

A UTILIZAÇÃO DO SOFTWARE GAUSSIAN COMO FERRAMENTA PARA O ENSINO DAS REAÇÕES S_N2 E E2 EM QUÍMICA ORGÂNICA

Kaio Hemersson Oliveira Romão¹
Jhony Ribeiro Alves²

INTRODUÇÃO

Diante da sociedade tecnológica em que estamos inseridos, aumenta a cada dia a necessidade da educação inserir-se nesse contexto social. Segundo Giordan (1997), o desenvolvimento da tecnologia nunca foi tão acelerado, afetando o modo de vida das pessoas, num processo que é refletido na educação formal.

Lacerda e colaboradores (2007) exaltam as transformações sofridas na ciência pelo uso das tecnologias que estão ligadas ao ensino de química, destacando as dificuldades dos estudantes na compreensão de teorias e conceitos desta disciplina. Tais dificuldades podem ser atenuadas com a utilização de recursos tecnológicos, facilitando a visualização e otimizando o processo de ensino-aprendizagem.

A utilização de simulações computacionais é considerada como sendo uma ferramenta potencial no ensino de ciências, sendo capaz de aperfeiçoar a compreensão de conteúdos abstratos como, por exemplo, os detalhes moleculares relacionados às reações químicas (CAROBIN; NETO, 2003). Além disso, o computador pode ser usado para simulações de experimentos, o que possibilita ao estudante o afloramento de sua imaginação, permitindo ao mesmo a construção de uma nova concepção de representação do mundo e dos fenômenos que dele fazem parte (GIORDAN, 1997).

Neste sentido destaca-se a Química Computacional, área da química que utiliza uma série de técnicas matemáticas aplicada à resolução de problemas químicos utilizando o computador (LEWARS, 2016). A Química Computacional pode ser utilizada como uma ferramenta educacional que representa mudança na qualidade do ensino, tendo o poder de atrair o aluno para a aula de forma lúdica e interativa (BARÃO, 2006).

Existem diversas formas de se utilizar o computador no ensino de química, desde pesquisas bibliográficas até simulações de laboratório, jogos educativos e modelagem molecular (BENITE; BENITE, 2008). O enfoque do presente trabalho é a modelagem computacional de reações químicas.

O ensino de reações químicas, de um modo geral, exige do estudante uma abstração que muitas vezes dificulta a aprendizagem. Para quebrar essa barreira cognitiva utilizam-se cada vez mais recursos visuais, que têm mostrado bons resultados do ponto de vista didático (FERREIRA; ARROIO, 2013). Observa-se também que, para os estudantes, a utilização de recursos visuais no ensino de química torna a aula mais dinâmica, menos monótona, além de aumentar a concentração (FERREIRA; ARROIO, 2013)

Buscou-se neste trabalho a produção de materiais didáticos visuais (em forma de vídeos e imagens) para o ensino de reações de substituição nucleofílica e eliminação (S_N2 e E2) voltados para cursos de graduação. É importante destacar que o trabalho de mediação do professor é de extrema importância, pois as ferramentas de visualização por si só não são autoexplicativas (GIBIN; FERREIRA, 2013). Desse modo, a química computacional foi

¹ Graduando do Curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal - IF; kainromao@gmail.com;

² Graduado pelo Curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal – IF; jhonyribeiro-17@hotmail.com

utilizada para trazer detalhes dos mecanismos de reação que regem algumas reações orgânicas bastante estudadas em livros texto da área.

REFERENCIAL TEÓRICO

A utilização de objetos visuais no ensino de química tem demonstrado grande interesse de pesquisadores, tendo apontado muita eficácia no que tange ao processo de ensino-aprendizagem. Esse tipo de ferramenta didática é comumente usada para representar sistemas químicos microscópicos, cálculos, gráficos, dentre outros (CAROBIN; NETO, 2003).

Benite e Benite (2010), em seu trabalho sobre cibercultura, exaltam a utilização de instrumentos digitais na educação, a fim de atualizar a escola às mudanças sociais ocorridas nos últimos anos com a globalização e a ascensão da *internet* no contexto social, inferindo que tais mudanças devem ser levadas em consideração no processo de escolarização.

A química computacional recebeu uma grande prova de reconhecimento em 1998, quando o prêmio Nobel de Química foi destinado a Walter Kohn, por suas contribuições para o desenvolvimento da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e a John A. Pople, por suas importantes pesquisas na criação de métodos computacionais em química quântica (GOMIDE FREITAS, 1998).

Um artigo de Gomide Freitas (1998) da revista Química Nova na Escola trata do prêmio Nobel daquele ano destinado aos cientistas supracitados. O autor relata o ambiente pouco propício para avanços da área até meados do século passado, quando afirma que os círculos acadêmicos mais conservadores tratavam a química computacional como uma atividade fútil e que não seria capaz de produzir resultados satisfatórios. Com esse ambiente tem início a contribuição de John A. Pople, o qual compreendeu a importância da sinergia entre as ferramentas computacionais e um pacote de programas implementados de maneira eficiente. Tal colaboração seria de extrema importância para o desenvolvimento de pesquisas da área.

John A. Pople, nos anos 70, desenvolveu com seus colaboradores um dos principais programas utilizados na área da química computacional: o *Gaussian-70*, usado para cálculos de propriedades moleculares e que era capaz de produzir bons resultados qualitativos e quantitativos, sempre sendo corroborados com resultados experimentais (GOMIDE FREITAS, 1998).

Existe hoje uma grande variedade de métodos computacionais aplicados para o cálculo de propriedades moleculares, entre elas: geometrias moleculares, modos vibracionais, espectros eletrônicos e vibracionais, propriedades termodinâmicas, entre outras (LEVINE, 2008). Os métodos em Química Computacional que utilizam a mecânica quântica objetivam resolver a chamada equação de Schrödinger

Considerando a complexidade envolvida na resolução da equação de Schrödinger (que possui solução exata apenas para o átomo de hidrogênio e o íon molecular H_2^+) para moléculas, diversas abordagens aproximadas foram desenvolvidas com o passar dos anos. Cada método aproximado de resolver a equação de Schrödinger é identificado como um método em Química Computacional, ou ainda, um diferente nível de teoria.

O método Hartree-Fock (HF) é o método *ab initio* mais simples e, por muitos anos, o mais utilizado na área da Química Computacional (LEWARS, 2016). Este método foi proposto por D. R. Hartree em 1947, tomando o termo de repulsão intereletrônica como sendo a repulsão que um elétron sente por todos os demais, de uma forma média (HARTREE, 1947). Os métodos posteriores, chamados métodos pós-HF, tentam, por diferentes formas, recalcular a repulsão intereletrônica de maneiras menos aproximadas (e mais realistas), estimando assim a chamada *correlação eletrônica*, que é essencial para o tratamento mais exato dos sistemas atômicos e moleculares (LEVINE, 2008).

Um método pós-HF de destaque é o método MP2 (Moller-Plesset de ordem 2), que utiliza a Teoria de Perturbação para estimar a parcela de correlação eletrônica. O ponto de partida do método é o cálculo Hartree-Fock, que é então seguido pelo termo de perturbação característico do método: a energia de interação entre elétrons em orbitais ocupados e os orbitais virtuais (desocupados).

Para o ensino de conteúdos abstratos como os mecanismos de reações de substituição nucleofílica e de eliminação é bastante enriquecedor que o professor tenha a sua disposição materiais visuais – por exemplo, animações moleculares – que segundo Velázquez-Marcano e colaboradores (2004) é muito importante para o ensino de química. Simulações e ensino, quando atreladas, podem ser eficazes na compreensão do conteúdo e também no alcance dos objetivos mais modernos de aprendizagem, sendo eles: investigação e redescoberta, construção de modelos e conceitos (BELL; FOGLER, 1995; KULIK, 2002).

Reações de substituição nucleofílica (S_N) se processam com a reação entre um nucleófilo (espécie com um par de elétrons não compartilhado) e, em geral, um haleto de alquila (comumente chamado de substrato) resultando na substituição do halogênio (chamado de grupo de saída) pelo nucleófilo. As reações de eliminação (E), por sua vez, envolvem a reação entre uma espécie com par de elétron não compartilhado que atua como uma base de Lewis e que retira um átomo de hidrogenio do substrato halogenado, promovendo a saída do átomo de halogenio e a formação de uma ligação dupla entre carbonos do substrato. Os mecanismos nomeados S_N2 e E2 acontecem de maneira concertada, ou seja, ao mesmo tempo em que ocorre o ataque do nucleófilo ou da base de Lewis, ocorre a saída do halogenio.

São muitos os fatores que influenciam no favorecimento de um determinado mecanismo em detrimento de outro, e para as reações supracitadas podem-se elencar: efeito da espécie que age como nucleófilo ou base de Lewis, efeito do rufo de saída, efeito do tipo de substrato, entre outros. No presente trabalho, utilizando ferramentas da Química Computacional, propõe-se uma análise dos fatores que influenciam os mecanismos de reação S_N2 e E2, através do cálculo de suas respectivas energias de ativação bem como uma visualização do caminho reacional que leva de reagentes a produtos. Propõe-se aqui uma atividade prática na área da Química Computacional como uma importante ferramenta didática para o ensino de tais reações.

METODOLOGIA

Com o intuito de facilitar a compreensão do ensino das reações de substituição nucleofílica (S_N2) e eliminação (E2) em química orgânica para o nível superior, o presente trabalho utilizou-se do pacote computacional Gaussian09 para obtenção dos cálculos e sua interface gráfica Gaussview para a produção das ferramentas visuais, focando em suas geometrias de otimização e em sua energia de ativação.

O tipo de reação utilizada foi $X^- + CH_3CH_2Y$ (onde $X = OH$ e OCH_3 e $Y = Cl$ e Br), para os mecanismos S_N2 e E2, sendo modeladas pelo método ab-initio MP2/aug-cc-pVTZ, considerando o mecanismo de substituição e eliminação em uma única etapa. As reações foram consideradas na fase gasosa e a altura da barreira relacionada a energia de ativação (E_a) foi calculada através de: $E_a = E(TS) - E_R$, em que o primeiro refere-se a energia do estado de transição e o segundo, a energia dos reagentes.

Ademais, os programas, através da realização do cálculo de Coordenada Intrínsecas de Reações (IRC), produz o caminho de como ocorrem as reações, desde os reagentes até a formação dos produtos, tanto na S_N2 quanto na E2. E produz, ao mesmo tempo, gráficos das variações de energia envolvidas de cada reações trabalhadas num passo a passo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o auxílio do *software* foram calculados as energias de ativação e as estruturas geométricas dos estados de transição, reagente e produtos na reação $X^- + CH_3CH_2Y$, considerando a reação no estado gasoso e suas energias em kJ/mol. Analisou-se também as diferenças energéticas de ambos os mecanismos de reação, onde na S_N2 considerando a comparação entre o Br e o Cl como sendo o grupo de saída percebeu-se uma diminuição significativa, cerca de 9 kJ/mol e isto é pelo fato da ligação Carbono e Bromo ser extensa e também pelo bromo ser um átomo volumoso.

Utilizando a troca do OH^- pelo OCH_3^- como sendo um nucleófilo diminuiu-se 8 kJ/mol. A causa dessa mudança se dá por causa da alta basicidade do metóxi.

Entretanto, quando proposto o mecanismo E2 e comparando os grupos de saída sendo Cl e Br, ouve também uma redução nessa barreira de ativação, por volta de 5 kJ/mol. E ao alterar o OH^- por OCH_3^- notou-se que o melhor grupo de ataque foi o OCH_3^- , pois houve um decréscimo de 4 kJ/mol.

Outro recurso importante do *gaussisn09* é a realização do cálculo de Coordenada Intrínsecas de Reações (IRC), porque a partir dela é produzido o caminho de como ocorrem os estados de transição, desde os reagentes até a formação dos produtos, tanto na S_N2 quanto na E2, produzindo também, gráficos das variações de energia envolvidas de cada reação trabalhadas num passo a passo.

Com esses resultados, o professor pode gerar uma discussão em sala de aula para propor uma análise dos fatores que influenciam a reação dos mecanismos estudados sobre os fatores que geram tais diferenças de energia de ativação quando são mudados o tipo de reação (S_N2 ou E2) e as moléculas estudadas, ao mesmo tempo, eles podem visualizar o caminho percorrido pela reação até chegar ao produto esperado através da animação gerada pelo próprio programa.

Esses recursos disponibilizados, podem ajudar a tornar as aulas mais dinâmicas pois, a partir da utilização dos recursos computacionais, a química se torna algo mais real e não tão abstrata como são representados nos livros.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os cálculos obtidos apresentam resultados satisfatórios para abrir discussão sobre diversos fatores que podem influenciar no prosseguimento de uma reação do tipo S_N2 e E2, como por exemplo, qual o melhor grupo abandonador e a variação de energia quando trocado o nucleófilo. A partir desses resultados conseguiu-se explicar diversos conceitos e características das reações envolvidas abordadas pela literatura da área.

Levando em consideração os argumentos anteriores, é notório que o uso dos recursos computacionais no ensino de química podem ajudar a assimilar conceitos considerados abstratos, quando, através do pacote computacional *gaussisn09*, os discentes podem visualizar passo a passo o caminho que aquela reação percorre e suas geometrias de otimização tomando posse do valor da barreira de ativação envolvidas.

Outro ponto a se destacar, é que com uso das tecnologias a favor do ensino abre espaço para o professor tornar suas aulas mais dinâmicas e menos tradicionais, pois, necessitando apenas de um laboratório de informática com computadores simples, ele pode preparar uma aula prática envolvendo seus alunos, tornando assim o processo de ensino-aprendizagem interativo e motivador.

Palavras-chave: Ensino de química; Química computacional; Reações S_N2 e E2.

REFERÊNCIAS

- BARÃO, G. C. Ensino de química em ambientes virtuais. UFP (Paraná), 2006.
- BELL, J. T.; FOGLER, H. S. Virtual reality in chemical engineering education. **Proceedings of the ASEE**, n. March, p. 1–6, 1995.
- BENITE, A. M. C.; BENITE, C. R. M. O COMPUTADOR NO ENSINO DE QUÍMICA: Impressões versus Realidade. Em Foco as Escolas Públicas da Baixada Fluminense. **Ensaio Pesquisa em Educação em Ciências (Belo Horizonte)**, p. 320–339, 2008.
- CAROBIN, C.; NETO, A. A. Um exemplo do uso de simulações computacionais aplicados no ensino de equilíbrio químico para estudantes de nível médio. IV Encontro Nacional de Pesquisa em Ciências, p. 1-14, 2003.
- FERREIRA, C. R.; ARROIO, A. Visualizações no Ensino de Química: Concepções de Professores em Formação Inicial. **Química Nova na Escola**, v. 35, n. 3, p. 199–208, 2013.
- GIBIN, G. B.; FERREIRA, L. H. Avaliação dos Estudantes sobre o Uso de Imagens como Recurso Auxiliar no Ensino de Conceitos Químicos. **Química Nova na Escola**, v. 35, n. 1, p. 19–26, 2013.
- GIORDAN, M. Educação em Química e Multimídia. **Química Nova na Escola**, v. 6, p. 6–7, 1997.
- GOMIDE FREITAS, L. C. Prêmio Nobel de química em 1998: Walter Kohn e John A. Pople. **Química Nova**, v. 22, n. 2, p. 293–298, 1999.
- HARTREE, D. R. The calculation of atomic structures. **Reports on Progress in Physics**, v. 11, n. 1, p. 305, jan. 1947.
- KULIK, J. A. School mathematics and science programs benefit from instructional technology. **Infobrief Science Resources Statistics**, n. NSF-03 301, 2002.
- LACERDA, V. et al. Reatividade em reações de Diels-Alder: Uma prática computacional. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 727–730, 2007.
- LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 6. ed. São Paulo: Pearson, 2008.
- LEWARS, E. G. **Computational Chemistry**. Cham: Springer International Publishing, 2016.