de uma partícula \hat{T}_1 , e o operador de excitação de duas partículas \hat{T}_2 .

$$\hat{T}_1 \Phi_0 \equiv \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=1}^n t_i^a \Phi_i^a \quad (20)$$

$$\hat{T}_2 \Phi_0 \equiv \sum_{b=a+2}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^n \sum_{i=1}^{n-1} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (21)$$

A aplicação do método CC, requer duas aproximações, a primeira é que não se deve usar um conjunto completo e infinito de funções de base, mas sim um conjunto finito de base para expressar os orbitais de rotação na função de onda, isso diminui o erro de truncamento. A segunda aproximação é ao em vez de incluir todos os operadores $\hat{T} \cong \hat{T}_1 + \hat{T}_2, \dots, \hat{T}_n$, aproxima-se apenas alguns desses operadores, de modo que tem-se: $\hat{T} \approx \hat{T}_2$, isso diminui o custo computacional, então (LEVINE, 2001, 2013):

$$\psi_{CCS} = e^{\hat{T}_2} \phi_0 \quad (22)$$

A inclusão de apenas \hat{T}_2 fornece uma abordagem CC aproximada o chamado método CCD (do inglês, *coupled-cluster double*). A inclusão do operador \hat{T}_2 ($\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$) para melhorar o método CCS, fornece o método CCSD (do inglês, *singles and doubles*), e uma terceira inserção ($\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$) fornecem os métodos chamados de CCSDT (do inglês, *singles, doubles, and triples*). Existe também o método CCSD(T), um híbrido resultante da combinação entre os métodos MP e CC que usa a fórmula do método MP4 para calcular a contribuição tripla, mas usa os CCSD para calcular os coeficientes ou amplitudes da função de onda (JENSEN, 2007).

Os avanços no desenvolvimento de programas e também matemático da teoria quântica, permitem ao método CCSD(T) resgatar em sistemas pequenos e médios de até vinte átomos praticamente toda a correlação eletrônica em tempos de cálculos razoáveis (horas ou dias). Isso tonou o CCSD(T) a referência em cálculos de estrutura eletrônica de moléculas de camada fechada e por isso tem sido empregado em inúmeros trabalhos, especialmente envolvendo reações S_N2 , com excelentes resultados como relatados por (BENTO, SOLÀ e BICKELHAUPT, 2005; SWART, SOLÀ e BICKELHAUPT, 2007; HILL, PETERSON, et al., 2009; YU, 2012). Baseado nesses estudos e visando obter bons resultados é que foi utilizado o método CCSD(T) nesta dissertação.

3.2.5 Funções de base

A princípio os orbitais podem ser definidos por qualquer tipo de funções de base, por exemplo: função exponencial, gaussiana, polinomial, de cubo, wavelets, ondas planas, etc. Contudo, elas devem obedecer a dois critérios básicos, um é que elas devem ter um comportamento que esteja de acordo com a física do problema, isso garante que a convergência à medida que mais funções de base são adicionadas seja razoavelmente rápida. Nos sistemas atômicos e moleculares ligados, isso implica que as funções devem se aproximar de zero à medida que a distância entre o núcleo e o elétron se torna grande. O segundo critério é prático, as funções escolhidas devem facilitar o cálculo de todas as integrais necessárias (JENSEN, 2007).

3.2.5.1 Gaussianas (GTO)

Cada método requer um conjunto de funções de base apropriado para descrever os orbitais atômicos que combinam-se para originar o orbital molecular. Sendo que as equações que melhor definem as funções de base são as equações do tipo gaussianas (GTO), pois apresentam grande facilidade em calcular integrais de dois elétrons. Isso se deve ao fato de que o produto de duas gaussianas localizadas em duas posições diferentes (R_A e R_B) com expoentes diferentes (α e β) pode ser escrito como um único gaussiano localizado em uma posição intermediária R_C entre os dois originais. Permitindo assim que fórmulas compactas para todos os tipos de integrais de um e dois elétrons sejam derivadas. Sendo que em um sistema com as gaussianas cartesianas centrada em um átomo \mathbf{b} , devem ser expressas da seguinte forma:

$$g_{ijk} = N x_b^i y_b^j z_b^k e^{-\alpha r_b^2} \quad (23)$$

Onde i, j, k são inteiros e positivos, α representa um orbital expoente positivo, e os termos x_b, y_b, z_b as coordenadas cartesianas com origem no núcleo \mathbf{b} , e N uma constante de normalização gaussiana (LEVINE, 2001).

$$N = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i!)(2j!)(2k!)}\right]^{1/2} \quad (24)$$

Quando todos os parâmetros $i + j + k = 0$, tem-se uma GTO do tipo s , se $i + j + k = 1$, a GTO é do tipo p , se $i + j + k = 2$ a GTO será do tipo d . Combinações desse tipo também são usadas para formarem os orbitais f , ou seja, as combinações das gaussianas originam diferentes orbitais.

3.2.5.2 Slater type orbitals (STO)

A combinação das bases do tipo Slater (STO, do inglês, *Slater type orbitals*) originam as bases mínimas e são usadas para descrever os orbitais atômicos internos e externos. As funções de base devem ser parecidas com os orbitais atômicos verdadeiros e uma vez que o átomo de hidrogênio pode ser resolvido exatamente, pode-se usar as suas funções próprias. O orbital $1s$ possui a forma, $Ne^{-\zeta r}$, sendo relativamente simples e satisfazendo as condições aos limites. As funções com momento angular superior, como as p e d , podem ser facilmente construídas a partir das s , multiplicando por fatores envolvendo x , y e z . Orbitais do tipo Slater ou STO (*Slater type orbitals*) são representados da seguinte forma:

$$\Phi^{\text{STO}} = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}Y_{lm}(\theta, \Phi) \quad (25)$$

Ou

$$\Phi^{\text{STO}} = Nx^ay^bz^ce^{-\zeta r} \quad (26)$$

Sendo que o termo ζ é o chamado expoente orbital zeta (que pode associar-se a Z^*/n , sendo Z^* o “número atômico efetivo”). O termo N é a constante de normalização, e os fatores em x , y e z representam os orbitais px , py , pz , dxy , ..., consoante os expoentes a , b e c . Dessa forma, um conjunto de base pode ser identificado pelos expoentes ζ para cada tipo de orbital usado (ALCÁCER, 2007).

Por exemplo o para o átomo de carbono, os orbitais atômicos são representados por bases mínimas com a seguinte combinação de STO, $1s$, $2s$, $2px$, $2py$, $2pz$. Sendo que em uma molécula o total de funções de base é o somatório de todos os orbitais de cada átomo.

Existe também um conjunto de bases chamado de *Double Zeta (DZ)*. Que são formadas pela duplicação das bases mínimas, ou seja, duplicação das STO e possuem um expoente *zeta* ζ . Trocando as bases mínimas por três outras STO, tem-se as bases *Triple Zeta (TZ)*.

A chamada base de valência desdobrada (SV) usa dois ou mais STO para cada orbital atômico de valência, mas apenas uma STO para cada orbital de camada interna, tais valências são combinadas com as bases *Double zeta (VDZ)* e *Triple zeta (VTZ)*, isso de acordo com o

número de STO empregado para os orbitais de valência. Ao formarem moléculas, os orbitais atômicos distorcem a sua forma e tem seus centros de carga deslocalizados, com isso se faz necessário o uso de uma base de polarização para casos em que o número de camadas de valência seja maior que o número de camadas do estado fundamental do átomo. Um exemplo disso é a função de base polarizada duplo zeta, (DZ + P = DZP), que adiciona ao conjunto DZ mais cinco funções 3d em cada átomo da primeira e segunda linhas da tabela periódica e três funções 2p em cada átomo de hidrogênio.

3.2.5.2 Bases de Pople

As Bases de Pople, são bases contraídas e podem ser expressas pelos símbolos: 3-21+G e 6-31+G*. Elas são usadas em compostos iônicos com pares de elétrons isolados e dímeros ligados por hidrogênio que possuem densidade de elétrons distantes dos núcleos visando melhorar a precisão desses compostos. A partir dos conjuntos 3-21G e 6-31G* é adicionando quatro funções altamente difusas (s, px, py, pz) para cada átomo que não seja hidrogênio. Uma função altamente difusa possui um expoente orbital muito pequeno (normalmente, 0,01 a 0,1). Os conjuntos 3-21++G e 6-31++G* também incluem uma função s altamente difusa em cada átomo de hidrogênio, enquanto o asterisco (*) significa o uso de funções de polarização, funções com momento angular maior do que aquele dos elétrons de valência, o sinal (+) significa a inclusão de funções difusas, que representam melhor as densidades eletrônicas significativas a longas distâncias (DITCHFIELD, HEHRE e POPLE, 1971; KRISHNAN, BINKLEY, et al., 1980). Os cálculos de estrutura eletrônica com tais conjuntos de funções de base contraídas são apropriados para muitas situações, especialmente na determinação de estruturas moleculares, sendo empregada nesta dissertação as funções de bases 6-311++G(d,p).

3.2.5.3 Bases consistentes na correlação (cc)

Este conjunto de funções de base consistentes na correlação (cc), buscam recuperar a energia de correlação dos elétrons de valência de forma sistemática. Tendo como princípio agrupar em um mesmo conjunto funções que possuem de maneira aproximada a mesma contribuição para a energia de correlação eletrônica. Assim como as bases de Pople essa bases também são contraídas e são representadas como (aug)-cc-PVnZ, onde (aug) e P indicam a inclusão de funções difusas e de polarização, respectivamente, com n= D, T, Q,... indicando que a base possui dois, três, quatro, ou mais conjuntos de funções de base para descrever os

elétrons de valência (DUNNING Jr., 1989). Tais conjuntos de funções de base apresentam bom desempenho para estudo de cálculos de estrutura eletrônica e são usados com sucesso para extrapolação ao limite do conjunto de funções de base (TRUHLAR, 1998; HUH e LEE, 2003; PROENZA, 2016).

3.2.5.4 Extrapolação ao conjunto de base completo

Um conjunto ideal (grande) de funções de bases permitiria uma análise perfeita das propriedades atômicas e moleculares, a partir de uma aproximação hierárquica para o limite do conjunto de bases completo (CBS, do inglês *complete basis-set*), no entanto, isso demandaria um conjunto enorme de funções o que acarretaria um custo computacional muito elevado inviabilizando a sua aplicação. Portanto, para contornar essa situação de se trabalhar com funções de base muito grandes, utiliza-se de recursos para a extrapolação de energias calculadas com funções de bases menores como *aug-cc-pVDZ* e *aug-cc-pVTZ*, para se estimar energias CBS em sistemas maiores (TRUHLAR, 1998).

A literatura aborda expressões que permitem obter a energia CBS, como é o caso da equação (28) proposta por (TRUHLAR, 1998). No entanto, tal aproximação apresentava certos desvios do valor de referência quando se mudava o método de estrutura eletrônica, isso levou a equação (28) a ser parametrizada afim de corrigir esses desvios permitindo seu uso inclusive com o método de referência CCSD(T), passando a ser empregada na forma da equação (29) (HUH e LEE, 2003). Então a partir da equação (29) e usando valores de energia calculados em função de base menores (DZ e TZ) é possível obter as energias equivalentes a um conjunto de base completo (CBS).

$$E_{CBS}^{corr} = \frac{(3)^{2,4} E_T^{corr} - (2)^{2,4} E_D^{corr}}{(3)^{2,4} - (2)^{2,4}} \quad (28)$$

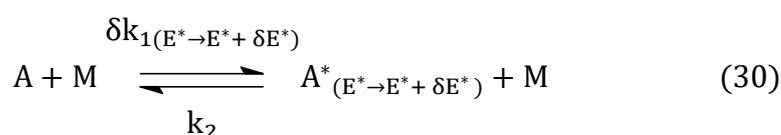
$$E_{CBS}^{corr} = \frac{(3,5)^3 E_T^{corr} - (2,5)^3 E_D^{corr}}{(3,5)^3 - (2,5)^3} \quad (29)$$

Sendo a equação (29) empregada neste trabalho com intuito de se obter as energias corrigidas, equivalentes a um conjunto de função de base completo (CBS).

3.2.6 Teoria estatística RRKM

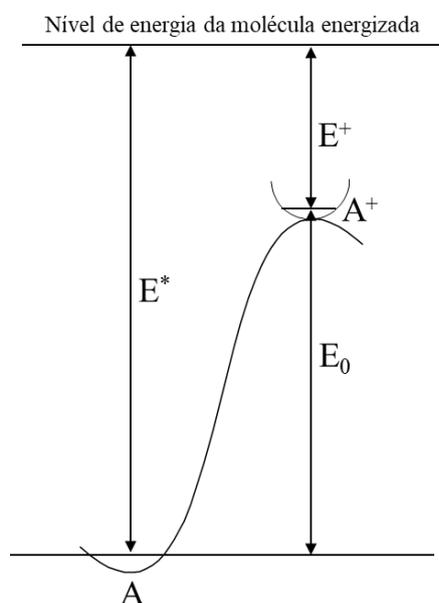
A teoria estatística RRKM permite estimar as constantes de velocidade microcanônica (k_a) a partir das energias relativas e das frequências harmônicas encontradas para as substâncias, sendo muito utilizada para descrever a seletividade das reações unimoleculares. A sigla RRKM é uma homenagem aos desenvolvedores da teoria, inicialmente proposta por O. K. Rice, H. C. Ramsperger e L. S. Kassel e posteriormente melhorada por R. A. Marcus (PRADIE, 2011).

A fundamentação da teoria está na análise de uma reação unimolecular da molécula **A** na presença de uma segunda molécula **M**, onde **M** pode ser uma molécula inerte, reagente ou produto, e interagem seguindo o mecanismo de reação abaixo:



De acordo com a teoria uma molécula energizada A^* é definida como uma molécula que tem em seus graus de liberdade ativos uma energia não fixa E^+ maior que o valor crítico E_0 , abaixo do qual a reação não ocorre, de acordo com esquema da Figura 8.

Figura 8. Terminologia das energias no esquema RRKM.



Fonte: Adaptado, (PRADIE, 2011).

A energia crítica (E_0) é dada pela diferença entre as energias fundamentais A^+ e A , essa diferença é relacionada a barreira de ativação de Arrhenius para a reação. Sendo que a energia E^* corresponde as energias variacional, E_v^* , e rotacional, E_r^* , representando portanto as energias rotacional e vibracional da molécula (E_{vr}^*).

A energia do estado de transição (E^+) também é composta por energia rotacional (E_r^+) e energia vibracional (E_v^+), e além dessas, possui uma energia (x) associada a translação deste na coordenada de reação, sendo expresso na forma das equações (32 e 33) (PRADIE, 2011).

$$E^+ = E^* - E_0 \quad (32)$$

$$E^+ = E_{vr}^* + x = E_v^* + E_r^* + x \quad (33)$$

A maneira como a energia é distribuída entre os movimentos de vibração, rotação e a translação na coordenada de reação são fatores importantes na determinação do número de estados quânticos correspondentes a do E^* e E^+ , e portanto, das concentrações no equilíbrio ente A^* e A^+ . Sendo que para obtenção da constante microcanônica $k(E^*)$ usando a teoria RRKM é utilizada a equação (34).

$$k(E^*) = \frac{q_1^+ L W_{ET}(E^+)}{q_1 h \rho(E^*)} \quad (34)$$

Em que o termo L é um fator estatístico relacionado com a degenerescência da coordenada de reação, mais precisamente ao fato de que uma reação pode ocorrer através de caminhos distintos que são cineticamente equivalentes, $W_{ET}(E^+)$ designa a soma de estados com energia menor ou igual a E^+ para o estado de transição, h é a constante de Plank, $\rho(E^*)$ é a densidade de estados do reagente com energia $E^* = E_0 + E^+$, os termos q_1^+ e q_1 são as funções de partição moleculares para os graus de liberdade adiabáticos, relacionados ao estado de transição e ao reagente respectivamente (PRADIE, 2011).

Em virtude de $k(E^*)$ depender da energia interna, isso permite comparar os diferentes valores que ela assume para diferentes reações que podem ocorrer através de uma mesma molécula reagente. Sendo possível analisar como essas reações competem entre si de acordo com a energia fornecida as moléculas reagentes, e por isso o uso nesta dissertação.

4 PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

Para o desenvolvimento do trabalho fez-se uso da infraestrutura computacional do Laboratório de Modelagem Computacional de Reações Químicas – LMMRQ do DQ/CCEN/UFPB, onde foi possível realizar os cálculos teóricos envolvendo análise conformacional e de frequências vibracionais nas estruturas otimizadas para obtenção da energia eletrônica e do ponto zero de cada ponto estacionário encontrado.

O trabalho utilizou os *softwares* Gaussian 09, para realização dos cálculos de estrutura eletrônica e o GaussView 5.0, para visualização das estruturas moleculares.

A modelagem da reação $\text{NH}_2^- + \text{HCOOCH}_3 \rightarrow \text{Produtos}$ e otimização das estruturas foi realizada usando o método de estrutura eletrônica MP2 associado à função de base 6-311++G(d,p) para o sistema com e sem a molécula de H_2O . A escolha do método e da função de base foram feitas tomando como base as excelentes concordâncias entre os resultados experimentais e teóricos encontrados para sistemas análogos, como os descritos nos trabalhos de Pliego e Thomsen (PLIEGO; RIVEROS, 2001,2002) e (THOMSEN, *et al.*, 2014).

Inicialmente realizou-se a otimização dos reagentes separados seguido dos complexos reagentes (RCs). A partir dessas estruturas, os cálculos de varredura (*scan*) de uma coordenada, afim de se encontrar pontos de máximo ideais para os estados de transição (TSs) foram realizadas. Na sequência, os cálculos de otimização e frequência do ponto de maior energia de cada *scan* foram feitos. Os cálculos de coordenada intrínsecas de reação (IRC) também foram realizados para obtenção das estruturas de mínimo global (FUKUI, 1981). Todos os cálculos realizados utilizaram os critérios padrão de convergência do gaussian. Os gráficos com mais informações sobre os *scans* e IRCs empregados são mostrados a partir do apêndice A.

Após caracterizar todas as estruturas dos estados de transição bem como as estruturas de todas as estruturas de mínimo, no nível de teoria mencionado anteriormente, realizou-se cálculos com o método de referência CCSD(T) associado as funções de bases *aug-cc-pVnZ* com ($n=D$ e T) isso para o sistema sem a molécula de água e com a molécula de água.

De posse das energias eletrônicas ao nível CCSD(T)/*aug-cc-pVnZ* e do ponto zero obtidas no nível MP2/6-311++G(d,p) inicialmente obtidas em Hartree, procedeu-se com a conversão para kcal.mol^{-1} multiplicando-se o valor em Hartree por um fator de 627,51 e construiu-se uma tabela com as energias em kcal.mol^{-1} . Utilizou-se a unidade kcal.mol^{-1} para facilitar a comparação com resultados já existentes na literatura.

De posse das energias na unidade desejada, e fazendo uso da equação (29) realizou-se o cálculo para extrapolação e correção das energias para um conjunto completo de funções de

bases (CBS) para então construir os perfis de energia potencial para os mecanismos reacionais com a melhor correlação eletrônica encontrada em virtude do método de referência empregado.

Após a construção do perfil para conhecimento das barreias dos estados de transição e de posse das frequências obtidas no nível MP2 6/311++G(d,p) e usando o programa Superrkm, realizou-se o estudo cinético da reação para ambas as situações, ou seja, a reação com e sem a molécula de água, afim de verificar quais os percentuais de favorecimento de cada mecanismo.

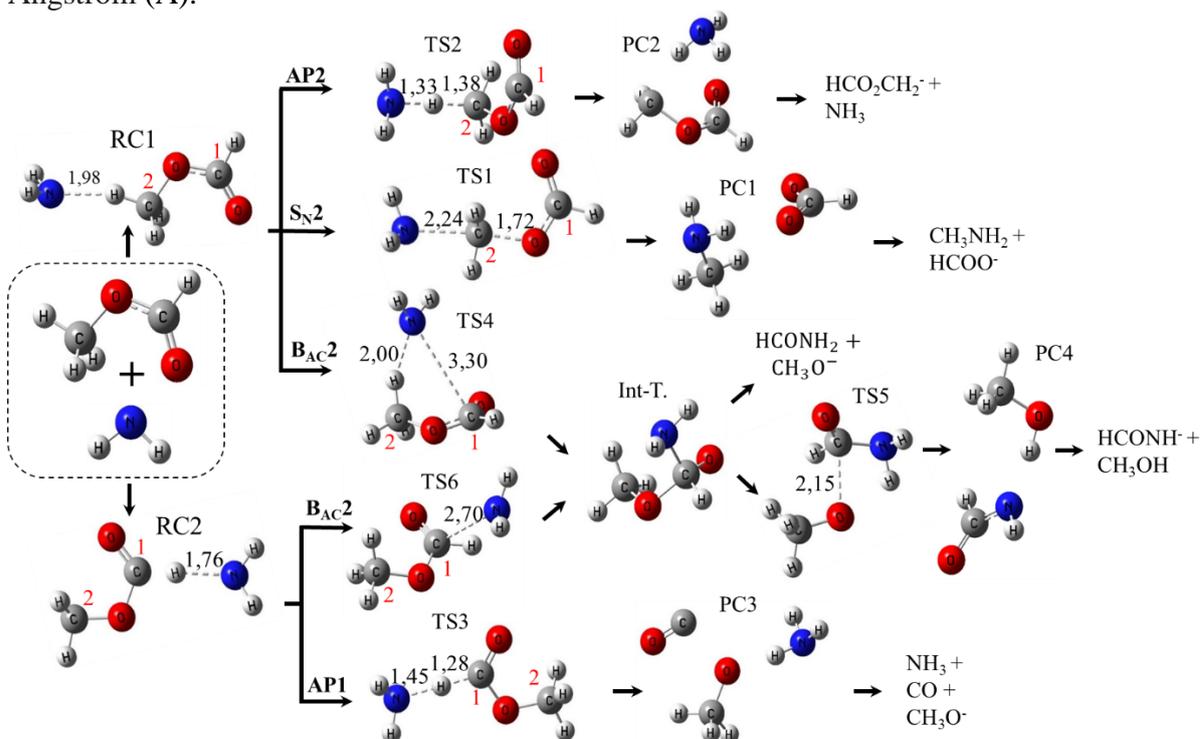
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados desta pesquisa, que serão divididas em três subseções: (1) estudo da reação $\text{NH}_2^- + \text{HCOOCH}_3$; (2) o estudo da reação $\text{NH}_2^-(\text{H}_2\text{O}) + \text{HCOOCH}_3$; e (3) por último o estudo cinético usando a teoria RRKM.

5.1 Perfil de energia potencial da reação $\text{NH}_2^- + \text{HCOOCH}_3$

As principais estruturas para a reação entre o íon NH_2^- e o HCOOCH_3 em fase gasosa estão dispostas na Figura 9, onde é apresentado as vias reacionais: AP1, AP2, $\text{B}_{\text{AC}}2$ e $\text{S}_{\text{N}}2$. As estruturas que apresentam o rótulo RC são complexos regentes, o rótulo TS são estados de transição, e o rótulo PC representa os produtos complexos.

Figura 9. Esquema com as estruturas dos caminhos reacionais para a interação $\text{NH}_2^-/\text{HCOOCH}_3$ no nível MP2/6-311++G(d,p). Os átomos hidrogênio, carbono, oxigênio e nitrogênio são representados nas cores branca, cinza, vermelha e azul, respectivamente. As linhas tracejadas representam a interação entre os átomos interligados e sua distância em Ångström (Å).



Fonte: Próprios autores (2022).

Abaixo na Figura 10 é apresentado o perfil de energia potencial construído para reação $\text{NH}_2^- + \text{HCOOCH}_3$, nela estão explicitados os quatro mecanismos reacionais bem como suas curvas de energia potencial de cada caminho de reação. Inicialmente todas as estruturas de

mínimo e máximo para a interação NH_2^- com HCOOCH_3 foram otimizadas no nível de teoria MP2/6-311++G(d,p) das quais foram extraídas as energias do ponto zero (ZPE) e somadas as energias absolutas obtidas com o nível de teoria CCSD(T) com extrapolação CBS com as funções de base aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ. Vale salientar que todas as energias estão em kcal.mol^{-1} para facilitar a comparação com os textos já publicados para sistemas semelhantes.

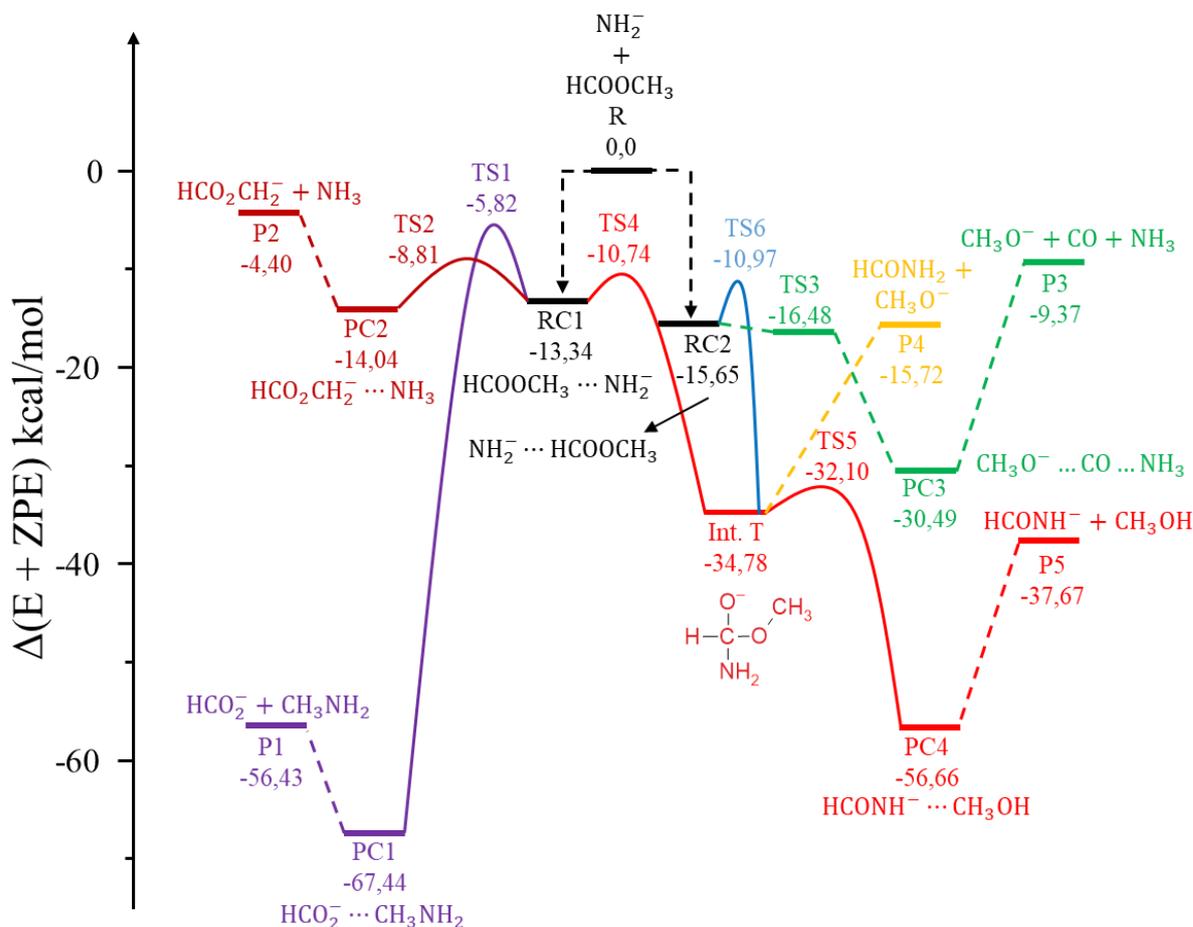
Semelhantemente ao que ocorre nas reações do OH^- , F^- com o formiato de metila estudadas por Pliego e Riveros, (2001, 2002), a interação do amideto com o formiato pelo lado da metila forma o complexo reagente rotulado de RC1 ($\text{HCOOCH}_3 \dots \text{NH}_2^-$) (Figura 9 e 10) com energia relativa de $-13,34 \text{ kcal.mol}^{-1}$ em relação aos reagentes, do qual partem os estados de transição competitivos rotulados de TS1, TS2 e TS4.

O TS1 com energia de $-5,82 \text{ kcal.mol}^{-1}$ está associado a um ataque nucleofílico via mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$ (substituição nucleofílica de segunda ordem) ao carbono da metila, formando o produto complexo rotulado de PC1 ($\text{HCO}_2^- \dots \text{CH}_3\text{NH}_2$) com energia de $-67,44 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e posteriormente os produtos metilamina (CH_3NH_2) e o íon formato (HCO_2^-) com energia relativa de $-56,43 \text{ kcal.mol}^{-1}$, valor muito próximo do valor experimental de $-59,79 \text{ kcal.mol}^{-1}$ calculado por DePuy, et al., (1985) para os produtos desta via.

O TS2 possui energia de $-8,81 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e está associado ao mecanismo AP-2, abstração de um próton da metila pelo amideto, levando a formação do produto complexo rotulado de PC2 ($\text{HCO}_2\text{CH}_2^- \dots \text{NH}_3$) com energia de $-14,04 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e posterior dissociação em P2 (HCOOCH_2^- e NH_3) com energia de $-4,40 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

O TS4 possui energia de $-10,74 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e está relacionado ao mecanismo $\text{B}_{\text{AC}}2$, adição nucleofílica ao carbono acil, que ocorre a partir do giro do amideto e leva a fixação do amideto no carbono acil, bem como observado nas reações análogas com os íons (OH^- e F^-), formando um intermediário tetraédrico estável (Int-T) com energia de $-34,78 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Por sua vez, o Int-T pode sofrer a quebra da ligação $\text{CH}_3\text{O} \dots \text{C}(\text{H})\text{ONH}_2$ dessa estrutura intermediária e então ocorrer a dissociação para formar o produto P4 ($\text{CH}_3\text{O}^- + \text{HCONH}_2$) com energia de $-15,72 \text{ kcal.mol}^{-1}$, sendo formado o metóxido via mecanismo $\text{B}_{\text{AC}}2$ como descrito por DePuy, et al., (1985). Outra possibilidade a partir do intermediário tetraédrico é a formação do estado de transição TS5 com energia de $-32,10 \text{ kcal.mol}^{-1}$. No TS5 ocorre a quebra da ligação $\text{CH}_3\text{O} \dots \text{C}(\text{H})\text{ONH}_2$ seguida de uma abstração do próton pelo CH_3O^- para levar ao produto complexo PC4 ($\text{HCONH}^- \dots \text{CH}_3\text{OH}$) com energia de $-56,66 \text{ kcal.mol}^{-1}$ podendo dissociar-se em P5 (HCONH^- e CH_3OH) com energia de $-37,67 \text{ kcal/mol}$.

Figura 10. Perfil de energia potencial para a reação $\text{NH}_2^- + \text{HCOOCH}_3$ construído a partir das energias relativas em kcal.mol^{-1} obtidas no nível de teoria CCSD(T) com extrapolação CBS para as funções de base aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ. Para montagem do perfil considerou-se a energia relativa dos reagentes como sendo igual a zero.



Fonte: Próprios autores (2022).

A aproximação do amideto pelo lado da carbonila ($\text{NH}_2^- \dots \text{HCOOCH}_3$) leva a formação inicial do complexo reagente rotulado de RC2 com energia de $-15,65 \text{ kcal.mol}^{-1}$, deste complexo podem surgir dois estados de transição competitivos rotulados de TS6 e TS3 nas Figura 9 e 10.

O TS6 com energia de $-10,97 \text{ kcal.mol}^{-1}$ onde ocorre um giro do NH_2^- para realizar um ataque ao carbono da carbonila formando o intermediário tetraédrico (Int-T) a partir do RC2, sendo assim o Int-T é uma estrutura comum aos dois complexos reagentes e constitui um elo de ligação entre ambos RC1 e RC2, após a formação do Int-T segue-se o mesmo raciocínio de formação de produtos descrito anteriormente para o caso do TS4, ou seja, com a fixação do amideto no carbono da carbonila a estrutura pode se dissociar em P4 ($\text{CH}_3\text{O}^- + \text{HCONH}_2$), ou

seguir pelo estado de transição TS5 formando o complexo reagente PC4 (HCONH...CH₃OH) dissociando-se posteriormente em metanol (CH₃OH) e o íon (HCONH⁻).

Outro mecanismo possível é a abstração do próton da carbonila (reação de Riveros) rotulado na Figura 9 de AP1. O mecanismo ocorre via estado de transição TS3 com energia relativa de -16,48 kcal.mol⁻¹ e leva a formação do produto complexo PC3 (CH₃O⁻...CO...NH₃) com energia de -30,49 kcal.mol⁻¹ e posterior liberação dos produtos P3 (CO, H₂O e CH₃O⁻) com energia de -9,37 kcal.mol⁻¹. Vale destacar a observação de que a formação do íon CH₃O⁻ ocorre por dois mecanismos distintos a saber: B_{AC}2 e reação de Riveros, como previsto por DePuy, et al., (1985).

5.2 Perfil de energia potencial da reação NH₂⁻(H₂O) + HCOOCH₃

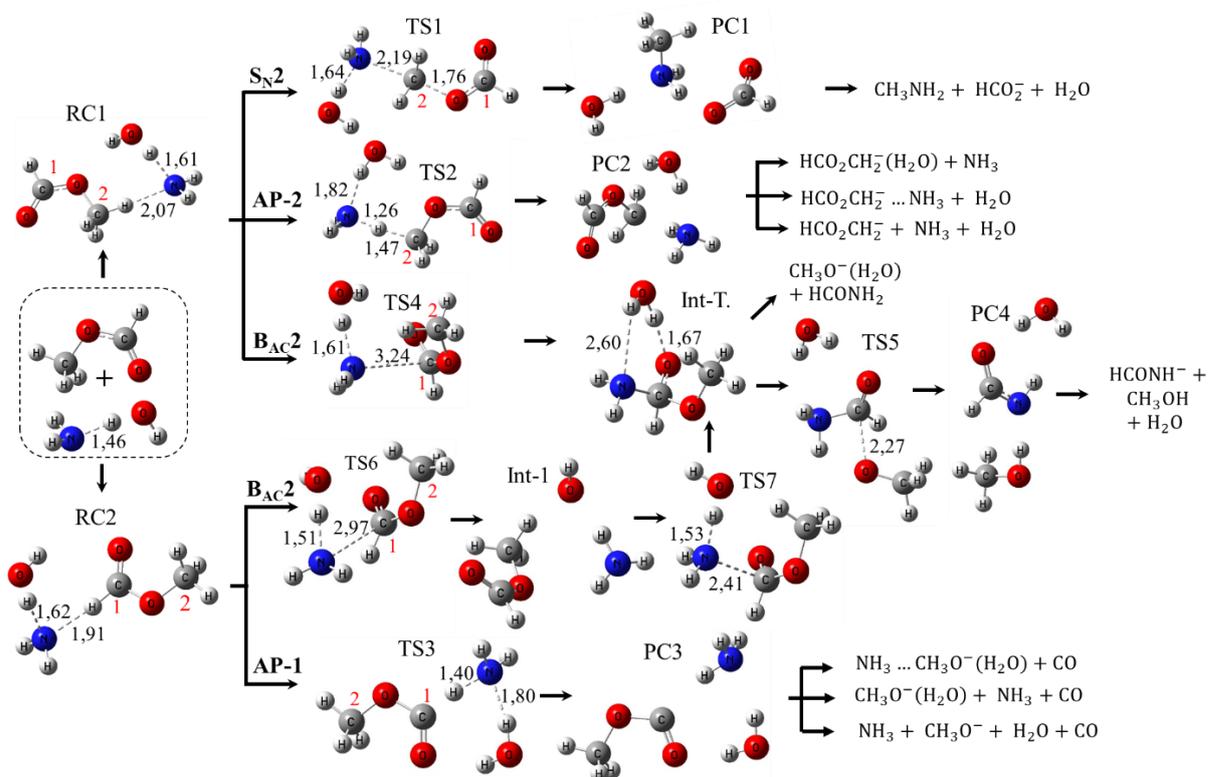
Assim como no estudo sem a molécula de água, todas as estruturas dos pontos estacionários para a interação NH₂⁻(H₂O) com HCOOCH₃ foram otimizadas no nível de teoria MP2/6-311++G(d,p) de onde foram extraídas as energia ZPE de cada ponto que foi posteriormente somada as energia eletrônicas obtidas ao nível de teoria CCSD(T)/aug-cc-pVnZ com *n*= D e Z e posterior extrapolação das funções de base (CBS). A seguir na Figuras 11 são apresentadas as principais estruturas ao longo dos canais reacionais e na Figura 12 é apresentado o perfil de energia potencial para a reação, com as curvas e os valores de energia de cada estrutura ao longo das vias reacionais. As estruturas que apresentam o rótulo RC são complexos reagentes, o rótulo TS são estados de transição, e o rótulo PC representa os produtos complexos.

A partir dos reagentes a reação pode se processar para formação dos complexos reagentes RC1, quando a interação do amideto ocorre pelo lado da metila do formiato, ou RC2 quando a interação do amideto se dá pelo lado da carbonila. Por sua vez, o RC1 com energia de -9,85 kcal.mol⁻¹ pode levar à três estados de transição competitivos, a saber: TS1, TS2 e TS4.

O primeiro deles é o TS1 associado ao mecanismo de substituição nucleofílica de segunda ordem (S_N2), mais precisamente ao ataque no carbono da metila (C2), com energia de 2,59 kcal.mol⁻¹ o TS1 leva a formação do produto complexo PC1 [CH₃NH₂...HCO₂⁻(H₂O)] com energia de -55,52 kcal.mol⁻¹ e que pode se dissociar em P1 [CH₃NH₂ + HCO₂⁻ + H₂O] com energia de -32,10 kcal.mol⁻¹ (Figura 12), vale salientar que esse valor de P1 está muito acima da energia observada para os íons formados por esta via sem a molécula de água que é de -56,49 kcal.mol⁻¹ apresentado anteriormente no perfil da Figura 10. É interessante observar que em virtude da energia do TS1 ser maior do que a energias dos reagentes e a barreira de ativação

ser tão elevada, a tendência é que a formação dos produtos não ocorra na prática via mecanismo S_N2 quando considerado apenas a energia intrínseca dos reagentes.

Figura 11: Esquema com as principais estruturas para reação entre $NH_2^-(H_2O) + HCOOCH_3$. os átomos hidrogênio, carbono, oxigênio e nitrogênio são representados nas cores branca, cinza, vermelha e azul, respectivamente. As linhas tracejadas representam a interação entre os átomos interligados e sua distância em Ångström (Å).



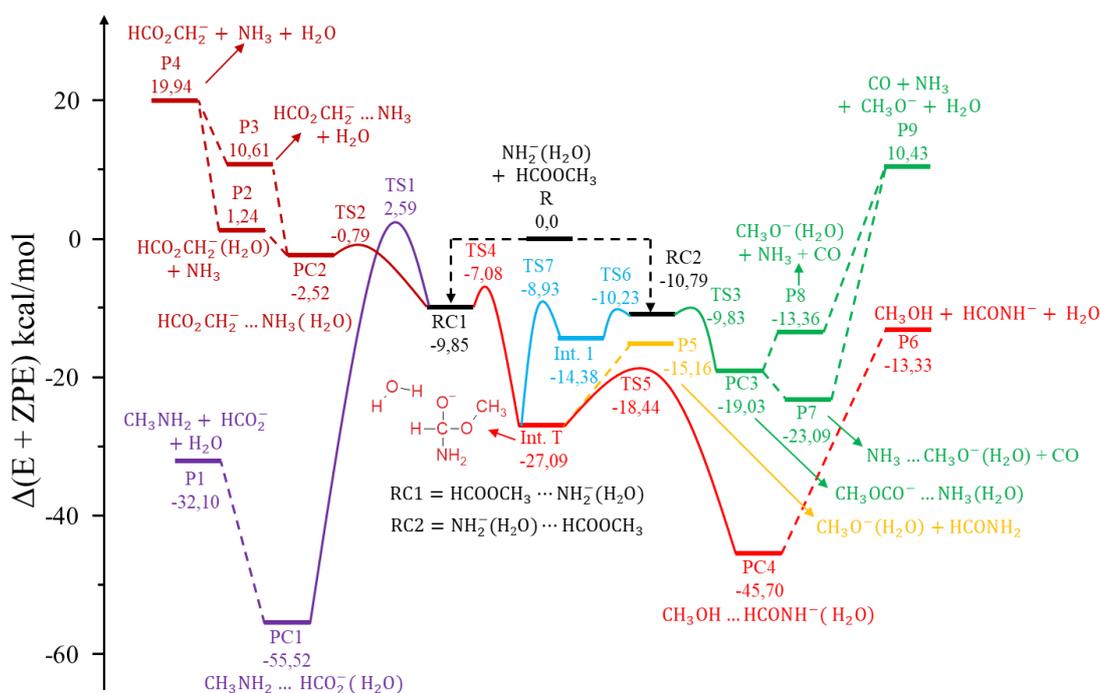
Fonte: Próprios autores (2022).

O TS2 é relacionado ao mecanismo de abstração do próton da metila (AP2), o mesmo possui energia de $-0,79 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (Figura 12) e leva a formação do produto complexo PC2 [$HCO_2CH_2^- \dots NH_3(H_2O)$] com energia de $-2,52 \text{ kcal.mol}^{-1}$, aqui vale destacar que investigou-se três possibilidades de dissociação para PC2: (i) P2, com liberação inicial da amônia e formação de um agregado iônico com a molécula de água [$HCOOCH_2^-(H_2O)$] com energia de $1,24 \text{ kcal.mol}^{-1}$; (ii) P3, com liberação de uma molécula de água e formação de um íon agregado ($HCOOCH_2^- \dots NH_3$) com energia de $10,61 \text{ kcal.mol}^{-1}$, e por último (iv) P4 com energia de $19,94 \text{ kcal/mol}$ acima da energia dos reagentes, representando a liberação de uma molécula de água e uma de amônia e formação do íon ($HCOOCH_2^-$).

É fundamental destacar o aumento significativo ocorrido neste mecanismo impossibilitando sua observação sob condições a pressão de 10^{-5} Pa , visto que à formação dos produtos desta via passaram a requerer $19,94 \text{ kcal.mol}^{-1}$ a mais do que a energia dos reagentes,

enquanto que na ausência da molécula de água este é um dos mecanismos mais favorecidos e experimentalmente apresentou rendimento de 49% (DEPUY, *et al.*, 1985). Na presença da molécula de água esse mecanismo deve ser menos favorecido, uma vez que leva a formação de produtos de alta energia.

Figura 12: Perfil de energia potencial para a reação $\text{NH}_2^-(\text{H}_2\text{O})/\text{HCOOCH}_3$. As energias relativas estão em kcal/mol^{-1} , no nível CCSD(T) com extrapolação CBS a partir das funções de base aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ.



Fonte: Próprios autores (2022).

Outra possibilidade de mecanismo é através do estado de transição TS4 que possui energia de $-7,08 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e correspondente ao canal B_{AC2} , ou seja, ao giro do amideto para atacar o carbono da carbonila (C1) o que promove a fixação do nucleófilo no carbono acil formando um intermediário tetraédrico (Int-T) com energia de $-27,09 \text{ kcal.mol}^{-1}$ abaixo da energia dos reagentes, porém menos estável do que o intermediário formado na ausência da molécula de água que possui energia de $-34,78 \text{ kcal.mol}^{-1}$, ver Figura 10. Após o Int-T, o mecanismo pode proceder para a dissociação em P5 [$\text{CH}_3\text{O}^-(\text{H}_2\text{O}) + \text{HCONH}_2$] com energia de $-15,16 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (energia muito próxima à encontrada na ausência da mono-hidratação) ou seguir para formação do estado de transição TS5 com energia de $-18,44 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($13,66$

kcal.mol⁻¹ a mais do que o TS5 encontrado na ausência da molécula de água) levando a formação do produto complexo PC4 [CH₃OH...HCONH⁻(H₂O)] com energia de -45,70 kcal.mol⁻¹ e que pode se dissociar em P6 [CH₃OH, HCONH⁻ e H₂O] com energia de -13,33 kcal.mol⁻¹ com uma diferença de 24,34 kcal.mol⁻¹ a mais do produto encontrado na ausência da mono-hidratação.

Quando a reação se encaminha pelo RC2 com energia de -10,79 kcal.mol⁻¹, tem-se dois mecanismos reacionais competitivos possíveis. O primeiro deles é a abstração de próton da carbonila (reação de Riveros) rotulado de AP1 na Figura 11. O mecanismo de Riveros está associado ao TS3 que possui energia de -9,83 kcal.mol⁻¹ abaixo dos reagentes e leva à formação do produto complexo PC3 [CH₃OCO⁻...NH₃(H₂O)] com energia de -19,03 kcal.mol⁻¹. Vale ressaltar que para este produto complexo investigou-se três possibilidades de dissociação, a saber: (i) P7 com a liberação inicial da molécula do monóxido e formação de um outro íon complexo [NH₃...CH₃O⁻(H₂O)] com energia de -23,09 kcal.mol⁻¹; (ii) P8 com energia de -13,36 kcal.mol⁻¹, representando a liberação de CO e NH₃ e formação do íon metóxido acompanhado da molécula de água [CH₃O⁻(H₂O)]; (iii) P9 representando a dissociação total em [NH₃ + CH₃O⁻ + H₂O + CO] com energia de 10,43 kcal.mol⁻¹.

Os altos valores de energia sugerem um canal endotérmico para a fragmentação total dos produtos deste canal, diferentemente do que se observa quando esse mecanismo é analisado na ausência da molécula da água, na qual os produtos finais possuem energia relativa menor que a energia dos reagentes, o que possibilita a detecção experimental do CH₃O⁻ (DePuy, *et al.*, 1985). Ainda com relação ao mecanismo de AP1, à formação do P7 (CH₃O⁻(H₂O)(NH₃) + CO) é exotérmica, semelhante aos produtos CH₃O⁻(H₂O)₂ + CO da reação HO⁻(H₂O) + HCOOCH₃. Para o P8 (CH₃O⁻(H₂O) + NH₃ + CO) o seu análogo (CH₃O⁻(H₂O) + H₂O + CO) não é exotérmico na reação entre o hidróxido e o formiato de metila (THOMSEN, *et al.*, 2014). Essa diferença mostra que a reação do formiato com o íon amideto é uma potencial reação quando se deseja obter o íon metóxido mono-hidratado.

O segundo mecanismo possível para o RC2 é a adição ao carbono acil (B_{AC}2) a partir do ataque do amideto ao carbono da carbonila (C1). O cálculo de *scan* do ângulo entre os átomos, H (formil) C(1) e N do amideto, realizado para encontrar as coordenadas do estado de transição para este mecanismo, mostrou inicialmente um ponto de maior energia, no qual leva a uma abstração de um próton da água (TS6) e formação de amônia. Acredita-se que essa é uma condição imposta pela mono-hidratação para o ataque do átomo de nitrogênio ao carbono acil via RC2.

Após o estado de transição TS6 com energia de $-10,23 \text{ kcal.mol}^{-1}$, observou-se à formação do Int-1 com energia de $-14,38 \text{ kcal.mol}^{-1}$ que após passar pelo TS7 com energia de $-8,93 \text{ kcal.mol}^{-1}$ representando o ataque do amideto ao carbono acil e restauração da água, leva à fixação do amideto no carbono C(1) e formação do intermediário tetraédrico (Int-T), com energia de $-27,09 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Tal estrutura conecta as duas possibilidades iniciais de interação para a reação (RC1 e RC2), podendo o Int-T dissociar-se em P5 [$\text{CH}_3\text{O}^-(\text{H}_2\text{O}) + \text{HCONH}_2$] com energia de $-15,16 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ou seguir pelo estado de transição TS5 com energia de $-18,44 \text{ kcal.mol}^{-1}$ onde é formado o PC4 [$\text{CH}_3\text{OH}\dots\text{HCONH}^-(\text{H}_2\text{O})$] com energia de $-45,70 \text{ kcal.mol}^{-1}$ que se dissocia em P6 [$\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCONH}^- + \text{H}_2\text{O}$] com energia de $-13,33 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

Pode-se observar nas Figura 11 e 12 que embora tenha sido possível caracterizar todos os caminhos de reação estudados na reação $\text{NH}_2^- + \text{HCOOCH}_3$ para a reação na presença de uma molécula de água, porém houve várias mudanças nos mecanismos bem como nas energias relativas nos pontos estacionários equivalentes.

Abaixo na Tabela 2 é feito um comparativo entre as diferenças nas energias das espécies comuns encontradas para as duas situações estudadas para a reação do amideto com o formiato de metila. Para uma melhor compreensão da tabela alguns valores de energia são precedidos de seus rótulos, uma vez que algumas estruturas diferem em seus rótulos, considerando que a modelagem na presença da molécula de água apresentou um número maior de estruturas e isso causou divergências na rotulagem.

Tabela 2. Comparativo entre as energias obtidas no nível CCSD(T)/aug-cc-pVnZ, n=(D, Z) com correção CBS de cada ponto estacionário para as ambas as situações, $\text{NH}_2^- + \text{HCOOCH}_3$ versus $\text{NH}_2^-(\text{H}_2\text{O}) + \text{HCOOCH}_3$. Todas as energias estão em kcal.mol^{-1} .

Rótulo	Estruturas	$\text{NH}_2^- + \text{HCOOCH}_3$	$\text{NH}_2^-(\text{H}_2\text{O}) + \text{HCOOCH}_3$
Reagentes	$\text{NH}_2^- \dots (\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_3\text{COOCH}$	0,0	0,0
RC1	$\text{NH}_2^- \dots (\text{H}_2\text{O}) \dots \text{H}_3\text{COOCH}$	-13,34	-9,85
TS1@C2	$\text{NH}_2 \dots (\text{H}_2\text{O}) \dots \text{CH}_3 \dots \text{OOCH}$	-5,82	2,59
PC1	$\text{NH}_2\text{CH}_3 \dots (\text{H}_2\text{O}) \dots \text{HCOO}^-$	-67,44	-55,52
P1	$\text{NH}_2\text{CH}_3 + \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$	-56,43	-32,10
TS2-AP2	$(\text{H}_2\text{O}) \dots \text{NH}_2^- \dots \text{H} \dots \text{H}_2\text{COOCH}$	-8,81	-0,79
PC2	$(\text{H}_2\text{O}) \dots \text{NH}_3 \dots \text{H}_2\text{COOCH}$	-14,04	-2,52

P2	$NH_3 + HCOOCH_2^- \dots (H_2O)$	-4,40	1,24
P3	$HCOOCH_2^- \dots (NH_3) + H_2O$	-	10,61
P4	$NH_3 + HCOOCH_2^- + H_2O$	-	19,94
TS4@C1	$(H_2O) \dots NH_2^- \dots HCOOCH_3$	-10,74	-7,08
Int-T	$HCONH_2 \dots (H_2O) \dots CH_3O^-$	-34,78	-27,09
P5	$HCONH_2 + CH_3O^- \dots (H_2O)$	(P4) -15,72	-15,16
TS5	$HCONH_2 \dots (H_2O) \dots CH_3O^-$	-32,10	-18,44
PC4	$(H_2O) \dots HCONH^- \dots CH_3OH$	-56,66	-45,70
P6	$HCONH^- + CH_3OH + H_2O$	(P5) -37,67	-13,33
RC2	$(H_2O) \dots NH_2^- \dots HCOOCH_3$	-15,65	-10,79
TS3-AP1	$(H_2O) \dots NH_2^- \dots H \dots COOCH_3$	-16,48	-9,83
PC3	$(H_2O) \dots NH_3 \dots CO \dots CH_3O^-$	-30,49	-19,03
P7	$(H_2O) \dots NH_3 \dots CH_3O^- + CO$	-	-23,09
P8	$(H_2O) \dots CH_3O^- + NH_3 + CO$	-	-13,36
P9	$NH_3 + CO + CH_3O^- + H_2O$	(P3) -9,37	10,43
TS6@C1	$(H_2O) \dots NH_2^- \dots HCOOCH_3$	-10,97	-10,23
Int.1	$(NH_3) \dots OH^- \dots HCOOCH_3$	-	-14,38
TS7	$(OH^-) \dots NH_3 \dots HCOOCH_3$	-	-8,93

Fonte: Próprios autores (2022).

Como relatado na literatura por (RIVEROS; JOSE; TAKASHIMA, 1985), (THOMSEN, *et al.*, 2014), (FENG YU, 2022), (HANSEN, *et al.*, 2022), (PLIEGO, 2021) a inserção de uma única molécula de água altera a força do íon auxiliando na estabilização da carga negativa diminuindo assim a sua nucleofilicidade, isso influencia na reatividade geral das reações elevando a energia das estruturas ao longo das vias mecanicistas bem como as energias das barreiras de ativação.

A partir da comparação entre os dois perfis, Figuras 10 e 12 e da Tabela 2, é possível perceber o aumento nas energias relativas das estruturas e, portanto, alterações na reatividade dos mecanismos após a inserção de uma molécula de água ligada ao nucleófilo. É possível perceber também, que à formação completa dos íons resultantes dos mecanismos de abstração de próton tornaram-se endotérmicos. Outra constatação foi o fato do estado de transição TS1 associado ao mecanismo S_N2 ter se tornado endotérmico, parâmetro que desfavorece a observação de tal mecanismo em um experimento envolvendo a reação na presença da molécula . Contudo, será que o mecanismo mais favorecido para a interação do íon amideto com o formiato de metila na presença da molécula de água será o B_{AC2} , semelhante ao que ocorre para reação com íon peróxido relatado por Thomsen, *et al.*, (2014)?

A resposta para esta pergunta foi obtida com base nos cálculos de RRKM e serão abordados na próxima subseção.

5.3 Cálculos RRKM

Com o uso da metodologia RRKM é possível estimar a constante de velocidade microcanônica (k_a) para a reação e a partir dela estimar o percentual de favorecimento dos mecanismos e por isso foram empregados neste trabalho, tanto para o caso da interação $NH_2^- + HCOOCH_3$ quanto no caso da interação $NH_2^-(H_2O) + HCOOCH_3$.

5.3.1 Cálculos RRKM para modelagem $NH_2^- + HCOOCH_3$

Cálculos da constante de velocidade (k_a) foram realizados para os mecanismos de substituição nucleofílica (S_N2) associado ao TS1, abstração de próton da metila (AP2) associado ao TS2 e para o mecanismo de ataque ao carbono da carbonila (B_{AC2}) associado ao TS4. Vale salientar que para o mecanismo de Riveros não foi possível analisar o (k_a), pois o mesmo apresenta um estado de transição sem barreira, o que impossibilita a aplicação do conceito RRKM. Na Tabela 3, são apresentadas as frequências harmônicas referentes as estruturas do RC1 e TS1, TS2 e TS4, usadas para os cálculos da constante de velocidade.

Tabela 3. Frequências harmônicas em (cm⁻¹) para os mecanismos AP2, S_N2 e B_{AC}2, obtidas ao nível MP2/6-311++G(d,p)

RC1	TS1	TS2	TS4
47	85	45	81
67	120	87	175
94	132	112	189
157	171	299	203
172	269	312	218
280	325	362	286
317	347	487	308
330	506	533	357
372	528	564	776
786	787	784	944
902	1.050	835	1.029
1.049	1.093	1.017	1.205
1.193	1.126	1.155	1.218
1.211	1.171	1.243	1.277
1.279	1.323	1.321	1.426
1.426	1.409	1.428	1.450
1.480	1.414	1.441	1.492
1.501	1.415	1.467	1.506
1.529	1.503	1.597	1.572
1.577	1.711	1.674	1.772
1.760	2.918	1.741	2.875
2.845	3.196	3.009	3.078
3.049	3.383	3.042	3.117
3.125	3.389	3.125	3.176
3.178	3.399	3.435	3.383
3.383	3504	3.546	3.489
3.485	-	-	-

Fonte: Próprios autores (2022).

Para o cálculo das constantes de velocidades microcanônicas (k_a) foram utilizados além das frequências apresentadas na Tabela 4, considerou-se também a energia da barreira de ativação (E^0) de cada TS em seu respectivo canal reacional, e a energia interna do complexo reagente (E^*) foi considerada como sendo o dobro da energia do RC1 para fins de simplificação e afim de garantir um excesso de energia. Os valores das energias empregadas são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Energias em kcal.mol⁻¹ das espécies usadas para o cálculo da constante de velocidade na reação NH₂⁻ + HCOOCH₃ utilizando a metodologia RRKM. Onde (E^0) são as barreiras de ativação dos estados de transição e (E^*) a energia interna do RC empregado.

Espécie	(E^*) RC1	(E^0) TS1	(E^0) TS2	(E^0) TS4
Energia em kcal.mol ⁻¹	26,68	7,52	4,53	2,6

Fonte: Próprios autores (2022).

As constantes de velocidade (k_a) calculadas por meio da metodologia RRKM para os canais reacionais competitivos AP2, S_N2 e B_{AC}2 para a interação NH₂⁻ + HCOOCH₃, são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Constante de velocidades (k_{TS} s⁻¹) calculadas para os canais AP2, S_N2 e B_{AC}2.

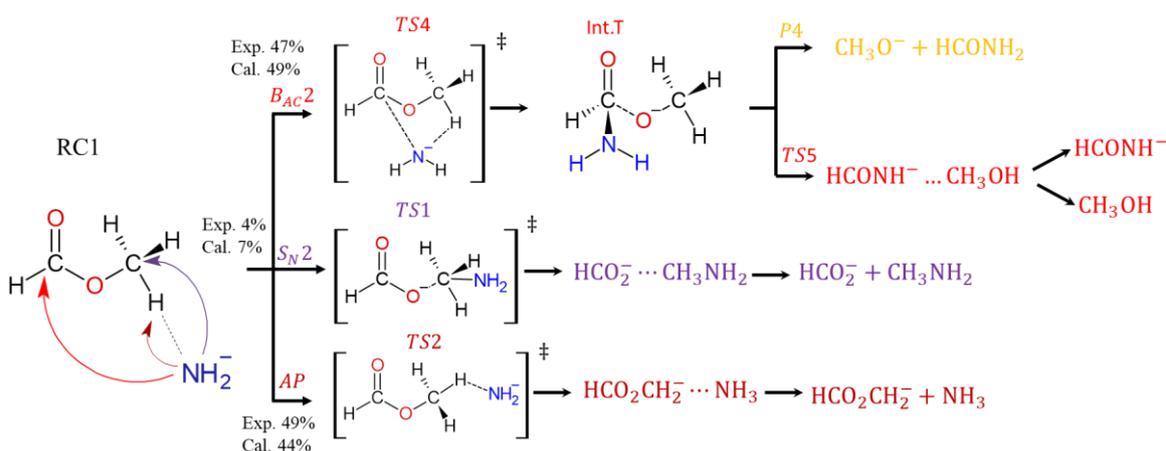
Canais	S _N 2	AP2	B _{AC} 2
k_{TS} s ⁻¹	$3,18 \times 10^{10}$ s ⁻¹	$1,88 \times 10^{11}$ s ⁻¹	$2,08 \times 10^{11}$ s ⁻¹

Fonte: Próprios autores (2022).

Os cálculos RRKM nos forneceu a constante de velocidade unimolecular para o TS1 (canal de reação S_N2), TS2 (canal de abstração de próton) e TS4 (canal de reação B_{AC}2) de $k_{TS1} = 3,18 \times 10^{10}$ s⁻¹ e $k_{TS2} = 1,88 \times 10^{11}$ s⁻¹ e $k_{TS4} = 2,08 \times 10^{11}$ s⁻¹, respectivamente. Tomando a razão entre a constante de velocidade de um determinado canal de reação e a soma das constantes de velocidade dos três canais analisados e multiplicando por 100%, temos a proporção percentual de 7%, 44% e 49% para os mecanismos S_N2, AP e B_{AC}2, respectivamente.

Na Figura 13 é apresentado um comparativo entre os valores obtidos nos cálculos de distribuição estatística RRKM e os valores experimentais obtidos para os três caminhos de reação. A partir da Figura 13 é possível observar que o resultado teórico dos cálculos RRKM da reação ao nível CCSD(T)/aug-cc-pVnZ com correção CBS, está em excelente concordância com o resultado experimental (DePuy, *et al.*, 1985).

De acordo com DePuy, *et al.*, (1985), Wel e Nibbering, (1986), o íon CH₃O⁻ pode ser formado tanto via mecanismo de Riveros como via B_{AC}2. Para revelar por qual caminho esse íon é formado preferencialmente, foi investigado o caráter percentual do caminho B_{AC}2 e comparado com o valor experimental. Os cálculos RRKM sugerem que, preferencialmente, o íon é formado via mecanismo B_{AC}2 considerando a aproximação e a proporcionalidade percentual dos produtos formados encontrados pelos nossos cálculos com os valores observados experimentalmente por (DePuy, *et al.*, 1985). Experimentalmente há uma proporção de 27% para formação de CH₃O⁻ e 20% para formação de HCONH⁻ via mecanismo B_{AC}2, perfazendo um total de 47% de favorecimento para tal mecanismo, enquanto que os nossos cálculos o valor é de 49%. Essa concordância entre os cálculos RRKM com o valor experimental sugere que o íon CH₃O⁻ é formado pelo caminho B_{AC}2.

Figura 13. Esquema com percentual de favorecimento para os mecanismos a partir do RC1.

Fonte: Próprios autores (2022).

Na Tabela 6 é feito um comparativo entre as reações do $OH^-/HCOOCH_3$ e $NH_2^-/HCOOCH_3$ apresentando os valores calculados e experimentais para ambas as reações e seus mecanismos competitivos B_{AC2} e S_{N2} , mostrando que o valor da distribuição dos produtos pelo caminho $B_{AC2}:S_{N2}$ proporcionalmente está muito próxima da reação com o íon hidróxido, obtidos por Pliego e Riveros, (2001), indicando portanto, que a seletividade química de ambos nucleófilos com o formiato de metila são análogos na ausência da mono-hidratação. O favorecimento do caminho B_{AC2} em relação ao S_{N2} pode ser interpretado em termos do fator entrópico favorável para o caminho B_{AC2} . O $\Delta S_{ativação}$ do $RC1 \rightarrow TS4$ é maior que do caminho $RC1 \rightarrow TS1$, com valor de 6,51 e 5,42 Cal/mol.K, respectivamente, levando a formação majoritária dos produtos pelo caminho B_{AC2} quando comparado ao caminho S_{N2} . Outro ponto a observar está na menor barreira de ativação calculada para o estado de transição $TS4$, que correspondente ao mecanismo B_{AC2} , essa barreira é de $2,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Já o estado de transição $TS1$ referente ao mecanismo S_{N2} possui uma barreira de ativação de $7,52 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e esse fator também desfavorece a formação dos produtos deste último canal.

Tabela 6. Cálculos RRKM para os mecanismos B_{AC2} e S_{N2} .

MECANISMO B_{AC2} E S_{N2}				
	NH_2^-		OH^-	
	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.
B_{AC2}	87%	83%	87%	85%
S_{N2}	13%	17%	13%	15%

Fonte: Próprios autores (2022), adaptado de (PLIEGO; RIVEROS, 2001).

5.3.2 Cálculos RRKM para modelagem da reação $\text{NH}_2^-(\text{H}_2\text{O}) + \text{HCOOCH}_3$

Para a interação $\text{NH}_2^-(\text{H}_2\text{O}) + \text{HCOOCH}_3$ foram realizados cálculos da constante de velocidade (k_a) para todas as vias reacionais, a saber: (i) $\text{S}_{\text{N}}2$; (ii) AP-2; (iii) AP-1/ α -eliminação (reação de Riveros); (iv) $\text{B}_{\text{AC}}2$. Visto que a análise do perfil de energia potencial mostrou que todos os mecanismos possuem energia de ativação positiva para seus estados de transição. Na Tabela 7 é apresentado as frequências harmônicas em cm^{-1} calculadas no nível de teoria MP2/6-311++G(d,p) para as espécies RC1, RC2, TS1, TS2, TS3, TS4 e TS6 (os TSs se referem aos mecanismos: $\text{S}_{\text{N}}2$, AP-2, reação de Rivros e $\text{B}_{\text{AC}}2$, respectivamente) usados para o cálculo da constate de velocidade microcanônica (k_a).

Tabela 7. Frequências harmônicas em cm^{-1} das espécies RC1, RC2, TS1, TS2, TS3, TS4 e TS6.

RC1	RC2	TS1/ $\text{S}_{\text{N}}2$	TS2/AP-2	TS3/AP-1	TS4/ $\text{B}_{\text{AC}}2$	TS6/ $\text{B}_{\text{AC}}2$
21	19	27	17	22	40	63
40	33	31	27	67	65	76
60	69	108	81	86	84	97
94	102	113	98	109	158	143
142	166	140	214	167	160	173
168	177	172	239	196	226	190
268	212	273	260	245	283	255
280	265	282	279	309	294	267
298	288	285	328	338	304	310
305	310	335	368	400	349	351
327	334	362	472	414	360	371
358	394	515	505	425	406	444
428	449	526	545	514	646	663
650	636	657	652	616	778	771
789	761	789	785	738	957	969
923	952	1.053	845	985	1.033	1.010
1.049	1.137	1.113	973	987	1.184	1.179
1.199	1.182	1.145	1.044	1.091	1.205	1.208
1.213	1.190	1.175	1.196	1.177	1.221	1.245
1.227	1.215	1.180	1.230	1.199	1.271	1.317
1.273	1.222	1.324	1.262	1.440	1.424	1.454
1.424	1.480	1.408	1.424	1.467	1.459	1.477
1.502	1.500	1.410	1.451	1.492	1.498	1.501
1.504	1.505	1.413	1.474	1.520	1.510	1.509
1.545	1.521	1.506	1.601	1.520	1.545	1.528
1.559	1.530	1.705	1.673	1.588	1.747	1.688
1.740	1.710	1.731	1.743	1.709	1.775	1.739
1.764	1.737	2.634	1.764	1.756	2.383	1.789
2.400	2.462	2.921	3.004	3.059	3.060	3.075
2.937	2.733	3.189	3.012	3.135	3.084	3.138
3.072	3.075	3.382	3.073	3.167	3.171	3.170

3.133	3.156	3.392	3.295	3.220	3.198	3.194
3.178	3.191	3.440	3.470	3.461	3.424	3.434
3.432	3.440	3.543	3.577	3.567	3.523	3.534
3.531	3.538	3.931	3.885	3.876	3.904	3.911
3.922	3.919			-	-	-

Fonte: Próprios autores (2022).

Utilizou-se para os cálculos as frequências harmônicas e as energias internas referentes ao RC1, RC2 bem como as barreiras TS1, TS2, TS3, TS4 e TS6, Tabelas 7 e 8. Os cálculos para constante de velocidade revelaram que o mecanismo de α -eliminação ou reação de Riveros é favorecido em relação aos demais mecanismos, ou seja, S_N2, AP2 e B_{AC}2, com proporções aproximadamente de (76%:0%:0,2%:24%). Tal favorecimento não era esperado considerando que a barreira de energia potencial apresentada na Tabela 7 para o TS6, associado ao mecanismo B_{AC}2 é levemente menor do que a do TS3 associado a reação de Riveros, 0,56 kcal.mol⁻¹ e 0,96 kcal.mol⁻¹ respectivamente. Contudo, esse desfavorecimento do mecanismo B_{AC}2 pode ocorrer em virtude da abstração de próton que o amideto realiza antes do ataque direto ao carbono acil, desfavorecendo a velocidade da reação para esta via. Enquanto a abstração de próton da carbonila ocorre com mais facilidade sem formação de intermediários.

Tabela 8. Energias em kcal.mol⁻¹ das espécies usadas para o cálculo da constante de velocidade na reação NH₂⁻(H₂O) + HCOOCH₃ utilizando a metodologia RRKM. Onde (E⁰) são as barreiras de ativação dos estados de transição e (E*) são as energias internas dos RCs.

Espécie	(E*)RC1	(E*)RC2	(E ⁰)TS1	(E ⁰)TS2	(E ⁰)TS4	(E ⁰)TS3	(E ⁰)TS6
Energia	17,7	21,58	12,44	9,06	2,77	0,96	0,56

Fonte: Próprios autores (2022).

Vale salientar que os altos valores das barreiras de ativação para o TS1 e TS2 quando comparado aos demais TSs ajuda a entender o desfavorecimento dos mecanismos S_N2 e AP-2 para o caso da reação com o íon amideto mono-hidratado. Um fato que merece destaque é o que ocorre com o mecanismo AP-2, pois sem a mono-hidratação este é um dos mecanismo mais favorecidos com rendimento calculado de 44% e experimental de 49%, e os dados para a reação mono-hidratada indicam que esse mecanismo praticamente desaparece.

Os valores para as constantes de velocidade microcanônica (*k_a*) e os percentuais encontrados para cada via reacional são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Constantes de velocidades ($k_{TS} s^{-1}$) para os canais S_{N2} , AP2, B_{AC2} e reação de Riveros obtidas usando a teoria RRKM.

	TS1- S_{N2}	TS2-AP2	TS3-R. Riv.	TS4- B_{AC2}	TS6- B_{AC2}
k_{TS}	$6,49 \times 10^7 s^{-1}$	$3,20 \times 10^9 s^{-1}$	$1,20 \times 10^{12} s^{-1}$	$9,98 \times 10^{10} s^{-1}$	$2,78 \times 10^{11} s^{-1}$
%	0,0	0,20	75,93	6,30	17,56

Fonte: Próprios autores (2022).

À análise do perfil na Figura 12 juntamente com os dados das Tabelas 8 e 9 indicam que os mecanismos S_{N2} através do TS1 e de abstração de próton da metila via TS2 tornaram-se inviáveis, visto que à formação dos produtos por estes canais tornaram-se consideravelmente endotérmicos, com energia de seus produtos acima da energia dos reagentes e por isso apresentam baixo rendimento percentual de 0,0% e 0,2%, respectivamente.

Na literatura Thomsen, *et al.*, (2014), tem sido apresentado que a distribuição dos produtos (PT: S_{N2} : B_{AC2}), onde PT se refere ao canal de transferência de próton, na reação $HO^- (H_2O) + HCOOCH_3$ é (50%:0%:50%). Este resultado indica que uma única molécula de água influencia no favorecimento dos canais de reação, pois a reação sem a molécula da água leva a seguinte distribuição de produtos: 59%:8%:33%. Portanto, a literatura sugere que o caminho S_{N2} não deve ser um caminho de reação favorável cineticamente na reação mono-hidratada.

Os nossos resultados estão em concordância com a literatura no que diz respeito a não observação de favorecimento do mecanismo S_{N2} para a reação entre o amideto e o formiato de metila na presença da molécula de água, quando comparados com os resultados para o estudo com o íon $OH^-(H_2O)$. Nossos cálculos indicam também que os mecanismos mais favorecidos para reação são justamente o mecanismo de Riveros e B_{AC2} , contudo, diferentemente da reação para o íon $OH^-(H_2O)$ que apresentou rendimento meio a meio para ambos os canais, a reação com o íon $NH_2^-(H_2O)$ apresentou maior favorecimento para o mecanismo de Riveros com favorecimento de 76% contra 24% de rendimento para o mecanismo B_{AC2} .

5.4 Entalpia (ΔH) das reações $NH_2^- + HCOOCH_3$ e $NH_2^-(H_2O) + HCOOCH_3$

Na Tabela 10 é feito um comparativo entre os valores de entalpia (ΔH) obtidos por nossos cálculos e os valores obtidos experimentalmente por (JOHLMAN; WILKINS, 1984). Os cálculos mostraram uma boa aproximação entre os valores calculados e observados

experimentalmente, indicando a exotermicidade de todos os processos para a reação na ausência da molécula de água.

Tabela 10. Comparativo entre valores de entalpia (ΔH) em kcal.mol⁻¹, calculados no nível de teoria MP2/6-311++G(d,p) para interação NH₂⁻/HCOOCH₃ e os valores experimentais.

Mecanismo	Reação	ΔH Cal. kcal/mol	ΔH Exp. kcal/mol
α -Eliminação	$NH_2^- + HCOOCH_3 \rightarrow NH_3 + CO + CH_3O^-$	-14,3	-15,1
B _{AC} 2	$NH_2^- + HCOOCH_3 \rightarrow CH_3O^- + HCONH_2$	-19,4	-22,2
B _{AC} 2	$NH_2^- + HCOOCH_3 \rightarrow HCONH_2^- + CH_3OH$	-42,2	-
S _N 2	$NH_2^- + HCOOCH_3 \rightarrow HCOO^- + CH_3NH_2$	-61,7	-59,7

Fonte: Adaptado de (JOHLMAN; WILKINS, 1984).

A Tabela 11 apresenta os valores de entalpia ΔH em kcal.mol⁻¹ obtidos através de nossos cálculos para todas as reações possíveis na presença da molécula de água. É possível notar que a dissociação completa dos íons para os canais de abstração de próton, α -eliminação (reação de Riveros) e AP-2, tornaram-se endotérmicos, desfavorecendo a observação dos produtos de tais mecanismos. O estudo cinético através dos cálculos RRKM revelaram que o mecanismo mais favorecido é justamente o α -eliminação/mecanismo de Riveros, porém, de acordo com o perfil na Figura 12 a fragmentação completa dos produtos não ocorrerá e esse caminho levará a formação do íon CH₃O⁻ mono-hidratado.

Tabela 11. Valores de entalpia (ΔH) em kcal.mol⁻¹, calculados no nível de teoria MP2/6-311++G(d,p) para interação NH₂⁻(H₂O)/HCOOCH₃.

Mecanismo	Reação	ΔH Cal. kcal/mol
α -Eliminação	$NH_2^-(H_2O) + HCOOCH_3 \rightarrow NH_3 \dots CH_3O^-(H_2O) + CO$	-21,8
α -Eliminação	$NH_2^-(H_2O) + HCOOCH_3 \rightarrow CH_3O^-(H_2O) + NH_3 + CO$	-11,1
α -Eliminação	$NH_2^-(H_2O) + HCOOCH_3 \rightarrow NH_3 + CO + CH_3O^- + H_2O$	13,6
B _{AC} 2	$NH_2^-(H_2O) + HCOOCH_3 \rightarrow CH_3O^-(H_2O) + HCONH_2$	-16,2

B_{AC}2	$\text{NH}_2^-(\text{H}_2\text{O}) + \text{HCOOCH}_3$ $\rightarrow \text{HCONH}^- + \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-14,2
S_N2	$\text{NH}_2^-(\text{H}_2\text{O}) + \text{HCOOCH}_3$ $\rightarrow \text{HCOO}^- + \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-33,7
AP-2	$\text{NH}_2^-(\text{H}_2\text{O}) + \text{HCOOCH}_3$ $\rightarrow \text{HCOOCH}_2^-(\text{H}_2\text{O}) + \text{NH}_3$	2,2
AP-2	$\text{NH}_2^-(\text{H}_2\text{O}) + \text{HCOOCH}_3$ $\rightarrow \text{HCOOCH}_2^-(\text{NH}_3) + \text{H}_2\text{O}$	12,9
AP-2	$\text{NH}_2^-(\text{H}_2\text{O}) + \text{HCOOCH}_3$ $\rightarrow \text{HCOOCH}_2^- + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	22,9

Fonte: Próprios autores (2022)

6 CONCLUSÃO

Os cálculos de mecânica quântica no nível MP2/6-311++G(d,p) juntamente com os cálculos realizados com o método referência CCSD(T) possibilitaram a caracterização do perfil de energia potencial para a reação do amideto com o formiato de metila em fase gasosa, sendo possível através das energias internas e das frequências harmônicas das estruturas, a determinação estatística para as taxas de favorecimento dos mecanismos competitivos que apresentam energias abaixo da energia dos reagentes e barreiras de energia potencial positivas. Para o caso da modelagem sem a molécula de água para os mecanismos AP2, B_{AC}2 e S_N2, obteve-se uma distribuição percentual de (44%:49%:7%), respectivamente, o que está em consonância com as taxas obtidas experimentalmente (49%:47%:4%) por DePuy e colaboradores (1985).

Quando comparado os mecanismos competitivos B_{AC}2 versus S_N2 observou-se taxas de 87%:13% iguais as taxas encontradas por Riveros e Pliego (2001) para o caso da reação com o íon hidróxido curiosamente 87%:13% indicando que ambos os íons possuem a mesma seletividade. Para o caso do íon amideto a vantagem do mecanismo B_{AC}2 é atribuída a menor barreira de ativação para o estado de transição correspondente (TS4 - B_{AC}2) e maior entropia para o canal de reação RC1 → TS4 quando comparado ao mecanismo S_N2.

A partir dos cálculos de RRKM e da concordância entre os valores experimentais e calculados foi possível concluir que a formação do íon CH₃O⁻ para reação sem a molécula de água ocorre preferencialmente via mecanismo B_{AC}2 quando analisada a reação na ausência da molécula de água.

Através do nível de teoria MP2/6-311++G(d,p) foi possível caracterizar as estruturas para a reação mono-hidratada e a partir das energias relativas obtidas com o método de referência CCSD(T) e extrapolação das funções de base (CBS) a construção do perfil de energia potencial. Os cálculos revelaram que a inserção da molécula de água causa elevação na energia das barreiras de ativação como previsto por THOMSEN, et al., (2014) e diminuição na estabilidade dos RCs formados, e devido a isso a modelagem apresentou particularidades nos mecanismos. Semelhantemente ao que ocorreu no estudo com o íon OH⁻(H₂O) realizado por THOMSEN, et al., (2014), o mecanismo S_N2 tornou-se endotérmico requerendo energia acima da energia dos reagentes e com isso não foi observado rendimento para este mecanismo. Para o mecanismo AP-2 observou-se que o estado de transição possui uma barreira de 9,06 kcal.mol⁻¹, muito elevada quando comparada aos mecanismos AP-1 e B_{AC}2, não sendo observados resultados satisfatórios para essa via.

No caso do mecanismo B_{AC2} , observou-se que antes do ataque ao carbono acil por parte do amideto, ocorre primeiro um mecanismo de abstração de próton da água, desfavorecendo o mecanismo B_{AC2} . Por outro lado, o mecanismo AP-1, reação de Riveros, ocorre livremente com um estado de transição com baixa barreira de ativação e os cálculos cinéticos de RRKM mostraram ser esse o mecanismo mais favorecido sobre os demais com uma taxa de 76%. Contudo, o perfil mostra que à dissociação completa dos íons por essa via são consideravelmente endotérmicos, portanto, o mecanismo tende a formar $CH_3O^-(H_2O) + NH_3 + CO$ como produtos. Por fim, conclui-se que os mecanismos mais importantes para a reação com o íon $NH_2^-(H_2O)$ é o mecanismo de Riveros e B_{AC2} semelhantemente ao que foi relatado para a reação com o íon $OH^-(H_2O)$ por (THOMSEN, et al., 2014).

REFERÊNCIAS

- ALCÁCER, L.; **Introdução a Química Quântica Computacional**. Lisboa: IST Press, jan. 2007.
- ALTARAWNEH, M; DLUGOGORSKI, B. Z. Introducing Quantum Chemistry in Chemical Engineering Curriculum. *J. Chem. Educ.* 95, 1562-1571, 2018.
- ANSLYN, E. V.; DOUGHERTY, D. A. **Modern Physical Organic Chemistry**. Sausalito, California: University Science Book, 2004.
- ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**. 9 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- ATKINS, P.; FRIEDMAN, R. **Molecular Quantum Mechanics**. 5 ed. New York: Oxford University Press Inc., 2011.
- BACHRACH, S. M. **Computational Organic Chemistry**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2007.
- BENTO, A. P.; SOLÀ, M.; BICKELHAUPT, F. M. Ab initio and DFT benchmark study for nucleophilic substitution at carbon (SN2@C) and silicon (SN2@Si). *J. Comput. Chem.*, 26, 1497, 2005.
- CAMPUZANO, I.; SOBOTT, F.; STIPDONK, M. Editorial and Review: 30th ASMS Sanibel Conference on Mass Spectrometry - Computational Modelling in Mass Spectrometry and Ion Mobility: Methods for Ion Structure and Reactivity Determination. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2018.
- CÍZEK, J. On The Correlation Problems in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wavefunction Components in Ursell-Type Expansion Using Quantum-Field Theoretical Methods. *J. Chem. Phys.*, 45, 4256, 1989.
- CÍZEK, J.; PALDUS, J. Correlation problems in atomic and molecular systems III". Rederivation of the coupled-pair many-electron theory using the traditional quantum chemical methods. *Int. J. Quantum Chem.*, 5, 359, 1971.
- CRAMER, C. J. **Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models**, 2nd ed., New York: John Wiley & Sons Ltd., 2004.
- CUSTODIO, R.; MORGON, N. H. Método LCAO. Chemkeys, 2000.
- DÁVALOS-PRADO, *et al.* Experimental and Computational Studies on the Gas-Phase Acidity of 5,5-Dialkyl Barbituric Acids. 32, 2162-2167, 2021.
- DENNINGTON, R.; KEITH, T. A.; MILLAM, J. M. GaussView, Versão 5, Semichem Inc.; Shawnee Missão, KS, 2009.
- DEPUY, C. H.; GRABOWSKI, J. J.; BIERBAUM, V. M.; INGEMANN, S; NIBBERING, N. M. M. Gas-Phase Reactions of Anions with Methyl Formate and *N,N*-Dimethylformamide. *American Chemical Society*. v. 107, n. 5, mar. 1985.

DITCHFIELD, R.; HEHRE, W. J.; POPLER, A. Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. *J. Chem. Phys.*, 54, 724, 1971.

DUNNING Jr., T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.*, 9, 1007, 1989.

FOCK, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. 1930.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; Zheng, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; NAKAI, O. H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY, Jr., J. A.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KEITH, T.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, O.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOSLOWSKI, J.; FOX, D. J. Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

FUKUI, K. The path of chemical reactions - the IRC approach. *Acc. Chem. Res.*, 14, 363, 1981.

HANSEN, T.; ROOZEE, J. C.; BICKELHAUPT, F. M.; HAMLIN, T. A. How Solvation Influences the S_N2 versus E2 Competition. *J. Org. Química*, 87, 3, 1805-1813, 2022.

HILL, J. G.; PETERSON, K. A.; KNIZIA, G.; WERNER, H.-J. Extrapolating MP2 and CCSD explicitly correlated correlation energies to the complete basis set limit with first and second row correlation consistent basis sets. *J. Chem. Phys.*, 131, 194105, 2009.

HUH, S. B.; LEE, J. S. Basis set and correlation dependent extrapolation of correlation energy. *J. Chem. Phys.*, 118, 3035, 2003.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. 2 ed. John Wiley & Sons Ltd, 2007.

KRISHNAN, R.; BINKLEY, J. S.; SEEGER, R.; POPLER, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.*, 72, 650, 1980.

ISOLANI, P. C.; RIVEROS, J. M. Energy Requirements for the Indirect Formation of Cluster Ions in The Gas Phase: The Ion-Molecule Reaction of Negative Ions With Esters of Formic Acid. *Chem. Phys. Lett.* v. 33, p. 362-364, fev. 1975.

- LEVINE, I. N. **Química Cuántica**. 5 ed. Madrid: Pearson Educación, 2001.
- LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 7 ed. New York: Pearson Education, 2013.
- MORGON, N. H.; Computação em Química Teórica: Informações Técnicas. *Quim. Nova*, v. 24, n. 5, p. 676-682, 2001.
- PLIEGO, J. R. Jr.; RIVEROS, J. M. The Gas-Phase Reaction Between Hydroxide Ion and Methyl Formate: A Theoretical Analysis of the Energy Surface and Product Distribution. *Chem. Eur. v. 7*, n. 1, 2001.
- PLIEGO, J. R. Jr.; RIVEROS, J. M. Theoretical Study of the Gas-Phase Reaction of Fluoride and Chloride Ions with Methyl Formate. *J. Phys. Chem. v. 106*, p. 371-378, 2002.
- PLIEGO, J. R. Jr. The Role of Intermolecular Forces in Ionic Reactions: The Solvent Effect, Ion-Pairing, Aggregates and Astructured Environment. *Org. Biomol. Chem.*, 19, 1900, 2021.
- PRADIE, Noriberto Araújo. **Mecanismo da Decomposição e Reações com Radicais em Acetatos**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo Instituto de Química, São Paulo, 2011.
- PRADIE, N. A.; LINNERT, H. V. *SuperRRKM*, 2010. Disponível em <<http://www.usp.br/massa/RRKM/superRRKM.zip>>.
- PROENZA, Yaicel Gé. **Estudo computacional do perfil energético e dinâmica de reações químicas bimoleculares**. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal do Pernambuco, Recife, 2016.
- RIVEROS, J. M.; JOSE, S. M.; TAKASHIMA, K. Gas-phase Nucleophilic Displacement Reactions. *Advances In Physical Organic Chemistry*, v. 21, 1985.
- RIVEROS, J. M.; SENA, M.; GUEDES, G. H.; XAVIER, L. A.; SLEPETYS, R. F. Recent Advances In The Energetics And Mechanisms Of Gas-Phase Ionic Reactions. *Pure & Appl. Chem.*, v. 70, p. 1969-1976, 1998.
- SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Organic Chemistry**. 10 ed. John Wiley & Sons, Inc. 2011.
- TAKASHIMA, K.; RIVEROS, J. M. Gas-Phase Solvated Negative Ions. *Mass Spectrometry Reviews*, v. 17, p. 409–430, maio 1999.
- TAKASHIMA, K.; RIVEROS, J. M. Gas-Phase Pathways for Ester Hydrolysis. *Journal of the American Chemical Society*. Set. 1978.
- THOMSEN, D. L.; NICHOLS, C. M.; REECE, J. N.; HAMMERUM, S.; BIERBAUM, V. M. The α -Effect and Competing Mechanisms: The Gas-Phase Reactions of Microsolvated Anions with Methyl Formate. *J. Am. Soc. Mass Spectrom*, v. 25, p. 159-168, dez. 2014.
- TRUHLAR, D. G. Basis-set extrapolation. *Chem. Phys. Lett.*, 294, 1998.

SLATER, J. C. The Theory of Complex Spectra, *Phys. Rev.*, 34, 1293, 1929.

SWART, M.; SOLÀ, M.; BICKELHAUPT, F. M. Energy Landscapes Of Nucleophilic Substitution Reactions: A Comparison Of Density Functional Theory And Coupled Cluster Methods. *J. Comput. Chem.*, 28, 1551, 2007.

WEL, H. V. D.; NIBBERING, N.M.M. A Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Study Of The Reactions Of $O^{\cdot -}$ With Methyl Formate. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 72, 145-153, 1986.

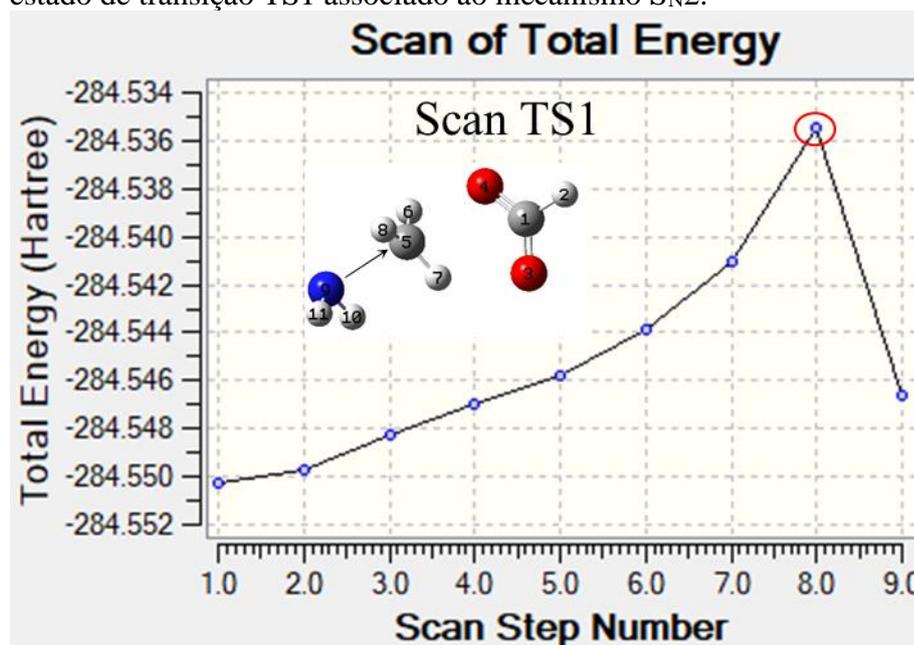
YU, F. Origin of the Microsolvation Effect on the Central Barriers of SN2 Reactions. *J. Phys. Química A*, 126, 27, 4342-4348, 2022.

APÊNDICE

APÊNDICE A – MECANISMO S_N2 NA AUSÊNCIA DA MOLÉCULA DE ÁGUA

Para caracterização do TS1 associado ao mecanismo de S_N2 foi empregado o *scan bond* entre os átomos de C₍₅₎ e N₍₉₎ com 12 passos de -0,1 Å, ver Gráfico A1.

Gráfico A1. Ponto de máximo no *bond scan* para caracterização do estado de transição TS1 associado ao mecanismo S_N2.



Fonte: Próprios autores (2022).

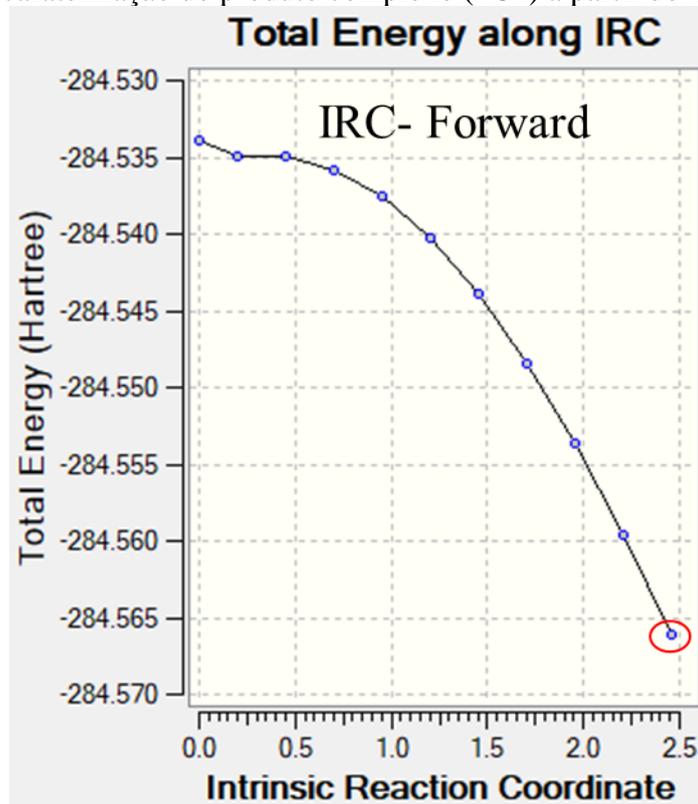
Tabela A1. Coordenadas do ponto de máximo utilizadas para caracterização do estado de transição TS1.

Symbol	X	Y	Z
C	2.0030050	0.0411240	-0.0119230
H	3.0884200	0.3173290	-0.0402030
O	1.7355860	-1.1767180	0.0097500
O	1.2145220	1.0342270	-0.0039720
C	-1.0280820	0.3417470	0.0195420
H	-1.1532770	1.0806880	-0.7473330
H	-0.6284770	-0.6223870	-0.2436180
H	-1.0218310	0.6529210	1.0467630
N	-3.3255370	-0.1455970	-0.0221230

H	-3.2179040	-0.8383760	-0.7698560
H	-3.2385700	-0.7282940	0.8171740

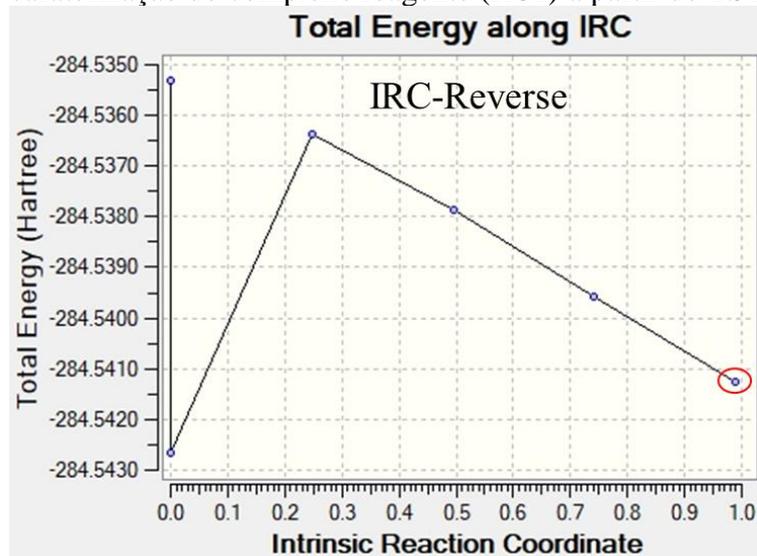
Fonte: Próprios autores (2022).

Gráfico A2. Ponto de mínimo local do IRC – Forward para caracterização do produto complexo (PC1) a partir do TS1.



Fonte: Próprios autores (2022).

Gráfico A3. Ponto de mínimo local do IRC – Reverse para caracterização do complexo reagente (RC1) a partir do TS1.

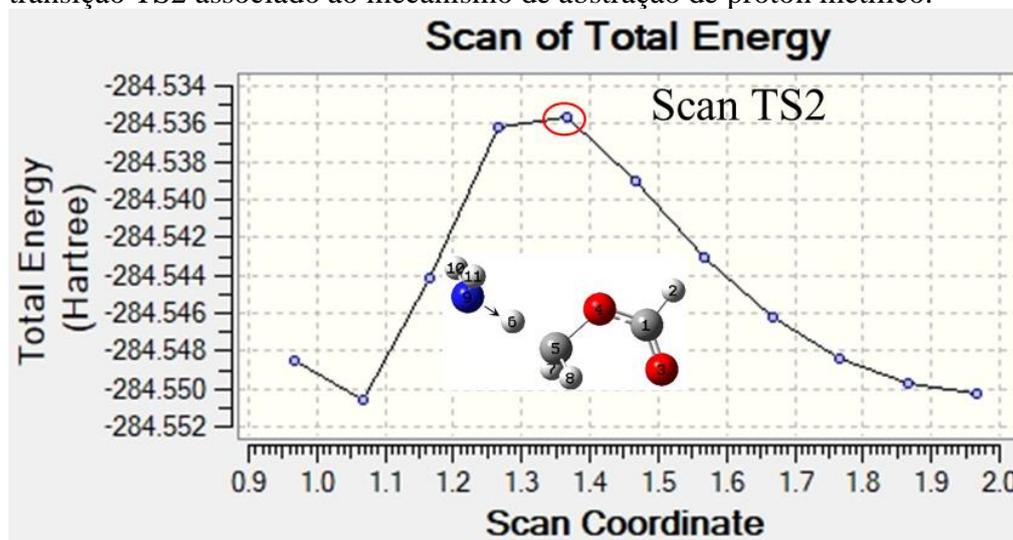


Fonte: Próprios autores (2022).

APÊNDICE B – MECANISMO AP-2 NA AUSÊNCIA DA MOLÉCULA DE ÁGUA

Para caracterização do estado de transição TS2 associado ao mecanismo de abstração de próton da metila foi empregado o *bond scan* com 10 passos de -0.1 \AA entre os átomos de N₍₉₎ e H₍₆₎, ver Gráfico B1.

Gráfico B1. Ponto de máximo do *bond scan* para caracterização do estado de transição TS2 associado ao mecanismo de abstração de próton metílico.



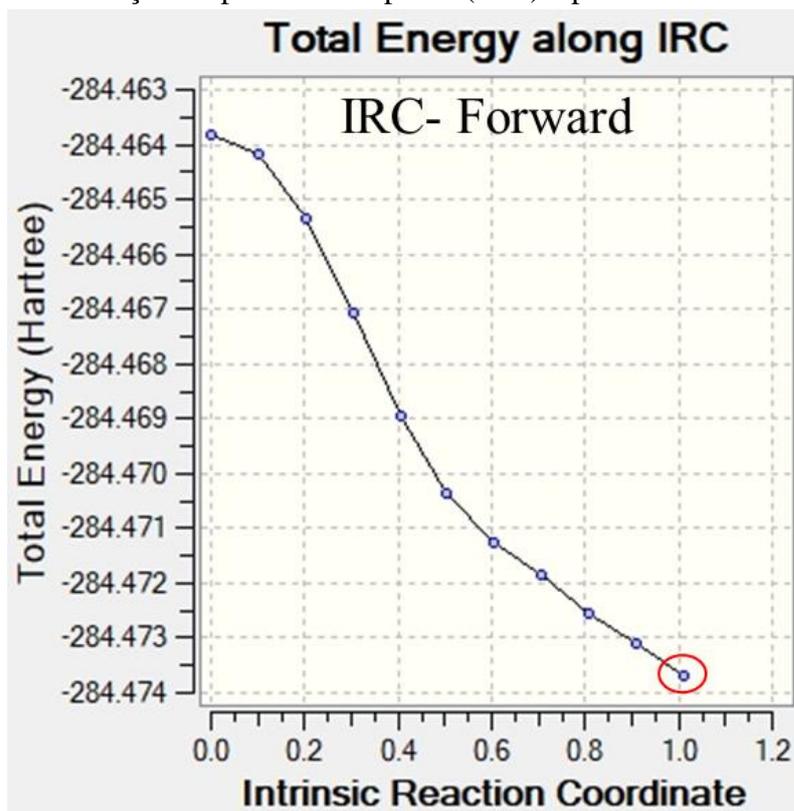
Fonte: Próprios autores (2022).

Tabela B1. Coordenadas do ponto de máximo destacado em vermelho no gráfico do Gráfico B1.

Symbol	X	Y	Z
C	1.6404000	0.5186600	-0.0003450
H	2.0561420	1.5394300	-0.0006300
O	2.3546600	-0.4663970	-0.0014990
O	0.3307600	0.5881320	0.0012810
C	-0.4779960	-0.6690120	0.0017360
H	-1.7706570	-0.3025100	0.0003650
H	-0.1591780	-1.2356470	-0.8790210
H	-0.1604100	-1.2340620	0.8839710
N	-3.1030460	0.0006190	-0.0006770
H	-3.3514230	0.5746210	-0.8092980
H	-3.3509360	0.5820690	0.8027530

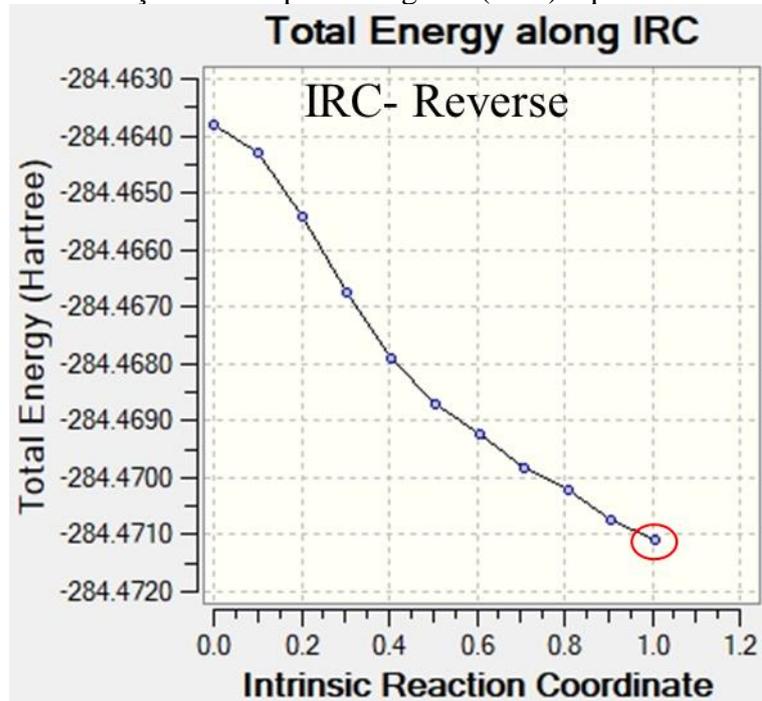
Fonte: Próprios autores (2022).

Gráfico B2. Ponto de mínimo local do IRC – Forward para caracterização do produto complexo (PC2) a partir do TS2.



Fonte: Próprios autores (2022).

Gráfico B3. Ponto de mínimo local do IRC – Reverse para caracterização do complexo reagente (RC1) a partir do TS2.

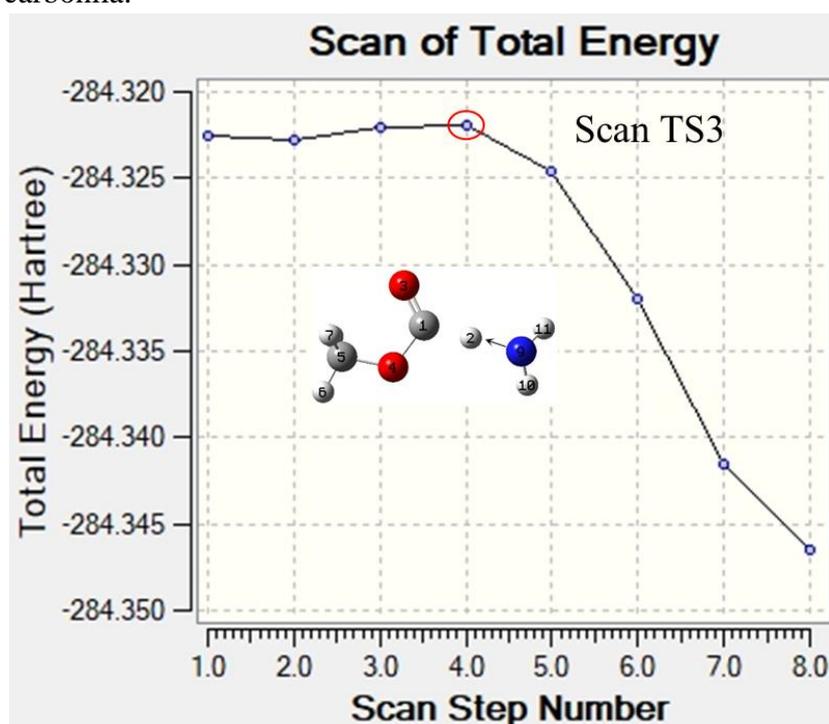


Fonte: Próprios autores (2022).

APÊNDICE C – MECANISMO AP-1 NA AUSÊNCIA DA MOLÉCULA DE ÁGUA

Para caracterização do estado de transição TS3 associado ao mecanismo de abstração do próton da carbonila foi usado o *bond scan* entre os átomos de N₍₉₎ e H₍₂₎ com 25 passos de - 0,1 Å, ver Gráfico C1.

Gráfico C1. Ponto de máximo no *scan bond* para caracterização do TS3 associado ao mecanismo de abstração de próton da carbonila.



Fonte: Próprios autores (2022).

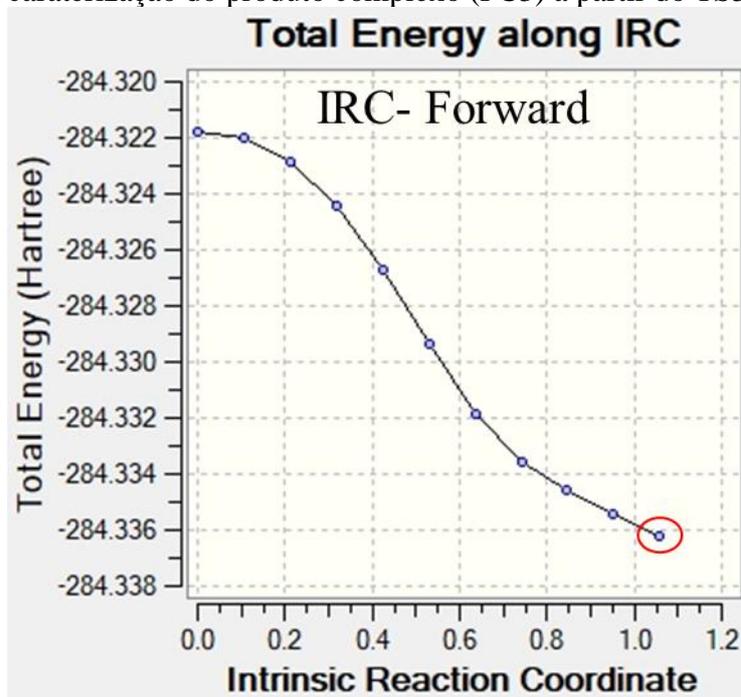
Tabela C1. Coordenadas do ponto de máximo utilizadas para caracterização do estado de transição TS3-AP1.

Symbol	X	Y	Z
C	0.1546180	0.3640200	0.0408640
H	1.4293340	0.0228420	0.0454580
O	-0.3858920	1.4606590	-0.0113870
O	-0.6846230	-0.7779010	0.0299950
C	-2.0762480	-0.4924620	-0.0310480
H	-2.5883750	-1.4579220	-0.0329390
H	-2.4041260	0.1006860	0.8298340
H	-2.3334240	0.0675970	-0.9370180

N	2.8015310	-0.3484280	0.0931310
H	2.9658680	-1.2662810	-0.3305300
H	3.4139090	0.2806730	-0.4344810

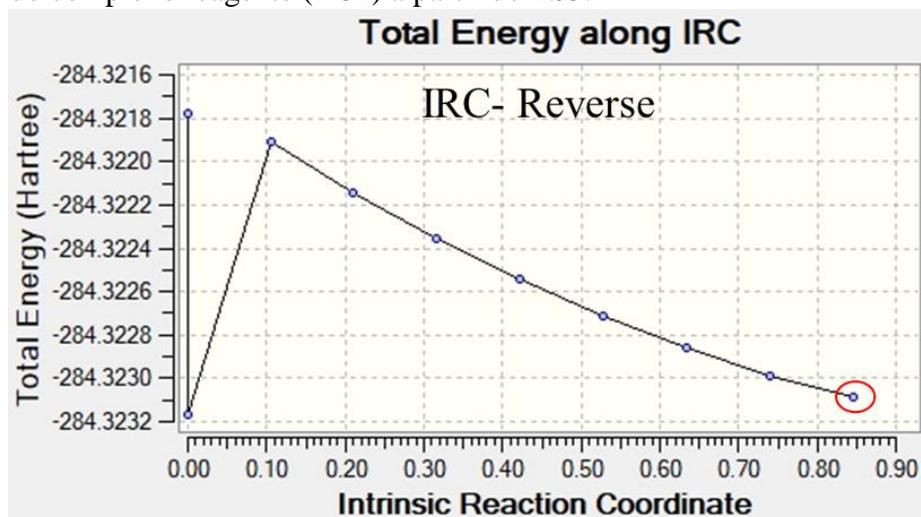
Fonte: Próprios autores (2022).

Gráfico C2. Ponto de mínimo local no IRC-Forward para caracterização do produto complexo (PC3) a partir do TS3.



Fonte: Próprios autores (2022).

Gráfico C3. Ponto de mínimo local no IRC-Reverse para caracterização do complexo reagente (RC2) a partir do TS3.

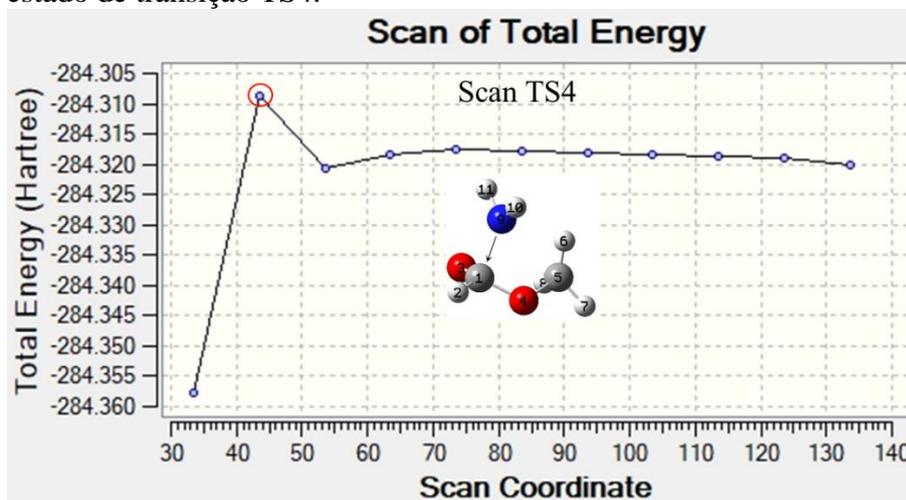


Fonte: Próprios autores (2022).

APÊNDICE D – MECANISMO B_{AC}2 VIA RC1 NA AUSÊNCIA DA MOLÉCULA DE ÁGUA

Para caracterizar o estado de transição TS4 associado ao mecanismo B_{AC}2 a partir do RC1 foi empregado o *angle scan* entre os átomos de C₍₁₎, C₍₅₎ e N₍₉₎ com 10 passos de -10°.

Gráfico D1. Ponto de máximo no *angle scan* usado para caracterizar o estado de transição TS4.



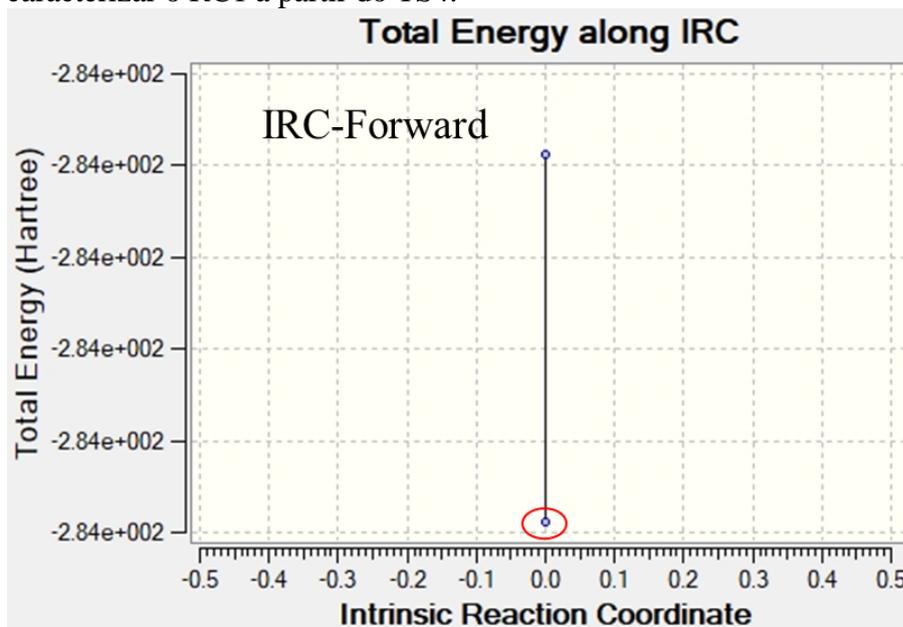
Fonte: Próprios autores (2022).

Tabela D1. Coordenadas do ponto de máximo utilizadas para caracterização do estado de transição TS4.

Symbol	X	Y	Z
C	-0.0429030	0.9200450	-0.1966700
H	-0.1368390	1.9026680	0.2909760
O	-0.4088840	0.7399610	-1.3665640
O	-0.2956600	-0.0307620	0.8004570
C	0.0812200	-1.3647250	0.3574000
H	1.1415310	-1.4211360	0.1408320
H	-0.4442590	-1.8975310	1.1601330
H	-0.6093190	-1.5447330	-0.4773100
N	1.8921360	0.6951000	-0.1497760
H	2.6746770	0.8093900	0.5033870
H	2.3479310	0.7750610	-1.0630200

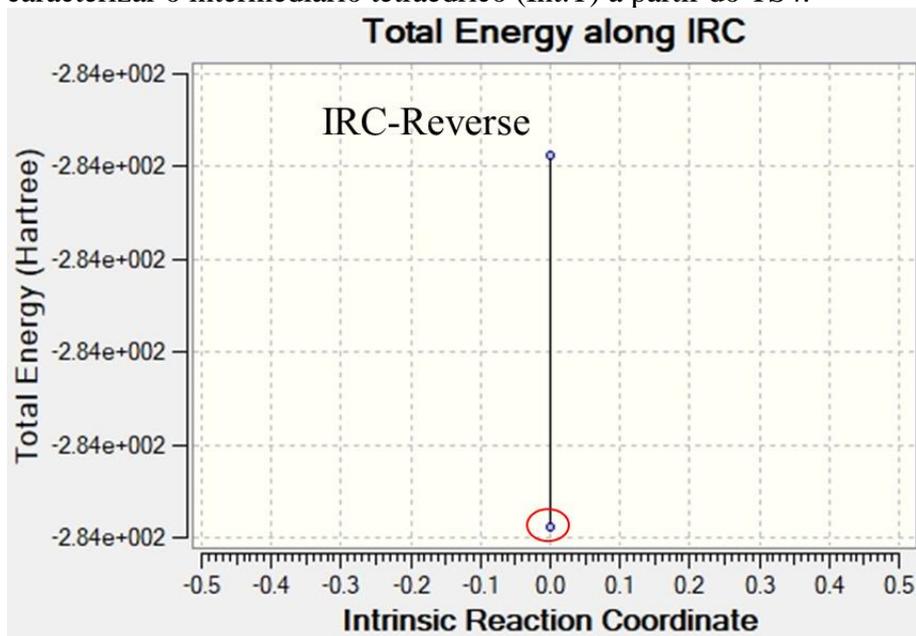
Fonte: Próprios autores (2022).

Gráfico D2. Ponto de mínimo local do IRC-Forward empregado para caracterizar o RC1 a partir do TS4.



Fonte: Próprios autores (2022).

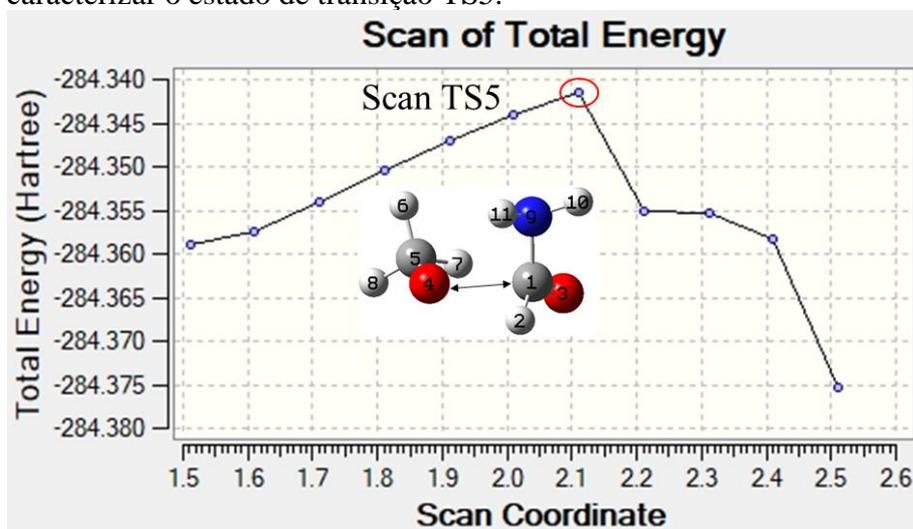
Gráfico D3. Ponto de mínimo local no IRC-Reverse usado para caracterizar o intermediário tetraédrico (Int.T) a partir do TS4.



Fonte: Próprios autores (2022).

Para caracterização do estado de transição TS5 foi empregado o *bond scan* com 10 passos de $-0,1 \text{ \AA}$ entre os de $C_{(1)}$ e $O_{(4)}$.

Gráfico D4. Ponto de máximo no *bond scan* empregado para caracterizar o estado de transição TS5.



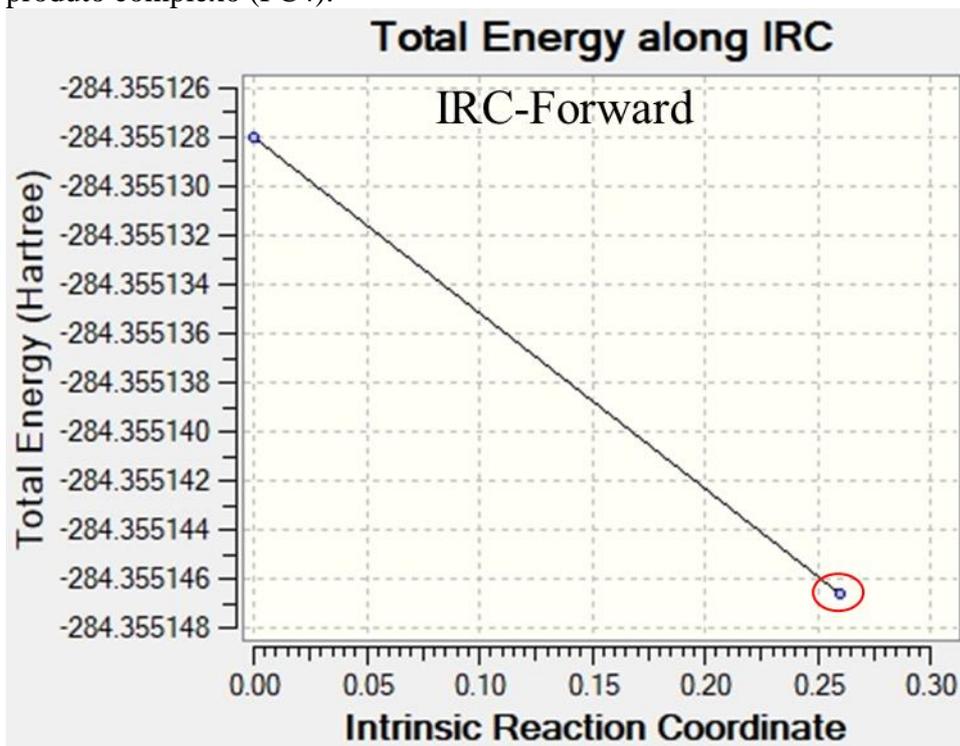
Fonte: Próprios autores (2022).

Tabela D2. Coordenadas do ponto de máximo empregadas para caracterizar o estado de transição TS5.

Symbol	X	Y	Z
C	-0.8924250	0.1603700	0.3828130
H	-0.8798760	0.0141550	1.4721730
O	-1.0806510	1.2698910	-0.1200730
O	1.1302030	-0.3729810	0.6654600
C	1.8111810	0.1444950	-0.4083730
H	1.9713250	-0.5822810	-1.2402700
H	1.2852950	1.0137660	-0.8683780
H	2.8261980	0.5162510	-0.1374390
N	-1.1547900	-1.0132030	-0.4057520
H	-2.1259230	-1.0247630	-0.7030860
H	-0.9024370	-1.8491760	0.1075300

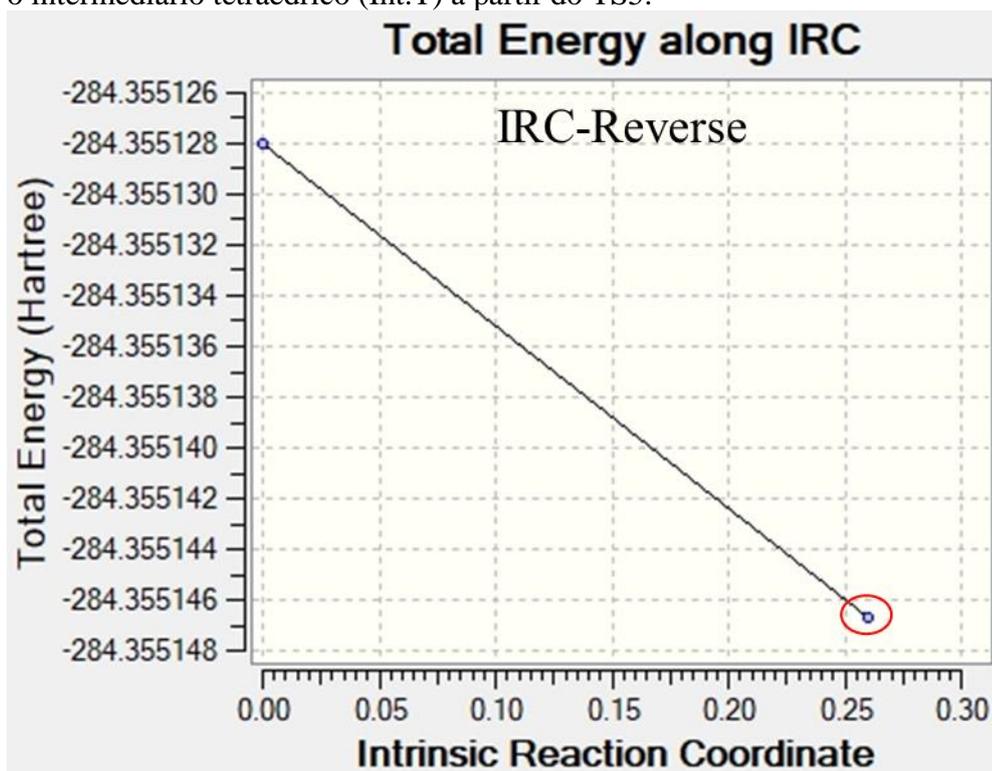
Fonte: Próprios autores (2022).

Gráfico D5. Ponto de mínimo local no IRC-Forward para caracterizar o produto complexo (PC4).



Fonte: Próprios autores (2022).

Gráfico D6. Ponto de mínimo local do IRC_Reverse usado para caracterizar o intermediário tetraédrico (Int.T) a partir do TS5.

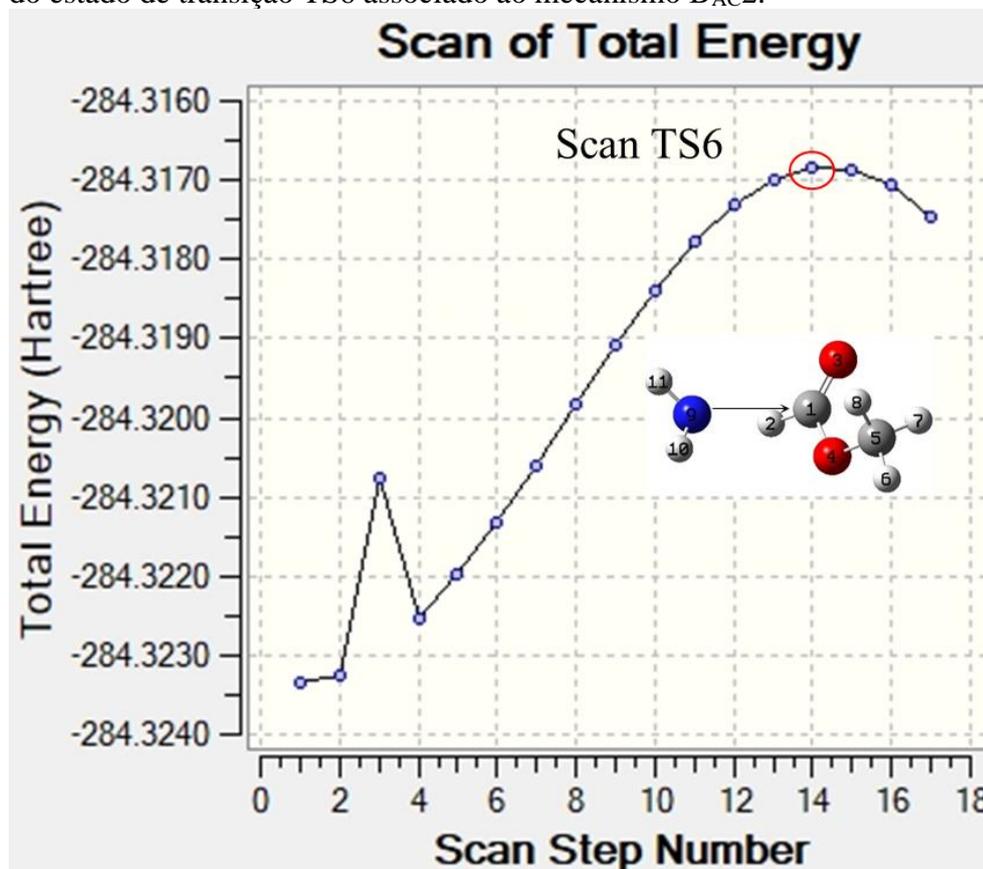


Fonte: Próprios autores (2022).

APÊNDICE E – MECANISMO B_{AC2} VIA RC2 NA AUSÊNCIA DA MOLÉCULA DE ÁGUA

Para caracterizar o estado de transição TS6 associado ao mecanismo B_{AC2} via RC2 foi empregado o *angle scan* entre os átomos de C₍₁₎, H₍₂₎ e N₍₉₎ (Gráfico 16) com 20 passos de -5°.

Gráfico E1. Ponto de máximo no *angle scan* empregado para caracterização do estado de transição TS6 associado ao mecanismo B_{AC2}.



Fonte: Próprios autores (2022).

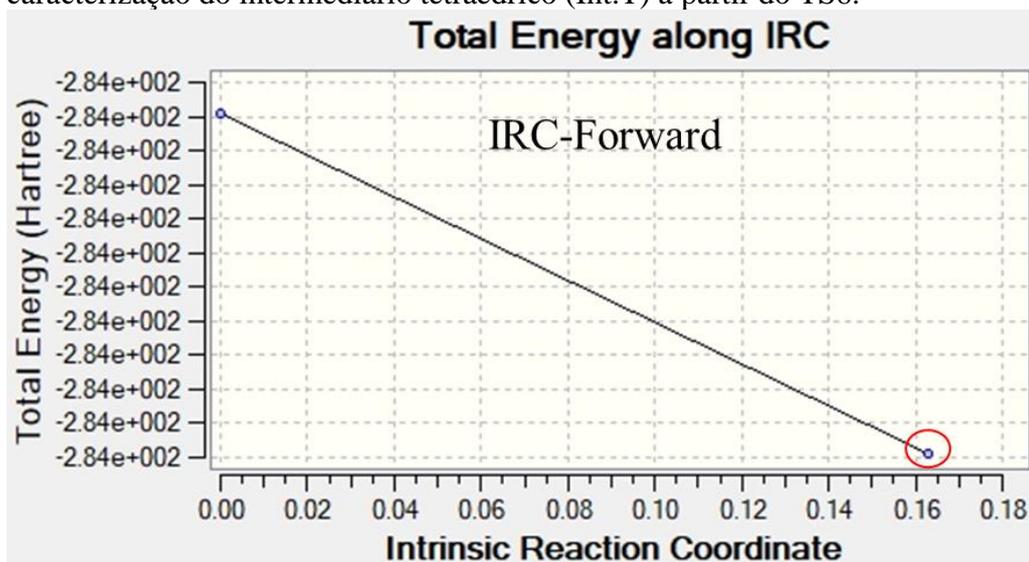
Tabela E1. Coordenadas do ponto de máximo empregadas para caracterizar o estado de transição TS6.

Symbol	X	Y	Z
C	-0.0255190	0.6008190	-0.4111590
H	-0.9632090	0.5870760	-0.9706230
O	0.4356590	1.5097040	0.2509480
O	0.6136530	-0.5978090	-0.5532290
C	1.6898340	-0.7786190	0.3570740
H	2.0761450	-1.7814120	0.1679260

H	2.4788560	-0.0356110	0.2043030
H	1.3303950	-0.7019230	1.3869390
N	-2.4918980	-0.3954970	0.1508590
H	-2.6013510	-1.4185730	0.1226760
H	-3.2579320	-0.1094390	0.7755240

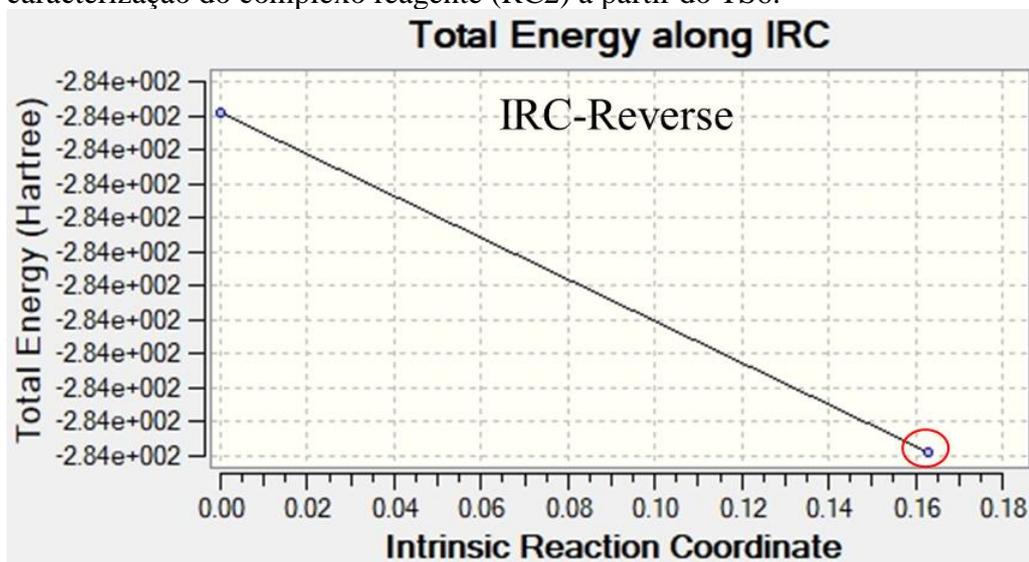
Fonte: Próprios autores (2022).

Gráfico E2. Ponto de mínimo local do IRC-Forward empregado para caracterização do intermediário tetraédrico (Int.T) a partir do TS6.



Fonte: Próprios autores (2022).

Gráfico E3. Ponto de mínimo local do IRC-Reverse empregado para caracterização do complexo reagente (RC2) a partir do TS6.

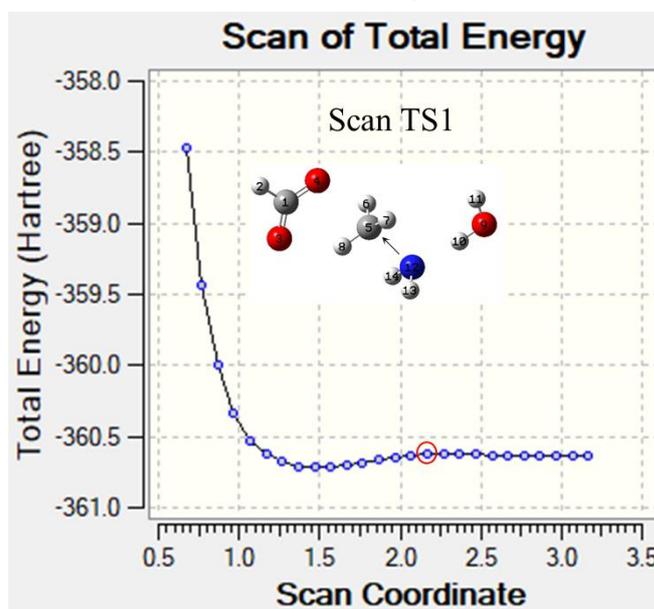


Fonte: Próprios autores (2022).

APÊNDICE F – MECANISMO S_N2 NA PRESENÇA DA MOLÉCULA DE ÁGUA

Para caracterização do estado de transição TS1 via RC1 associado ao mecanismo S_N2 foi empregado o *scan bond* com 25 passos de -0,1 Å entre os átomos de N₍₁₂₎ e C₍₅₎, ver Gráfico F1.

Gráfico F1. Ponto de máximo no *bond scan* empregado para caracterização do estado de transição TS1 associado ao mecanismo S_N2.



Fonte: Próprios autores (2022).

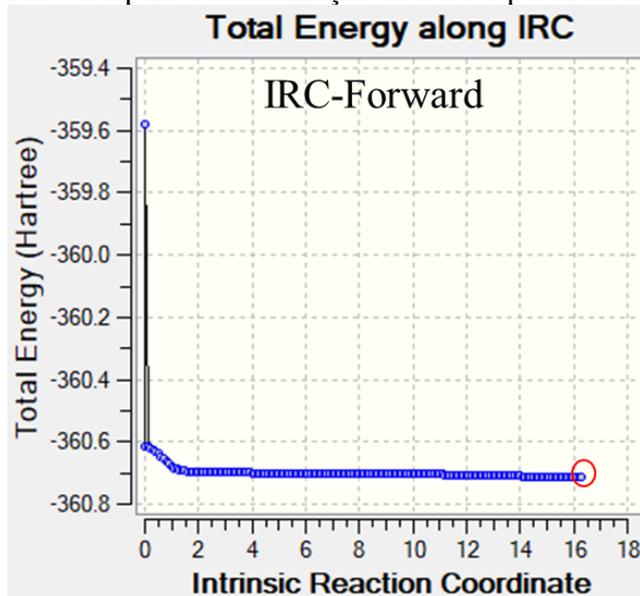
Tabela F1. Coordenadas para caracterização do TS1 associado ao mecanismo S_N2.

Symbol	X	Y	Z
C	-2.9383400	0.3061070	0.0025550
H	-3.9956910	0.6908800	0.0096190
O	-2.8143080	-0.9449210	-0.0016600
O	-2.0454740	1.1992830	0.0000520
C	0.2095380	-0.0612420	-0.0040900
H	0.3345240	0.4974810	-0.9216760
H	0.3308220	0.5001680	0.9122890
H	-0.5351830	-0.8476110	-0.0042440
O	4.1962540	0.6968160	0.0004050
H	3.4935980	0.0016400	0.0013770
H	3.6757640	1.5023670	-0.0017750

N	2.0914130	-1.1379630	0.0022920
H	1.8670490	-1.7265040	0.8089910
H	1.8702610	-1.7312950	-0.8017830

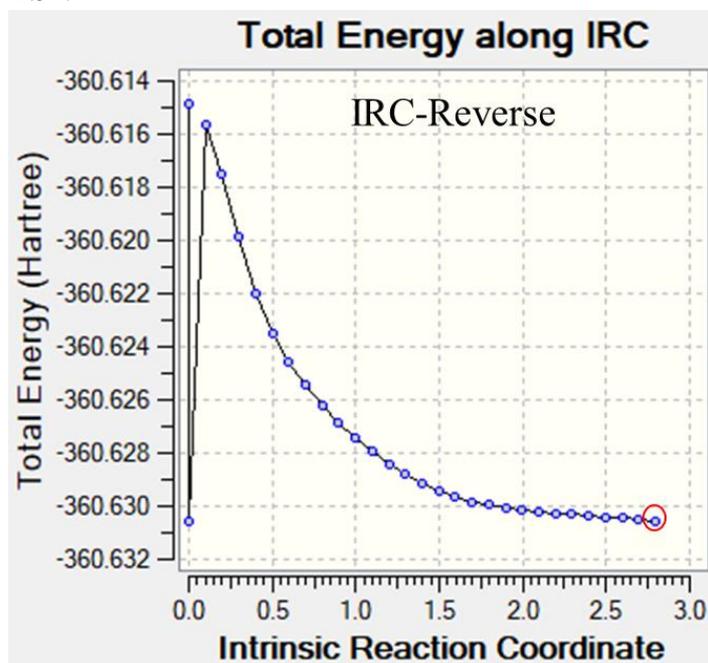
Fonte: Próprios autores (2022).

Gráfico F2. Ponto de mínimo global no IRC-Forward para caracterização do PC1 a partir do TS1.



Fonte: Próprios autores (2022).

Gráfico F3. Ponto de mínimo global no IRC-Reverse para obtenção do complexo reagente (RC1) a partir do TS1.

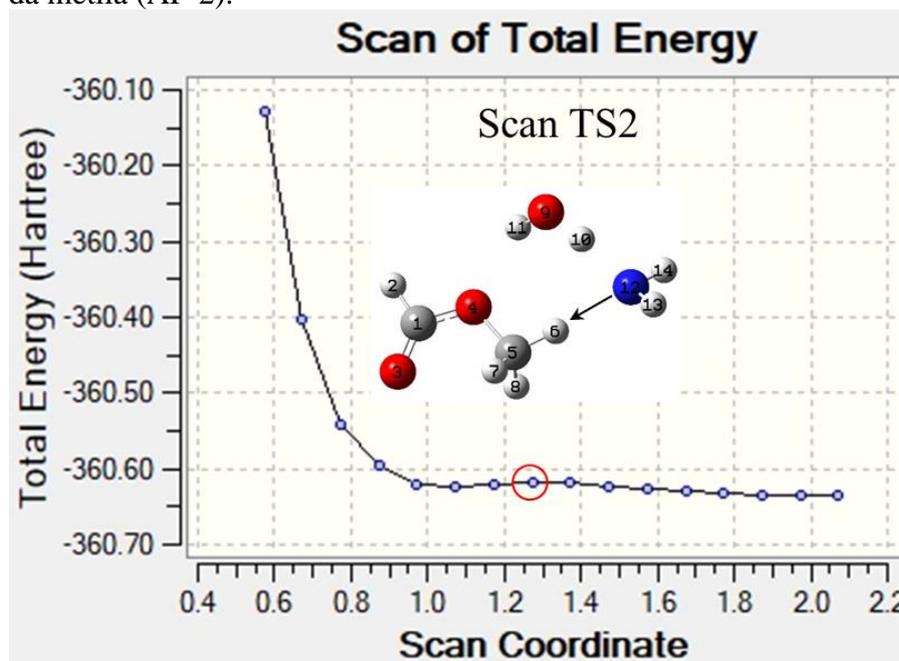


Fonte: Próprios autores (2022).

APÊNDICE G – MECANISMO AP-2 NA PRESENÇA DA MOLÉCULA DE ÁGUA

Para caracterização do TS2 via RC1 associado ao mecanismo de abstração de próton da metila, foi empregado o *bond scan* entre os átomos de N₍₁₂₎ e H₍₆₎ com 15 passos de -0,1 Å.

Gráfico G1. Ponto de máximo do *scan bond* empregado para caraterização do TS2 relacionado ao mecanismo de abstração de próton da metila (AP-2).



Fonte: Próprios autores (2022).

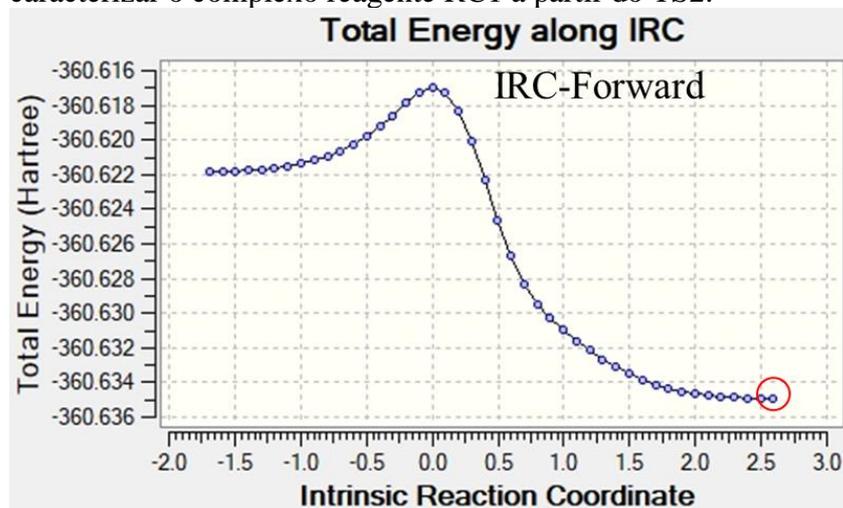
Tabela G1. Coordenadas do ponto de máximo utilizadas para caracterização do TS2 AP-2.

Symbol	X	Y	Z
C	-1.9209450	0.5817210	-0.0211870
H	-2.0215490	1.6809220	-0.0749810
O	-2.8824790	-0.1577320	0.0980990
O	-0.6441380	0.2630900	-0.1044010
C	-0.2463490	-1.1784000	-0.0378350
H	1.2147970	-1.1841000	-0.0057320
H	-0.7551740	-1.5850970	0.8497380
H	-0.7239190	-1.6548150	-0.9090720
O	2.1025150	1.7028500	0.0314410
H	2.4151360	0.7597610	0.0373190

H	1.1527010	1.5502380	-0.0125210
N	2.4802480	-1.0545510	0.0281110
H	2.8546890	-1.5403920	0.8450990
H	2.8981650	-1.5302530	-0.7736100

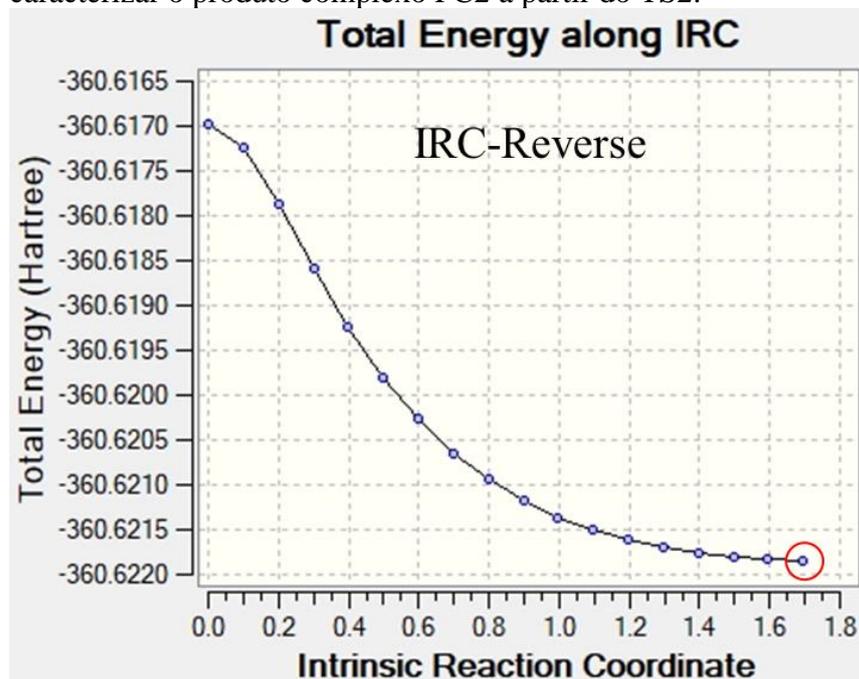
Fonte: Próprios autores (2022).

Gráfico G2. Ponto de mínimo global do IRC-Forward usado para caracterizar o complexo reagente RC1 a partir do TS2.



Fonte: Próprios autores (2022).

Gráfico G3. Ponto de mínimo global no IRC-Reverse usado para caracterizar o produto complexo PC2 a partir do TS2.

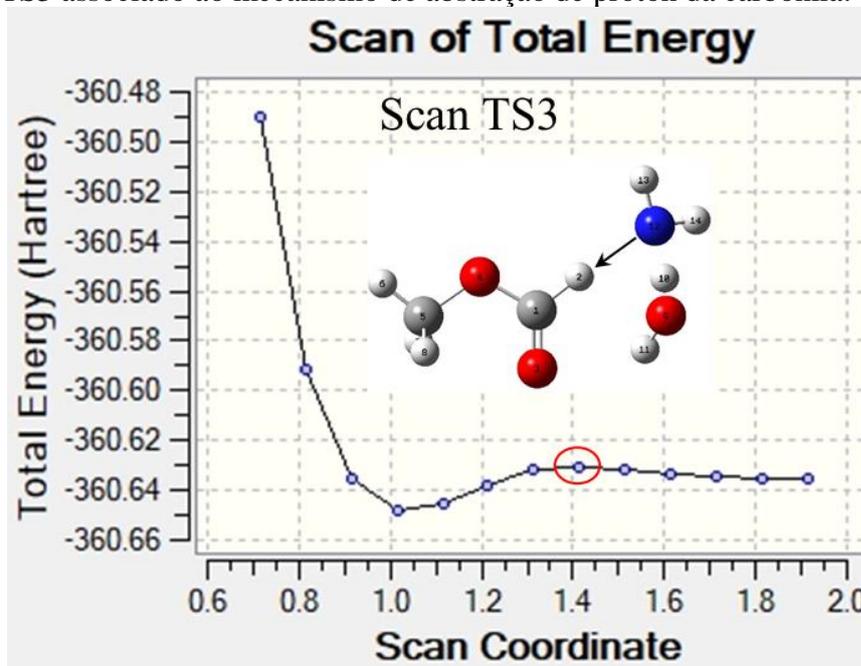


Fonte: Próprios autores (2022).

APÊNDICE H – MECANISMO AP-1 NA PRESENÇA DA MOLÉCULA DE ÁGUA

Para caracterização do estado de transição TS3 associado ao mecanismo de abstração de próton da carbonila (AP-1) foi empregado o *scan bond* com 12 passos de $-0,1 \text{ \AA}$ entre os átomos de N₍₁₂₎ e H₍₂₎, ver Gráfico H1.

Gráfico H1. Ponto de máximo no *bond scan* para caracterização do TS3 associado ao mecanismo de abstração de próton da carbonila.



Fonte: Próprios autores (2022).

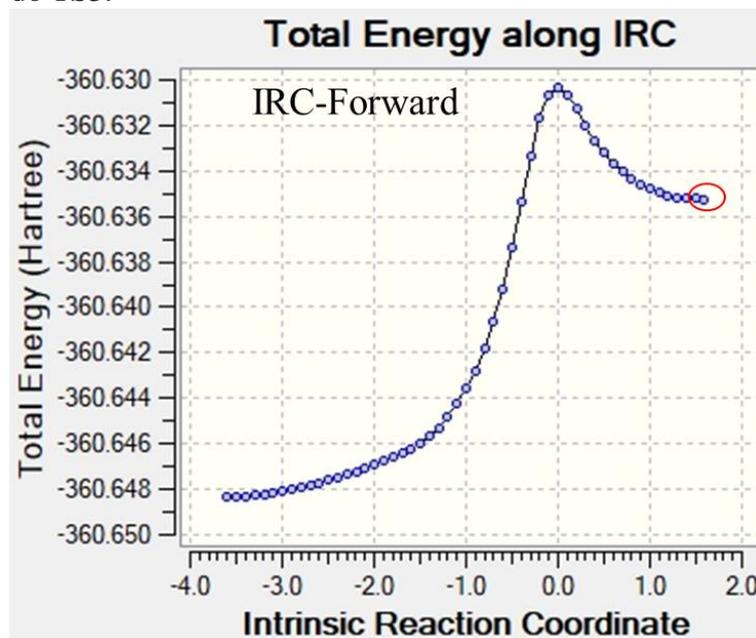
Tabela H1. Coordenadas do ponto de máximo utilizado para caracterização do estado de transição TS3 AP1.

Symbol	X	Y	Z
C	0.4086480	0.0581320	0.1267310
H	-0.6417370	0.8472750	0.1171310
O	0.4365220	-1.1554560	0.2953070
O	1.6255450	0.7193950	-0.1059760
C	2.7698070	-0.1297030	-0.1325070
H	3.6267480	0.5203880	-0.3222600
H	2.9010550	-0.6540200	0.8195820
H	2.6889690	-0.8835830	-0.9222170
O	-2.7799990	-1.1229770	-0.2079900
H	-2.6233830	-0.1398470	-0.1468960
H	-1.8864800	-1.4475630	-0.0526370

N	-1.8984020	1.4941940	0.0641120
H	-1.9404480	2.2026450	-0.6716900
H	-2.1631790	1.9970730	0.9141240

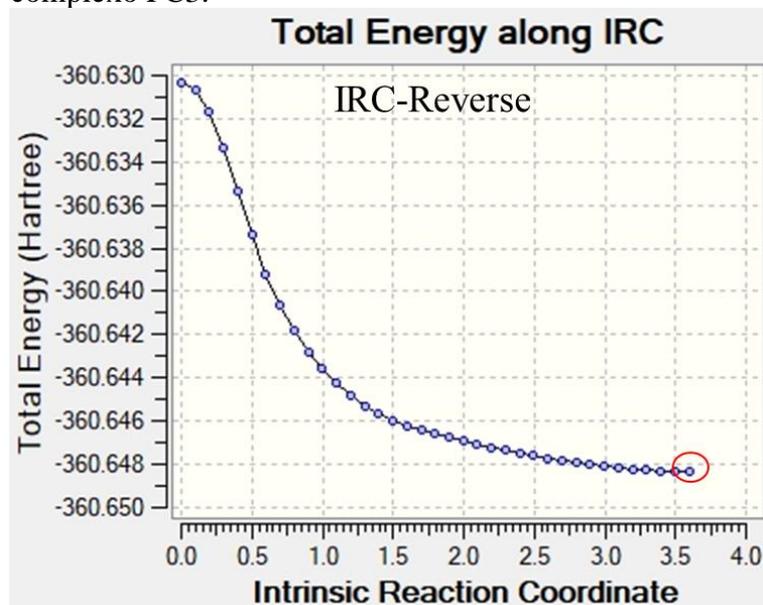
Fonte: Próprios autores (2022).

Gráfico H2. Ponto de mínimo global no IRC-Forward usado para caracterizar o complexo reagente (RC2) a partir do TS3.



Fonte: Próprios autores (2022).

Gráfico H3. Ponto de mínimo global IRC-Reverse obtido a partir do TS3 e usado para caracterizar o produto complexo PC3.

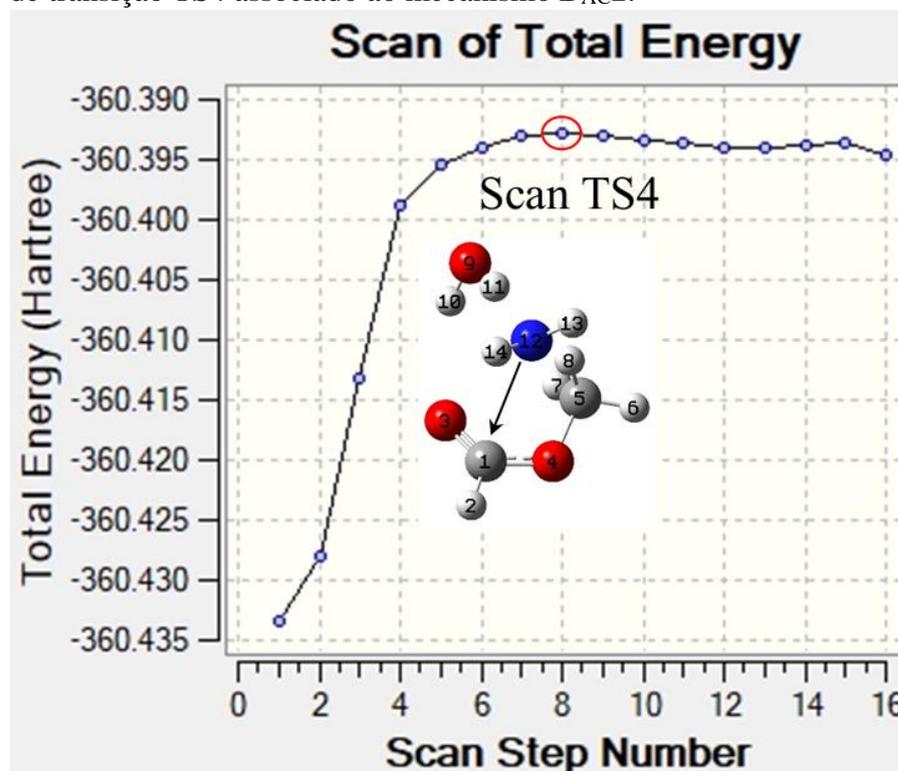


Fonte: Próprios autores (2022).

APÊNDICE I – MECANISMO B_{AC}2 NA PRESENÇA DA MOLÉCULA DE ÁGUA VIA RC1

Para caracterizar o TS4 associado ao mecanismo B_{AC}2 foi utilizado o *angle scan* com 40 passos de 6° entre os átomos de N₍₁₂₎ e C₍₁₎ e C₍₅₎, ver Gráfico II.

Gráfico II. Ponto de máximo do *scan* usado para caracterizar o estado de transição TS4 associado ao mecanismo B_{AC}2.



Fonte: Próprios autores (2022).

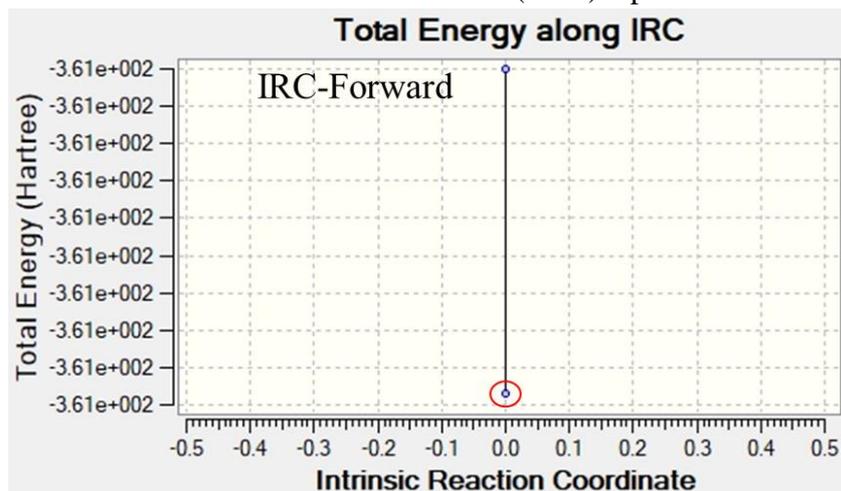
Tabela II. Coordenadas do ponto de máximo do *scan* TS4 usadas para caracterizar o TS4.

Symbol	X	Y	Z
C	-1.3727260	-0.4711340	-0.7185620
H	-1.8871100	-0.3652730	-1.6832140
O	-0.6841320	-1.4363380	-0.4194460
O	-1.6814530	0.5681200	0.0643340
C	-0.8303870	0.7074810	1.2370940
H	-1.2294570	1.5771350	1.7594590
H	-0.8997030	-0.1874510	1.8597950
H	0.1838840	0.8758750	0.8609710
O	2.3228380	-0.8594260	0.6381660

H	1.5213680	-1.3893250	0.4803450
H	2.1224680	-0.0131820	0.0691100
N	1.4627030	1.2406570	-0.8744330
H	1.8432320	2.1882350	-0.7392450
H	1.6670430	1.0324520	-1.8618200

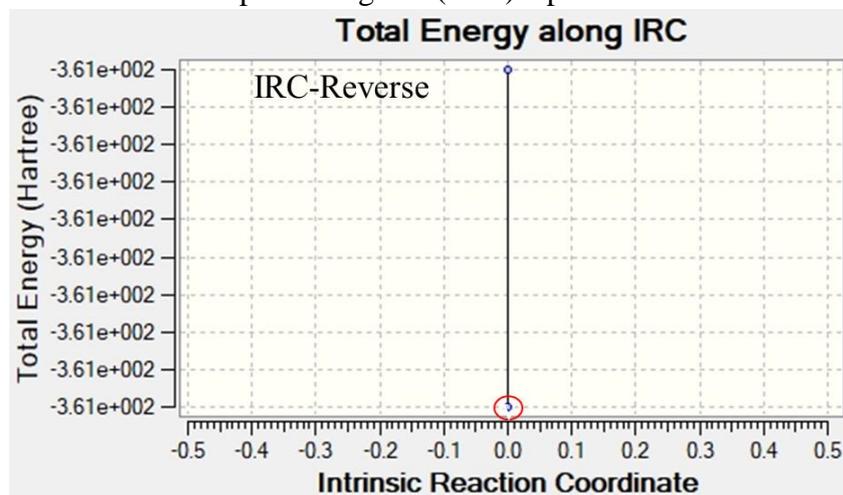
Fonte: Próprios autores (2022).

Gráfico I2. Ponto de mínimo no IRC-Forward usado para caracterizar o intermediário tetraédrico (Int.T) a partir do TS4.



Fonte: Próprios autores (2022).

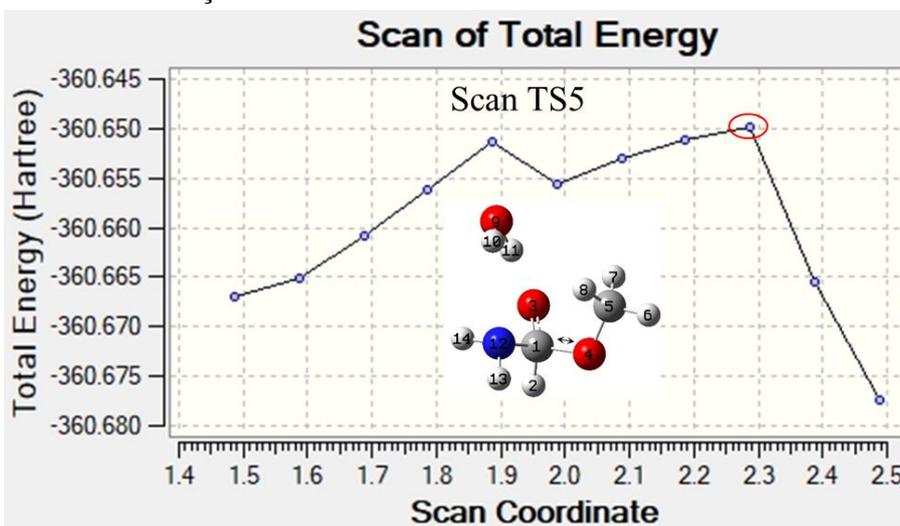
Gráfico I3. Ponto de mínimo no IRC-Reverse utilizado para caracterizar o complexo reagente (RC1) a partir do TS4.



Fonte: Próprios autores (2022).

Para caracterização do estado de transição TS5 foi utilizado o *bond scan* entre os átomos de C(1) e O(4) do intermediário tetraédrico (Int.T) com 10 passos de 0,1 Å.

Gráfico I4. Ponto de máximo do *scan bond* usado para caracterizar o estado de transição TS5.



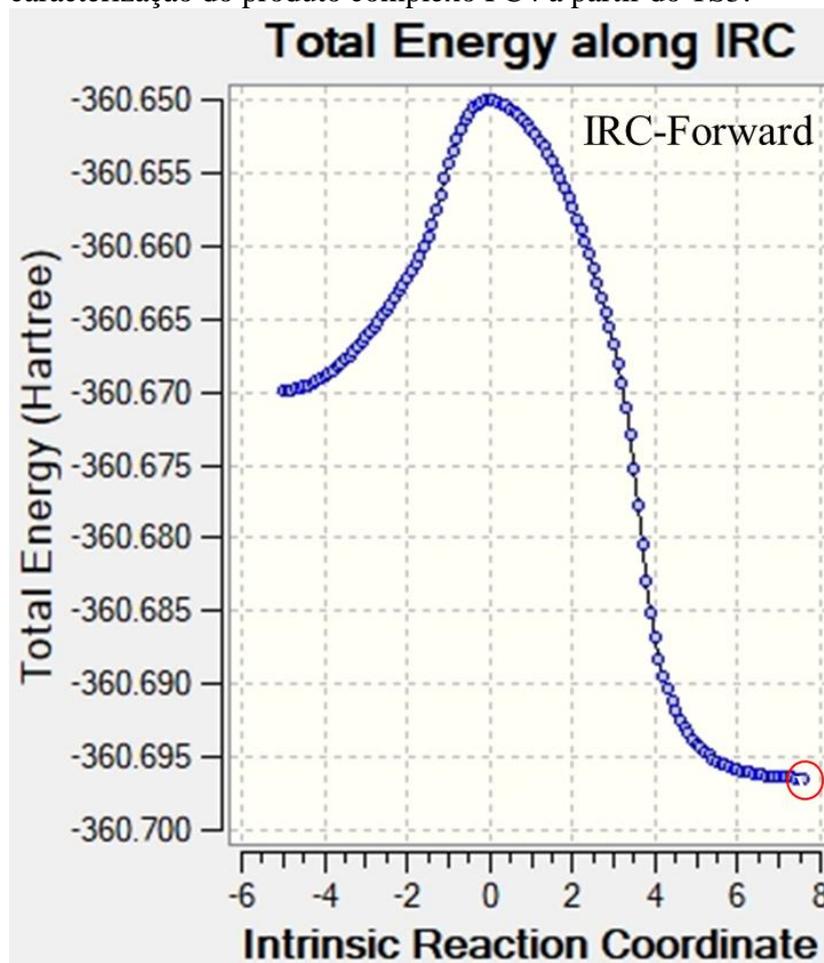
Fonte: Próprios autores (2022).

Tabela I2. Coordenadas do ponto de máximo do *scanTS5* utilizadas para caracterizar o estado de transição TS5.

Symbol	X	Y	Z
C	0.1544980	-0.0953770	0.6342790
H	-0.2912260	-0.3101200	1.6099530
O	0.5345690	1.0304580	0.3092130
O	-2.0019270	-0.5620900	0.0314750
C	-2.6832100	0.5583530	-0.3579280
H	-3.5108480	0.8567330	0.3334820
H	-2.0273090	1.4610100	-0.4354890
H	-3.1697630	0.4692720	-1.3601890
O	3.2689670	0.3020850	-0.3416820
H	2.9615980	-0.5781870	-0.1024750
H	2.4460530	0.8034900	-0.2252990
N	0.5571500	-1.2517410	-0.0585590
H	0.6879870	-0.9933940	-1.0335650
H	-0.2371350	-1.8881040	-0.0266660

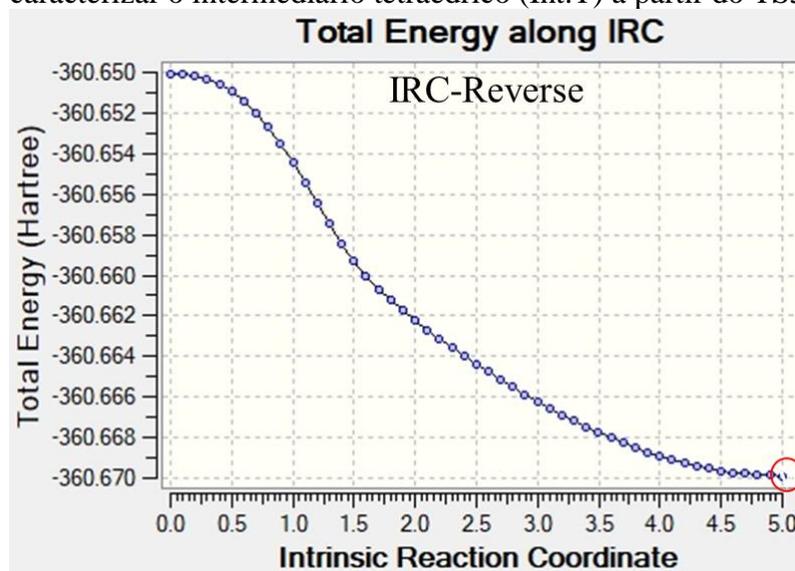
Fonte: Próprios autores (2022).

Gráfico I5. Ponto de mínimo global do IRC-Forward para caracterização do produto complexo PC4 a partir do TS5.



Fonte: Próprios autores (2022).

Gráfico I6. Ponto de mínimo global no IRC-Reverse usado para caracterizar o intermediário tetraédrico (Int.T) a partir do TS5.

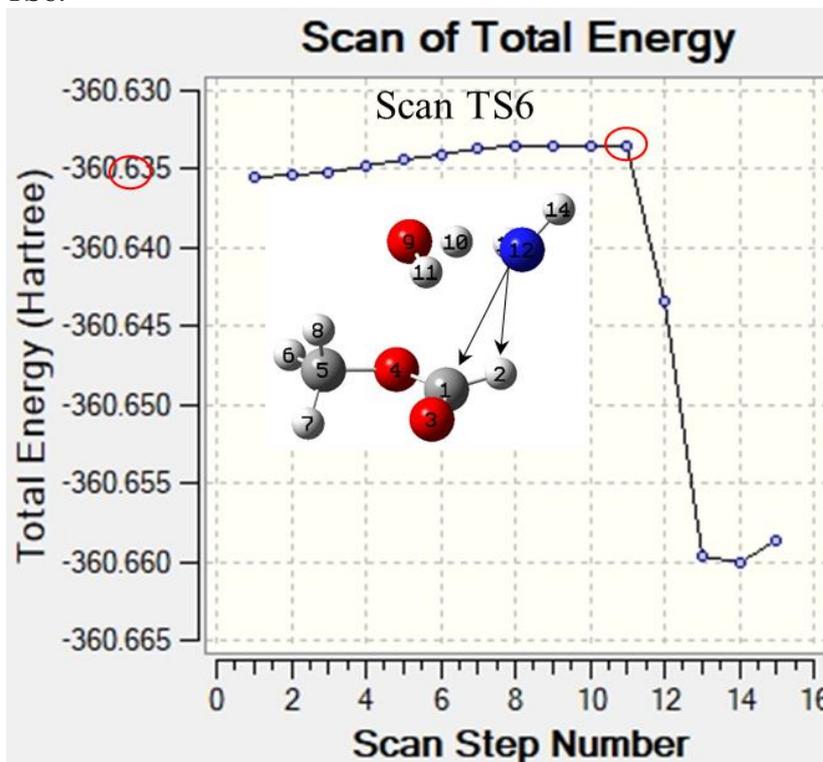


Fonte: Próprios autores (2022).

APÊNDICE J – MECANISMO B_{AC2} NA PRESENÇA DA MOLÉCULA DE ÁGUA VIA RC2

Para caracterizar o TS6 associado ao mecanismo B_{AC2} via complexo reagente RC2 foi utilizado o *scan* do ângulo entre os átomos de H(2), C(1) e N(12) com 20 passos de 4°.

Gráfico J1. Ponto de máximo no *scan* usado para caracterizar o TS6.



Fonte: Próprios autores (2022).

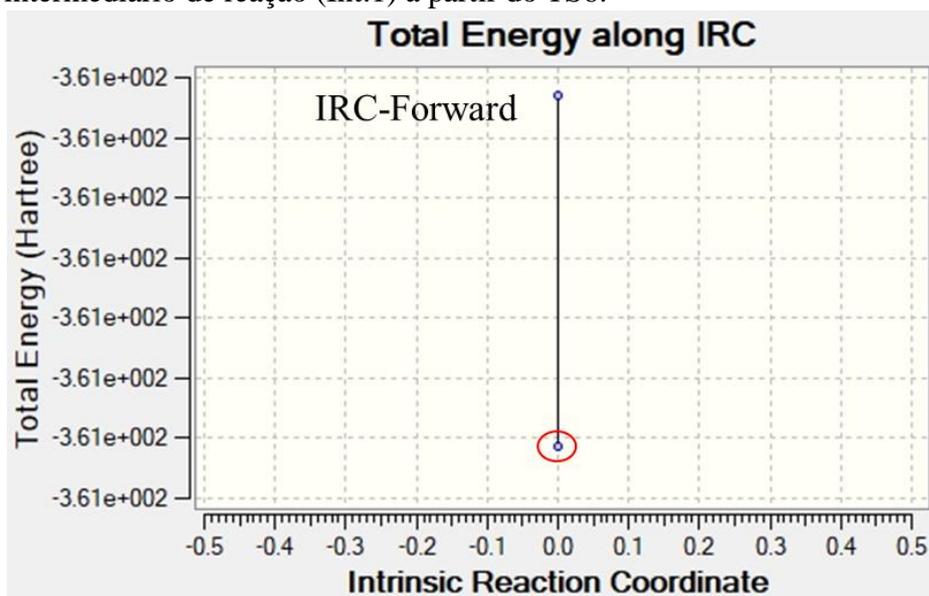
Tabela J1. Coordenadas para caracterizar o TS6 associado ao mecanismo B_{AC2}.

Symbol	X	Y	Z
C	0.5603540	0.9812470	0.1523210
H	-0.2467730	1.6597720	-0.1400580
O	1.0525650	0.8795430	1.2585620
O	0.9209010	0.2315200	-0.9093690
C	1.7061590	-0.9169870	-0.5741530
H	1.9511960	-1.3901080	-1.5256920
H	2.6199070	-0.6297270	-0.0465390
H	1.0985690	-1.5840690	0.0417070
O	-1.2996850	-1.4119980	0.6992120

H	-1.7616400	-0.5982160	0.1465750
H	-1.1131350	-0.9870130	1.5406920
N	-2.2971390	0.6158230	-0.5485110
H	-2.1403420	0.5709450	-1.5601780
H	-3.3171290	0.6695860	-0.4731780

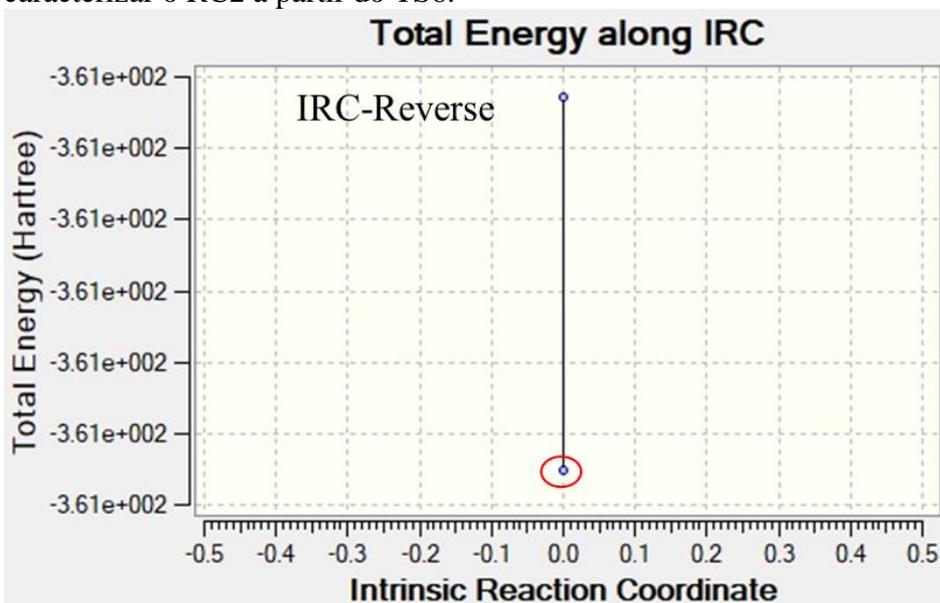
Fonte: Próprios autores (2022).

Gráfico J2. Ponto de mínimo global no IRC-Forward para caracterizar o intermediário de reação (Int.1) a partir do TS6.



Fonte: Próprios autores (2022).

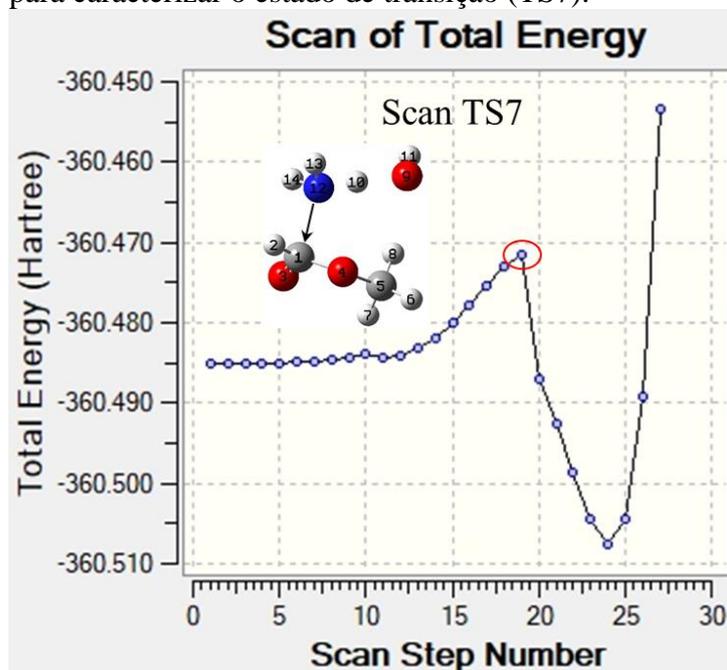
Gráfico J3. Ponto de mínimo global no IRC-Reverse usado para caracterizar o RC2 a partir do TS6.



Fonte: Próprios autores (2022).

Na caracterização do estado de transição TS7 associado ao ataque do amideto ao carbono acil empregou-se o *bond scan* com 38 passos de $-0,1 \text{ \AA}$ entre o átomo de $N_{(12)}$ e $C_{(1)}$.

Gráfico J4. Ponto de máximo no *scan bond* empregado para caracterizar o estado de transição (TS7).



Fonte: Próprios autores (2022).

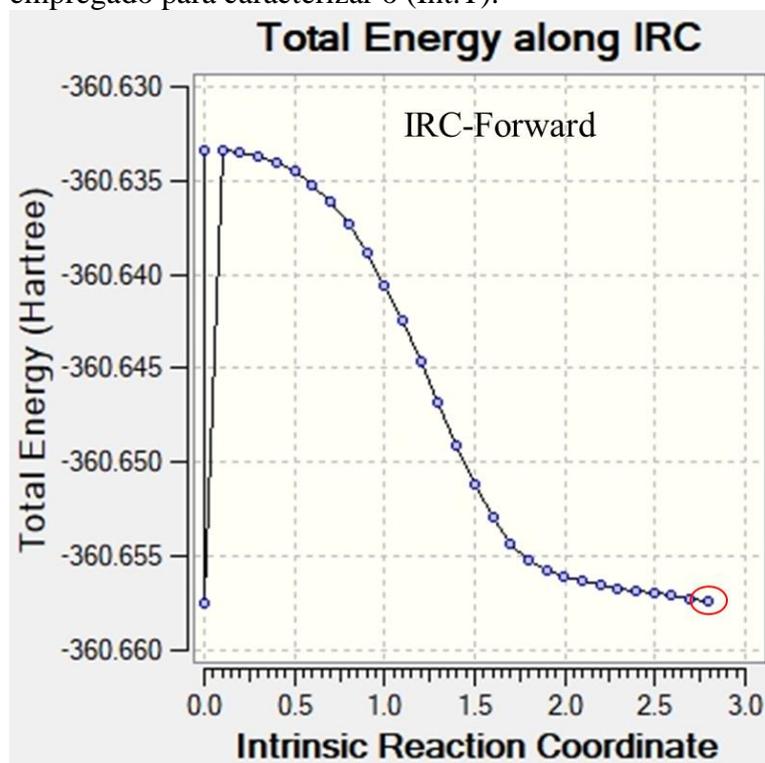
Tabela J2. Coordenadas usadas para caracterizar o estado de transição (TS7) associado ao ataque ao carbono acil.

Symbol	X	Y	Z
C	1.2031950	-0.5449620	0.2029290
H	1.5954370	-1.1780460	1.0095930
O	1.5218280	-0.7039160	-0.9876300
O	0.9805230	0.7052240	0.7678750
C	0.3654920	1.6427080	-0.1357720
H	0.3381670	2.5841220	0.4099030
H	0.9687740	1.7495280	-1.0377730
H	-0.6478560	1.3173960	-0.3796640
O	-2.5965440	0.3040660	-0.1953180
H	-1.5315760	-0.6231380	0.0854830
H	-3.2746480	-0.0518480	-0.7857080
N	-0.6612830	-1.2962160	0.3706690
H	-0.8567540	-1.6727470	1.2972030

H	-0.6211410	-2.0812260	-0.2760790
---	------------	------------	------------

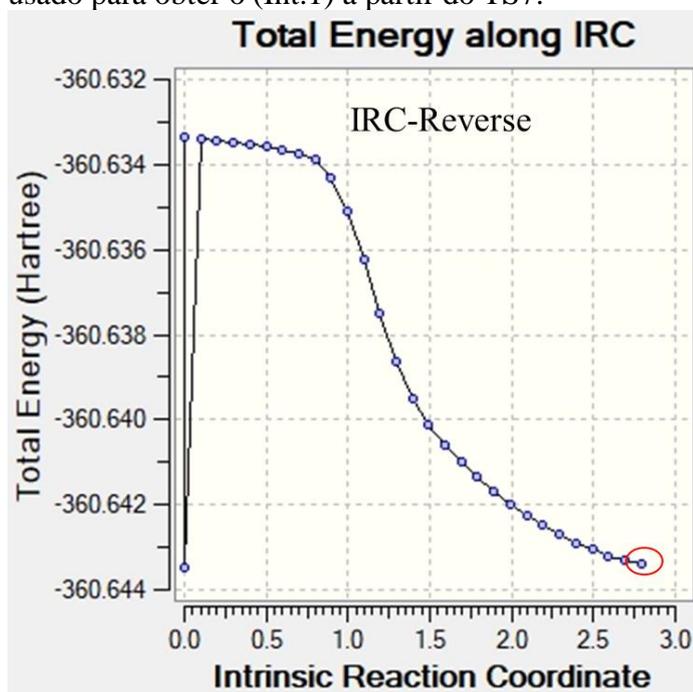
Fonte: Próprios autores (2022).

Gráfico J5. Ponto de mínimo global do IRC-Forward empregado para caracterizar o (Int.T).



Fonte: Próprios autores (2022).

Gráfico J6. Ponto de mínimo global no IRC-Reverse usado para obter o (Int.1) a partir do TS7.



Fonte: Próprios autores (2022).

ANEXO A - CURRICULUM LATTES

22/08/2022 11:21 Currículo Lattes 

Imprimir
currículo



José Carlos Vieira Neto

Endereço para acessar este CV: <http://lattes.cnpq.br/2454043501762184>

Última atualização do currículo em 22/07/2022

Resumo informado pelo autor

Possui graduação em Licenciatura em Química pela Universidade Federal de Campina Grande (2017). Mestrando em Química Teórico Computacional pela Universidade Estadual da Paraíba. Tem experiência na área de Química, atuando principalmente nos seguintes temas: Indicadores naturais de ácidos e bases, hot potatoes, tabela periódica, ensino-aprendizagem, objetos virtuais de aprendizagem e aquecimento global. Interesses por temas relacionados a tecnologia aplicada a Química.

(Texto informado pelo autor)

Nome civil

Nome José Carlos Vieira Neto

Dados pessoais

Filiação Francisco Vieira de Sousa e Rosa Carlos de Albuquerque Vieira

Nascimento 24/07/1991 - Brasil

Carteira de
Identidade 3707872 ssp - PB - 25/09/2008

CPF 097.524.964-90

Formação acadêmica/titulação

2020 Mestrado em QUÍMICA.
Universidade Estadual da Paraíba, UEPB, Campina Grande, Brasil
Título: Estudo do Mecanismo da Reação da Amina com o Formiato de Metila
Orientador: Ezequiel Fragoso Vieira Leitão

2011 - 2017 Graduação em Licenciatura em Química.
Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, Campina Grande, Brasil
Título: Desenvolvimento de Objetos Virtuais de Aprendizagem Para Auxiliar no Ensino da Tabela Periódica Usando Hot Potatoes.
Orientador: Edilson Leite da Silva

2007 - 2010 Ensino Médio (2o grau) .
E.E.M. Prefeito Joaquim Lacerda Leite, E.E.M.J.L.L., Brasil, Ano de
obtenção: 2010

Formação complementar

2021 - 2021 Curso de curta duração em Introduction to MATLAB programming,. (Carga horária: 10h).
Universidade Federal do Paraná, UFPR, Curitiba, Brasil

2017 - 2017 Curso de curta duração em TINTA DE TERRA: ECOTECNOLOGIA NA CONSERVAÇÃO E GERAÇÃO DE RENDA. (Carga horária: 4h).
Realize Eventos Científicos e Editora Ltda, RECE, Brasil

2016 - 2016 Curso de curta duração em Breve Introdução ao ScDAVis, um clone gratuito do Origin. (Carga horária: 4h).

Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, Campina Grande, Brasil

2016 - 2016 Curso de curta duração em Introdução ao Latex. (Carga horária: 6h).
Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, Campina Grande, Brasil

2015 - 2015 Curso de curta duração em Espectropolarimetria: Fundamentos,
Instrumentação e Aplicações. (Carga horária: 8h).
Associação Brasileira de Química - Regional do Ceará, ABQ/CE, Fortaleza,
Brasil

2015 - 2015 Curso de curta duração em Critérios de Correção-Avaliação do Texto Escolar.
(Carga horária: 4h).
Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, Campina Grande, Brasil

https://www.cnpq.br/cvlattesweb/pkg_impvcv.trata/1/2

22/07/2022 11:21 Currículo Lattes

2011 - 2011 Curso de curta duração em Computação na
Química. (Carga horária: 4h). Universidade
Federal de Campina Grande, UFCG, Campina
Grande, Brasil

Produção

Produção bibliográfica

Capítulos de livros publicados

- 1.**  **VIEIRA NETO, J. C.;** SILVA, E. L.
Desenvolvimento de Objetos Virtuais de
Aprendizagem Para Auxiliar no Ensino da Tabela
Periódica Usando o Hot Potatoes In: OBJETOS
VIRTUAIS DE APRENDIZAGEM PARA
EDUCAÇÃO AMBIENTAL E ENSINO DE
QUÍMICA. 1 ed. João Pessoa - PB: Sal da Terra,
2018, p. 89-109.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

- 1. VIEIRA NETO, J. C.;** SILVA, E. L.
DESENVOLVIMENTO DE OBJETOS VIRTUAIS DE
APRENDIZAGEM PARA AUXILIAR NO ENSINO DA
TABELA PERIÓDICA USANDO O HOT
POTATOES In: II Segundo Congresso Nacional
de Pesquisa e Ensino em Ciências (CONAPESC),
2017, Campina Grande.
Anais II CONAPESC. Campina Grande: Realize Editora, 2017.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)

- 1. VIEIRA NETO, J. C.;** SILVA, E. K. S.; SILVA, E. L.;;
FIGUEIREDO, L. V. Aquecimento Global:
Caracterização dos Objetos Virtuais de
Aprendizagem Disponibilizados pelo BIOE In:
Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental e
Sustentabilidade (CONGESTAS), 2016, João
Pessoa - PB.
**Anais do Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental e
Sustentabilidade.** João Pessoa - PB: Ecogestão Brasil, 2016. v.4.

Apresentação de trabalho e palestra

- 1.**  **VIEIRA NETO, J. C.;** LEITAO, E. F. V.
**Reação do Ânion Amideto com o Formiato de
Metila em Fase Gasosa: Um Estudo Quântico
Computacional do Perfil de Energia Potencial,**
2021. (Simpósio, Apresentação de Trabalho)
- 2.**  **VIEIRA NETO, J. C.;** SILVA, E. L.
**Desenvolvimento de Objetos Virtuais de
Aprendizagem para Auxiliar no Ensino da Tabela
Periódica Usando o Hot Potatoes,** 2017.
(Congresso, Apresentação de Trabalho)

Página gerada pelo sistema Currículo Lattes em 22/07/2022 às 11:14:41.

https://www.cnpq.br/cvlattesweb/pkg_impvcv.trata/2/2