

Título: Análise da Estabilidade de Estados de Transição em Reações Químicas com uso de ferramentas da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas

Resumo: Neste trabalho foi investigada a estabilidade de estados de transição em reações químicas com enfoque nas ligações quebradas e formadas durante tais processos, avaliando a topologia da densidade eletrônica nos pontos críticos de ligação e o caráter covalente/iônico delas. Além disto, as contribuições energéticas intra- e interatômicas, obtidas segundo os preceitos da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas, foram estudadas detalhadamente. Em uma primeira etapa, foram investigados os desempenhos de diferentes métodos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), com o fim de se determinar quais os melhores funcionais de troca-correlação para a descrição da densidade eletrônica e partição da energia de estados de transição. Neste caso, B3LYP mostrou resultados em melhor acordo com os valores teóricos de referência, obtidos de métodos mais avançados. A investigação de reações clássicas foi então conduzida com tais ferramentas, via a utilização do funcional B3LYP. Assim, os resultados para as reações de eliminação de segunda ordem (E2) de cloro-etano foram determinados com cloreto, como base, e com diferentes substituintes no átomo de carbono ligado ao hidrogênio eliminado (H, F e CH₃). Também foram discutidos os dados para as reações de E2 com outras bases (NH₂⁻, PH₂⁻ e AsH₂⁻) e dois grupos de saída (Cl⁻ e Br⁻). Então, foi possível compreender mais profundamente a origem das variações de barreiras reacionais nos diferentes casos analisados, sendo que os resultados obtidos da partição energética atômica, dos dados topológicos e das cargas QTAIM se complementam neste processo. Os resultados mais relevantes aqui discutidos foram que os átomos que contribuem majoritariamente para compor a barreira eletrônica da reação são o hidrogênio que é eliminado, o carbono ligado a ele, o grupo de saída e a base, onde quase sempre os três primeiros termos são desestabilizantes enquanto o último é estabilizante. Também se observou que substituintes como metila diminuem a barreira da reação e substituintes como o flúor tendem a aumentar a barreira da reação (via uma desestabilização do próprio substituinte), indicando que substituintes mais eletronegativos tendem a diminuir a velocidade da reação e substituintes mais eletropositivos tendem a aumentar a velocidade da reação. Notou-se que bases maiores (ou mais fracas) tendem a aumentar barreira da reação e, portanto, diminuir a velocidade da reação (efeito racionalizado principalmente via desestabilização do hidrogênio eliminado e da base). O motivo do bromo propiciar um melhor grupo de saída que o cloro, com uma redução na barreira de reação, foi explicado a partir do maior ganho de carga eletrônica do primeiro comparado ao segundo no processo de transformação de reagentes para o estado de transição.