

Análise das energias de reações de compostos organomercuriais utilizando cálculos ab-initio e reações isodesmic

Luciana Andrade Torres

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UFRJ.

Ian Hovell

Orientador, Engenheiro Químico, Ph. D

Resumo

Neste trabalho é analisada as energias das reações isodesmic de compostos organomercuriais. Os reagentes e produtos em cada reação foram otimizados por meio de cálculos quanto-mecânicos, através do programa Gaussian 03W Revision C.02, utilizando os métodos Hartree Fock (HF) e Teoria de Densidade Funcional (DFT) com o híbrido funcional B3LYP e os conjuntos de funções de base 6-311++g(3df, 3pd), TZ2P e aug-cc-pVTZ, obtendo-se a energia de cada composto e conseqüentemente a energia de cada reação. Em seguida, foram calculados as diferenças (ΔE) entre os valores teóricos e os valores experimentais destas energias. Com base na diferença ΔE foi possível verificar que, os resultados obtidos, encontravam-se na faixa de -25 a 25 kJ/ mol. Assim, as energias das reações calculadas foram compatíveis com os dados experimentais.

1. Introdução

O estudo do ciclo biogeoquímico do mercúrio vem gerando interesse após incidentes de contaminação por mercúrio (encontrado na forma de metil mercúrio) através do consumo humano de peixes, como exemplo: a doença de Minamata. O mercúrio é encontrado em dois estados de oxidação: Hg^0 (mercúrio metálico) e duas formas oxidadas Hg_2^{2+} (mercurioso I) e Hg^{2+} (mercúrico II). Os compostos formados a partir do mercúrio (II), objeto deste trabalho, são mais abundantes que aqueles formados a partir do (I). Estas formas oxidadas originam compostos orgânicos e inorgânicos, sendo que os compostos organomercuriais são caracterizados pela presença da ligação covalente C-Hg (Rice & Jr., 1997).

Assim, o destino, transporte e o processamento do mercúrio e de seus compostos devem ser monitorados para inibir seu efeito negativo na biota e na saúde humana. Como a literatura apresenta poucos dados sobre as propriedades físico-químicas deste metal, e de seus compostos, é necessário que estudos sejam aprofundados para disponibilizar dados referentes às estas propriedades que sirvam de base para melhor conhecimento de sua ação química.

Existem dificuldades experimentais associadas à determinação das propriedades do mercúrio, não só pela técnica de medição, mas também pelo tempo e custo gastos que, em comparação com as determinações teóricas, são menores. Estas determinações teóricas podem ser realizadas através de modelagem molecular utilizando métodos quanto-mecânicos. Entretanto, poucos estudos computacionais vêm sendo realizados para melhor compreender reações com mercúrio utilizando a Química Quântica (Wilcox, 2003). Assim, este trabalho propõe uma análise das energias, de reações isodesmic, obtidas através dos métodos HF e DFT com o híbrido funcional B3LYP utilizando conjuntos de

funções de base, 6-311++g(3df, 3pd), duas funções zeta tripla de polarização, TZ2P, e conjunto de funções de base aug-cc-pVTZ.

2. Objetivo

Este trabalho tem como foco o estudo das energias de reações isodesmic com compostos organomercuriais (cloro metilmercúrio, cloro etilmercúrio, dimetilmercúrio, bromo metilmercúrio e bromo etilmercúrio), utilizando para o cálculo métodos quanto-mecânicos HF e DFT com o híbrido funcional B3LYP e os conjuntos de funções de base 6-311++g(3df, 3pd), TZ2P e aug-cc-pVTZ. Os dados obtidos irão contribuir para melhor conhecimento das propriedades dos compostos organomercuriais.

3. Materiais e métodos

Utilizou-se como ferramenta de trabalho o programa GAUSSIAN 03W Revision C.02. Neste programa, os métodos HF e DFT com híbrido funcional B3LYP e os conjuntos de funções de base 6-311++g(3df, 3pd), TZ2P e aug-cc-pVTZ, foram utilizados para o cálculo das energias de cada composto presente nas reações em estudo. Os valores experimentais das entalpias de formação a 298K e fatores de correção foram obtidos da base de dados na INTERNET (Nist Chemistry WebBook). Os valores das conversões de unidades foram obtidas na internet (The Center for Computational Chemistry).

3.1 . Descrição da metodologia

3.1.1. Métodos e conjuntos de funções de base

Os métodos de cálculos utilizados foram HF (Pople & Nesbet, 1954) e DFT, B3LYP, (Becke, 1988).

O átomo de mercúrio possui número atômico oitenta, isto contribui para que o processamento computacional ab initio seja pesado e demorado caso todos os elétrons sejam individualmente considerados no cálculo. Para reduzir estas dificuldades, os 60 primeiros elétrons das camadas internas são considerados como um potencial único, que é calculado usando o conjunto de funções de base MDF 60. Já os 20 elétrons restantes que se situam no nível de valência do mercúrio foram calculados usando os conjuntos de funções de base 6-311++g(3df, 3pd), TZ2P ou aug-cc-pVTZ (Wilcox 2003). Em geral, os conjuntos de funções de base utilizados para calcular átomos participantes de uma determinada reação devem ser balanceados em termos de funções de polarização e funções difusas. Caso não sejam balanceadas, pode ocorrer superposição de erros aumentando os desvios dos resultados nos cálculos teóricos. A inclusão das funções de polarização tende a aumentar a quantidade de funções de base significativamente. Por exemplo, para o átomo de carbono uma função de base convencional incluiria apenas s e p. A inclusão de funções de polarização corresponderia à inclusão de funções do tipo d, f, g, etc. As extensões adicionadas foram uma função difusa do tipo d de 0,0837 e uma função de polarização do tipo f de 0,9 (Wilcox, 2003). Com estas extensões, os conjuntos de funções de base adquiriram um melhor balanço dos seus resultados. Nos demais átomos das moléculas (H, Cl, C ou Br) foram aplicados os três conjuntos de funções de base escolhidos: 6-311++g(3df, 3pd), TZ2P e aug-cc-pVTZ.

3.1.2. Reações Isodesmic

Reações isodesmic são definidas como aquelas nas quais, as ligações químicas modificadas nos reagentes, são as mesmas formadas nos produtos. Estes tipos de reações têm utilidade na termoquímica das moléculas, íons, radicais e radicais iônicos. Suas energias de reação podem ser previstas além de permitir, quando utilizadas, a eliminação parcial de erros associados aos conjuntos incompletos de funções de base, incluindo correções para elétron correlação.

A primeira etapa deste trabalho foi estudar diversas reações isodesmic tendo como base os seguintes compostos mercuriais: CH_3HgCl , CH_3HgBr , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{HgCl}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{HgBr}$ e CH_3HgCH_3 . Basicamente quase todas as reações estudadas possuem uma molécula e um radical como reagentes e do mesmo modo nos produtos, respeitando a natureza das ligações em ambos os lados da reação.

3.1.3. Energias de reação

A variação da entalpia de uma reação pode ser calculada conhecendo-se as entalpias de formação de seus reagentes e produtos. Os valores das energias de reação foram obtidos pela diferença entre a soma das energias dos produtos com a soma das energias dos reagentes, ou seja,

$$\Delta H_{\text{reação}} = \Sigma E_{\text{total}}(\text{produtos}) - \Sigma E_{\text{total}}(\text{reagentes}), \quad (1)$$

A seguir, é dado um exemplo de uma das reações isodesmic estudada, com os valores das energias obtidos através do método DFT com o híbrido funcional B3LYP e o conjunto de funções de base TZ2P, esta com extensões de Blowers (extensões propostas por Paul Blowers, encontradas na internet – The Center for Computational Chemistry):

Tabela 1. Primeira etapa para o cálculo do $\Delta H_{\text{reação}}$.

B3LYP/ TZ2P com extensões de Blowers					
	CH_3HgCl	Cl_2	ClHgCl	CH_3Cl	$\Delta H_{\text{reação}}$
Energia total (Hartree)	-653,35411	-920,43184	-1073,69486	-500,16370	-0,07261
EVPZ (kJ/mol) ^a	96,53529	3,17243	5,12573	98,86202	4,28003
$\Delta H_{\text{reação}}$ corrigida com EVPZ	$(-0,07261 * 2625,5)^b + 4,28003 = -186,36 \text{ kJ/mol}$				

^a EVPZ= Energia vibracional do ponto zero. Valores originalmente obtidos em kcal/mol e posteriormente convertidos a kJ/mol.

^b Valor convertido de Hartree para kJ/mol (1Hartree~ 2625,5 kJ/mol).

Após a obtenção dos valores das energias totais e das EVPZ de cada composto em Hartree e em kcal/mol respectivamente, calculou-se a energia de reação da seguinte forma:

$$\Sigma E_{\text{tot}}(\text{produtos}) - \Sigma E_{\text{tot}}(\text{reagentes}) = \{[-500,16370 + (-1073,69486)] - [-653,35411 + (-920,43184)]\} = -0,07261 \text{ Hartree.}$$

Sabendo-se que 1Hartree = 2625,5 kJ/mol, a conversão para kJ/mol: $-0,07261 * 2625,5 = -190,64 \text{ kJ/mol}$ e em seguida corrigiu-se o $\Delta H_{\text{reação}}$ com ΔEVPZ encontrado da seguinte forma:

$$\Delta\text{EVPZ} = \Sigma\text{EVPZ (produtos)} - \Sigma\text{EVPZ (reagentes)} = [(98,86202 + 5,12573) - (96,53529 + 3,17243)] = 4,28003 \text{ kJ/mol}$$

Tabela 2. Segunda etapa para o cálculo do ΔH reação.

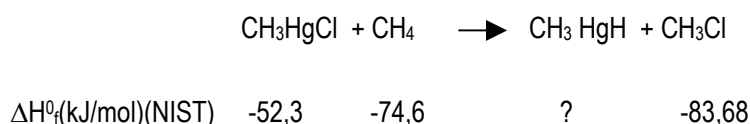
	CH ₃ HgCl	Cl ₂	ClHgCl	CH ₃ Cl	ΔH reação (kJ/mol)
ΔH reação corrigida com EVPZ (ver tabela 1)					-186,36
Capacidade calorífica integrada ^c	15,75	9,21	14,64	10,43	0,11
ΔH reação a 298K(kJ/mol)					-186,25
ΔH reação experimental (NIST)					-177,67
Diferença de ΔH de reação entre experimental e calculado:					8,58

^c Capacidade calorífica integrada. Usado para converter entalpias de 0K a 298K.

Obtiveram-se os valores das capacidades caloríficas integradas a 298K através dos dados das frequências já calculados. Estes dados foram considerados sem escala devido à indisponibilidade de fatores de escala próprios (Wilcox, 2003). Procedeu-se o cálculo da seguinte forma: $(10,43 + 14,64) - (15,75 + 9,21) = 0,11$. Os valores das energias foram até agora obtidos a 0 K e para comparação é necessário que sejam calculadas a 298 K. Para isso foram convertidos os valores das energias de 0 K para 298 K, simplesmente somando $0,11 + (-186,36) = -186,25$ kJ/mol. Finalmente, a comparação é feita por meio da diferença entre a energia da reação calculada e a energia da reação experimental $[-177,67 - (-186,25)] = 8,58$ kJ/mol, ou seja, um valor dentro da faixa estabelecida de -25 a 25 kJ/mol. Este resultado confirma a compatibilidade entre as energias de reação experimental e calculada.

3.1.4. Estimativa do calor de formação

As reações isodesmic são importantes ferramentas para o cálculo do calor de formação de compostos orgânicos devido a manutenção do mesmo tipo de ligações nos reagentes e produtos. A fim de ilustrar este procedimento, segue-se um exemplo:



$$\Delta\text{H}_{\text{reação}} = 166,44 \text{ kJ/mol (valor calculado)}$$

O calor de formação do composto hidro metilmercúrio (CH₃HgH) pode ser estimado calculando a energia da reação através de cálculos quanto-mecânicos e usando o valor encontrado para fazer a estimativa correspondente. No exemplo acima, o método utilizado foi o DFT com híbrido funcional B3LYP usando o conjunto de funções de base 6-311++g(3df, 3pd). A estimativa foi feita através do seguinte cálculo:

$$\Delta\text{H}_{\text{reação}} = (\Delta\text{H}_{\text{f}}^0(\text{CH}_3\text{HgH}) + \Delta\text{H}_{\text{f}}^0(\text{CH}_3\text{Cl})) - (\Delta\text{H}_{\text{f}}^0(\text{CH}_3\text{HgCl}) + \Delta\text{H}_{\text{f}}^0(\text{CH}_4)), \text{ logo}$$

$$\Delta\text{H}_{\text{f}}^0(\text{CH}_3\text{HgH}) = \Delta\text{H}_{\text{reação}} + \Delta\text{H}_{\text{f}}^0(\text{CH}_3\text{HgCl}) + \Delta\text{H}_{\text{f}}^0(\text{CH}_4) - \Delta\text{H}_{\text{f}}^0(\text{CH}_3\text{Cl})$$

$$\Delta\text{H}_{\text{f}}^0(\text{CH}_3\text{HgH}) = 166,44 - 52,3 - 74,6 + 83,68 = -123,22 \text{ kJ/mol}$$

Portanto, o valor estimado para o calor de formação do composto hidro metilmercúrio é -123,22 kJ/mol. O sucesso deste procedimento depende muito da qualidade dos dados disponíveis dos calores de formação.

4. Resultados e discussão

Após a otimização das geometrias dos reagentes e produtos das reações isodesmic e a comparação dos dados calculados com os dados experimentais através do cálculo da diferença entre estes valores, obtiveram-se os seguintes resultados como pode ser visto nas tabelas 3,4 e 5:

Tabela 3. Comparação entre as energias de reação isodesmic teóricos e experimentais com compostos do tipo Hg-Cl[#].

Método/Conjunto de funções de base	Hartree Fock/6-311++g (3df, 3pd)	B3LYP/6-311++g (3df, 3pd)	B3LYP/TZ2P	B3LYP/aug-cc-pVTZ
CH ₃ HgCl + Cl ₂ → ClHgCl + CH ₃ Cl	---	---	8,580	2,466
CH ₃ HgCl + CH ₃ → HgCl + C ₂ H ₆	2,763	---	---	3,964
CH ₃ HgCl + Cl → ClHgCl + CH ₃	---	---	---	7,459
CH ₃ HgCl + CH ₄ → CH ₃ HgCH ₃ + HCl	---	---	-10,130	-6,449
CH ₃ HgCl + H → CH ₄ + HgCl	16,289	---	---	19,887
CH ₃ HgCl + H → CH ₃ Cl + HgH	-16,430	10,352	11,490	4,228
CH ₃ HgCl + H → CH ₃ Hg + HCl	---	---	---	---
CH ₃ CH ₂ HgCl + Cl → ClHgCl + CH ₃ CH ₂	---	6,137	9,777	4,724
CH ₃ CH ₂ HgCl + HCl → ClHgCl + C ₂ H ₆	---	22,360	20,735	15,717
CH ₃ CH ₂ HgCl + CH ₄ → CH ₃ HgCH ₃ + CH ₃ Cl	-21,604	0,982	0,169	3,233
CH ₃ CH ₂ HgCl + H → CH ₃ HgCH ₃ + Cl	-0,907	20,620	20,464	17,732
CH ₃ CH ₂ HgCl + H → CH ₃ CH ₂ Cl + HgH	-9,017	---	18,126	9,155
CH ₃ CH ₂ HgCl + H → C ₂ H ₆ + HgCl	---	---	---	---
Média	11,168	12,090	12,434	8,638
Desvio padrão	8,287	9,221	7,014	6,243

Tabela 4. Comparação entre as energias de reação isodesmic teóricos e experimentais com compostos do tipo Hg-Br[#].

Método/Conjunto de funções de base	Hartree Fock/6-311++g (3df, 3pd)	B3LYP/6-311++g (3df, 3pd)	B3LYP/TZ2P	B3LYP/aug-cc-pvtz
CH ₃ HgBr + CH ₃ → HgBr + C ₂ H ₆	-0,512	---	9,993	---
CH ₃ HgBr + Br → BrHgBr + CH ₃	---	---	---	23,255
CH ₃ HgBr + CH ₄ → CH ₃ HgCH ₃ + HBr	---	---	-8,838	-4,131
CH ₃ HgBr + Br ₂ → BrHgBr + CH ₃ Br	---	---	14,400	5,717
CH ₃ HgBr + Br → BrHgBr + CH ₃ CH ₂	-20,585	---	---	---
CH ₃ CH ₂ HgBr + HBr → BrHgBr + C ₂ H ₆	---	---	20,451	17,629
CH ₃ CH ₂ HgBr + CH ₄ → CH ₃ HgCH ₃ + CH ₃ Br	-24,638	-15,017	3,130	8,047
Média	15,245	15,017	11,362	11,756
Desvio padrão	12,919	---	6,478	8,293

Tabela 5. Comparação entre as energias de reação isodesmic teóricos e experimentais com dimetilmercúrio (CH₃HgCH₃)[#].

Método/Conjunto de funções de base	Hartree Fock/6-311++g (3df, 3pd)	B3LYP/6-311++g (3df, 3pd)	B3LYP/TZ2P	B3LYP/aug-cc-pvtz
CH ₃ HgCH ₃ + CH ₃ → CH ₃ Hg + C ₂ H ₆	-7,693	---	---	---
CH ₃ HgCH ₃ + Cl → CH ₃ HgCl + CH ₃	---	---	9,558	5,496
CH ₃ HgCH ₃ + Cl → CH ₃ CH ₂ HgCl + H	-4,213	-12,914	---	-22,672
CH ₃ HgCH ₃ + Br → CH ₃ HgBr + CH ₃	---	---	21,847	17,606

$\text{CH}_3\text{HgCH}_3 + \text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{HgBr} + \text{H}$	21,539	3,771	-8,124	-6,166
$\text{CH}_3\text{HgCH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{HgH}$	17,437	---	19,592	8,299
$\text{CH}_3\text{HgCH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Hg}$	0,610	-11,280	-3,573	-16,324
Média	10,298	9,322	12,539	12,761
Desvio padrão	8,874	4,876	7,829	7,079

Somente os valores encontrados dentro da faixa estabelecida de -25 a 25 kJ/mol foram considerados, sendo que os valores não mencionados nas tabelas se encontravam-se fora desta faixa.

Analisando as tabelas 3,4 e 5, pode-se observar uma tendência de melhora nos valores das diferenças de energia de reação para as bases set TZ2P e aug-cc-pVTZ (ambos com resultados similares), com maior destaque para aug-cc-pVTZ, como era de se esperar já que geralmente a qualidade do conjunto de funções de base depende de seu tamanho. Por analogia com métodos de regressão, quanto maior o número de parâmetros a ser ajustado para representar uma função qualquer, melhor será a representação dessa função. Portanto, pode-se imaginar que quanto maior o número de funções de base, melhor a representação da função de onda e melhor a energia do sistema. Existem trabalhos que também produziram bons valores de calores de formação em condições ambientais (Khalizov et. al, 2003), (Wilcox et.al, 2003).

O método Hartree Fock foi escolhido primeiramente por ser um método mais fácil e mais antigo, porém notou-se nas três tabelas que os resultados para este método não foram tão satisfatórios. Por isso, a segunda opção foi pelo método DFT com o híbrido funcional B3LYP, conhecido pela confiabilidade nos resultados, ou seja, resultados teóricos compatíveis aos experimentais.

5. Conclusão

A metodologia proposta para análise das energias de reações em cada reação isodesmic contendo compostos mercuriais mostrou-se eficiente, obtendo-se em sua maioria, valores correspondentes aos valores experimentais (entre -25 a 25 kJ/mol de diferença), sendo que o conjunto de funções de base aug-cc-pVTZ foi a que obteve melhores resultados na maior parte das reações como era de se esperar devido ao seu maior tamanho.

Este trabalho pôde também demonstrar como as reações isodesmic são ferramentas úteis na estimativa de calores de formação de compostos cujos valores não são conhecidos.

6. Agradecimentos

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

7. Referências Bibliográficas

1. KHALIZOV, A. F.; VISWANATHAN, B.; LARREGARAY, P.; ARIYA, P.A.; A Theoretical Study on the Reactions of Hg with Halogens: Atmospheric Implications, **J. Phys. Chem.**, v.107, p.6360-6365, 2003.
2. LEE, T.J.; Ab Initio Characterization of Triatomic Bromine Molecules of Potential Interest in Stratospheric Chemistry, **J. Phys. Chem.**, v.99, p.15074-15080, 1995.
3. NASCIMENTO, E.S.; CHASIN, A.A.M.; Ecotoxicologia do Mercúrio e seus Compostos; Série Cadernos de Referência Ambiental v.1; Salvador ,2001.
4. RICE, G.E.; JR, R.B.A., **Mercury Study Report to Congress Volume III: Fate and Transport of Mercury in the Environment**. United States Environmental Protection Agency (EPA), December 1997. Disponível em: <<http://permanent.access.gpo.gov/websites/epagov/www.epa.gov/ttn/oarpg/t3/reports/volume3.pdf>>. Acesso em: 13 de Janeiro de 2005.
5. WILCOX, J.; ROBLES, J.; MARSDEN, D.C. J.; BLOWERS, P.; Theoretically Predicted Rate Constants for Mercury Oxidation by Hydrogen Chloride in Coal Combustion Flue Gases; **J. Phys. Chem.**, v.37, p. 4199-4204, 2003.
6. The Center for Computational Chemistry. <<http://www.ccc.uga.edu/reference/convert.php>>. Acesso em: Novembro de 2004.
7. <http://zopyros.ccqc.uga.edu/psi/Psiman/basis_set_info.txt>. Acesso em: Dezembro de 2004.
8. National Institute of Standards and Technology. <http://www.nist.gov/compchem/irikura/prog/thermo_cgi.html/>. Acesso em: Janeiro de 2005.
9. Nist Chemistry WebBook. <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em: Novembro de 2004.