

A origem das barreiras das reações de cicloadição [2+2] e [4+2] no estado fundamental

Felipe Fantuzzi^{1,*} (PG), Thiago M. Cardozo¹ (PQ), Marco A. Chaer Nascimento¹ (PQ).
* E-mail: felipe.fantuzzi@iq.ufrj.br

¹ Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

Palavras Chave: interferência quanto-mecânica, cicloadição.

Introdução

As cicloadições são um tipo de reação pericíclica na qual a condensação de dois hidrocarbonetos insaturados leva à formação de um composto cíclico. Dada uma cicloadição do tipo [p+q], a reação no estado fundamental é favorecida quando $p+q=4n+2$ e desfavorecida quando $p+q=4n$.

Do ponto de vista da Teoria VB, o Princípio da Continuidade de Fase de Orbitais, proposto por Goddard¹, fornece resultados de acordo tanto com o experimental quanto com as previsões do modelo de Woodward-Hoffmann, mas com as vantagens de utilizar funções de onda construídas apropriadamente e de ser aplicável para reações que não envolvam plano de simetria.

Embora ambos os modelos sejam capazes de prever as reações térmicas favoráveis, eles nada revelam sobre a importância relativa dos efeitos quanto-mecânicos e quase-clássicos para a formação da barreira. Sabe-se que a interferência quanto-mecânica é o efeito mais importante para a formação de ligações químicas covalentes^{2,3}. Dessa forma, o objetivo deste trabalho é investigar as reações de cicloadição sob o ponto de vista do efeito de interferência.

As geometrias de reagentes, estados de transição e produtos foram otimizadas em nível CASSCF(N,N)/cc-pVDZ. Em seguida, cálculos do tipo *single-point* em nível *spin-coupled* (SC) nas estruturas anteriormente obtidas foram realizados. As contribuições quase-clássicas e de interferência foram obtidas a partir do método GPF-EP⁴, cuja partição da energia eletrônica tem a seguinte forma:

$$E[tot] = \underbrace{E[I + II]}_{\text{interferência}} + \underbrace{E[ref + x]}_{\text{quase-clássico}} \quad (1)$$

onde $E[I+II]$ é a soma das energias de interferência de primeira e segunda ordens e $E[ref+x]$ é a soma das energias de referência e troca e respondem pela parte quase-clássica da energia eletrônica (i.e. energia na ausência de interferência).

Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra a contribuição de efeitos quase-clássicos e de interferência para a altura das barreiras das reações envolvendo a condensação de duas moléculas de etileno ([2+2]) e de etileno e

cis-butadieno ([4+2]). É possível verificar que a contribuição de interferência é igual em ambos os casos (20,5 kcal/mol). Entretanto, a contribuição quase-clássica é muito mais significativa na reação [2+2] do que na [4+2], sendo o termo responsável pela inviabilidade térmica desse tipo de cicloadição no estado fundamental. A correlação eletrônica ($E[corr]$), estimada a partir da diferença de energia entre cálculos *coupled-cluster* e SC, possui um caráter estabilizante em ambos os casos – porém não é responsável pelas diferenças entre as reações.

Tabela 1. Contribuição dos efeitos quase-clássicos e de interferência para a altura da barreira em reações de cicloadição [2+2] e [4+2].

Energia (kcal/mol)	Cicloadição	
	[2+2]	[4+2]
$\Delta E_{TS-R} [ref+x]$	80,8	26,0
$\Delta E_{TS-R} [I+II]$	20,5	20,5
$\Delta E_{TS-R} [corr]^*$	-19,4	-24,0
$\Delta E_{TS-R} [tot]$	82,0	22,6

* O termo $\Delta E_{TS-R} [corr]$ foi estimado a partir da diferença entre os cálculos CCSD(TQ) e SC

Os resultados sugerem que as principais diferenças na estrutura eletrônica dos estados de transição possuem origem em efeitos quase-clássicos.

Conclusões

Efeitos quase-clássicos, ao invés de covalentes, parecem ser responsáveis pela diferença do perfil energético das reações de cicloadição. A origem desses efeitos será analisada em um trabalho posterior.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FAPERJ pelo apoio financeiro.

¹ Goddard, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 793.

² Ruedenberg, K. *Rev. Mod. Phys.* **1962**, 34, 326.

³ Nascimento, M. A. C. *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, 19, 245

⁴ Cardozo, T. M. e Nascimento, M. A. C. *J. Chem. Phys.* **2010**, 114, 8798.