

Modelagem molecular de nano compostos do Calix [4] Areno com encapsulamento de mercúrio com cálculo de suas propriedades termodinâmicas.

Clara da Silva Costa

Bolsista de Iniciação Científica, Eng. de Materiais, UFRJ.

Roberto Rodrigues Coelho

Orientador, Eng. Químico, D. Sc.

Ian Hovell

Co-orientador, PhD

Resumo

Este trabalho tem como objetivo a determinação das variáveis termodinâmicas em reações de Calix[4]areno (na sua forma mais comum, cone) com o cátion Hg^{+2} . As moléculas foram otimizadas pelos programas Gaussian View 4.1 e Gauss 03W utilizando cálculos quanto-mecânicos através dos métodos Semi-empírico, Ab Iníto e da Teoria de Densidade Funcional (DFT) com os híbridos funcionais AM1 e B3LYP, este último foi calculado utilizando a base-set 6-31G (d,p); obtendo-se as variáveis termodinâmicas de cada molécula e suas respectivas energias. Com os resultados foram feitas análises das variáveis termodinâmicas além da obtenção de todas as distâncias e ângulos de ligação dos quatro átomos de Oxigênio ligados com o átomo de Mercúrio. Ainda foi feito o cálculo de frequência na região do infravermelho para a obtenção das transições vibracionais.

1. Introdução

Os calixarenos são compostos aromáticos, produto da hidroxil-alquilação de um fenol com um aldeído e seu nome é derivado das palavras “calix”, devido a sua forma ser parecida com um vaso. Eles possuem cavidades hidrofóbicas que podem alojar moléculas e por isso são conhecidos na química macromolecular como hospedeiros. Já o mercúrio é um dos únicos elementos químicos que são líquidos nas condições normais de temperatura e pressão, ele é um bom condutor de eletricidade e é facilmente ligado a outros metais para a formação de ligas metálicas. Por ser altamente volátil e pouco solúvel em água é difícil de ser capturado com o problema de seu vapor ser tóxico e corrosivo.

Ele é utilizado em instrumentos de medida, lâmpadas fluorescentes, catalisadores, na indústria de explosivos, em odontologia e até em medicina.

O método quanto químico, utilizado para os cálculos, foi o da Teoria da densidade funcional (DFT), que é utilizado para investigar a estrutura eletrônica das moléculas; as suas funções de base são dependentes da densidade eletrônica e daí vem o seu nome.

2. Corpo do Texto

O estudo começou com a montagem da molécula de calix[4]areno e seus isômeros através de modelagem molecular. O calix[4]areno apresenta-se em quatro formas distintas conhecidas pelos nomes de cone, cone parcial, 1,2 alternado e 1,3 alternado todos eles são apresentados na Figura 1.

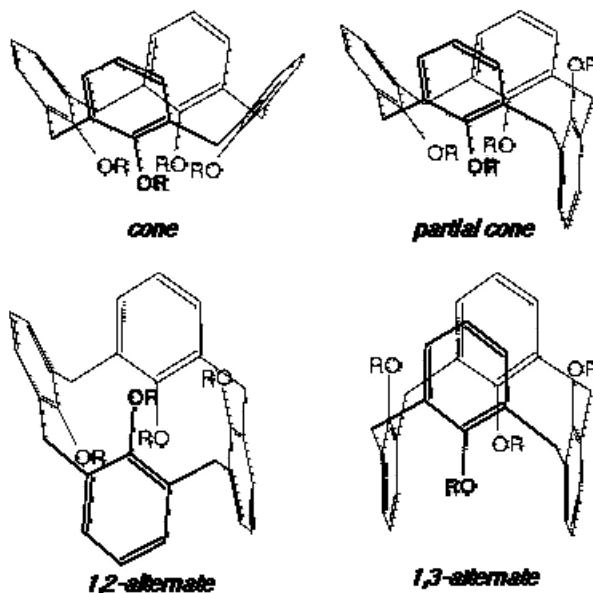


Figura 1. Calix[4]areno e seus isômeros

Todas as formas do Calix[4]areno foram quanticamente otimizadas pelo método Semi-empírico com híbrido funcional AM1 do programa Hyperchem.

Na Tabela 1, a seguir, constam as variáveis referentes ao: Calor de formação (Kcal/mol), Distância de ligação O-H(Å), Distância de ligação C-O(Å), Energia de ligação das pontes de hidrogênio (Kcal/mol).

Tabela 1. Propriedades Físico-Químicas calculadas para os isômeros dos Calix[4]arenos.

Estrutura	Calor de formação (Kcal/mol)	Distância de ligação O-H (nm)	Distância de ligação C-O (nm)	Energia de ligação das pontes de hidrogênio (Kcal/mol)
Cone	1347,86	0,096	0,15	415,24
Parcial Cone	1331,58	0,096	0,143	417,62
1,2 alternado	1250,41	0,096	0,136	417,44
1,3 Alternado	1377,71	0,096	0,15	412,63

Com a obtenção desses dados passamos a estudar, a reação do nano composto calix[4]areno, isômero cone, com o cátion Hg^{+2} objetivando a obtenção da ligação desse cátion com os quatro(4) oxigênios do referido composto. Assim, através do programa GaussView 4.1 montamos a reação da nano molécula com o referido cátion e otimizamos pelo método AM1, em seguida otimizamos a frequência, pelo mesmo programa, visando obter uma gama de dados relevantes, como o espectro na região do infra-vermelho. Assim a partir da Tabela 2

uma análise das distâncias de ligação e dos ângulos formados é feita entre o cátion do Hg e os átomos de oxigênio correspondentes. Na Figura 2 consta o espectro teórico na região do infravermelho.

Tabela 2. Estudo das distâncias de ligação e dos ângulos de ligação do nano cluster entre o calix[4]areno e o cátion do Hg^{+2}

Oxigênio	Distância O-Hg (Å)	Ângulo C-O-Hg
1	0,12471	140,7985
2	0,12471	140,7976
3	0,13414	99,2142
4	0,13415	99,2166

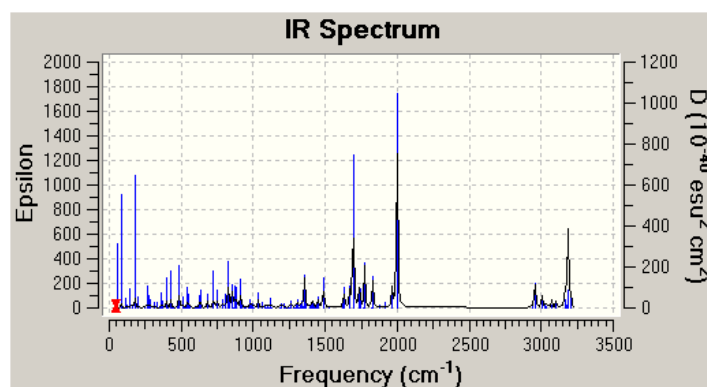


Figura 2. Espectro teórico na região do infravermelho do nano cluster entre o calix[4]areno e o cátion do Hg^{+2}

Ao final da reação da nano molécula com o cátion notamos uma modificação na estrutura do nano composto. As ligações de dois dos quatro oxigênios ligados ao cátion Hg^{+2} não aparecem de forma clara na Figura, apesar do programa nos fornecer essa distância de ligação. As diferenças são apresentadas através das Figuras 3 e 4 e o momento de dipolo na nano molécula de Calix[4]areno + Hg^{+2} está apresentada pela Figura 5.

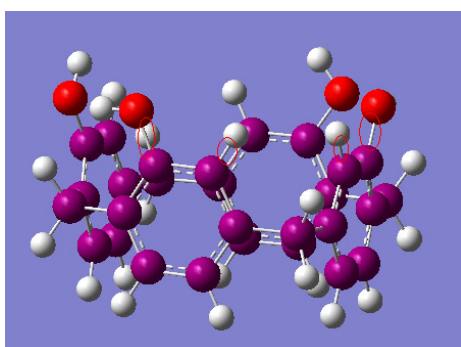


Figura 3. Calix[4]areno (cone)

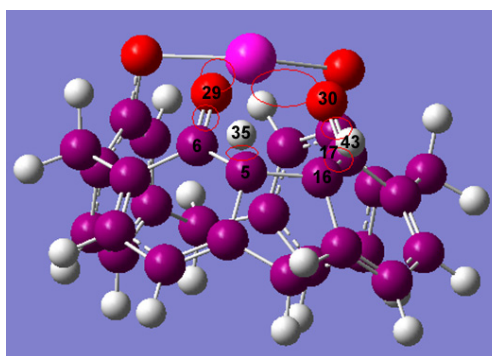


Figura 4. Calix[4]areno + Hg^{+2}

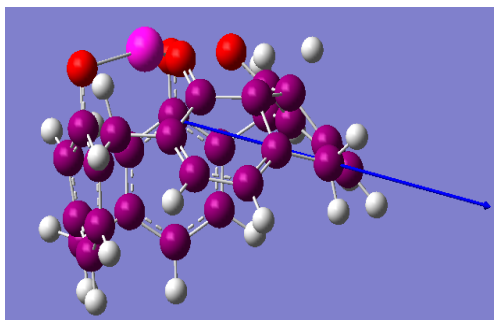


Figura 5. Vetor do momento de dipolo do calix[4]areno + Hg⁺².

Podemos notar a falta da ligação O-Hg entre dois átomos de oxigênio (os átomos 29 e 30) e o átomo de mercúrio, além disso, ocorre o aparecimento de uma ligação dupla entre esses átomos de oxigênio e os átomos de carbono (átomos 6 e 17) ao qual são ligados. É possível notar também a falta de uma ligação C-H entre os carbonos próximos aos carbonos 6 e 17 (carbonos 5 e 16) e os átomos de hidrogênio (átomos 35 e 43) em que são ligados.

A seguir estudamos outra forma de análise da reação de calix[4]areno com o cátion Hg⁺², com o propósito de fazer uma análise mais profunda dessa reação. A nano molécula foi otimizada utilizando o método DFT com híbrido funcional B3LYP e a base set 6-31G(d,p).

Ligamos o cátion Hg⁺² em dois dos quatro oxigênios da molécula inicial de calix[4]areno e otimizamos pelo método semi-empírico AM1. Essa molécula é representada pela Figura 6. Em seguida otimizamos então essa molécula pelo método DFT com híbrido funcional B3LYP e base-set 6-31G(d,p). Essas otimizações são apresentadas pelas Figuras 7, e 8.

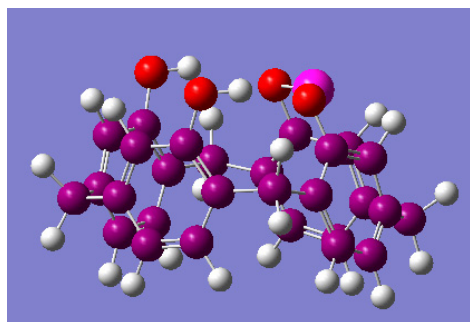


Figura 6. Calix[4]areno+Hg por AM1

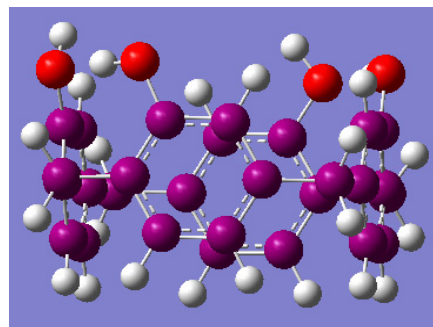


Figura 7. Calix[4]areno por 6-31G(d,p)

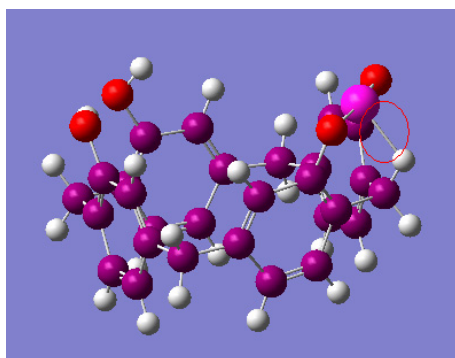


Figura 8. Calix[4]areno+Hg pelo método 6-31G(d, p).

Na Figura 8 de calix[4]areno+Hg podemos notar o aparecimento de uma ligação Hg-H do átomo de mercúrio com um átomo de hidrogênio. Essa ligação não influencia no resultado final de nossos estudos, e podemos com isso listar na Tabela 3 as distâncias de ligação e os ângulos de ligação entre os átomos de oxigênio e o átomo de mercúrio e também entre o átomo de hidrogênio e os átomos de oxigênio e mercúrio. O momento de dipolo da nano molécula é mostrada pela Figura 9 e a frequência na região do infravermelho é representada pela Figura 10.

Tabela 3. Distâncias e ângulos de ligação da molécula de calix[4]areno+Hg.

<u>Distâncias de ligação(nm)</u>		<u>Ângulos de ligação</u>	
Hg (55)-O (31)	0,21152	O (31)-Hg (55)-O (32)	171,2798
Hg (55)-O (32)	0,21154	H(50)-Hg (55)-O (31)	67,3705
Hg (55)-H(50)	0,23763	H(50)-Hg (55)-O (32)	113,7894

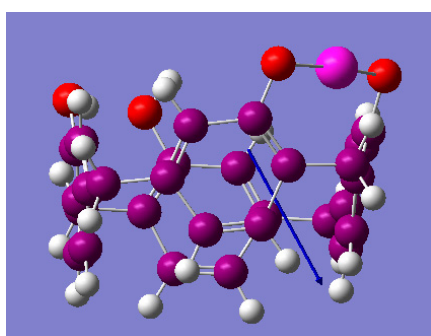


Figura 9. Momento de dipolo da molécula de calix[4]areno + Hg⁺²

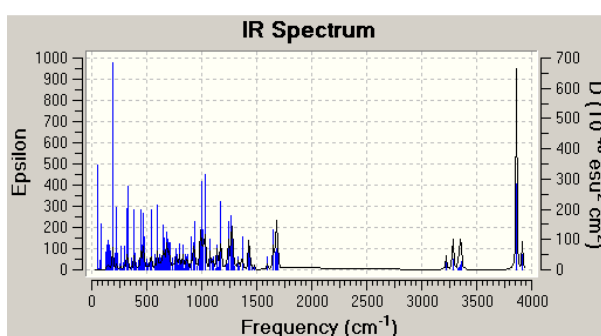


Figura 10. Frequência do infravermelho.

Fizemos então uma análise dos dados obtidos através da otimização pelo método 6,31G(dp) formando uma Tabela com seus dados físico-químicos que são: Energia livre de Gibbs, entalpia e entropia. A formula utilizada para o cálculo da entalpia é demonstrada pela Equação 1, a formula para o cálculo da entropia é dada pela Equação 2 e a formula para o cálculo da energia livre de Gibbs é fornecida pela Equação 3.

A Tabela 4 fornece o dado obtido pelo o método 6,31G(dp) para o calculo da entalpia. A reação que ocorre tem como reagentes a molécula de calix[4]areno(na sua forma cone) e o cátion de Hg, já como produtos dessa reação obtemos a molécula de calix[4]areno+ Hg²⁺ e 2H⁺. Como resultados obtemos que a entalpia total da reação fica então sendo dada por $\Delta H = -6,7 \cdot 10^5$ KJ/mol. A Tabela 5 fornece os dados de entropia para os produtos e reagentes da reação e a entropia total do sistema é então dada por: $\Delta S = 198,17$ J/K*mol.

Sendo a temperatura do sistema igual à 298,15 K a energia livre de Gibbs fica igual a: $\Delta G = -6,7 \cdot 10^8$ J/mol para o método 6,31G.

$\Delta H_{\text{reação}} = \sum \Delta H_{\text{produtos}} - \sum \Delta H_{\text{reagentes}}$	(1)
---	-----

$\Delta S_{\text{reação}} = \sum \Delta S_{\text{produto}} - \sum \Delta S_{\text{reagentes}}$	(2)
--	-----

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	(3)
-----------------------------------	-----

Tabela 4. Dados para o calculo da entalpia pelo método 6,31G(dp).

	Calixareno (KJ/mol)	Calixareno + Hg ²⁺ (KJ/mol)	Hg ²⁺ (KJ/mol)	H ₂
ε ₀ + H _{corr} (6,31G)	-3,63*10 ⁶	-4,03*10 ⁶	170,21	0

Tabela 5. Dados para o calculo da entropia pelo método 6,31G(dp).

	Calixareno (KJ/mol)	Calixareno + Hg ²⁺ (KJ/mol)	Hg ²⁺ (KJ/mol)	H ₂
ε ₀ + H _{corr} (6,31G)	663,1	694,4	-36,19	130,68

A termodinâmica é o ramo da física que estuda o movimento em trânsito das moléculas, por isso em sua essência ela estuda o movimento das moléculas e como a energia gera esse movimento. É esse o ramo da física que define as grandezas de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs.

Entalpia representa a medida da energia do sistema que está disponível na forma de calor, já entropia é a grandeza que estuda a desordem das moléculas e mede a energia que não pode ser transformada em trabalho.

Já a energia livre de Gibbs representa o potencial termodinâmico útil que pode ser obtido do sistema. Para que a reação seja espontânea a variação da energia de Gibbs (ΔG) deve ser menor que zero (<0). Como resultado desse estudo podemos dizer que para o método 6,31G(d,p) a reação ocorre espontaneamente.

3. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Centro de Tecnologia Mineral por tornar possível a realização deste trabalho e ao CNPq pelo apoio financeiro.

4. Bibliografia

Gaussian <http://www.gaussian.com/g_whitepap/thermo.htm>

Holman, G.J.F; Seldam, C.A. A critical evaluation of the thermophysical properties of mercury. Jan 1994.

Irikur, Karl K. Essential Statistical Thermodynamics. 1998.

Nachtigall, F.F; Lazarotto, M. Mobilidade conformacional de complexos de Calix[4]areno.