

# OS EFEITOS DA POLARIDADE DAS LIGAÇÕES NAS MOLÉCULAS ORGÂNICAS DOS HALOGENETOS DE ALQUILA

**Natalia Soares Quinete**

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFF

**Peter Rudolf Seidl**

Orientador, Químico industrial, Ph.D

## RESUMO

*Esse trabalho utilizou os softwares HyperChem e Cerius2 e os métodos semi-empíricos AM1 e PM3 e da mecânica molecular MM+ para modelagem molecular com o objetivo de*

*analisar a influência dos efeitos da polaridade das ligações nas moléculas orgânicas dos halogenetos de alquila.*

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Definição

Os halogenetos de alquila são derivados estruturalmente dos hidrocarbonetos por substituição de um átomo de hidrogênio por um átomo de halogênio. Assim como qualquer átomo de hidrogênio pode ser substituído por um halogênio, pode também ser substituído por um oxigênio ou nitrogênio, formando um álcool e uma amina, respectivamente.

### 1.2 Polaridade da ligação

A polaridade de uma ligação é consequência da distribuição desigual dos elétrons da ligação causada pela diferença de eletronegatividade dos átomos. Elementos como oxigênio, flúor, cloro e bromo são mais eletronegativos do que o carbono, assim, o átomo de carbono ligado a um destes elementos eletronegativos adquire uma carga parcial positiva (?+), e o átomo eletronegativo uma carga parcial negativa (?-). Esta discussão da

polaridade das ligações foi simplificada ao considerarmos apenas ligações que são inerentemente polares devido à diferença de eletronegatividade, no entanto, há outros efeitos envolvidos, como o efeito estérico, que é resultado das interações de van der Waals repulsivas que se manifestam quando dois grupamentos estão muito próximos.

### 1.3 Polarizabilidade

Além da polaridade, deve-se considerar ainda a polarizabilidade de um átomo. Quando o campo elétrico em torno de um dado átomo se altera em decorrência das interações variáveis com um solvente ou com outros reagentes polares, a distribuição eletrônica em torno do átomo também se altera. A medida desta resposta a uma influência externa é chamada polarizabilidade do átomo. Átomos maiores com elétrons mais fracamente retidos são mais polarizáveis do que átomos menores com elétrons mais firmemente retidos. Assim, o iodo é muito mais polarizável que o flúor. O efeito da alta polarizabilidade do iodo é que a ligação carbono-iodo, embora a diferença de eletronegatividade seja desprezável, pode reagir como se fosse polar.

### 1.4 O projeto

A modelagem molecular é uma área da química que procura visualizar as estruturas de determinadas espécies, analisando a posição no espaço dos átomos que as compõe, podendo com isso compreender e prever certas propriedades físicas e químicas das moléculas.

Um dos programas computacionais da modelagem molecular, no qual grande parte do trabalho foi desenvolvido, é o HyperChem. O Cerius2 foi também utilizado para ser ter como um padrão de comparação de resultados.

## 2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo mostrar os efeitos da polaridade das ligações nas moléculas orgânicas dos halogenetos de alquila. E para esta verificação, usaremos os softwares HyperChem e Cerius2 e os métodos semi-empíricos AM1 e PM3 e da mecânica molecular MM+.

### 3. MATERIAIS UTILIZADOS

Para a realização desse trabalho foi utilizado o programa HyperChem versão 5.1 tomando-se os métodos semi-empíricos AM1 e PM3 e o método da mecânica molecular MM+ , assim como também o programa Cerius2 versão 3.8, utilizando-se os métodos semi-empíricos AM1 e PM3, para o cálculo da otimização das moléculas em estudo. Os dados numéricos foram obtidos através da medida dos comprimentos de ligação após a otimização das moléculas.

### 4. METODOLOGIA

O conceito por trás da mecânica molecular é dar ao computador uma geometria grosseira para uma molécula e calcular a energia de tensão para a geometria inicial, com a utilização de equações matemáticas que dão valores de energia para tipos específicos de interações moleculares. A partir da energia de tensão calculada para a estrutura inicial, faz-se automaticamente uma pequena alteração na geometria e se calcula nova energia de tensão. Interações sucessivas de mudança de geometria e cálculo de energia que convergem, em última análise, para uma energia de geometria mínima que corresponde à conformação mais favorável e estável. Segundo as referências do manual do HyperChem, o MM+ tem maior eficiência do que os outros campos de força do HyperChem, sendo o que mais se destaca no tratamento que faz aos ângulos e ligações. Uma diferença entre os campos de força é o cálculo das interações eletrostáticas, pois enquanto os outros campos de força usam carga de ponto para modelar interações, o MM+ calcula as interações eletrostáticas usando ligações dipolos, que não simula adequadamente sistemas muito polares, assim o MM+ que reproduz melhor a estrutura e as propriedades termodinâmicas de moléculas pequenas e não-polares. Uma das maiores dificuldades dos procedimentos da mecânica molecular (MM+ ou outro) é que em alguns casos não apresenta resultados satisfatórios devido a não existência de uma constante de força para a molécula de interesse. Na química computacional pode ser útil ter um modelo genérico que se pode aplicar para qualquer situação, mesmo se menos preciso, essa ferramenta computacional é muito útil para comparação de resultados entre moléculas.

O método semi-empírico AM1 é em geral o mais preciso método computacional do HyperChem. O PM3 é funcionalmente parecido com o AM1, mas usa um parâmetro fixo alternativo. Em muitos casos, o PM3 representa uma melhora no desempenho do AM1.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A respeito do efeito da polaridade nas ligações C-H e nas ligações C-X nos halogenetos de alquila foi observado uma tendência única experimental que concorda com a teórica.

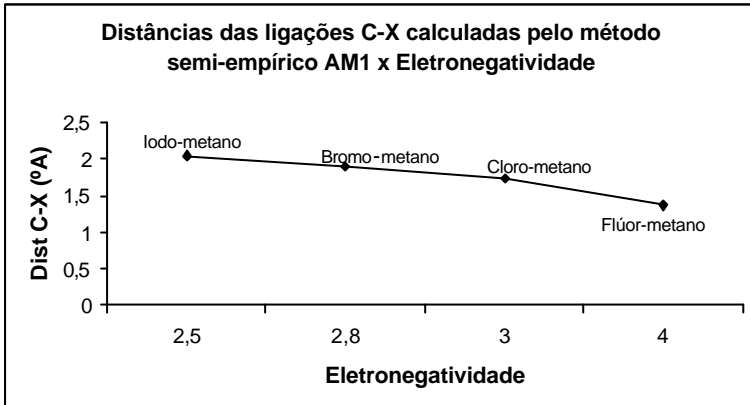
De acordo com a Teoria dos Orbitais Moleculares, o fluoreto, cloreto, brometo e iodeto de metila são formados pelo entrosamento de um orbital  $sp^3$  do carbono com orbitais 2p, 3p, 4p e 5p do flúor, cloro, bromo e iodo, respectivamente. A força das ligações C-X diminui com o aumento do peso atômico do átomo X, enquanto que o comprimento de ligação aumenta (ver tabela 1), e conseqüentemente as ligações C-H nos compostos vão diminuir. A justificativa para isso é o tamanho relativo dos orbitais envolvidos. Por isso, o orbital  $2sp^3$ , relativamente pequeno, não consegue um bom entrosamento com os orbitais p, maiores, de maneira a formar uma ligação forte. Esse conceito é que foi utilizado para encontrar os valores teóricos dos comprimentos da ligação carbono-halogênio (tabela 1), isto é, a medida do tamanho relativo dos orbitais envolvidos e a distância entre eles.

Apesar dos valores teóricos serem compatíveis com o experimental, foram levados em consideração outros parâmetros. Podemos observar por meio dos valores obtidos experimentalmente, ou até mesmo os teóricos, mostrados na tabela 1, que nesse grupo dos halogênios o comprimento da ligação C-X está aumentando do flúor para o iodo, e ao mesmo tempo, o comprimento da ligação C-H está diminuindo neste mesmo sentido, o que se deve a inúmeros fatores (ou efeitos).

**Tabela 1: Comprimentos de ligações carbono-halogênio:**

Moléculas	Dist C-X Teórica	Dist C-X Exp (AM1)	Dist C-X Exp (PM3)	Dist C-X Exp (MM+)
Flúor-metano	1,42	1,37	1,35	1,39
Cloro-metano	1,77	1,74	1,76	1,79
Bromo-metano	1,91	1,90	1,95	1,94
Iodo-metano	2,12	2,05	2,03	2,14
Metanol	-	1,41	1,40	1,40
Metilamina	-	1,43	1,46	1,43

Gráfico 1 :



Pela diferença de eletronegatividade, quanto mais eletronegativo for o átomo, neste caso o flúor, logo mais fortemente ele atrairá a nuvem eletrônica do carbono, maior será a polaridade da ligação, assim menor será o comprimento da ligação C-X e maior o comprimento da ligação C-H. De fato, o que acontece, é que quanto maior a diferença de eletronegatividade na ligação C-X, o átomo X fica com uma carga parcial mais negativa, enquanto que o carbono fica com uma carga menos negativa, pois como sua densidade eletrônica está sendo atraída pelo átomo mais eletronegativo, este começa a adquirir uma carga parcial positiva.

Mesmo sendo o efeito da eletronegatividade de extrema importância, não é, no entanto, o único que explica a polaridade das ligações, e em certos compostos não pode ser aplicado esse conceito.

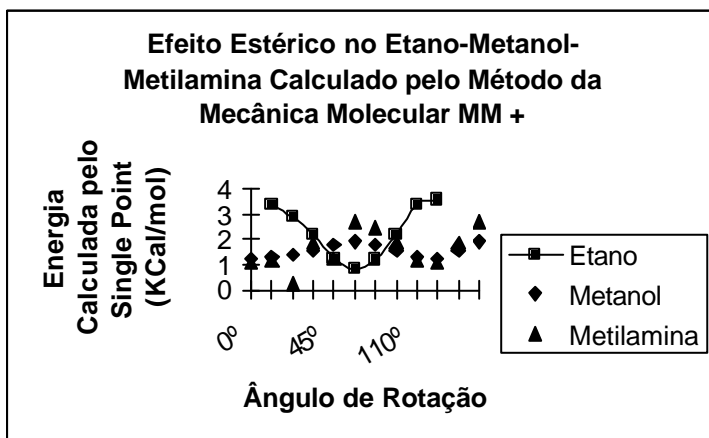
A diferença de eletronegatividade no iodo é zero, então como pode ser explicado? Sendo o iodo um átomo grande, sua nuvem eletrônica será bastante polarizável, logo o que vai influenciar no comprimento da ligação C-H, e conseqüentemente no comprimento da ligação GX, será o efeito da polarizabilidade da ligação.

Outro efeito, que é bastante evidente no etano, no metanol e na metilamina é o efeito estérico que vai influenciar no aumento da ligação C-H, pois quando dois grupamentos estão muito próximos vão se repelir, tendem a ficar numa posição de menor repulsão; de energia mínima. (ver tabela 2)

Tabela 2: Efeito estérico no etano, no metanol e na metilamina calculado pelo método da mecânica molecular MM+

Ângulos de rotação	Etano Energia Calculada pelo Single Point (Kcal/mol)	Metanol Energia calculada pelo Single Point (Kcal/mol)	Metilamina Energia calculada pelo Single Point (Kcal/mol)
0°		1,246	1,075
20°	2,909	1,412	0,259
30°	2,193	1,578	1,897
60°	0,846	1,912	2,723
110°	3,394	1,291	1,185
120°	3,580	1,246	1,075
180°		1,912	2,723

Gráfico 2 :



Verificamos que apesar do nitrogênio e o cloro terem o mesmo valor de eletronegatividade, a metilamina tem maior distância C-H que o cloro-metanol (ver tabela 4), e também o comprimento da ligação GN é menor que o comprimento da ligação C-Cl (tabela 1). O que podemos analisar neste caso, é que ocorre o efeito indutivo na metilamina, onde o nitrogênio atrai as

nuvens eletrônicas dos hidrogênios para si, ficando com uma carga parcial negativa e assim atraindo mais fortemente a nuvem eletrônica do carbono, ficando este último com uma carga parcial positiva, logo vai contribuir com o aumento do comprimento da ligação C-H e diminuição do comprimento da ligação C-N.

Mas então porque a metilamina tem maior distância C-H que o flúor-metano (tabela 4), uma vez que o comprimento da ligação C-F é menor que a distância C-N (tabela1)? Neste caso, uma possível explicação do fato seria que, apesar do flúor ser mais eletronegativo que o nitrogênio, o que acarreta na menor distância da ligação C-F, pois este atrai mais a nuvem eletrônica, nós temos na metilamina o efeito estérico, que vai se sobrepor ao da eletronegatividade, resultando na maior distância C-H na metilamina.

E qual seria o efeito responsável pela menor distância C-C e maior distância C-H no etano quando comparado ao cloreto, brometo, iodeto de metila (ver tabela 4 e Quadro 1)? Temos o efeito estérico atuando no sentido de aumentar a distância da ligação C-H, pois quando os grupamentos C-H estão muito próximos irão se repelir.

Comparando os valores calculados das distâncias das ligações C-X, verifica que tanto os métodos da mecânica molecular (MM+) quanto os semi-empíricos (AM1 e PM3) apresentam poucas diferenças com relação ao valor teórico (tabela 1). Mas se tratando dos valores dos comprimentos das ligações C-H, o método da mecânica molecular, o MM+, apresentou poucas variações; os valores encontrados foram quase todos iguais( tabela 3).

O método semi-empírico AM1 é o que melhor retrata a variação das distâncias C-H nessas moléculas (ver tabela 4), o método semi-empírico PM3 não consegue, igualmente ao MM+, mostrar a tendência dos valores.(ver tabela 4)

**Tabela 3: Comprimentos das ligações C-H calculados pelo método da mecânica molecular MM+**

Moléculas	Dist C-H (°A)
Metano	1,113
Metanol	1,112
Etanol	1,114
Flúor-metano	1,113
Cloro-metano	1,113
Bromo-metano	1,113
Iodo-metano	1,113
Metilamina	1,113

Quando analisamos em termos do efeito estérico, vemos que os métodos semi-empíricos AM1 e PM3 apresentam quase nenhuma variação à medida que variam os ângulos de rotação, como é mostrado na tabela 5, logo o mais adequado, neste caso, é o método da mecânica molecular MM+.

**Tabela 4: Comprimento das ligações C-H calculados pelo método semi-empírico AM1 e PM3**

Moléculas	Dist C-H (°A) calculada pelo AM1	Dist C-H (°A) calculada pelo PM3
	1,116	1,087
Metanol	1,118	1,098
Etano	1,117	1,097
Fluor-metano	1,120	1,092
Cloro metano	1,111	1,094
Bromo - metano	1,109	1,090
Iodo - metano	1,108	1,093
Metilamina	1,122	1,100

**Tabela 5 : Efeito estérico no etano, metanol e na metilamina calculado por métodos semi-empíricos**

Ângulos de rotação	etano		metanol		metilamina	
	Energia relativa calculada no AM1	Energia relativa calculada no PM3	Energia relativa calculada no AM1	Energia relativa calculada no PM3	Energia relativa calculada no AM1	Energia relativa calculada no PM3
0°			10	10	10	10
10°	10	10	10	10	10	10
30°	10	10	10	10	10	10
60°	10,0001	10,0001	11,04	10,9	11,27	11,19
75°	10	10	10	10	10	10
120°	11,25	11,43	10	10	10	10
180°			11,04	10,9	11,27	11,19



No cálculo das cargas dos elementos (tabela 6), pudemos observar a influência do efeito da eletronegatividade nas ligações, onde notamos que os elementos mais eletronegativos possuem uma carga mais negativa que o carbono, e este, em alguns casos, vai adquirir uma carga positiva, com exceção dos halogenetos no método AM1, em que temos o carbono com uma carga mais negativa que o cloro, bromo e iodo. Mas, o HyperChem utiliza-se da carga atômica de Mulliken onde essas quantidades tem apenas uma relação aproximada com o experimento; esses valores são sensíveis à base fixa e ao método de cálculo empregado. Já o MM+ ignora as cargas atômicas, mas usa o momento dipolo fornecido em seu parâmetro fixo.

**Tabela 6: Carga dos elementos nos halogenetos de alquila calculada por métodos semi-empíricos**

Moléculas	Elementos	Cargas calculadas no AM1	Cargas calculadas no PM3
Fluor-Metano	carbono	-0,041	0,053
	hidrogênio	0,073	0,032
	fluor	-0,178	-0,150
Cloro-Metano	carbono	-0,177	-0,085
	hidrogênio	0,098	0,049
	cloro	-0,116	-0,063
Bromo-Metano	carbono	-0,285	-0,054
	hidrogênio	0,108	0,056
	bromo	-0,039	-0,115
Iodo - Metano	carbono	-0,382	-0,070
	hidrogênio	0,108	0,058
	iodo	0,057	-0,105

Os valores obtidos pelo Cerius2, utilizando-se dos métodos AM1 e PM3, são semelhantes aos que foram calculados pelos mesmos métodos do Hyperchem (vide Quadro2), onde a tendência observada é a mesma e as diferenças com relação ao valor teórico se mostraram iguais.

**Quadro 2: Comprimentos das ligações C-H e C-X calculados pelo método semi-empírico AM1 e PM3 do Cerius2**

moléculas	Dist C-H calculadas pelo AM1(°A)	Dist C-H calculadas pelo PM3(°A)	Dist C-X calculadas pelo AM1(°A)	Dist C-X calculada pelo PM3 (°A)
metano	1,112	1,087	-	-

etano	1,117	1,098	1,50	1,504
metanol	1,119	1,097	1,410	1,395
Fluor-metano	1,121	1,092	1,375	1,351
Cloro-metano	1,111	1,094	1,741	1,764
Bromo-metano	1,110	1,090	1,905	1,951
Iodo-metano	1,109	1,093	2,050	2,027
metilamina	1,122	1,100	1,432	1,469

A área superficial é calculada no sentido de estimar o volume livre acessível nas moléculas e têm uma relação íntima com os valores encontrados para os comprimentos de ligação pelos métodos do Hyperchem e do Cerius2. Como foi comprovado experimentalmente através dos cálculos efetuados no Cerius2, mostrado no Quadro 3, verificamos que à medida que aumentamos o número atômico, o volume vai aumentar, o que indica a razão pela qual temos o aumento do comprimento da ligação e menor energia de ligação, pois o maior volume das moléculas fará com que as ligações se distanciem.

Como podemos notar o cálculo do volume vai confirmar a tendência do efeito da eletronegatividade, entre outros, nos comprimentos da ligação dos halometanos; por exemplo, temos que tanto o cloro-metano como a metilamina têm a mesma diferença de eletronegatividade, mas a metilamina apresenta menor comprimento da ligação C-X, e vemos que também vai apresentar menor volume (Quadro 3).

**Quadro 3 : Área superficial e Volume calculados pelo Cerius2**

Moléculas	Área Superficial ( $^{\circ}\text{A}^2/\text{u.c}$ )	Volume livre ( $^{\circ}\text{A}^3/\text{u.c}$ )
Etano	57,79	38,01
Metano	39,47	22,39
Metanol	50,27	31,99
Fluor-Metano	45,85	27,72
Cloro-Metano	56,99	34,47
Bromo-Metano	61,48	40,04
Iodo-Metano	68,81	45,39
Metilamina	53,19	33,10

## 6. CONCLUSÃO

Os métodos do HyperChem, entre os da modelagem molecular, são os que possuem uma menor variedade de campos de força nos cálculos e simulações das moléculas quando comparados, por exemplo, aos do

Cerius2, mas conseguem demonstrar, em sua maioria, a tendência dos valores e o comportamento das moléculas frente as condições delimitadas pelo método utilizado.

## BIBLIOGRAFIA

Mc Murry, Química Orgânica, Editora Afiliada, 4º edição , 1996, págs 133, 144-146 e 330

Allinger, N.L. Química Orgânica, Editora Guanabara Koogan, 2º edição, 1978

HyperChem Computational Chemistry, Practical Guide, 1993

Anais da IV Jornada Interna do CETEM de Iniciação Científica, pág 163