



INSTITUTO FEDERAL DA PARAÍBA – CAMPUS SOUSA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

EDVAN ALVES FERREIRA

**MATERIAIS DIDÁTICOS PARA O ENSINO DE REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO
NUCLEOFÍLICA DO TIPO S_N2 PRODUZIDOS A PARTIR DE FERRAMENTAS DE
QUÍMICA COMPUTACIONAL**

SOUSA – PB

2018

EDVAN ALVES FERREIRA

**MATERIAIS DIDÁTICOS PARA O ENSINO DE REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO
NUCLEOFÍLICA DO TIPO S_N2 PRODUZIDOS A PARTIR DE FERRAMENTAS DE
QUÍMICA COMPUTACIONAL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito para a obtenção do título de Licenciado em Química pelo Instituto Federal da Paraíba.

Orientador: Professor Dr. Higo de Lima Bezerra Cavalcanti.

SOUSA – PB

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Edgreyce Bezerra dos Santos – Bibliotecária CRB 15/586

F383m Ferreira, Edvan Alves.
Materiais didáticos para o ensino de Reações de Substituição Nucleofílica do tipo S_N2 produzidos a partir de ferramentas de Química Computacional. – Sousa: O Autor, 2018.
49 p.
Orientador: Dr. Higo de Lima Bezerra Cavalcanti.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Licenciatura em Química - IFPB – Sousa.
– Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba.

1 Ensino. 2 Química computacional. 3 Reações de Substituição Nucleofílica. I Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA PARAÍBA
CAMPUS SOUSA
DEPARTAMENTO DE EDUCAÇÃO SUPERIOR
COORDENAÇÃO DO CURSO SUPERIOR DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

Título: Materiais Didáticos Para o Ensino de Reações de Substituição Nucleofílica do Tipo SN_2 Produzidas à Partir de Ferramentas de Química Computacional

Autor: Edvan Alves Ferreira

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba, Campus Sousa como parte das exigências para a obtenção do título de Licenciado em Química.

Aprovado pela Comissão Examinadora em: 13/03/2018.

Higo de Lima Bezerra Cavalcanti

Dr. Higo de Lima Bezerra Cavalcanti

IFPB – Campus Sousa
Professo Orientador

Patrícia Roque Lemos de Azevedo

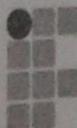
Es. Patrícia Roque Lemos de Azevedo

IFPB – Campus Sousa
Examinador 1

João Batista Moura de Resende Filho

Dr. João Batista Moura de Resende Filho

IFPB – Campus Sousa
Examinador 2



INSTITUTO FEDERAL DE
EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PARAÍBA
CAMPUS SOUSA

CNPJ nº 10.783.898/0004-18

R. Presidente Tancredo Neves, s/n – B. Jardim Sorrilândia – CEP: 58800-970 – Sousa –
PB – Caixa Postal: 49 – Fones: (83) – 3522-2727/2728 – E-mail: eafspb@eafspb.gov.br

Aos meus professores e à minha família, os responsáveis pelo meu crescimento como ser pensante, pois sem eles não teria conseguido.

AGRADECIMENTOS

Muitos me ajudaram a chegar até aqui, então, certamente esquecer-me-ei de mencionar algum nome nesses agradecimentos, que só o fiz por achar necessário mencionar algumas pessoas importantes em minha monótona, porém ligeiramente emocionante vida.

Inicialmente, agradeço a todos da minha família que sempre me ajudaram e me deram força para continuar. Em especial, agradeço a minha irmã Edilma Alves que me apoiou desde o início a me formar em Química e sempre esteve disposta a me ajudar no que fosse necessário. A minha mãe e ao meu pai, que foram e são essenciais em todas as decisões da minha vida, apesar de muitas vezes não ouvi-los e tomá-las por conta própria (essas foram as melhores).

Aos meus professores, sou muito grato pelos valiosos ensinamentos, tanto profissionais quanto pessoais. Tive o privilégio de ter, além de ótimos professores, grandes amigos, que me ensinaram a ser uma pessoa melhor. Entre eles destaca-se Higo Cavalcanti que com sua infindável paciência me ensinou muito sobre química e, mesmo sem perceber, me ensinou também muito sobre a vida, pois dele tiro um exemplo de pessoa e profissional que almejo ser um dia.

A professora Patrícia Roque, que tem lugar mais que especial nessa minha trajetória, sendo minha professora desde o ensino médio, me despertou a paixão pela química, com seu jeito de nos fazer aprender sem que percebamos, um dom de uma verdadeira professora.

Agradeço também a uma pessoa muito importante nessa jornada, Paloma Abrantes, sem ela o caminho certamente seria mais difícil. Nunca me faltou quando precisei, sempre estive ao meu lado me ajudando, corrigindo-me quando estava errado e me ensinando a melhorar a cada dia.

Enfim, aos meus valiosos amigos Clênio Lins, Marciélio Alves, Jadson Gilliardy Bárbara Mileny e Rosângela Cruz (Rosinha) vocês sempre estarão em minha memória, até que o Alzheimer nos separe.

O primeiro pecado da humanidade foi a fé; a primeira virtude foi a dúvida.

Carl Sagan

RESUMO

Nos últimos anos tem aumentado o interesse em métodos educacionais alternativos no ensino de química. Neste sentido, o computador tem se mostrado uma importante ferramenta auxiliar ao ensino, sendo usado para jogos lúdicos, pesquisa, simulações, entre outros. Partindo do pressuposto que o uso de tecnologias no ensino de química promove o dinamismo, transformando de forma positiva o processo de ensino-aprendizagem, o presente trabalho busca produzir materiais didáticos para o ensino de reações de substituição nucleofílica do tipo S_N2 , destinados especialmente para estudantes de graduação, usando métodos de química quântica computacional. A produção deste material didático partirá dos resultados de cálculos de química computacional, que proporcionarão uma visão bastante acurada dos fenômenos químicos em escala molecular. Para isso, será utilizado o *software* GAUSSIAN09 e sua interface gráfica, Gaussview. As reações S_N2 serão modeladas utilizando o nível de teoria MP2/aug-cc-pvdz para a otimização das geometrias de reagentes e produtos, como também para caracterizar o estado de transição de cada mecanismo estudado. O efeito do solvente (DMSO) será estimado através do método SMD. Quantidades termodinâmicas e cinéticas (Δ_rH° , Δ_rG° , E_a) serão obtidos para cada reação, em que se avaliará quantitativamente os efeitos relacionados aos grupos de saída, natureza do substrato e presença de solvente polar aprótico no mecanismo S_N2 . Esses dados permitirão calcular também a Coordenada Intrínseca de Reação (IRC), a qual é responsável por gerar o caminho de reação, dos reagentes aos produtos, possibilitando dessa forma a produção do material didático proposto.

ABSTRACT

In recent years there has been an increasing interest in alternative educational methods in chemistry teaching. In this sense, the computer has proved to be an important auxiliary tool for teaching purposes, being used in ludic games, research, simulations, among others. Based on the assumption that the use of technologies in teaching chemistry promotes dynamism, transforming the teaching-learning process in a positive way, the present work seeks to produce didactic materials for the teaching of nucleophilic substitution reactions of type S_N2 applying quantum chemistry computational methods. The production of this didactic material will start from the results of calculations of computational chemistry, which will provide a very accurate view of chemical phenomena on a molecular scale. For this, the software GAUSSIAN09 and its graphic interface, Gaussview are applied. The S_N2 reactions will be modeled using the MP2/aug-cc-pvdz level of theory for the optimization of the geometries of reagents and products, as well as to characterize the transition state of each mechanism studied. The solvent effect (DMSO) will be estimated using the SMD method. Thermodynamic and kinetics quantities (Δ_rH° , Δ_rG° , E_a) will be obtained for each reaction, in which the effects related to the leaving groups, substrate nature and presence of a polar aprotic solvent will be evaluated quantitatively in the S_N2 mechanism. These data will also allow us to calculate the Intrinsic Reaction Coordinate (IRC), which is responsible for generating the reaction path, from the reagents to the products, thus enabling the production of the proposed didactic material.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- (a) Reação de substituição nucleofílica; (b) Posição da heterólise no substrato.	21
Figura 2- Inversão de configuração do centro quiral em uma reação S_N2	23
Figura 3- Estado de transição para a reação S_N2 apresentada na Figura 2.	23
Figura 4- Modelos de barras e esferas que mostram como os substituintes protegem o átomo de carbono que se liga ao grupo de saída.	24
Figura 5- Estruturas do DMF e DMSO.	25
Figura 6- Solvatação promovida por solvente aprótico sobre o cátion Na^+	25
Figura 7- Superfície de energia potencial para a reação de fase gasosa S_N2	27
Figura 8- Potencial de superfície de energia para a reação (5). As energias estão em $kcal\ mol^{-1}$ e a coordenada de reação (definida como a diferença entre as duas distâncias de C-Cl) está em Å.	28
Figura 9- Pontos críticos otimizados na superfície de reação para Reações 6-8. As geometrias são otimizadas em CCSD / TZ2pf + dif para Reações 6 e 7 e como B3LYP / aug-cc-pVTZ para a Reação 8.	30
Figura 10- Reações S_N2 estudadas no presente trabalho: (a) substrato metílico, (b) substrato com carbono secundário, onde $X= Cl^-$ ou Br^-	31
Figura 11- Distâncias de ligação entre os átomos de Cloro, Carbono e Oxigênio para os Reagentes (R1), Estado de Transição (TS1) e Produto (P1), no vácuo (V) e em presença do solvente (S) DMSO.	33
Figura 12- Distâncias de ligação entre os átomos de Bromo, Carbono e Oxigênio para os Reagentes (R2), Estado de Transição (TS2) e Produto (P2), no vácuo (V) e em presença do solvente (S) DMSO.	34
Figura 13- Distâncias de ligação entre os átomos de Cloro, Carbono e Oxigênio para os Reagentes (R3), Estado de Transição (TS3) e Produto (P3), no vácuo (V) e em presença do solvente (S), DMSO.	35
Figura 14- Distâncias de ligação entre os átomos de Bromo, Carbono e Oxigênio para os Reagentes (R4), Estado de Transição (TS4) e Produto (P4), no vácuo (V) e em presença do solvente (S) DMSO.	36
Gráfico 1- Energias de reagentes, produtos e do estado de transição, no vácuo e em solvente, DMSO, para a reação S_N2 com CH_3Cl como substrato.	37

Gráfico 2- Energias de reagentes, produtos e do estado de transição, no vácuo e em solvente DMSO para a reação S_N2 com CH_3Br como substrato.	38
Gráfico 3- Energias de reagentes, produtos e do estado de transição, no vácuo e em solvente, DMSO, para a reação S_N2 com $(CH_3)_2CHCl$ como substrato.	40
Gráfico 4- Energias de reagentes, produtos e do estado de transição, no vácuo e em solvente, DMSO, para a reação S_N2 com $(CH_3)_2CHBr$ como substrato.	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Distribuição da variação de entalpia (ΔH) e energia livre de Gibbs (ΔG) em kJ/mol, no vácuo.....	42
Tabela 2- Distribuição da variação de entalpia (ΔH) e energia livre de Gibbs (ΔG) em kJ/mol, no solvente DMSO.	42

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$	2-bromopropano
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$	2-cloropropano
$(\text{CH}_3)_2\text{CHO}^-$	2-metóxiopropano
H_2O	Água
Å	Ângstrons
Br	Bromo
CH_3Br	Bromometano
C	Carbono
Cl	Cloro
CH_3Cl	Clorometano
ID	Complexo íon-dipolo
IRC	Coordenada Intrínseca de Reação
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
E_a	Energia de Ativação
TS	Estado de Transição
F	Flúor
CH_3F	Fluorometano
CH_3O^-	Grupo metóxi
HF	Hartree-Fock
H	Hidrogênio
HO^-	Hidróxido
I	Iodo
Br^-	Íon Brometo

Cl⁻	Íon Cloreto
F⁻	Íon Fluoreto
kJ	Quilojoules
CH₃OH	Metanol
C₂H₆O	Metóximetano
MP2	Moller-Plesset de ordem 2
O	Oxigênio
PCN	Parâmetros Curriculares Nacionais
P	Produto
PROINFO	Programa Nacional de Informática Educativa
R	Reagente
SMD	<i>Solvation Model based on the Density</i> (Modelo de Solvatação Baseado na Desnsidade)
S	Solvente
S_N2	Substituição Nucleofílica Bimolecular
S_N1	Substituição Nucleofílica Unimolecular
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
V	Vácuo
ΔG	Variação de Energia Livre de Gibbs
Δ_rG^o	Variação de Energia Livre de Gibbs Padrão
ΔH	Variação de Entalpia
Δ_rH^o	Variação de Entalpia Padrão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS.....	16
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1	O USO DE MATERIAIS VISUAIS COMO FERRAMENTA DE APRENDIZAGEM.	17
3.2	A QUÍMICA COMPUTACIONAL NA ATUALIDADE.....	17
3.3	MÉTODOS COMPUTACIONAIS	18
3.4	REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA DO TIPO S _N 2.....	21
3.4.1	Efeito do grupo de saída.....	22
3.4.2	Efeito do substrato.....	22
3.4.3	Efeito do Nucleófilo.....	24
3.4.4	Efeito Solvente	24
4	METODOLOGIA	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1	ASPECTOS GEOMÉTRICOS	33
5.2	ASPECTOS ENERGÉTICOS	37
5.3	ASPECTOS TERMODINÂMICOS	41
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	44
	REFERÊNCIAS	46
	APÊNDICE A	48

1 INTRODUÇÃO

Diante da sociedade tecnológica em que estamos inseridos, aumenta a cada dia a necessidade da educação inserir-se nesse contexto social. Segundo Giordan (1997), o desenvolvimento da tecnologia nunca foi tão acelerado, afetando o modo de vida das pessoas, num processo que é refletido na educação formal.

Lacerda e colaboradores (2007) exaltam as transformações sofridas na ciência pelo uso das tecnologias que estão ligadas ao ensino de química, destacando as dificuldades dos estudantes na compreensão de teorias e conceitos desta disciplina. Tais dificuldades podem ser atenuadas com a utilização de recursos tecnológicos, facilitando a visualização e otimizando o processo de ensino-aprendizagem.

A utilização de simulações computacionais é considerada como sendo uma ferramenta potencial no ensino de ciências, sendo capaz de aperfeiçoar a compreensão de conteúdos abstratos como, por exemplo, os detalhes moleculares relacionados às reações químicas (CAROBIN; NETO, 2003). Além disso, o computador pode ser usado para simulações de experimentos, o que possibilita ao estudante o afloramento de sua imaginação, permitindo ao mesmo a construção de uma nova concepção de representação do mundo e dos fenômenos que dele fazem parte (GIORDAN, 1997).

Neste sentido destaca-se a Química Computacional, área da química que utiliza uma série de técnicas matemáticas aplicada à resolução de problemas químicos utilizando o computador (LEWARS, 2016). A Química Computacional pode ser utilizada como uma ferramenta educacional que representa mudança na qualidade do ensino, tendo o poder de atrair o aluno para a aula de forma lúdica e interativa (BARÃO, 2006).

Vale ressaltar a importância da integração das novas tecnologias com o ensino de química, que promove o dinamismo e aproxima a sala de aula com a realidade tecnológica da sociedade, transformando de forma positiva o processo de ensino-aprendizagem (SOUZA e MERÇON, 2014). Contudo, para que esse uso seja produtivo, do ponto de vista educacional, é preciso que, além do computador, esteja à disposição um software educativo e, principalmente, o professor tenha conhecimentos na área computacional para que todo o processo seja exitoso (VALENTE, 1993).

Existem diversas formas de se utilizar o computador no ensino de química, desde pesquisas bibliográficas até simulações de laboratório, jogos educativos e modelagem molecular (BENITE; BENITE, 2008). O enfoque do presente trabalho é a modelagem computacional de reações químicas.

O ensino de reações químicas, de um modo geral, exige do estudante uma abstração que muitas vezes dificulta a aprendizagem. Para quebrar essa barreira cognitiva utilizam-se cada vez mais recursos visuais, que têm mostrado bons resultados do ponto de vista didático (FERREIRA; ARROIO, 2013). Observa-se também que, para os estudantes, a utilização de recursos visuais no ensino de química torna a aula mais dinâmica, menos monótona, além de aumentar a concentração (FERREIRA; ARROIO, 2013)

Tendo em vista que o uso de imagens e outros recursos gráficos facilitam e proporcionam aos agentes do processo ensino/aprendizagem (professor e aluno) uma aula mais interativa, buscou-se neste trabalho a produção de materiais didáticos visuais (em forma de vídeos e imagens) para o ensino de reações de substituição nucleofílica voltados para cursos de graduação. É importante destacar que o trabalho de mediação do professor é de extrema importância, pois as ferramentas de visualização por si só não são autoexplicativas (GIBIN; FERREIRA, 2013).

Este material didático foi produzido a partir dos resultados de cálculos em química computacional, que proporcionam uma visão bastante acurada dos fenômenos químicos em escala molecular.

Desse modo, a química computacional foi utilizada para trazer detalhes do mecanismo de reação que rege a substituição nucleofílica do tipo S_N2 . Esta abordagem permitiu também incorporar, à discussão dos mecanismos, aspectos termodinâmicos e cinéticos destas reações, como os valores de entalpias, entropias, energias-livres de Gibbs e energias de ativação associadas à cada mecanismo investigado. Este procedimento visa destacar a interdisciplinaridade como uma importante ferramenta no ensino de conceitos que são por vezes, dissociados em áreas que não se comunicam, tentando abordar o tema como um todo e com os conteúdos associados (AUGUSTO et al., 2004).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- i)* Produzir materiais didáticos para estudantes de graduação ou áreas correlatas, na forma de vídeos, gráficos, imagens e quadros para o ensino de reações de substituição nucleofílica, do tipo S_N2 , modeladas computacionalmente, de modo a obter uma visualização acurada de mecanismos de reação em escala microscópica, além de uma série de dados termodinâmicos e cinéticos.

2.2 Objetivos específicos

- i)* Otimizar as geometrias de reagentes e produtos de uma série de reações de substituição nucleofílica do tipo S_N2 ;
- ii)* Obter os dados da termodinâmica da reação: entalpias e energias livres de Gibbs;
- iii)* Encontrar o estado de transição das reações orgânicas em estudo e determinar os parâmetros cinéticos, com destaque para a energia de ativação;
- iv)* Traçar as coordenadas de reação, juntamente com a geração dos vídeos, gráficos e imagens que apresentam os passos que levam de reagentes a produtos.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 O USO DE MATERIAIS VISUAIS COMO FERRAMENTA DE APRENDIZAGEM

A utilização de objetos visuais no ensino de química tem demonstrado grande interesse de pesquisadores, tendo apontado muita eficácia no que tange ao processo de ensino-aprendizagem. Esse tipo de ferramenta didática é comumente usada para representar sistemas químicos microscópicos, cálculos, gráficos, dentre outros (CAROBIN; NETO, 2003).

No trabalho de Carobin e Neto (2003), é elucidada a pujança da utilização de simulações computacionais como metodologia de ensino para o conteúdo de equilíbrio químico, a qual se mostra eficiente no que diz respeito ao nível de aprendizagem dos estudantes. Os autores exaltam em seu trabalho que o contato dos estudantes com o processo de construção de gráficos e a visualização do comportamento cinético das reações, além de dinâmico, melhorou a compreensão do conteúdo.

Fatos como os demonstrados acima, levaram o Brasil a elaborar programas de apoio à inclusão digital como, por exemplo, o Programa Nacional de Informática Educativa (PROINFO), que tem ajudado aos professores a terem acesso a diversas metodologias de ensino como a estudada nesse trabalho (AIRES et al., 2008). Vale ressaltar que o uso de metodologias voltadas para a inclusão digital é defendida nos Parâmetros Curriculares Nacionais (PCN), demonstrando assim a importância de buscar novas perspectivas de ensino (BRASIL, 1998).

Benite e Benite (2010), em seu trabalho sobre cibercultura, exaltam a utilização de instrumentos digitais na educação, a fim de atualizar a escola às mudanças sociais ocorridas nos últimos anos com a globalização e a ascensão da *internet* no contexto social, inferindo que tais mudanças devem ser levadas em consideração no processo de escolarização.

3.2 A QUÍMICA COMPUTACIONAL NA ATUALIDADE

A química computacional recebeu uma grande prova de reconhecimento em 1998, quando o prêmio Nobel de Química foi destinado a Walter Kohn, por suas contribuições para o desenvolvimento da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e a John A. Pople, por suas importantes pesquisas na criação de métodos computacionais em química quântica (GOMIDE FREITAS, 1998).

Um artigo de Gomide Freitas (1998) da revista Química Nova na Escola trata do prêmio Nobel daquele ano destinado aos cientistas supracitados. O autor relata o ambiente pouco propício para avanços da área até meados do século passado, quando afirma que os círculos acadêmicos mais conservadores tratavam a química computacional como uma atividade fútil e que não seria capaz de produzir resultados satisfatórios. Com esse ambiente tem início a contribuição de John A. Pople, o qual compreendeu a importância da sinergia entre as ferramentas computacionais e um pacote de programas implementados de maneira eficiente. Tal colaboração seria de extrema importância para o desenvolvimento de pesquisas da área.

John A. Pople, nos anos 70, desenvolveu com seus colaboradores um dos principais programas utilizados na área da química computacional: o *Gaussian-70*, usado para cálculos de propriedades moleculares e que era capaz de produzir bons resultados qualitativos e quantitativos, sempre sendo corroborados com resultados experimentais (GOMIDE FREITAS, 1998).

Outro trabalho da revista Química Nova na Escola, este de Skaf (2013), aborda mais um prêmio Nobel de Química oferecido a cientistas da área da química computacional, o que mostra a importância desta para novas descobertas na química e para a ciência de modo geral. O prêmio Nobel de 2013 foi dado aos cientistas Martin Karplus, Michael Levitt e Arieh Warshel, pela importante contribuição para o desenvolvimento de métodos e programas computacionais capazes de detalhar reações químicas em sistemas macromoleculares, como por exemplo, as reações que ocorrem nos sítios ativos das enzimas, moléculas fundamentais para a manutenção da vida (SKAF, 2013).

3.3 MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Existe hoje uma grande variedade de métodos computacionais aplicados para o cálculo de propriedades moleculares, entre elas: geometrias moleculares, modos vibracionais, espectros eletrônicos e vibracionais, propriedades termodinâmicas, entre outras (LEVINE, 2008).

Os métodos em Química Computacional que utilizam a mecânica quântica objetivam resolver a chamada equação de Schrödinger, que para um sistema molecular assume a forma mostrada na equação (1) abaixo:

$$\hat{H}_e \Psi_i(\vec{r}; \vec{R}) = E_i \Psi_i(\vec{r}; \vec{R}), \quad (1)$$

em que Ψ_i corresponde a função de onda, uma função matemática que carrega implicitamente toda a informação que pode ser obtida do sistema em questão, \vec{r} refere-se às coordenadas de todos os elétrons e \vec{R} às coordenadas de todos os núcleos atômicos; E_i é a energia total do sistema e, por fim, \hat{H}_e é o operador Hamiltoniano (ou operador energia total), que tem a forma:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^n \frac{-\nabla_i^2}{2} + \sum_i^n \sum_A^N \frac{-Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_A^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2)$$

onde os termos no lado direito da equação representam, respectivamente, a energia cinética dos elétrons, a atração elétron-núcleo, a repulsão elétron-elétron e a repulsão núcleo-núcleo; as letras minúsculas representam os elétrons e as letras maiúsculas, os núcleos. A análise de cada um destes termos envolve a resolução de um número elevado de integrais complexas, aplicando-se, muitas vezes, métodos numéricos robustos. Com o aumento do número de elétrons envolvidos no problema em questão torna-se muito claro a necessidade de utilizar-se do recurso computacional (LEVINE, 2008).

Considerando a complexidade envolvida na resolução da equação de Schrödinger (que possui solução exata apenas para o átomo de hidrogênio e o íon molecular H_2^+) para moléculas, diversas abordagens aproximadas foram desenvolvidas com o passar dos anos. Cada método aproximado de resolver a equação de Schrödinger é identificado como um método em Química Computacional, ou ainda, um diferente nível de teoria.

Os diversos métodos computacionais podem ser classificados como:

- i) Métodos *ab initio* (do latim “do início”), que fornecem, em geral, os resultados mais exatos, uma vez que não utilizam aproximações empíricas além das constantes fundamentais da física (ATKINS et al., 2009). Contudo, tais métodos são proibitivos para a aplicação em sistemas contendo algumas dezenas de átomos, uma vez que demandam um elevado custo computacional em termos de memória e tempo de cálculo;
- ii) Métodos semi-empíricos, que realizam diversas aproximações no Hamiltoniano eletrônico, além de dispensar o cálculo de diversas integrais tomando dados de experimentos (principalmente espectroscopia

eletrônica). São os métodos quânticos menos custosos computacionalmente (LEWARS, 2016);

- iii) Métodos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que são dos métodos mais utilizados pelos químicos teóricos na atualidade (KADUK et al., 2012). Substituem o tratamento explícito de N elétrons ($3N$ coordenadas) pela análise da densidade eletrônica (3 coordenadas), reduzindo substancialmente o custo computacional. Os diversos funcionais da densidade, porém, são parametrizados para reproduzir com exatidão certos conjuntos de dados experimentais (LEVINE, 2008).

O método Hartree-Fock (HF) é o método *ab initio* mais simples e, por muitos anos, o mais utilizado na área da Química Computacional (LEWARS, 2016). Este método foi proposto por D. R. Hartree em 1947, tomando o termo de repulsão intereletrônica como sendo a repulsão que um elétron sente por todos os demais, de uma forma média (HARTREE, 1947). Os métodos posteriores, chamados métodos pós-HF, tentam, por diferentes formas, recalculam a repulsão intereletrônica de maneiras menos aproximadas (e mais realistas), estimando assim a chamada *correlação eletrônica*, que é essencial para o tratamento mais exato dos sistemas atômicos e moleculares (LEVINE, 2008).

Um método pós-HF de destaque é o método MP2 (Moller-Plesset de ordem 2), que utiliza a Teoria de Perturbação para estimar a parcela de correlação eletrônica. O ponto de partida do método é o cálculo Hartree-Fock, que é então seguido pelo termo de perturbação característico do método: a energia de interação entre elétrons em orbitais ocupados e os orbitais virtuais (desocupados). A correção para a energia do método MP2 é mostrada a seguir (LEVINE, 2008):

$$E(MP2) = \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{vir} \frac{(\langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_b \phi_a \rangle)}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (3)$$

Cada subscrito representa um elétron num orbital ϕ , e os ε são as energias dos orbitais. Dessa forma tem-se um método que é capaz de estimar uma porção da correlação eletrônica. O método MP2 é mais indicado para situações em que o método HF já é razoavelmente bom, uma vez que os cálculos Hartree-Fock são o ponto de partida para o cálculo MP2.

3.4 REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA DO TIPO S_N2

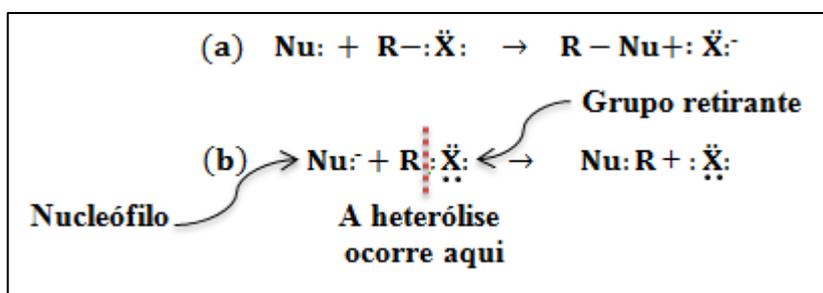
Para o ensino de conteúdos abstratos como as reações de substituição nucleofílica é bastante enriquecedor que o professor tenha a sua disposição materiais visuais – por exemplo, animações moleculares – que segundo Velázquez-Marcano e colaboradores (2004) é muito importante para o ensino de química. Simulações e ensino, quando atreladas, podem ser eficazes na compreensão do conteúdo e também no alcance dos objetivos mais modernos de aprendizagem, sendo eles: investigação e redescoberta, construção de modelos e conceitos (BELL; FOGLER, 1995; KULIK, 2002).

As reações de substituição são algumas das mais importantes reações em química orgânica. Elas dificilmente seguem um só caminho de reação e esse fato reflete uma das principais dificuldades encontradas ao estudá-las, pois se faz necessário propor mecanismos razoavelmente possíveis (SOLOMONS; FRYHLE, 2012).

Reações de substituição se processam com a reação entre um nucleófilo (espécie com um par de elétrons não compartilhado) e, em geral, um haleto de alquila (comumente chamado de substrato). Ocorre uma substituição do halogênio (chamado de grupo de saída) pelo nucleófilo, como pode ser visto na Figura 1(a) abaixo (SOLOMONS; FRYHLE, 2012).

Nota-se nas reações de substituição que há uma heterólise na ligação carbono-halogênio, e que o par de elétrons não compartilhados do nucleófilo formará uma nova ligação com o átomo de carbono, assim como na Figura 1(b) (SOLOMONS; FRYHLE, 2012).

Figura 1- (a) Reação de substituição nucleofílica; (b) Posição da heterólise no substrato.



Fonte: Adaptado de (SOLOMONS; FRYHLE, 2012).

Alguns fatores podem influenciar nas reações de substituição nucleofílica, bem como determinar se irão se processar via mecanismos denominados Substituição Nucleofílica Unimolecular (S_N1) ou Substituição Nucleofílica Bimolecular (S_N2). Os principais são: a

natureza do grupo de saída; a estrutura do substrato; a concentração e reatividade do nucleófilo e o efeito do solvente (SOLOMONS; FRYHLE, 2012). A seguir aponta-se como esses fatores determinam que as reações sigam o mecanismo S_N2 , principal objetivo deste trabalho, e como eles afetam a velocidade da reação.

3.4.1 Efeito do grupo de saída

Na ordem de reatividade dos haletos de alquila o iodo é considerado o mais reativo pelo fato de realizar uma ligação mais fraca com o carbono, sendo assim, o iodeto é o melhor grupo de saída entre os halogênios. Por outro lado, o flúor (de raio atômico reduzido) apresenta uma ligação mais forte com o carbono, tornando-o desfavorecido como um grupo de saída (CAREY, 2011). Considera-se que a ordem de reatividade para os halogênios segue $F < Cl < Br < I$.

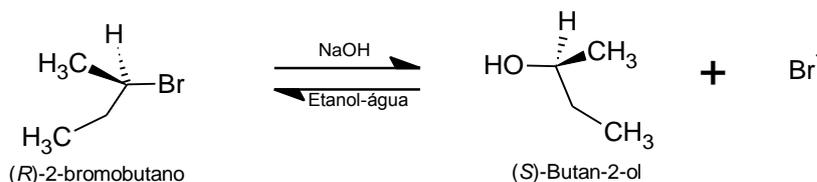
Para ser considerado um bom grupo de saída (e assim facilitar os mecanismos de substituição nucleofílica), a espécie deve ser capaz de se afastar do substrato como um íon ou uma base de Lewis fraca que seja relativamente estável (CAREY, 2011).

3.4.2 Efeito do substrato

A velocidade das reações S_N2 depende da concentração e natureza do substrato e do nucleófilo, sendo classificada como uma reação de segunda ordem (CAREY, 2011). Além disso, as reações S_N2 ocorrem em uma única etapa: ao mesmo tempo em que o nucleófilo ataca o substrato, o grupo de saída o abandona (do lado oposto), num mecanismo dito concertado (SOLOMONS; FRYHLE, 2012).

Nas reações S_N2 ocorre um efeito chamado de inversão de configuração, que consiste na mudança de configuração de um substrato quiral, que, ao ser atacado pelo nucleófilo produzirá um composto com configuração inversa, como pode ser visto na Figura 2 (CAREY, 2011).

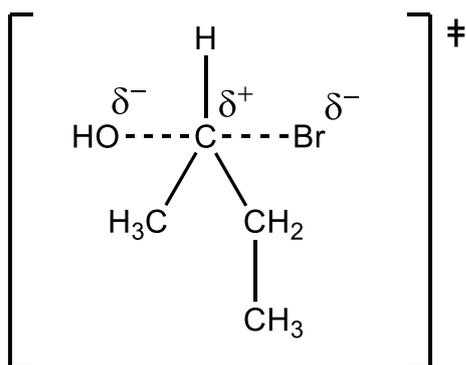
Figura 2- Inversão de configuração do centro quiral em uma reação S_N2 .



Fonte: O autor, 2018.

No mecanismo de reação S_N2 , a etapa lenta (e única) da reação ocorre quando o grupo de saída começa a distanciar-se do substrato devido ao ataque promovido pelo nucleófilo, formando o estado de transição, com uma estrutura, em geral, sugerida como sendo aquela mostrada na Figura 3.

Figura 3- Estado de transição para a reação S_N2 apresentada na Figura 2.



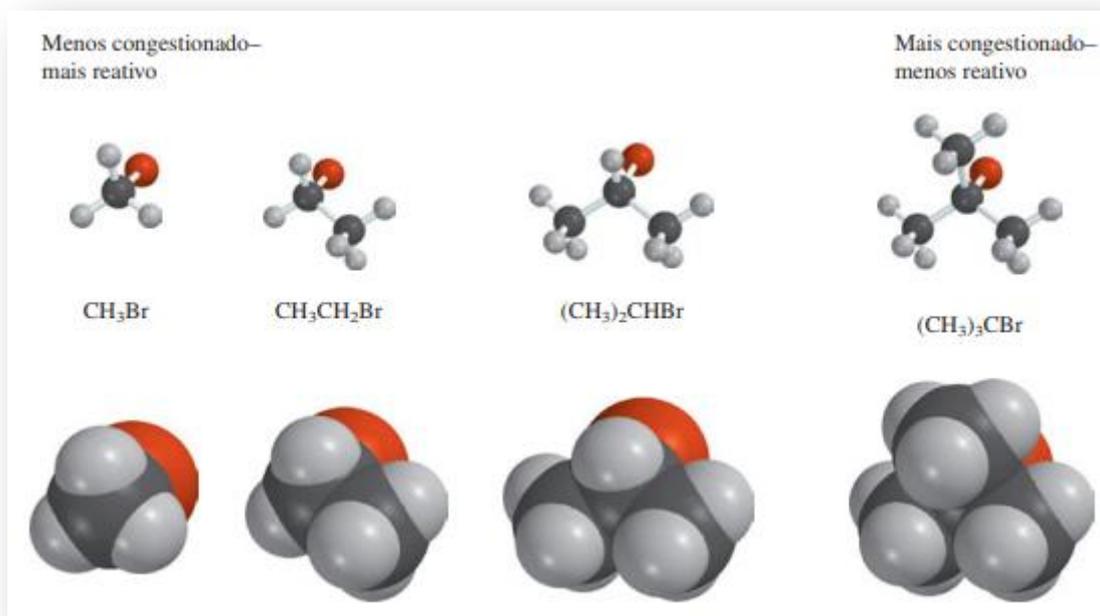
Fonte: O autor, 2018.

Percebe-se que no estado de transição ocorre uma mudança na geometria molecular do substrato com a aproximação do nucleófilo acarretando uma inversão na configuração do substrato. Em alguns casos ocorre a semelhança entre as energias dos estados de transição que, segundo o postulando de Hammond, os mesmos irão apresentar estruturas semelhantes (CAREY, 2011).

A natureza do substrato é um dos fatores que influenciam na velocidade de reação. Para que ocorra o ataque nucleofílico, o nucleófilo tem que se chocar com o substrato. Isso nos indica que quanto menos impedido for o substrato mais reativo ele será em uma reação S_N2 . Por exemplo, um substrato metílico será muito mais reativo, através do mecanismo S_N2 , do que um substrato terciário, pois será menos impedido estericamente, como visto no esquema abaixo (MCMURRY, 2016). A ordem de reatividade será: carbono

metílico > carbono primário > carbono secundário >> carbono terciário (não ocorre reação através do mecanismo S_N2), como ilustrado na Figura 4 (CAREY, 2011).

Figura 4- Modelos de barras e esferas que mostram como os substituintes protegem o átomo de carbono que se liga ao grupo de saída.



Fonte: Adaptado de CAREY, 2011.

3.4.3 Efeito do Nucleófilo

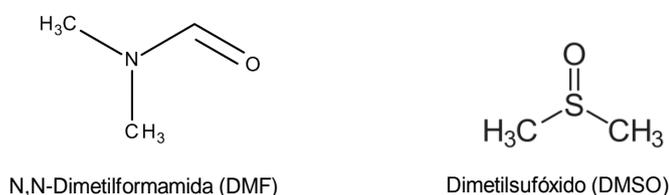
A concentração e a natureza do nucleófilo é outro fator importante para a velocidade da reação S_N2 , pois quanto maior a concentração do nucleófilo mais rápida será a reação via mecanismo S_N2 . Em relação à natureza do nucleófilo, podemos citar duas características determinantes: (a) um nucleófilo com carga negativa será sempre mais reativo que seu ácido conjugado (Cl^- vs HCl , por exemplo); (b) em grupos de nucleófilos que possuem o mesmo átomo responsável pelo ataque nucleofílico (OH^- , CH_3O^- , H_2O , entre outros), a força dos nucleófilos acompanha as respectivas basicidades (SOLOMONS; FRYHLE, 2012).

3.4.4 Efeito Solvente

Assim como o substrato, o solvente tem papel fundamental na velocidade das reações S_N2 . Um solvente do tipo polar aprótico favorece essas reações. Esses solventes não possuem um átomo de hidrogênio ligado a um átomo do elemento eletronegativo. (MCMURRY, 2016).

Por apresentar grande eficiência nas reações S_N2 , esses solventes passaram a ser muito utilizados, dentre os quais destacam-se a N,N-dimetilformamida (DMF) e o dimetilsulfóxido (DMSO), cujas estruturas são apresentadas na Figura 5 (SOLOMONS; FRYHLE, 2012).

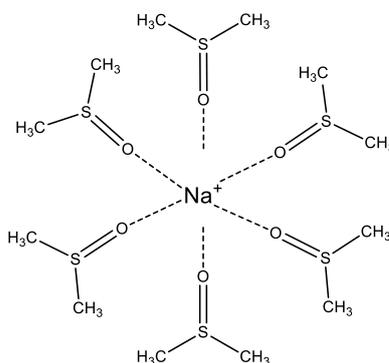
Figura 5- Estruturas do DMF e DMSO.



Fonte: O autor, 2018.

Esses solventes funcionam de forma semelhante aos solventes polares próticos (solventes que conseguem solvatar cátions e ânions formando ligações de hidrogênio). Eles guiam suas extremidades negativas em volta dos cátions interagindo com os mesmos, como pode ser visualizado na Figura 6:

Figura 6- Solvatação promovida por solvente aprótico sobre o cátion Na^+ .



Fonte: O autor, 2018.

Os solventes apróticos não conseguem solvatar ânions de maneira eficiente por duas razões: não formam ligações de hidrogênio e seus centros positivos não promovem uma

interação significativa com os ânions, que ficam “livres” para agirem como nucleófilos nas reações S_N2 (SOLOMONS; FRYHLE, 2012).

O papel do solvente é tão importante que ele pode mudar a reatividade do nucleófilo, pois tem o papel de envolver os reagentes em uma reação. Por realizar ligações de hidrogênio com cátions e ânions o solvente prótico será mais eficiente nas reações S_N1 , por outro lado, os solventes apróticos serão mais recomendados para as reações S_N2 , por circundarem cátions e deixarem os ânions livres para reagirem como nucleófilo, o que aumenta a velocidade da reação (MCMURRY, 2016).

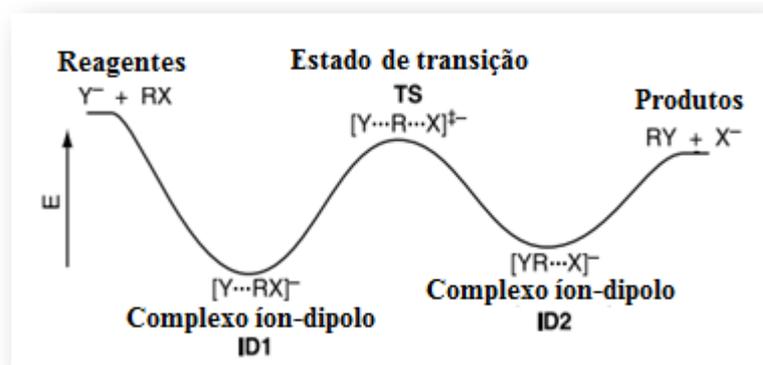
3.5 QUÍMICA ORGÂNICA COMPUTACIONAL

Na química orgânica computacional a maioria dos cálculos químicos quânticos modela a fase gasosa. Entretanto, reações do tipo S_N1 são essencialmente desconhecidas na fase gasosa, pois a clivagem heterolítica da ligação C-X (onde X é um halogênio) é fortemente dificultada pela atração eletrostática desses dois íons separados, criando uma barreira de ativação muito elevada. Desse modo, faz sentido modelar computacionalmente reações S_N2 em fase gasosa (BACHRACH, 2007).

O mecanismo de reações do tipo S_N2 consiste basicamente na união entre o nucleófilo e o substrato para formar o complexo íon-dipolo (ID1). Em seguida, o nucleófilo se aproxima do átomo de carbono do lado oposto, empurrando o grupo de saída, através do estado clássico de transição S_N2 (TS). À medida que o grupo de saída sai, o complexo íon-dipolo (ID2) de saída é formado antes da dissociação em produtos separados (BACHRACH, 2007). A Figura 7 apresenta o perfil energético – ou a curva de energia potencial – observado computacionalmente para as reações S_N2 .

Esse potencial é característico por apresentar duas regiões de baixa energia, as quais estão sempre presente nas reações de substituição em fase gasosa (BACHRACH, 2007). Os pontos que caracterizam a superfície são as energias associadas a cada complexo íon-dipolo e a altura da barreira central, como visto na Figura 7.

Figura 7- Superfície de energia potencial para a reação de fase gasosa S_N2 .



Fonte: Adaptada de BACHRACH, 2007.

É importante ressaltar que a química computacional tem desempenhado um papel importante para ajudar a determinar as energias da superfície de energia potencial da Figura 7. É possível confirmar, por vias teóricas, a natureza dos dois pontos de baixas energias e o estado de transição – características das reações de substituição. O desafio seguinte enfrentado pelos pesquisadores da área foi determinar acuradamente o quanto baixas eram essas energias bem como a energia de ativação (BACHRACH, 2007).

Para tanto, podemos analisar a evolução dos métodos computacionais utilizados para definir tais valores, observando as reações abaixo:



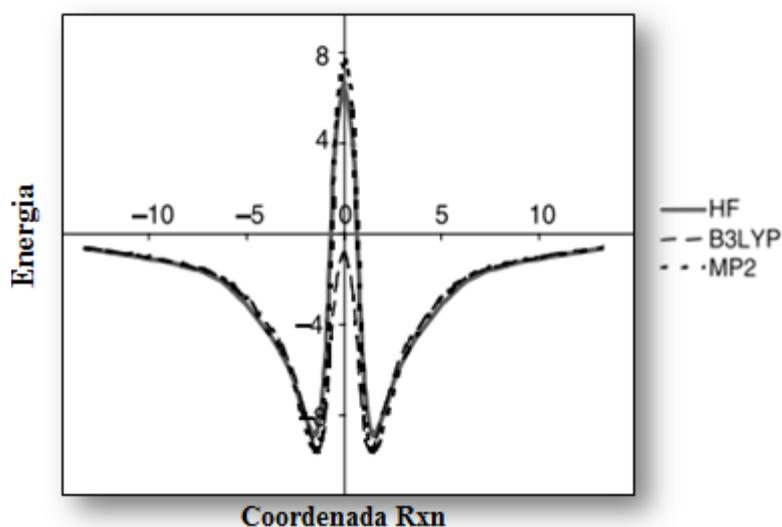
A energia de ativação será definida como a mudança de energia para a reação $X^- + RY \rightarrow TS$, como pode ser observado na Figura 7.

As geometrias moleculares são pouco sensíveis aos níveis de cálculo, porém, observa-se que a inclusão da correlação eletrônica provoca uma maior interação entre o nucleófilo e o substrato no complexo íon-dipolo, ou seja, as distâncias entre o nucleófilo e o carbono são mais curtas e as distâncias entre o grupo de saída e o carbono são maiores (BACHRACH, 2007).

A Figura 8 apresenta a superfície de energia potencial para a reação 5, modelada utilizando os métodos HF, MP2 e B3LYP. A localização dos pontos críticos não varia significativamente com o método computacional aplicado, contudo, as energias relativas, especialmente a altura da barreira de ativação, dependem fortemente da metodologia usada.

Convém notar que o potencial é simétrico em relação à energia do estado de transição; isto se justifica pelo fato de que o nucleófilo e o grupo de saída são os mesmos para as reações 4 e 5 (BACHRACH, 2007).

Figura 8- Potencial de superfície de energia para a reação (5). As energias estão em kcal mol^{-1} e a coordenada de reação (definida como a diferença entre as duas distâncias de C-Cl) está em Å .



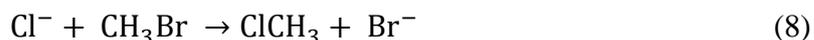
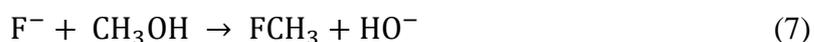
Fonte: Adaptada de BACHRACH, 2007.

Os métodos HF e MP2 conseguem prever uma barreira na ordem de 4-6 kcal/mol acima da energia dos reagentes, enquanto o método B3LYP prevê uma barreira que está abaixo da energia dos reagentes. Estes resultados estão de acordo com o fato conhecido de que muitos métodos baseados em teoria do funcional da densidade, tal qual o B3LYP, são pouco exatos na previsão da energia de ativação de reações químicas (BACHRACH, 2007; GONZALES et al., 2001; LEVINE, 2008)

Métodos projetados para produzir energias termoquímicas bastante exatas, conhecidos como métodos compostos, são intrincadas combinações de métodos computacionais e conjuntos de funções de base aplicados sucessivamente. Alguns exemplos são os métodos G4 (CURTISS et al., 2007) e W1 (MARTIN; OLIVEIRA, 1999). A aplicação de metodologias como as supracitadas, assim como o método pós-Hartree-Fock conhecido como CCSD(T) (SZABO, 1996) preveem energias muito similares para essas duas reações. As energias previstas pelos métodos compostos diferem dos valores experimentais em menos de $0,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ (GLUKHOVTSEV et al., 1996; PARTHIBAN et al., 2001; WLADKOWSKI et al., 1994).

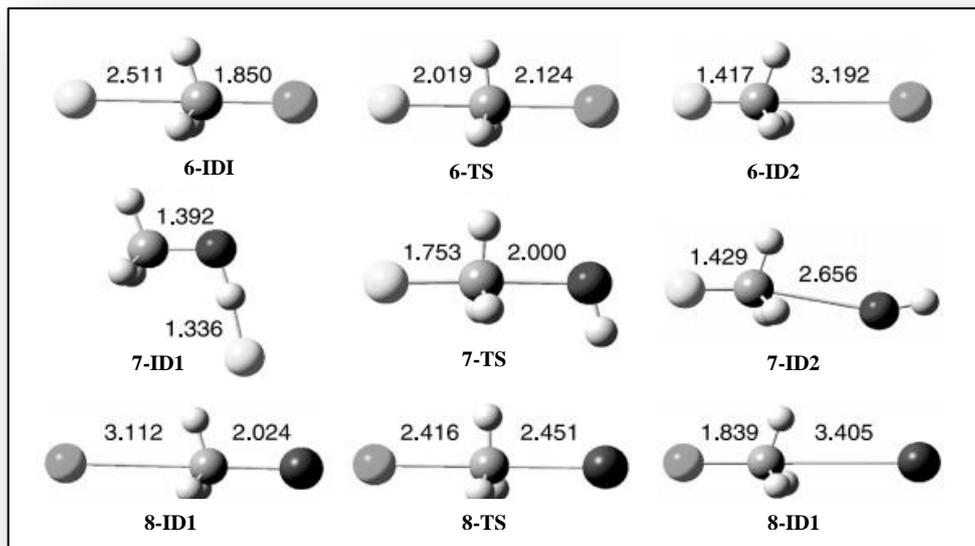
Os métodos compostos e o CCSD(T) são muito exigentes do ponto de vista computacional, porém mostraram-se bastante exatos na previsão das energias dos pontos críticos das reações estudadas. O método HF aumenta a altura da barreira e diminui a energia de formação do complexo reagente. Por outro lado, o método MP2 lida bem com a energia do complexo íon-dipolar, mas superestima a barreira de ativação (PARTHIBANet al., 2001; WLADKOWSKI et al., 1994).

As reações 6, 7 e 8 apresentadas abaixo foram otimizadas de modo a identificar as geometrias dos complexos íon-dipolo de reagentes, produtos e estados de transição para essas reações, como são mostradas abaixo.



O complexo íon-dipolo reagente para a reação (7) difere das reações discutidas até aqui, uma vez que os complexos íon-dipolo são caracterizados pela interação eletrostática do nucleófilo com o(s) hidrogênio(s) mais ácido(s). Nos exemplos discutidos, o nucleófilo faz ligação com os prótons do grupo metila, mas em 7-ID1, o próton mais ácido é o hidrogênio da hidroxila, e assim o fluoreto forma uma ligação de hidrogênio com ele (BACHRACH, 2007).

Figura 9- Pontos críticos otimizados na superfície de reação para Reações 6-8. As geometrias são otimizadas em CCSD / TZ2pf + dif para Reações 6 e 7 e como B3LYP / aug-cc-pVTZ para a Reação 8.



Fonte: Adaptado de BACHRACH, 2007.

Para as três reações, o estado de transição mostra as características clássicas de S_N2 , ou seja, o ataque por trás do nucleófilo acompanhado pela inversão de Walden. Eles diferem na simetria do estado de transição, como evidenciado pela extensão de sua inversão: 6-TS apresenta simetria próxima à do complexo reagente, 7-TS com simetria próxima à do complexo produto e 8-TS com os átomos de H coplanares ao átomo de C (BACHRACH, 2007).

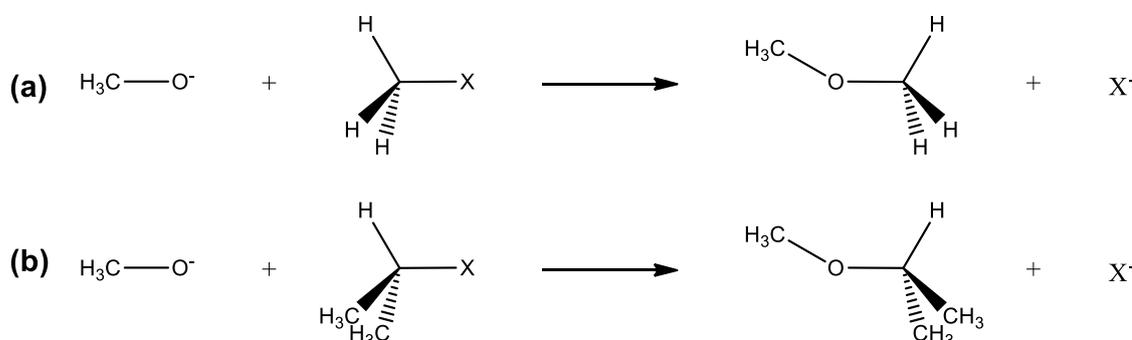
4 METODOLOGIA

Este trabalho busca a produção de materiais didáticos no ensino de reações orgânicas do tipo substituição nucleofílica S_N2 , destinado para estudantes de graduação em química ou áreas correlatas, utilizando a química computacional como ferramenta, destinado a estudantes de graduação. Para este fim, foi utilizado o *software* GAUSSIAN09 (Revisão C.01) (FRISCH et al., 2009) para os cálculos propriamente ditos e sua interface gráfica Gaussview para a produção das ferramentas visuais.

As reações de substituição nucleofílica S_N2 foram modeladas utilizando o nível de teoria MP2/aug-cc-pvdz para a otimização das geometrias de reagentes e produtos, bem como para a caracterização do estado de transição referente a cada mecanismo. Esta etapa permitiu o cálculo de quantidades termodinâmicas – variação de entalpia padrão ($\Delta_r H^\ominus$) e variação de energia livre de Gibbs padrão ($\Delta_r G^\ominus$) – e cinéticas (E_a). A partir destes dados foi realizado o cálculo de Coordenada Intrínseca de Reação (IRC), que gera o caminho de reação que leva de reagentes a produtos, possibilitando assim a produção dos vídeos contendo detalhes moleculares das reações de interesse. Ao final, foram produzidos também os gráficos energia x coordenada de reação, que permitem acompanhar em detalhes o mecanismo de reação e a variação de energia relacionada a cada passo, desde a aproximação do nucleófilo até a saída do grupo abandonador.

As reações de substituição S_N2 a ser consideradas compreenderão:

Figura 10- Reações S_N2 estudadas no presente trabalho: (a) substrato metílico, (b) substrato com carbono secundário, onde X= Cl⁻ ou Br⁻.



Fonte: O autor, 2018.

Na Figura 10, a espécie X representa um halogeneto, seja Cl⁻ ou Br⁻, a fim de quantificar o efeito do grupo de saída.

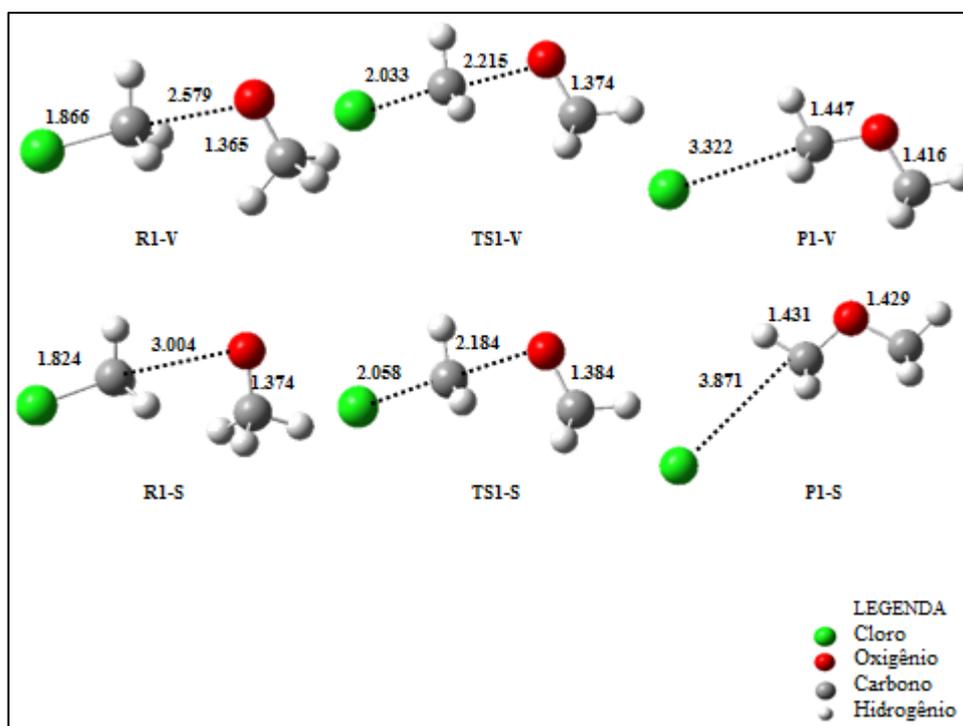
As reações apresentadas na Figura 10, reação 10(a) e reação 10(b), foram avaliadas considerando-se também o efeito do solvente, a partir da inclusão do dimetilsulfóxido (DMSO) de maneira implícita utilizando o modelo de solvatação SMD (do inglês *Solvation Model based on the Density* – Modelo de Solvatação Baseado na Densidade). No total, estudou-se 8 reações de modo a trazer dados quantitativos sobre as observações relacionadas às características das reações de substituição nucleofílica do tipo S_N2.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Aspectos Geométricos

A Figura 11 apresenta as geometrias otimizadas dos complexos reagentes (R1), dos estados de transição (TS1) e dos complexos produtos (P1) considerando a reação $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{CH}_3\text{O}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, em vácuo (V) e em fase solvatada (S) em que o solvente usado foi o DMSO. Estão destacadas na Figura 11 as distâncias (em ângstroms) C – Cl e C – O envolvidas diretamente na substituição nucleofílica e a distância O – C do nucleófilo.

Figura 11- Distâncias de ligação entre os átomos de Cloro, Carbono e Oxigênio para os Reagentes (R1), Estado de Transição (TS1) e Produto (P1), no vácuo (V) e em presença do solvente (S) DMSO.



Fonte: O autor, 2018.

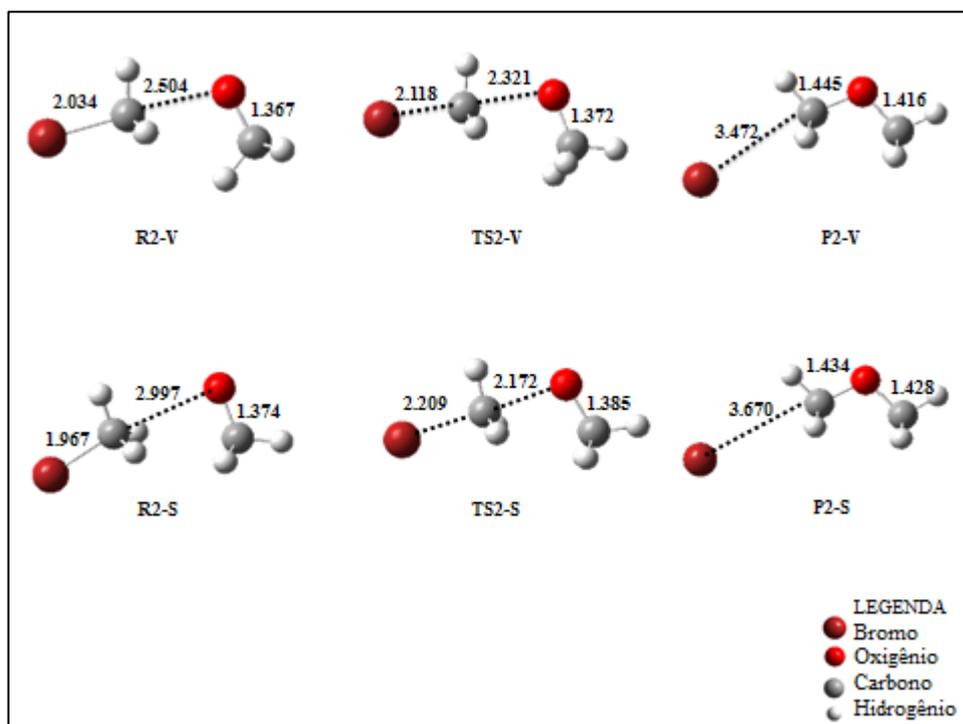
As distancias entre átomos de uma mesma molécula são inconstantes quando comparadas no vácuo e no solvente, como a exemplo dos produtos P1-V e P1-S. A presença do solvente interfere de forma significativa na distância entre as moléculas – em contraste com sua atividade entre os átomos de uma mesma molécula. Isso se deve pelo efeito que o solvente causa ao isolar as moléculas do reagente (ver Figura 6), deixando-os mais distantes.

Os reagentes no vácuo (R1-V) iniciam a reação com a aproximação do nucleófilo (átomo de oxigênio) e o afastamento do grupo de saída (átomo de cloro). A aproximação do

átomo de oxigênio com carga negativa faz com que os átomos de hidrogênio do CH_3Cl mudem de conformação, isso por que a nuvem eletrônica do oxigênio “empurra” os átomos de hidrogênio e, em seguida, é formada a ligação C–O (P1-V). Pode-se observar que o estado de transição apresenta geometria mais próxima dos complexos reagentes, o que, em geral, é uma característica de reações exotérmicas.

As mesmas observações podem ser feitas para a reação em que o substrato é o bromometano (CH_3Br), como mostrado na Figura 12, que explicita as geometrias dos complexos reagentes (R2), estados de transição (TS2) e complexos produtos (P2) para a reação $\text{CH}_3\text{Br} + \text{CH}_3\text{O}^- \rightarrow \text{Br}^- + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ no vácuo (V) e considerando-se o efeito do solvente (S).

Figura 12- Distâncias de ligação entre os átomos de Bromo, Carbono e Oxigênio para os Reagentes (R2), Estado de Transição (TS2) e Produto (P2), no vácuo (V) e em presença do solvente (S) DMSO.



Fonte: O autor, 2018.

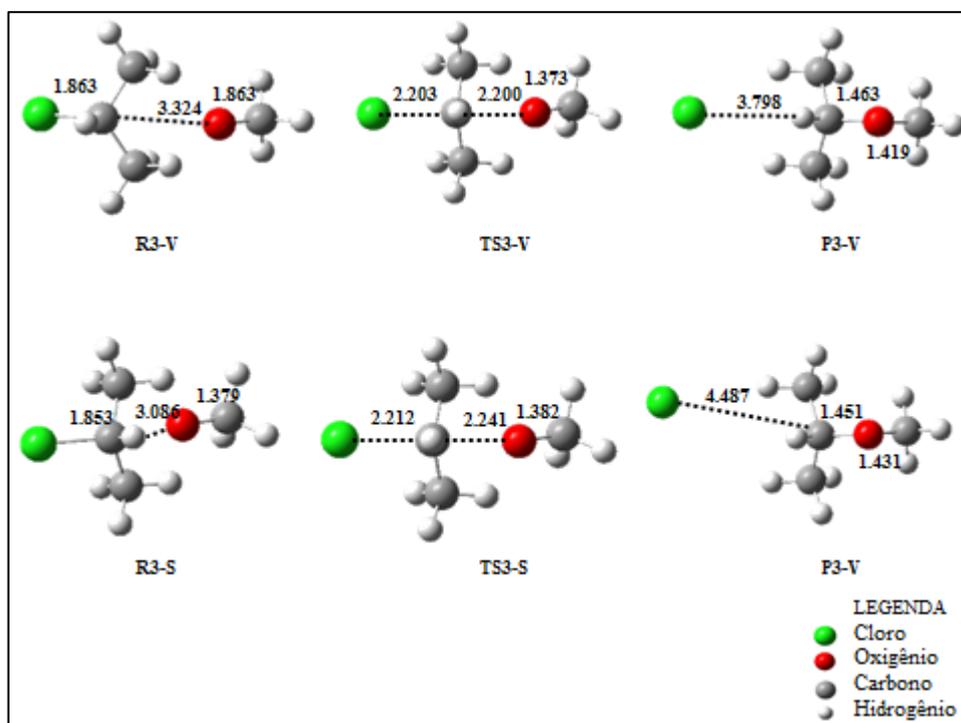
Outro fator determinante nas distâncias entre o grupo de saída e substrato é o tipo de átomo que vai compor o grupo de saída. O tamanho desse átomo modificará tal distância de ligação, como pode ser observado ao se comparar o átomo de cloro e o átomo de bromo (mais volumoso). O primeiro encontra-se a uma distância do seu substrato menor que o bromo no mesmo substrato.

Os detalhes geométricos e a inversão na configuração podem ser visualizados de maneira “direta” através do cálculo de IRC, que produz os vídeos disponíveis no apêndice multimídia disponibilizado juntamente com este texto (ver DVD-ROM). São disponibilizados os vídeos das reações 1 e 2 tal como calculadas em nível MP2/aug-cc-pvdz. Este material é capaz de trazer uma nova dimensão ao estudo das reações S_N2 e ser facilitadores do processo de ensino-aprendizagem deste conteúdo.

O solvente provoca o efeito de aproximação entre os átomos de carbono e oxigênio no estado de transição (TS) e, em geral, não apresentam a formação dos complexos produto e reagente no sentido de que a energia dos “complexos” costuma ser igual a das moléculas separadas por uma grande distância (BACHRACH, 2007).

Observações semelhantes podem ser feitas para a reação $(CH_3)_2CHCl + CH_3O^- \rightarrow (CH_3)_2CHOCH_3 + Cl^-$ como pode ser observada na Figura 13, onde são mostradas as geometrias otimizadas dos complexos reagentes (R3), estados de transição (TS3) e os complexos produtos (P3), num vácuo (V) e em solvente (S).

Figura 13- Distâncias de ligação entre os átomos de Cloro, Carbono e Oxigênio para os Reagentes (R3), Estado de Transição (TS3) e Produto (P3), no vácuo (V) e em presença do solvente (S), DMSO.



Fonte: O autor, 2018.

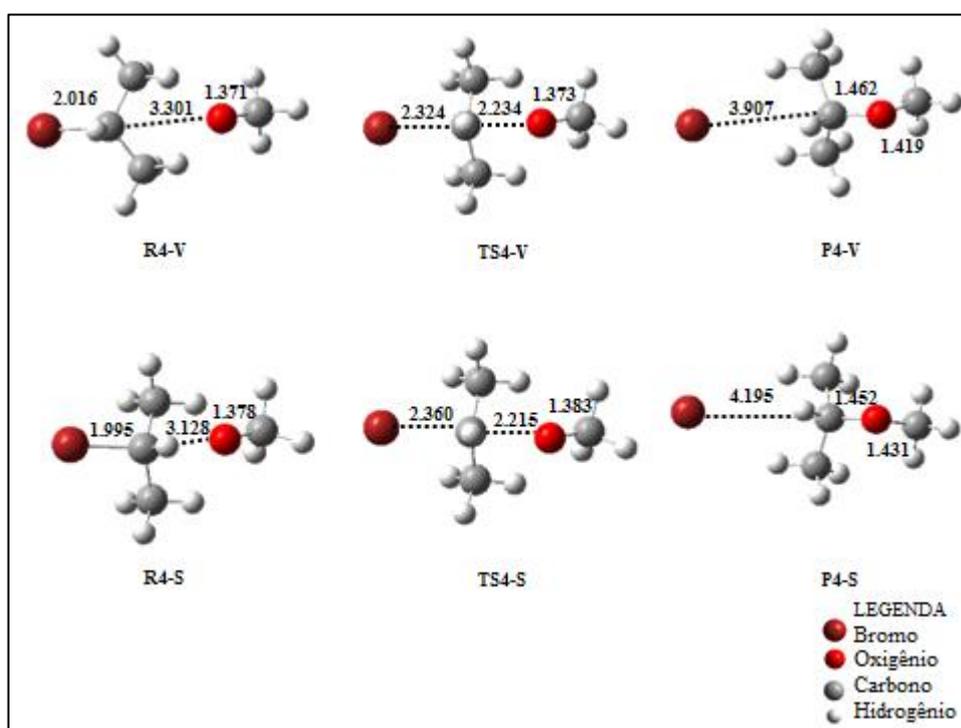
Percebe-se novamente a inconstância entre as distâncias de ligação quando se compara a reação no vácuo e no solvente. Este último age de forma semelhante à reação 1 no

que se refere aos produtos, em que o solvente faz aumentar sensivelmente a distância C – Cl. Interessantemente, para o complexo reagente ocorre efeito contrário para a distância C – O, que é reduzida ao passarmos de R3-V para R3-S. Esta observação pode ser explicada a partir de uma maior interação entre o oxigênio do grupo metóxi com o hidrogênio do carbono α , lembrando que o solvente DMSO não é capaz de solvatar os ânions de maneira eficiente.

Em comparação com a reação que ocorre com substrato metílico, observa-se pouca variação nas distâncias do TS quando no vácuo, enquanto há um aumento nessas distâncias para a fase solvatada, ou seja, o estado de transição se forma antecipadamente. Ainda neste exemplo, a geometria do estado de transição está próxima da geometria dos reagentes.

A Figura 14, por sua vez, apresenta as geometrias dos pontos críticos da reação $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr} + \text{CH}_3\text{O}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}_3 + \text{Br}^-$, que traz informações análogas ao caso anterior no que se refere às geometrias de reagentes e produtos.

Figura 14- Distâncias de ligação entre os átomos de Bromo, Carbono e Oxigênio para os Reagentes (R4), Estado de Transição (TS4) e Produto (P4), no vácuo (V) e em presença do solvente (S) DMSO.



Fonte: O autor, 2018.

Neste caso, o estado de transição solvatado não ocorre de maneira antecipada, possivelmente devido ao efeito do grupo de saída (mais eficiente no caso do Br), que permite um maior “ajuste” na estrutura do substrato.

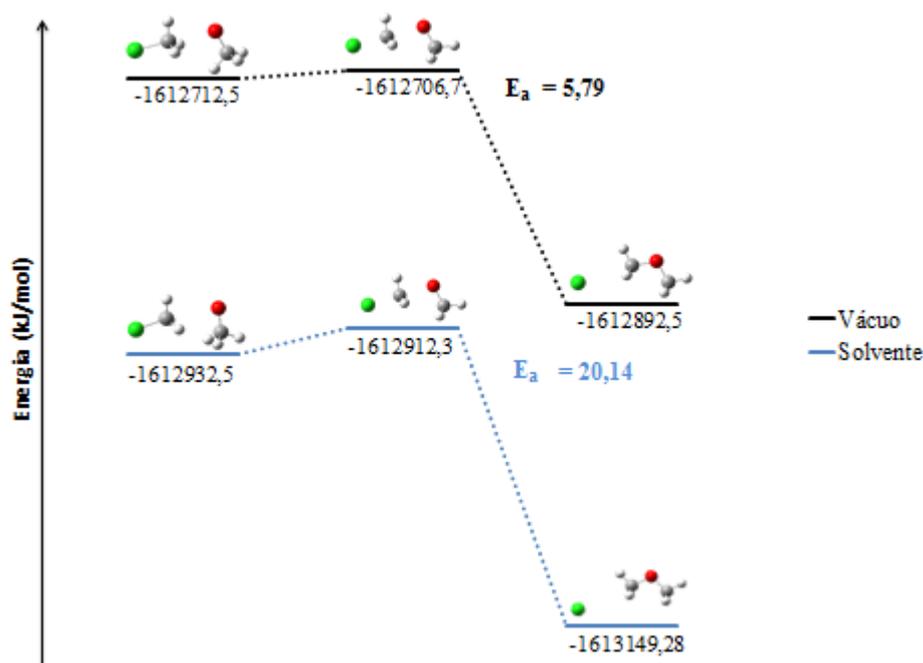
Em média as distâncias entre os átomos X – C – O (X = Cl ou Br) nos estados de transição TS3 e TS4, tanto no vácuo (V) quanto no solvente (S) contiveram um leve aumento quando comparados aos estados de transição TS1 e TS2, característica do efeito estérico, pois como discutido no tópico 3.3.2, um substrato metílico é menos impedido estericamente e mais reativo que um substrato secundário (Figura 4, p. 24).

5.2 Aspectos Energéticos

Os parâmetros energéticos observados nas moléculas estudadas foram agrupados para cada reação em solvente e em fase gasosa para efeito de comparação como mostrado nos Gráficos 1 e 2.

O solvente usado foi do tipo polar aprótico – DMSO, que favorece as reações S_N2 por promover a solubilização das moléculas sem que o mesmo interaja fortemente com o ânion permitindo que ele fique livre para atacar o substrato. A inclusão do solvente é refletida nas energias observadas nos reagentes, produtos e estado de transição, os quais apresentam energias mais baixas quando comparadas com a mesma reação em fase gasosa. Isso se dá nos dois casos estudados, tanto com CH_3Cl quanto com o CH_3Br como substratos.

Gráfico 1- Energias de reagentes, produtos e do estado de transição, no vácuo e em solvente, DMSO, para a reação S_N2 com CH_3Cl como substrato.



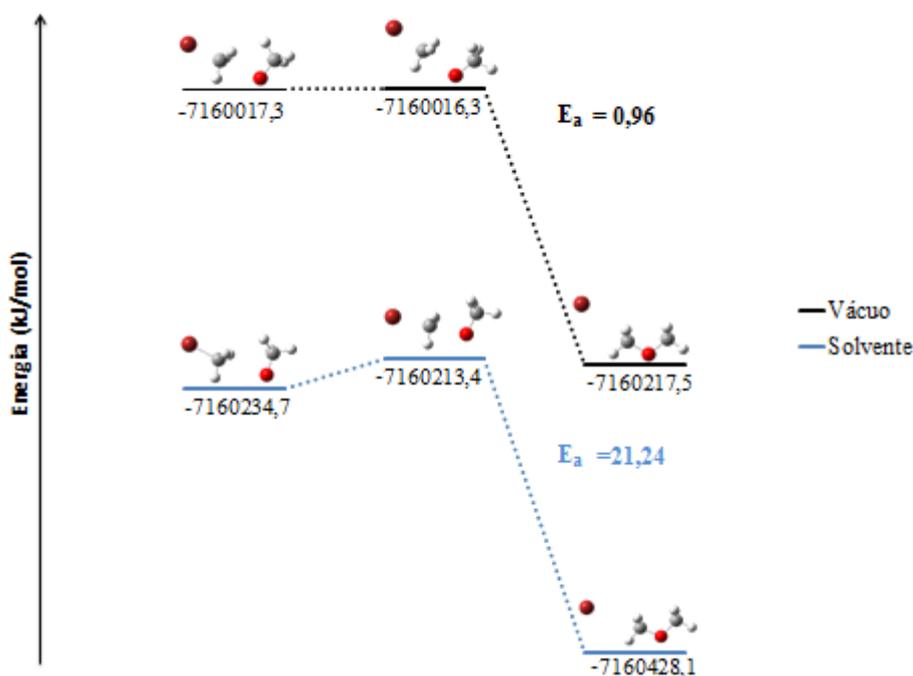
Fonte: O autor, 2018.

Destaca-se no Gráfico 1 a energia de ativação (E_a) – a barreira de energia entre reagentes e produtos, representada em kJ/mol –, que é a energia mínima necessária para que a reação ocorra. Para que reagentes se tornem produtos é necessário que a barreira de ativação seja superada através da energia proveniente dos choques entre as moléculas. Assume-se que a estrutura molecular (ou a distribuição específica de átomos) de mais alta energia na superfície de energia potencial representa o estado de transição, associado à altura da barreira de ativação.

A energia de ativação é o parâmetro cinético que trará, intrinsecamente, dados quantitativos para as observações referentes às condições em que a reação se processa. Uma energia de ativação elevada implica numa reação dificultada ou mais lenta (mantendo-se a temperatura constante) e, inversamente, energias de ativação reduzidas implicam em reações mais rápidas (constantes de velocidade elevadas).

No Gráfico 1 (CH_3Cl), E_a mostra-se menor no vácuo (5,79 kJ/mol) que no solvente (20,14 kJ/mol), indicando que a reação é mais favorecida em fase gasosa, onde há um número bem mais elevado de colisões entre as moléculas e, com isso, a reação se processa de forma mais rápida. Já em solvente, as moléculas são circundadas pelo DMSO, que dificulta o ataque nucleofílico, refletindo em uma energia de ativação maior.

Gráfico 2- Energias de reagentes, produtos e do estado de transição, no vácuo e em solvente DMSO para a reação $\text{S}_{\text{N}}2$ com CH_3Br como substrato.



Fonte: O autor, 2018.

O mesmo acontece no gráfico 2, com o CH_3Br , onde vemos a E_a no vácuo – com um valor muito baixo, 0,96 kJ/mol, indicando uma reação bastante favorecida cineticamente – e a E_a no solvente sendo elevada para 21,24 kJ/mol, um valor um pouco maior que o da reação em que o Cl^- é o grupo de saída. Este resultado é inesperado, dada a característica do Br^- como grupo abandonador mais favorável. Neste caso supõe-se que o nível computacional adotado superestima a energia do complexo reagente ou subestima a energia do TS.

Em fase gasosa o bromometano é mais reativo que o clorometano, da mesma forma que é evidenciado por Carey (2011), que demonstra a ordem de reatividade para os halogênios como: $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. Isso se dá pelo fato do íon brometo estabilizar a carga negativa com mais eficácia. Essa característica faz com que o íon brometo consiga estabilizar o estado de transição com mais eficiência que o íon cloreto, diminuindo a energia livre de ativação e aumentando a velocidade da reação (CAREY, 2011).

Os produtos, em ambos os casos, encontram-se com energia mais baixa que os reagentes. Esta é uma indicação que as ligações covalentes dos reagentes foram rompidas e, conseqüentemente, ocorreu reação com a formação de ligações mais estáveis, liberando-se energia, o que reforça o caráter exotérmico da reação.

O uso de gráficos e imagens aperfeiçoa o aprendizado, principalmente no estudo da química, por possuírem a característica de amortizar a abstração e projetar informações de forma mais didática. Várias informações são obtidas através de tais instrumentos de ensino, possibilitando um aprendizado dinâmico e atrativo, permitindo maior compreensão das ideias e conceitos científicos (FERREIRA; ARROIO, 2013).

O Gráfico 3 apresenta as energias para a reação com substrato secundário no vácuo e em solvente. Diferente dos casos anteriores, este trata-se de um carbono secundário, o que traz à tona a questão do impedimento estérico associado à uma substituição no carbono α .

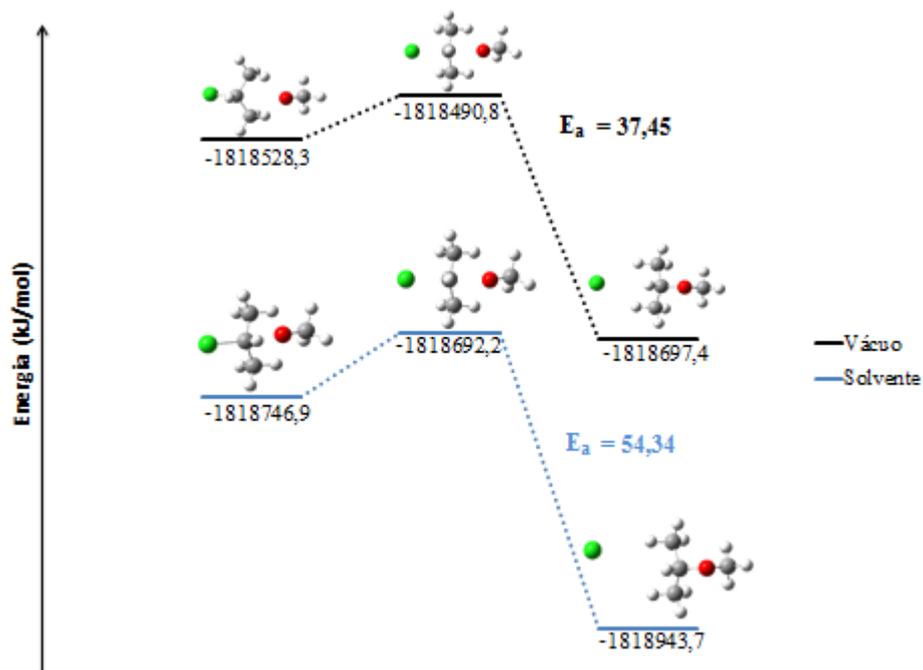
A reação apresentada no Gráfico 3 se comporta de forma semelhante à reação em que o substrato é o clorometano. A energia de ativação é menor no vácuo ($E_a = 37,45$ kJ/mol) em comparação ao solvente ($E_a = 54,34$ kJ/mol), indicando mais uma vez o favorecimento da reação em fase gasosa, devido ao maior número de colisões entre as moléculas e o processo de solvatação.

As energias de ativação para a reação do $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$ em comparação com a reação com o CH_3Cl são consideravelmente maiores, sendo 37,45 kJ/mol e 5,79 kJ/mol, respectivamente, no vácuo, e 54,34 kJ/mol e 20,14 kJ/mol, respectivamente, em fase

solvatada. Esta característica é marcante do efeito estérico que desfavorece cineticamente a reação, por bloquear o ataque nucleofílico.

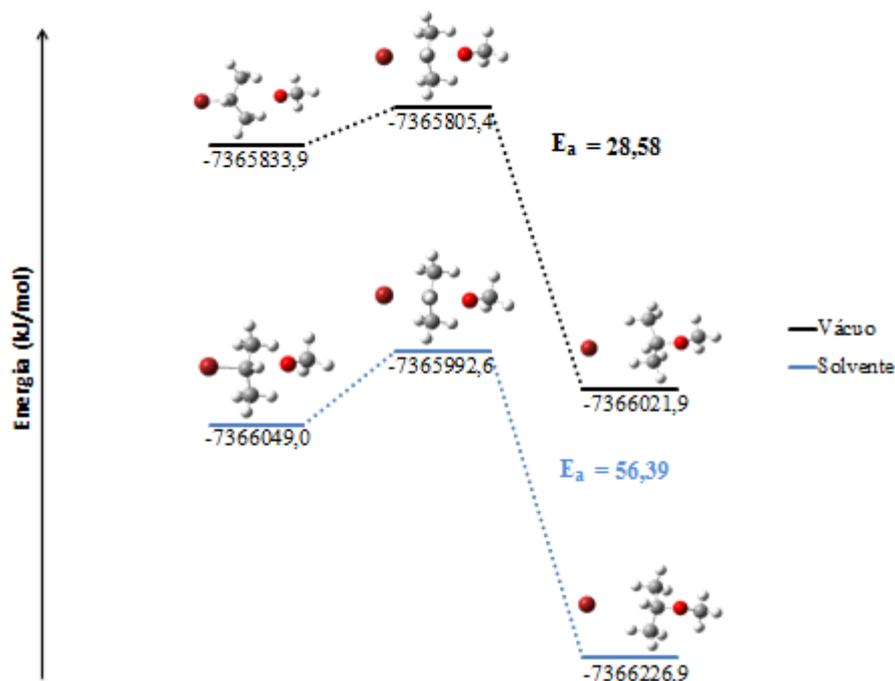
Estas observações são análogas para a reação com o $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$, com superfície de energia potencial mostrada no Gráfico 4.

Gráfico 3- Energias de reagentes, produtos e do estado de transição, no vácuo e em solvente, DMSO, para a reação $\text{S}_{\text{N}}2$ com $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$ como substrato.



Fonte: O autor, 2018.

Gráfico 4- Energias de reagentes, produtos e do estado de transição, no vácuo e em solvente, DMSO, para a reação S_N2 com $(CH_3)_2CHBr$ como substrato.



Fonte: O autor, 2018.

Assim como ocorreu com o $(CH_3)_2CHCl$, o $(CH_3)_2CHBr$ exibiu um considerável aumento nas energias de ativação quando confrontadas com as energias de ativação do CH_3Br , sendo 28,58 kJ/mol e 0,96 kJ/mol, respectivamente, no vácuo, e 56,39 kJ/mol e 21,24 kJ/mol, respectivamente, na fase solvatada. Novamente há uma inconsistência quanto à energia, em fase solvatada, quando comparam-se Cl e Br como grupos de saída. Possivelmente o conjunto de funções de base escolhido (aug-cc-pvdz) seja muito pequeno para um tratamento adequado do átomo de Br, que contém um número elevado de elétrons em comparação com Cl, O, C e H.

5.3 Aspectos Termodinâmicos

As quatro reações estudadas apresentaram caráter exotérmico ($\Delta H < 0$) e exergônico ($\Delta G < 0$), como é mostrado na Tabela 1 abaixo, que ilustra a variação de entalpia e as energias livres para as quatro reações no vácuo. A Tabela 2 traz os mesmos dados para as reações em fase solvatada.

Tabela 1- Distribuição da variação de entalpia (ΔH) e energia livre de Gibbs (ΔG) em kJ/mol, no vácuo.

Reação	ΔH em kJ/mol	ΔG em kJ/mol
$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{CH}_3\text{O}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	-201,5	-186,7
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{CH}_3\text{O}^- \rightarrow \text{Br}^- + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	-224,1	-209,0
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCl} + \text{CH}_3\text{O}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CHO}^- + \text{Cl}^-$	-192,1	-181,0
$(\text{CH}_3)_2\text{CHBr} + \text{CH}_3\text{O}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CHO}^- + \text{Br}^-$	-213,4	-202,2

Fonte: O autor, 2018.

Solomons (2012) utiliza a expressão “descendo a ladeira” para expressar a perda de energia desse tipo de reação. Como exposto anteriormente, os produtos revelaram energias mais baixas que os reagentes, isso evidencia as energias negativas e, conseqüentemente o favorecimento energético das reações estudadas, visto que, as espécies químicas buscam sempre um estágio de baixa energia. Variações positivas na entalpia significariam que a reação necessitaria ganhar energia da vizinhança (através de aquecimento, por exemplo).

Como vimos nos gráficos referentes às energias de ativação, as reações em fase gasosa são mais favoráveis devido ao alto número de colisões entre as moléculas, fato complementado pela evidencia nas variações de energia livre mostradas nas tabelas 1 e 2, que mostram que estas reações são bastante favorecidas termodinamicamente.

Tabela 2- Distribuição da variação de entalpia (ΔH) e energia livre de Gibbs (ΔG) em kJ/mol, no solvente DMSO.

Reação	ΔH em kJ/mol	ΔG em kJ/mol
$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{CH}_3\text{O}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	-212,0	-197,5
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{CH}_3\text{O}^- \rightarrow \text{Br}^- + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	-185,3	-170,6
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCl} + \text{CH}_3\text{O}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CHO}^- + \text{Cl}^-$	-201,6	-186,2
$(\text{CH}_3)_2\text{CHBr} + \text{CH}_3\text{O}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CHO}^- + \text{Br}^-$	-174,6	-159,0

Fonte: O autor, 2018.

Nas reações estudadas observa-se que o número de espécies reagentes é o mesmo que o dos produtos, e que também não se consideram mudanças de estado físico. Com isso, a contribuição da variação de entropia para a energia livre de Gibbs é muito próxima para as 4 reações. A variação de entalpia é o principal fator que determina a espontaneidade destas reações.

Observa-se na Tabela 1 um aumento (em módulo) dos valores de ΔH e ΔG ao passarmos de Cl^- a Br^- , o que é explicado pelo fato de que nos reagentes uma ligação mais frágil é rompida (C – Br), tornando o processo mais exotérmico (e conseqüentemente mais exergônico). Na Tabela 2 ocorre uma inversão, com ΔH e ΔG menores (em módulo) quando o bromo é o grupo de saída. Nesse segundo caso entra em cena a energia de solvatação, que,

embora não seja eficiente para os ânions – considerando-se o DMSO – será mais efetiva sobre o íon cloreto, de tamanho reduzido em comparação ao brometo.

Em relação às características das fases gasosa e solvatada, nota-se uma diferença abundante quando se analisa a mudança de fase para a reação do clorometano, por exemplo. A mudança de fase para a reação supracitada exhibe uma energia em torno de 10,9 kJ/mol, indicando interferência do meio reacional no processamento da reação. Vale ressaltar que tal característica ocorre nos demais casos analisados.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As geometrias otimizadas para as reações estudadas apresentaram resultados satisfatórios para explicar os diversos fatores que podem influenciar no processamento de uma reação do tipo S_N2 como, por exemplo, a ação do solvente no meio reacional, o favorecimento da fase gasosa e o efeito estérico. A partir desses resultados conseguiu-se exemplificar diversos conceitos e características das reações S_N2 abordadas pela literatura da área.

Características cinéticas como a energia de ativação possibilitaram uma explicação mais acurada do caminho da reação. Foi possível perceber como os fatores supracitados afetaram energeticamente as reações. De acordo com os resultados obtidos se pôde perceber que assim como os aspectos geométricos das reações, os dados energéticos corroboraram as informações experimentais da literatura a respeito de fatores como: a espécie de saída, o tipo de substrato e o efeito do solvente. Vale salientar que a característica do Br^- como grupo abandonador foi uma exceção, pois este átomo se comportou de forma contrária ao que é mostrado por trabalhos experimentais, onde tal espécie é um melhor abandonador que o Cl^- , característica que não foi comprovada nessa pesquisa, devido, possivelmente, pelo nível computacional adotado, que muito provavelmente superestimou a energia do complexo reagente ou subestimou a energia do TS.

Outras características importantes das reações estudadas aqui foram os aspectos termodinâmicos. Esses dados possibilitaram estudar as variações de entalpia e energia livre de Gibbs das reações, importantes para a compreensão do desenrolar de uma reação química. A partir de tais dados inferiu-se o caráter exotérmico e exergônico das reações abordadas, concluindo que as mesmas são energeticamente favorecidas e ocorrem de forma espontânea.

A química computacional permitiu uma conexão bastante clara entre conceitos, em geral, vistos e trabalhados de maneira separada, em cursos de química orgânica e físico-química como se fossem ciências dissociadas. Acreditando que a interrelação entre subáreas de uma mesma ciência pode ser uma ferramenta de elevada importância no processo de ensino-aprendizagem, esta ligação entre áreas da química, mediadas por tecnologias bastante atuais, pode ser um diferencial significativo no ensino de química.

Partindo do pressuposto que a relação entre conceito e dado concreto possibilita ao estudante uma otimização de seu aprendizado e, que o uso de outras ferramentas didáticas como imagens, gráficos e tabelas diminui a abstração de diversos conteúdos químicos, como relatados na fundamentação deste trabalho, conclui-se que a presente pesquisa possibilitará

aos estudantes melhor compreensão a respeito das características químicas abordadas durante a pesquisa. E aos professores uma nova ferramenta didática que possibilitará um dinamismo em sala, permitindo uma melhoria no aprendizado de seus alunos.

REFERÊNCIAS

- AIRES, J. et al. Quando objetos digitais são efetivamente para aprendizagem: o caso da matemática. n. Sbie, p. 583–592, 2008.
- ATKINS, PETER; PAULA, JULIO; FRIEDMAN, R. **Quanta, Matter and Change: A molecular approach to physical chemistry**. New York: W. H. Freeman and Company, 2009.
- AUGUSTO, T. G. S. et al. Interdisciplinaridade: concepções de professores da área ciências da natureza em formação em serviço. **Ciência & Educação (Bauru)**, v. 10, n. 2, p. 277–289, 2004.
- BACHRACH, S. M. **Computational Organic Chemistry**. 1. ed. New Jersey: John Wiley and Sons, 2007.
- BARÃO, A. M. C. **Ensino de Química em Ambientes Virtuais**. Universidade Federal do Paraná, 2006.
- BELL, J. T.; FOGLER, H. S. Virtual reality in chemical engineering education. **Proceedings of the ASEE**, n. March, p. 1–6, 1995.
- BENITE, A. M. C.; BENITE, C. R. M. O computador no ensino de química: Impressões versus Realidade. Em Foco as Escolas Públicas da Baixada Fluminense. **Ensaio Pesquisa em Educação em Ciências (Belo Horizonte)**, p. 320–339, 2008.
- Brasil. (1998). **Secretaria de Educação Fundamental. Parâmetros curriculares nacionais: Matemática - ensino de quinta à oitava série**. Brasília: MEC/SEF.
- CABORIN, C.; NETO, A. A. Um exemplo do uso de simulações computacionais aplicados no ensino de equilíbrio químico para estudantes de nível médio. **IV ENCONTRO NACIONAL DE PESQUISA EM CIÊNCIAS**, p. 1-14, 2003.
- CAREY, F. A. **Química Orgânica**. 7. ed. São Paulo: Amgh Editora Ltda, 2011.
- CURTISS, L. A.; REDFERN, P. C.; RAGHAVACHARI, K. Gaussian-4 theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 126, n. 8, p. 84-108, fev. 2007.
- FERREIRA, C. R.; ARROIO, A. Visualizações no Ensino de Química: Concepções de Professores em Formação Inicial. **Química Nova na Escola**, v. 35, n. 3, p. 199–208, 2013.
- GIBIN, G. B.; FERREIRA, L. H. Avaliação dos Estudantes sobre o Uso de Imagens como Recurso Auxiliar no Ensino de Conceitos Químicos. **Química Nova na Escola**, v. 35, n. 1, p. 19–26, 2013.
- GIORDAN, M. Educação em Química e Multimídia. **Química Nova na Escola**, v. 6, p. 6–7, 1997.
- GLUKHOVTSEV, M. N. et al. Gas-Phase Identity S_N2 Reactions of Halide Anions and Methyl Halides with Retention of Configuration. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 45, p. 11258–11264, jan. 1996.
- GOMIDE FREITAS, L. C. Prêmio Nobel de química em 1998: Walter Kohn e John A. Pople. **Química Nova**, v. 22, n. 2, p. 293–298, 1999.
- GONZALES, J. M. et al. Assessment of Density Functional Theory for Model S_N2 Reactions: $CH_3X + F^-$ ($X = F, Cl, CN, OH, SH, NH_2, PH_2$). **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, n. 50, p. 11327–11346, dez. 2001.
- HARTREE, D. R. The calculation of atomic structures. **Reports on Progress in Physics**, v. 11, n. 1, p. 305, jan. 1947.
- KADUK, B.; KOWALCZYK, T.; VAN VOORHIS, T. Constrained Density Functional Theory. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 1, p. 321–370, jan. 2012.
- KULIK, J. A. School mathematics and science programs benefit from instructional technology. **Infobrief Science Resources Statistics**, n. NSF-03 301, 2002.
- LACERDA, V. et al. Reatividade em reações de Diels-Alder: Uma prática computacional. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 727–730, 2007.
- LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 6. ed. São Paulo: Pearson, 2008.

- LEWARS, E. G. **Computational Chemistry**. Cham: Springer International Publishing, 2016.
- M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, G. SCALMANI, V. BARONE, B. MENNUCCI, G. A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, M. CARICATO, X. LI, H. P. HRATCHIAN, A. F. IZMAYLOV, J. BLOINO, G. ZHENG, J. L. SONNENBERG, M. HAD, E. D. J. F. **Gaussian 09** Wallingford CTGAUSSIAN, INC., 2009.
- MARTIN, J. M. L.; DE OLIVEIRA, G. Towards standard methods for benchmark quality ab initio thermochemistry—W1 and W2 theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 111, n. 5, p. 1843–1856, ago. 1999.
- MCMURRY, J. **Química Orgânica**. 1. ed. São Paulo: Cengage, 2016.
- PARTHIBAN, S.; DE OLIVEIRA, G.; MARTIN, J. M. L. Benchmark ab Initio Energy Profiles for the Gas-Phase S_N2 Reactions $Y^- + CH_3X \rightarrow CH_3Y + X^-$ (X,Y = F,Cl,Br). Validation of Hybrid DFT Methods. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, n. 5, p. 895–904, fev. 2001.
- SKAF, M. S. O Prêmio Nobel de Química 2013. **Química Nova na escola**, v. 35, n. 4, p. 243–246, 2013.
- SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. G. **Química Orgânica**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- SOUZA, M. P.; MERÇON, F. “A utilização de recursos computacionais em química no ensino de tabela periódica”. IX Simpósio de educação e sociedade contemporânea: desafios e propostas. A escola e seus sentidos. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2014. Disponível em <http://www.cap.uerj.br/site/images/trabalhos_espacos_de_dialogos/5-Souza_e_Mercon.pdf>. Acesso em: 9 de set. 2017.
- SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry**. 1. ed. New York: Dover Publications, 1996.
- VALENTE, J. A. **Diferentes Usos do Computador na Educação**. In: Computadores e conhecimento: repensando a educação. Campinas: Gráfica Central da UNICAMP, 1993.
- VELÁZQUEZ-MARCANO, A. et al. The Use of Video Demonstrations and Particulate Animation in General Chemistry. **Journal of Science Education and Technology**, v. 13, n. 3, p. 315–323, set. 2004.
- WLADKOWSKI, B. D.; ALLEN, W. D.; BRAUMAN, J. I. The S_N2 Identity Exchange Reaction $F^- + CH_3F \rightarrow FCH_3 + F^-$: Definitive ab Initio Predictions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 51, p. 13532–13540, dez. 1994.

APÊNDICE A

DVD-ROM contendo arquivos .gif com as reações químicas estudadas no presente trabalho.