

A QUÍMICA QUÂNTICA NA COMPREENSÃO DE TEORIAS DE QUÍMICA ORGÂNICA

Régis Casimiro Leal* e José Machado Moita Neto

Centro de Ciências da Natureza, Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí, Campus Petrônio Portela, 64049-550 Teresina - PI, Brasil

Francisco das Chagas Alves Lima

Universidade Estadual do Piauí, Rua João Cabral, 2231, 64002-150 Teresina - PI, Brasil

Chistiane Mendes Feitosa

Universidade Federal do Piauí, Campus Senador Helvídio Nunes de Barros, 64600-000 Picos - PI, Brasil

Recebido em 18/11/09; aceito em 15/1/10; publicado na web em 23/4/10

THE QUANTUM CHEMISTRY IN THE UNDERSTANDING OF THEORIES OF ORGANIC CHEMISTRY. Quantum chemical calculations were performed in order to obtain molecular properties such as electronic density, dipole moment, atomic charges, and bond lengths, which were compared to qualitative results based on the theories of the organic chemistry. The quantum chemistry computational can be a useful tool to support the main theories of the organic chemistry.

Keywords: organic chemistry; teaching chemistry; quantum chemistry.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a química computacional vem conquistando definitivamente seu espaço entre as metodologias que investigam os fenômenos químicos.¹ Essa conquista deve-se ao grande avanço das metodologias teóricas, assim como aos avanços tecnológicos na área de informática. Como consequência, artigos de química quântica com abordagem educacional têm sido publicados visando facilitar a aprendizagem dos alunos de graduação em química.²

Esses desenvolvimentos modificam a rotina do ensino de química: atualmente, os cálculos químico-quânticos são essenciais em qualquer laboratório acadêmico. Sendo assim, a química computacional torna-se capaz de fornecer resultados confiáveis sobre geometria molecular e outras propriedades, que são provenientes de experimentações químicas ou derivados de abordagens puramente teóricas, podendo ser obtidas através de métodos de mecânica molecular, mecânico-quântico e pela metodologia do funcional da densidade.³

A mecânica molecular consiste no uso das leis da física clássica e de resultados empíricos para modelagem da estrutura molecular e de propriedades químicas. Portanto, os cálculos de mecânica molecular incorporam apenas de modo indireto as informações eletrônicas dos sistemas químicos, trazendo grandes limitações no alcance teórico de seus resultados.

Os métodos baseados na resolução da Equação de Schrödinger para obtenção de energia ($\hat{H}\Psi = E\Psi$) podem ser do tipo *ab initio* e semiempírico.⁴ Os métodos *ab initio* usam o Hamiltoniano correto e não usam dados experimentais que não sejam as constantes físicas fundamentais, consistem na resolução da equação de Schrödinger a partir de um determinado conjunto de funções de base. Originalmente estas funções de base consistiam em funções de ondas semelhantes às encontradas para átomos hidrogenoides, pois, neste caso, a equação de Schrödinger pode ser obtida por resolução matemática exata das equações diferenciais. Para outros átomos e sistemas moleculares, a equação de Schrödinger não apresenta solução exata e as soluções aproximadas só podem ser obtidas numericamente por computador, sendo que a qualidade das informações obtidas depende do modelo químico empregado, ou seja, do método teórico aplicado e do conjunto

de base utilizado. Os métodos *ab initio* trazem uma limitação computacional grande, pois o aumento no sistema eletrônico (quantidade de átomos na molécula ou número atômico dos átomos) produz um grande aumento no tempo computacional de cálculo, devido a grande quantidade de integrais que precisam ser resolvidas numericamente. Isto torna este poderoso método limitado para aplicação em sistemas moleculares maiores (enzimas, catalisadores etc).

Os métodos semiempíricos^{4,5} não fazem todos os cálculos como os métodos *ab initio*, pois utilizam um Hamiltoniano simplificado e parâmetros ajustados de dados experimentais ou resultados de cálculo *ab initio* e mais algumas considerações simplificadoras de natureza teórica que poupam alguns cálculos. Um exemplo destas simplificações é a aproximação ZDO (*Zero Differential Overlap*) implementada nos métodos que não calculam as integrais de recobrimento (por exemplo, CNDO/2). Deste modo, com os métodos semiempíricos podem ser feitos cálculos para moléculas quase tão grandes quanto as calculadas por métodos de mecânica molecular e, ainda, fornecerem parâmetros eletrônicos, como os métodos *ab initio*. A qualidade dos métodos semiempíricos depende das aproximações teóricas que lhe deram origem e da amplitude e qualidade da informação usada em sua parametrização.⁴

Embora o formalismo não deva ser negligenciado para quem deseja se aprofundar na Química Quântica, é necessário reduzir o tempo de sua exposição para a grande maioria dos futuros químicos que serão apenas usuários de seus métodos e técnicas. O ensino de Química Quântica ainda representa um desafio aos alunos de Química, em virtude da enorme quantidade e da complexidade dos cálculos envolvidos. Porém, a implementação computacional da química quântica é útil na compreensão de assuntos dos mais variados ramos da Química (Orgânica, Inorgânica, Analítica, Físico-Química etc) e pode ser atrativa para os alunos correlacionarem suas diversas áreas.⁶ Atualmente estão disponíveis no mercado pacotes de química computacional que dispõem da mecânica quântica, incluindo mais de um método semiempírico e também mais de um conjunto de base para o cálculo *ab initio*, além dos métodos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

Neste trabalho se mostra como diversos tópicos abordados tradicionalmente nas disciplinas de Química Orgânica podem ser revisitados pela química quântica através de auxílio de programas

*e-mail: regis@ufpi.edu.br

computacionais. Inicialmente faremos uma breve introdução a tópicos clássicos de Química, abordados neste artigo.

A ligação covalente

Quando dois átomos tendem a receber elétrons eles o “compartilham” e formam uma ligação covalente, o resultado é uma molécula mais estável (menor energia) do que os seus respectivos átomos isolados.⁷ As características deste tipo de ligação são devidas, principalmente, às propriedades dos átomos que a formam.⁸ A molécula mais simples que possui uma ligação covalente é a molécula de H₂, nesta ligação cada átomo compartilha seu elétron, constituindo assim o par de elétrons necessário para formar a ligação.⁹

Um aspecto importante nas ligações covalentes é quanto à distribuição dos elétrons entre os átomos. Em uma ligação covalente apolar, como na ligação do H₂, os elétrons na ligação estão igualmente compartilhados entre os dois átomos. Em uma ligação covalente polar, um dos átomos exerce maior atração pelos elétrons do que o outro.¹⁰

O compartilhamento de um par de elétrons produz uma ligação simples, já o compartilhamento de dois ou três pares de elétrons entre dois átomos produz ligações duplas e triplas, respectivamente.¹¹

Em geral, numa molécula os dois átomos aproximam-se em uma distância ideal, de forma que as repulsões sejam as mínimas possíveis e se alcance uma geometria ótima, formando a ligação covalente. Essa distância é denominada comprimento de ligação e varia de acordo com a ligação, no caso da molécula de H₂ o comprimento de ligação é de 0,74 Å.¹² Se os dois átomos estiverem muito próximos, irão se repelir devido a repulsões nucleares; conseqüentemente, a molécula se desestabiliza e a energia aumenta. Se estiverem distantes, não conseguirão compartilhar o par de elétrons necessário para formar a ligação covalente.¹³

A partir dos métodos de química quântica é possível construir o gráfico da energia de uma molécula em função da distância internuclear, obtendo-se ainda outras duas propriedades importantes da molécula: comprimento de ligação e energia de dissociação.

Teoria do orbital molecular

De acordo com a teoria do orbital molecular (TOM), os orbitais moleculares são formados a partir da combinação linear de orbitais atômicos (CLOA). O número de orbitais moleculares formados será sempre igual ao número de orbitais atômicos envolvidos na sua ligação. Por exemplo, se chamarmos os núcleos de uma molécula de AB, seus orbitais atômicos Ψ_A e Ψ_B , respectivamente, podem se combinar para formarem o orbital molecular $\Psi_{(AB)}$, que corresponde à função de onda da molécula.⁷ Sendo assim, temos:

$$\Psi_{(AB)} = N(c_1\Psi_A + c_2\Psi_B)$$

onde N é uma constante de normalização e os coeficientes c_1 e c_2 minimizam a energia do sistema descrito função de onda.

As energias dos orbitais moleculares formados serão distintas das dos orbitais atômicos que os formam. Alguns orbitais moleculares possuem energia mais baixa e são chamados orbitais ligantes, pois contribuem para a formação da molécula, exibindo certa densidade eletrônica em torno da ligação entre os núcleos. Já outros orbitais, chamados de orbitais antiligantes têm energia mais alta e não contribuem para a formação da ligação, pois exibem um plano nodal (região de mínima probabilidade de se encontrarem elétrons) entre os núcleos. Existem, ainda, orbitais moleculares que possuem a mesma energia dos orbitais atômicos que os formaram, denominados orbitais não-ligantes.^{9,12}

Uma ligação covalente entre quaisquer dois átomos é sempre descrita por uma função de onda. Para átomos heteronucleares, como na molécula de HF, a função de onda para o orbital ligante tem uma

maior influência, pois existe uma maior densidade eletrônica no átomo de flúor. A função de onda, na molécula HF é $\Psi_{HF} = \Psi_{H1s} + \lambda\Psi_{F2p}$ onde $\lambda > 1$, correspondendo a uma densidade eletrônica maior na parte do orbital de ligação do flúor do que na parte do hidrogênio, por isso há separação de cargas e formação de um dipolo.¹² Através de cálculos computacionais mecânico-quântico é possível mostrar as densidades eletrônicas correspondentes aos orbitais moleculares ligantes e antiligantes, bem como suas respectivas energias.

Hibridização e comprimento de ligação

A hibridização é o processo de combinação de orbitais atômicos à proporção que os átomos se aproximam um do outro para formarem as ligações. O comprimento de ligação é a distância entre os núcleos de dois átomos ligados através de uma ligação covalente e é importante na determinação do tamanho total e forma de uma molécula.¹¹

É comum fazer-se uma comparação entre os comprimentos e a hibridização das ligações de hidrocarbonetos simples. A formação da ligação C-C no etano é obtida através da sobreposição σ de um orbital híbrido sp^3 de cada átomo de carbono. No etileno o carbono compartilha dois pares de elétrons para formar a dupla ligação C=C, resultado da combinação da sobreposição frontal de orbitais do tipo sp^2 e da aproximação paralela de orbitais do tipo p. Na hibridização do tipo sp^2 , um orbital 2s combina-se com dois orbitais 2p resultando em três orbitais híbridos sp^2 , sendo que o terceiro orbital p permanece inalterado (puro) para formar a ligação pi (π) necessária para a formação da molécula de etileno, que possui uma ligação mais forte e mais curta do que a ligação simples (hibridização sp^3). O carbono pode, ainda, compartilhar três pares de elétrons para formar a tripla ligação, resultado de orbitais híbridos do tipo sp. Desta vez, o orbital 2s do átomo de carbono hibridiza apenas com um orbital p, resultando dois orbitais híbridos sp e dois orbitais p inalterados. Para a formação da tripla ligação, os orbitais híbridos sobrepõem-se frontalmente, ao passo que os dois orbitais p de cada átomo de carbono se combinam, ambos lateralmente, resultando em duas ligações pi, resultando em uma tripla ligação ainda mais forte e mais curta.¹³

Em geral, à proporção que o número de ligações entre dois átomos aumenta, a ligação se torna mais curta e mais forte.¹⁰ Isto se deve, principalmente, a dois fatores:¹² quantidade de elétrons envolvidos nas ligações, respectivamente, dois, quatro, seis e do aumento do caráter s: sp^3 , sp^2 , sp. A ligação C-C do etano possui comprimento de 1,54 Å, sendo mais longa e, conseqüentemente, mais fraca do que as ligações dupla (1,33 Å) e tripla (1,20 Å). Portanto, o acetileno é a molécula que possui a ligação mais curta e mais forte (835 kJ mol⁻¹), comparado a 611 kJ mol⁻¹ do etileno e 376 kJ mol⁻¹ do etano.¹³

Cargas atômicas e acidez dos hidrocarbonetos

Quando dois átomos de uma ligação têm uma pequena diferença de eletronegatividade, as cargas parciais são muito pequenas. Quando a diferença de eletronegatividade aumenta, também crescem as cargas parciais. De acordo com Robert Mulliken, a eletronegatividade é a média entre a energia de ionização e a afinidade eletrônica do elemento (ambas em eV).⁸ O conhecimento das cargas atômicas é importante, pois é a partir das distribuições de cargas calculadas sobre os átomos que são gerados os mapas de potencial eletrostático. Estes mapas indicam as regiões mais carentes de elétrons, ou seja, região mais positiva, e as regiões mais ricas em elétrons, região mais negativa.¹³ Através da Química Quântica é possível obter cargas atômicas segundo diversas metodologias.

As propriedades polaridade e acidez estão relacionadas com a hibridização dos átomos de carbonos na molécula. Quanto maior for o caráter s e menor o caráter p da hibridização do átomo de carbono

na molécula, maior será a eletronegatividade relativa do orbital deste átomo, ou seja, em uma hibridização do tipo sp , no caso do carbono na molécula de acetileno, há uma maior facilidade da perda de um hidrogênio devido a maior eletronegatividade do C, resultando em um composto mais ácido do que o hidrocarboneto correspondente com um átomo de carbono sp^3 (etano) e sp^2 (etileno). Sendo assim, a ordem de acidez relativa¹² é $sp > sp^2 > sp^3$. A hibridização (caráter sp^n do OM) e a carga atômica sobre o hidrogênio (representando a acidez) podem ser obtidas por métodos de Química Quântica.

Momento de dipolo

A habilidade de atrair para si o par de elétrons compartilhado em uma ligação covalente é denominada eletronegatividade. Na molécula de H_2 , os átomos possuem a mesma eletronegatividade, sendo assim o par de elétrons é compartilhado igualmente pelos átomos e, portanto, a molécula é apolar ou não polar. No caso do HCl, o Cl (elemento mais eletronegativo) “atrai” em sua direção os elétrons compartilhados na ligação com o átomo de hidrogênio (menos eletronegativo), adquirindo uma carga parcialmente negativa. Por sua vez, o hidrogênio adquire uma carga parcial positiva originando um dipolo elétrico e, como consequência, a molécula é polar.¹³

O dipolo molecular também ocorre quando existem pares de elétrons não-ligantes, por exemplo, a molécula de água ou de amônia, ambas são polares devido aos pares de elétrons isolados que possuem sobre o átomo de oxigênio e nitrogênio, respectivamente. O valor de um dipolo elétrico, denominado momento de dipolo elétrico, é medido em debyes (D), através da magnitude das cargas parciais e das distâncias entre os extremos de um dipolo.⁸

No isômero (E)-1-cloropropeno, o grupo metila ($-CH_3$) doa elétrons exercendo um efeito indutivo positivo (I+) e, como consequência, orienta um dipolo de pequena magnitude, com o terminal negativo na direção da ligação dupla. Por sua vez, o Cl que é um grupo receptor de elétrons, também orienta um dipolo. Como ambos os vetores estão orientados no mesmo sentido o valor resultante do momento de dipolo será ligeiramente maior no isômero (E)-1-cloropropeno (1,97 D) do que no (Z)-1-cloropropeno (1,71 D), pois neste último os momentos são orientados para lados opostos.¹² Através dos cálculos de mecânica quântica, é possível determinar o momento de dipolo.

Cargas atômicas e grupos dirigentes no anel aromático

Os grupos dirigentes no anel aromático podem ser de dois tipos: ativantes e desativantes. Os ativantes são aqueles que fornecem elétrons, estabilizando o anel e tornando-o mais reativo. Os desativantes são aqueles que são receptores de elétrons, ou seja, causam efeito contrário ao grupo ativante (desestabilizam o anel, tornando-o menos reativo). Os motivos mais comuns que podem caracterizar um grupo em ativante e desativante são os efeitos indutivo e de ressonância.¹²

A orientação dos substituintes em uma reação, em relação ao que já existe ligado ao anel aromático, não depende da natureza do eletrófilo e sim da natureza do substituinte ligado ao anel antes da reação. Os substituintes ou orientam para a posição meta ou orientam para as posições orto e para.¹⁴ Por exemplo, o grupo hidroxila (OH) na molécula fenol possui um grupo ativante poderoso, orientando o substituinte para as posições orto e para. Já a molécula de ácido benzoico, possui o grupo carboxila (COOH) que é desativante e orienta o substituinte para posições meta.¹²

PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

Todos os cálculos de otimização de geometria foram realizados com o programa Gaussian 03W,¹⁵ em um computador com proces-

sador Pentium 4 (3 GHz), com 1,00 Gb de RAM. Os parâmetros de energia, densidade eletrônica, momento de dipolo, cargas atômicas e comprimento de ligação foram obtidos utilizando métodos semiempírico (AM1, PM3), *ab initio* Hartree-Fock (HF), além dos funcionais híbridos de densidade B3LYP¹⁶ e PBE1PBE.¹⁷ Os conjuntos de base utilizados foram 3-21G e 6-31G(d).

Os *inputs* necessários para realização dos cálculos foram realizados com o auxílio do programa computacional GaussView 3.0. Os resultados obtidos (por exemplo: HOMO e LUMO) também foram visualizados através da interface do mesmo programa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para demonstrar como a Química Quântica pode colaborar no entendimento de vários conceitos químicos, tratamos por métodos semiempíricos, *ab initio* e funcional da densidade os diversos sistemas discutidos anteriormente.

A ligação covalente

Independente da metodologia de cálculo mecânico-quântico, a Figura 1 mostra a repulsão crescente à medida que diminui a distância entre os átomos e a dissociação à medida que essa distância aumenta.

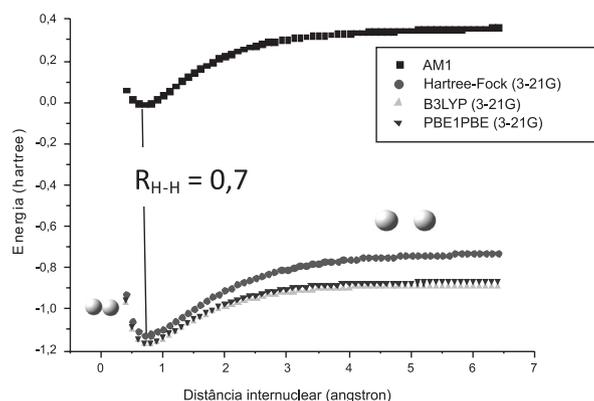


Figura 1. Gráfico da energia da molécula de H_2 , em função da distância internuclear; onde R_{H-H} é o comprimento de ligação

O cálculo usando o método semiempírico PM3 e os cálculos Hartree-Fock e DFT com o conjunto de base 6-31G(D) apresentaram resultados qualitativos análogos aos mostrados na Figura 1.

Teoria do orbital molecular

As densidades eletrônicas correspondentes ao HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia) e LUMO (orbital molecular desocupado de menor energia) da molécula de HF são mostrados na Figura 2.

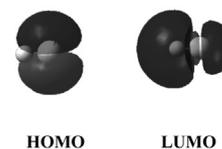


Figura 2. Densidade eletrônica dos orbitais HOMO e LUMO da molécula de ácido fluorídrico (HF) utilizando o método AM1

Os elétrons que estão no orbital ligante possuem maior probabilidade de estarem localizados na região internuclear, pois o orbital antiligante possui um plano nodal (superfície de densidade eletrônica zero), região

que os elétrons tendem a evitar para não desestabilizar a molécula.

Hibridização e comprimento de ligação

Foram realizados cálculos para as moléculas de etano, etileno e acetileno para representar respectivamente os grupos alcano, alceno e alcino dentro da classe dos hidrocarbonetos. Em relação ao comprimento de ligação, todos os valores apresentados na Tabela 1 concordam em uma sequência C-C > C=C > C≡C. Os resultados que mais se aproximaram dos valores experimentais 1,54; 1,33 e 1,20 Å, respectivamente, para as moléculas etano, etileno e acetileno, foram os DFTs com os dois conjuntos de base utilizados 3-21G e 6-31G (D).

Tabela 1. Comprimento da ligação entre carbonos para as moléculas de etano, etileno e acetileno em angstroms (Å)

Métodos de cálculo	Comprimento da ligação (Å)		
	Etano	Etileno	Acetileno
	C-C	C=C	C≡C
AM1	1,500282	1,325948	1,195452
PM3	1,504417	1,321936	1,189894
Hartree-Fock 3-21G	1,542596	1,315100	1,187638
Hartree-Fock 6-31G(D)	1,527361	1,317104	1,185548
B3LYP 3-21G	1,543856	1,329342	1,203644
B3LYP 6-31G(D)	1,530490	1,330858	1,204974
PBE1PBE 3-21G	1,537260	1,328226	1,204286
PBE1PBE 6-31G(D)	1,522656	1,328478	1,204398

As hibridizações das ligações podem ser previstas através da orientação espacial da molécula e ângulos de ligações H-C-H e H-C-C. Para o etano se observa ângulos de ligações próximos ao valor do ângulo tetraédrico (109,5°), o que caracteriza a hibridização sp³. Já a molécula de etileno é plana com ângulos de ligações H-C-H e H-C-C próximos de 116,6° e 121,7°, respectivamente. Por sua vez o acetileno é linear, possuindo ângulos de ligação H-C-C de 180°. A Tabela 2 mostra os ângulos de ligações com relação ao tipo de cálculo efetuado.

Tabela 2. Ângulos de ligações para as moléculas etano, etileno e acetileno em graus (°)

Métodos de cálculo	Etano				Etileno				Acetileno			
	H-C-H		H-C=C		H-C-H		H-C=C		H-C-H		H-C≡C	
AM1	108,1959	122,7146	114,5727	180,0000	108,1310	121,9027	116,2169	180,0000	107,6721	121,7966	116,4327	180,0000
PM3	107,2372	123,0988	113,8187	180,0000	108,0253	121,9078	116,1868	180,0000	107,5176	121,8653	116,2724	180,0000
Hartree-Fock 3-21G	108,1310	121,9027	116,2169	180,0000	107,6721	121,7966	116,4327	180,0000	108,0253	121,9078	116,1868	180,0000
Hartree-Fock 6-31G(D)	107,6721	121,7966	116,4327	180,0000	107,5176	121,8653	116,2724	180,0000	108,0371	121,8175	116,3671	180,0000
B3LYP 3-21G	108,0253	121,9078	116,1868	180,0000	107,5176	121,8653	116,2724	180,0000	107,4868	121,7980	116,4069	180,0000
B3LYP 6-31G(D)	107,5176	121,8653	116,2724	180,0000	107,4868	121,7980	116,4069	180,0000				
PBE1PBE 3-21G	108,0371	121,8175	116,3671	180,0000								
PBE1PBE 6-31G(D)	107,4868	121,7980	116,4069	180,0000								

Cargas atômicas e acidez de hidrocarbonetos

Observa-se nas Tabelas 3, 4 e 5 que independente do tipo de cálculo, a carga sobre o átomo de hidrogênio cresce, ou seja, torna-se mais positivo, na ordem etano < etileno < acetileno, o que indica a ordem crescente de acidez destes compostos.

Momento de dipolo

Os valores da propriedade momento de dipolo, calculados por diferentes métodos para os isômeros do 1-cloropropeno, estão expressos na Tabela 6.

Tabela 3. Cargas de Mulliken para a molécula de etano

Átomos	AM1	PM3	Hartree-Fock		B3LYP		PBE1PBE	
			3-21G	6-31G(D)	3-21G	6-31G(D)	3-21G	6-31G(D)
H	0,071	0,035	0,200	0,159	0,188	0,144	0,214	0,172
H	0,071	0,035	0,200	0,159	0,188	0,144	0,214	0,172
H	0,071	0,035	0,200	0,159	0,188	0,144	0,214	0,172
C	-0,212	-0,105	-0,601	-0,476	-0,563	-0,433	-0,643	-0,516
C	-0,212	-0,105	-0,601	-0,476	-0,563	-0,433	-0,643	-0,516
H	0,071	0,035	0,200	0,159	0,188	0,144	0,214	0,172
H	0,071	0,035	0,200	0,159	0,188	0,144	0,214	0,172
H	0,071	0,035	0,200	0,159	0,188	0,144	0,214	0,172

Tabela 4. Cargas de Mulliken para a molécula de etileno

Átomos	AM1	PM3	Hartree-Fock		B3LYP		PBE1PBE	
			3-21G	6-31G(D)	3-21G	6-31G(D)	3-21G	6-31G(D)
H	0,109	0,076	0,213	0,176	0,187	0,143	0,215	0,171
H	0,109	0,076	0,213	0,176	0,187	0,143	0,215	0,171
C	-0,218	-0,153	-0,425	-0,353	-0,373	-0,285	-0,429	-0,343
C	-0,218	-0,153	-0,425	-0,353	-0,373	-0,285	-0,429	-0,343
H	0,109	0,076	0,213	0,176	0,187	0,143	0,215	0,171
H	0,109	0,076	0,213	0,176	0,187	0,143	0,215	0,171

Tabela 5. Cargas de Mulliken para a molécula de acetileno

Átomos	AM1	PM3	Hartree-Fock		B3LYP		PBE1PBE	
			3-21G	6-31G(D)	3-21G	6-31G(D)	3-21G	6-31G(D)
H	0,218	0,193	0,334	0,276	0,248	0,188	0,284	0,227
C	-0,218	-0,193	-0,334	-0,276	-0,248	-0,188	-0,284	-0,227
C	-0,218	-0,193	-0,334	-0,276	-0,248	-0,188	-0,284	-0,227
H	0,218	0,193	0,334	0,276	0,248	0,188	0,284	0,227

Tabela 6. Momento de dipolo para os isômeros do 1-cloropropeno, em relação ao tipo de cálculo efetuado

Métodos de cálculo	Momento de dipolo (debye)	
	(E)-1-cloropropeno	(Z)-1-cloropropeno
AM1	1,4521	1,1853
PM3	1,1498	0,9709
Hartree-Fock 3-21G	3,0367	2,6445
Hartree-Fock 6-31G(D)	2,2794	1,9819
B3LYP 3-21G	2,6804	2,3576
B3LYP 6-31G(D)	2,0969	1,8329
PBE1PBE 3-21G	2,6488	2,3213
PBE1PBE 6-31G(D)	2,0546	1,8045

Aplicando o teste t pareado para os resultados expressos na Tabela 6, obtém-se que as duas populações são significativamente diferentes para o nível de confiança de 95%. Ou seja, todos os valores calculados teoricamente para ambos os isômeros, embora difiram dos valores experimentais, reproduzem a informação que o momento de dipolo do isômero (E) > (Z). Dentre os cálculos realizados, os DFTs com a função de base 6-31G(D) são os que mais se aproximam dos valores experimentais, talvez porque as funções polarizadas auxiliam na descrição das distorções da nuvem eletrônica em ambiente molecular, importantes na descrição das ligações químicas e que correspondem a funções adicionais com momento angular diferente daquele apresentado pela base original. Os resultados semiempíricos são os que mais se distanciam, pois são métodos menos precisos do que os demais utilizados.

Cargas atômicas e grupos dirigentes no anel aromático

Os grupos substituintes no anel aromático são classificados e ordenados de acordo com a possibilidade de ativarem ou desativarem o anel em uma reação química. O cálculo de três destes anéis exemplifica a vantagem do uso da química quântica. A molécula de fenol possui um grupo ativante (OH) que influencia um possível ataque eletrofílico em posições orto, para. Já a molécula de ácido benzoico (COOH) possui um grupo desativante orientando os substituintes em posições meta. A Figura 3 confirma a dirigência dos grupos ligados ao anel aromático de acordo com as cargas atômicas, obtidas através de cálculo teórico semiempírico AM1.

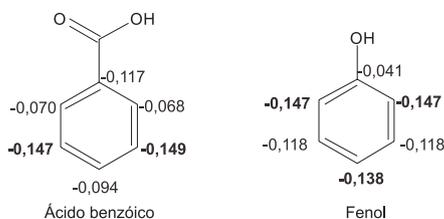


Figura 3. Cargas atômicas de Mulliken do ácido benzoico e fenol calculado pelo método AM1

O ensino de Química Orgânica não é claro, quando se tem mais de um grupo ligado diretamente ao anel, por exemplo, a molécula de ácido salicílico. Neste caso conforme a Tabela 7, o ataque eletrofílico mais provável ocorre no C₃ (Figura 4).

Tabela 7. Cargas de Mulliken para a molécula de ácido salicílico

Átomos	Cargas de Mulliken de acordo com o método de cálculo							
	AM1	PM3	Hartree-Fock 3-21G 6-31G(D)		B3LYP 3-21G 6-31G(D)		PBE1PBE 3-21G 6-31G(D)	
C1	-0,151	-0,148	-0,294	-0,207	-0,114	0,052	-0,160	-0,025
C2	0,143	0,145	0,447	0,438	0,296	0,302	0,312	0,322
C3	-0,237	-0,202	-0,288	-0,300	-0,208	-0,195	-0,245	-0,241
C4	-0,054	-0,037	-0,204	-0,160	-0,178	-0,123	-0,213	-0,16
C5	-0,184	-0,148	-0,266	-0,237	-0,194	-0,139	-0,233	-0,183
C6	-0,037	-0,022	-0,156	-0,157	-0,155	-0,170	-0,177	-0,188

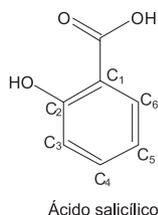


Figura 4. Esquema representativo para a molécula de ácido salicílico

CONCLUSÃO

Através da Química Quântica é possível calcular as energias dos orbitais, o momento dipolar de moléculas, as cargas eletrônicas sobre os átomos segundo diversas metodologias, estimar frequências vibracionais, bem como espectros no infravermelho e Raman, potencial eletrostático, densidade eletrônica, etc. Esta quantidade de informações, obtidas através destes métodos, pode ser usada para relacionar a teoria quântica com outros conteúdos de química, onde os conceitos fundamentais podem ser explorados com maior profundidade.

A Química Quântica oferece a possibilidade de mostrar alternativamente diversos conceitos da Química Orgânica. Embora os

diversos métodos químico-quânticos divirjam quantitativamente entre si, qualitativamente apresentam as mesmas indicações dos modelos de compreensão usados nas outras áreas da Química.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo auxílio financeiro concedido para disponibilidade do programa necessário aos cálculos (Processo: 470341/2004-1) e a C. P. da Silva, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, pela contribuição para a realização deste trabalho. R. C. Leal agradece ao PIBIC/CNPq pela bolsa de pesquisa.

REFERÊNCIAS

- Arroio, A.; Honório, K. M.; Weber, K. C.; Homem-de-Mello, P.; Silva, A. B. F.; *Quím. Nova* **2005**, *28*, 360.
- Ribeiro, A. A.; Greca, I. M.; *Quím. Nova* **2003**, *26*, 542.
- Martins, J. P. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Piauí, Brasil, 2005.
- Stewart, J. J. P.; *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209.
- Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- Raup, D.; Serrano, A.; Martins, T. L. C.; *Rev. Liberato* **2008**, *9*, 13.
- Lee, J. D.; *Química Inorgânica não tão Concisa*, 5ª ed., Edgard Blücher: São Paulo, 1999.
- Atkins, P.; Jones, L.; *Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*, 3ª ed., Bookman: Porto Alegre, 2006.
- Souza, A. A. de; Farias, R. F. de; *Elementos de química quântica*, Editora Átomo: Campinas, 2007.
- Brown, T. L.; Lemay Jr., H. E. E.; Busten, B. E.; Burdge, J. R.; *Química a ciência central*, Pearson Prentice Hall: São Paulo, 2005.
- Kotz, J. C.; Treichel Jr., P. M.; *Química Geral e reações químicas*, 5ª ed., LTC: Rio de Janeiro, 2005, vol. 1.
- Allinger, N. L.; Cava, M. P.; Jong, D. C.; Johnson, C. R.; Lebel, N. A.; Stevens, C. L.; *Química Orgânica*, 2ª ed., Guanabara Dois S. A.: Rio de Janeiro, 1976.
- Mcmurry, J.; *Química Orgânica*, 6ª ed., Pioneira Thomson Learning: São Paulo, 2005, vol. 1.
- Miller, A.; Solomon, P. H.; *Writing Reaction Mechanisms In Organic Chemistry*, Academic Press: New York, 2000.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A.; *Gaussian 03W*, Revision D.01; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- Schmider, H. L.; Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9624; Becke, A. D.; *Phys. Rev.* **1988**, *38*, 3098; Vosko, S. J.; Wilk, L.; Nusair, M.; *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200; Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- Ernzerhof, M.; Scuseria, G. E.; *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029; Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A.; *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650; Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M.; *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.