

APLICANDO QUÍMICA COMPUTACIONAL NO ENSINO DE QUÍMICA

Railton Barbosa de Andrade

Universidade Federal da Paraíba, railtonquimica@quimica.ufpb.br

RESUMO: A química é considerada uma ciência experimental, mas pelo desenvolvimento da química teórica, podemos ter uma grande ferramenta que serve no apoio, na análise e interpretação de dados que muitas vezes não são possíveis de serem obtidos experimentalmente. Existem muitas questões que podem ser respondida na química, uma das principais é por que e como ocorre uma determinada reação química. Alguns pressupostos para responder tais perguntas dependem de entendermos o que acontece quando as moléculas interagem umas com as outras. É exatamente neste ponto da PES que a energia potencial aumenta até um valor máximo. A geometria da molécula neste momento é chamada de *estado de transição* (do inglês *transition state*, TS). Objetivo geral deste trabalho é propor uma atividade prática de química computacional para utilização nas disciplinas do curso de Licenciatura em Química como material complementar à ementa da disciplina de Físico-Química, como uma das aplicações direta da Química Quântica. A região do gráfico de menor energia representa o componente mais estável (**Produto**). A região de maior energia do gráfico é referente ao complexo ativado (**Estado de transição** ou **TS**). E por fim temos a região do gráfico intermediária (**Reagente**). A utilização de práticas montados para serem desenvolvidas exclusivamente no computador e com um roteiro que incluem alguns parâmetros obtidos experimentalmente realizados pelos estudantes da disciplina.

INTRODUÇÃO

Observa-se um grande avanço envolvendo Ciência e Tecnologia gerando grandes mudanças que possibilitaram a aceleração do desenvolvimento tanto de uma, quanto de outra. Químicos teóricos antes da década de 1950 apenas tinham a disposição simples modelos analíticos. A realidade começa a mudar quando os computadores puderam rapidamente ser usados para investigar e testar os modelos teóricos de forma mais completa (RIBEIRO; GRECA, 2003).

A química é considerada uma ciência experimental, mas pelo desenvolvimento da química teórica, podemos ter uma grande ferramenta que serve no apoio, na análise e interpretação de dados que muitas vezes não são possíveis de serem obtidos experimentalmente. A química computacional é a prova que o tubo de ensaio e o computador são igualmente importantes para o desenvolvimento de química atualmente. Por exemplo, os prêmios Nobel de química J. A. Pople e W. Kohn devido suas contribuições para o desenvolvimento de técnicas computacionais para a elucidação de estruturas moleculares e de reatividade (TRUHLAR; MCKOY, 2000). E mais recentemente ganho por Martin Karplus, Michael Levitt e Arieh Warshel, pelo desenvolvimento de metodologias computacionais que possibilitaram compreender melhor reações químicas de alta complexidade (SKAF, 2013).

Existem muitas questões que podem ser respondida na química, uma das principais é por que e como ocorre uma determinada reação química. Alguns pressupostos para responder tais

(83) 3322.3222

contato@conapesc.com.br

www.conapesc.com.br

perguntas dependem de entendermos o que acontece quando as moléculas interagem umas com as outras. Analisando do ponto de vista teórico/computacional, os aspectos cinéticos e termodinâmicos podem ajudar a explicar considerando que a energia potencial do sistema muda durante a reação (JENSEN, 2007). A superfície de energia potencial (PES, do inglês *Potential Energy Surface*) corresponde à energia potencial em função das posições dos átomos que participam da reação, conforme a Figura 1:

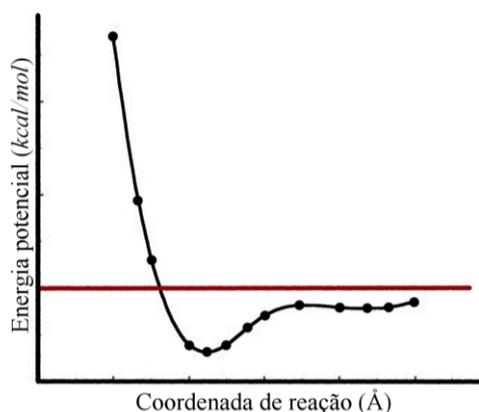


Figura 1: Curva de energia potencial (energia em função das posições dos núcleos atômicos).

Algumas reações químicas ocorrem no estado eletrônico de mais baixa energia (estado fundamental). As moléculas nesse aspecto são estáveis no estado fundamental e correspondem aos pontos de mínimo nas PES. Conforme uma reação química se processa, algumas ligações químicas serão formadas e outras ligações químicas serão quebradas. É exatamente neste ponto da PES que a energia potencial aumenta até um valor máximo. A geometria da molécula neste momento é chamada de *estado de transição* (do inglês *transition state*, TS). Observa-se que as moléculas podem sofrer modificações geométricas para se transformarem no TS com relação às estruturas referentes aos mínimos mais próximos. A definição dos caminhos de energia de uma PES pode descrever o mecanismo real da reação em questão (CRAMER, 2004) conforme a Figura 2:

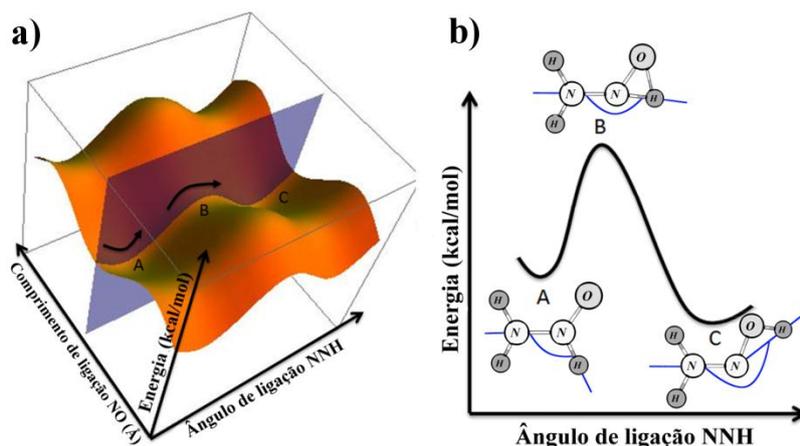


Figura 2: a) Superfície de energia potencial com “A” representando o reagente, “B” o estado de transição e “C” o produto de uma reação de tautomerização. b) Curva de energia potencial em função do ângulo de ligação NNH.

Para um sistema com formado por N átomos, a PES deve possuir $3N - 6$ graus de liberdade de um sistema. O gráfico tridimensional da Figura 2 (a)) representa uma PES em função de duas coordenadas:

- i - O comprimento de ligação NO;
- ii - O ângulo de ligação NNH.

Quando representamos apenas uma parte específica desta superfície, por exemplo, pelo ângulo de ligação NNH em função da energia da molécula, como mostrado na Figura 2 ((b)). Para um dado comprimento da ligação NO fixo, o caminho de menor energia nesta coordenada de reação passa pelo estado de transição (TS) “B”.

Para a investigação dos processos reacionais em química computacional envolve, cálculos de energia eletrônica, em que se obtêm informações sobre as energias e as mudanças estruturais (disposição espacial dos átomos que formam a molécula) relativas às espécies envolvidas nas reações químicas. Uma observação neste aspecto é referente a confiabilidade da proposta de um provável mecanismo reacional. Esta confiabilidade está fortemente conectada com a exatidão do resultado obtido pelo método de estrutura eletrônica selecionado.

O objetivo dos chamados *métodos de estrutura eletrônica quânticos* é resolver a equação de Schrödinger não-relativística, independente do tempo mostrada na eq. (1) (SZABO; OSTLUND, 1989).

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

A globalização da informação representado pelo crescente desenvolvimento da informática e intermediada pela internet pode proporcionar melhorias na qualidade do ensino, nesse aspecto vem

surgindo um grande interesse em se utilizar novas metodologias no processo educacional em química. No entanto, ao introduzirmos um computador em uma sala de aula isso não implicará que o aluno aprenderá mais e se desenvolverá de uma maneira mais abrangente. A maneira com a qual o professor utiliza o computador poderá trazer contribuições positivas para o processo de ensino-aprendizagem.

Ao utilizar o computador, em sala de aula, o professor tem que ter cuidado para não transformar o equipamento em mais um objeto de auxílio, como por exemplo, ao transcrever a aula do quadro negro para a tela de apresentação do *Microsoft Power point*®, pode ser um exemplo em que o conhecimento será transferido “power point” diretamente para o quadro negro sem passar pelo aluno (DALLACOSTA *et al.*, 1988).

Nesta perspectiva a utilização de simulações computacionais pode ser entendida como uma das formas de aperfeiçoar o entendimento dos estudantes nos mais diversos fenômenos químicos, tanto ao nível macroscópico quanto microscópico. Tornou-se frequente a utilização do computador no ensino em todos os níveis. O uso de sistemas educacionais aparecem tanto como apoio ao ensino nas diversas áreas do conhecimento como também um meio de fornecer ao educador um conjunto de ferramentas de *software* que podem auxiliar nos cursos ministrados proporcionando uma linguagem acessível ao aluno (GIORDAN, 1999). Os principais *softwares* utilizados neste trabalho foram AVOGADROⁱ, MOLDENⁱⁱ e ORCAⁱⁱⁱ (Figura 3).



Figura 3: Imagens relacionadas com alguns softwares usados.

A ESCOLHA DO SOFTWARE PARA APLICAÇÃO AO ENSINO DE QUÍMICA

ⁱ Disponível em <http://avogadro.cc/wiki/Main_Page>. Acesso em 18 mar. 2016.

ⁱⁱ Disponível em <<http://www.cmbi.ru.nl/molden>>. Acesso em 18 mar. 2016.

ⁱⁱⁱ Disponível em <<https://orcaforum.cec.mpg.de/>>. Acesso em 18 mar. 2016.

Inicialmente pesquisaram-se softwares com distribuição grátis e possivelmente em português, o que representa uma facilidade tanto para professores quanto para os alunos. Utilizando algum site de busca na Internet com as palavras-chave como “softwares” e “ensino e química”, milhares de referências são apresentadas. Especificamente neste caso, deu-se preferência aos softwares desenvolvidos por grupos de pesquisa de universidades ou outras entidades que voltado para ensino e/ou pesquisa em química resultado nos software escolhidos.

OBJETIVOS

Objetivo geral deste trabalho é propor uma atividade prática de química computacional para utilização nas disciplinas do curso de Licenciatura em Química como material complementar à ementa da disciplina de Físico-Química, como uma das aplicações direta da Química Quântica.

Objetivos específicos:

- ✓ Construir moléculas utilizando o software gráfico AVOGADROⁱⁱ;
- ✓ Especificar algumas opções deste software que podem ser usadas na execução dos cálculos desejados: métodos de cálculos; conjunto de funções de bases;
- ✓ Executar alguns cálculos utilizando o software ORCAⁱ;
- ✓ Interpretar os resultados dos cálculos e avaliar as propriedades dos compostos a partir dos dados obtidos;

METODOLOGIA

As etapas desse trabalho foram realizadas no Laboratório de Modelagem Molecular de Reações Químicas (*LMMRQ*), pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba, Campus I, João Pessoa – PB. O ambiente computacional com sistema operacional baseado em Linux. Para realizar os cálculos foram utilizados computadores com as seguintes configurações:

- ✓ 1 computador compostos de 4 processadores AuthenticAMD 20 CPU @ 1,11GHz e memória RAM de 4GB;
- ✓ Um servidor IBM (via acesso remoto) pertencente ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho de São Paulo (CENAPAD-CAMPINAS), composto por 40 nós computacionais SMP modelo IBM P750, 128GB de memória RAM.

Todas as geometrias foram estudados a partir das otimizações de geometria sem restrições de simetria utilizando os critérios de convergência padrão

com o conjunto de funções de base 6-31+G(d,p). Para os cálculos de otimização de geometria foi utilizado o método ω B97XD^{iv} executados no ORCA (NEESE *et al.*, 2015). Os cálculos de frequências vibracionais harmônicas foram realizados para verificar a natureza do ponto estacionário correspondente (*mínimo* ou *estado de transição*), com o objetivo de fornecer a energia do ponto zero vibracional (ZPE).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CÁLCULOS COMPUTACIONAIS: CURVA DE ENERGIA POTENCIAL

Sistemas que possuem mais de três partículas só são possíveis a realização de cálculos de estrutura eletrônica dentro da chamada aproximação de Born-Oppenheimer. Esta aproximação consiste da separação do movimento nuclear do eletrônico (MORGON; COUTINHO, 2007). A aproximação de Born-Oppenheimer está fundamentada nas diferenças de velocidades de movimento entre os elétrons e os seus respectivos núcleos. O significado físico desta aproximação é relacionado a enorme diferença de massa que existe entre o núcleo e os elétrons^v, de modo que estes se rearranjam quase que instantaneamente em relação à distribuição dos núcleos (SZABO; OSTLUND, 1989), o que implica que o movimento eletrônico e o movimento nuclear ocorrem com velocidades diferentes (*momentos* diferentes)^{vi}. A aproximação BO permite o desacoplamento do movimento eletrônico do nuclear.

Tabela 1: Valores referente a curva de energia potencial referente a transferência de próton da N,N-nitrosodimetilamina protonada calculada com MP2/6-31+G(d,p).

Ângulo diedral NNOH	Energia total		Energia relativa
	(Hartree)	(kcal/mol)	(kcal/mol)
180 (Produto)	-264,0161	-165672,6199	0,00
198	-264,0140	-165671,3121	1,31
216	-264,0082	-165667,6511	4,97
234	-264,0000	-165662,5393	10,08
252	-263,9919	-165657,4191	15,20
270	-263,9865	-165654,0092	18,61
288 (TS)	-263,9851	-165653,1870	19,43
306	-263,9872	-165654,4582	18,16
324	-263,9906	-165656,5822	16,04

^{iv} Esse funcional foi escolhido porque apresenta correções de *correlação* e *troca*. Estas correções permitem uma descrição mais apurada de interações moleculares fracas (YANAI; TEW; HANDY, 2004; CHAI; GORDON, 2008). Outros funcionais também foram testados, mas os resultados obtidos foram inconsistentes com os dados experimentais.

^v No caso do átomo de hidrogênio, por exemplo, a massa do núcleo é 1836 vezes a do elétron.

^{vi} Nesse contexto, o *momento* (que é definido pelo produto entre a *massa* e a *velocidade*) do núcleo é diferente do *momento* dos elétrons.

342	-263,9933	-165658,2957	14,32
360 (Reagente)	-263,9943	-165658,9168	13,70
378	-263,9933	-165658,2957	14,32

Os valores referentes a curva de energia potencia conforme indicado na Tabela 1 estão representados graficamente na Figura 4. A região do gráfico de menor energia representa o componente mais estável (**Produto**). A região de maior energia do gráfico é referente ao complexo ativado (**Estado de transição** ou **TS**). E por fim temos a região do gráfico intermediária (**Reagente**). Com o método MP2/6-31+G(d,p) observamos uma altura de barreira de 5,73 kcal mol⁻¹ para essa reação. E para a energia de reação observamos uma estabilidade de -13,7031 kcal mol⁻¹. A Figura 4 representa os valores absolutos das energias para cada um dos pontos otimizados da curva de energia potencial em Hartree, kcal mol⁻¹ e por fim uma coluna com a energia relativa ao produto (fragmento de menor energia).

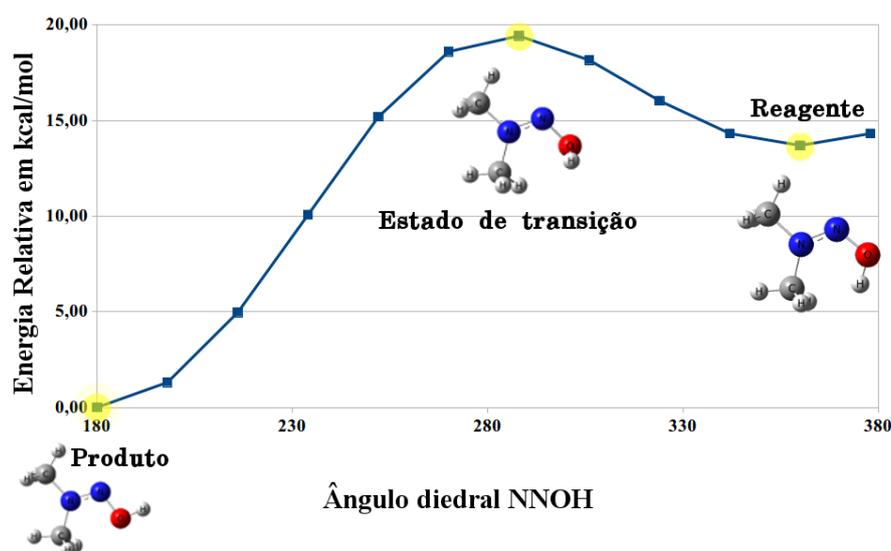


Figura 4: Curva de energia potencial referente a transferência de próton da N,N-nitrosodimetilamina protonada calculada com MP2/6-31+G(d,p).

CONCLUSÕES

A utilização de práticas montadas para serem desenvolvidas exclusivamente no computador e com um roteiro que incluem alguns parâmetros obtidos experimentalmente realizados pelos estudantes da disciplina podem ser utilizados abordando conceitos da química computacional (método de estrutura eletrônica, efeito da base, efeito do solvente) focando, por exemplo, em um tema específico como Teoria do Estado de Transição.

É importante que a exposição e a discussão dos resultados dispostos neste trabalho sejam

(83) 3322.3222

contato@conapesc.com.br

www.conapesc.com.br

realizadas pelo professor responsável pela aplicação das aulas práticas e verificando os dados apresentados pelos estudantes.

REFERÊNCIAS

CHAI, J.; GORDON, H. M. **Phys. Chem. Chem. Phys.** 10, 6615-66-20, 2008.

CRAMER, C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. ed. 2, John Wiley & Sons, New York, 2004.

Dallacosta, A.; Fernandes, A.M.R.; Bastos, R.C.; **Desenvolvimento de um software educacional para o ensino de Química relativo à tabela periódica** In: IV CONGRESSO RIBIE, Brasília, 1998.

GIORDAN, M. O papel da experimentação no ensino de ciências. **Química Nova** na Escola. 10, p. 43-49, 1999.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**, John Wiley & Sons, New York, 2007.

MORGON, N. H.; COUTINHO, K. *Métodos de Molecular química teórica e modelagem molecular*. Livraria da Física, 2007. p. 552.

NEESE, F. *et al.*, **ORCA-ab initio, DFT and Semiempirical Eletronic Structure Package**. Germany, 2015.

RIBEIRO, A.; GRECA, I. Simulações computacionais e ferramentas de modelização em educação química: uma revisão de literatura publicada. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 542-549, 2003. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v26n4/16437.pdf>>. Acesso em: 17 de mar. de 2016.

SKAF, M. S. O Prêmio Nobel de Química 2013. **Química Nova**, v. 35, n 4, p. 243-246, 2013. Disponível em < http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc35_4/05-AQ-88-13.pdf>. Acesso em: 17 de mar. de 2016.

TRUHLAR, D. G.; MCKOY, V. **Comp. Chem.** Computing in Science & Engineering, p. 19-21, 2000.

SZABO, A.O.; OSTLUND, N. S. *Modern quantum chemistry: Introduction to advanced eletronic structure theory*. New York: McGraw-Hill, 1989.

YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. **Chem. Phys. Lett.**, 393, p. 51. 2004.