

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

FERNANDO MASSAROTTI

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE ÁCIDOS ORGÂNICOS POR MEIO
DE MÉTODO SEMI-EMPÍRICO UTILIZANDO-SE QUÍMICA
COMPUTACIONAL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**PATO BRANCO
2015**

FERNANDO MASSAROTTI

**ESTUDO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS PELO MÉTODO DA QUÍMICA
COMPUTACIONAL ATRAVÉS DE CÁLCULOS SEMI-EMPÍRICOS**

Projeto referente ao Trabalho de Conclusão de Curso como requisito parcial para a conclusão do Curso Bacharelado em Química – habilitação bacharelado da UTFPR – Campus Pato Branco.

Professor Orientador: Dr. Vanderlei Aparecido de Lima.

Pato Branco, 2015

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE ÁCIDOS ORGÂNICOS POR MEIO DE MÉTODO SEMI-EMPÍRICO UTILIZANDO-SE QUÍMICA COMPUTACIONAL** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° **6.2.2015-B** de 2010.

Fizeram parte da banca os professores.


Vanderlei Aparecido de Lima


Raquel Dalla Costa da Rocha


Sirlei Dias Teixeira

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, por tudo de bom que me ocorreu durante minha formação acadêmica e a todas as oportunidades que me guiaram a conclusão desta etapa de minha carreira.

Aos meus pais Geraldo e Maria da Penha, que sem o seu incentivo, apoio e fé, eu não conseguiria essa vitória.

Ao meu irmão Leonardo, por toda a ajuda e dedicação ao aconselhar e amparar seu irmão caçula nas horas mais difíceis.

Aos meus amigos e companheiros, que tornaram tudo mais fácil e divertido.

A todos os meus professores por acreditarem em mim.

E por fim meu agradecimento a todas as pessoas que tive o prazer de conviver, família e amigos, que me ajudaram e sempre me ajudarão, meu mais sincero obrigado.

RESUMO

MASSAROTTI, Fernando. Estudo De Ácidos Orgânicos Pelo Método Da Química Computacional Através De Cálculos Semi-Empíricos, 2015. 30f. Monografia – Bacharelado em Química Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco. 2015.

O uso de tecnologias para facilitar a obtenção de informações vem crescendo dia após dia. O constante uso de equipamentos como computadores contribuem para o avanço da tecnologia em inúmeras partes da sociedade. Na química, ela se propaga por meio de tecnologias que facilitam procedimentos laboratoriais para pesquisadores. A química computacional é uma tecnologia desenvolvida para facilitar a busca por informações de estruturas moleculares, e *softwares* foram desenvolvidos com o propósito de evitar que cientistas necessitem passar muitas horas em análises laboratoriais e estudos teóricos. Este trabalho traz o estudo de alguns ácidos orgânicos e suas derivações com halogênios quando submetidos ao método semi-empírico de química computacional. Promove discussão de conceitos de química computacional e suas origens, assim como a sua importância no avanço tecnológico da comunidade científica. O programa MOLDEN, que foi utilizado para desenho das moléculas, mostrou possuir uma interface fácil de se operar, enquanto o programa responsável pelos cálculos, MOPAC, demonstrou uma ótima capacidade de gerar respostas em questão de segundos. Esses resultados sugerem que a química computacional merece ser melhor explorada nas instituições de ensino superior.

Palavras-chave: Ácidos Orgânicos. Química Computacional. *Softwares* Livres.

ABSTRACT

MASSAROTTI, Fernando. Study of Organic Acids Using the Computational Chemistry Method by Semi-Empirical Calculations, 2015. 30f. Monografia – Bacharelado em Química Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco. 2015.

The use of technologies to ease the process of obtaining information is growing every day. The constant usage of equipment such as computers contributes to advance the technology. In chemistry the technologies are made to help scientists do their research using less time than usual. The computational chemistry is a technology developed to make the search for information of molecular structures easier. Computer softwares were made with the purpose to avoid the large amount of time needed by scientist in labs and theoretical studies. This research brings the study of some organic acids and derivations with halogens when submitted to semi-empirical method of computational chemistry. It discusses concepts of computational chemistry and its origins, as well its importance in the technology advance on the scientific community. The software used to draw the molecules, MOLGEN, showed an easy interface to operate, while the software MOPAC, demonstrated a great capacity to do the calculations really fast. These results suggest that the computational chemistry deserve to be better explored in high educational institutes.

Keywords: Organic Acids. Computational Chemistry. Free Softwares.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Interface inicial do software freeware MOLDEN.....	19
Figura 2 Destaque do botão ZMAT Editor.....	19
Figura 3 Janela ZMAT Editor com destaque do botão Substitute atom by Fragment.	20
Figura 4 - Janela ZMAT Editor com destaque da seleção da molécula de metano...	21
Figura 5 – Janela Molden SDL com destaque da seleção de um átomo de hidrogênio da molécula de metano.....	21
Figura 6 – Janela ZMAT Editor com destaque da seleção da do radical COOH-.....	22
Figura 7 – Janela ZMAT Editor com destaque da seleção da opção Mopac.	23
Figura 8 – Janela ZMAT Editor com destaque do botão Write Z-Matrix.....	24
Figura 9 – Ácido Metanoico e Ácido Etanoico	24
Figura 10 – Ácido Propanoico e Ácido Butanoico	25
Figura 11 – Variações do Ácido Etanoico	25
Figura 12 – Variações do Ácido Propanoico	26
Figura 13 – Variações do Ácido Butanoico	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Resultados obtidos para Energia Total, Energia Eletrônica e Repulsão Nucleo-Nucleo.....	30
Tabela 2 -- Resultados obtidos para Potencial de Ionização, Calor de Formação e Energias HOMO/LUMO.....	31
Tabela 3 - Resultados obtidos para Norma Gradiente, Dipolo e Peso Molecular.....	31
Tabela 4 - Resultados Obtidos pela literatura <i>HandBook</i>	32
Tabela 5 - Comparação do resultados do <i>HandBook</i> com o programa MOPAC.....	33

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS.....	11
2.1 Objetivo Geral.....	11
2.2 Objetivos Específicos	11
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	11
3.1 Histórico da Utilização de Computadores.....	11
3.2 Ácidos Orgânicos.....	13
3.2.1 Ácido Metanoico.....	14
3.2.2 Ácido Etanoico	14
3.2.3 Ácido Propanoico.....	14
3.2.4 Ácido Butanoico	15
3.3 HandBook of Organic Chemistry	15
3.4 Química Quântica Computacional	16
3.4.1 MOLDEN.....	16
3.4.2 MOPAC	16
3.4.3 Cálculos Semi-Empíricos e Parametrização	17
4 MATERIAS E MÉTODOS	18
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1 Desenho das Moléculas.....	24
5.1 Resultados dos cálculos Quânticos	27
5.2 Resultados pela busca na literatura <i>HandBook</i>	32
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	34
REFERÊNCIAS.....	35

1 INTRODUÇÃO

Atualmente vivemos na era da informação. A divulgação de novas descobertas e tecnologias tem um fluxo constante tanto na criação de novos métodos quando no aprimoramento dos já existentes. A Química Computacional atraiu em grande escala os olhos da comunidade científica primeiramente em 1998 com os cientistas J.A. Pople e W. Kohn quando estes receberam o Prêmio Nobel de Química pelo desenvolvimento de métodos químicos quânticos computacionais que visam estudar as propriedades de moléculas e suas interações (FREITAS, 1999). Outro Nobel da química e também na área de química computacional em 2013, foi outorgado aos cientistas Martin Karplus, Michael Levitt e Arieh Warshel, estes pesquisadores desenvolveram um conjunto de programas e métodos computacionais que permitiram o estudo detalhado de reações químicas em sistemas macromoleculares, das interações entre átomos e moléculas e de como eles se movem em tais sistemas reacionais (SKAF, 2013).

Estes programas realizam cálculos semi-empíricos de moléculas utilizando-se hamiltonianos, como o PM6, fornecendo como respostas, suas propriedades tais como: energia de formação, energia total, energia eletrônica, repulsão núcleo-núcleo, dipolo, grupo de pontos, potencial de ionização, energias HOMO e LUMO, peso molecular, além da área e volume da molécula.

Com a intenção de facilitar e proporcionar uma melhor compreensão da química orgânica, a Química Computacional se mostra como uma alternativa de aperfeiçoamento e entendimento do estudante na compreensão de fenômenos químicos e físico-químicos (ORTOLAN, 2014) e também de conceitos da Química Quântica. Os programas de química computacional facilitam a capacidade de compreensão dos temas de química e, trazendo uma interface onde é possível visualizar a estrutura de átomos e moléculas.

A combinação destes *softwares* oferece a capacidade de desenhar moléculas e fazer os cálculos desejados com eficácia e rapidez. O objetivo deste trabalho foi o estudo das estruturas e propriedades físico-químicas de alguns ácidos orgânicos e suas variações quando substituídos por halogênios pelo método da química computacional utilizando *softwares* livres.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar as estruturas e as propriedades físico-químicas de ácidos orgânicos substituídos por halogênios por meio de modelagem de química computacional, utilizando *softwares* de livre acesso.

2.2 Objetivos Específicos

- Desenhar as moléculas dos ácidos orgânicos metanoico, etanoico, propanoico e butanoico, no software *MOLDEN*;
- Desenhar as moléculas de ácidos orgânicos com substituintes de haletos;
- Realizar os cálculos semi-empíricos utilizando o software *MOPAC*;
- Localizar o ficheiro de saída do programa;
- Analisar os resultados obtidos;
- Comparar os resultados obtidos com a literatura de referência *HandBook*.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Histórico da Utilização de Computadores

A utilização de computadores e microcomputadores não pode ser considerada uma técnica antiga. Sabe-se que os primeiros passos dados por essa ciência, ocorreram a partir da segunda guerra mundial, ou seja, menos de 100 anos

atrás. Nas últimas décadas os computadores passaram por um enorme avanço tecnológico, eles ficaram menores, mais rápidos e mais eficientes, eles evoluíram muito em menos de um século. O que muitos acreditam ser chamados de computadores, na realidade são microcomputadores, computadores pessoais com sistemas operacionais que têm alta qualidade e desempenho (GOMES; MARTINS; VAZQUES, 2002).

De acordo com Gomes (2002): “Essa combinação de *hardware e software* estimulou diversos pesquisadores a iniciarem a adaptação de programas para esses sistemas operacionais para computadores pessoais de alta qualidade”. Vários programas de química e física computacionais surgiram a medida que o desempenho dos computadores aumentava e assim essas ciências evoluíram cada vez mais.

Os conceitos de química quântica computacional têm sido uma ótima ferramenta que pode ser aplicada em diversas áreas como desenho de novos fármacos, ciência dos materiais, sínteses em geral, etc. As previsões da química quântica computacional são utilizadas como informação complementar em investigações científicas. Apesar de ser uma área promissora, certos pesquisadores são desencorajados a utilizar essa ferramenta pela falta de contato com a área ou por dificuldades que possam encontrar, por conta dos complexos conceitos e interfaces da química computacional (ALLOUCHE, 2010). Além destas dificuldades, existe ainda o fato de que os programas que apresentam uma melhor interface nessa área de química computacional são pagos e altamente onerosos.

Um dos programas de química quântica computacional que é amplamente utilizado é o conhecido Gaussian, que é considerado uma poderosa ferramenta de pesquisa para prever como certas substâncias e reações se comportarão em determinadas circunstâncias. Como uma ferramenta assim pode ser de difícil acesso por se pago, tem-se como opção outros programas gratuitos como MOLDEN e MOPAC.

Programas como o MOLDEN e MOPAC são alternativas viáveis para a modelagem molecular e em pesquisas em instituições de Ensino Superior. Segundo Schaftenaar e Noordik (2000):

“O Programa MOLDEN soma o poder da computação gráfica com a interpretação de cálculos. Outros programas de visualização têm sofisticadas características para mostrar detalhes estruturais, mas o MOLDEN é bastante original na sua cobertura sobre características de estrutura eletrônica. MOLDEN foi desenvolvido como uma ferramenta geral para superar as barreiras que podem dificultar o uso de técnicas de química computacional e seus programas. Ele facilita o acesso a esses programas com uma interativa preparação para a entrada do programa”.

O programa MOPAC completa as lacunas deixadas pelo MOLDEN, sua biblioteca de informação só não possui o que não está disponível na literatura. De acordo com o criador do programa, James P. Stewart, as únicas exceções para a interpretação de átomos e moléculas que o MOPAC não faz, são as mesmas que não estão presentes na literatura. A utilização do MOPAC e seus Hamiltonianos juntamente com o MOLDEN traz uma combinação quase perfeita entre simplicidade e complexidade, onde o MOPAC reproduz complexos cálculos quânticos sobre moléculas desenhadas no MOLDEN em questão de segundos.

3.2 Ácidos Orgânicos

O que caracteriza uma substância como ácido orgânico é a presença de um átomo de hidrogênio positivamente polarizado. Existem dois principais tipos de ácidos orgânicos: aqueles que contêm um átomo de hidrogênio ligado a um átomo eletronegativo de oxigênio (ligação O-H) como o ácido acético, e aqueles como o ácido metanoico, que contêm um átomo de carbono ligado a um oxigênio com uma ligação simples e a outro oxigênio com uma ligação dupla (grupamento carboxila), também conhecidos como ácidos carboxílicos (McMurry, 2008).

3.2.1 Ácido Metanoico

Também conhecido como ácido fórmico, o ácido metanoico é o mais simples dos ácidos carboxílicos. Ele é formado por um átomo de hidrogênio ligado ao grupamento de ácido carboxílico (COOH), portanto possui a fórmula HCOOH. É encontrado em formigas, abelhas e algumas plantas. Tem ampla utilização desde medicamentos até germicidas (FIORUCCI; SOARES; CAVALHEIRO, 2002).

3.2.2 Ácido Etanoico

O ácido etanoico é comumente conhecido como ácido acético. Tornou-se uma substância famosa por sua participação no vinagre. No seu caso, é formado pela ligação do radical metil (CH₃-) ao grupamento de ácido carboxílico, portanto possui a fórmula CH₃COOH. Atualmente é produzido sinteticamente por fermentação de microrganismos. É amplamente usado como condimento alimentício (vinagre), na elaboração de medicamentos, e também em tintas e corantes (CETESB, 2012).

3.2.3 Ácido Propanoico

Também conhecido como ácido propiônico e ácido propílico. Sua fórmula é semelhante a do ácido etanoico, porém o radical ligado ao grupamento de ácido carboxílico é o etil (CH₃CH₂-), portanto tem a fórmula CH₃CH₂COOH. Ele é obtido pela oxidação do álcool propanol e do aldeído propanal. O ácido propanoico e seus derivados são utilizados como conservantes alimentícios, especialmente em pães (CAMPOS, 1997).

3.2.4 Ácido Butanoico

O ácido butanoico é também conhecido como ácido butírico. O radical ligante é o n-propil ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$), assim sua fórmula é $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. É obtido a partir do butiraldeído, um derivado do acetileno. Seu uso é destinado à produção de ésteres, na obtenção de sabores artificiais, e também na indústria do plástico (FIORUCCI; SOARES; CAVALHEIRO, 2002).

3.3 *HandBook of Organic Chemistry*

O *HandBook of Organic Chemistry* é um livro muito útil para estudantes, professores e pesquisadores. É uma ferramenta extremamente conveniente, pois ele traz uma completa biblioteca de dados da maioria dos compostos orgânicos conhecidos. Seu título traduzido é “Manual de Química Orgânica”, o que resume o que ele é. Neste livro são encontradas tabelas de constantes físicas e físico-químicas de compostos orgânicos e inorgânicos (apesar do nome), além de outras informações como propriedades termodinâmicas. O livro é dividido em onze sessões, desde tabelas contendo inúmeras informações sobre compostos orgânicos, até algumas técnicas de manipulações laboratoriais.

Diferente da primeira edição deste livro que foi publicada quinze anos antes, esta edição apresenta uma vasta gama de discussões sobre os dados, como foram obtidos e como são utilizados pela ciência moderna. Este também apresenta uma maior variedade de tabelas e figuras, facilitando a compreensão quando consultado. Certas tabelas foram impressas mais de uma vez, porém com uma ordem diferente das informações, a fim de facilitar ainda mais a coleta de dados. O livro também contém alguns endereços de internet que servem como fonte de informações complementares. Apesar deste manual possuir mais de mil páginas, ele é considerado compacto e acessível (GOKEL, 2003).

3.4 Química Quântica Computacional

A Química Computacional pode ser descrita como ensaios laboratoriais feitos em computador e não utilizando reagentes. Sua abrangência pode ser dividida em métodos empíricos que usam os parâmetros das leis da natureza como Informática Química, Mecânica Estatística, Mecânica Molecular e Métodos Semi-Empíricos, ou não-empíricos conhecidos como Química Quântica *Ab Initio*. Esta última apresenta métodos desenvolvidos exclusivamente com dados teóricos não incluindo nenhuma informação experimental (GILBERT, 2007).

3.4.1 MOLDEN

O programa MOLDEN é um *software* gratuito onde é possível desenhar, visualizar e estudar inúmeros tipos de estruturas químicas. O programa possui uma biblioteca de dados que são gerados pela mecânica quântica. O MOLDEN tem a capacidade de leitura de arquivos oriundos de outros programas similares como o GAMES e o GAUSSIAN, que são programas para desenho e obtenção de informações atômicas e moleculares que utilizam do método *Ab Initio*. A utilização do MOLDEN é de maneira simples, pois toda a modelagem das moléculas pode ser feita por “cliques”, com as instruções corretas não ocorrendo falhas em sua utilização (SCHAFTENAAR; NOORDIK, 2000).

3.4.2 MOPAC

O MOPAC é um programa com o intuito de estudo de sólidos, estruturas moleculares e reações por meio do conteúdo semi-empírico de orbital molecular baseado na aproximação NDDO (Neglect of Differential Diatomic Overlap) de Dewar e Thiel. Este *software* utiliza-se de Hamiltonianos semi-empíricos para a obtenção de orbitais moleculares, calor de formação e seus demais derivados considerando a

geometria molecular de cada espécie química modelada. Apesar do MOPAC ser baseado em muitos conceitos de teoria quântica, termodinâmica e matemática avançada, o usuário não precisa conhecer ou nem mesmo entender estes conceitos avançados. A modelagem dos dados são mostrados de maneira muito simples, sendo possível que o foco dos usuários permaneça na química envolvida e não na quântica e termodinâmica utilizada para a modelagem. A maneira mais simples de definir como o MOPAC funciona é que o usuário cria um arquivo que define um sistema molecular e o tipo de cálculo que o programa deve fazer por meio de comandos simples. O usuário faz com que o programa gere outro arquivo baseado nos cálculos desejados e por fim o usuário obtém a informação desejada deste arquivo (STEWART 2007).

3.4.3 Cálculos Semi-Empíricos e Parametrização

Os cálculos semi-empíricos são configurados com a mesma estrutura do método Hartree-Fock (método utilizado para calcular a equação de Schrodinger independentemente do tempo) juntamente com um Hamiltoniano e uma função de onda. Nessa configuração, certas informações são aproximadas ou completamente ignoradas, ou ainda como citado anteriormente, negligenciadas (NDDO), portanto com o objetivo de diminuir os erros introduzidos pela omissão de parte do cálculo o método é submetido a uma parametrização, que geralmente é o ajuste dos resultados experimentais com um estimado parâmetro.

Dentre os vários existentes é importante ressaltar os métodos MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap), AM1 (Austin Model 1), PM3 (Parameterization Model 3) e PM6 (Parameterization Model 6), pois estão entre os mais comumente usados. O MNDO é considerado o predecessor dos outros métodos, ele gera resultados qualitativos para vários sistemas orgânicos, contudo pode gerar resultados imprecisos. O AM1 é consideravelmente melhor que o MNDO, principalmente com a predição do calor de formação, porém ele tem uma aplicação limitada aos elementos H, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Br e I. O PM3 é limitado aos mesmos elementos de AM1 com a exceção do Br, sua melhora é principalmente

notada nas medidas de energia e comprimento de ligação (Young, 2001). O método utilizado neste trabalho foi o PM6. Este hamiltoniano é uma re-parametrização do PM3 o que o torna um dos métodos mais utilizados, já que além de sua aprimorada precisão ele gera resultados para mais de 70 elementos e parâmetros como energia total, dipolo, potencial de ionização, entre outros.

4 MATERIAS E MÉTODOS

4.1 Aquisição dos Softwares

O programa MOLDEN é gratuito e pode ser adquirido fazendo seu *Download* pela internet pelo site: <http://www.cmbi.ru.nl/molden>, assim como o programa MOPAC pelo site: <http://openmopac.net>

4.2 Desenvolvimento do Processo

Para o desenho das moléculas foram seguidos os seguintes passos:

- O programa *Molden* foi aberto (Figura 1);
- Clicado no botão *ZMAT Editor* (Figura 2);
- Clicado no botão *Substitute atom by Fragment* (Figura 3);
- Selecionado a molécula de metano CH₄ (Figura 4);
- Selecionado qualquer átomo de hidrogênio da molécula de metano que apareceu na janela Molden SDL(Figura 5);
- Clicado novamente no botão *Substitute atom by Fragment* ;
- Selecionado a função orgânica COOH- (ácido carboxílico) (Figura 6);

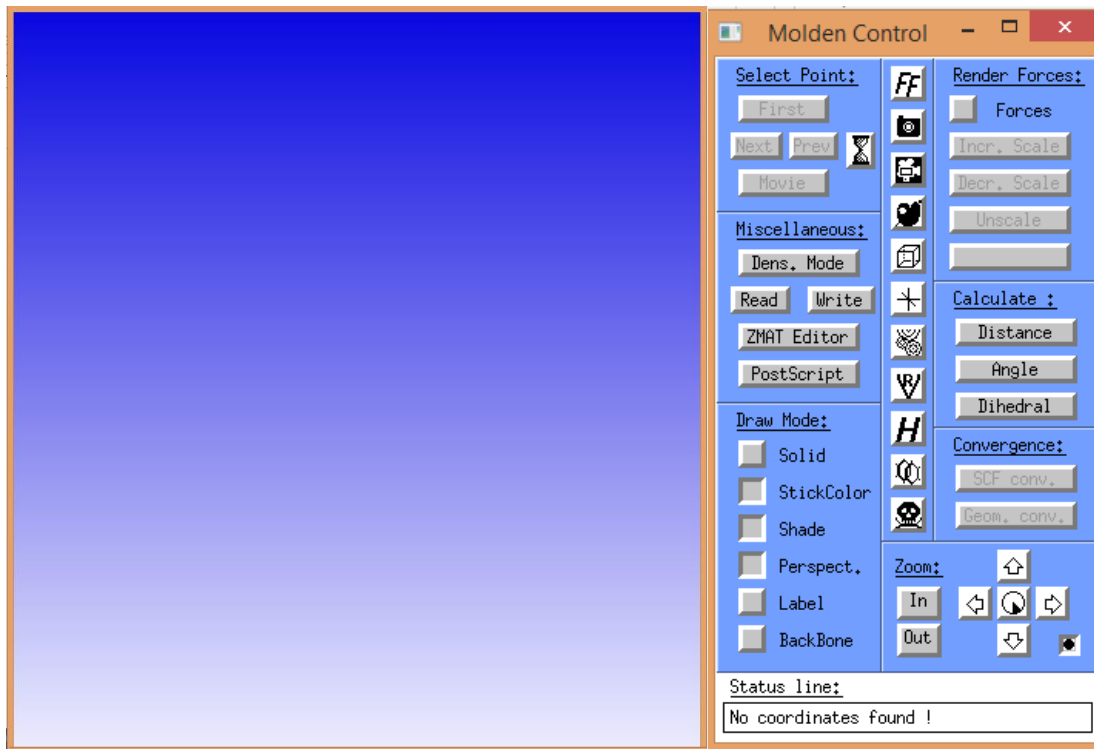


Figura 1 Interface inicial do software freeware MOLDEN.

Na figura 1 observam-se duas janelas, o *Molden Control* e *Molden*. A janela *Molden* é a interface gráfica, é onde o desenho das moléculas é representado pelo programa, e o *Molden Control* é o controle geral do programa, onde é possível mudar os aspectos visuais da molécula assim como abrir novas janelas para novas funções, entre elas é claro, a janela *ZMAT Editor*, onde é escrita e manipulada a molécula desejada (RATUCHNE, 2014).

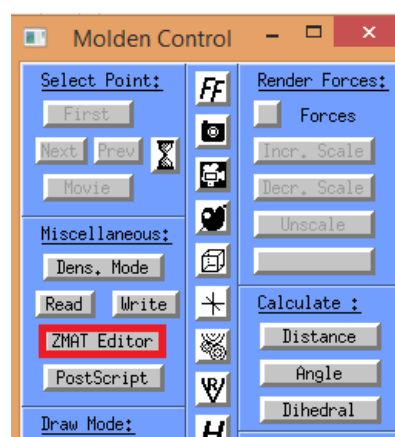


Figura 2 Destaque do botão ZMAT Editor.



Figura 3 Janela ZMAT Editor com destaque do botão **Substitute atom by Fragment**.

A figura 3 mostra a janela de modelagem da molécula pelo programa. O desenho da molécula pode ser iniciado de duas maneiras: clicando no botão *Add Line* ou no botão *Substitute atom by Fragment*.

Iniciando a modelagem pelo *Add Line*, o programa mostra uma tabela periódica, assim para iniciar a modelagem basta clicar em no elemento desejado e assim sucessivamente. Pelo botão *Substitute atom by Fragment* o programa oferece uma lista de moléculas ou radicais já presentes na biblioteca do Molden, portanto, basta selecionar o item desejado e é possível fazer a modelagem a partir de uma molécula pré-desenhada (RATUCHNE, 2014).

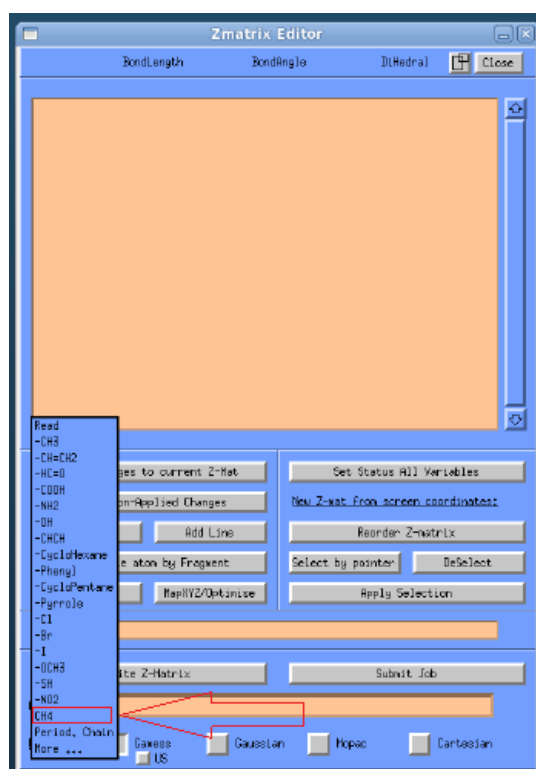


Figura 4 - Janela ZMAT Editor com destaque da seleção da molécula de metano.

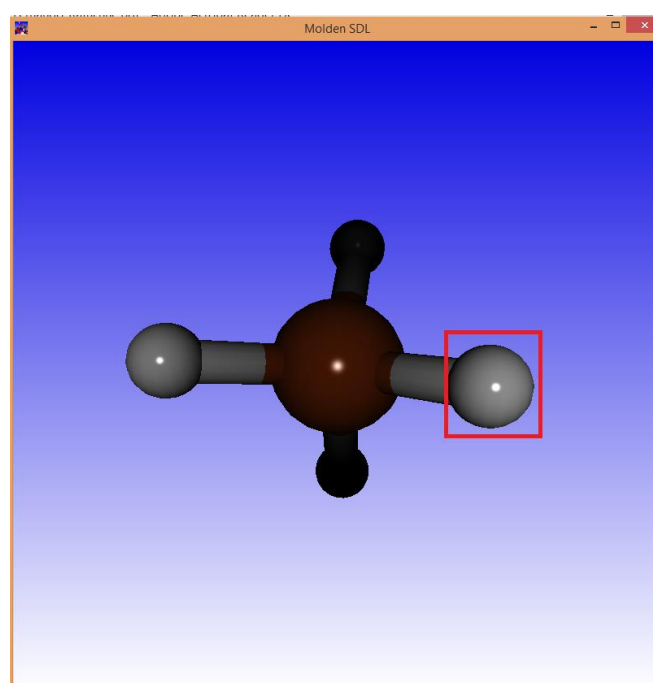


Figura 5 – Janela Molden SDL com destaque da seleção de um átomo de hidrogênio da molécula de metano.

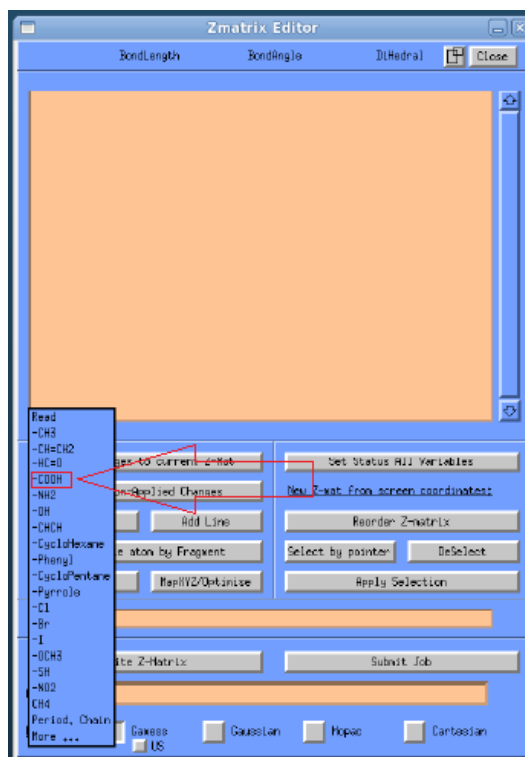


Figura 6 – Janela ZMAT Editor com destaque da seleção da do radical COOH-.

Neste momento a molécula obtida é a do ácido etanoico (Figura 9), portanto as outras moléculas de ácidos foram desenhadas a partir desse ácido orgânico.

Para continuar desenhando, os seguintes passos foram executados:

- Foi selecionado outro hidrogênio da molécula de metano;
- Clicado novamente no botão *Substitute atom by Fragment*;
- Escolhido o radical CH₃- (Metil);
- Selecionado um hidrogênio do último radical adicionado;
- Clicado novamente no botão *Substitute atom by Fragment*;
- Escolhido novamente o radical CH₃- (Metil);
- Esse padrão de passos foi seguido até obter cada molécula de ácido desejada.

Para o desenho das variações de cada ácido o procedimento foi extremamente parecido, com a diferença da substituição de um hidrogênio do carbono alfa de cada molécula pelos elementos Cl, F, Br e I. Portanto cada ácido teve quatro variações (com exceção do ácido fórmico).

Para o procedimento de calcular os parâmetros desejados, os seguintes passos foram executados:

- Com a molécula desenhada, foi marcada a opção “Mopac” na parte inferior da janela *ZMAT Editor* (Figura 7);
- Digitado o nome desejado na barra onde diz *File Name*;
- Clicado no botão *Write Z-Matrix* (Figura 8);
- Um arquivo foi criado no diretório onde está instalado o *Molden*;
- Clicado com o botão direito do mouse em cima do arquivo e escolhido a opção “abrir com”;
- Na lista de programas foi escolhido o programa *Mopac*;

Um arquivo de texto foi criado e nele estará contido todos os cálculos que o programa MOPAC pode realizar, referente a molécula desejada. Para aplicar o método semi-empírico PM6, o arquivo de texto criado foi aberto no programa WordPad (Editor de texto simples padrão do Windows), e na primeira linha da primeira página foi digitada a frase “PM6 OPT PRECISE”. O arquivo então foi salvo e aberto novamente no programa MOPAC. Diferente da primeira vez, este último arquivo não traz inúmeras informações, tornando fácil a observação e, portanto a obtenção dos parâmetros físico-químicos.

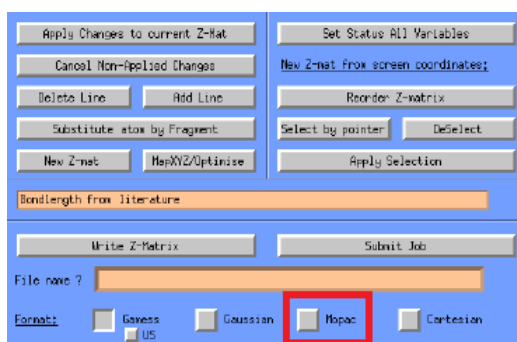


Figura 7 – Janela ZMAT Editor com destaque da seleção da opção Mopac.

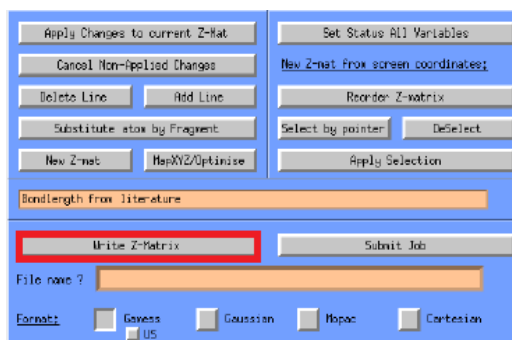


Figura 8 – Janela ZMAT Editor com destaque do botão Write Z-Matrix.

Este trabalho foi produzido exatamente como descrito neste procedimento, e como citado anteriormente é notável a simplicidade de ações que são tomadas em relação as informações obtidas. Ao final desta metodologia já está feito o desenho das moléculas assim como os cálculos desejados, esta é provavelmente uma das melhores combinações para o uso de programas em química computacional: MOLDEN e MOPAC.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Desenho das Moléculas

Os resultados para as moléculas desenhadas estão representados pelas figuras de 9 a 13.

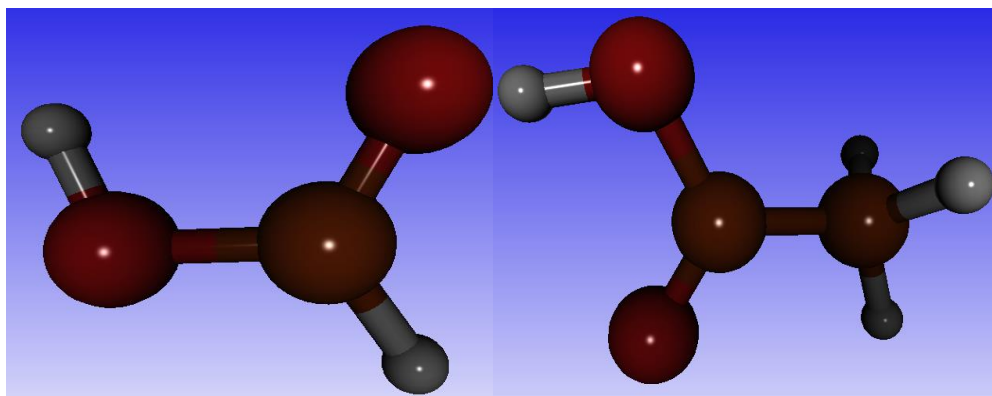


Figura 9 – A esquerda Ácido Metanoico e a direita Ácido Etanoico

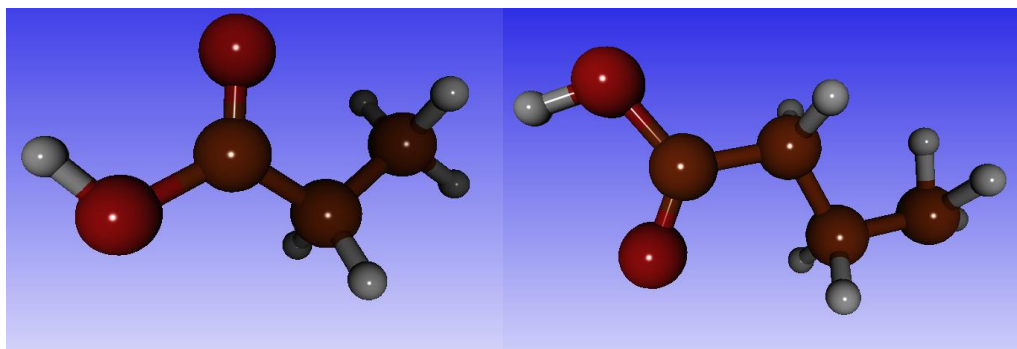


Figura 10 – A esquerda Ácido Propanóico e a direita Ácido Butanóico

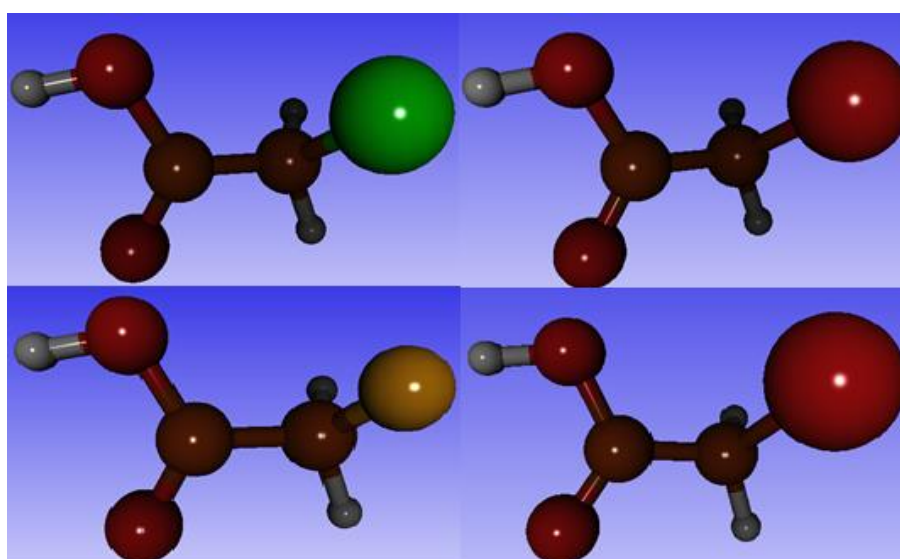


Figura 11 – Variações do Ácido Etanóico com a substituição de um hidrogênio do carbono alfa pelos halogênios Cl (em verde), Br (Canto superior direito), F (em amarelo) e I (canto Inferior direito).

Dentre todos os resultados obtidos pelo programa MOLDEN, nenhuma figura mostra a dupla ligação carbono-oxigênio da função orgânica de ácido carboxílico. Contudo nas informações que o programa mostra enquanto se desenha, referentes a distância de ligação, o programa mostra que há uma ligação carbono-oxigênio com um menor valor em seu comprimento, portanto é entendido que apesar de a interface visual não representar a dupla ligação, ela está presente e foi considerada nos cálculos efetuados pelo programa MOPAC.

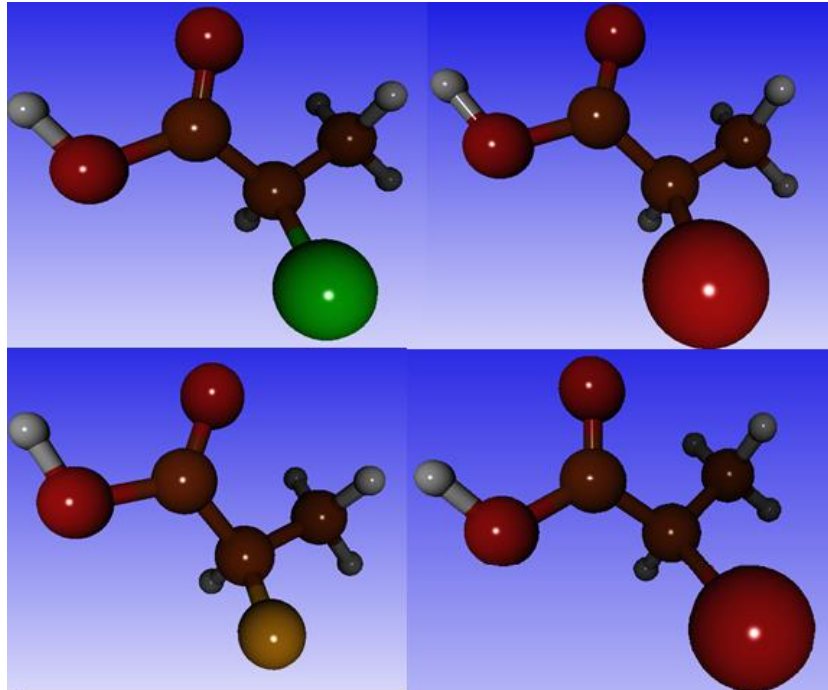


Figura 12 – Variações do Ácido Propanóico com a substituição de um hidrogênio do carbono alfa pelos halogênios Cl (em verde), Br (Canto superior direito), F (em amarelo) e I (canto Inferior direito).

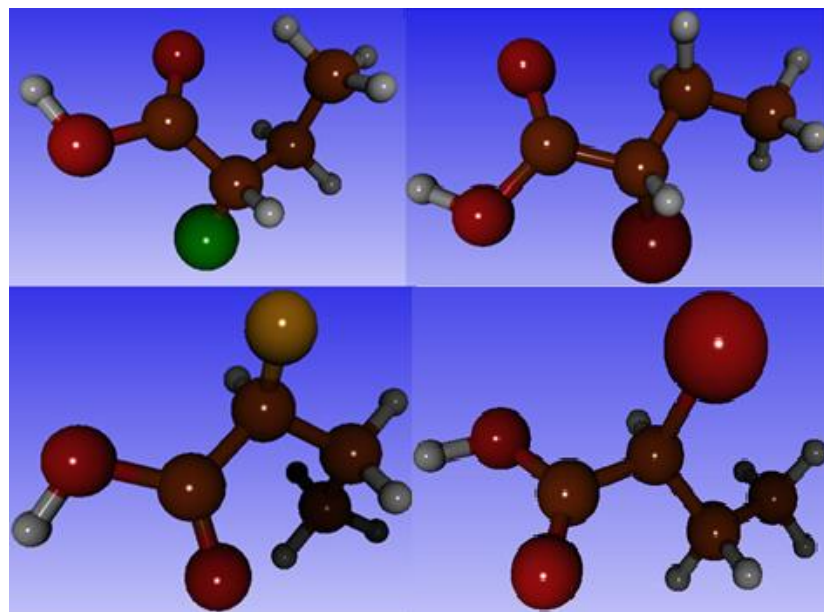


Figura 13 – Variações do Ácido Butanóico com a substituição de um hidrogênio do carbono alfa pelos halogênios Cl (em verde), Br (Canto superior direito), F (em amarelo) e I (canto Inferior direito).

Estas são as representações dos resultados gerados na primeira parte deste estudo, onde apenas a modelagem foi efetuada. A observação das moléculas dos ácidos são como representadas em figuras e desenhos de livros, artigos e apostilas de ciência e química.

É notável a diferença que há entre o átomo de hidrogênio substituído e o halogênio empregado. Em todos os casos eles são discerníveis por uma cor diferente, os átomos de cloro são representados pela coloração verde, os de flúor pela coloração amarela e os de bromo e iodo pela mesma cor do oxigênio, vermelha, contudo nesses casos é possível diferenciá-los pelo tamanho do átomo, onde o maior representa o elemento iodo, seguido pelo bromo e por fim o oxigênio.

5.1 Resultados dos cálculos Quânticos

O programa MOPAC fez os cálculos utilizando o hamiltoniano PM6 para potencial de ionização, calor de formação, energias HOMO e LUMO, repulsão núcleo-núcleo, energia eletrônica, energia total, norma gradiente e dipolo. Uma breve discussão sobre cada parâmetro calculado foi sugerida de acordo com a literatura:

Potencial de Ionização

Potencial de Ionização a energia mínima necessária para retirar o primeiro elétron da camada de valência de um átomo, ou seja, o elétron mais distante do núcleo do átomo. Esta energia pode variar conforme certas características do elemento. Como a carga do núcleo, quanto mais carga positiva o núcleo possuir mais fortemente ele atrairá seus elétrons e mais energia será consumida para retirá-los, e também o tamanho do átomo, que quanto menor o raio atômico, mais perto os elétrons estão do núcleo, portanto uma maior energia seria necessária para retirá-los (ARROIO; HONÓRIO; SILVA, 2010)

Calor de Formação

O calor de formação, também conhecido como entalpia de formação, de um composto é a variação da energia total da reação para sua obtenção, levando em conta os elementos que ele é constituído. Geralmente é representado pelo ΔH , porém também é encontrado em kJ/mol e kCal/mol. Quando o valor ΔH é positivo, as ligações de formação dos produtos são mais fracas que as ligações de formação dos reagentes, portanto calor é absorvido e a reação é determinada endotérmica. Se ΔH é negativo, as ligações de formação dos produtos são mais fortes que as ligações de formação dos reagentes, logo calor é liberado e a reação é determinada exotérmica (McMurry, 2008).

Energia HOMO/LUMO

A energia do orbital molecular mais alto ocupado (highest occupied molecular orbital, HOMO) e do orbital molecular mais baixo desocupado (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO), tem sido utilizadas como índices de reatividade química e é comum a sua comparação com outros índices como afinidade eletrônica e até mesmo potencial de ionização. A energia do HOMO mede o caráter de doador de elétrons de um composto e a energia do LUMO mede o caráter receptor de elétrons. Logo, é determinado que quanto maior a energia do HOMO, maior a capacidade de doar elétrons e, quanto menor a energia do LUMO menor será a resistência para aceitar elétrons (ARROIO; HONÓRIO; SILVA, 2010).

Repulsão Núcleo-Núcleo (eV)

É o valor dado para a força de repulsão resultante entre os núcleos atômicos da molécula. Como todo núcleo dos átomos é positivamente carregado, ocorre uma repulsão entre eles levando em conta a distância e o valor da carga de um núcleo para outro (STEWART, 1993).

Energia Eletrônica (eV)

Segundo ARROIO, HONÓRIO e SILVA, a energia eletrônica é determinada mediante a aproximação de Born-Oppenheimer, ou seja, assumindo-se uma posição

fixa dos núcleos, a equação de Schrödinger é resolvida a fim de se encontrar a energia eletrônica da molécula.

Energia Total (eV)

A energia total é frequentemente utilizada para estimar a estabilidade de uma espécie química, e corresponde à soma da energia de repulsão nuclear com a energia eletrônica (ARROIO; HONÓRIO; SILVA, 2010).

Norma Gradiente

A norma gradiente e o valor referente a geometria de otimização das moléculas desenhadas que pode refletir a precisão que os resultados foram calculados, quanto mais próximo de zero maior é a precisão do cálculo (STEWART, 1993).

Dipolo

O momento dipolar determina se uma molécula é polar ou apolar. Ele é medido entre cada ligação estabelecida por dois átomos, e então somado para se obter um valor final para a molécula. Valores iguais a zero indicam que a molécula é apolar e valores diferentes de zero indicam que a molécula é polar. O momento dipolar é simplesmente calculado pela multiplicação da carga elétrica parcial pela distância entre os átomos. Esses valores individuais de momento dipolar são representados como vetores que se direcionam no sentido de um ou outro átomo. Na determinação do momento dipolar de uma molécula dois importantes fatores são levados em conta, a diferença de eletronegatividade entre os átomos e a geometria da molécula.

A eletronegatividade é o potencial que cada átomo tem de atrair elétrons. Seus valores podem ser encontrados na tabela periódica e são conhecidos como escala de Pauling, pois ela foi determinada por Linus Pauling. A diferença de eletronegatividade dos elementos geralmente determina a polaridade da molécula. Quando se tem uma molécula diatômica como por exemplo, o ácido clorídrico, HCl, observa-se os seguintes fatos: o cloro possui mais elétrons que o Hidrogênio, ele

também é maior, portanto seu raio atômico e sua maior quantidade de elétrons (Inclusive na camada de valência) mostram que o cloro é mais eletronegativo que o Hidrogênio. Logo imagina-se um vetor na direção do cloro indicando uma maior nuvem eletrônica em um lado da molécula. Isso indica que a molécula será polar (FEITOSA, LEAL, LIMA, 2010).

O resultados obtidos para energia total, energia eletrônica e repulsão núcleo-núcleo estão representados na tabela 1.

Tabela 1 – Resultados obtidos para energia total, energia eletrônica e repulsão nucleo-nucleo			
Ácidos Orgânicos	Energia Total (eV)	Energia Eletrônica (eV)	Repulsão Núcleo-Núcleo (eV)
Ácido Metanoico	-732,85	-1596,22	863,37
Ácido Etanoico	-883,02	-2436,81	1553,79
Ácido Etanoico (Flúor)	-1340,17	-3636,56	2296,39
Ácido Etanoico (Cloro)	-1123,69	-3307,04	2183,35
Ácido Etanoico (Bromo)	-	-	-
Ácido Etanoico (Iodo)	-1117,81	-3189,72	2071,91
Ácido Propanoico	-1032,80	-3372,53	2339,73
Ácido Propanoico (Flúor)	-1492,86	-4801,62	3308,76
Ácido Propanoico (Cloro)	-1,29	-4464,19	3169,87
Ácido Propanoico (Bromo)	-1249,70	-4343,27	3093,56
Ácido Propanoico (Iodo)	-1250,62	-4287,91	3037,29
Ácido Butanoico	-	-	-
Ácido Butanoico (Flúor)	-1640,01	-5934,41	4294,39
Ácido Butanoico (Cloro)	-1423,56	-5563,42	4139,85
Ácido Butanoico (Bromo)	-1397,02	-5402,95	4005,92
Ácido Butanoico (Iodo)	-1417,56	-5374,18	3956,63

- Não calculado pelo MOPAC

O resultados obtidos para potencial de ionização, calor de formação e repulsão e energias HOMO e LUMO estão representados na tabela 2.

Tabela 2 – Resultados obtidos para potencial de ionização, calor de formação e energias HOMO/LUMO

Ácidos Orgânicos	Potencial de Ionização (eV)	Calor de Formação (kCal/mol)	Energia HOMO/LUMO (eV)
Ácido Metanoico	11,58	-87,93	-11.58 /0.15
Ácido Etanoico	11,97	-100,39	-11.37 /0.58
Ácido Etanoico (Flúor)	11,63	-139,06	-11.63 /0.11
Ácido Etanoico (Cloro)	11,04	-101,65	-11.04 /-0.34
Ácido Etanoico (Bromo)	-	-	-
Ácido Etanoico (Iodo)	10,40	-78,78	-10.40 /-1.85
Ácido Propanoico	11,21	-103,95	-11.21 /0.63
Ácido Propanoico (Flúor)	11,34	-147,34	-11.34 /0.55
Ácido Propanoico (Cloro)	11,08	-112,36	-11.08 /-0.26
Ácido Propanoico (Bromo)	10,52	-99,04	-10.52 /-0.45
Ácido Propanoico (Iodo)	9,24	-85,80	-9.24 /-0.42
Ácido Butanoico	-	-	-
Ácido Butanoico (Flúor)	11,27	-152,72	-11.27 /0.23
Ácido Butanoico (Cloro)	11,02	-114,94	-11.02 /-0.29
Ácido Butanoico (Bromo)	10,93	-103,61	-10.93 /-1.00
Ácido Butanoico (Iodo)	10,22	-90,17	-10.22/ -1.66

- Não calculado pelo MOPAC

O resultados obtidos para norma gradiente, dipolo e peso molecular estão representados na tabela 3.

Tabela 3 – Resultados obtidos para norma gradiente, dipolo e peso molecular

Ácidos Orgânicos	Norma Gradiente	Dipolo	Peso Molecular
Ácido Metanoico	0,03	-	46,02
Ácido Etanoico	30,11	2,08	60,05
Ácido Etanoico (Flúor)	0,04	0,73	78,04
Ácido Etanoico (Cloro)	0,01	1,23	94,49
Ácido Etanoico (Bromo)	-	-	-
Ácido Etanoico (Iodo)	0,03	1,78	185,94
Ácido Propanoico	32,28	1,96	74,07
Ácido Propanoico (Flúor)	0,82	0,85	92,07
Ácido Propanoico (Cloro)	0,71	2,26	108,52
Ácido Propanoico (Bromo)	0,44	2,00	152,97
Ácido Propanoico (Iodo)	0,65	2,07	199,97
Ácido Butanoico	-	-	-
Ácido Butanoico (Flúor)	0,04	1,18	106,09
Ácido Butanoico (Cloro)	0,08	2,69	122,55
Ácido Butanoico (Bromo)	0,04	2,09	167,00
Ácido Butanoico (Iodo)	0,04	1,98	214,00

- Não calculado pelo MOPAC

A análise dos resultados exibidos nas tabelas mostra que o método é capaz de discernir os átomos substituintes nas moléculas e gerar valores diferentes para

cada um deles. Era esperado uma diferença em todos os parâmetros, pois ao substituir um átomo de hidrogênio por um átomo de um halogênio inúmeras propriedades das moléculas são alteradas. Estas variações podem ser causadas pela diferente eletronegatividade do halogênio inserido, pelo tamanho do átomo ou até mesmo pelas propriedades específicas que cada elemento possui. Respostas definitivas e exatas para essa diferença nos parâmetros analisados, necessitariam de um maior tempo de estudo e no essencial acesso das informações sobre como o programa funciona e do suporte que o desenvolvedor precisaria fornecer.

5.2 Resultados pela busca na literatura *HandBook*.

Apesar de a literatura *HandBook* ser extensa e considerada completa, a busca aos valores com o objetivo de comparar ambos os resultados foi insatisfatória, pois apesar de serem moléculas simples, os ácidos estudados acabam sendo muito específicos e a literatura não traz informações completas para as moléculas desejadas. É válido ressaltar, que algumas das informações não puderam ser encontradas, por conta da nomenclatura utilizada na literatura não ser coerente com a utilizada neste trabalho, lembrando que variações dos nomes dos ácidos foram levados em conta, mesmo assim o *HandBook* forneceu pouca informação relevante. Os resultados que foram encontrados estão representados na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados Obtidos pela literatura <i>HandBook</i>			
Ácidos Orgânicos	Calor de Formação (kCal/mol)	Dipolo (B)	Potencial de Ionização (eV)
Ácido Metanoico	-101,51	1,35	11,05
Ácido Etanoico	-115,71	1,92 (20) B	10,69
Ácido Etanoico (Fluor)	-164,5	-	10,37
Ácido Etanoico (Cloro)	-122,3	2,31 (30) B	10,97
Ácido Propanoico	-122,07	1,77(25) B	10,24
Ácido Propanoico (Cloro)	-125	-	-

- Não calculado pelo MOPAC

B - Solvente Benzeno.

A tabela 5 mostra a comparação dos resultados obtidos pelo programa e pela busca na literatura.

Ácidos Orgânicos	Calor de Formação (kCal/mol)		Dipolo (B)		Potencial de Ionização (eV)	
	<i>HandBook</i>	MOPAC	<i>HandBook</i>	MOPAC	<i>HandBook</i>	MOPAC
Ácido Metanoico	-101,51	-87,93	1,35	-	11,05	11,58
Ácido Etanoico	-115,71	-100,39	1,92 (20) B	2,08	10,69	11,97
Ácido Etanoico (Fluor)	-164,5	-139,06	-	0,73	10,37	11,63
Ácido Etanoico (Cloro)	-122,3	-101,65	2,31 (30) B	1,23	10,97	11,04
Ácido Propanoico	-122,07	-103,95	1,77(25) B	1,96	10,24	11,21
Ácido Propanoico (Cloro)	-125	-112,36	-	2,26	-	11,08

- Não calculado pelo MOPAC

B - Solvente Benzeno.

Como neste trabalho foram utilizados ácidos com substituintes para sua elaboração, foi feita uma análise mais elaborada em relação aos valores obtidos para o momento dipolo, já que o mesmo pode refletir em mudanças em suas características. Como discutido anteriormente o momento dipolar de uma molécula é determinado pela soma de todos os dipolos formados a cada dois átomos que se ligam. Logo com uma substituição de um átomo de hidrogênio por um halogênio em uma molécula pode levar a grandes mudanças em seu momento dipolar, pois o mesmo depende do raio atômico de cada elemento e da sua eletronegatividade.

Todos os elementos que foram substituídos no lugar do hidrogênio, são maiores e possuem maior eletronegatividade, portanto era esperado que o momento dipolar se alterasse em duas possíveis formas: aumentando seu valor de conforme aumenta a eletronegatividade ou conforme aumenta o raio atômico do halogênio substituinte. Esse padrão sugerido não foi obtido, conforme pode ser observado na tabela 3, contudo mudanças foram observadas no momento dipolar. Como os resultados obtidos não foram os esperados sugere-se que ou o programa fez os cálculos erroneamente ou a suposição da alteração do momento dipolar de acordo com a mudança do elemento substituinte estava errada.

A comparação com a literatura poderia ser a chave para determinar qual das suposições estaria correta, contudo uma afirmação definitiva não pode ser encontrada já que a literatura não fornece alguns valores. Porém é possível observar que a uma diferença nos valores obtidos pelo MOPAC e na literatura *Handbook*, o que leva a crer que pode tender a aumentar seu valor quando se tem uma

substituição por halogênios, onde observamos que o ácido etanoico e sua substituição com cloro mostram que o momento dipolar aumentou, portanto novos estudos devem ser elaborados para corroborarem esta teoria.

É importante levar em conta que a divergência dos valores para o momento dipolar entre o MOPAC e o *Handbook* pode-se dar pela diferente maneira que foram obtidos, já que o *Handbook* deixa claro que seus valores para dipolo foram obtidos quando os ácidos estavam na presença de benzeno como solvente, fato que não foi considerado nos cálculos pelo programa MOPAC.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O programa MOLDEN se mostrou uma ferramenta extremamente útil para se trabalhar, pois mesmo sem um treinamento prévio é possível aprender a utilizá-lo e usufruir da tecnologia que ele proporciona, necessitando-se apenas de um conhecimento básico de informática como e química. O *software* MOPAC tem uma classificação diferente, pois comparando com o MOLDEN, o MOPAC não possui uma interface fácil de se trabalhar, exige estudo e muita concentração, contudo ele consegue gerar todos os resultados exigidos sem maiores problemas e em uma velocidade impressionante.

Este estudo mostrou de maneira simples e alternativa como é possível obter dados físico-químicos complexos de moléculas orgânicas, contudo fica inferido que o método não se limita a apenas uma área da química. É incentivado o uso de métodos como esse ou semelhantes para a propagação da química computacional na área de educação em química. O mesmo provou ser uma poderosa ferramenta, reduzindo de maneira drástica o tempo de obtenção de resultados experimentais, sem ao menos necessitar de um laboratório ou da necessidade de gastos, lembrando que além de sua vantajosa capacidade de interpretação de moléculas e elaboração de resultados, os programas são disponibilizados gratuitamente. Este tipo de tecnologia é um nível avançado de apoio ao ensino que deveria estar presente em instituições de nível superior para auxiliar o aprendizado de química.

REFERÊNCIAS

- ARROIO, A; HONÓRIO, K. M; SILVA, A. B. F.; Propriedades Químico-Quânticas Empregadas Em Estudos Das Relações Estrutura-Atividade. **Quim. Nova**. Vol. 33, No. 3, 694-699, 2010
- ALLOUCHE, Abdul-Rahman.; **Gabedit – A Graphical User Interface For Computational Chemistry Softwares**. *Université de Lyon – Lyon, France*. 2009. **Wiley online library**, 6 July 2010.
- CAMPOS, Gisélia; **Padronização de Metodologia Para Determinação de Ácido Propiônico Em Pães De Forma**. *Ciencia e Tecnologia de Alimentos*. Vol 17; no. 2; Campinas May/Aug. 1997.
- CETESB; **Ficha De Informação Toxicológica: Ácido Acético**; Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental. Julho, 2012. Atualizado Novembro 2014.
- FEITOSA, C. M.; LEAL, R. C.; NETO, J. M. M.; LIMA, F. C. A.; A Química Quântica na compreensão de teorias de Química Orgânica. **Química Nova**. 2010, vol.33, n.5
- FIORUCCI, Antonio R; SOÁRES, Márlon H. F. B.; CAVALHEIRO, Éder T. G.; Ácidos Orgânicos: Dos Primórdios Da Química Experimental À Sua Presença Em Nosso Cotidiano. **Química Nova Escola**. N° 15, Maio 2002.
- FREITAS, Luiz Carlos G. Premio Nobel de Química em 1998: Walter Kohn e John A. Pople. **Quím. Nova** . 2008, vol.22, n.2, São Paulo-SP Mar./Apr. 1999
- GILBERT, A. **Introduction to Computational Quantum Chemistry: Theory**. Curso. ANU – The Australian National University. – 2007.
- GOMES, André S. P.; MARTINS, Luciana R.; VAZQUES, Pedro A. M. Técnicas De Análise Do Perfil De Execução E Otimização Dos Programas Em Química Computacional. **Quím. Nova** vol.25 no.3 São Paulo. Maio 2002.
- GOKEL, Geroge W.; **Dean's Handbook of Organic Chemistry**. Second Edition. MCGRAW-HILL. 2003. 1040p.
- HASANEIN, A. A.; EVANS, M. W. **Computational Methods In Quantum Chemistry**; *Quantum Chemistry Vol. 2 – 1996 World Scientific Series in Contemporary Chemical Physics - Vol. 5*.
- McMurry, John; **Orgânic Chemistry**; Seventh Edition; THOSOM BROOKS/COLE. United States; Cornell University, 2008. 1340p.
- ORTOLAN, Alexandre Osmar. **Apostila de Práticas de Química Computacional**. 2014. 88 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2014.

RATUCHNE, Fernando. **Aplicação de Softwares Livres Como Ferramenta de Auxílio no Ensino de Química**. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Licenciatura em Química, Universidade Estadual do Centro-Oeste – UNICENTRO. Guarapuava, 2014.

SKAF, Munir S. Premio Nobel de Química 2013. *Quím. Nova* esc. – São Paulo-SP. Vol. 35, Nº 4, p. 243-246, Novembro 2013

SCHAFTENAAR, G.; NOORDIK, J. H.; Molden: A Pre- and Post-Processing Program For Molecular And Eletronic Structures. **Journal of Computer-Aided Molecular Design**, 14: 123-134, 2000.

STEWART, J. P. **MOPAC Manual**. 2007 –

YOUNG, D. C. **Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems**, John Wiley & Sons, Inc, New York, 2001.