

## Exercício #12

Isabella B. — 11810773

---

1. Partindo do artigo de Vermeeren et al. [2020], podemos notar que, numa perspectiva histórica, o avanço tecnológico permitiu que, em poucas décadas, houvesse um grande progresso no campo de química quântica, fornecendo ferramentas poderosas aos pesquisadores de diversas áreas, que agora podem estimar as energias e estruturas moleculares envolvidas em diversas reações. A teoria do funcional da densidade (DFT) e suas ramificações (i.e. CDFT e FDFT), em combinação com os crescentes recursos computacionais, levaram a um aumento considerável das pesquisas envolvendo modelagem química, sendo a DFT base para a estimativa atual das relações lineares de energia livre (LFER).

No artigo a ser analisado os autores descrevem o que chamam de “activation strain model” (ASM), que separa a típica trajetória energética entre reagentes e produtos em partes contribuintes (interação eletrônica) e antagônicas (distorção dos reagentes em direção a conformação dos produtos) a reação o que permite analisar como cada uma dessas componentes influencia a reação como um todo. O protocolo descrito é implementado utilizando o “Amsterdam Density Functional” (ADF) como ferramenta de cálculo de estruturas eletrônicas, baseado na DFT, e que permite aos autores decompor a energia de interação (EDA) obtida em termos com significância física, a partir dos quais pode-se obter uma análise dos orbitais moleculares dos reagentes, o que é um dos motivos para sua adoção. Com esse protocolo é, então, possível deduzir os fatores responsáveis pela altura da energia de reação e, conseqüentemente, estimar como estes afetam a reatividade. Também é interessante notar que, a partir dessa abordagem, obtém-se um modelo universal e tão preciso quanto o método de química computacional empregado, uma vez que são levados em conta todos os fatores, além de distorções, deformações reacionais e interações que compõem a energia de ativação total (Bickelhaupt & Houk, 2017).

Inicialmente, pontos iniciais do reagente (R), do complexo de reação (RC), do complexo de produtos (PC) e/ou produtos (P) e, por fim, do estado de transição (TS) podem ser localizados no potencial de superfície de energia. Calculando a coordenada de reação intrínseca (IRC) entre o estado de transição e seus reagentes e produtos em coordenadas ponderadas de massa (Maeda et al. [2015]), obtemos a curvatura da superfície de energia potencial. Então, realizam-se os cálculos de EDA e deformação de ativação (ASA) para cada ponto da IRC. Conforme mencionado, o ASA decompõe a energia do complexo em qualquer ponto da superfície nos termos: energia de deformação para atingir a geometria na reação, afetada pela rigidez estrutural, e a energia de interação entre as os reagentes deformados e que pode ser decomposta.

$$\Delta E(\zeta) = \Delta E_{strain}(\zeta) + \Delta E_{int}(\zeta)$$

Então, pela decomposição gerada a partir do EDA temos:

$$\Delta E_{int}(\zeta) = \Delta V_{elstat}(\zeta) + \Delta E_{Pauli}(\zeta) + \Delta E_{oi}(\zeta) + \Delta E_{disp}(\zeta)$$

Com exceção da interação de espalhamento, ainda é possível analisar cada um dos casos obtidos:

interação eletrostática - cargas atômicas e distribuição do potencial eletrostático molecular para cada reagente;

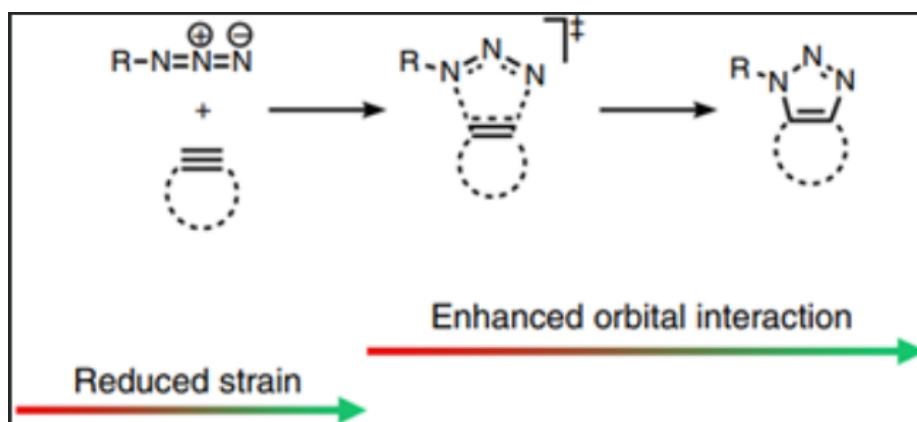
Repulsão de Pauli - análise dos orbitais moleculares (MOs) de Kohm-Sham para cada reagente pela sobreposição entre seus MOs;

interação orbital - análise dos MOs de Kohm-Sham comparando a sobreposição orbital e a diferença de energia entre fragmentos de MOs ocupados e não ocupados.

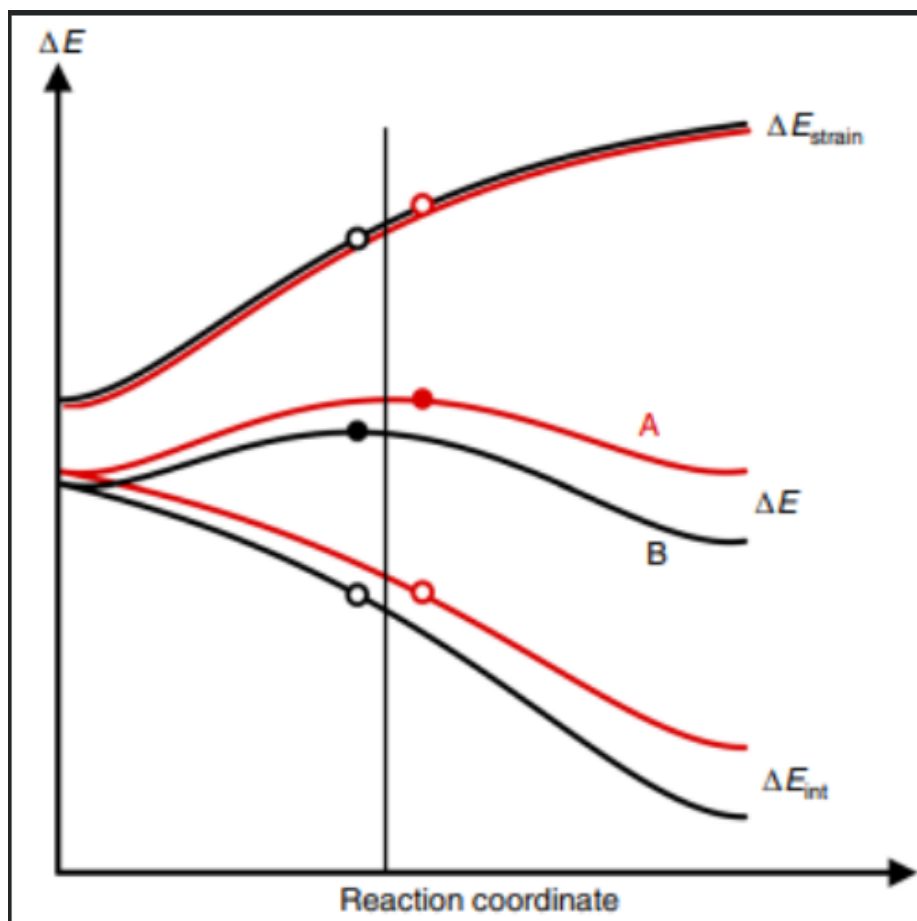
Nos casos em que a reação é controlada por deformação, a energia de deformação pode ser decomposta em termos relacionados à deformação de cada reagente: pode ser decomposta em termos associados à deformação de cada reagente:

$$\Delta E_{strain}(\zeta) = \Delta E_{strain frag1}(\zeta) + \Delta E_{strain frag2}(\zeta)$$

Esse método pode ser usado em todas as reações unimoleculares e bimoleculares, independentemente da homogeneidade do sistema, o que o faz muito popular na química para fins de esclarecimento de reações (in)orgânicas e supramoleculares. A partir dele peculiaridades podem ser derivadas dos mecanismos de reação. O ASM não se limita à análise das energias de deformação e interação no estado de transição, pode ser estendido a qualquer ponto da superfície de energia, como o ponto de equilíbrio de um complexo. Uma análise abrangente também nos permite desmistificar interpretações anteriores de estruturas reacionárias; um exemplo citado é que, a diminuição do tamanho do anel em alguns cicloalquinos, leva a uma maior reatividade na cicloadição com azida de metila não apenas pela redução da energia de deformação, mas também devido à estabilização por interações orbitais:



O que contrariava algumas suposições teóricas.



O fato de que as energias de interação e formação das avaliações de espalhamento

por ASA são para a coordenada de reação inteira, ao invés de apenas em um ponto estacionário, impede que os resultados obtidos sejam uma função da coordenada. No exemplo da imagem que ilustra a energia de reação de duas reações (A e B), em que os pontos representam os estados de transição (TS), uma análise seria apenas nos resultados de TS que uma reação B ocorre mais rapidamente por ter menor energia de deformação, dado que a energia de interação de ambas as reações é igual no TS. Porém, por ASM temos uma referência pra toda a coordenada de reação, o que nos mostra que a energia da interação de B é mais estabilizadora, enquanto que as energias de deformação de ambas reações são quase idênticas.