



PIBIC/CNPq/UFCA-2009

## UTILIZAÇÃO DA QUÍMICA COMPUTACIONAL PARA O ENSINO DE REAÇÕES QUÍMICAS: REAÇÕES DE HALOGENAÇÃO E HIDROHALOGENAÇÃO

Diego Oliveira Cordeiro<sup>a</sup>; Otávio Luís de Santana<sup>b</sup>

### RESUMO

Este trabalho tem como objetivo criar um banco de dados de reações de halogenação e hidrohalogenação para a elaboração de material didático que auxilie no ensino de importantes conceitos em Química. Utilizou-se o *GaussView 3.0* e o *Gaussian 03* como programas de modelagem molecular e visualização estrutural. Os dados foram obtidos pelo método DFT, com o funcional B3LYP e o conjunto de base 6-31+G\*, para as reações de halogenação, e com conjunto de base 3-21+G\*, para as reações de hidrohalogenação, com o objetivo de descrever sistemas carregados, bem como a quebra e a formação de ligações no estado gasoso e em fase líquida. As geometrias otimizadas são consistentes com o mecanismo iônico (de duas etapas). Os resultados qualitativos não são consistentes com as previsões teóricas em todos os casos.

**Palavras chaves:** Ensino de Química, Química Computacional, Mecanismo de Reação.

## USE OF COMPUTATIONAL CHEMISTRY FOR TEACHING CHEMICAL REACTIONS: HALOGENATION AND HYDROHALOGENATION REACTIONS

### ABSTRACT

The aim of this work is to create a database of halogenation and hydrohalogenation reactions for the development of educational materials that help in teaching important concepts in chemistry. *GaussView 3.0* and *Gaussian 03* programs were used for molecular modeling and visualization. DFT calculations with B3LYP functional and 6-31+G\* basis set, for halogenation reactions, and 3-21+G\* basis set, for hydrohalogenation reactions, were performed in order to describe charged systems, as well as breaking and formation of chemical bonds in gas and liquid phases. The optimized geometries are consistent with the ionic mechanism (two steps). The qualitative results are not consistent with the theoretical predictions in all cases.

**Keywords:** Chemistry Education, Computational Chemistry, Reaction Mechanism.

### INTRODUÇÃO

Apesar dos diferentes modelos e analogias criadas para facilitar o Ensino de Química do ponto de vista molecular, nota-se ainda a grande dificuldade de como transmitir informações de maneira clara por parte do docente. Quando os conceitos na visão microscópica são mal trabalhados e transmitidos de forma limitada, os estudantes tendem a desenvolver concepções alternativas. A partir da utilização de métodos da Química Computacional estas informações podem chegar de forma mais clara, de modo que o estudante pode visualizar o comportamento molecular em diferentes aspectos<sup>1</sup>.

Diante da preocupação crescente de como transmitir determinadas informações teóricas aos alunos, este trabalho visa utilizar métodos de Química Computacional como instrumento mediador de informação no processo de ensino-aprendizagem, a partir da criação de um banco de dados gerado por métodos de modelagem molecular, particularmente de conceitos relacionados à Físico-Química e à Química Orgânica.

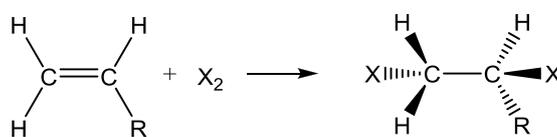
O desenvolvimento deste trabalho não demanda muitos recursos, sendo necessários apenas um *data-show* e um computador com os programas adequados, para que os estudantes possam observar detalhes do mecanismo das reações químicas. O resultado possibilitará a realização de aulas expositivas nas quais os alunos poderão observar alguns conceitos fundamentais, tais como: comprimentos de ligações, ângulos de torção, superfícies de energia potencial, estruturas de mínimo e máximo de energia e modos vibracionais relacionados à quebra e formação de ligação. Desta forma, espera-se que estas informações geradas computacionalmente possam diminuir as concepções alternativas e ampliar o conhecimento científico do discente, visando à melhora na aprendizagem.

<sup>a</sup> Aluno de Curso de Licenciatura em Química, CES/UAE/UFCA, Cuité, PB. E-mail: [ufcg.diego@gmail.com](mailto:ufcg.diego@gmail.com).

<sup>b</sup> Prof. Doutor, Físico-Químico, CES/UAE/UFCA, Cuité, PB, E-mail: [otaviols.ces@ufcg.edu.br](mailto:otaviols.ces@ufcg.edu.br).

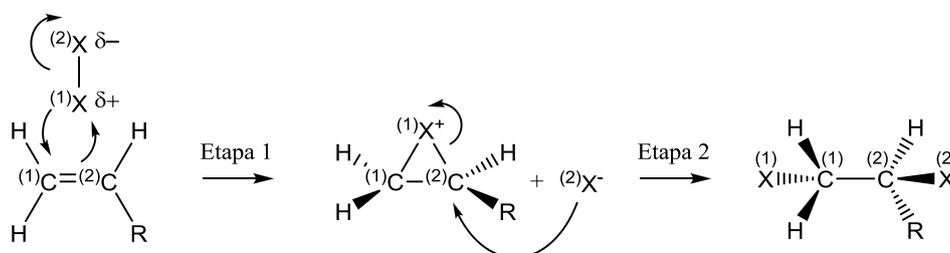
## Halogenação de Alcenos

Os alcenos reagem com moléculas de halogênio  $X_2$  (mais especificamente, com cloro e bromo) em solventes não-nucleofílicos para formar dialetos vicinais, de acordo com o seguinte esquema geral:



Esquema 1

Em solventes não-nucleofílicos, a reação eletrofílica segue um mecanismo iônico de duas etapas. Na primeira, os elétrons da ligação  $\pi$  do aleno atacam a molécula de halogênio  $X_2$  à medida que esta se aproxima da dupla ligação, polarizando-a e fazendo com que o halogênio  $(1)X$ , mais próximo à dupla ligação, atue como um eletrófilo. Desta forma a ligação no halogênio é quebrada, formando um ânion  $(2)X^-$  e um cátion  $(1)X^+$ , que recebe um par de elétrons da dupla ligação, estabilizando a carga positiva por deslocalização e resultando em um cátion de cadeia fechada de três membros. Na segunda etapa, o ânion  $(2)X^-$  produzido na etapa anterior ataca o carbono  $(2)C$ , resultando na formação de um dialeto vicinal através da abertura do anel de três membros. O esquema geral para a reação é o seguinte:

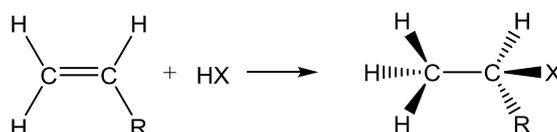


Esquema 2

O objetivo deste trabalho é entender o mecanismo envolvido na reação não-catalisada em fase gasosa e em fase líquida (com o solvente diclorometano), possibilitando o estudo de um mecanismo concertado em uma única etapa, com  $X = Cl$  e  $R = H, F, Cl, CH_3$  e  $C_2H_5$ .

## Hidrohalogenação de Alcenos

Os alcenos reagem com haletos de hidrogênio  $HX$  ( $X = F, Cl$  e  $Br$ ) em solventes não-nucleofílicos para formar dialetos vicinais, segundo um mecanismo similar a da reação de halogenação, de acordo com o seguinte esquema geral:



Esquema 3

Em um trabalho anterior<sup>1</sup>, investigou-se a reação entre o 1,3-butadieno ( $R = CH_3$ ) e o ácido clorídrico ( $X = Cl$ ) em fase gasosa, com o objetivo de testar a chamada *regra de Markovnikov*, segundo a qual: “o eletrófilo se adiciona ao carbono  $sp^2$  que está ligado ao maior número de hidrogênios”. Nas reações investigadas, o eletrófilo corresponde ao hidrogênio ácido. No presente trabalho, considerou-se apenas os produtos que seguem o mecanismo *Markovnikov*, porém com diferentes substituintes ( $R = H, F, Cl, CH_3$  e  $C_2H_5$ ) e com o ácido fluorídrico ( $X = F$ ), em fase gasosa e em meio líquido (com o solvente diclorometano), com objetivo de investigar o efeito dos grupos substituintes na cinética e na termoquímica das reações.

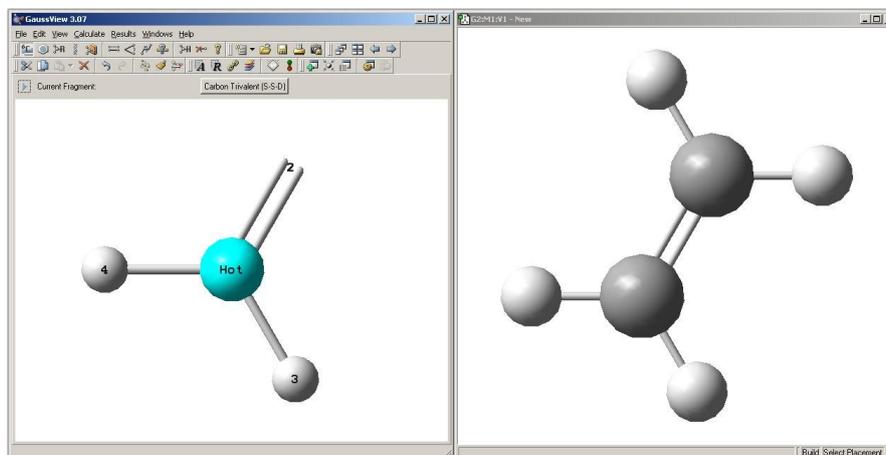
## METODOLOGIA

Este trabalho foi desenvolvido em um computador pessoal com a seguinte configuração: processador *Celeron D* 3.06 GHz, com 512 Mb de RAM e HD 80 Gb. Utilizou-se o *GaussView 3.0<sup>2</sup>* e o *Gaussian 03<sup>3</sup>* como programas de modelagem molecular e visualização estrutural. *GaussView* é um programa que tem como finalidade a criação e a visualização estrutural, além de um guia para selecionar determinadas configurações para serem determinadas computacionalmente. *Gaussian* é um programa utilizado na modelagem computacional, possibilitando a predição de várias propriedades moleculares a partir do emprego de diversos métodos de cálculo de estrutura eletrônica.

O estudo dos mecanismos das reações investigadas neste trabalho foram obtidos pelo método DFT<sup>4</sup> (método *pseudo*-correlacionado), com as configurações B3LYP/6-31+G\*<sup>5-7</sup>, para as reações de halogenação, e B3LYP/3-21+G\*<sup>5-7</sup>, para as reações de hidrohalogenação. As reações em fase líquida foram investigadas a partir da utilização do modelo PCM<sup>8</sup>, com diclorometano como solvente não-nucleofílico.

Para o estudo do mecanismo das reações em fase gasosa, foram seguidas as seguintes etapas: (i) otimização completa das geometrias dos reagentes e produtos seguida por cálculo de frequência; (ii) busca pelo estado de transição, utilizando a metodologia STQN<sup>9-10</sup>; (iii) otimização completa do estado de transição seguida por cálculo de frequência; e (iv) determinação da coordenada de reação a partir da implementação IRC (*Intrinsic Reaction Coordinate*)<sup>11-12</sup>. Todas as etapas foram executadas utilizando-se o programa *GaussView* para a preparação das estruturas relativas a reagentes, produtos e estados de transição, como mostrado na *figura 1*, de acordo com o descrito em trabalhos anteriores<sup>1</sup>. Todas as otimizações de geometria foram seguidas por um cálculo de frequências, com o objetivo de confirmar que as estruturas obtidas correspondem a uma estrutura de estado estacionário, de mínimo (reagentes e produtos) ou de máximo de energia (estado de transição): a inexistência de frequências imaginárias para reagentes e produtos confirma que estas correspondem a estruturas de mínimo de energia; uma única frequência imaginária para o estado de transição confirma que a geometria obtida corresponde a uma estrutura legítima de máximo de energia. O cálculo da coordenada de reação foi realizado para confirmar se a geometria obtida para o estado de transição corresponde a uma estrutura correta, consistente com o mecanismo proposto.

Para o estudo da termoquímica das reações em fase líquida, apenas as geometrias dos reagentes e produtos foram otimizadas, uma vez que os cálculos de frequências não puderam ser realizados devido a maior demanda computacional.



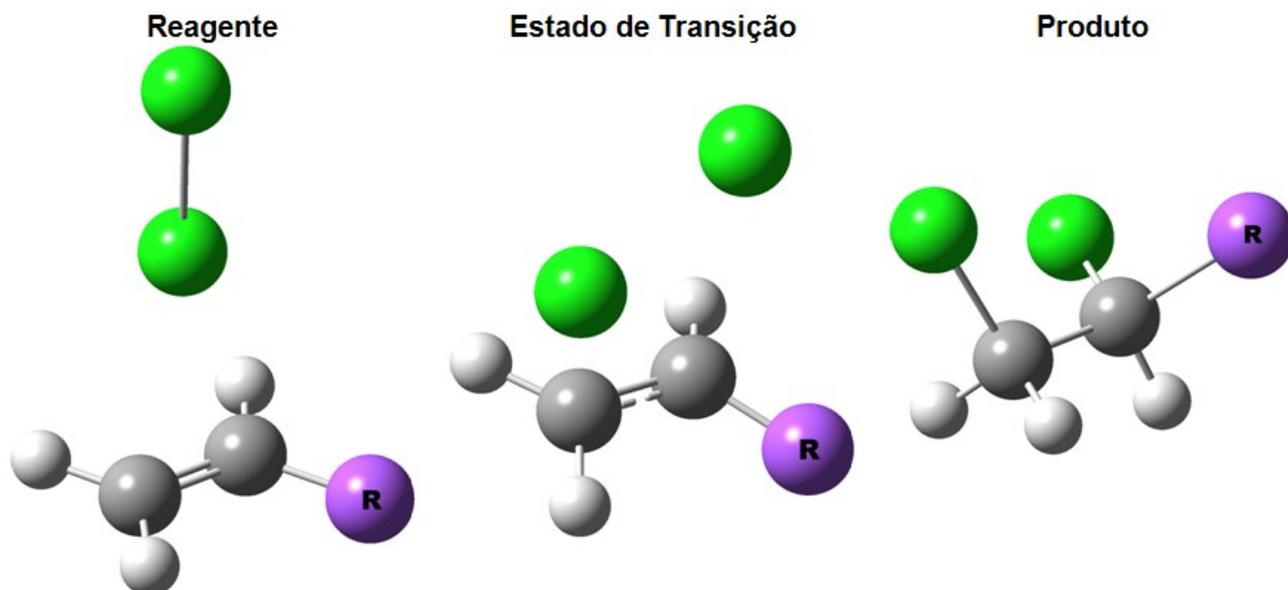
**Figura 1:** Elaboração da estrutura de entrada pelo programa *GaussView*.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

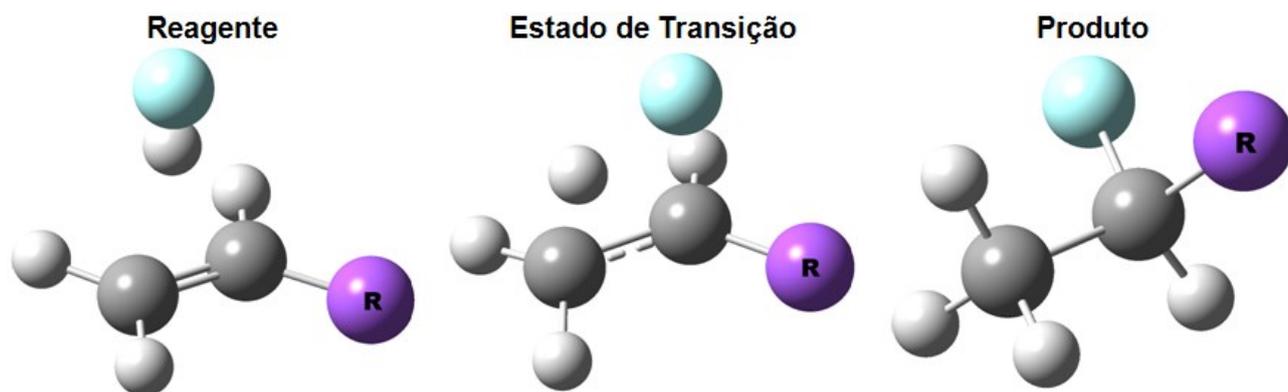
Os principais resultados obtidos neste trabalho correspondem às propriedades estruturais (geometrias) e eletrônicas (cargas atômicas e energias relativas). O estudo da cinética da reação só foi possível no caso dos sistemas em fase gasosa, devido a maior demanda computacional para o tratamento de sistemas em fase líquida que inviabilizaram a determinação dos modos normais de vibração. Deste modo, para as reações em fase líquida serão apresentados apenas os resultados relativos à termoquímica da reação.

## 1. Propriedades Estruturais: Geometrias

As geometrias otimizadas para as reações de halogenação e hidrohalogenação são mostradas na *figura 2* e na *figura 3*, respectivamente. Não existem mudanças significativas nas estruturas dos reagentes, produtos e estados de transição para os diferentes substituintes em relação ao sistema de referência (com  $R = H$ ), em fase gasosa e em solução, possibilitando a interpretação dos resultados a partir da consideração de um único mecanismo. De acordo com os resultados mostrados na *figura 2*, as estruturas do reagente são caracterizadas pelo ataque do halogênio  $Cl_2$  perpendicular à dupla ligação do alceno  $C_2H_3R$ ; os estados de transição são caracterizados pela posição dos halogênios quase acima dos carbonos da dupla ligação (com um dos halogênios mais próximo do alceno); e as estruturas dos produtos pela conformação *gauche* (em relação à posição dos halogênios). Resultados similares são observados para as reações com o halogeneto de hidrogênio  $HF$ .



**Figura 2:** Estruturas obtidas para reagentes, estados de transição e produtos, para as reações de halogenação.



**Figura 3:** Estruturas obtidas para reagentes, estados de transição e produtos, para as reações de hidrohalogenação.

Embora a reação investigada siga um mecanismo concertado (em uma única etapa), os resultados obtidos são consistentes com o mecanismo iônico (de duas etapas), que segue a generalização da *regra de Markovnikov*. Nas reações de halogenação, o eletrófilo corresponde ao halogênio  $^{(1)}X$ , mais próximo da dupla ligação, e para as reações de hidrohalogenação ao hidrogênio ácido. De acordo com a *tabela 1*, os estados de transição determinados apresentam a característica de que o eletrófilo (halogênio  $^{(1)}X$  ou hidrogênio ácido) ataca primeiro o carbono  $^{(1)}C$  (carbono mais hidrogenado), o que é indicado pela menor distância  $^{(1)}C-^{(1)}X/H$ , sendo seguido pelo ataque do nucleófilo (halogênio  $^{(2)}X$  ou o flúor) ao carbono  $^{(2)}C$  (o carbono mais substituído), com exceção da reação de halogenação com  $R = C_2H_5$ .

**Tabela 1:** Distâncias  $^{(1)}\text{C}-^{(1)}\text{X}/\text{H}$  e  $^{(2)}\text{C}-^{(2)}\text{X}/\text{F}$  no estado de transição, para as reações em fase gasosa, obtidas com o funcional B3LYP.

R	Halogenação		Hidrohalogenação	
	$^{(1)}\text{C}-^{(1)}\text{X}$ (Å)	$^{(2)}\text{C}-^{(2)}\text{X}$ (Å)	$^{(1)}\text{C}-\text{H}$ (Å)	$^{(2)}\text{C}-\text{F}$ (Å)
H	2,354	2,812	1,323	2,033
F	2,472	2,618	1,310	2,062
Cl	2,228	3,336	1,282	2,107
CH <sub>3</sub>	2,570	2,592	1,291	2,106
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>2.588</b>	<b>2.578</b>	1,291	2,107

<sup>(1)</sup>X = Halogênio mais próximo da dupla ligação.

<sup>(2)</sup>X = Halogênio mais distante da dupla ligação.

## 2. Propriedades Eletrônicas: Cargas Atômicas e Energias Relativas

O cálculo de estrutura eletrônica possibilita determinar, dentre outras propriedades moleculares, as cargas atômicas parciais localizadas. Neste trabalho foram determinadas as cargas APT (do inglês *Atomic Polar Tensor*)<sup>13</sup>, mostradas na *tabela 2*. O resultado é consistente com o mecanismo proposto, segundo o qual o átomo mais próximo à dupla ligação ( $^{(1)}\text{X}$  na halogenação, ou hidrogênio ácido na hidrohalogenação) apresenta carga parcial positiva, atuando como eletrófilo na reação, com exceção da reação de halogenação com R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Para as reações de halogenação, as cargas no eletrófilo seguem a seguinte ordem: Cl > CH<sub>3</sub> > H > F, e para as reações de hidrohalogenação: Cl > F ≈ CH<sub>3</sub> > C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> > H.

**Tabela 2:** Cargas atômicas APT localizadas nos halogênios nos reagentes otimizados, para as reações em fase gasosa, obtidas com o funcional B3LYP.

R	Halogenação		Hidrohalogenação	
	$^{(1)}\text{X} = \text{Cl}$	$^{(2)}\text{X} = \text{Cl}$	H	F
H	+0,474	-0,390	+0,446	-0,471
F	+0,430	-0,349	+0,455	-0,464
Cl	+0,572	-0,339	+0,457	-0,461
CH <sub>3</sub>	+0,572	-0,485	+0,455	-0,471
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>-0,006</b>	<b>+0,094</b>	+0,450	-0,462

<sup>(1)</sup>X = Halogênio mais próximo da dupla ligação.

<sup>(2)</sup>X = Halogênio mais distante da dupla ligação.

O cálculo de estrutura eletrônica também possibilita a determinação das energias relativas, ao longo da coordenada de reação, mais especificamente, a energia de ativação ( $E_a$ ) e a energia de reação ( $\Delta E_r$ ), mostradas na *tabela 3* e na *tabela 4*, para as reações de halogenação e hidrohalogenação, respectivamente.

**Tabela 3:** Energias de ativação ( $E_a$ ) e de reação ( $\Delta E_r$ ), para as reações de halogenação, obtidas com o funcional B3LYP e conjunto de base 6-31+G\*.

R	Fase Gasosa		Fase Líquida	
	$E_a$ (kJ/mol)	$\Delta E_r$ (kJ/mol)	$E_a$ (kJ/mol)	$\Delta E_r$ (kJ/mol)
H	199,759	-173,230	—	-193,909
F	206,939	-163,117	—	-181,528
Cl	190,829	-149,226	—	-167,707
CH <sub>3</sub>	199,693	-164,020	—	-180,052
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	199,850	-164,149	—	-178,902

Para as reações de halogenação, a reatividade, uma propriedade cinética, determinada pela energia de ativação, apresenta a seguinte ordem em fase gasosa: Cl > CH<sub>3</sub> > H > F. A estabilidade do produto formado, uma propriedade termodinâmica, apresenta a seguinte ordem em fase gasosa: H > CH<sub>3</sub> > F > Cl, e em fase líquida: H > F > CH<sub>3</sub> > Cl. Deve-se salientar que o solvente contribui para estabilizar os produtos, o que é evidenciado por um valor mais negativo para a energia de reação.

**Tabela 4:** Energias de ativação ( $E_a$ ) e de reação ( $\Delta E_r$ ), para as reações de hidrohalogenação, obtidas com o funcional B3LYP e conjunto de base 3-21+G\*.

R	Fase Gasosa		Fase Líquida	
	$E_a$ (kJ/mol)	$\Delta E_r$ (kJ/mol)	$E_a$ (kJ/mol)	$\Delta E_r$ (kJ/mol)
H	151,405	-58,554	—	-73,766
F	147,950	-87,660	—	-95,413
Cl	152,875	-62,027	—	-70,657
CH <sub>3</sub>	136,873	-61,665	—	-72,010
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	135,599	-60,909	—	-71,723

Para as reações de hidrohalogenação a reatividade apresenta a seguinte ordem em fase gasosa: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> > CH<sub>3</sub> > F > H > Cl. A estabilidade do produto formado apresenta a seguinte ordem em fase gasosa: F > Cl > CH<sub>3</sub> > C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> > H, e em fase líquida: F > H > CH<sub>3</sub> > C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> > Cl. Embora a estabilidade em fase gasosa e líquida não sejam as mesmas, assim como no caso das reações de halogenação, o solvente contribui para estabilizar os produtos.

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos relativos às reações de halogenação e hidrohalogenação permitem concluir que:

- A interpretação dos resultados, a partir da consideração de um único mecanismo concertado, foi possibilitada pela determinação de estruturas relativas a reagentes, produtos e estados de transição similares para os diferentes substituintes considerados, para as reações em fase gasosa e em solução, em relação ao sistema de referência com R = H.
- Embora a reação investigada siga um mecanismo concertado (em uma única etapa), os resultados obtidos são consistentes com o mecanismo iônico (de duas etapas), seguindo a generalização da *regra de Markovnikov*.
- As cargas atômicas parciais localizadas (cargas APT) são consistentes com o mecanismo proposto, segundo o qual o halogênio mais próximo à dupla ligação apresenta carga parcial positiva, atuando como eletrófilo na reação.
- Embora não tenha sido possível o estudo do mecanismo em fase líquida, verificou-se o efeito estabilizador promovido pelo solvente.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica PIBIC/UFMG/CNPq (período 2008/2009).

## BIBLIOGRAFIA

- 1 A. Mariano, E. V. Monte, S. A. Monte, C. F. Braga, A. B. Carvalho, R. C. M. U. Araújo, O. L. Santana; "O Ensino de Reações Orgânicas Usando Química Computacional: I. Reações de Adição Eletrofílica a Alquenos", *Quím. Nova* 31(5) (2008) 1243.
- 2 *GaussView 3.0*; Gaussian: Pittsburgh, PA (2004).
- 3 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann Jr., R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Salavador, P.; Dannenberg, J. J.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; 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.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A; *Gaussian 03*, Revision B.02, Gaussian, Inc., Pittsburgh, P. A. (2003).
- 4 Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- 5 Becke A. D.; *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- 6 Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J.A.; *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 2257.
- 7 Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J.A.; *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 650.
- 8 Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J.; *Chem. Phys.* 55 (1981) 117.
- 9 Peng, C. Y.; Schlegel, H. B.; *Isr. J. Chem.* 33 (1993) 449.

- <sup>10</sup> Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B.; Frisch, M. J.; *J. Comp. Chem.* 17 (1996) 49.
- <sup>11</sup> Gonzalez, C.; Schlegel, H. B.; *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 2154.
- <sup>12</sup> Gonzalez, C.; Schlegel, H. B.; *J. Chem. Phys.* 94 (1990) 5523.
- <sup>13</sup> Cioslowski, J.; *J. Am. Chem. Soc.* 111(22) (1989) 8333.