



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**YURI ANTONIO FORTUNATO DA SILVA**

**CÁLCULOS DE QUÍMICA QUÂNTICA PARA FUNÇÕES ORGÂNICAS**

**Recife**

**2022**

**YURI ANTONIO FORTUNATO DA SILVA**

## **CÁLCULOS DE QUÍMICA QUÂNTICA PARA FUNÇÕES ORGÂNICAS**

Monografia apresentada a coordenação do curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Licenciado (a) em Química.

Orientador: Prof. Cristiano Costa Bastos

**Recife**

**2022**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal Rural de Pernambuco  
Sistema Integrado de Bibliotecas  
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- F745c Fortunato da Silva, Yuri Antonio  
Cálculos de química quântica para funções orgânicas / Yuri Antonio Fortunato da Silva. - 2022.  
130 f.
- Orientador: Cristiano Costa Bastos.  
Inclui referências.
- Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco,  
Licenciatura em Química, Recife, 2022.
1. Química. 2. Funções orgânicas. 3. Química Quântica. 4. Orgânica. I. Bastos, Cristiano Costa, orient.  
II. Título

CDD 540

---

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**FOLHA DE APROVAÇÃO**

**YURI ANTONIO FORTUNATO DA SILVA**

**CÁLCULOS DE QUÍMICA QUÂNTICA PARA FUNÇÕES ORGÂNICAS**

Aprovado em: 05 de outubro de 2022.

**Banca Examinadora**

---

Cristiano Costa Bastos – Orientador (a)

Departamento de Química - Universidade Federal Rural de Pernambuco

---

Luciano de Azevedo Soares Neto – 1º avaliador (a)

Departamento de Química - Universidade Federal Rural de Pernambuco

---

João Rufino de Freitas Filho – 2º avaliador (a)

Departamento de Química - Universidade Federal Rural de Pernambuco

## **AGRADECIMENTOS**

Inicialmente gostaria de agradecer à Deus pois sem ele nada sou. Gostaria de agradecer à minha família que me deu todo o suporte necessário para que eu pudesse chegar até esse momento de finalização do curso.

Agradeço principalmente aos professores que compartilharam seu conhecimento comigo para que eu pudesse enxergar a química de outra forma.

Em especial, aos professores Euzébio e Cristiano Bastos por serem os mais presentes durante a minha jornada de formação profissional.

Gostaria de agradecer também ao meu orientador Prof. Cristiano Bastos por disponibilizar seu tempo para me orientar durante o desenvolvimento do meu trabalho de conclusão de curso.

Aos meus colegas de sala.

Aos funcionários do departamento de química pelo empenho em sempre estarem presente quando solicitamos suporte.

Aos funcionários do restaurante universitário pela deliciosa comida.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram para a minha formação profissional e humana.

## RESUMO

A físico-química-orgânica é uma área que pode contribuir para o desenvolvimento de novos compostos e o entendimento de reações e processos químicos a partir de cálculos de química quântica. Um dos conceitos tratados nessa área é a relação estrutura-atividade de grupo funcional, um átomo ou agrupamento de átomos conectados de forma específica em uma molécula, proporcionando reatividade e propriedades químicas e físicas específicas. Com base nisso, esse trabalho tem como objetivo geral a classificação de funções orgânicas por meio de propriedades intrínsecas de grupos funcionais com o aumento da estrutura carbônica.

Com o auxílio de modelos moleculares computacionais foram obtidas propriedades para as seguintes funções orgânicas, na tentativa de classificá-los: alcanos; alcenos; alcinos; ácidos carboxílicos; aldeídos; cetonas; ésteres; aminas e amidas. Algumas das propriedades calculadas foram: Energia eletrônica total; Volume molar; Energia dos orbitais HOMO e LUMO; gap HOMO-LUMO; Energia cinética dos orbitais HOMO e LUMO; Energia de Ionização; Eletroafinidade e Eletronegatividade. As propriedades Energia de Ionização; Eletroafinidade e Eletronegatividade foram obtidas de modo indireto a partir de outras propriedades. Foi observado que algumas propriedades são mais satisfatórias na classificação de algumas funções orgânicas. Além disso, foi possível estabelecer relações matemáticas que mostram um padrão para diferentes funções orgânicas: alcanos, ácidos carboxílicos, ésteres, aldeídos, cetonas e amidas. Entretanto, para alcenos, alcinos e aminas notou-se um outro padrão de comportamento. Além disso, a classificação das funções orgânicas é mais adequada utilizando as energias dos orbitais HOMO e LUMO. Ademais, outras propriedades também são boas candidatas, como Energia eletrônica, Energia de Ionização, Eletroafinidade e Eletronegatividade. Por fim, os alcenos, alcinos e aminas tiveram um destaque maior devido a terem comportamentos singulares para muitas propriedades calculadas.

**Palavras-chave:** Classificação. Grupos funcionais. Química computacional.

## ABSTRACT

Organic-physical chemistry is an area that can contribute to the development of new compounds and the understanding of chemical reactions and processes based on quantum chemistry calculations. One of the concepts addressed in this area is the structure-activity relationship of a functional group, an atom or grouping of atoms connected in a specific way in a molecule, providing reactivity and specific chemical and physical properties. Based on this, this work has the general objective of classifying organic functions through intrinsic properties of functional groups with the increase of the carbonic structure.

With the aid of molecular computational models, properties were obtained for the following organic functions, in an attempt to classify them: alkanes; alkenes; alkynes; carboxylic acids; aldehydes; ketones; esters; amines and amides. Some of the properties calculated were: Total electronic energy; molar volume; Energy of the HOMO and LUMO orbitals; gap HOMO-LUMO; Kinetic energy of the HOMO and LUMO orbitals; Ionization Energy; Electroaffinity and Electronegativity. The Ionization Energy properties; Electroaffinity and Electronegativity were obtained indirectly from other properties. It was observed that some properties are more satisfactory in the classification of some organic functions. Furthermore, it was possible to establish mathematical relationships that show a pattern for different organic functions: alkanes, carboxylic acids, esters, aldehydes, ketones and amides. However, for alkenes, alkynes and amines another pattern of behavior was noted. Furthermore, the classification of organic functions is more suitable using the energies of the HOMO and LUMO orbitals. In addition, other properties are also good candidates, such as Electronic Energy, Ionization Energy, Electroaffinity and Electronegativity. Finally, alkenes, alkynes and amines had a greater prominence due to having unique behaviors for many calculated properties.

**Keywords:** Classification. Functional group. Computational chemistry.

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	8
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	11
2.1 Método Hartree-Fock .....	17
2.1.2 Conjunto de bases das combinações lineares .....	18
2.1.3 Orbital ocupado de mais baixa energia e orbital desocupado de mais alta energia .....	19
3 METODOLOGIA.....	21
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
4.1 HIDROCARBONETOS.....	22
4.1.1 ALCANOS .....	22
4.1.2 ALCENOS .....	32
4.1.3 ALCINOS.....	40
4.1.4 Comparação entre os hidrocarbonetos .....	48
4.2 ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.....	53
4.2.1 ALDEÍDOS .....	61
4.2.3 CETONAS .....	69
4.2.4 Ésteres .....	77
4.2.5 Comparação entre os grupos carbonilados.....	85
4.3 Aminas .....	91
4.3.1 AMIDAS.....	99
4.3.3 Comparação entre todos os grupos .....	107
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	126
REFERÊNCIAS.....	129



## 1 INTRODUÇÃO

A química é a ciência que tem como objetivo central estudar a mudança da matéria e como a energia está envolvida nessas transformações. (MAHAN, 1995). Seus métodos e modelos da natureza são um guia para o desenvolvimento de novos dispositivos na engenharia, física e biologia. A matéria tem em sua constituição básica a presença de átomos, esses que são construídos a partir de partículas menores ainda, os prótons; nêutrons e elétrons. É através do movimento desses corpúsculos que boa parte da química é entendida. Essa ciência é dividida em áreas que estudam determinados fenômenos que buscam compreender as causas e consequências dessa modificação estrutural. Um desses campos de conhecimento é a química orgânica, na qual tem como propósito o estudo dos compostos que apresentam átomos de carbono formando estruturas encadeadas. Um dos principais focos desse ramo é o entendimento de propriedades químicas, físicas, reações entre compostos e o desenvolvimento de síntese de novas substâncias.

Atualmente existem inúmeros compostos orgânicos, tanto presentes em organismos vivos quanto sintetizados artificialmente pelos químicos. Para o estudo da química orgânica, é primordial a discussão sobre o conceito de grupo funcional. Alguns autores de livros didáticos trazem esse conceito em suas obras. De acordo com Carey (2011) grupos funcionais são “unidades estruturais dentro de uma molécula que são mais intimamente identificadas com as propriedades características”. Já Solomons (2018) grupos funcionais são “arranjos específicos e frequente de átomos, cuja presença confere reatividade e propriedades previsíveis às moléculas”. Por fim, para Bettelheim, et. al (2016) temos que “aos átomos ou grupos de átomos de uma molécula orgânica que sofrem reações químicas previsíveis, chamamos grupo funcional”. Com isso, nota-se que o conceito de grupo funcional está intimamente ligado à uma estrutura específica que dita propriedades exclusivas para os compostos orgânicos que os contêm. Além disso, cada grupo funcional apresenta uma reatividade específica que o caracteriza.

Atualmente existem muitos grupos funcionais orgânicos, como por exemplo: alcanos; alcenos; alcinos; ácidos carboxílicos; aldeídos; álcoois; cetonas; ésteres; aminas; amidase entre outros. Cada grupo funcional detém uma estrutura específica que lhe concede propriedades reativas únicas, fazendo com que possam reagir como eletrófilos ou nucleófilos durante uma reação química. Ademais, como esses grupos

apresentam essas peculiaridades é possível identifica-los por meio de métodos genéricos, como a espectro de absorção e outros meios reacionais, como exemplo o reagente de Tollens, no qual tem o objetivo de detectar aldeídos em soluções.

Outra área da química de grande destaque é a físico-química, na qual tem como finalidade compreender os fenômenos químicos por meio das contribuições dos conceitos e mecanismos da física. Dentro dessa área, existe o estudo da mecânica quântica que tem diversas aplicações, principalmente quando lidamos com sistemas microscópicos como elétrons, átomos e moléculas. Muitos cientistas contribuíram para o desenvolvimento da mecânica quântica, mas existe um em particular que é de muita importância para a química. No ano de 1926, um cientista chamado Erwin Schrödinger publicou um trabalho no qual utilizou uma equação que por meio dela era possível obter as propriedades de interesse de um determinado sistema quântico (SCHRÖDINGER, 2003). Para tal, ele trabalhou com funções de onda que representavam as partículas de interesse. Com o auxílio de operadores mecânico quânticos aplicados à essa função é que adquirimos os resultados (observáveis) esperados para cada partícula associada.

Entretanto, muitos desses cálculos se tornam exaustivamente complexos e demorados, sendo necessário a utilização de computadores que possam realizar os cálculos. É nesse cenário que surge a química computacional, na qual recorre a softwares de computador para prever, relacionar, demonstrar e analisar processos químicos (FERNÁNDEZ e COSSÍO, 2008). Esses pacotes de software contam com a integração de teorias aplicadas a esses sistemas e são modelados por meio da interface do programa utilizado. Com a evolução da tecnologia, e conseqüentemente dos computadores, a química computacional tem ganhado cada vez mais destaque nos centros de pesquisa científica.

A mecânica quântica aliada à programação computacional trouxe outras abordagens para o entendimento de conceitos e propriedades dos compostos orgânicos, como por exemplo a compreensão de como grupos de ativação e desativação interferem na distribuição de cargas no anel benzênico (LEAL, et al, 2010). Além disso, para se ter um resultado confiável é necessário que haja uma combinação coerente entre os métodos e o conjunto de base utilizados. Existem dois tipos de métodos nos cálculos computacionais de sistemas quânticos, os métodos *ab initio* e semi-empíricos. Os métodos *ab initio* resolvem a equação de Schrödinger sem

que para isso utilize dados empíricos. Já os métodos semi-empíricos utilizam dados empíricos durante sua solução. A utilização dos métodos depende muito do tipo de sistema que será analisado, o número de átomos e quais propriedades estão sendo estudadas.

Ultimamente, foram produzidos trabalhos diversos sobre o estudo das propriedades dos compostos com a modificação de grupos funcionais. Chen, et. al (2018) analisou as interações da ligação de hidrogênio para quatro grupos funcionais (hexano, ácido hexanoico, n-hexanol e n-hexanal) nos quais são contaminantes presentes em águas residuais industriais e por meio de um estudo teórico computacional, viu que a utilização do método de separação por congelamento, alguns grupos são mais propensos a ficarem adsorvidos na superfície do gelo e outros não.

Além disso, também é estudado como a mudança de grupos funcionais afeta a absorção espectroscópica. Minakata e colaboradores (2015) em seu trabalho utilizou radicais hidroxilas com benzenos hidroxilados e carboxilados com diferentes grupos funcionais em diferentes posições para analisar os orbitais desses compostos na tentativa de estabelecer qual grupo é responsável pelos picos de absorção. Outro fator de bastante interesse no estudo teórico das propriedades é a condutibilidade eletrônica. Ali, et. Al (2022) por meio de cálculos teóricos e pela análise dos orbitais das moléculas de pigmentos naturais do índigo e alizarina observaram que com a adição de determinados grupos funcionais eletronegativos, o gap HOMO-LUMO diminui, fazendo com que essas moléculas possam ser boas candidatas para produzir células solares orgânicas semicondutoras.

Portanto, esse trabalho tem como objetivo geral a classificação de funções orgânicas por meio de propriedades intrínsecas dos grupos funcionais existentes com o aumento da estrutura carbônica. Além disso, tem como objetivos específicos discutir e relacionar essas propriedades na tentativa de encontrar relações matemáticas entre elas. Sendo assim, será discutido inicialmente o grupo de hidrocarbonetos (alcanos, alcenos e alcinos) de modo individual e depois suas propriedades comparadas entre si. Em seguida, serão discutidas individualmente alguns grupos carbonilados (ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas e ésteres) e depois serão comparados entre si. Logo após, será discutido de modo individual as aminas e amidas. Por fim, todos os grupos serão comparados e discutidos.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A físico-química-orgânica é uma área essencial para o desenvolvimento de novos compostos e para o entendimento de reações e processos químicos. O termo físico-química-orgânica pode ter surgido durante meados do século 20 por meio do cientista Louis Hammet quando estudava a relação entre a taxa de variação da concentração dos reagentes e produtos e a constante de equilíbrio de algumas reações orgânicas envolvendo compostos aromáticos diversos (ROBERTS, 2005).

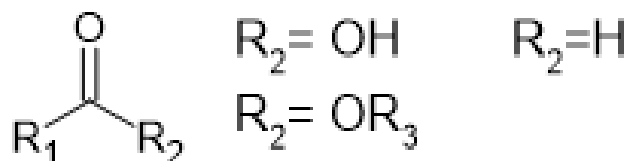
Um dos conceitos que é muito utilizado na área de química orgânica em geral é o de grupo funcional. Muitos livros didáticos de química orgânica trazem a definição de grupo funcional. McMurry (2016) conceitua grupo funcional como “grupo de átomos que tem um comportamento químico característico em todas as moléculas que aparece”. Carey (2011) define que grupos funcionais são “unidades estruturais dentro de uma molécula que são mais intimamente identificadas com as propriedades características”. De acordo com Klein (2016) grupo funcional é “um grupo de átomos/ligações que possui um comportamento químico previsível”. Segundo Solomons (2018) grupos funcionais são “arranjos específicos e frequente de átomos, cuja presença confere reatividade e propriedades previsíveis às moléculas”. Por fim, para Bettelheim, et. Al (2016) “aos átomos ou grupos de átomos de uma molécula orgânica que sofrem reações químicas previsíveis, chamamos grupo funcional”. De modo geral, todos autores definem que grupo funcional é um átomo ou grupo de átomos em uma molécula ligados de maneira específica concedendo reatividade e propriedades específicas. Sendo assim, cada grupo funcional detém propriedades químicas e físicas exclusivas, e por causa disso, classificamos os compostos dentro de famílias, como por exemplo: alcanos, alcenos, alcinos, aldeídos, ácidos carboxílicos, cetonas e etc.

Os alcanos, alcenos e alcinos são comumente chamados de hidrocarbonetos, que são compostos feitos apenas por carbono e hidrogênio. A diferença entre esses grupos está na quantidade de ligações entre os carbonos. Os alcanos apresentam apenas ligações simples, do tipo sigma, entre os carbonos. Já para os alcenos há a presença de ligações duplas em sua estrutura. Diferente dos dois anteriores, os alcinos apresentam uma ligação tripla entre carbonos no seu esqueleto molecular. Os hidrocarbonetos tem propriedades físicas e químicas muito conhecidas. São compostos insolúveis em água, apresentam baixos pontos de fusão

e ebulição em comparação aos grupos similares com massa molar próxima e geralmente tem a densidade menor que a água.

O grupo funcional carbonila que é presente nos ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos e ésteres apresenta uma vasta química de reações e propriedades. Essas funções orgânicas diferem no grupamento específico que se liga ao carbono da carbonila, de acordo com o esquema na figura 1.

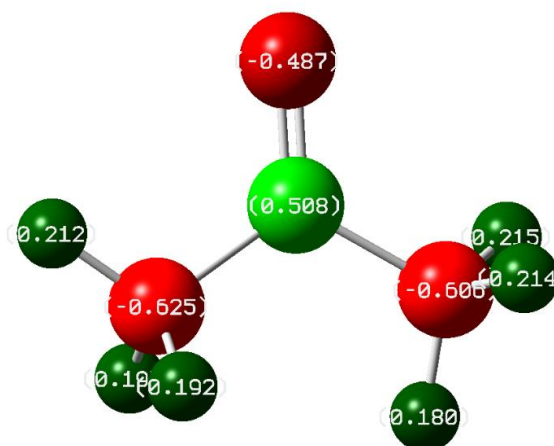
**Figura 1: Representação dos grupos funcionais**



Fonte: Produzido pelo autor

Quando temos uma hidroxila no lugar do R<sub>2</sub> temos um ácido carboxílico, se for OR<sub>3</sub> temos um éster, caso R<sub>2</sub> seja H temos um aldeído e se R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> forem carbonos temos uma cetona. A grande versatilidade desses grupos se dá pela presença da carbonila. O carbono dessa carbonila é considerado como um eletrófilo por causa da deficiência de carga que há sobre ele, como demonstrado nas figuras 2, 3, 4, e 5, na distribuição de cargas da propanona, ácido metanóico, metanal e acetato de metila. As cores verdes indicam um déficit eletrônico, enquanto que a cor vermelha demonstra uma maior quantidade de carga eletrônica. Como pode ser visto na figura 2, há uma carga parcial positiva no carbono ligado duplamente ao oxigênio, causado pela diferença de eletronegatividade entre o carbono e o oxigênio.

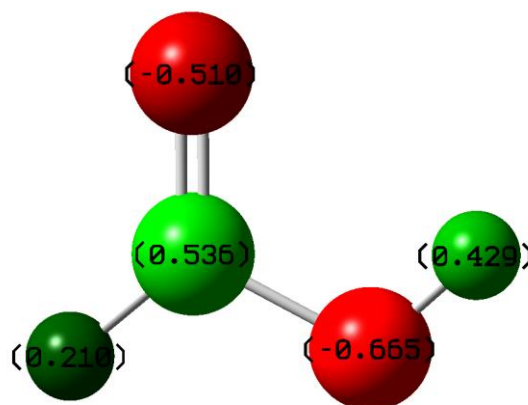
**Figura 2: Distribuição de carga da propanona**



Fonte: Produzida pelo autor

Como pode ser visto na figura 3, o carbono ligado duplamente ao oxigênio e ligado a hidroxila tem uma carga parcial também positiva, causada pela diferença de eletronegatividade entre o carbono e os oxigênios ligados a ele.

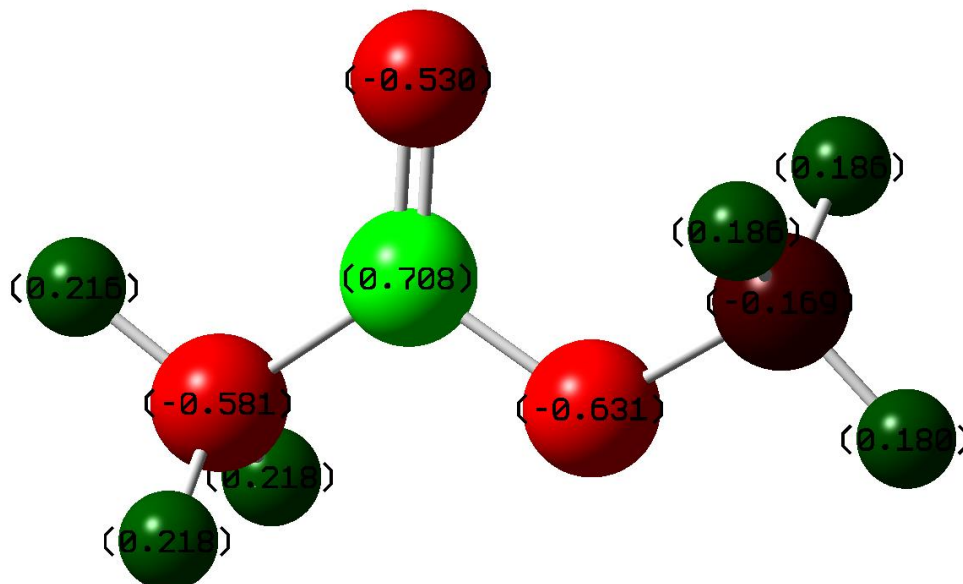
**Figura 3: Distribuição de cargas do ácido metanóico**



**Fonte: Produzida pelo autor**

Os ésteres também apresentam um carbono com carga parcial positiva, também causado pela diferença de eletronegatividade entre os átomos de carbono e oxigênios, como pode ser observado na figura 4.

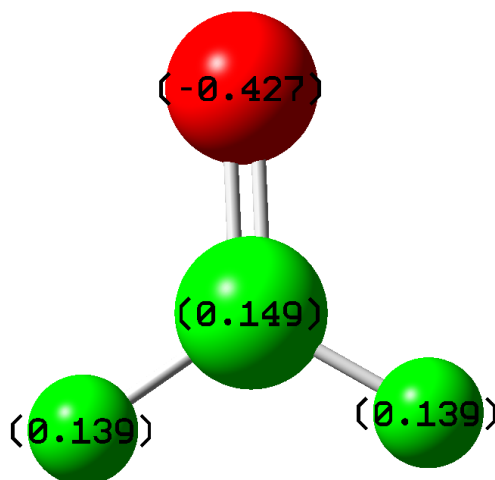
**Figura 4: Distribuição de cargas do acetato de metila**



**Fonte: Produzida pelo autor**

Como pode ser visto na figura 5, os aldeídos também apresentam um carbono com uma carga parcial positiva causada pela diferença de eletronegatividade entre o carbono e o oxigênio.

**Figura 5: Distribuição de cargas do metanal**



**Fonte: Produzida pelo autor**

As aminas e amidas também apresentam uma química específica. As aminas são moléculas que apresentam um grupamento  $\text{-NH}_2$  em sua estrutura. As amidas também apresentam uma carbonila em sua estrutura molecular, porém também apresentam o mesmo grupamento  $\text{-NH}_2$  ligado ao carbono da carbonila. As aminas e amidas são muito utilizadas em reações do tipo ácido-base. O átomo de nitrogênio presente nesses grupos funcionais apresenta um par eletrônico livre que pode atuar como uma base de Lewis e atacar eletrófilos. Por causa dessa possibilidade de reatividade, ela tem bastante valor na área de síntese orgânica.

Com o desenvolvimento da mecânica quântica, a química se transformou numa nova ciência. Esse fato trouxe inúmeras ferramentas que mudaram a forma como entendemos átomos e moléculas. Aliado a isso, o desenvolvimento de novos computadores mais potentes fez com que os químicos teóricos conseguissem realizar diversos cálculos que antes eram quase impossíveis. Atualmente, podemos utilizar programas computacionais com o objetivo de prever, demonstrar e analisar processos químicos. Além disso, é possível trazer novas abordagens sobre conceitos da química orgânica fazendo com que nossa compreensão sobre os compostos orgânicos seja mais eficaz e coerente. Para tal, utilizamos modelos matemáticos advindas da física, complementando as teorias da química orgânica.

A mecânica quântica trabalha com o conceito de função de onda, representada geralmente pelo símbolo  $\psi$ . Essa função é utilizada para relatar todos os estados

quânticos de um determinado sistema e a partir dela é possível expressar todas as informações sobre ele. Sendo assim, cada sistema quântico tem uma função de onda associada a ele. Para obtermos as propriedades de um sistema de interesse, é utilizado operadores da mecânica quântica sobre a função de onda  $\psi$ . Um dos operadores muito conhecidos é o hamiltoniano, representado pelo símbolo  $\mathcal{H}$ . Esse operador é usado para obtermos a energia total do sistema, ou seja, a soma da energia cinética e potencial do sistema. Podemos representar essa operação da seguinte maneira:

$$\mathcal{H}\psi = E\psi$$

Essa equação é comumente chamada de equação de autovalor, na qual é feita uma operação em uma determinada função de onda  $\psi$  e é obtido um valor numérico, geralmente chamado de observável. O hamiltoniano  $\mathcal{H}$  pode ser expresso por:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V$$

Em que  $\hbar$  é a constante de Planck,  $m$  é a massa da partícula,  $\nabla^2$  é o operador Laplaciano e  $V$  é o potencial no qual a partícula está submetido. O operador Laplaciano  $\nabla^2$  também pode ser expresso em coordenadas cartesianas por:

$$\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Com isso, obtemos a equação de Schrödinger em três dimensões representada abaixo.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) + V\psi = E\psi$$

Essa equação em coordenadas cartesianas não possui solução analítica até os dias atuais. Entretanto, é possível resolver a equação transformado o Laplaciano em coordenadas esféricas, no qual foi utilizado para a solução do átomo de hidrogênio. O laplaciano em coordenadas esféricas pode ser escrito como:



$$\begin{aligned}\nabla \cdot \nabla \psi &= \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \\ &= \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[ \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right]\end{aligned}$$

A solução da equação de Schrödinger em coordenadas esféricas tem como consequência o aparecimento dos famosos números quânticos presentes na descrição dos orbitais atômicos do átomo de hidrogênio. Além disso, eles explicam os espectros observados experimentalmente da transição eletrônica do elétron nos seus níveis e subníveis de energia.

Entretanto, essa solução apenas é possível para o átomo de hidrogênio que contém dois corpos, um elétron e um próton. Quando tratamos com sistemas polieletrônicos, ou seja, átomos com mais de um elétron e moléculas, é necessário utilizar outra abordagem matemática sobre esses sistemas. Um dos procedimentos recorrentes é a abordagem do *método variacional* (ALCÁCER, 2007) no qual é utilizado para obter-se as energias aproximadas de um sistema quântico polieletrônico. Esse método é descrito pelo seguinte teorema enunciado abaixo:

**Teorema:** Considere um sistema descrito pelo hamiltoniano completo  $\mathcal{H}$  e uma função de onda qualquer,  $\psi_n$ , que satisfaz as necessárias condições aos limites associados com o problema de interesse. É preciso que:

$$W(\psi_n) = \frac{\langle \psi_n | \mathcal{H} | \psi_n \rangle}{\langle \psi_n | \psi_n \rangle} = \frac{\int \psi_n^* \mathcal{H} \psi_n d\pi}{\int \psi_n \psi_n d\pi} \geq \varepsilon_0$$

Em que  $W(\psi_n)$  é o funcional de  $\psi_n$  definido na equação acima e  $\varepsilon_0$  é a verdadeira energia do estado fundamental do sistema, tal que  $\mathcal{H}\psi_n = \varepsilon_0\psi_n$ .

Como a  $\psi_n$  geralmente é uma combinação linear, em que  $\psi_n = \sum_i c_n \psi_0$  em que  $c_n$  são os coeficientes utilizados para a variação dos parâmetros com o objetivo de aproximar o valor  $W(\psi_n) \rightarrow \varepsilon_0$ .

## 2.1 Método Hartree-Fock

Partindo do princípio do método variacional, Douglas Hartree e Vladimir Aleksandrovich Fock desenvolveram um método para se calcular a energia aproximada de sistemas com mais de um elétron. Esse método ficou conhecido como *Hartree-Fock* e ainda é muito utilizado atualmente por ser bastante simples e ser coerente com resultados experimentais. O tratamento matemático elaborado por eles foi de que o hamiltoniano de um sistema com 'N' elétrons é escrito como a soma de vários hamiltonianos de apenas um elétron. O hamiltoniano de um elétron é aquele mostrado na equação n. Entretanto, quando temos um hamiltoniano com mais de um elétron, temos a seguinte equação n abaixo:

$$\mathcal{H} = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_a}{|r_i - R_a|} + \sum_i^N \sum_{k>i}^N \frac{1}{|r_k - r_i|} = K + V_{en} + V_{ee}$$

O primeiro termo do hamiltoniano representa as contribuições de energia cinética dos elétrons, o segundo a energia potencial atrativa entre os elétrons e o núcleo e o terceiro é a contribuição potencial de repulsão entre os elétrons. De modo simplificado, temos que  $K$  é a energia total cinética de todos os elétrons do sistema,  $V_{en}$  é a energia potencial atrativa entre os elétrons e os núcleos e  $V_{ee}$  o potencial de repulsão entre os elétrons. O formalismo proposto por *Hartree-Fock* desconsidera a energia cinética e a repulsão entre os núcleos do sistema e cada elétron do sistema sofre uma interferência de um campo médio gerado por todos os outros elétrons. Sendo assim, o hamiltoniano é escrito como uma soma de vários hamiltonianos de um elétron, em que:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N h(n)$$

em que  $h(n)$  são os hamiltonianos individuais de cada elétron do sistema. Com isso, a energia total do sistema vai ser a soma individual de todas as energias individuais de cada elétron no sistema:

$$E_{total} = \sum_i^n \varepsilon_n$$

### 2.1.2 Conjunto de bases das combinações lineares

Além da escolha do método, também é preciso utilizar um conjunto de base que seja coerente ao tipo de observável e ao objetivo do cálculo. Os elétrons em moléculas geralmente são descritos por funções de onda que representam os orbitais moleculares ou orbitais atômicos de um sistema. As funções obtidas pela solução do átomo de hidrogênio são geralmente utilizadas no cálculo de outros sistemas e são descritas da seguinte maneira:

$$\psi = Ar^{n-1}e^{-br}Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Em que  $A$  é a constante de normalização,  $n$  é o número quântico principal e  $b$  é um parâmetro que varia para cada tipo de orbital. Esses orbitais são mais conhecidos como orbitais do tipo Slater. Cada conjunto de base tem um conjunto de funções específicas e geralmente são representadas por siglas. Um exemplo disso, é a base STO-3G, na qual a sigla STO representa *Slater orbital type* e 3G significa que foram usadas três funções gaussianas para os ajustes dos parâmetros. O conjunto de base 6-311G que foi utilizado nos cálculos desse trabalho conta com 6 gaussianas primitivas representando os orbitais dos orbitais internos e o 311 representa os tipos de funções do tipo gaussianas para representar os orbitais moleculares das ligações de valência. Como os modelos moleculares produzidos nesse trabalho contam com apenas átomos com poucos elétrons em seus sistemas (hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio) esse conjunto de base é suficiente para o nível de cálculo exigido já que nenhum dos átomos apresenta elétrons em orbitais do tipo “d” (MCCLEAN; CHANDLER, 1980).

### 2.1.3 Orbital ocupado de mais baixa energia e orbital desocupado de mais alta energia

Uma das propriedades de muito interesse para os químicos são os orbitais HOMO e LUMO. Os termos HOMO e LUMO vem do inglês e significam *highest occupied molecular orbital* e *lowest unoccupied molecular orbital*, respectivamente. Esses orbitais moleculares são muito utilizados na área de química orgânica para descrever propriedades dos compostos orgânicos e também para prever e compreender certas regiões espaciais da molécula, nas quais podem acontecer ataques eletrônicos de diferentes grupos funcionais. A diferença entre a energia do orbital LUMO e orbital HOMO é comumente chamada de gap HOMO-LUMO, no qual está associado a alguns fenômenos de transição eletrônica em muitos compostos. A energia desses orbitais são obtidos através de cálculos de mecânica quântica quando resolvemos as equações de autovalor citadas anteriormente.

Trabalhos anteriores feitos por Costner et al., (2009) relataram que quando aumentamos o número de carbonos na estrutura dos alcanos de modo linear a energia do orbital HOMO desses compostos tende a aumentar. Esse fenômeno é conhecido como desestabilização orbital, no qual com o aumento do número de carbonos no composto também aumenta a energia dos orbitais ocupados. Além disso, eles também observaram que o orbital LUMO permanecia inalterado mesmo com o aumento da estrutura ou mudanças na sua geometria. Esse fenômeno foi observado por Mulliken para o metano e etano, em que os orbitais LUMO desses dois compostos é do tipo Rydberg. Com isso em mente, foi proposto pelos pesquisadores que os orbitais LUMO dos alcanos era do tipo Rydberg. Um orbital do tipo Rydberg é um orbital que é relativamente grande e é difuso, descrevendo regiões do espaço molecular que o elétron ocuparia se fosse um cátion com a camada fechada.

De acordo com essas proposições, isso sugere que se o orbital HOMO aumenta na medida que aumentamos a quantidade de carbonos e o orbital LUMO se mantém praticamente constante, então o gap HOMO-LUMO deve diminuir com o aumento de carbonos. A diminuição do gap HOMO-LUMO foi prevista por cálculos teóricos e experimentais em um trabalho posterior escrito por Mao; Kroll e Schug (2019) no qual os autores revisitaram o trabalho de Costner et al. (2009) e foi possível concluir algumas hipóteses acerca do espectro de absorção dos alcanos. Com isso,

será que o mesmo comportamento é observado para outros grupos funcionais quando aumentamos a cadeia carbônica? Tendo isso em mente, foram construídos modelos moleculares de alguns grupos funcionais com o intuito de observar o comportamento dos orbitais de fronteira, juntamente com o gap HOMO-LUMO e outras propriedades desses compostos.

### 3 METODOLOGIA

Inicialmente, foram construídos modelos moleculares no programa GaussView 5.0 das seguintes funções orgânicas: alcanos; alcenos; alcinos; ácidos carboxílicos; aldeídos; cetonas; ésteres; aminas e amidas. O programa GaussView 5.0 é um software de computador que constrói modelos moleculares contando com diversificadas ferramentas que auxiliam na produção de simulações de reações químicas, interações intermoleculares e entre outras.

Cada função orgânica inicia-se da menor estrutura possível contendo o grupo funcional e se estende linearmente até a quantidade de sessenta carbonos na estrutura, ou seja, alcanos começam no metano, alcenos no eteno; alcinos no etino; ácidos carboxílicos no ácido metanóico; aldeídos no metanal; cetonas na propanona; ésteres no etanoato de metila; aminas na metilamina e amidas na etanamida.

Depois de produzir as estruturas, foram feitos cálculos de otimização das estruturas utilizando-se o método semi-empírico e o conjunto de base AM1. A escolha desse nível de cálculo se deu por conta da simplicidade das estruturas moleculares. Depois das estruturas otimizadas, as propriedades foram obtidas através do programa de computador *Gaussian 5.0*. Para isso foi utilizado o método *Hartree-Fock* em conjunto da base *6-311g*. O conjunto de base *6-311g* foi escolhida porque ela tem funções suficientes para a quantidade de elétrons existentes nos átomos dos compostos orgânicos, nos quais não apresentam elétrons do tipo orbital 'd'. Esse método e conjunto de base também foi selecionado por consequência das estruturas moleculares não serem demasiadamente complexas, já que apenas aumentamos a quantidade de grupamentos  $-CH_2-$  nas moléculas de modo linear.

Algumas das propriedades foram obtidas de modo indireto, como a energia de ionização, eletroafinidade e eletronegatividade por meio do teorema de Koopsman e pela diferença de energia entre estados aniônicos e catiônicos.

Em seguida, os resultados das propriedades e o tratamento de dados obtidos foram demonstrados em gráficos produzidos pelo programa *OriginPro 2016*. Esse programa foi utilizado porque conta dentro do seu software com pacotes de regressão linear e não linear, nos quais são necessários para relacionar matematicamente as propriedades entre os grupos funcionais. Buscou-se relacionar os valores das propriedades entre os grupos funcionais selecionados na tentativa de estabelecer

relações matemáticas que pudessem classificar os diferentes tipos de grupos funcionais.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 HIDROCARBONETOS**

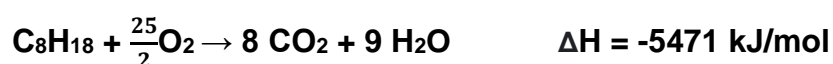
O primeiro grupo serão os hidrocarbonetos, que são compostos que apresentam apenas átomos de carbono e hidrogênio em sua estrutura. Eles podem ser cíclicos ou não-cíclicos, saturados ou insaturados e ramificados ou não ramificados. Esses compostos são considerados os grupos mais simples estudados na química orgânica mas apresentam uma química bem diversa. Suas propriedades são muito conhecidas pelos químicos: apresentam densidade mais baixa que a água, são compostos apolares, apresentam pontos de fusão e ebulição mais baixos que outros grupos funcionais de massa molar semelhante e também são insolúveis em solventes polares. Os hidrocarbonetos tem diversas aplicações, como por exemplo na síntese orgânica, no qual o ciclo-hexano e hexano são utilizados como solventes apolares. O petróleo cru em sua maior parte é composto de hidrocarbonetos com diferentes fórmulas moleculares e composições. Inicialmente, iremos discutir os hidrocarbonetos da subclasse dos alcanos. Em seguida, iremos discutir os alcenos e posteriormente os alcinos.

#### **4.1.1 ALCANOS**

Os alcanos são hidrocarbonetos que não tem ligações múltiplas entre os átomos de carbonos, ou seja, existem apenas ligações simples entre eles. Esses compostos são identificados a partir de sua estrutura e pelos nomes específicos do

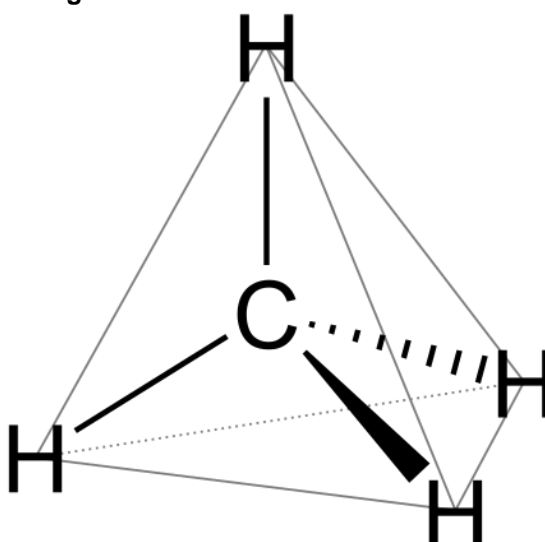
grupo que contém acrescido da terminação *-ano*. O alcano mais simples é o metano com fórmula molecular  $\text{CH}_4$  e é encontrado na natureza no gás natural.

Os alcanos de maiores massas moleculares que o metano tem grande relevância nos setores econômicos dos países pois são obtidos a partir da destilação do óleo cru de petróleo. A gasolina que é vendida nos postos de combustíveis tem em sua estrutura o octano, que é um hidrocarboneto que possui oito átomos de carbono em sua estrutura e é muito utilizado como combustível nos automóveis por conta da energia liberada pela sua combustão:



O átomo de carbono nas estruturas dos alcanos tem hibridização  $\text{sp}^3$  e essa característica traz consequências diretas sobre a geometria do composto. O metano, por exemplo, tem um carbono contendo quatro ligações simples em que existe um hidrogênio para cada ligação. A ligação carbono-hidrogênio tem um ângulo de ligação de aproximadamente  $109,5^\circ$ , onde cada hidrogênio no metano ocupe o vértice de um tetraedro regular, como demonstrado na figura 6.

Figura 6: Estrutura do metano





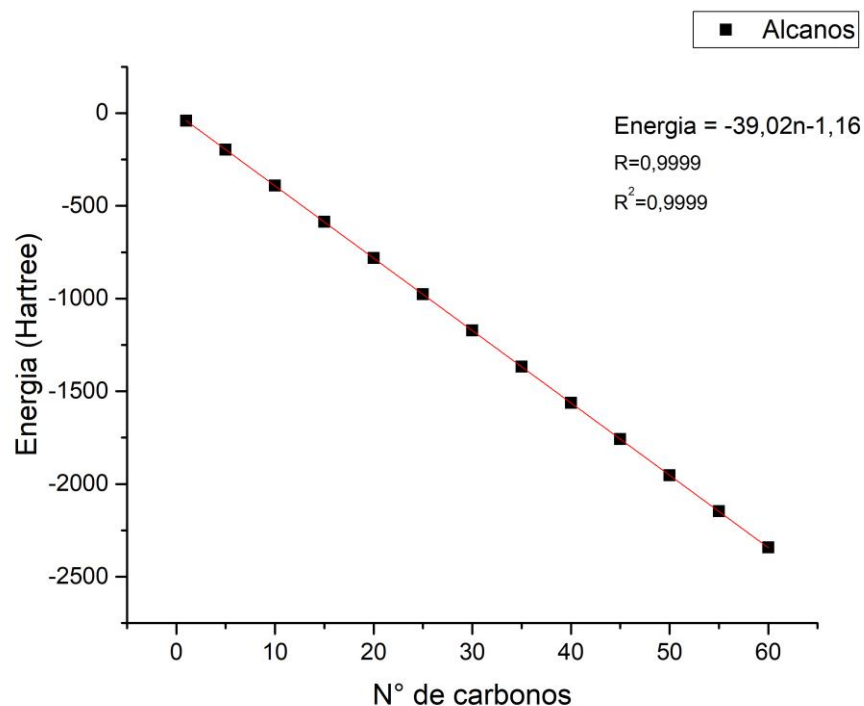
Na tabela 1 abaixo, separamos propriedades físicas e eletrônicas dos alcanos que calculamos com o objetivo de estabelecer possíveis relações entre elas e se possível, compará-las com dados experimentais.

**Tabela 1 – Propriedades dos alcanos obtidas teoricamente**

Qt. carbonos	De Energia eletrônica (hartree)	Volume molar (cm <sup>3</sup> /mol)	Energia do HOMO (eV)	Energia do LUMO (eV)	Gap HOMO-LUMO (eV)
1	-40,1857134	26,548	-14,6724	4,3182587	18,9907
5	-196,276404	92,016	-12,0292	4,23257	16,26172
10	-391,391382	160,583	-11,2497	4,19790268	15,44759
15	-586,506356	222,681	-10,9684	4,18739908	15,15577
20	-781,62132	257,611	-10,8377	4,18331737	15,02105
25	-976,736283	376,111	-10,767	4,1814942	14,94847
30	-1171,85128	420,072	-10,7248	4,18056902	14,9054
35	-1366,96624	450,199	-10,6972	4,18002479	14,87726
40	-1562,08121	613,727	-10,6787	4,17972546	14,85838
45	-1757,19618	701,005	-10,6654	4,17953498	14,84493
50	-1952,31114	724,088	-10,6556	4,17939893	14,83503
55	-2147,42613	871,855	-10,6483	4,17931729	14,82757
60	-2342,5411	749,427	-10,6426	4,17926287	14,82183

Inicialmente, observamos a variação das propriedades das tabelas 1 em função do número de carbonos na estrutura. Os resultados são mostrados nas figuras.

**Figura 7: Energia eletrônica dos alcanos**

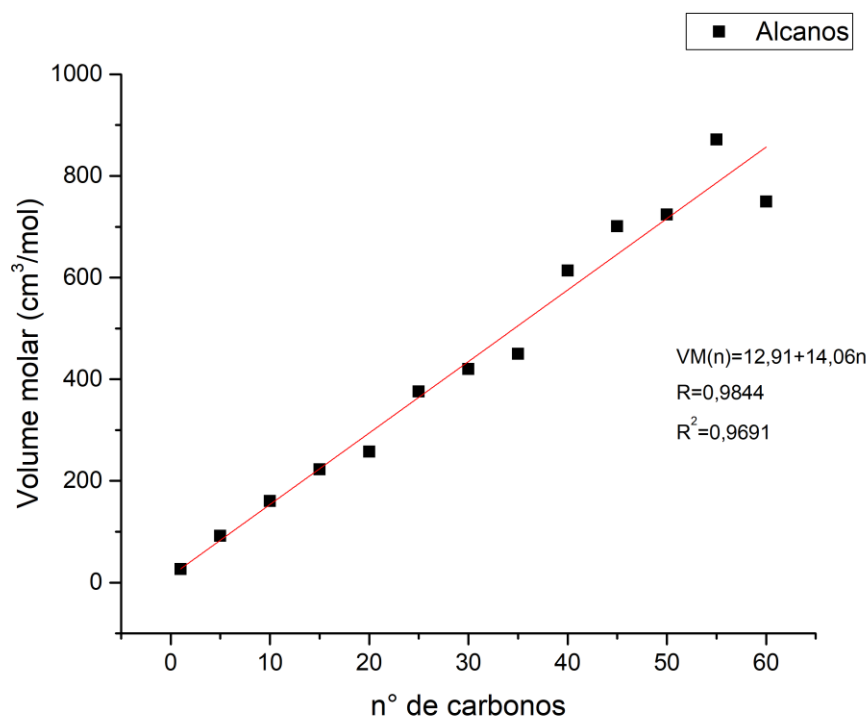


Observando o gráfico da figura 7, notou-se um padrão linear da energia em função do número de carbonos na estrutura. Diante disso, foi feita uma regressão linear múltipla com o objetivo de expressar esse comportamento. A função obtida foi:

$$E(n) = -1,16 - 39,02n \quad (1)$$

Em que  $n$  é o número de carbonos presentes na estrutura do alcano e a energia é medida em hartree. Nota-se que a reta está bem correlacionada, pois o valor de  $R=0,9999$  está bem próximo de 1, o que corrobora a relação matemática.

Em seguida, fizemos a análise do volume molar com o aumento do número de carbonos na estrutura e obtivemos o gráfico exposto na figura 8.

**Figura 8: Volume molar dos alcanos**

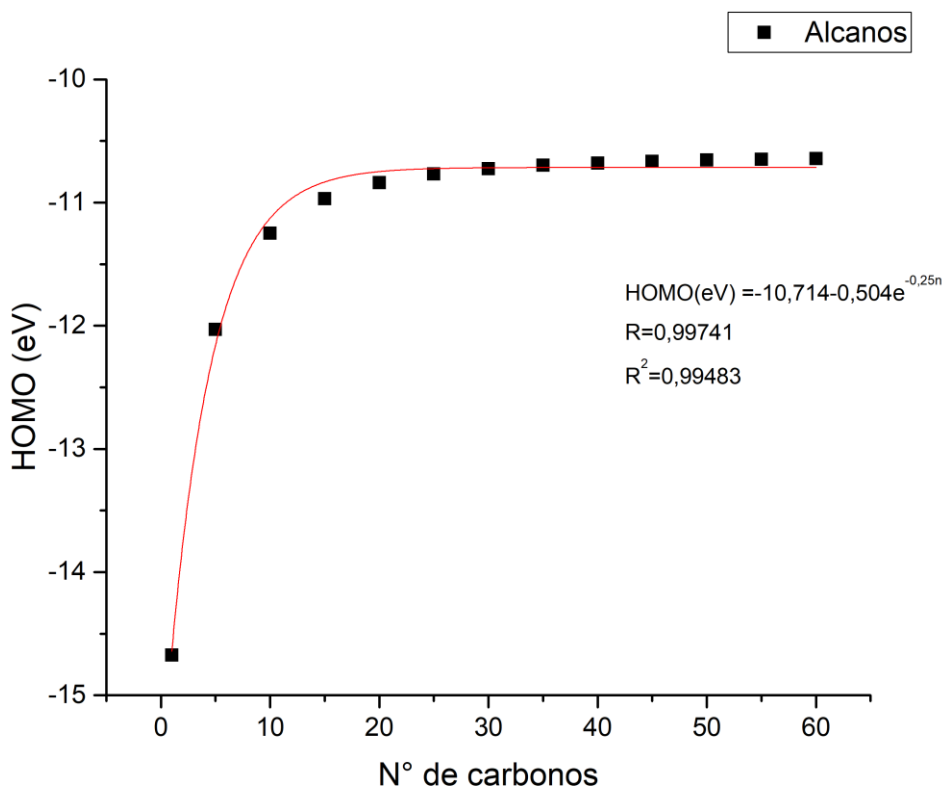
Como observado na figura 8, nota-se que o volume molar tem um comportamento crescente com o aumento do número de carbonos, o que era já esperado pelo aumento do dos grupos  $\text{CH}_2$  na estrutura. Foi feita uma regressão linear e obtivemos a seguinte expressão para o volume molar:

$$VM(n) = 12,91 + 14,06n \quad (2)$$

Pode-se notar que a relação tem uma boa coerência de acordo com os valores de  $R$  e  $R^2$ , com exceção dos alcanos com 55 e 60 carbonos, que se distanciam mais da reta.

A próxima propriedade é a energia do orbital HOMO, que é muito importante para entendermos processos de transferência de elétrons e absorções eletrônicas nos compostos orgânicos.

Figura 9: Energia do orbital HOMO



Observando a figura 9, pode-se notar um aumento na energia do HOMO com o aumento do número de carbonos. Costner et al. (2009) relataram esse fenômeno em seu trabalho. A explicação foi de que o aumento da cadeia carbônica causava um efeito de desestabilização orbital com o aumento de orbitais HOMO que são acrescentados pela adição de carbonos na estrutura. Entretanto, esse fenômeno foi evidenciado apenas para os alcanos do intervalo de cinco a 10 carbonos. O interessante é que de acordo com os dados na figura 9, quando aumentamos o número de carbonos a energia do HOMO tende a um valor constante, iniciando-se em torno de 15 carbonos. Foi feita uma regressão não linear e obtivemos a seguinte expressão para o orbital HOMO:

$$HOMO(n) = -10,714 - 0,504e^{-0,25n} \quad (3)$$

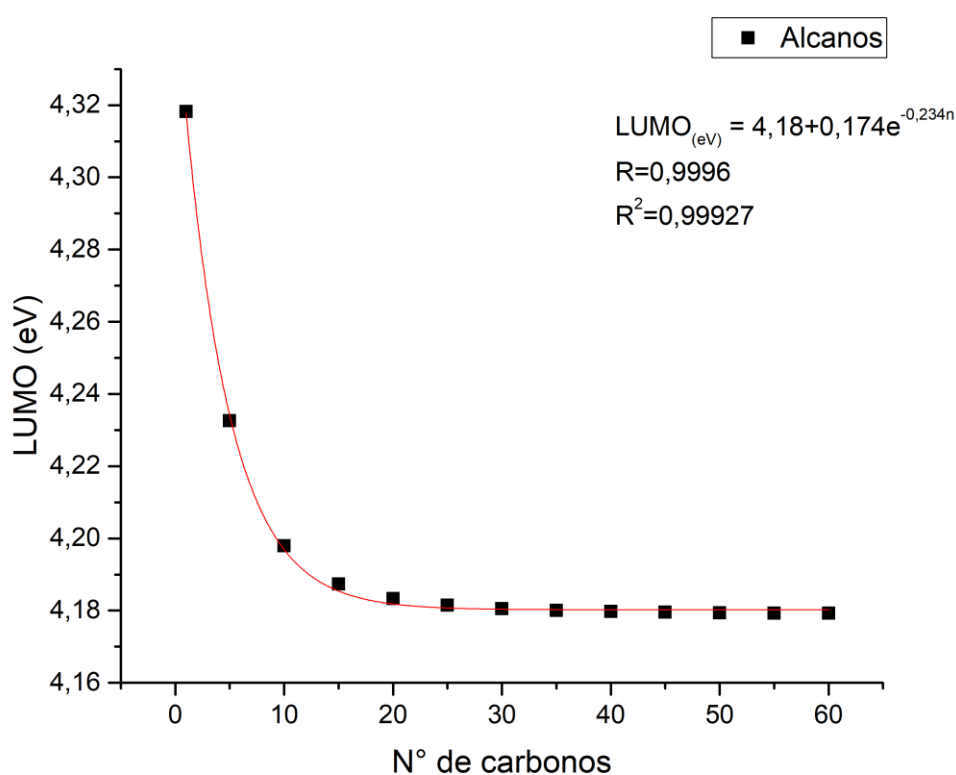
Pelos valores de R e R<sup>2</sup> pode-se inferir que a relação matemática está bem correlacionada.

De acordo com a expressão acima, se tomarmos o limite de número de carbonos até o infinito, o HOMO se torna constante e tende ao valor de -10,714 para os alcanos.

$$\lim_{n \rightarrow \infty} -10,714 - 0,504e^{-0,25n} = -10,714$$

A próxima propriedade é o orbital LUMO e o resultado é demonstrado na figura 10.

Figura 10: Energia do orbital LUMO



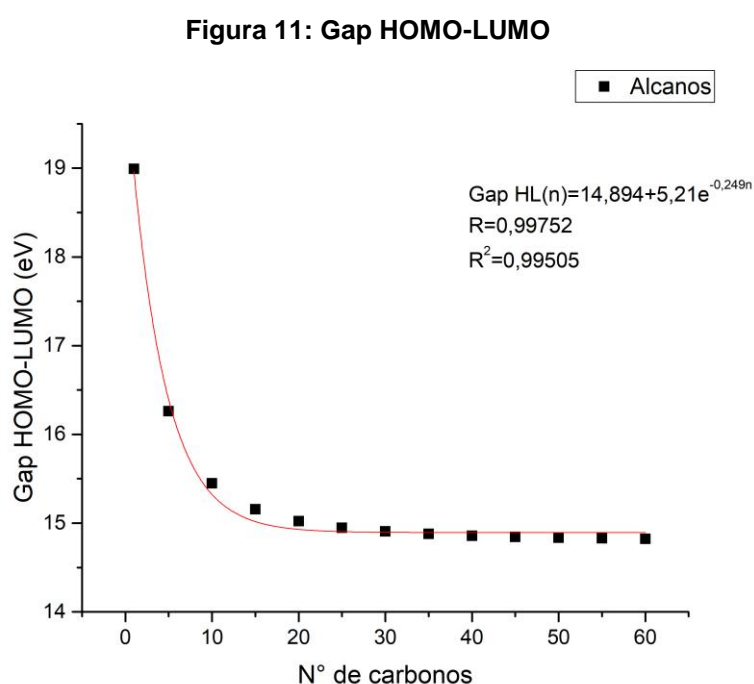
A energia do orbital LUMO decresce com o aumento do número de carbonos. Além disso, pode-se observar que a partir de 15 carbonos essa propriedade tende a diminuir a um valor constante. Foi feita uma regressão não linear múltipla e podemos expressar o LUMO de acordo com a seguinte expressão:

$$LUMO(n) = 4,18 + 0,17e^{-0,234n} \quad (4)$$

Igualmente ao orbital HOMO, se tomarmos o limite para o infinito o LUMO também tende a um valor constante.

$$\lim_{n \rightarrow \infty} 4,18 + 0,17e^{-0,234n} = 4,18$$

A próxima propriedade que vamos discutir é o gap HOMO-LUMO. O resultado é mostrado na figura 11.



Observando a figura 11, nota-se que o gap HOMO-LUMO decresce com o aumento da cadeia carbônica e igual aos orbitais anteriores também tende a um valor específico. Esse valor começa a ficar constante a partir de vinte carbonos.

Esse resultado foi relatado em um trabalho anterior por Costner (2009), porém o estudo foi feito com moléculas de cinco a dez carbonos e alguns ciclo-alcanos. Na discussão desse trabalho, o motivo da diminuição do gap HOMO-LUMO é causado pelo aumento da energia do orbital HOMO e a pouca variação na energia do LUMO, pois de acordo com Mulliken (1935) os orbitais LUMO dos alcanos são do tipo

Rydberg, que é um orbital que tem um raio muito maior que os orbitais atômicos originais fazendo com que os orbitais do tipo Rydberg não estejam na camada de valência.

Podemos expressar o gap HOMO-LUMO através da seguinte equação 5:

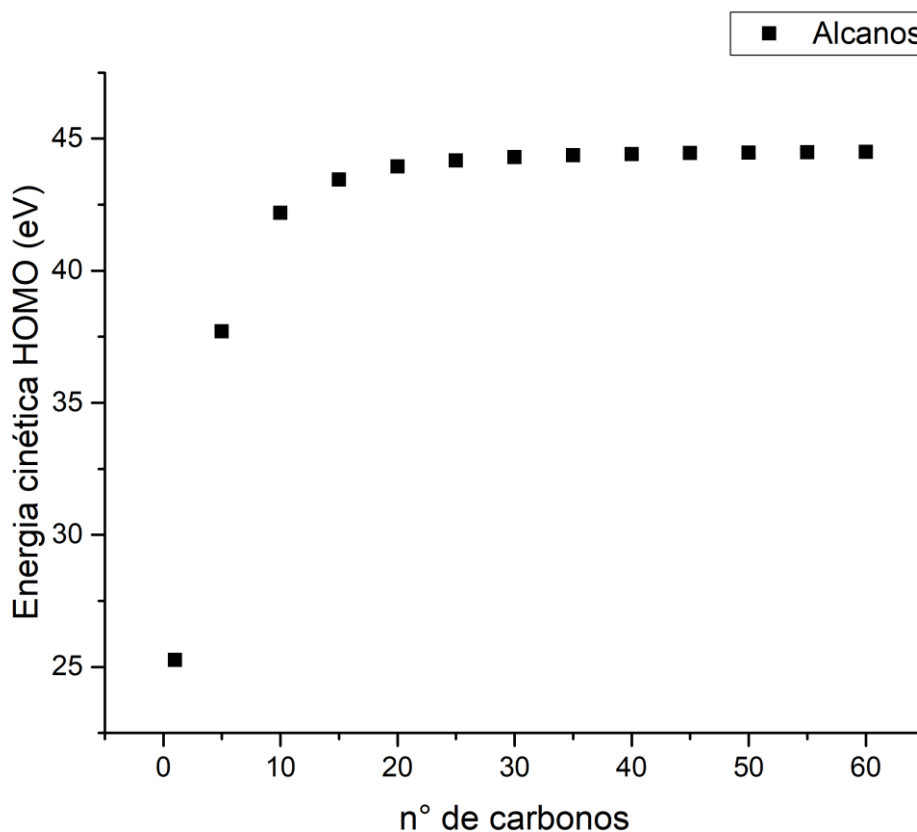
$$\text{Gap HL}(n) = 14,894 + 5,21e^{-0,249n} \quad (5)$$

Se tomarmos o limite para o infinito também temos um valor constante.

$$\lim_{n \rightarrow \infty} 14,894 + 5,21e^{-0,249n} = 14,894$$

A próxima propriedade é a energia cinética do orbital HOMO, que tem o resultado mostrado na figura 12.

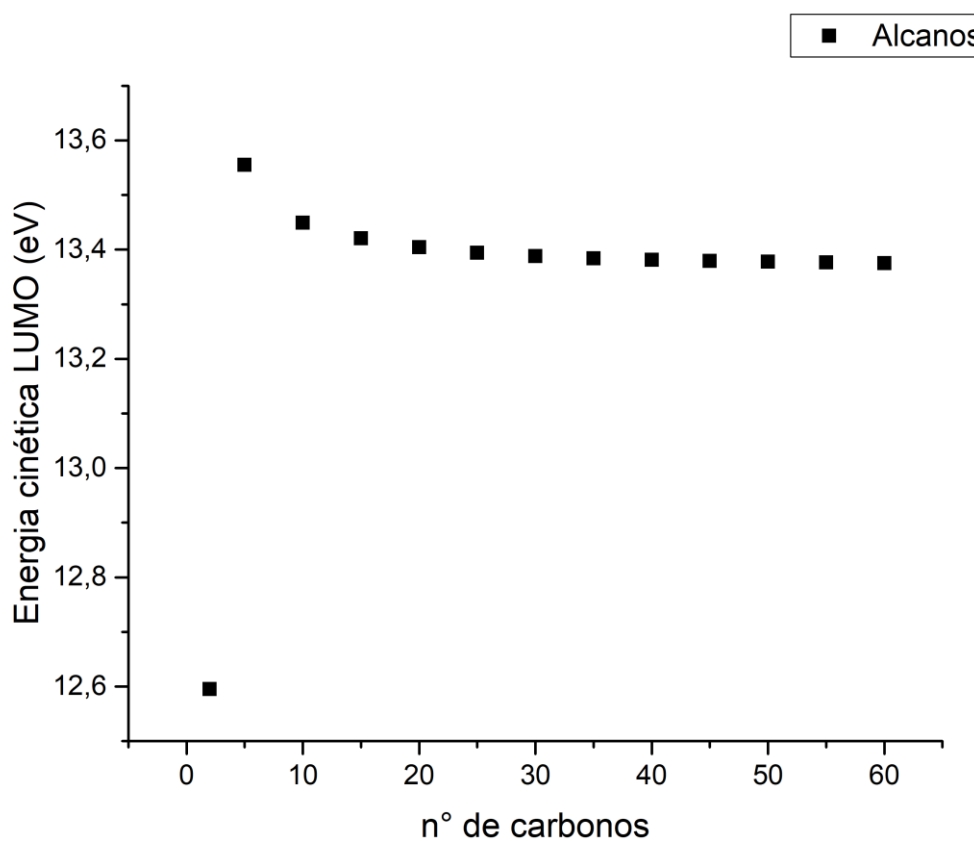
Figura 12: Energia cinética do HOMO dos alcanos



Observando a figura 12, nota-se que a energia cinética do orbital HOMO aumenta com o número de carbonos e tende a se estabilizar em um valor constante, próximo de 45 eV. Além disso, pode-se inferir que esse comportamento se inicia em torno de 25 carbonos.

A última propriedade é a energia cinética do orbital LUMO. O resultado é mostrado na figura 13.

Figura 13: Energia cinética do LUMO – Alcanos



Diferente da energia cinética do HOMO, a energia cinética do LUMO começa em torno de 12,6 eV e cresce até próximo de 13,6 eV e depois decresce num formato exponencial até em torno de 13,4 eV.

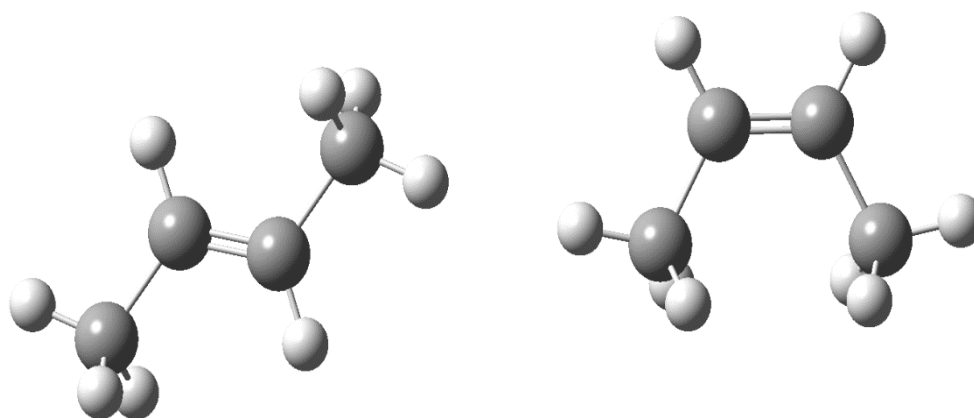


### 4.1.2 ALCENOS

Em seguida, vamos descrever as propriedades dos alcenos que também são hidrocarbonetos e diferem dos alcanos pela presença de uma ligação dupla entre carbonos na sua estrutura. Cada carbono da ligação dupla tem hibridização  $sp^2$  em que há três ligações  $\sigma$  (sigma) e uma ligação  $\pi$  (pi). O ângulo entre as ligações dos carbonos da dupla ligação tem ângulo de aproximadamente  $120^\circ$  e estão contidas no mesmo plano. Além disso, as ligações  $\pi$  são perpendiculares aos eixos das ligações  $\sigma$  e necessitam estar paralelas para terem uma sobreposição máxima dos orbitais p. Como consequência, a rotação livre da ligação dupla é impedida e caso essa sobreposição não esteja em paralelo a ligação dupla é desfeita.

Os alcenos tem grande relevância na área da indústria pois eles são utilizados em reações de polimerização para a produção de sacos de polietileno; vasilhas feitas de polipropileno; objetos à base de policloreto de vinila (PVC) entre outros. Outro fator muito importante causado pela dupla ligação é a ocorrência de isômeros do tipo *cis* e do tipo *trans*. Como por exemplo o but-2-eno, que existe na forma *cis* e *trans*, em que o *cis* tem os grupos metila do mesmo lado e o *trans* em lados opostos. Além disso, por causa da dupla ligação não permitir uma rotação entre as ligações, a dupla ligação faz com que a geometria da molécula se torne trigonal planar com o acréscimo de ligações duplas, como pode ser visto na figura 14.

**Figura 14: Representação dos isômeros cis e trans do but-2-eno**



**Fonte: Gerada pelo autor**

Os alcenos também tem destaque na síntese orgânica por serem compostos que participam em reações de adição, como por exemplo: adição de halôgenios; adição de água; adição de hidrogênio e adição de haloácidos. Os resultados das propriedades dos alcenos são mostradas na tabela 2.

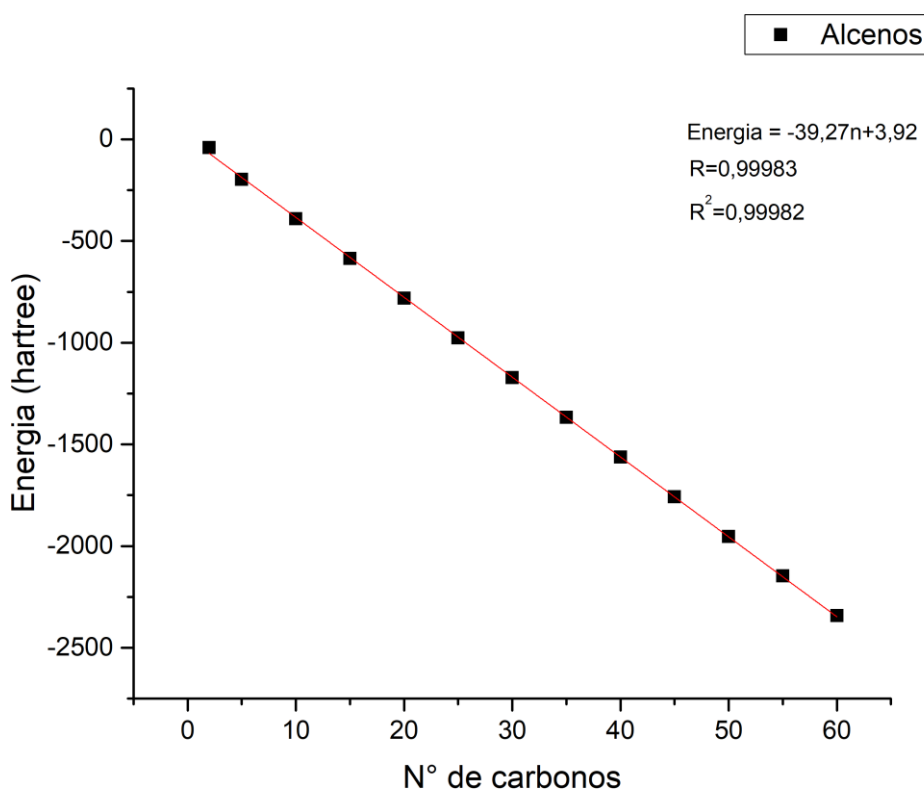
**Tabela 2: Propriedades dos alcenos**

Qt. De carbonos	Energia eletrônica (hartree)	Volume molar (cm <sup>3</sup> /mol)	Energia do HOMO (eV)	Energia do LUMO (eV)	Gap HOMO-LUMO (eV)
1	-40,1857134	26,548	-14,6724	4,3182587	18,9907
5	-196,276404	92,016	-12,0292	4,23257	16,26172
10	-391,391382	160,583	-11,2497	4,19790268	15,44759
15	-586,506356	222,681	-10,9684	4,18739908	15,15577
20	-781,62132	257,611	-10,8377	4,18331737	15,02105
25	-976,736283	376,111	-10,767	4,1814942	14,94847

30	-1171,85128	420,072	-10,7248	4,18056902	14,9054
35	-1366,96624	450,199	-10,6972	4,18002479	14,87726
40	-1562,08121	613,727	-10,6787	4,17972546	14,85838
45	-1757,19618	701,005	-10,6654	4,17953498	14,84493
50	-1952,31114	724,088	-10,6556	4,17939893	14,83503
55	-2147,42613	871,855	-10,6483	4,17931729	14,82757
60	-2342,5411	749,427	-10,6426	4,17926287	14,82183

Do mesmo modo com os alcanos, fizemos uma relação entre as propriedades e a quantidade de carbonos na estrutura. Os resultados obtidos são mostrados nos gráficos.

**Figura 15: Energia eletrônica**

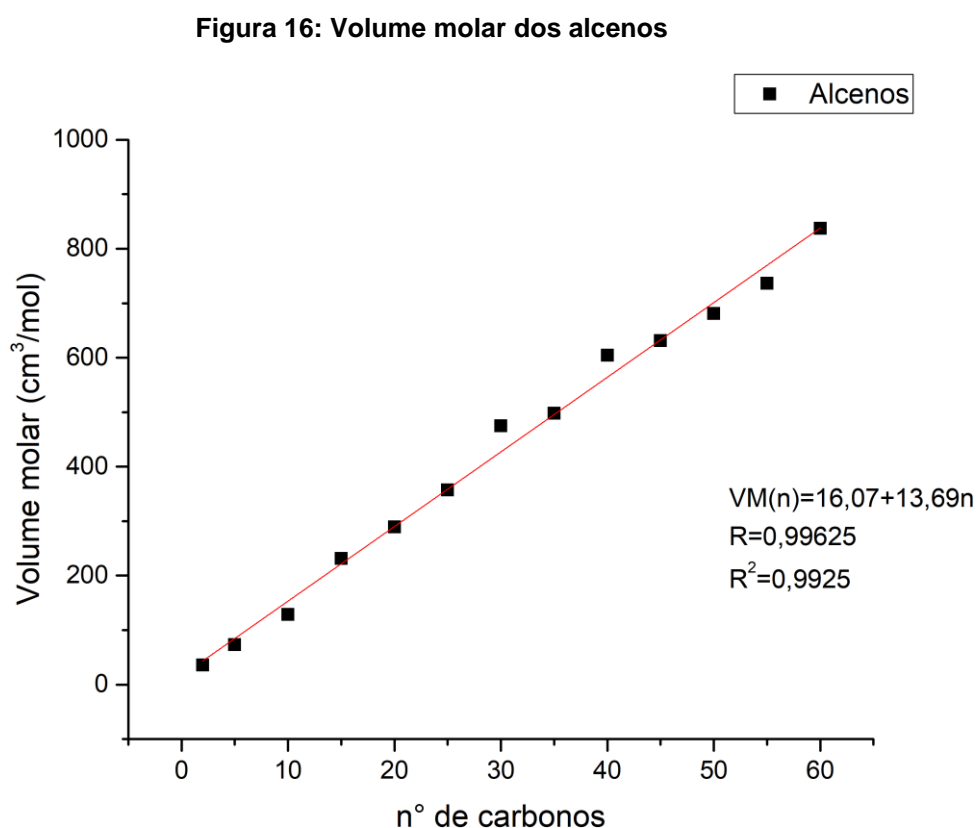


Assim como os alcanos, os alcenos também apresentam um comportamento linear na energia eletrônica como observado na figura 15. É possível descrever esse comportamento através da equação 6.

$$Energia(n) = -39,27n + 3,92 \quad (6)$$

Pelo valor de  $R=0,99983$  e  $R^2=0,99982$  pode-se inferir que a relação está coerente com os resultados. Comparando com a equação de energia dos alcanos, nota-se que a diferença está no segundo termo, no qual é  $-1,16$  para os alcanos e  $3,92$  para os alcenos, enquanto que o primeiro termo é igual para ambos.

A próxima propriedade é o volume molar. O resultado é mostrado abaixo na figura 16.

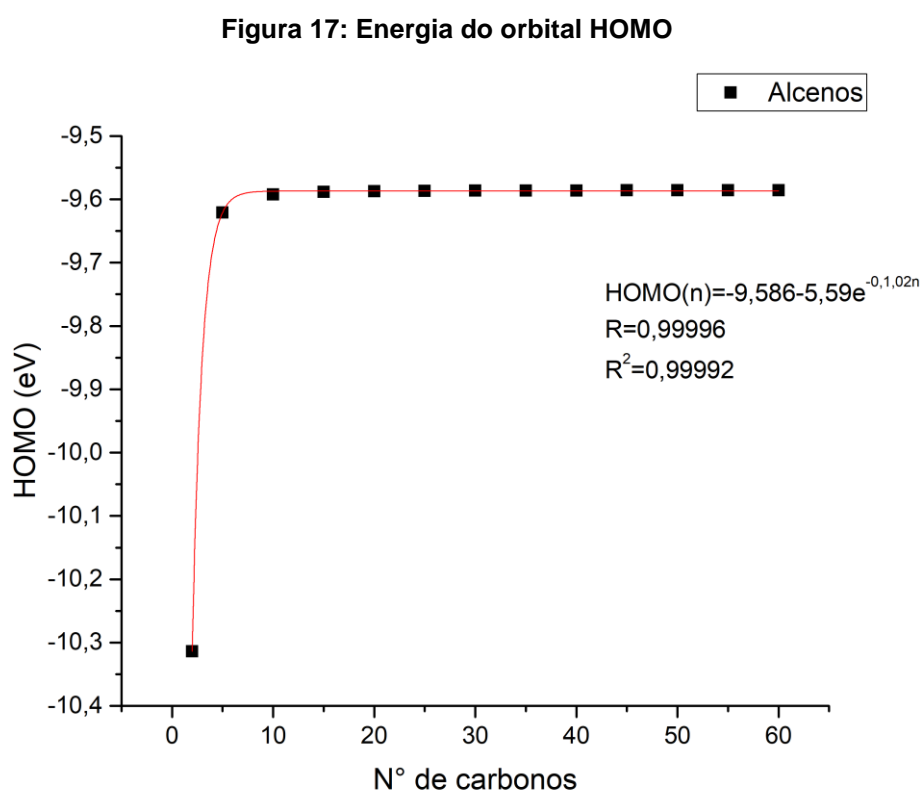


Observando a figura 16, nota-se que o volume molar dos alcenos tem um comportamento também linear e pode ser representado pela reta da seguinte equação 7.

$$VM(n) = 16,07 + 13,69n \quad (7)$$

Pelos valores de  $R=0,99625$  e  $R^2=0,9925$  pode-se inferir que a relação está coerente com os resultados obtidos. Comparando os alcanos e alcenos a diferença é presente nos dois termos, no qual para os alcanos e alcenos é 12,91 e 16,07, respectivamente, e o segundo termo é 14,06 para os alcanos e 13,69 para os alcenos.

A próxima propriedade é a energia do orbital HOMO. O resultado é mostrado na figura 17.



Observando a figura 17, nota-se que a energia do orbital HOMO dos alcenos também tende a aumentar com o aumento de carbonos na estrutura. O interessante é que ela também tende a um valor específico, porém diferentemente dos alcanos,

esse valor começa a estabilizar em cinco carbonos. Também podemos expressar esse comportamento através da equação 8.

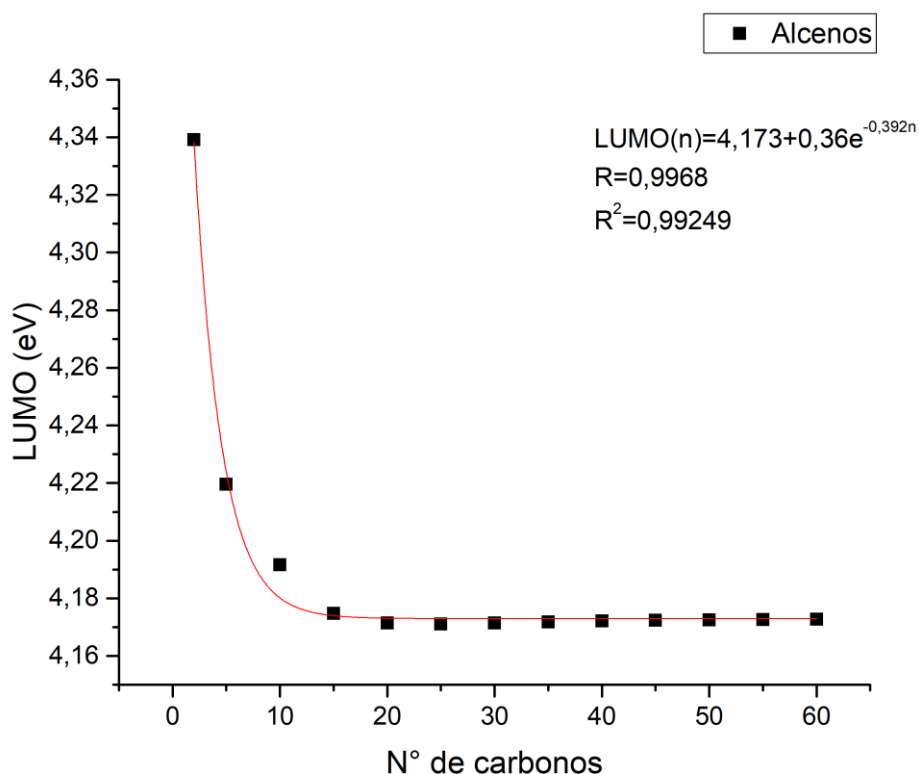
$$HOMO(n) = -9,586 - 5,59e^{-0,102n} \quad (8)$$

Pelos valores de  $R=0,99996$  e  $R^2=0,99992$  podemos inferir que a relação está coerente com os resultados obtidos. Além disso, se tomarmos o limite do orbital HOMO temos o seguinte valor:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} -9,586 - 5,59e^{-0,102n} = -9,586$$

A próxima propriedade é a energia do orbital LUMO. O resultado é mostrado na figura 18.

**Figura 18: Energia do orbital LUMO**



Observando a figura 18, também pode-se notar que a energia do orbital LUMO tende a diminuir com o aumento da cadeia carbônica até um valor específico.

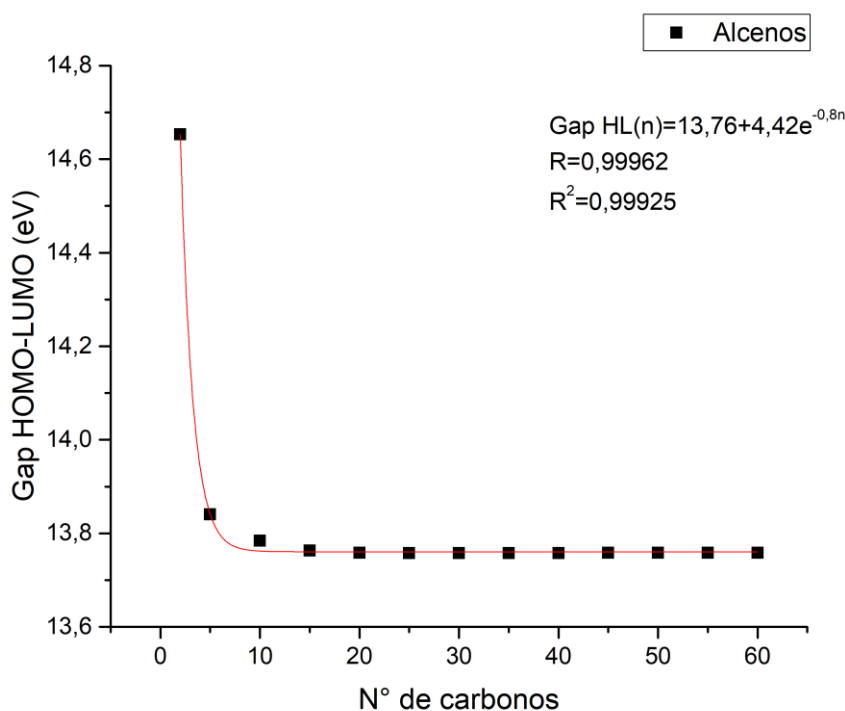
Essa estabilização do valor começa a aparecer quando temos quinze carbonos na estrutura. Igualmente aos alcanos, podemos expressar esse comportamento pela equação 9.

$$LUMO(n) = 4,173 + 0,36e^{-0,392n} \quad (9)$$

Pelos valores de  $R=0,9968$  e  $R^2=0,99249$  podemos inferir que a relação está coerente com os resultados obtidos.

A próxima propriedade é o gap HOMO-LUMO. O resultado é mostrado na figura 14.

**Figura 19: Gap HOMO-LUMO**



Observando a figura 19, também podemos notar que o gap HOMO-LUMO diminui com a adição de carbonos na estrutura. Além disso, pode-se ver que essa diminuição tende a um valor específico e esse processo se inicia em dez carbonos, enquanto que para os alcanos esse comportamento é iniciado em vinte carbonos. Podemos expressar o gap HOMO-LUMO usando a equação 10.

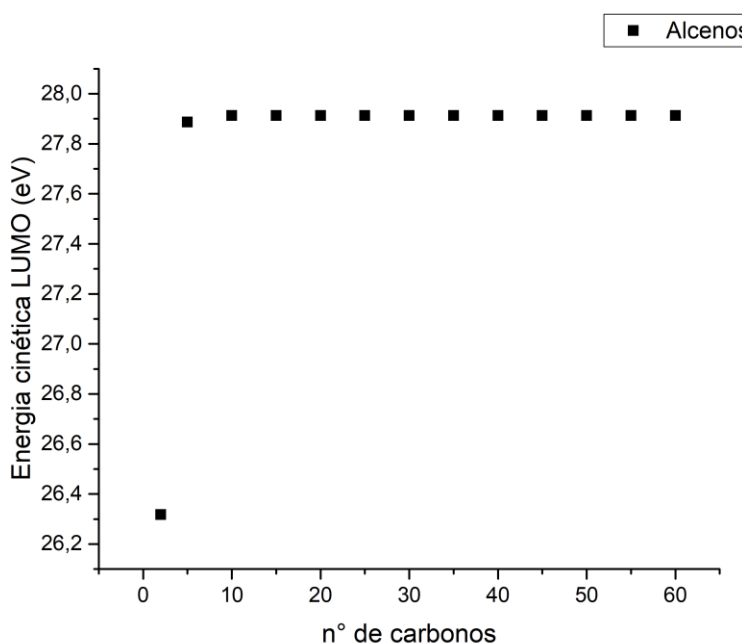
$$\text{Gap HL}(n) = 13,76 + 4,42e^{-0,8n} \quad (10)$$

Pelos valores de  $R=0,99962$  e  $R^2=0,99925$  pode-se inferir que essa relação está coerente com os resultados obtidos. Se tomarmos o limite do gap HOMO-LUMO, temos o seguinte valor:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} 13,76 + 4,42e^{-0,8n} = 13,76 \quad (11)$$

A próxima propriedade serão as energias cinéticas dos orbitais HOMO e do LUMO. Os resultados são mostrados nas figuras 20 e 21. O interessante é que esse comportamento é observado já com cinco carbonos na estrutura, enquanto que para os alcanos isso foi observado apenas em 25 carbonos.

**Figura 20: Energia cinética do HOMO – Alcenos**



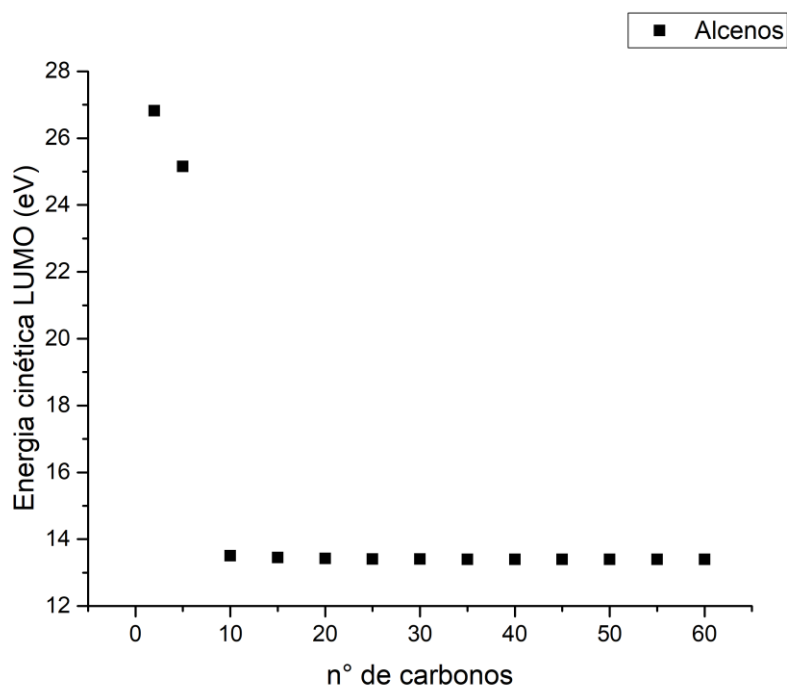
Observando a figura 20, nota-se que a energia cinética do HOMO dos alcenos se inicia próximo a 26,3 eV e depois cresce até ficar constante em torno de 27,9 eV.

Já para a energia cinética do orbital LUMO, nota-se que diferentemente do HOMO ela decresce com o aumento da cadeia carbônica e tende a se estabilizar em



torno de 13,8 eV. Além disso, pode-se inferir que esse comportamento se estabiliza em 10 carbonos como pode ser visto na figura 21.

Figura 21: Energia cinética do LUMO – Alcenos



### 4.1.3 ALCINOS

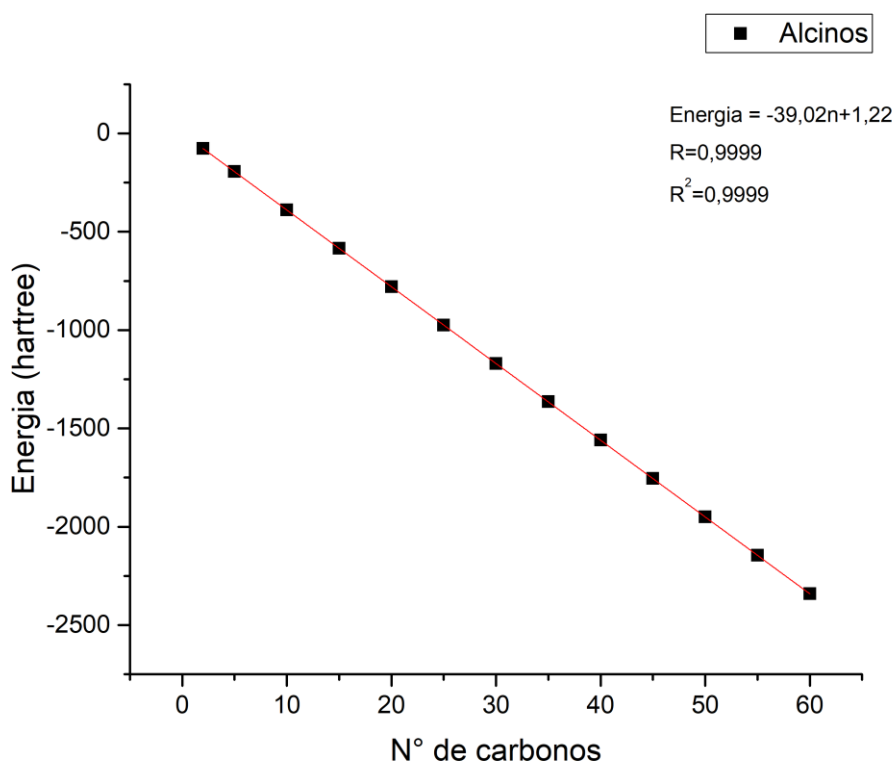
O próximo grupo que discutiremos é a tripla ligação dos alcinos, que também são hidrocarbonetos e possuem uma ligação tripla. O carbono dessas ligações tem hibridização  $sp$  em que há duas ligações  $\sigma$  (sigma) e duas ligações  $\pi$  (pi). Os alcinos são muito importantes na indústria. O principal alcino é o acetileno ou etino, que é utilizado para a fabricação de borrachas sintéticas e PVA. Além disso, ele também é muito usado em reações específicas na química orgânica, como: adição de halogênios; ácidos de halogenados; clivagem e entre outras.

**Tabela 3: Propriedades dos alcinos**

Qt. de carbonos	Energia eletrônica (hartree)	Volume molar (cm <sup>3</sup> /mol)	Energia do HOMO (eV)	Energia do LUMO (eV)	Gap HOMO-LUMO (eV)
1	-40,1857134	26,548	-14,6724	4,3182587	18,9907
5	-196,276404	92,016	-12,0292	4,23257	16,26172
10	-391,391382	160,583	-11,2497	4,19790268	15,44759
15	-586,506356	222,681	-10,9684	4,18739908	15,15577
20	-781,62132	257,611	-10,8377	4,18331737	15,02105
25	-976,736283	376,111	-10,767	4,1814942	14,94847
30	-1171,85128	420,072	-10,7248	4,18056902	14,9054
35	-1366,96624	450,199	-10,6972	4,18002479	14,87726
40	-1562,08121	613,727	-10,6787	4,17972546	14,85838
45	-1757,19618	701,005	-10,6654	4,17953498	14,84493
50	-1952,31114	724,088	-10,6556	4,17939893	14,83503
55	-2147,42613	871,855	-10,6483	4,17931729	14,82757
60	-2342,5411	749,427	-10,6426	4,17926287	14,82183

Seguindo a mesma ordem dos grupos anteriores, a propriedade inicial será a energia eletrônica. O resultado é mostrado na figura 22.

Figura 22: Energia eletrônica



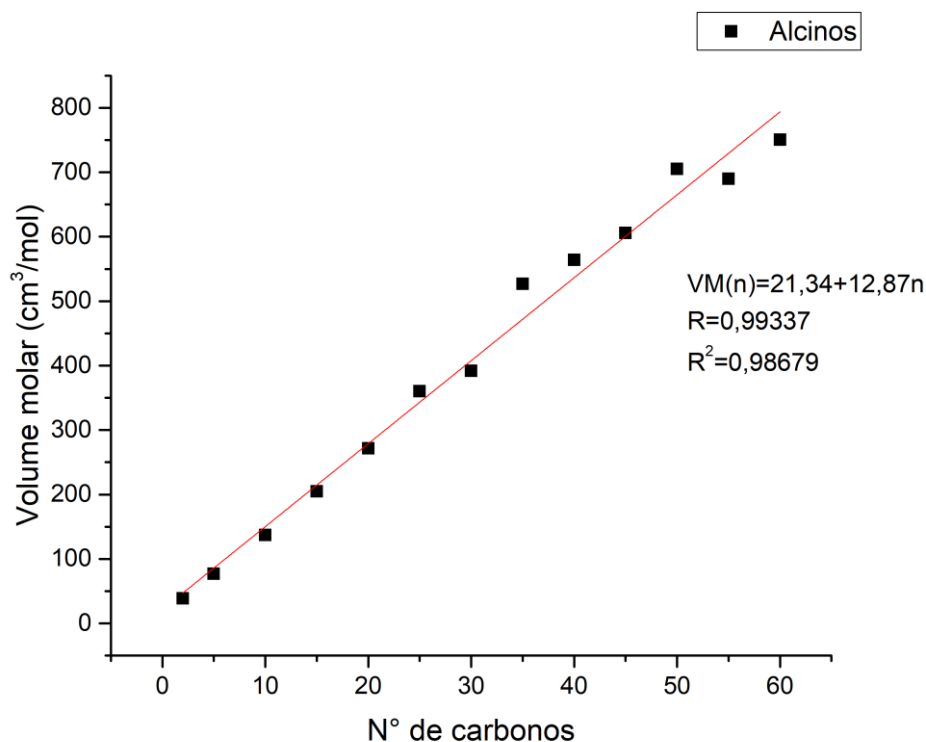
Observando a figura 22, pode-se notar um comportamento linear da energia com o aumento da cadeia carbônica. Esse comportamento pode ser expressado pela equação 12.

$$Energia(n) = -39,02n + 1,22 \quad (12)$$

De acordo com os valores de  $R=0,9999$  e  $R^2=0,9999$  pode-se inferir que essa relação está coerente com os resultados obtidos. Comparando com os grupos anteriores, o primeiro termo é igual para todos. Entretanto, o segundo termo é diferente e vale 1,22 para os alcinos, enquanto que para os alcanos é -1,16 e 3,92 para os alcenos.

A próxima propriedade é o volume molar. Os resultados são mostrados na figura 23.

Figura 23: Volume molar



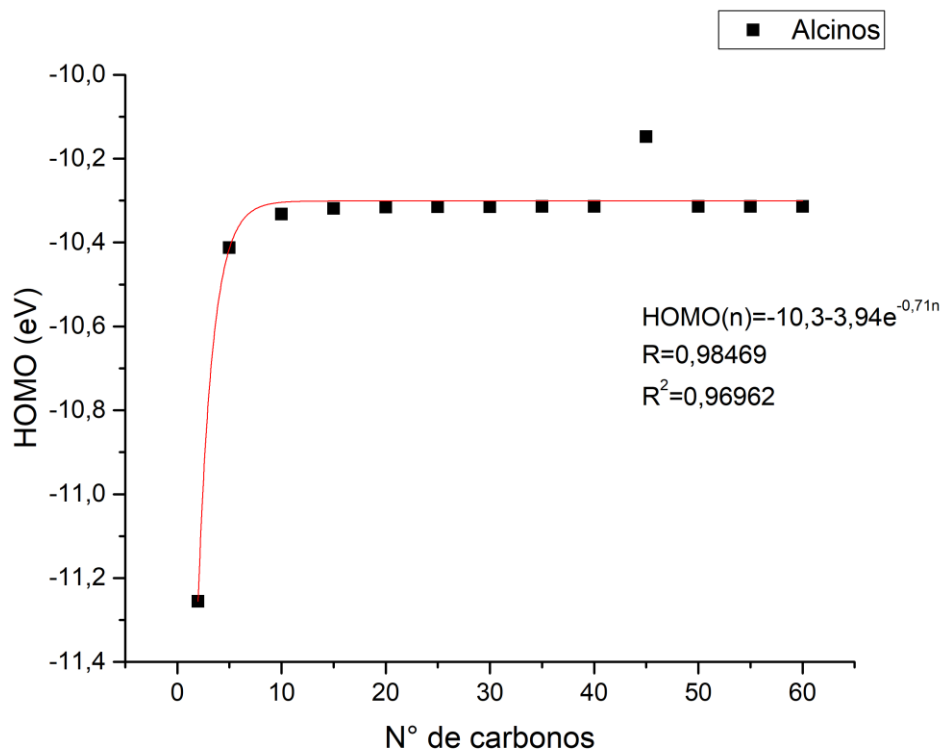
Observando a figura 23 acima, nota-se que o volume molar cresce com o aumento da cadeia carbônica e tem um comportamento bem próximo de linear. Essa propriedade pode ser expressa pela equação 13:

$$VM(n) = 21,34 + 12,87n \quad (13)$$

De acordo com os valores de  $R=0,99337$  e  $R^2=0,98679$  pode-se inferir que essa relação está coerente com os resultados obtidos. Comparando com os grupos anteriores, observa-se que ambos os termos para o volume molar diferem para os grupos, o que já era esperado por conta da presença da dupla e tripla ligação que modifica as interações na molécula, modificando assim o volume molar.

A próxima propriedade é a energia do orbital HOMO. O resultado é mostrado na figura 24.

Figura 24: Energia do orbital HOMO



Observando a figura 24, nota-se que a energia do orbital HOMO dos alcinos também tende a aumentar com o aumento de carbonos na estrutura. O interessante é que ela também tende a um valor específico, porém diferentemente dos alcanos e alcenos esse valor começa a estabilizar em 10 carbonos. Além disso, o alcino com 45 carbonos é uma exceção à curva. Também podemos expressar esse comportamento através da equação 14.

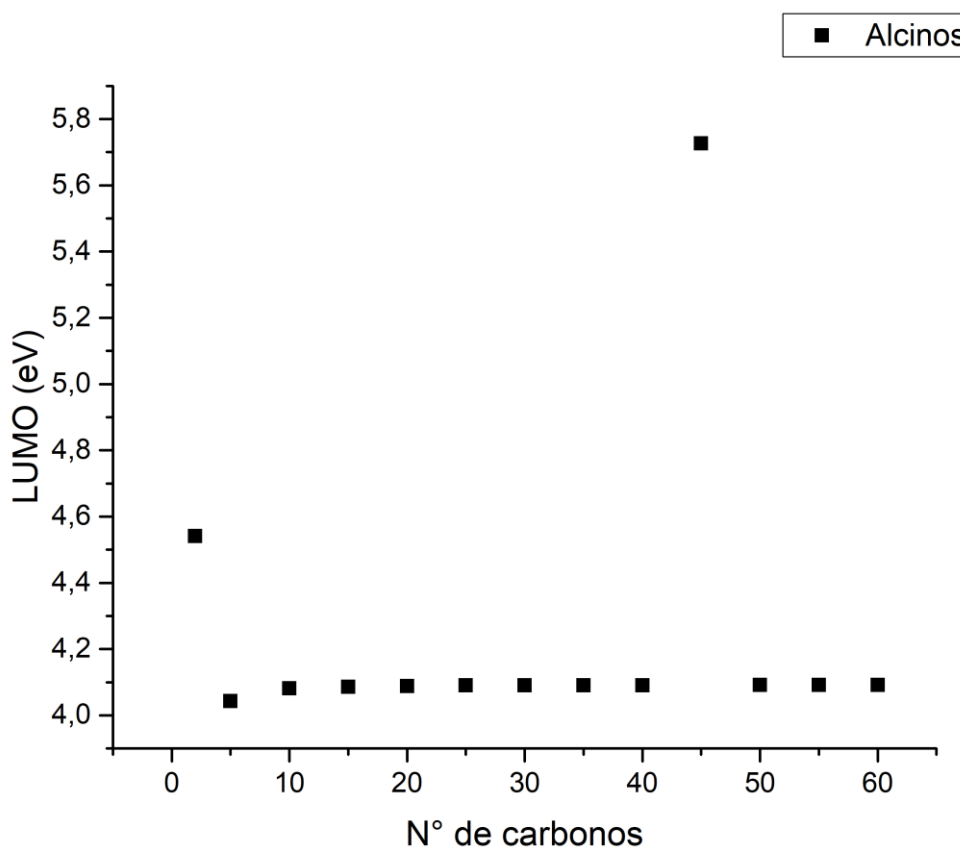
$$HOMO(n) = -10,3 - 3,94e^{-0,71n} \quad (14)$$

Pelos valores de  $R=0,98469$  e  $R^2=0,96962$  temos que essa relação é coerente com os resultados obtidos mesmo levando em conta a exceção do que tem 45 carbonos. Se tomarmos o limite do orbital HOMO temos o seguinte valor:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} -10,3 - 3,94e^{-0,71n} = -10,3$$

A próxima propriedade é a energia do orbital LUMO. O resultado é mostrado na figura 25.

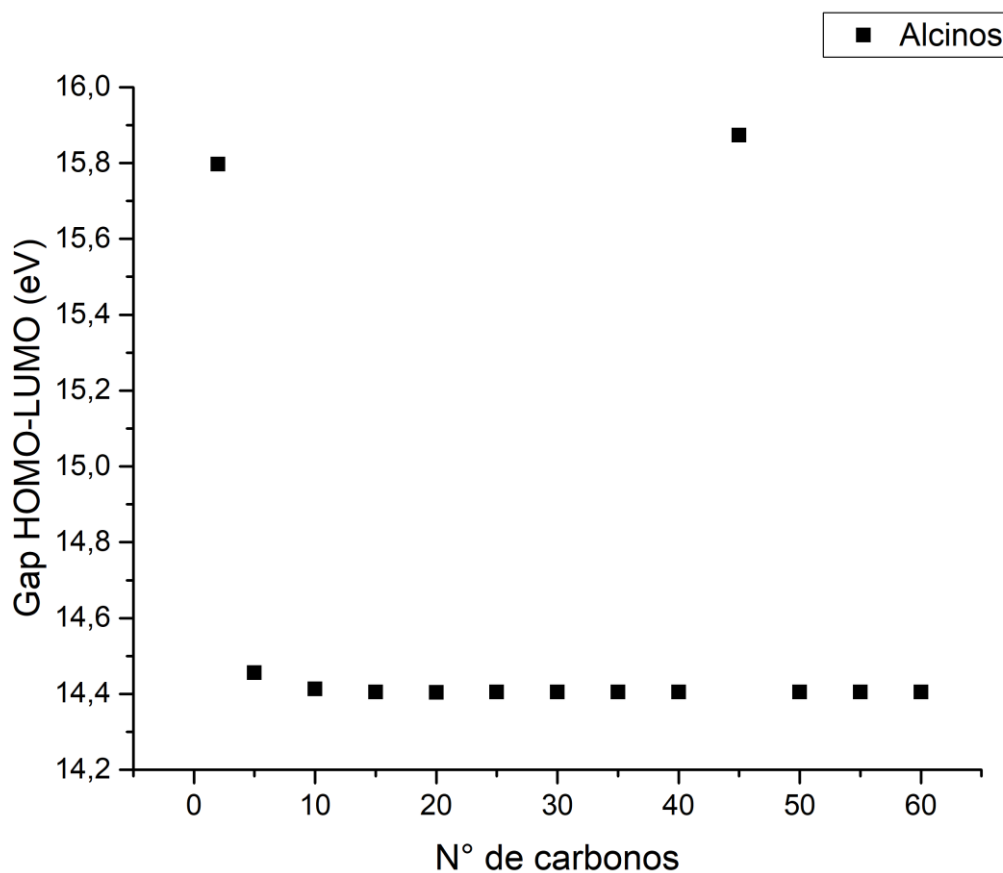
Figura 25: Energia do orbital LUMO



Observando a figura 25, pode-se inferir que a energia do orbital LUMO tende a diminuir com o aumento do número de carbonos. Entretanto, diferente dos grupos anteriores ele não pôde ser expressado por alguma função mas é possível notar que o mesmo comportamento é apresentado, uma tendência a um valor específico. Esse comportamento difere dos restantes, pois se inicia em 5 carbonos. O composto com 45 carbonos também apresenta um ponto fora do comportamento.

A próxima propriedade é o gap HOMO-LUMO. Os resultados obtidos são mostrados na figura 26.

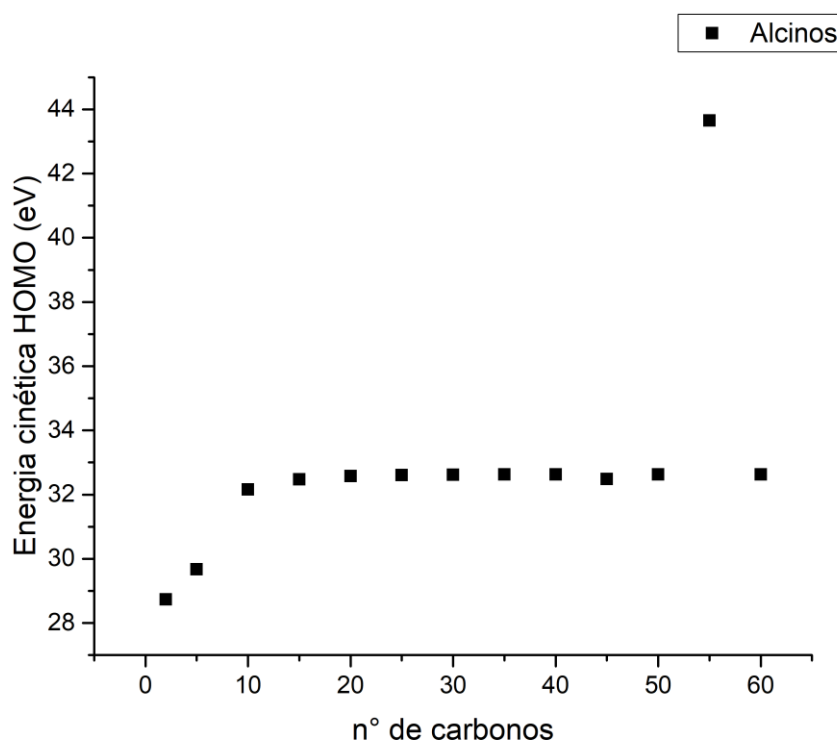
Figura 26: Gap HOMO-LUMO



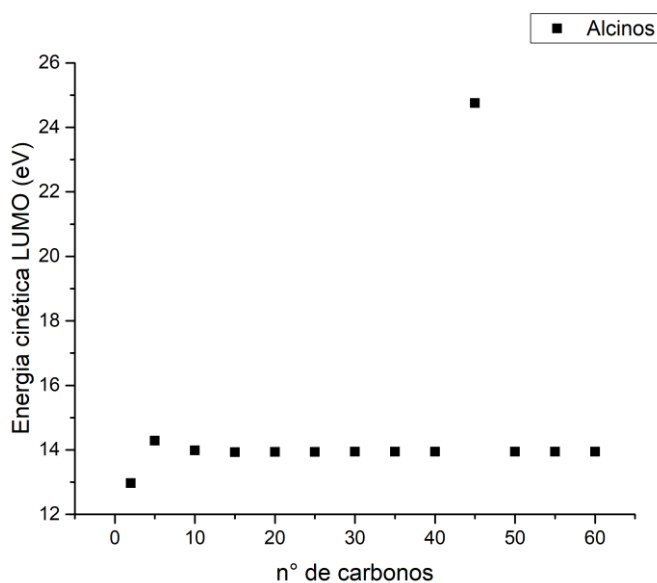
Observando a figura 26, pode-se observar que o gap HOMO-LUMO dos alcinos segue o mesmo padrão de comportamento dos alcanos e alcenos. Entretanto, não foi possível fazer uma regressão não linear satisfatória por conta do valor anômalo do composto que tem 45 carbonos na estrutura. Porém, pode-se inferir que o valor se estabiliza também em 10 carbonos e tende ao valor de 14,4 eV.

As próximas propriedades são as energias cinéticas dos orbitais HOMO e LUMO. Os resultados são mostrados nas figuras 27 e 28.

Observando a figura 27, nota-se que a energia cinética do HOMO se inicia próximo de 29 eV e cresce até aproximadamente 32 eV. Além disso, pode-se inferir que esse comportamento é estabilizado em 10 carbonos. Entretanto, também pode-se notar que existe um composto fora do comportamento em 55 carbonos.

**Figura 27: Energia cinética do HOMO - Alcinos**

Já para a energia cinética dos orbitais LUMO nota-se que a energia se inicia em torno de 13 eV e cresce ligeiramente até em torno de 14 eV. Além disso, também pode-se ver que o comportamento se estabiliza em 10 carbonos e existe um composto fora do comportamento em 45 carbonos, diferente do HOMO que acontece em 55 carbonos.

**Figura 28: Energia cinética do LUMO - Alcinos**

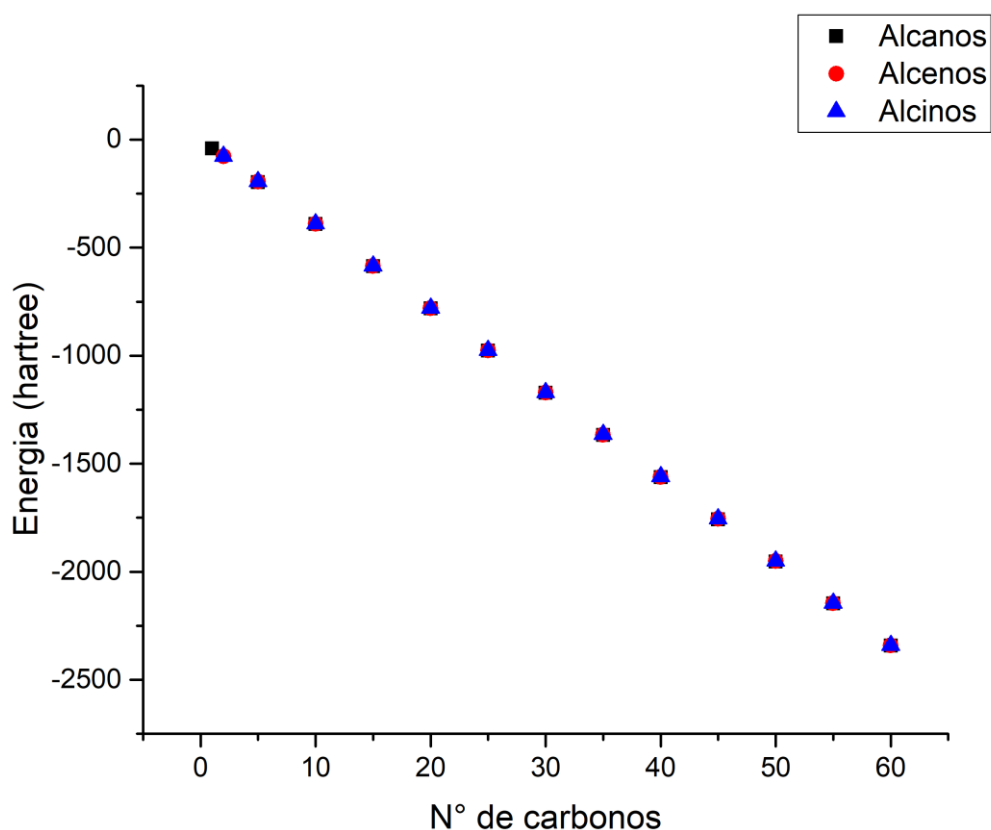


#### 4.1.4 Comparação entre os hidrocarbonetos

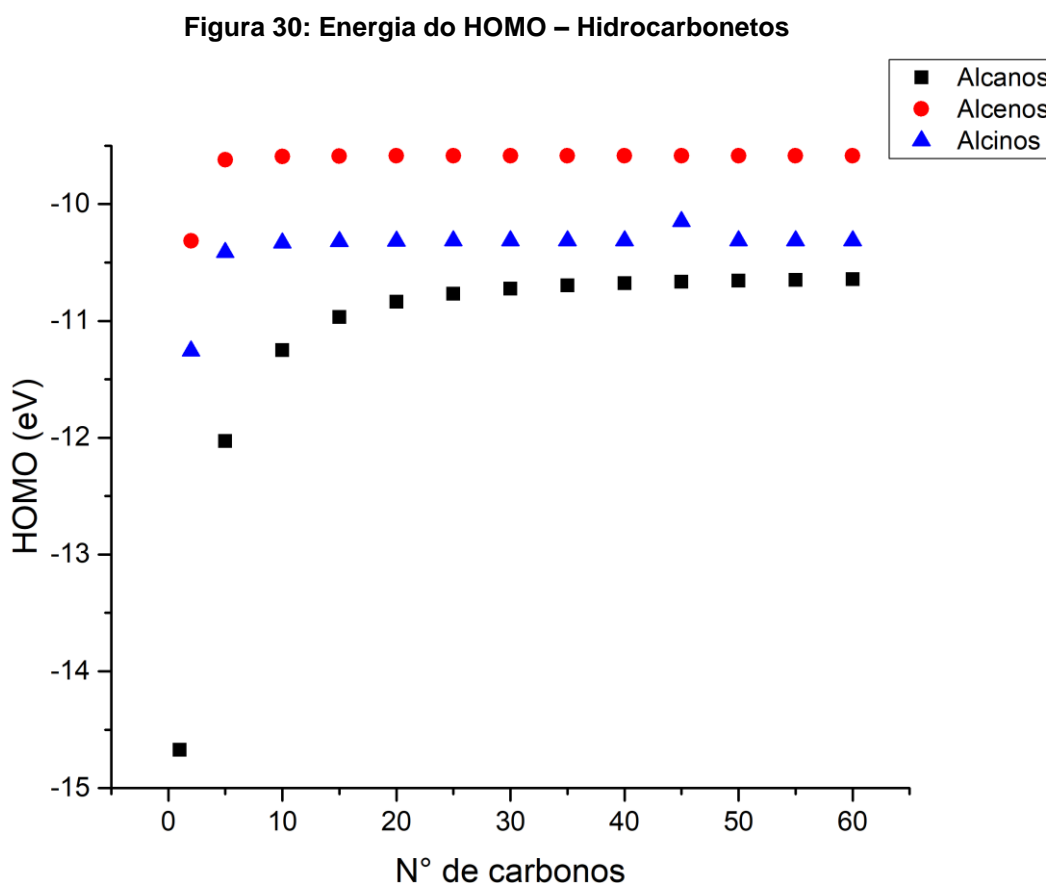
Para finalizar a discussão entre os hidrocarbonetos, as propriedades entre os alcanos, alcenos e alcinos foram comparadas.

Observando a figura 29, que a energia eletrônica dos hidrocarbonetos segue uma reta. E como visto anteriormente, ambos os compostos apresentam o coeficiente angular da reta igual a  $-39,02$  e mudam apenas o coeficiente linear para cada grupo, o que indica a presença de dupla e tripla ligação nessas moléculas já é suficiente para uma mudança na equação que representa as energias eletrônicas.

Figura 29: Energia eletrônica - Hidrocarbonetos



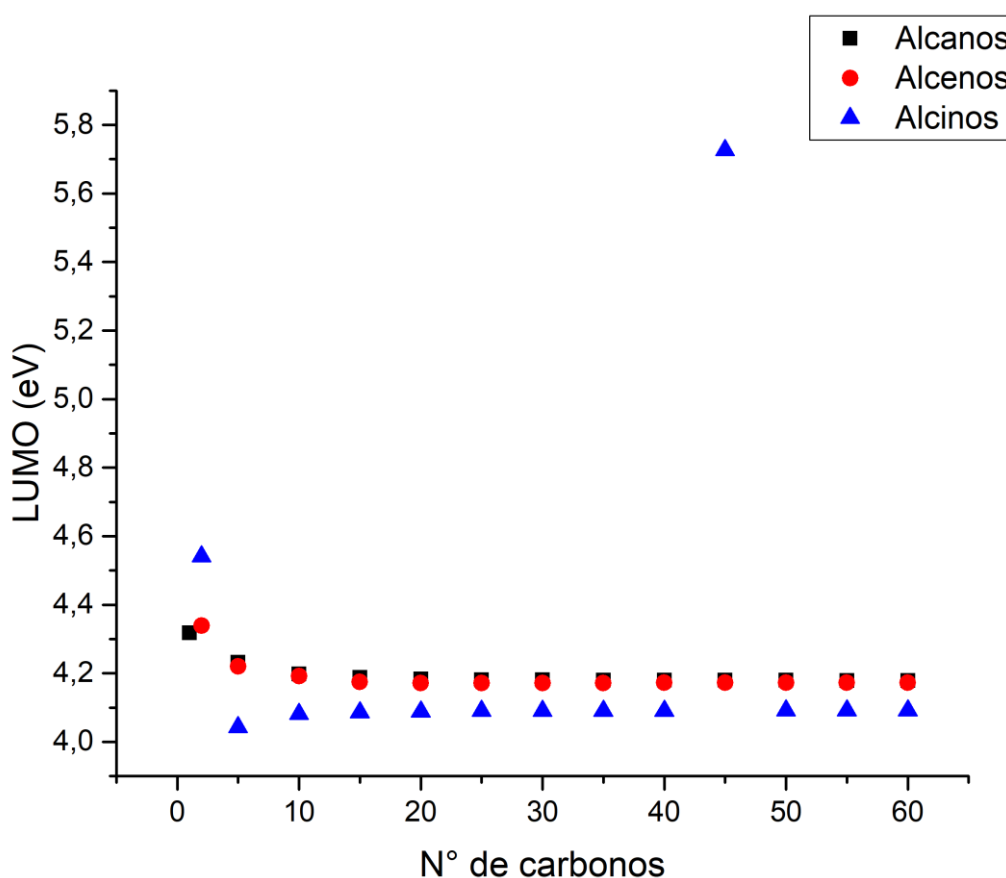
Já quando analisamos a energia do orbital HOMO dos hidrocarbonetos demonstrado na figura 30, podemos notar que em todos tem o aumento da energia do HOMO com o acréscimo de carbonos na estrutura. Entretanto, cada grupo tende para um valor específico da energia do HOMO. Além disso, nota-se que cada grupo inicia a estabilidade desse comportamento em quantidades de carbonos diferentes. Para os alcanos eles iniciam em torno de 25 carbonos, enquanto que os alcenos e alcinos esse comportamento se inicia em 5 carbonos. Isso demonstra que a dupla ligação e a tripla ligação presente nos alcenos e alcinos causam um aumento da energia do orbital HOMO e causam algum efeito na molécula que faz com que a energia desse orbital seja praticamente constante com menos carbonos na estrutura.



Observando a figura 31, nota-se que a energia do orbital LUMO dos hidrocarbonetos é bem próxima. Os alcanos e alcenos tem um LUMO basicamente

idêntico, o que demonstra que a presença da ligação dupla nos alcenos não deve interferir tão diretamente nas contribuições dos orbitais LUMO. Entretanto, os alcinos tem uma energia ligeiramente menor comparado aos outros, o que indica que a tripla ligação deve contribuir para essa diminuição de energia desse orbital. Além disso, há a presença de uma estrutura com 45 carbonos completamente fora do comportamento observado para os grupos restantes.

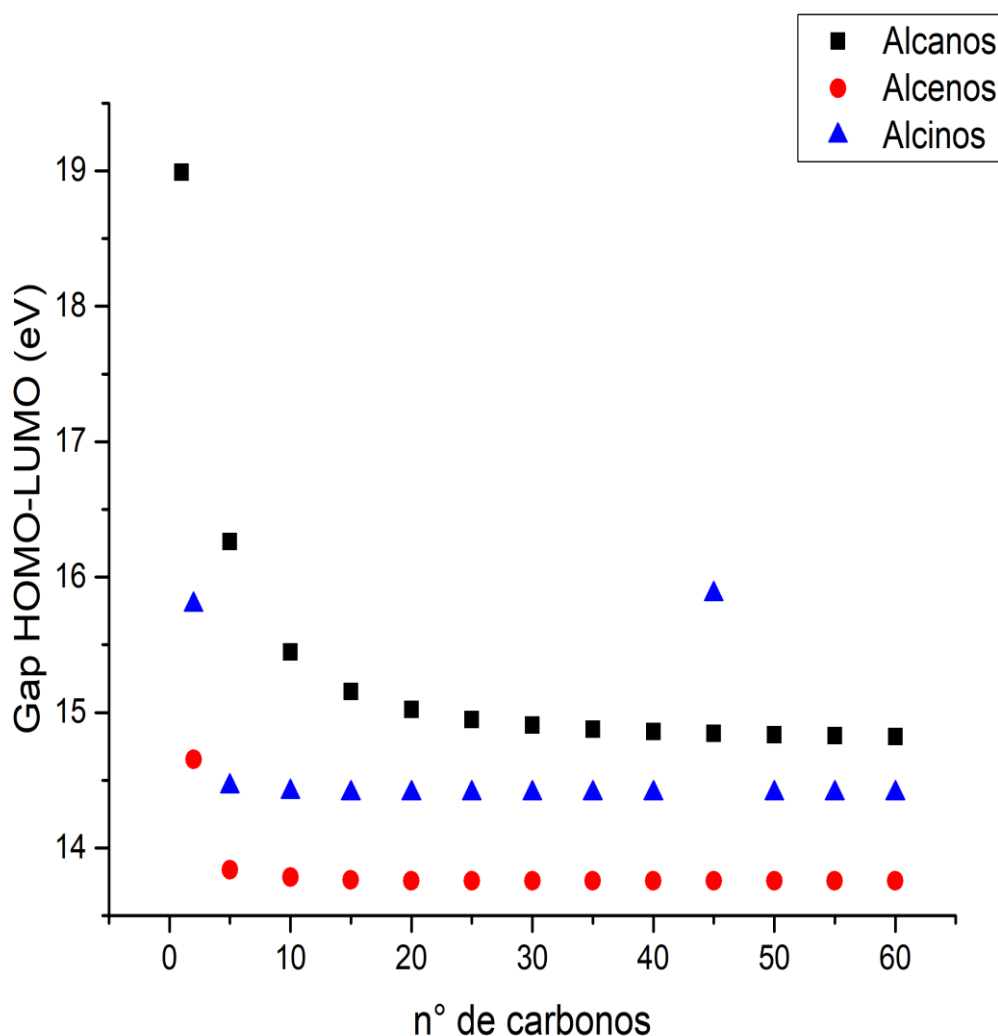
Figura 31: Energia do LUMO – Hidrocarbonetos



Observando a figura 32, nota-se que o gap HOMO-LUMO dos hidrocarbonetos também decresce com o aumento de carbonos. Para os alcanos esse fenômeno já tinha sido discutido. Entretanto, nota-se que o mesmo acontece com os alcenos e alcinos, em que o efeito de desestabilização orbital citado anteriormente deve ser o fator predominante. Além disso, nota-se que eles decrescem para valores específicos

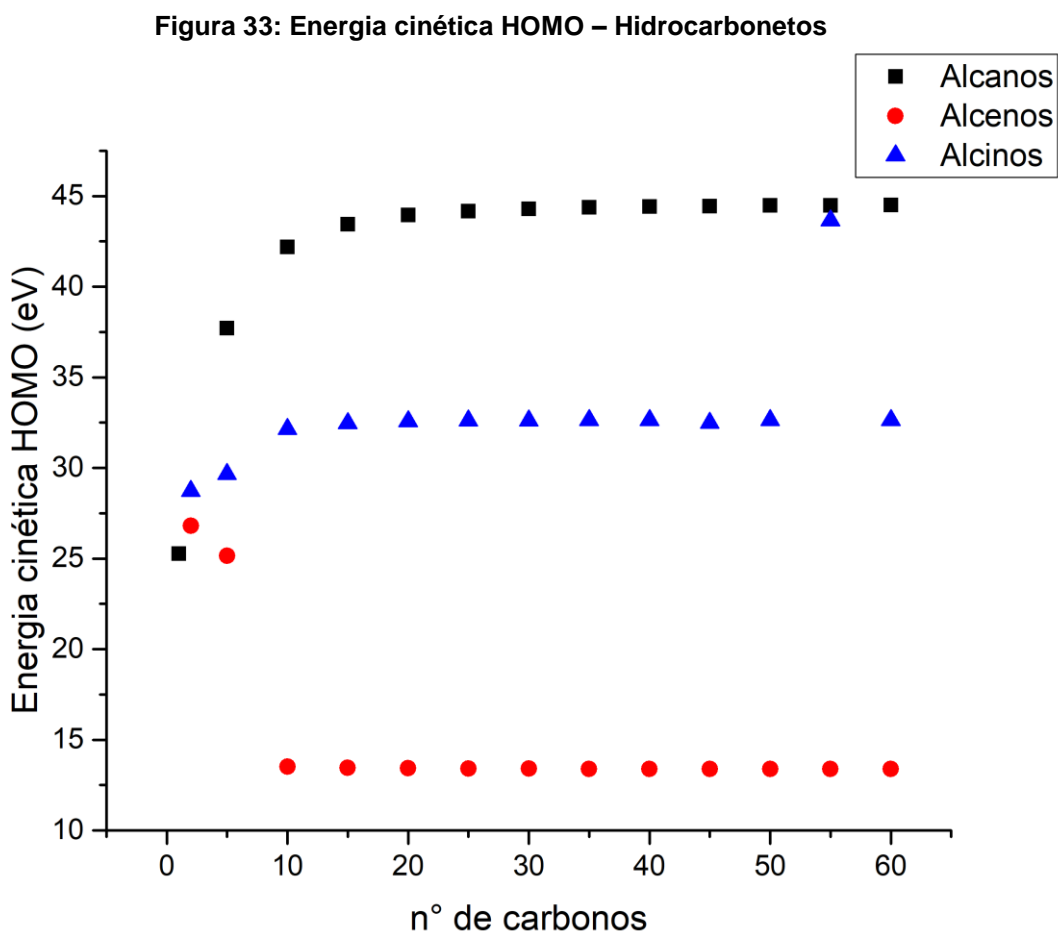
para cada grupo, no qual os alcenos tem o menor gap HOMO-LUMO desses grupos, seguido dos alcinos e por fim os alcanos.

Figura 32: gap HOMO-LUMO – Hidrocarbonetos



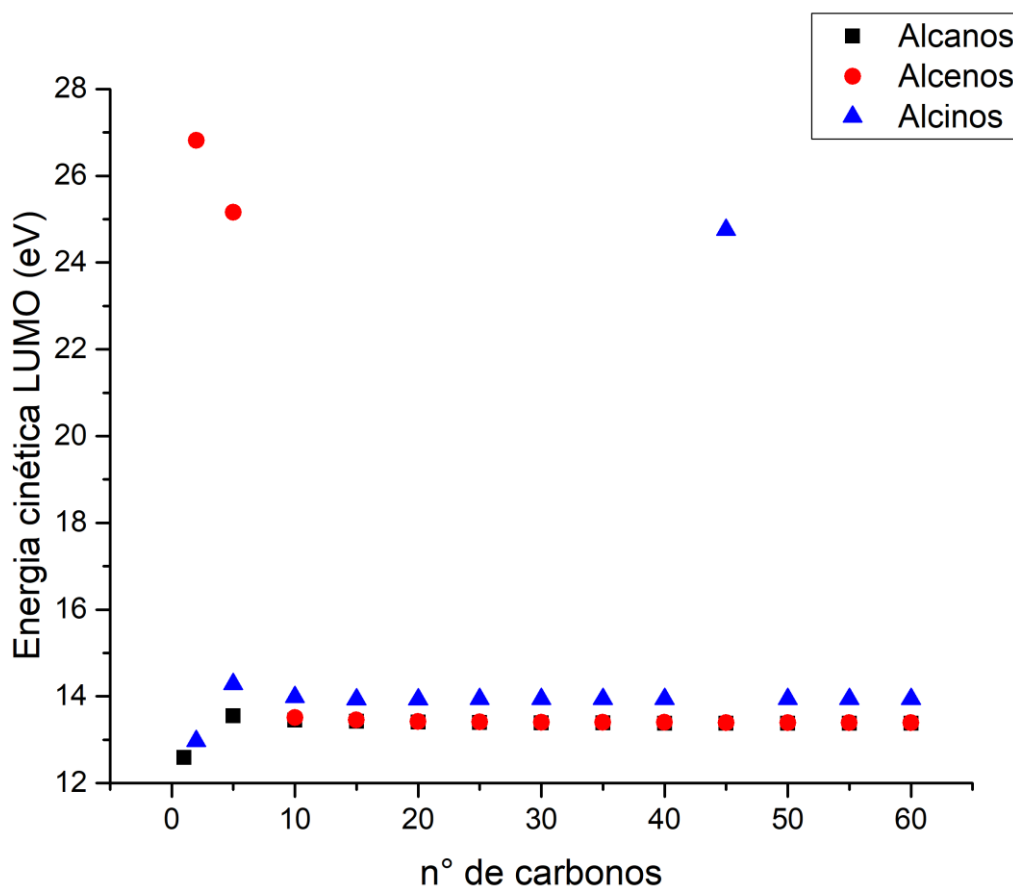
Já quando observamos a energia cinética do HOMO dos hidrocarbonetos também podemos ver que cada grupo tende para um valor bem específico, em que novamente os alcenos tem a energia mais baixa, seguido dos alcinos e por último os alcanos. Curiosamente, os alcenos eles diminuem a energia cinética dos orbitais HOMO enquanto que os alcanos e alcinos aumentam sua energia, o que demonstra que a dupla ligação nos alcenos causa algum efeito de desaceleração desses elétrons quando aumentamos a cadeia carbônica. O interessante é que há uma diferença de energia bem significativa entre eles. Além disso, nota-se também que para o alcino

com 55 carbonos está fora do comportamento e se aproxima da energia do alcano com 55 carbonos, como pode ser visto na figura 33.



Já para a energia cinética do LUMO nota-se que a energia cinética do LUMO dos alcanos e alcenos são praticamente semelhantes quando temos estruturas maior que 10 carbonos. Já para os alcinos a energia é ligeiramente maior e apresentam um fora do comportamento em 45 carbonos, como pode ser visto na figura 34.

Figura 34: Energia cinética LUMO – Hidrocarbonetos



## 4.2 ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

A próxima função orgânica que foi discutido são os ácidos carboxílicos, que são compostos que possuem apenas o grupo funcional carboxila, formado por uma ligação dupla entre um átomo de carbono e oxigênio e esse mesmo carbono possui uma hidroxila ligada juntamente a ele. Os ácidos carboxílicos estão muito presentes no cotidiano, como por exemplo o ácido acético ou ácido etanoico que é dos constituintes do vinagre. Além disso, são muito utilizados na produção de ésteres através da reação de esterificação e na produção de sais orgânicos, de modo geral. Os valores das propriedades dos ácidos carboxílicos são listados na tabela 4.

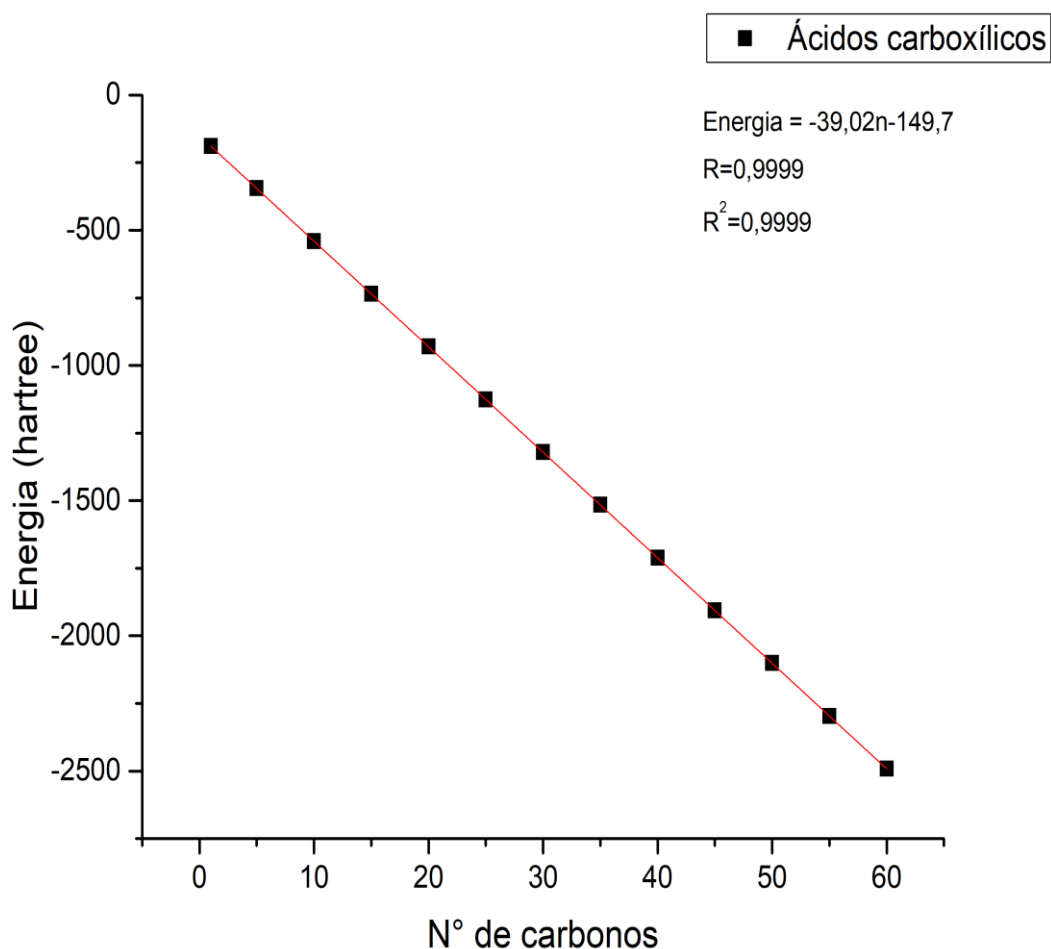
**Tabela 4: Propriedades dos ácidos carboxílicos**

Qt. carbonos	De Energia eletrônica (hartree)	Volume molar (cm <sup>3</sup> /mol)	Energia do HOMO (eV)	Energia do LUMO (eV)	Gap HOMO-LUMO (eV)
1	-40,1857134	26,548	-14,6724	4,3182587	18,9907
5	-196,276404	92,016	-12,0292	4,23257	16,26172
10	-391,391382	160,583	-11,2497	4,19790268	15,44759
15	-586,506356	222,681	-10,9684	4,18739908	15,15577
20	-781,62132	257,611	-10,8377	4,18331737	15,02105
25	-976,736283	376,111	-10,767	4,1814942	14,94847
30	-1171,85128	420,072	-10,7248	4,18056902	14,9054
35	-1366,96624	450,199	-10,6972	4,18002479	14,87726
40	-1562,08121	613,727	-10,6787	4,17972546	14,85838
45	-1757,19618	701,005	-10,6654	4,17953498	14,84493
50	-1952,31114	724,088	-10,6556	4,17939893	14,83503
55	-2147,42613	871,855	-10,6483	4,17931729	14,82757
60	-2342,5411	749,427	-10,6426	4,17926287	14,82183

Por causa da presença de dois átomos de oxigênio na estrutura dos ácidos carboxílicos eles possuem uma distribuição de cargas em volta do grupo carboxila e isso reflete diretamente nas propriedades físicas e químicas desse grupo.

Inicialmente, foi analisado a energia eletrônica dos ácidos carboxílicos. O resultado foi mostrado abaixo na figura 35.

Figura 35: Energia eletrônica



Observando a figura 35 acima, nota-se que a energia eletrônica dos ácidos carboxílicos tem um comportamento linear. Essa reta pode ser expressa pela equação 15.

$$Energia(n) = -39,02n - 149,7 \quad (15)$$

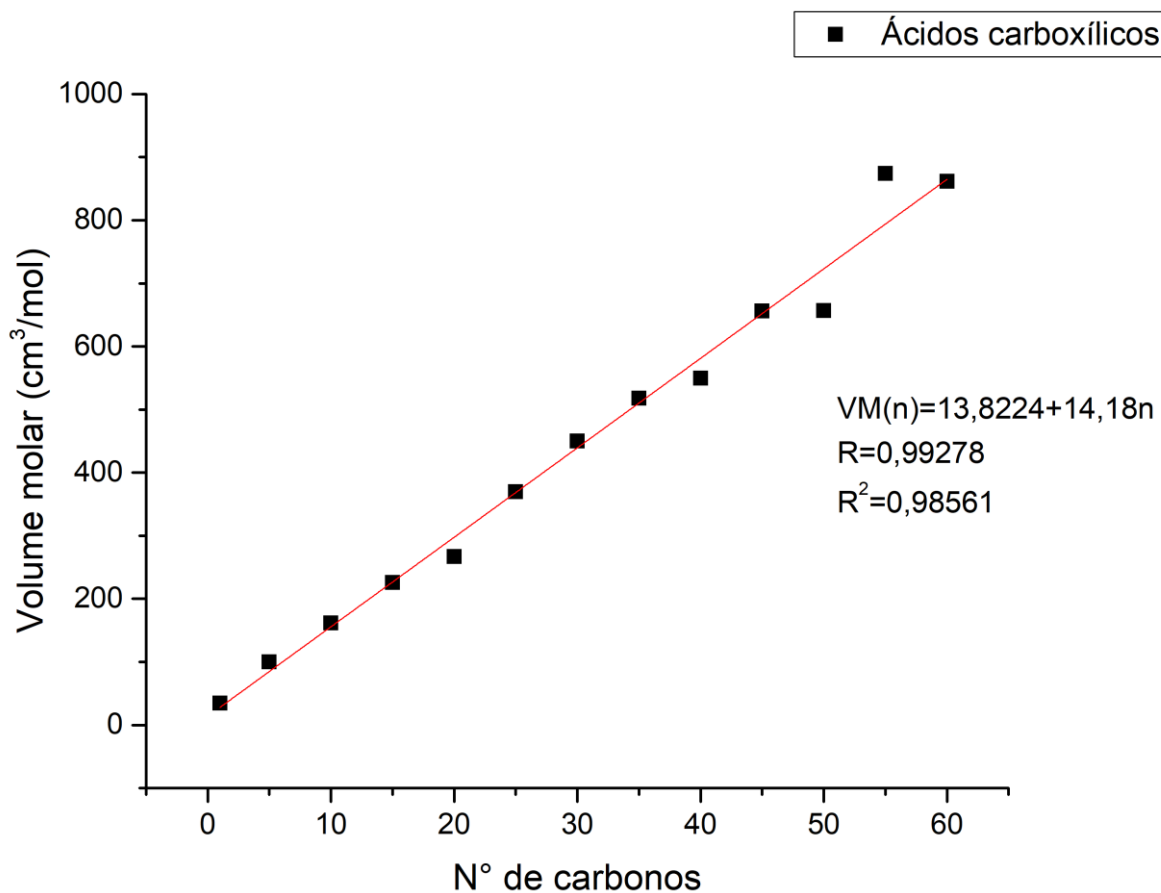
De acordo com os valores  $R=0,9999$  e  $R^2=0,9999$  pode-se inferir que a relação está coerente com os resultados obtidos.

Diferentemente dos outros grupos, o segundo termo tem um valor mais elevado quando comparados. Isso já era esperado já que os ácidos carboxílicos por terem mais elétrons devem ter uma energia eletrônica maior. Entretanto, o primeiro termo é igual para todos eles com o valor de  $-39,02$ .

A próxima propriedade é o volume molar. O resultado é mostrado na figura 36.



Figura 36: Volume molar



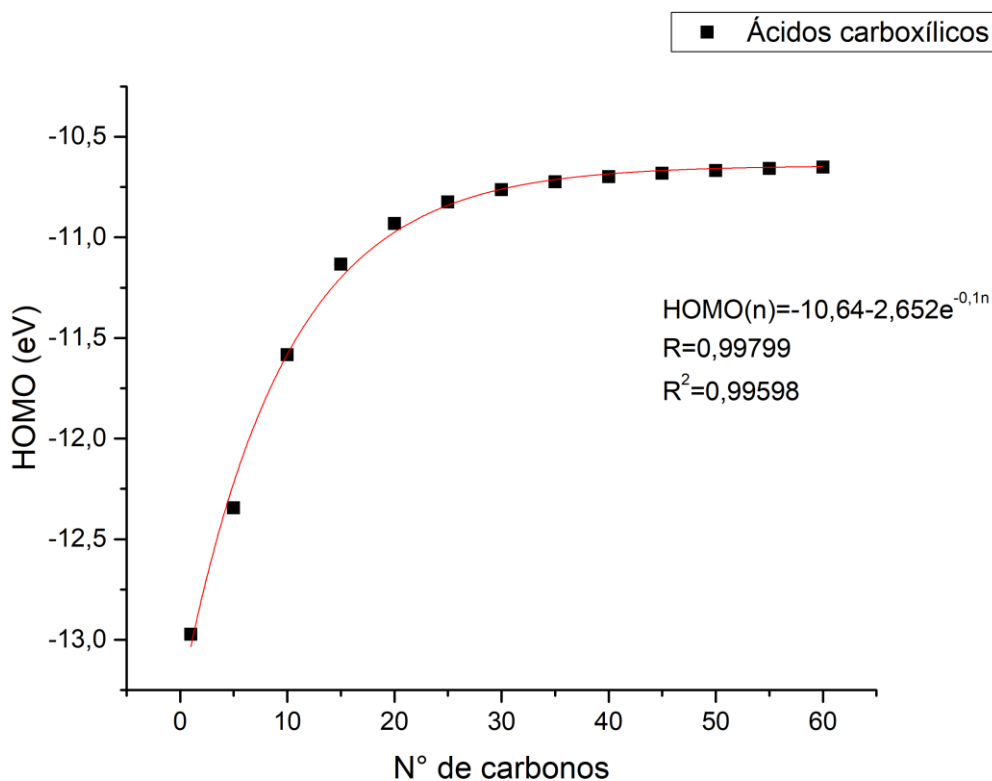
Observando a figura 36, nota-se que o volume molar tem um comportamento bem próximo do linear em função do aumento do número de carbonos. Esse comportamento pode ser expresso pela equação 16.

$$VM(n) = 13,8224 + 14,18n \quad (16)$$

De acordo com os valores de  $R=0,9927$  e  $R^2=0,98561$  pode-se inferir que a relação está coerente com os resultados obtidos.

A próxima propriedade é a energia do orbital HOMO. O resultado é mostrado na figura 37.

Figura 37: Energia do orbital HOMO



Observando a figura 37, vê-se que a energia do orbital HOMO se comporta da mesma forma que os grupos anteriores, ou seja, tende a crescer a um valor específico quando adicionamos carbonos na estrutura. Esse comportamento pode ser expressado pela equação 17.

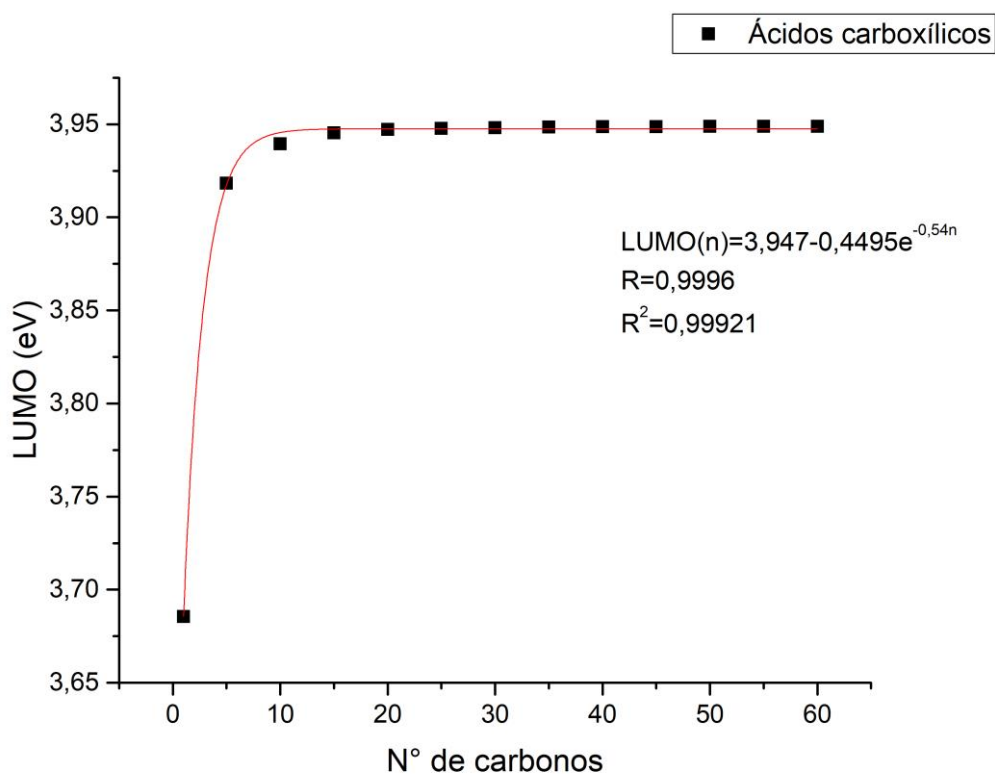
$$HOMO(n) = -10,64 - 2,2652e^{-0,1n} \quad (17)$$

De acordo com os valores de  $R=0,99799$  e  $R^2=0,99598$  podemos inferir que essa relação está coerente com os dados obtidos. Se tomarmos o limite do HOMO, temos o seguinte valor:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} -10,64 - 2,2652e^{-0,1n} = -10,64$$

A próxima propriedade é a energia do orbital LUMO. O resultado obtido é mostrado na figura 38.

Figura 38: Energia do LUMO



Observando a figura 38, nota-se que o orbital LUMO dos ácidos carboxílicos se comportam diferente dos grupos anteriores, nos quais o LUMO diminui com o aumento de carbonos, enquanto que os ácidos carboxílicos o seu LUMO aumenta até um valor específico quando adicionamos carbonos na estrutura.

Podemos expressar esse comportamento de acordo com a equação 18.

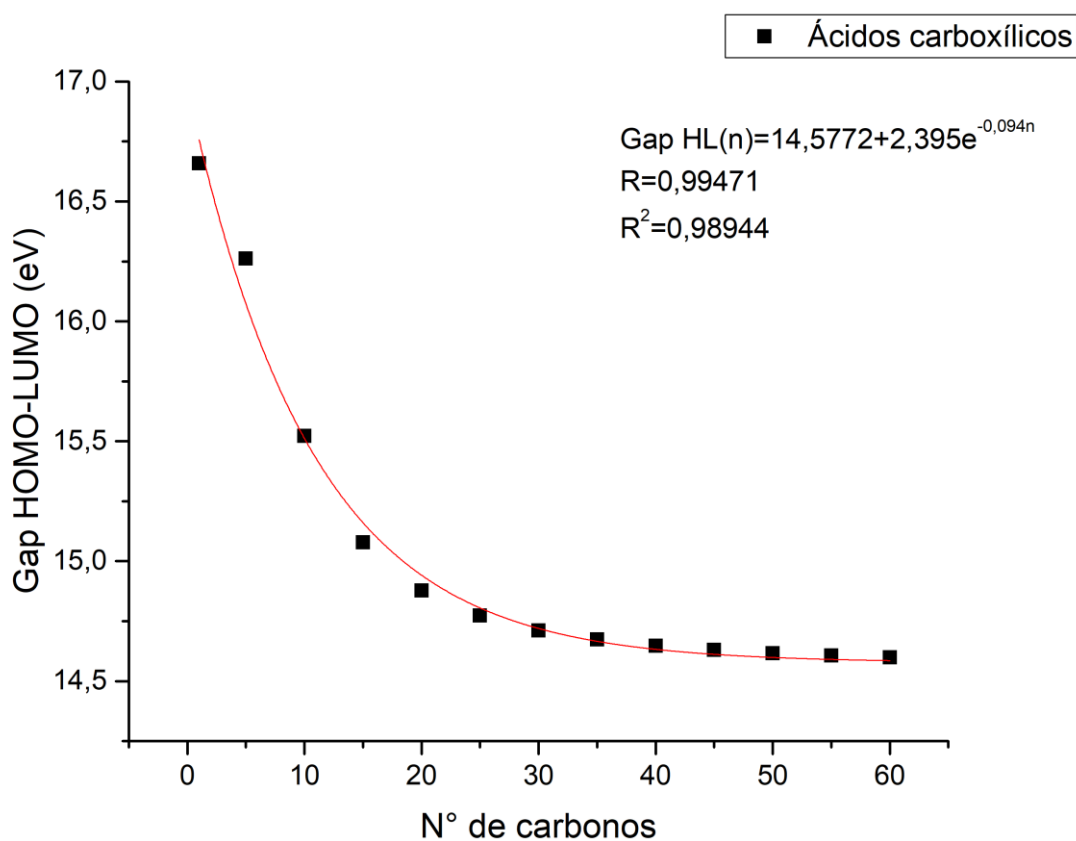
$$LUMO(n) = 3,947 - 0,4495e^{-0,54n} \quad (18)$$

De acordo com os valores de  $R=0,9996$  e  $R^2=0,99921$  pode-se inferir que a relação está coerente com os resultados obtidos. Se tomarmos o limite do LUMO, temos o seguinte valor:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} 3,947 - 0,4495e^{-0,54n} = 3,947$$

A próxima propriedade é o gap HOMO-LUMO. O resultado obtido é mostrado na figura 39.

Figura 39: Gap HOMO-LUMO



Observando a figura 39, vê-se que o gap HOMO-LUMO se comporta igualmente aos grupos anteriores, ou seja, seu valor diminui com o aumento de carbonos na estrutura. Além disso, diferente dos outros grupos o gap HOMO-LUMO tende a um valor específico e esse comportamento começa em torno de 30 carbonos. Podemos expressar esse comportamento através da equação 19.

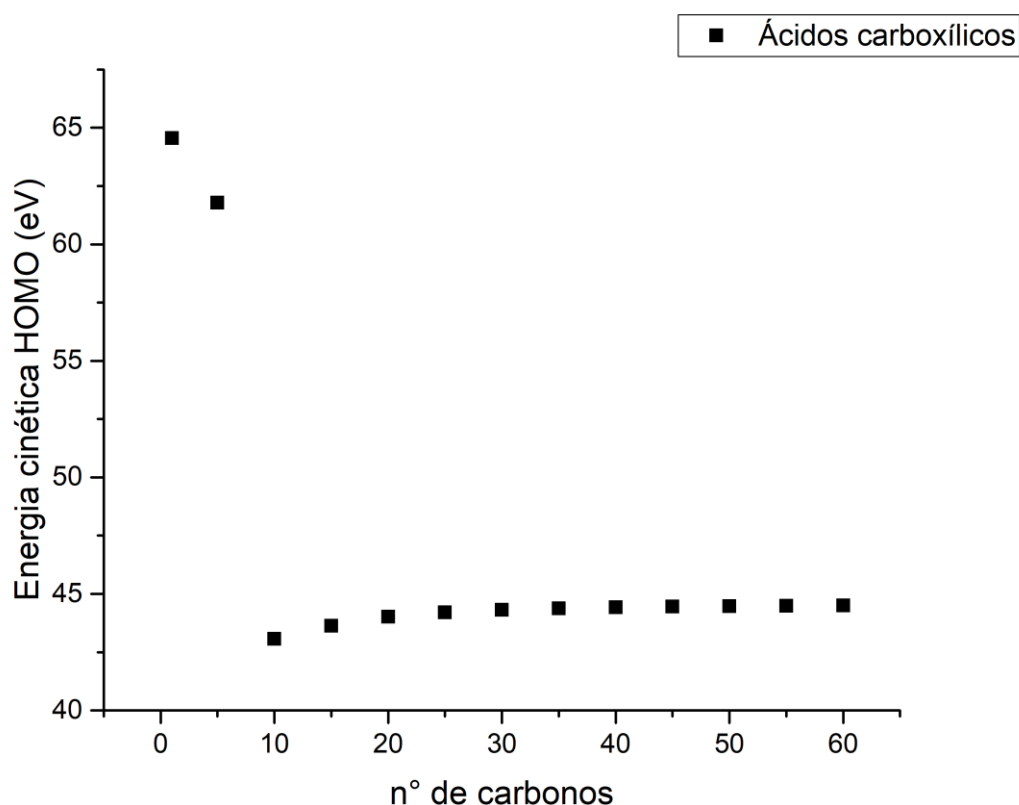
$$\text{Gap HL}(n) = 14,5772 + 2,395e^{-0,094n} \quad (19)$$

De acordo com os valores de  $R=0,99471$  e  $R^2=0,98944$  pode-se inferir que a relação está coerente com os resultados obtidos. Se tomarmos o limite do gap HOMO-LUMO, temos o seguinte valor:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} 14,5772 + 2,395e^{-0,094n} = 14,5772$$

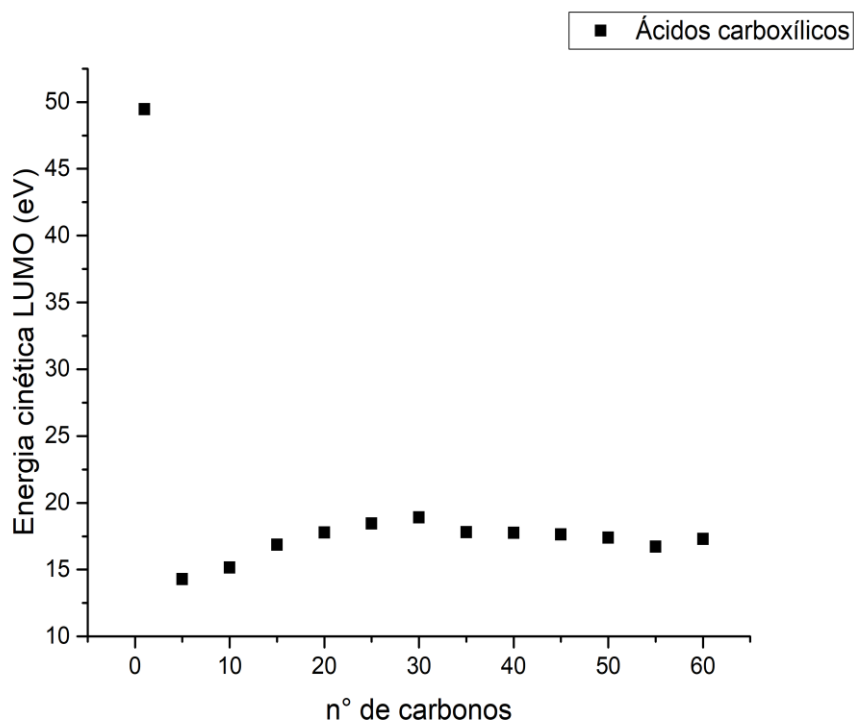
Observando a figura 40 acima, nota-se que a energia cinética dos ácidos começa aproximadamente em 65 eV e decresce até um próximo de 43 eV em 10 carbonos e cresce novamente até em torno de 45 eV. Além disso, pode-se ver que não há um composto completamente fora do comportamento.

Figura 40: Energia cinética HOMO – Ácidos



Já para a energia cinética do LUMO mostrada na figura 41, nota-se que se inicia próximo a 50 eV e decrescem até próximo de 15 eV já em 5 carbonos na estrutura. Além disso, pode-se observar que tem um comportamento ondulatório de crescimento e decrescimento com o aumento da cadeia carbônica, diferentemente dos grupos anteriores.

Figura 41: Energia cinética LUMO – Ácidos



#### 4.2.1 ALDEÍDOS

O próximo grupo que discutiremos são os aldeídos, que tem um grupamento carbonila na extremidade da cadeia carbônica, ou seja, ele é um carbono primário ligado duplamente com um átomo de oxigênio e uma ligação simples com hidrogênio.

Os aldeídos estão presentes em muitos compostos. O metanal é o aldeído mais simples e quando em solução à 40% ele é denominado de formol, que é usado na conservação de cadáveres. Os aldeídos também são muito utilizados na indústria de perfumes. Os aldeídos de baixa massa molecular tem cheiro repulsivo, mas quando se aumenta a cadeia carbônica eles apresentam odor mais agradável. Um exemplo é a vanilina (3-metóxi-4-hidroxibenzenocarbaldeído) que é o principal componente da

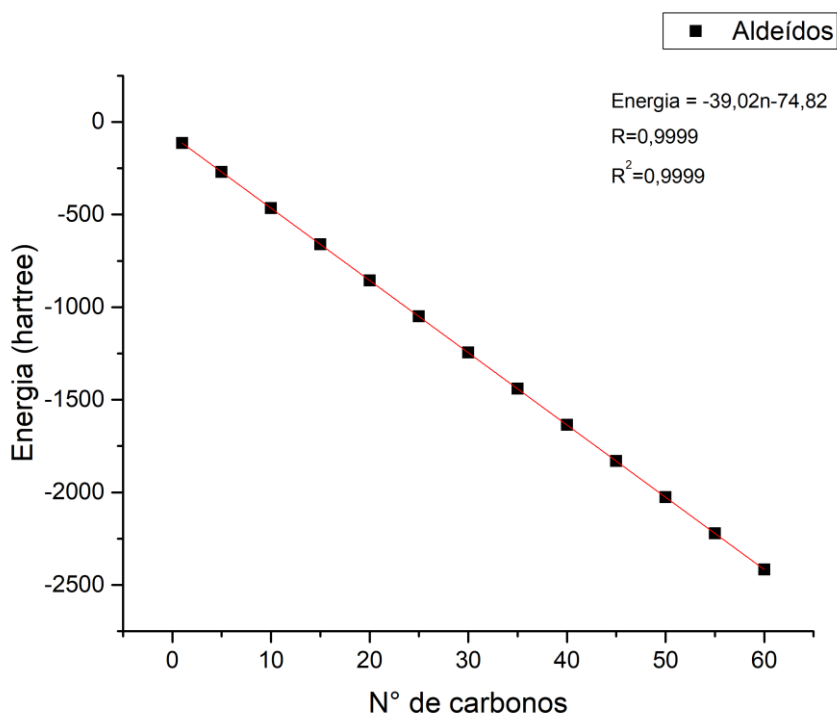
semente da baunilha, que é utilizada em doces, bolos e etc. Por causa da presença de um hidrogênio ligado ao carbono da carbonila, os aldeídos são grupos muito utilizados para receber ataques nucleófilos pois não existe grupamentos volumosos ao redor impedindo a interação do carbono eletrófilo com grupos doadores de pares eletrônicos. Os valores obtidos das propriedades dos aldeídos são mostrados na tabela 5.

**Tabela 5: Propriedades dos aldeídos**

Qt. carbonos	De	Energia eletrônica (hartree)	Volume molar (cm <sup>3</sup> /mol)	Energia do HOMO (eV)	Energia do LUMO (eV)	Gap HOMO-LUMO (eV)
1		-40,1857134	26,548	-14,6724	4,3182587	18,9907
5		-196,276404	92,016	-12,0292	4,23257	16,26172
10		-391,391382	160,583	-11,2497	4,19790268	15,44759
15		-586,506356	222,681	-10,9684	4,18739908	15,15577
20		-781,62132	257,611	-10,8377	4,18331737	15,02105
25		-976,736283	376,111	-10,767	4,1814942	14,94847
30		-1171,85128	420,072	-10,7248	4,18056902	14,9054
35		-1366,96624	450,199	-10,6972	4,18002479	14,87726
40		-1562,08121	613,727	-10,6787	4,17972546	14,85838
45		-1757,19618	701,005	-10,6654	4,17953498	14,84493
50		-1952,31114	724,088	-10,6556	4,17939893	14,83503
55		-2147,42613	871,855	-10,6483	4,17931729	14,82757
60		-2342,5411	749,427	-10,6426	4,17926287	14,82183

Inicialmente, foi analisado a energia eletrônica dos ácidos carboxílicos. O resultado foi mostrado na figura 42.

Figura 42: Energia eletrônica



Observando a figura 42, nota-se que a energia eletrônica dos aldeídos tem um comportamento linear. Essa reta pode ser expressa pela equação 20.

$$Energia(n) = -39,02n - 74,82 \quad (20)$$

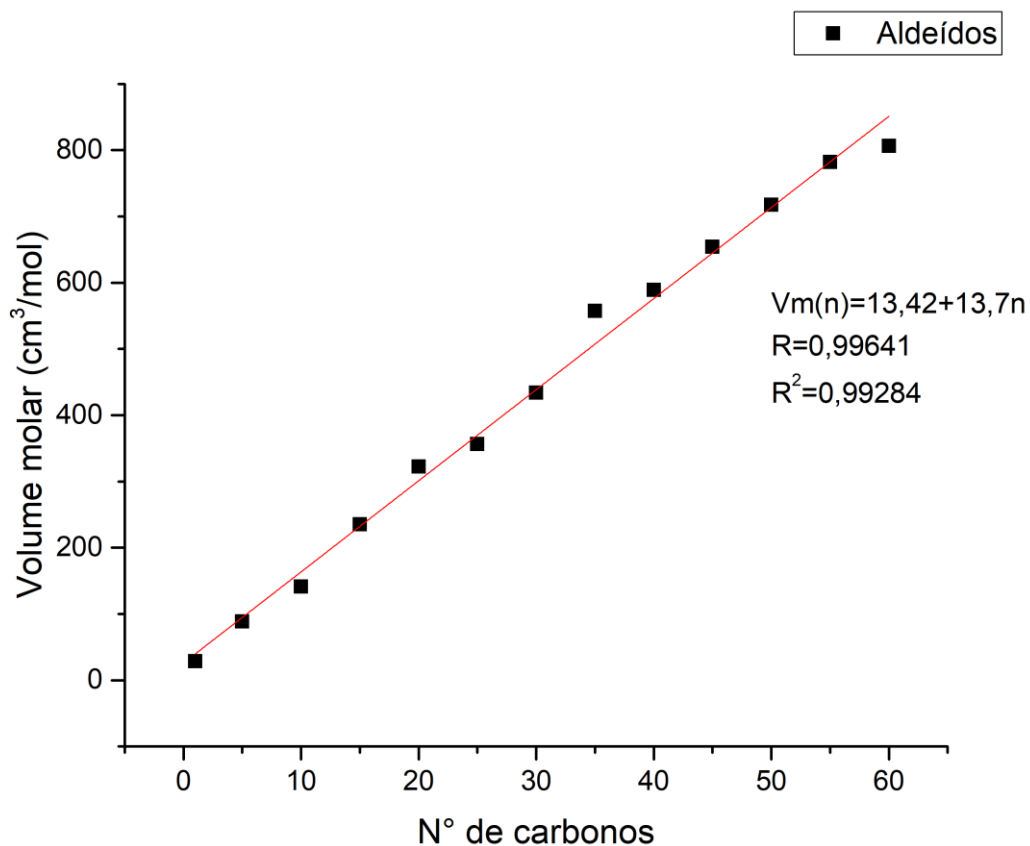
De acordo com os valores  $R=0,9999$  e  $R^2=0,9999$  pode-se inferir que a relação está coerente com os resultados obtidos.

Diferentemente dos hidrocarbonetos, o segundo termo tem um valor mais elevado quando comparados. Isso já era esperado já que os aldeídos por terem mais elétrons devem ter uma energia eletrônica maior. Entretanto, o primeiro termo é igual para todos eles com o valor de  $-39,02$ .

A próxima propriedade é o volume molar. O resultado é mostrado na figura 43.



Figura 43: Volume molar

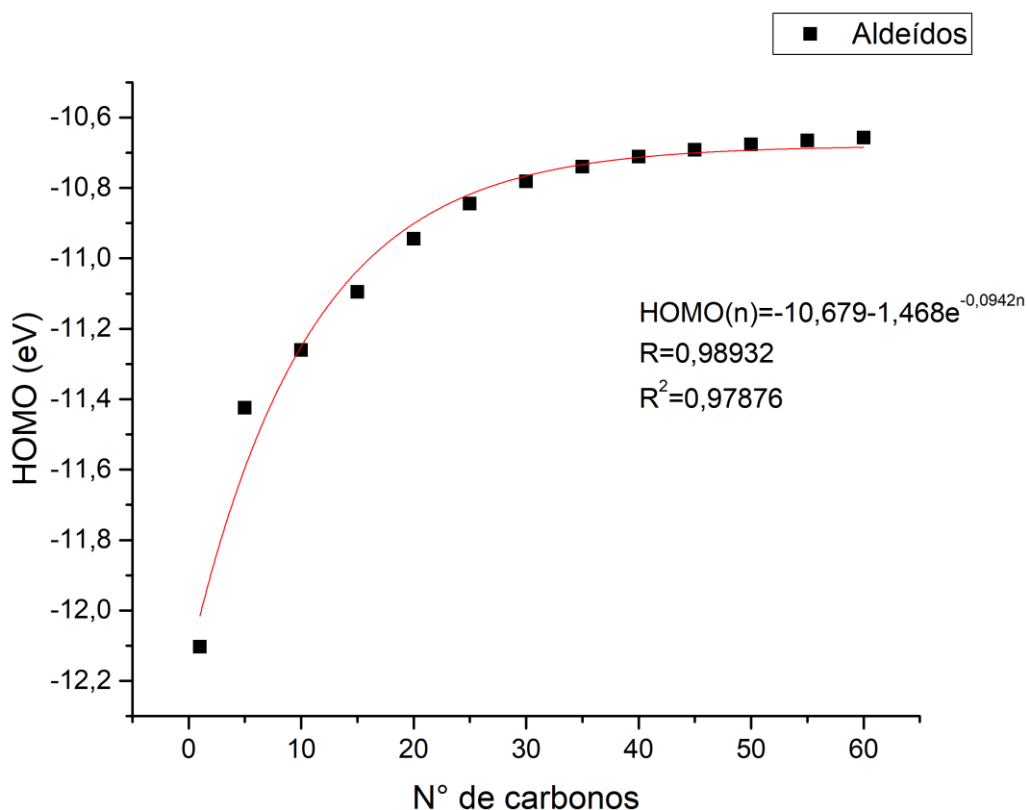


Observando a figura 43, nota-se que o volume molar tem um comportamento bem próximo do linear em função do aumento do número de carbonos. Esse comportamento pode ser expresso pela equação 21.

$$VM(n) = 13,42 + 13,7n \quad (21)$$

De acordo com os valores de  $R=0,99641$  e  $R^2=0,99284$  pode-se inferir que a relação está coerente com os resultados obtidos. A próxima propriedade é a energia do orbital HOMO. O resultado é mostrado na figura 44.

Figura 44: Energia do orbital HOMO



Observando a figura 44, vê-se que a energia do orbital HOMO se comporta da mesma forma que os grupos anteriores, ou seja, tende a crescer a um valor específico quando adicionamos carbonos na estrutura. Esse comportamento pode ser expressado pela equação 22.

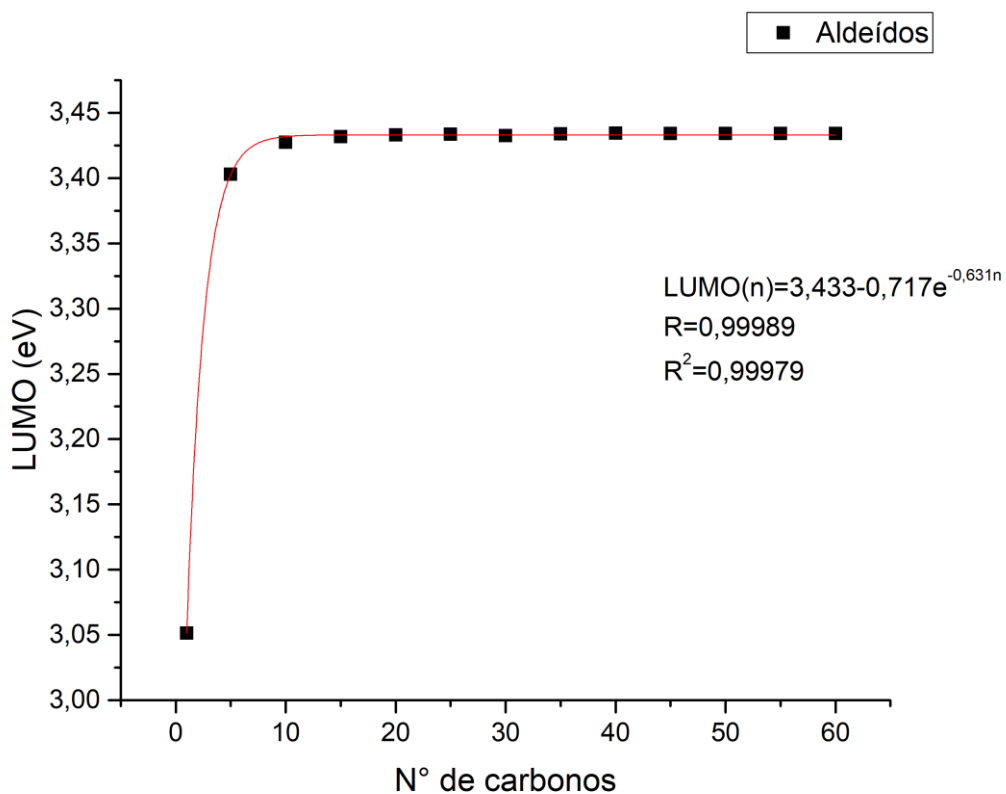
$$HOMO(n) = -10,679 - 1,468e^{-0,0942n} \quad (22)$$

De acordo com os valores de  $R=0,98932$  e  $R^2=0,97876$  podemos inferir que essa relação está coerente com os dados obtidos. Se tomarmos o limite do HOMO, temos o seguinte valor:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} -10,64 - 2,2652e^{-0,1n} = -10,64$$

A próxima propriedade é a energia do orbital LUMO. O resultado obtido é mostrado na figura 45.

Figura 45: Energia do orbital LUMO



Observando a figura 45, nota-se que o orbital LUMO dos aldeídos se comportam diferente dos hidrocarbonetos, nos quais o LUMO diminui com o aumento de carbonos, enquanto que os aldeídos se comportam semelhante aos ácidos, ou seja, o seu LUMO aumenta até um valor específico quando adicionamos carbonos na estrutura.

Podemos expressar esse comportamento de acordo com a equação 23.

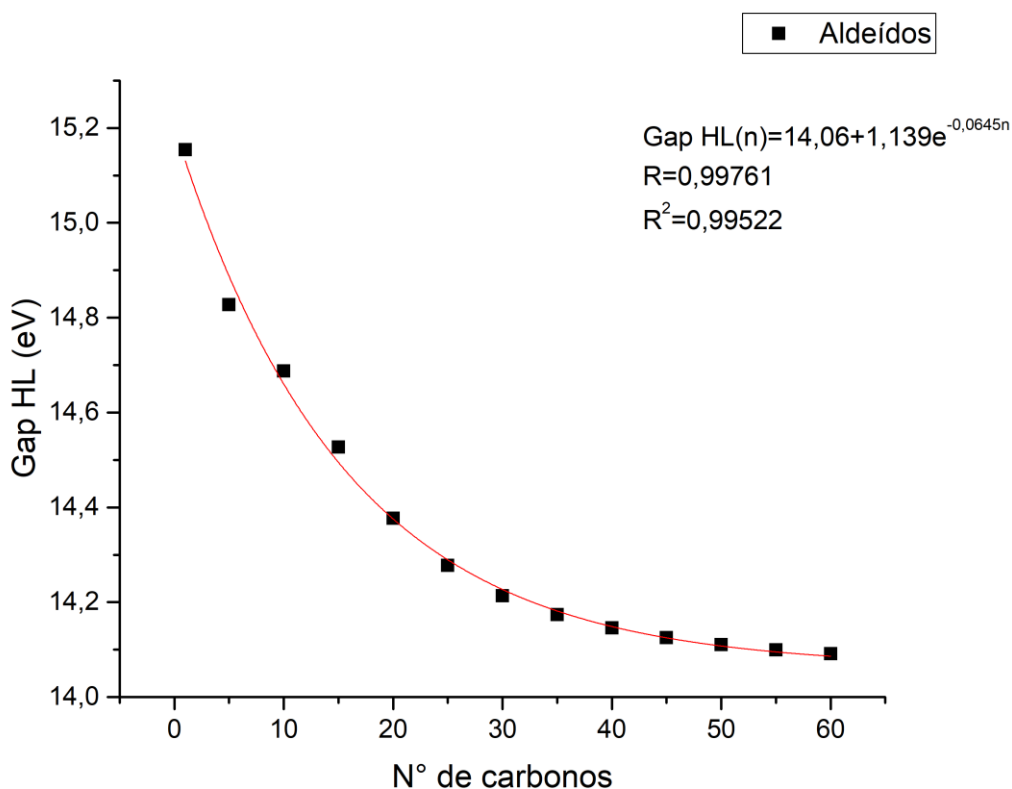
$$LUMO(n) = 3,433 - 0,717e^{-0,631n} \quad (23)$$

De acordo com os valores de  $R=0,99989$  e  $R^2=0,99979$  pode-se inferir que a relação está coerente com os resultados obtidos. Se tomarmos o limite do LUMO, temos o seguinte valor:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} 3,433 - 0,717e^{-0,63n} = 3,433$$

A próxima propriedade é o gap HOMO-LUMO. O resultado é mostrado na figura 46.

Figura 46: Gap HOMO-LUMO



Observando a figura 46 acima, vê-se que o gap HOMO-LUMO se comporta igualmente aos grupos anteriores, ou seja, seu valor diminui com o aumento de carbonos na estrutura. Além disso, diferente dos outros grupos o gap HOMO-LUMO tende a um valor específico e esse comportamento começa em torno de 35 carbonos. Podemos expressar esse comportamento através da equação 24.

$$Gap HL(n) = 14,06 + 1,139e^{-0,0645n} \quad (24)$$

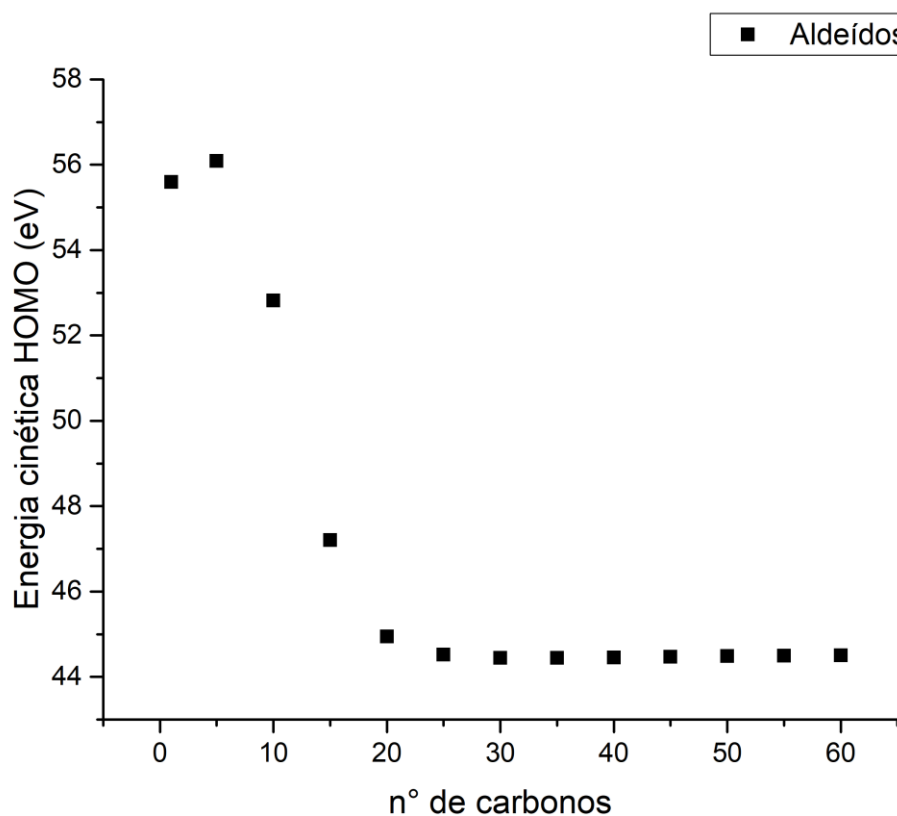
De acordo com os valores de  $R=0,99471$  e  $R^2=0,98944$  pode-se inferir que a relação está coerente com os resultados obtidos. Se tomarmos o limite do gap HOMO-LUMO, temos o seguinte valor:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} 14,06 + 1,139e^{-0,0645n} = 14,06$$

As próximas propriedades que serão analisadas são a energia cinética dos orbitais HOMO e LUMO. Os resultados são mostrados nas figuras 47 e 48.

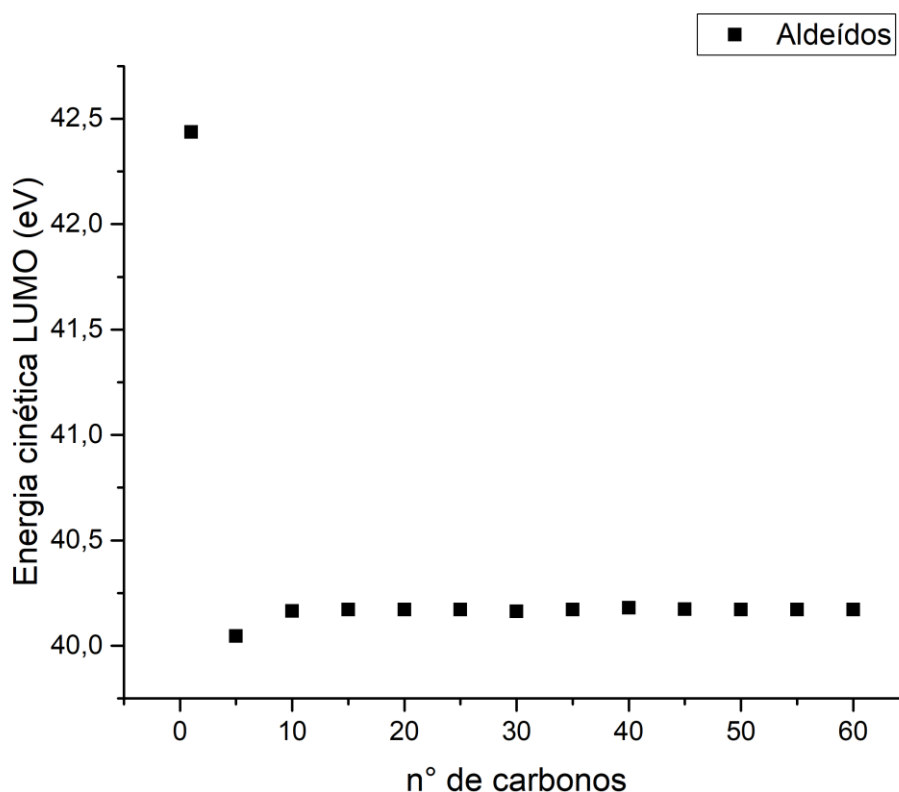
Observando a figura 47, nota-se que a energia começa um pouco abaixo de 56 eV e tem um ligeiro aumento para um pouco mais acima de 56 eV. Depois disso, com o aumento da cadeia carbônica a energia decresce exponencialmente até próximo de 44 eV.

Figura 47: Energia cinética do HOMO – Aldeídos



Observando a figura 48, nota-se que se inicia em torno de 42,5 eV e em 5 carbonos há um ligeiro decréscimo até próximo de 40 eV e depois cresce ligeiramente até próximo de 40,25 eV. Além disso, esse comportamento se estabiliza em 10 carbonos e se mantém constante até 60 carbonos.

Figura 48: Energia cinética LUMO – Aldeídos



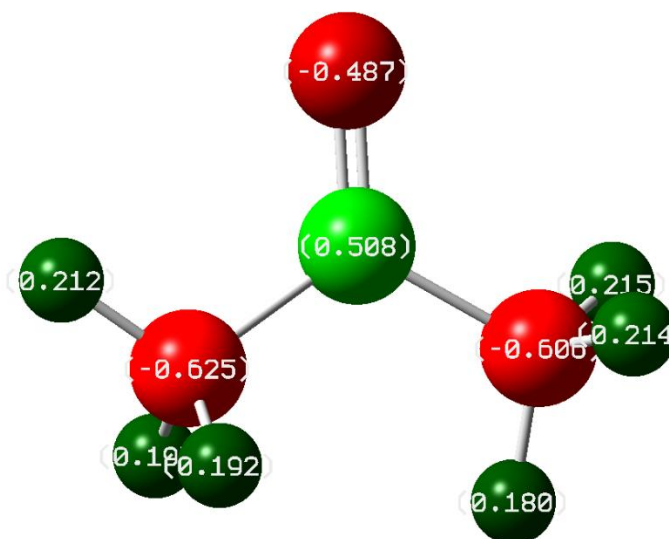
#### 4.2.3 CETONAS

O próximo grupo que foi discutido são as cetonas, que tem em sua estrutura apenas o grupo funcional carbonila entre dois grupos alquil. As carbonilas são formadas pela ligação dupla entre um átomo de carbono e oxigênio. As cetonas

diferem dos ácidos carboxílicos pela ausência de uma hidroxila ligada à carbonila e pela presença de dois grupos iguais ou diferentes ligados a carbonila.

As cetonas são utilizadas na produção de muitos produtos. A acetona que é utilizada para remover o esmalte de unhas, de acordo com a regra da IUPAC é denominada propanona. Além disso, a presença da dupla ligação entre o carbono e o oxigênio nas cetonas faz com haja uma distribuição de carga acentuada nessa região. Por causa disso, elas são muito utilizadas em reações de adição nucleofílica à dupla ligação carbono-oxigênio. A figura 49 mostra a distribuição de cargas na molécula de propanona.

Figura 49: Distribuição de cargas da propanona



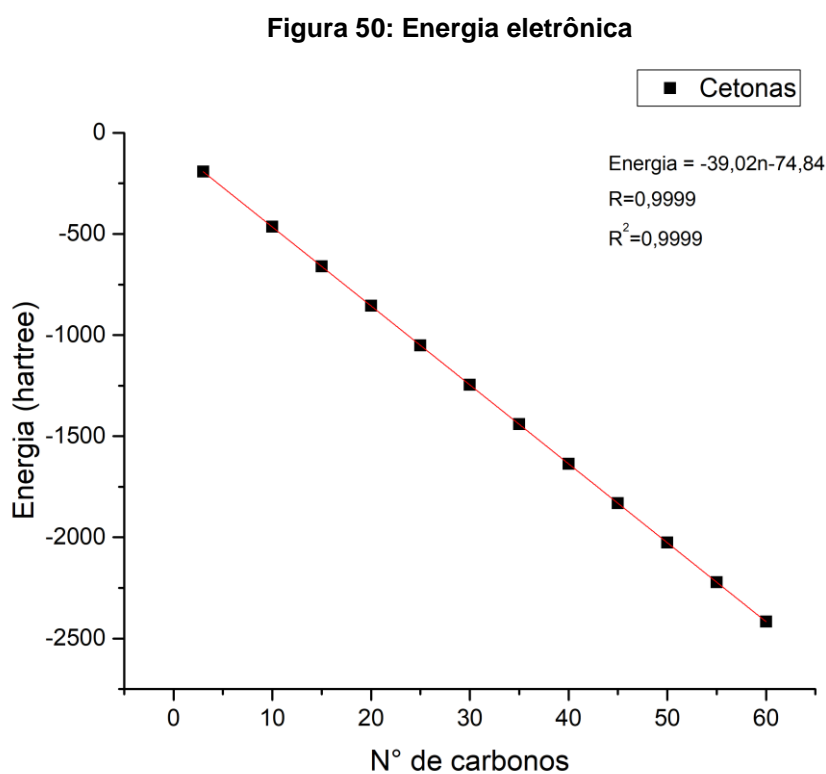
A cor verde indica uma carga mais positiva e a vermelha mais negativa. As propriedades obtidas das cetonas são mostradas na tabela 6.

Tabela 6: Propriedades das cetonas

Qt. carbonos	De Energia eletrônica (hartree)	Volume molar (cm <sup>3</sup> /mol)	Energia do HOMO (eV)	Energia do LUMO (eV)	Energia do Gap HOMO-LUMO (eV)
1	-40,1857134	26,548	-14,6724	4,3182587	18,9907
5	-196,276404	92,016	-12,0292	4,23257	16,26172
10	-391,391382	160,583	-11,2497	4,19790268	15,44759

15	-586,506356	222,681	-10,9684	4,18739908	15,15577
20	-781,62132	257,611	-10,8377	4,18331737	15,02105
25	-976,736283	376,111	-10,767	4,1814942	14,94847
30	-1171,85128	420,072	-10,7248	4,18056902	14,9054
35	-1366,96624	450,199	-10,6972	4,18002479	14,87726
40	-1562,08121	613,727	-10,6787	4,17972546	14,85838
45	-1757,19618	701,005	-10,6654	4,17953498	14,84493
50	-1952,31114	724,088	-10,6556	4,17939893	14,83503
55	-2147,42613	871,855	-10,6483	4,17931729	14,82757
60	-2342,5411	749,427	-10,6426	4,17926287	14,82183

Inicialmente, foi analisado a energia eletrônica das cetonas. O resultado é mostrado na figura 50.



Observando a figura 50, nota-se que a energia eletrônica dos aldeídos tem um comportamento linear. Essa reta pode ser expressa pela equação 25.

$$Energia(n) = -39,02n - 74,84 \quad (25)$$

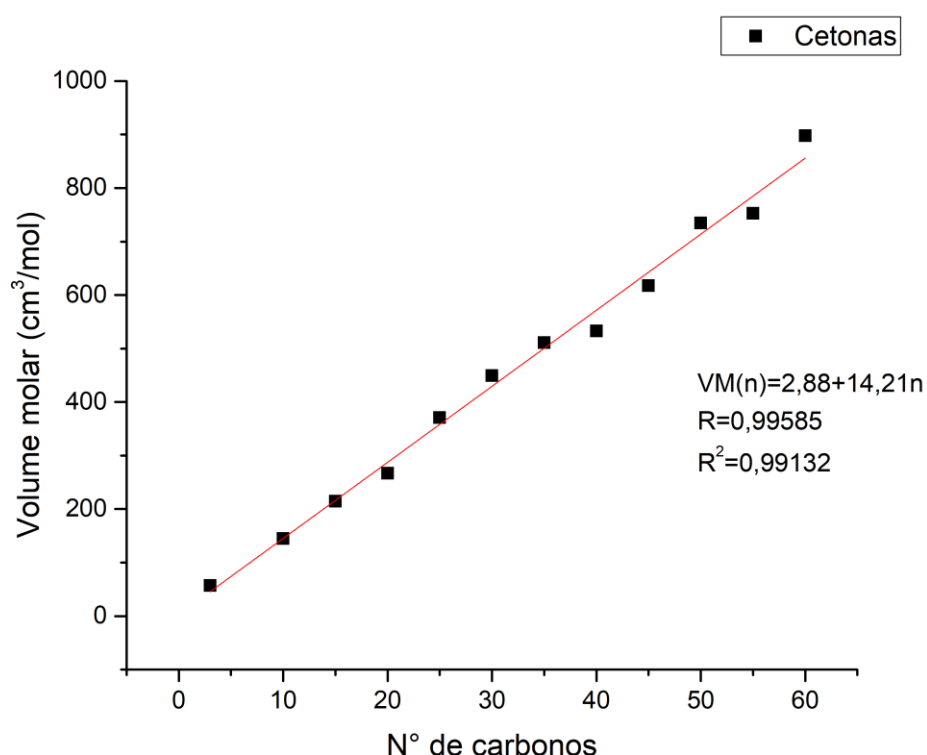


De acordo com os valores  $R=0,9999$  e  $R^2=0,9999$  pode-se inferir que a relação está coerente com os resultados obtidos.

Diferentemente dos hidrocarbonetos, o segundo termo tem um valor mais elevado quando comparados. Isso já era esperado já que as cetonas por terem mais elétrons devem ter uma energia eletrônica maior. Entretanto, o primeiro termo é igual para todos eles com o valor de  $-39,02$ .

A próxima propriedade é o volume molar. O resultado é mostrado na figura 51.

Figura 51: Volume molar

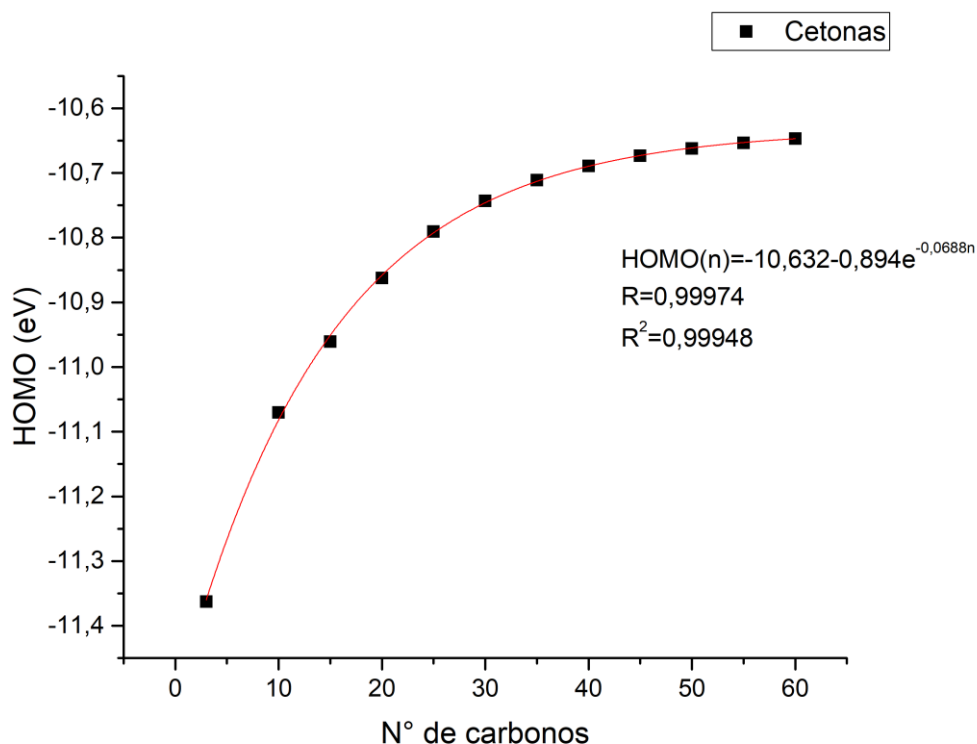


Observando a figura 51, nota-se que o volume molar tem um comportamento bem próximo do linear em função do aumento do número de carbonos. Esse comportamento pode ser expresso pela equação 26.

$$VM(n) = 2,88 + 14,21n \quad (26)$$

De acordo com os valores de  $R=0,99585$  e  $R^2=0,99132$  pode-se inferir que a relação está coerente com os resultados obtidos. A próxima propriedade é a energia do orbital HOMO. O resultado é mostrado na figura 52.

Figura 52: Energia do orbital HOMO



Observando a figura 52, vê-se que a energia do orbital HOMO se comporta da mesma forma que os grupos anteriores, ou seja, tende a crescer a um valor específico quando adicionamos carbonos na estrutura. Esse comportamento pode ser expressado pela equação 27.

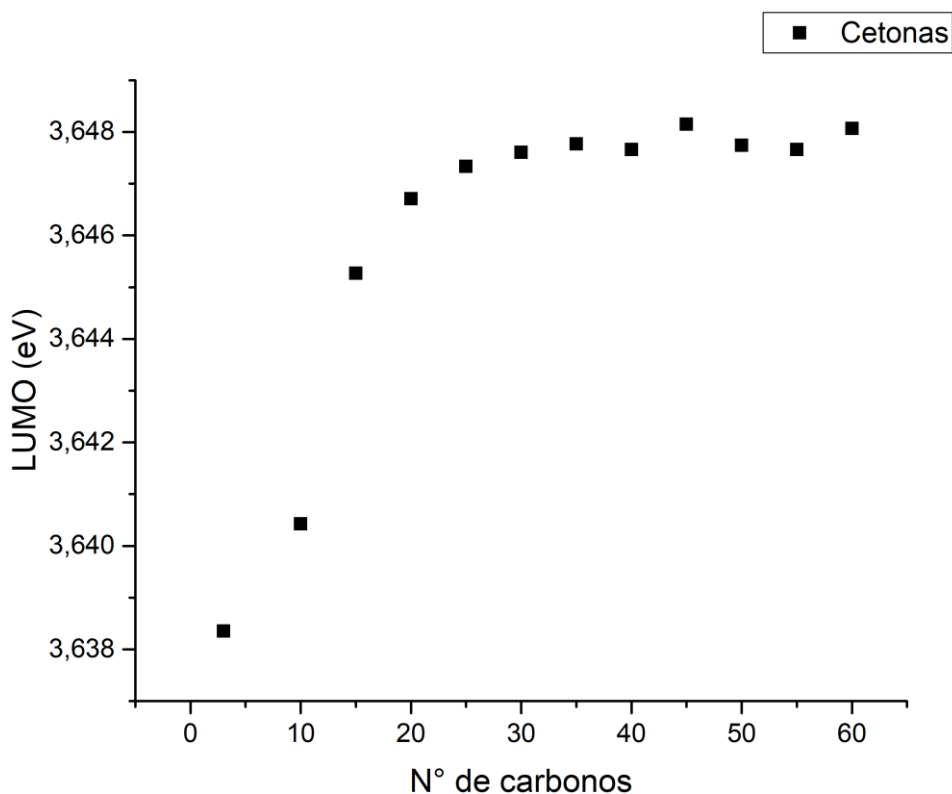
$$HOMO(n) = -10,632 - 0,894e^{-0,0688n} \quad (27)$$

De acordo com os valores de  $R=0,99974$  e  $R^2=0,99948$  podemos inferir que essa relação está coerente com os dados obtidos. Se tomarmos o limite do HOMO, temos o seguinte valor.

$$\lim_{n \rightarrow \infty} -10,632 - 0,894e^{-0,0688n} = -10,632$$

A próxima propriedade é a energia do orbital LUMO. O resultado obtido é mostrado na figura 53.

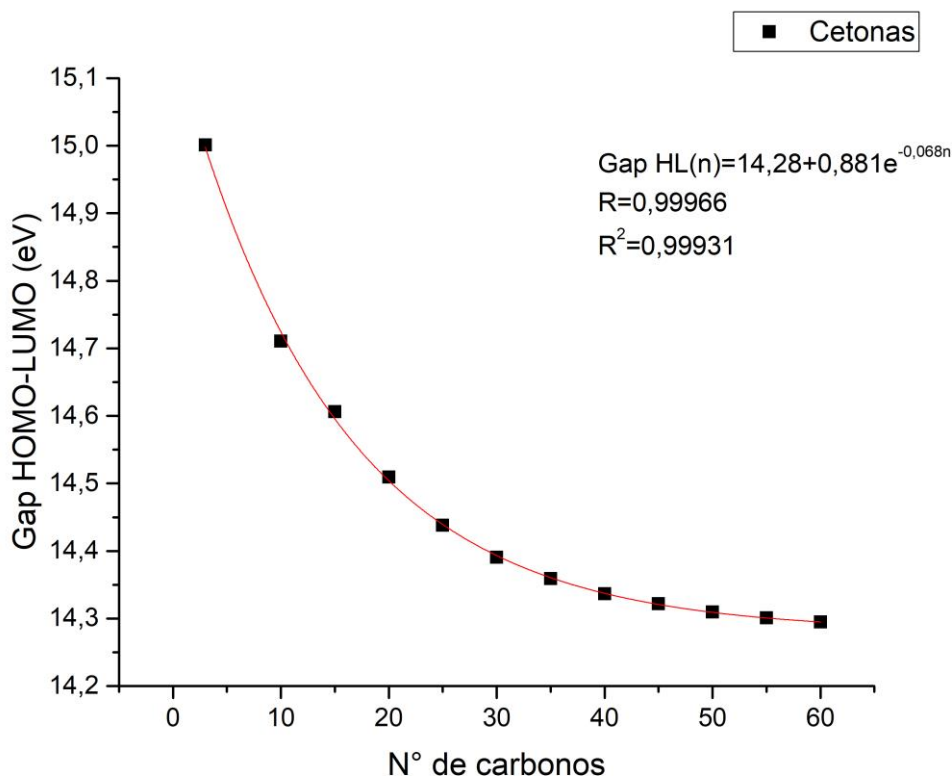
Figura 53: Energia do orbital LUMO



Observando a figura 53, nota-se que o orbital LUMO das cetonas se comportam diferente de todos os grupos anteriores. Nota-se que há um aumento geral na energia do LUMO quando aumentamos a cadeia mas não é possível estabelecer um padrão para esse crescimento. Além disso, é um crescimento ligeiro de próximo de 3,638 até próximo de 3,648 eV.

A próxima propriedade é o gap HOMO-LUMO. O resultado é mostrado na figura 54.

Figura 54: Gap HOMO-LUMO



Observando a figura 54, vê-se que o gap HOMO-LUMO se comporta igualmente aos grupos anteriores, ou seja, seu valor diminui com o aumento de carbonos na estrutura. Além disso, diferente dos outros grupos o gap HOMO-LUMO tende a um valor específico e esse comportamento começa em torno de 35 carbonos. Podemos expressar esse comportamento através da equação 28.

$$\text{Gap HL}(n) = 14,028 + 0,881e^{-0,068n} \quad (28)$$

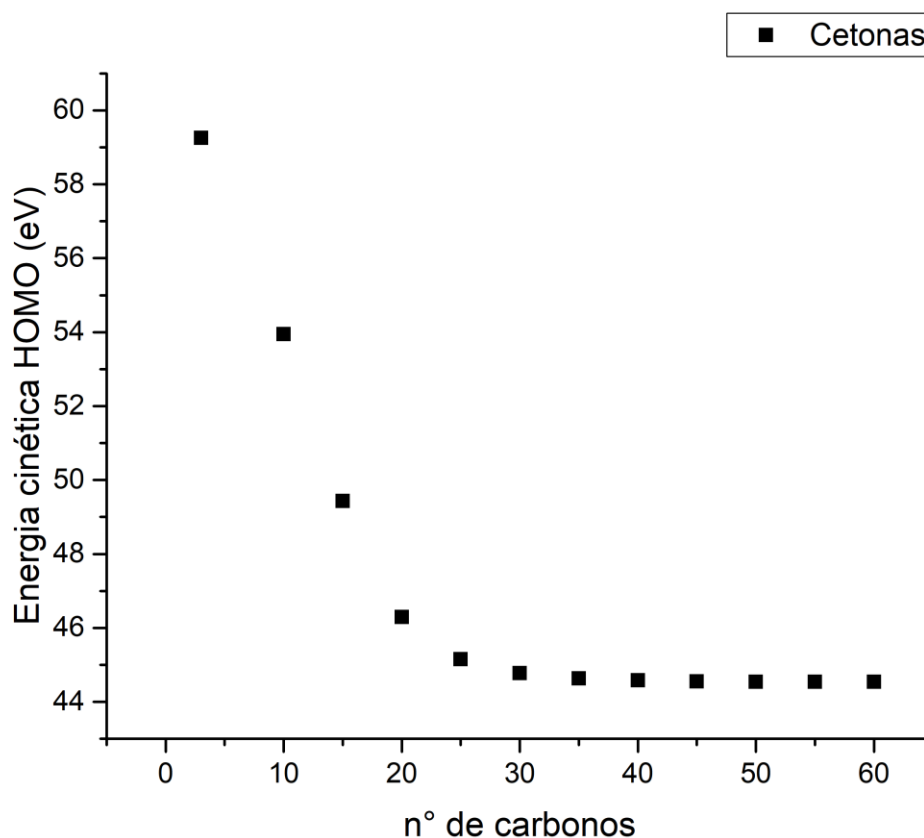
De acordo com os valores de  $R=0,99966$  e  $R^2=0,99931$  pode-se inferir que a relação está coerente com os resultados obtidos. Se tomarmos o limite do gap HOMO-LUMO, temos o seguinte valor:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} 14,028 + 0,881e^{-0,068n} = 14,028$$

As próximas propriedades que serão analisadas são as energias cinéticas dos orbitais HOMO e LUMO. Os resultados são mostrados abaixo nas figuras 55 e 56.

Observando a figura 55, nota-se que a energia cinética do HOMO decresce exponencialmente, se iniciando próximo de 60 eV e desce até aproximadamente 44 eV. Além disso, esse comportamento se estabiliza em 30 carbonos na estrutura.

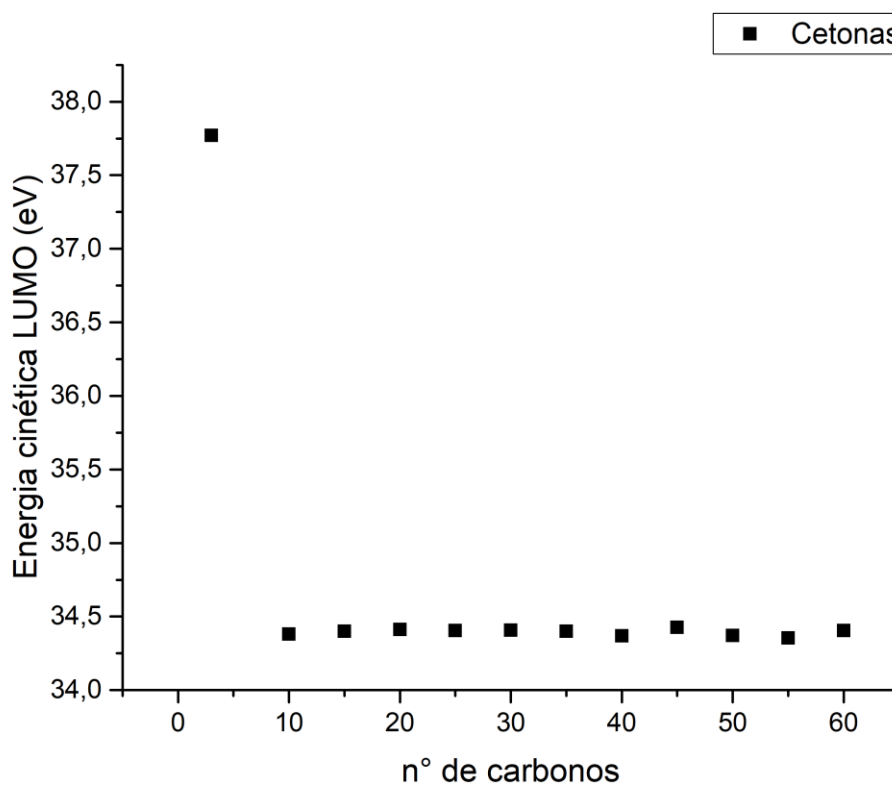
Figura 55: Energia cinética do HOMO – Cetonas



Observando a figura 56, nota-se que a energia cinética do LUMO decresce com o aumento da cadeia, se iniciando próximo de 37,75 eV e desce ligeiramente até

próximo de 34,5 eV. Além disso, esse comportamento se torna levemente ondulatório, começando em 10 carbonos.

Figura 56: Energia cinética do LUMO – Cetonas



#### 4.2.4 Ésteres

Os ésteres são compostos muito importantes pois são utilizados como reagentes para diversas reações e também como solventes em química orgânica. Eles apresentam uma alcoxila ligada à uma carbonila. Eles são produzidos pela reação de esterificação de Fischer, reações de substituição nucleofílica, reações com cloretos de ácidos etc. Além disso, esse grupo funcional é muito presente em ceras naturais, essências de frutas, biocombustíveis, produção de medicamentos etc. Os

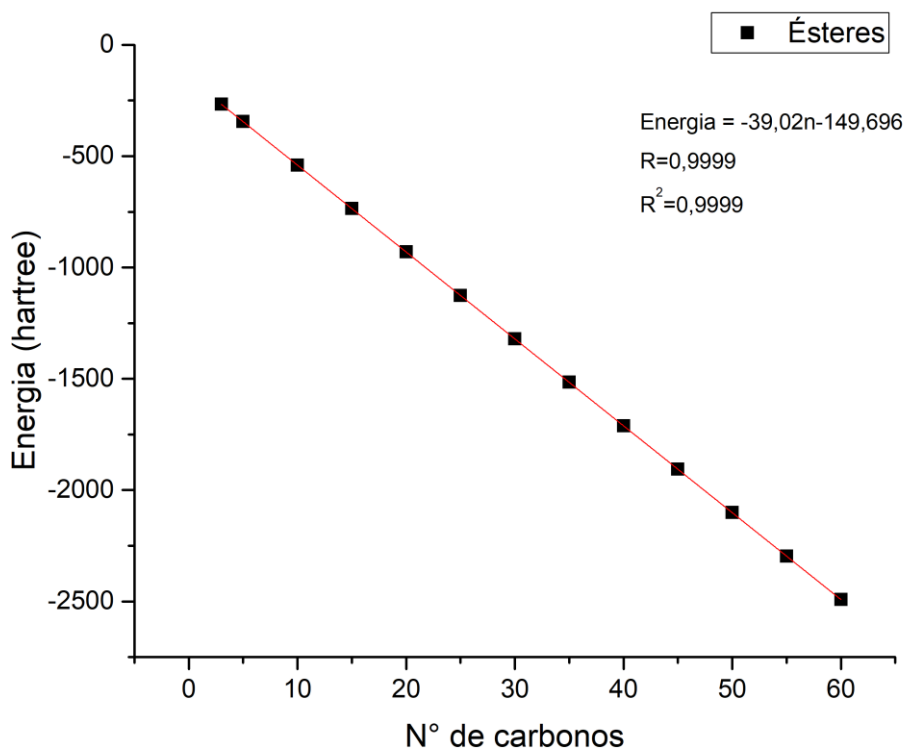
ésteres são fundamentais na produção de sabão por meio da reação de saponificação. Também são muito utilizados na produção de ácidos carboxílicos a partir da sua hidrólise em meio ácido. Os valores obtidos para as propriedades dos ésteres são mostrados na tabela 7.

**Tabela 7: Propriedades dos ésteres**

Qt. de carbonos	Energia eletrônica (hartree)	Volume molar (cm <sup>3</sup> /mol)	Energia do HOMO (eV)	Energia do LUMO (eV)	Gap HOMO-LUMO (eV)
1	-40,1857134	26,548	-14,6724	4,3182587	18,9907
5	-196,276404	92,016	-12,0292	4,23257	16,26172
10	-391,391382	160,583	-11,2497	4,19790268	15,44759
15	-586,506356	222,681	-10,9684	4,18739908	15,15577
20	-781,62132	257,611	-10,8377	4,18331737	15,02105
25	-976,736283	376,111	-10,767	4,1814942	14,94847
30	-1171,85128	420,072	-10,7248	4,18056902	14,9054
35	-1366,96624	450,199	-10,6972	4,18002479	14,87726
40	-1562,08121	613,727	-10,6787	4,17972546	14,85838
45	-1757,19618	701,005	-10,6654	4,17953498	14,84493
50	-1952,31114	724,088	-10,6556	4,17939893	14,83503
55	-2147,42613	871,855	-10,6483	4,17931729	14,82757
60	-2342,5411	749,427	-10,6426	4,17926287	14,82183

Inicialmente, foi analisado a energia eletrônica dos ésteres. O resultado foi mostrado na figura 57.

Figura 57: Energia eletrônica



Observando a figura 57, nota-se que a energia eletrônica dos ésteres tem um comportamento linear. Essa reta pode ser expressa pela equação 29.

$$Energia(n) = -39,02n - 149,696 \quad (29)$$

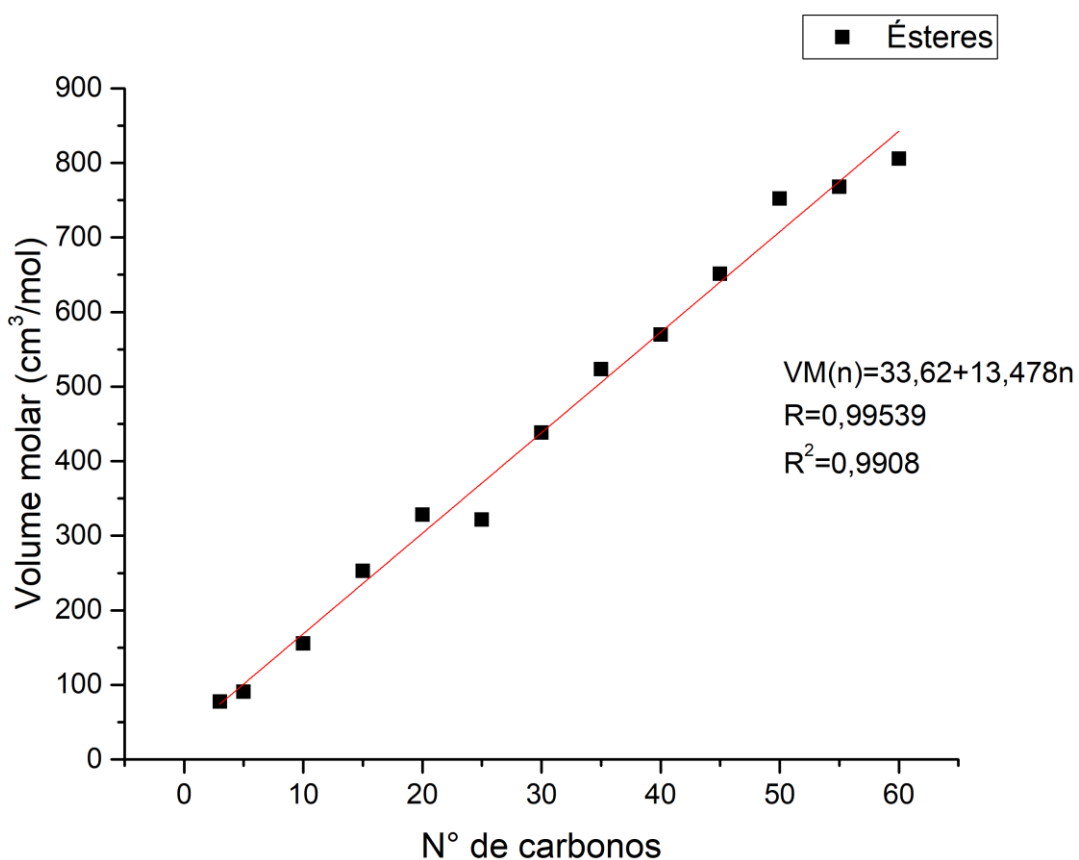
De acordo com os valores  $R=0,9999$  e  $R^2=0,9999$  pode-se inferir que a relação está coerente com os resultados obtidos.

Diferentemente dos hidrocarbonetos, o segundo termo tem um valor mais elevado quando comparados. Isso já era esperado já que os ésteres por terem mais elétrons devem ter uma energia eletrônica maior. Entretanto, o primeiro termo é igual para todos eles com o valor de  $-39,02$ .

A próxima propriedade é o volume molar. O resultado é mostrado na figura 58.



Figura 58: Volume molar



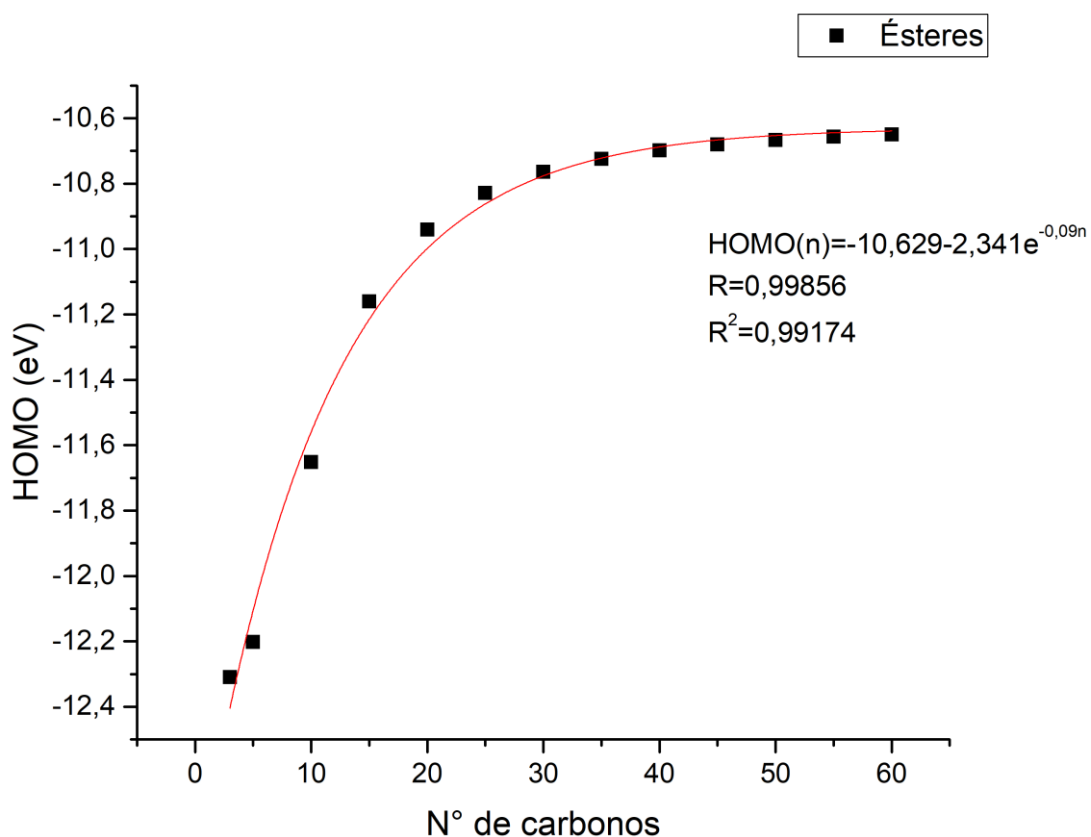
Observando a figura 58 acima, nota-se que o volume molar tem um comportamento bem próximo do linear em função do aumento do número de carbonos. Esse comportamento pode ser expresso pela equação 30.

$$VM(n) = 33,62 + 13,478n \quad (30)$$

De acordo com os valores de  $R=0,99539$  e  $R^2=0,9908$  pode-se inferir que a relação está coerente com os resultados obtidos.

A próxima propriedade é a energia do orbital HOMO. O resultado é mostrado na figura 59.

Figura 59: Energia do orbital HOMO



Observando a figura 59 acima, vê-se que a energia do orbital HOMO se comporta da mesma forma que os grupos anteriores, ou seja, tende a crescer a um valor específico quando adicionamos carbonos na estrutura. Esse comportamento pode ser expressado pela equação 31:

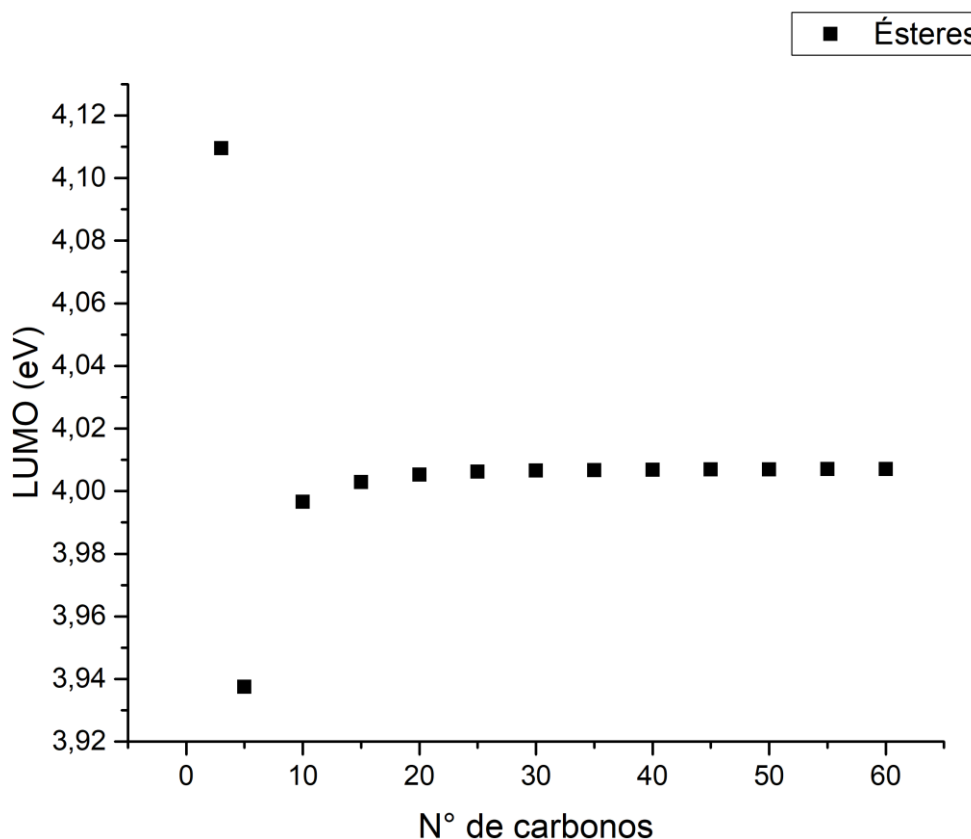
$$HOMO(n) = -10,629 - 2,341e^{-0,09n} \quad (31)$$

De acordo com os valores de R=0,99856 e R<sup>2</sup>=0,99174 podemos inferir que essa relação está coerente com os dados obtidos. Se tomarmos o limite do HOMO, temos o seguinte valor:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} -10,632 - 0,894e^{-0,0688n} = -10,632$$

A próxima propriedade é a energia do orbital LUMO. O resultado obtido é mostrado na figura 60.

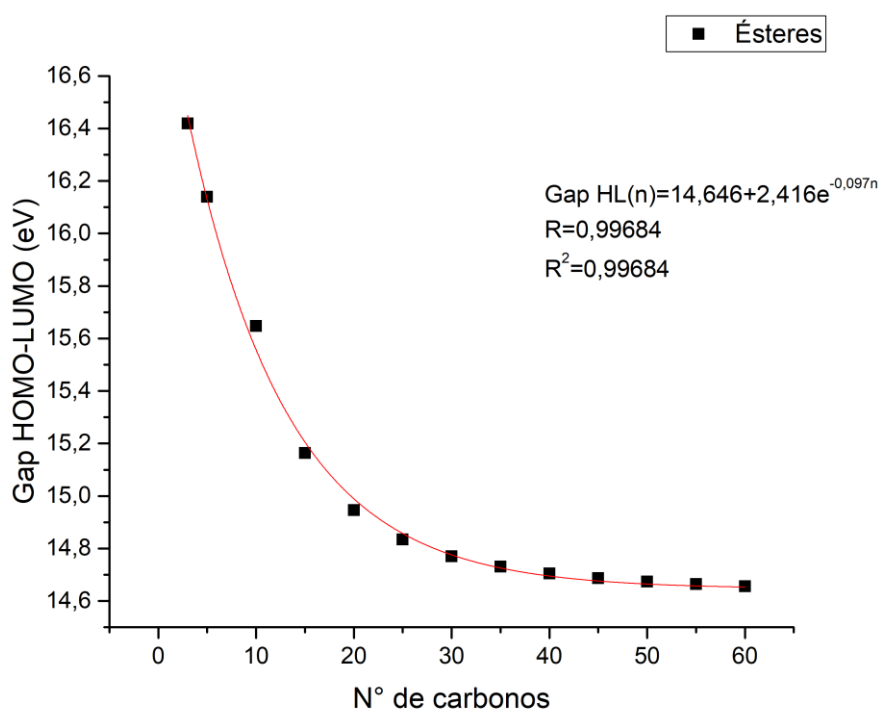
Figura 60: Energia do orbital LUMO



Observando a figura 60, nota-se que o orbital LUMO dos ésteres se comportam igualmente às cetonas. Nota-se que há um aumento geral na energia do LUMO quando aumentamos a quantidade de carbonos, mas não é possível estabelecer um padrão para esse crescimento. Além disso, temos o éster mais simples que é o etanoato de metila que tem um LUMO no topo e depois dele o comportamento se permanece. Também, pode-se observar que o LUMO tende a um valor específico de 4,01 eV.

A próxima propriedade é o gap HOMO-LUMO. O resultado é mostrado na figura 61.

Figura 61: Gap HOMO-LUMO



Observando a figura 61, vê-se que o gap HOMO-LUMO se comporta igualmente aos grupos anteriores, ou seja, seu valor diminui com o aumento de carbonos na estrutura. Além disso, diferente dos outros grupos o gap HOMO-LUMO tende a um valor específico e esse comportamento começa em torno de 35 carbonos. Podemos expressar esse comportamento através da equação 32.

$$Gap HL(n) = 14,646 + 2,416e^{-0,097n} \quad (32)$$

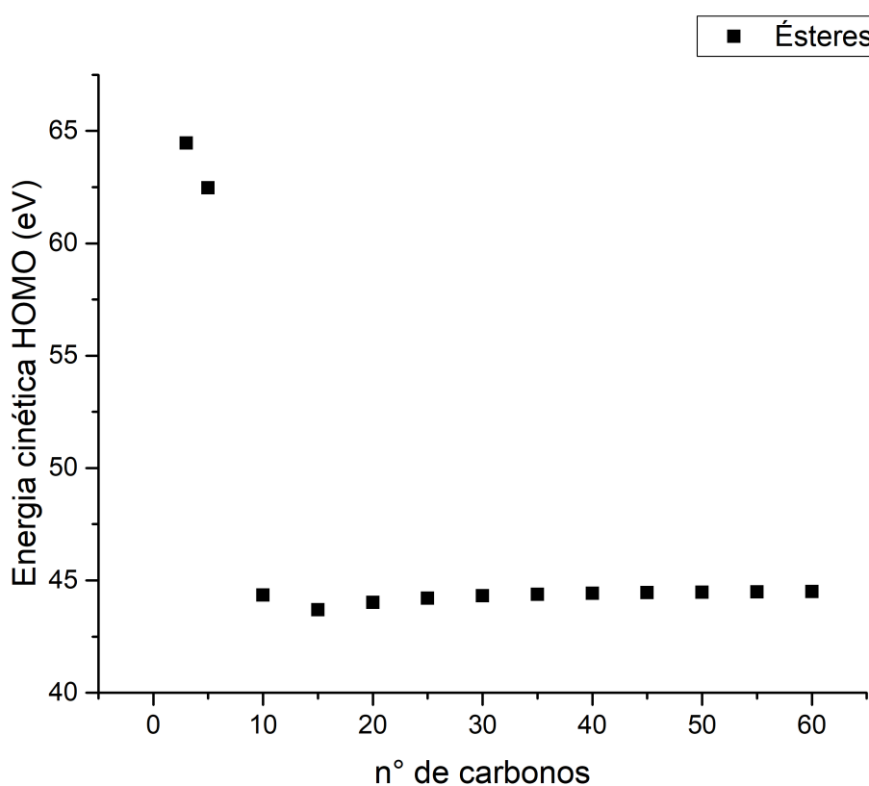
De acordo com os valores de  $R=0,99684$  e  $R^2=0,99684$  pode-se inferir que a relação está coerente com os resultados obtidos. Se tomarmos o limite do gap HOMO-LUMO, temos o seguinte valor:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} 14,646 + 2,416e^{-0,097n} = 14,646$$

As próximas propriedades que serão analisadas são as energias cinéticas dos orbitais HOMO e LUMO. Os resultados são mostrados abaixo nas figuras 62 e 63.

Observando a figura 62, nota-se que há um decréscimo na energia cinética do HOMO. A energia se inicia próximo de 65 eV e decresce em 10 carbonos para próximo de 45 eV. Depois a energia cresce bem pouco com 15 carbonos e com o aumento da cadeia carbônica a energia também cresce minimamente e se estabiliza em 30 carbonos.

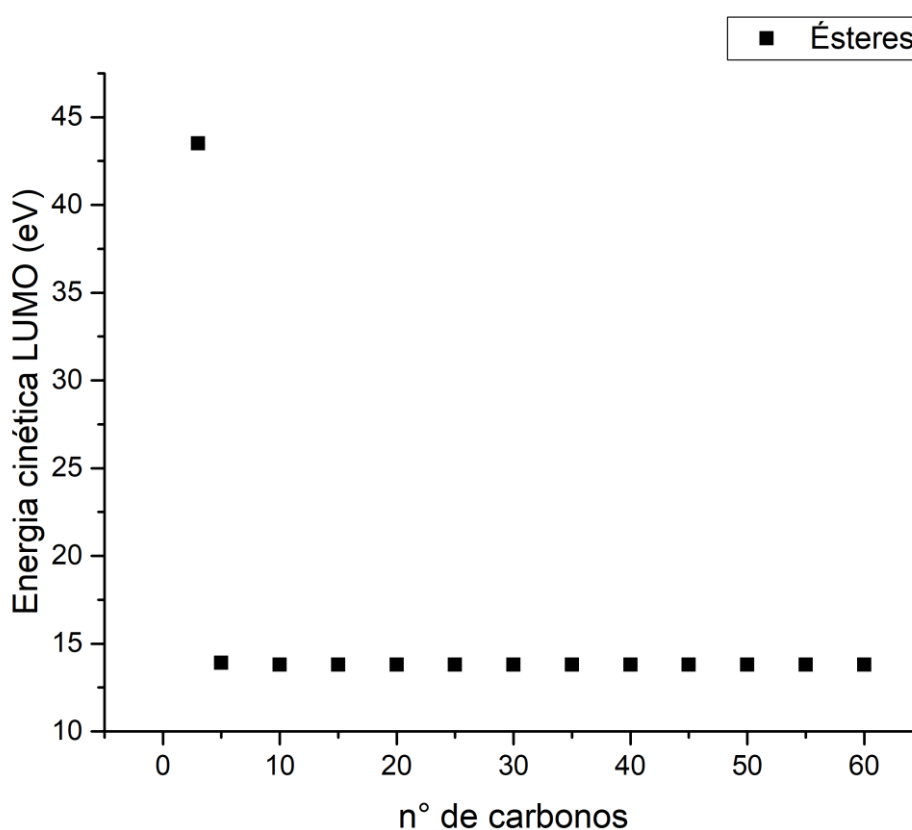
Figura 62: Energia cinética do HOMO - Ésteres



Observando a figura 63, nota-se que há um decréscimo na energia cinética do LUMO. A energia se inicia próximo de 45 eV e decresce intensamente em 5 carbonos

para próximo de 13 eV. Esse comportamento se torna constante a partir de 5 carbonos também.

Figura 63: Energia cinética do LUMO - Ésteres



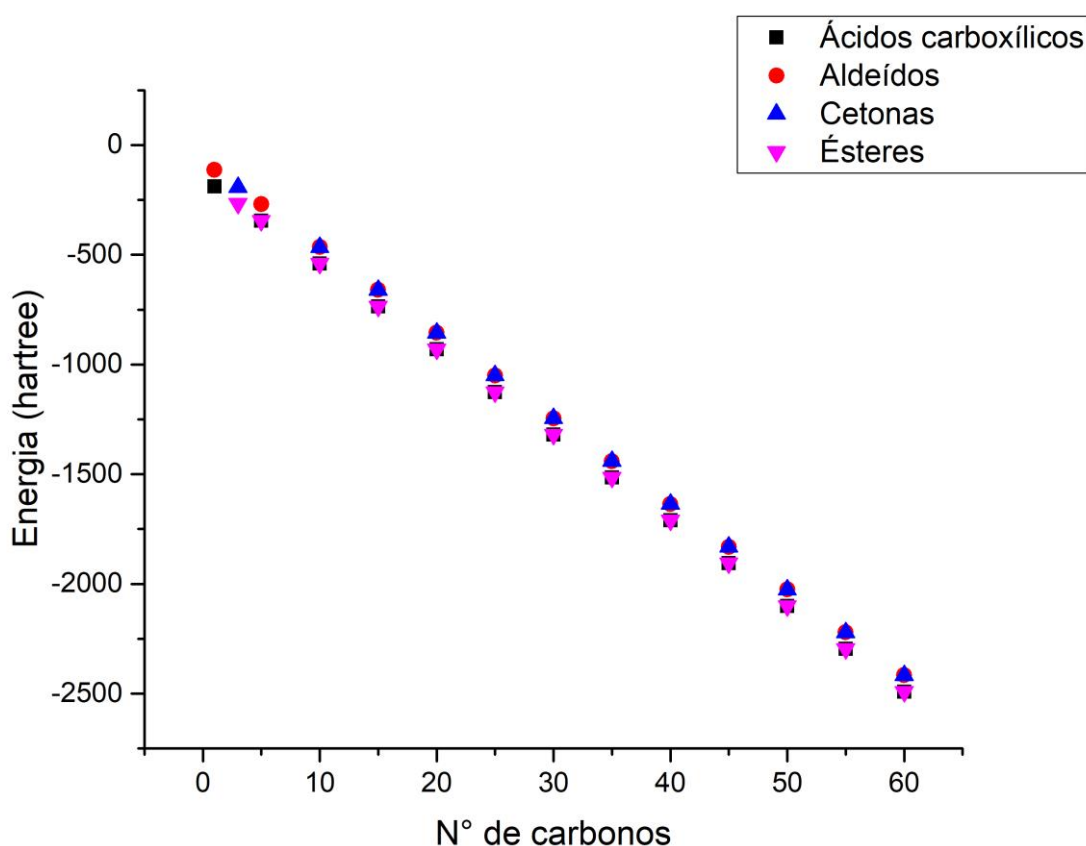
#### 4.2.5 Comparação entre os grupos carbonilados

Seguirei o mesmo procedimento de análise comparativa feito nos hidrocarbonetos para os grupos funcionais carbonilados, começando pela energia eletrônica.

Observando a figura 64, nota-se que os grupos carbonilados também tem um comportamento linear com o crescimento da cadeia carbônica. Como foi visto

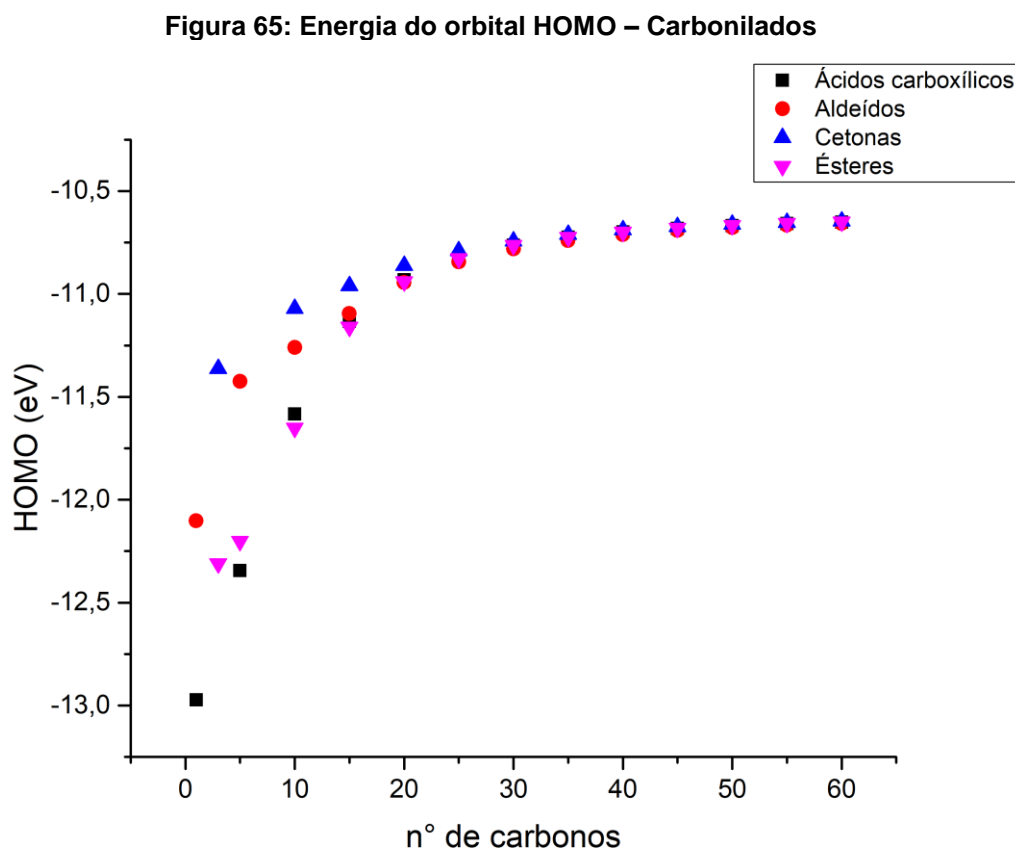
anteriormente, o coeficiente angular de todos os grupos carbonilados é de -39,02 e o que muda é o coeficiente linear, que é diferente para cada grupo funcional carbonilado. Além disso, os ésteres e os ácidos tem a energia muito próxima e tem os maiores valores, o que já era esperado pois nesses grupos existem mais elétrons contribuindo para a energia eletrônica total.

Figura 64: Energia eletrônica – Carbonilados



Observando a figura 65, nota-se que a energia do orbital HOMO dos grupos carbonilados aumenta com o crescimento da estrutura carbônica. O interessante é que o valor do HOMO se torna igual para todos os grupos com o aumento da cadeia. Esse comportamento é iniciado em torno de 25 carbonos e se mantém constante para o restante dos valores. Esse comportamento deve-se ao fato de que com o aumento

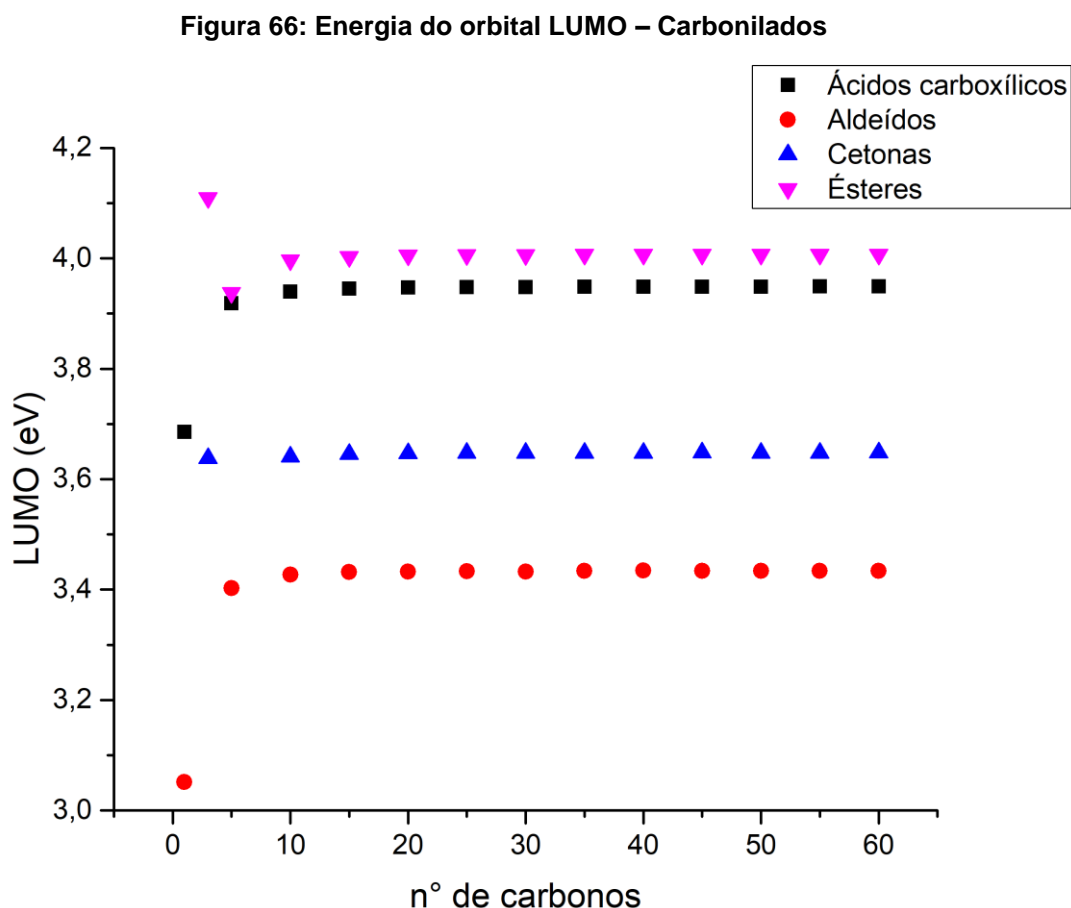
da cadeia carbônica, a presença do grupo funcional acaba se tornando irrelevante para a contribuição da diferença dos valores, tanto que nos valores iniciais antes de 25 carbonos, as energias dos orbitais HOMO são mais diferentes entre si.



Já para os orbitais LUMO demonstrado na figura 66, nota-se que cada grupo tende para um valor específico. Além disso, os ácidos e os ésteres tem um valor de LUMO ligeiramente próximo, o que pode ser causado pela presença dos dois átomos de oxigênios ligados ao mesmo carbono e também se devem ao fato de que esses grupos funcionais tem estruturas relativamente parecidas. Ademais, pode-se ver que os ésteres começam com a energia mais alta e decrescem ligeiramente com o aumento da cadeia, enquanto que os ácidos e aldeídos aumentam a energia do LUMO. Já para as cetonas, a energia do LUMO é basicamente constante desde a propanona até a estrutura com 60 carbonos. Os aldeídos e cetonas tem valores mais

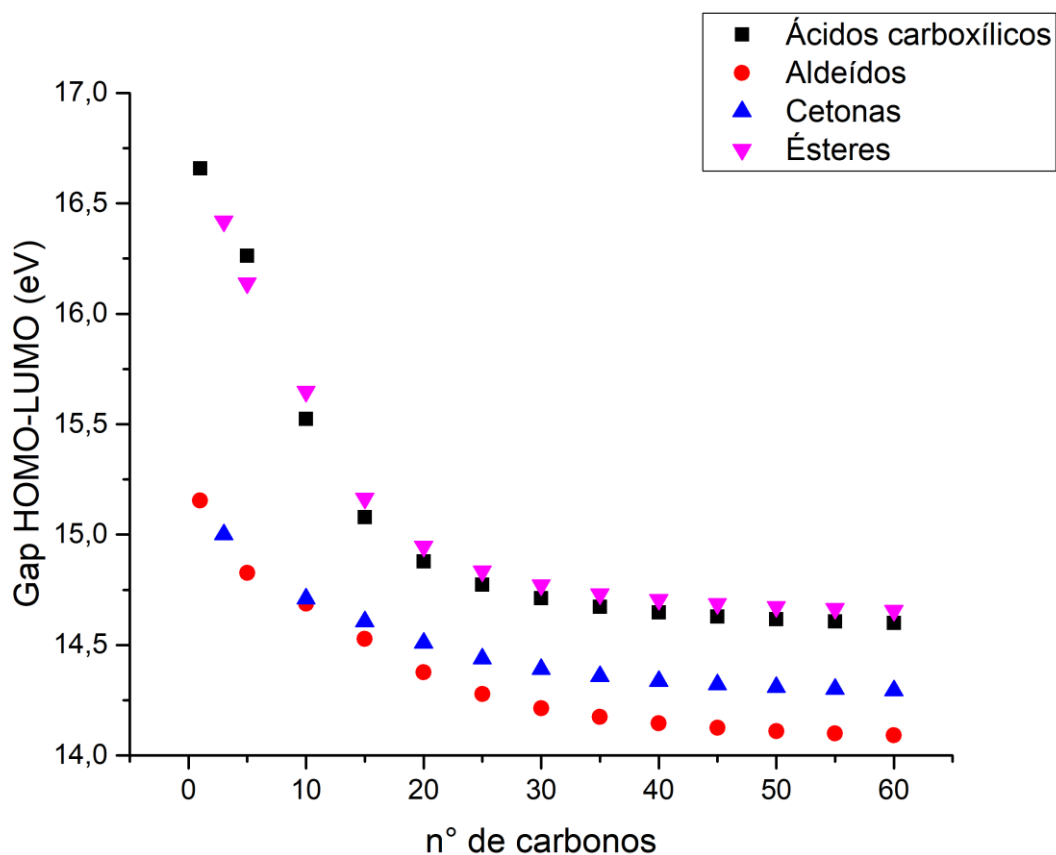


abaixo que pode ser atribuído para a presença de apenas um átomo de oxigênio ligado ao carbono nessas estruturas.



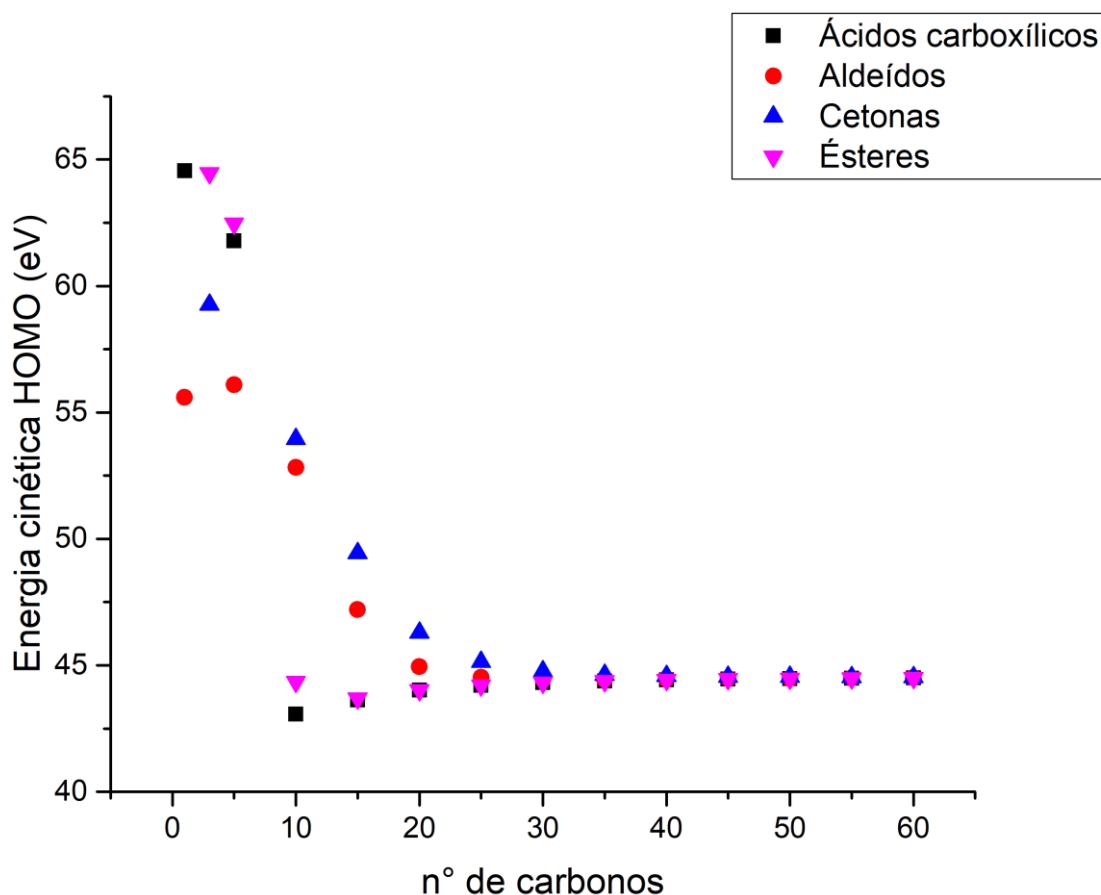
Quando observamos a figura 67, nota-se que o gap HOMO-LUMO de todos os grupos carbonilados decresce com o aumento da cadeia carbônica. Além disso, pode-se notar que novamente os ácidos e os ésteres tem valores do gap HOMO-LUMO próximos, enquanto que os aldeídos e cetonas tendem para outros valores. Além disso, pode-se observar que os aldeídos e cetonas com menos carbonos tem energia de gap HOMO-LUMO próximas e com o aumento da cadeia carbônica os valores começam a se tornar mais distantes. Ademais, os aldeídos tem a menor energia do gap HOMO-LUMO comparado a todos os grupos carbonilados analisados.

Figura 67: gap HOMO-LUMO – Carbonilados



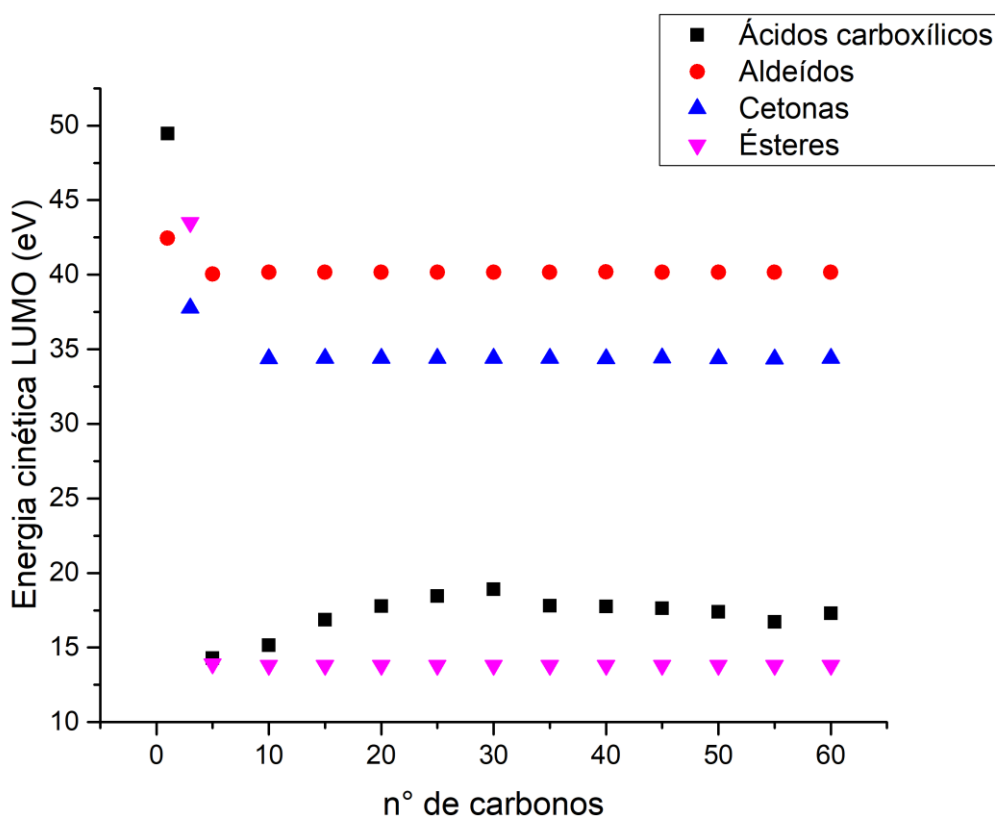
Observando a figura 68, nota-se que a energia cinética do orbital HOMO de todos os grupos carbonilados tende a diminuir com o aumento da cadeia carbônica. O interessante é que todos começam com as energias relativamente afastadas mas com o acréscimo de carbonos na cadeia esses valores tendem a se aproximar em um pouco abaixo de 45 eV e esse fenômeno se torna mais evidente quando chegamos em torno de 25 carbonos. Aparentemente, os grupos funcionais carbonilados não devem fazer muita influência na energia cinética do HOMO quando aumentamos drasticamente a cadeia carbônica, fazendo com que todos se comportem como se fossem o mesmo grupo funcional.

Figura 78: Energia cinética do HOMO



Já para a energia cinética dos grupos carbonilados se comporta completamente diferente da energia cinética do HOMO. Nota-se que para cada grupo há um valor de energia cinética do LUMO específico e relativamente diferente mesmo com o aumento da cadeia carbônica. Pode-se observar que todos os grupos diminuem a energia cinética do LUMO. Os ácidos estabilizam a energia cinética do LUMO já em 5 carbonos na estrutura, enquanto que os ácidos carboxílicos tem uma energia bem alta no primeiro e depois decresce até 15 eV em 5 carbonos e depois tem um comportamento ondulatório na energia cinética do LUMO. Os aldeídos se estabilizam em 5 carbonos e a energia cinética do LUMO se torna constante. O mesmo comportamento é observado nas cetonas e nos ésteres.

Figura 69: Energia cinética LUMO – Carbonilados



### 4.3 Aminas

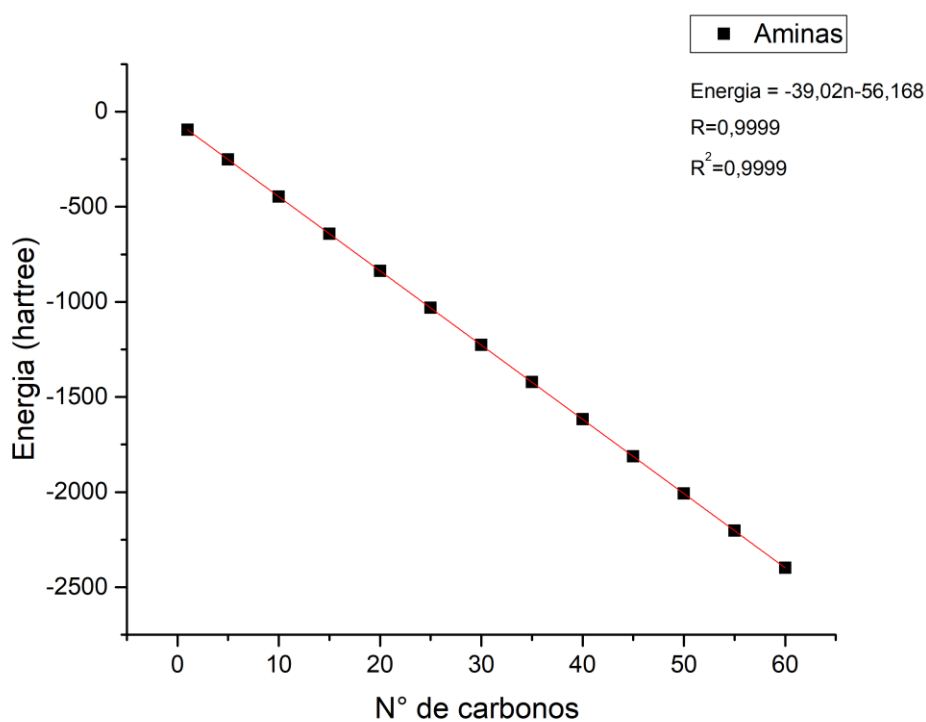
As aminas também são uma função orgânica muito importante na química orgânica. As aminas tem em sua estrutura um grupo amino ligado a um carbono com hibridização  $sp^3$ . Esse grupo funcional tem uma propriedade fundamental para o estudo de síntese orgânica. As aminas são consideradas bases de Lewis por causa dos elétrons livres que podem atuar como nucleófilos e atacar diferentes eletrófilos em inúmeras reações orgânicas. Por conta disso, elas são de bastante interesse para os químicos orgânicos na produção de fármacos e na estratégia de síntese de novos compostos. Os valores obtidos das propriedades das aminas são mostrados na tabela 8.

Tabela 8: Propriedades das aminas

Qt. De carbonos	Energia eletrônica (hartree)	Volume molar (cm <sup>3</sup> /mol)	Energia do HOMO (eV)	Energia do LUMO (eV)	Gap HOMO-LUMO (eV)
1	-40,1857134	26,548	-14,6724	4,3182587	18,9907
5	-196,276404	92,016	-12,0292	4,23257	16,26172
10	-391,391382	160,583	-11,2497	4,19790268	15,44759
15	-586,506356	222,681	-10,9684	4,18739908	15,15577
20	-781,62132	257,611	-10,8377	4,18331737	15,02105
25	-976,736283	376,111	-10,767	4,1814942	14,94847
30	-1171,85128	420,072	-10,7248	4,18056902	14,9054
35	-1366,96624	450,199	-10,6972	4,18002479	14,87726
40	-1562,08121	613,727	-10,6787	4,17972546	14,85838
45	-1757,19618	701,005	-10,6654	4,17953498	14,84493
50	-1952,31114	724,088	-10,6556	4,17939893	14,83503
55	-2147,42613	871,855	-10,6483	4,17931729	14,82757
60	-2342,5411	749,427	-10,6426	4,17926287	14,82183

Inicialmente, foi analisado a energia eletrônica das aminas. O resultado foi mostrado na figura 70.

Figura 70: Energia eletrônica



Observando a figura 70, nota-se que a energia eletrônica das aminas tem um comportamento linear. Essa reta pode ser expressa pela equação 33.

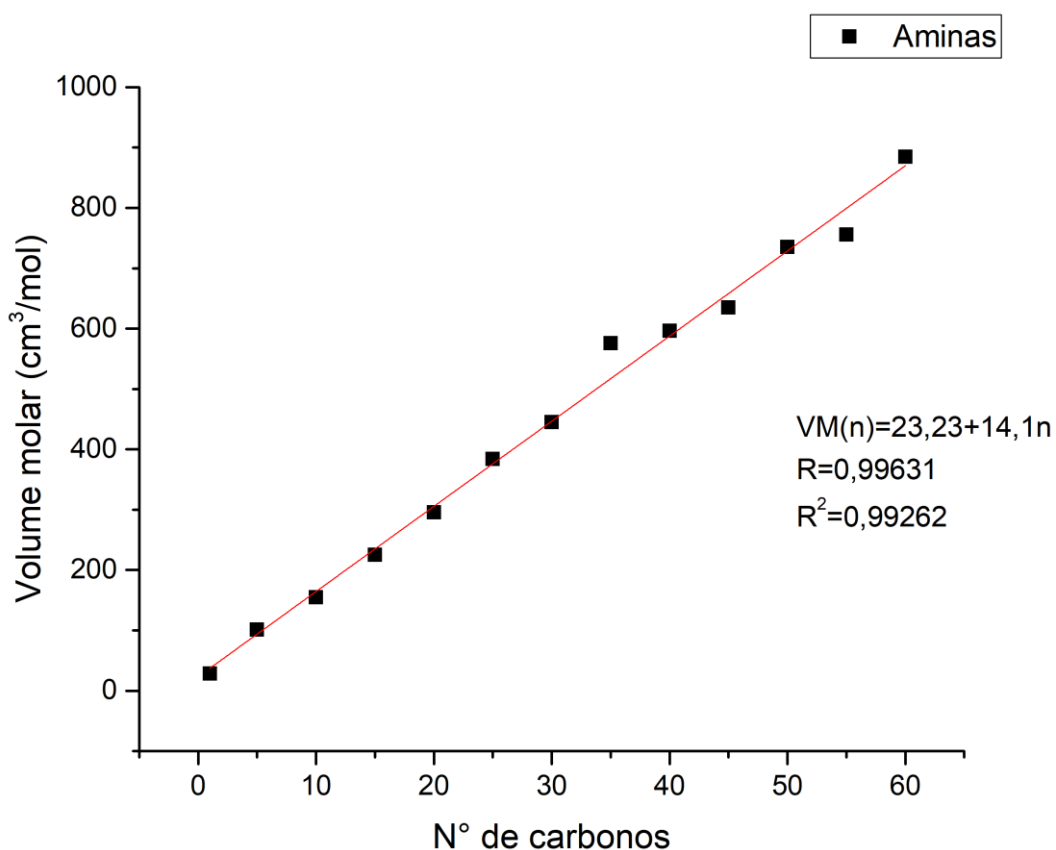
$$Energia(n) = -39,02n - 56,168 \quad (33)$$

De acordo com os valores  $R=0,9999$  e  $R^2=0,9999$  pode-se inferir que a relação está coerente com os resultados obtidos.

Diferentemente dos hidrocarbonetos, o segundo termo tem um valor mais elevado quando comparados. Isso já era esperado já que as aminas por terem mais elétrons devem ter uma energia eletrônica maior. Entretanto, o primeiro termo é igual para todos eles com o valor de  $-39,02$ .

A próxima propriedade é o volume molar. O resultado é mostrado na figura 71.

**Figura 71: Volume molar**



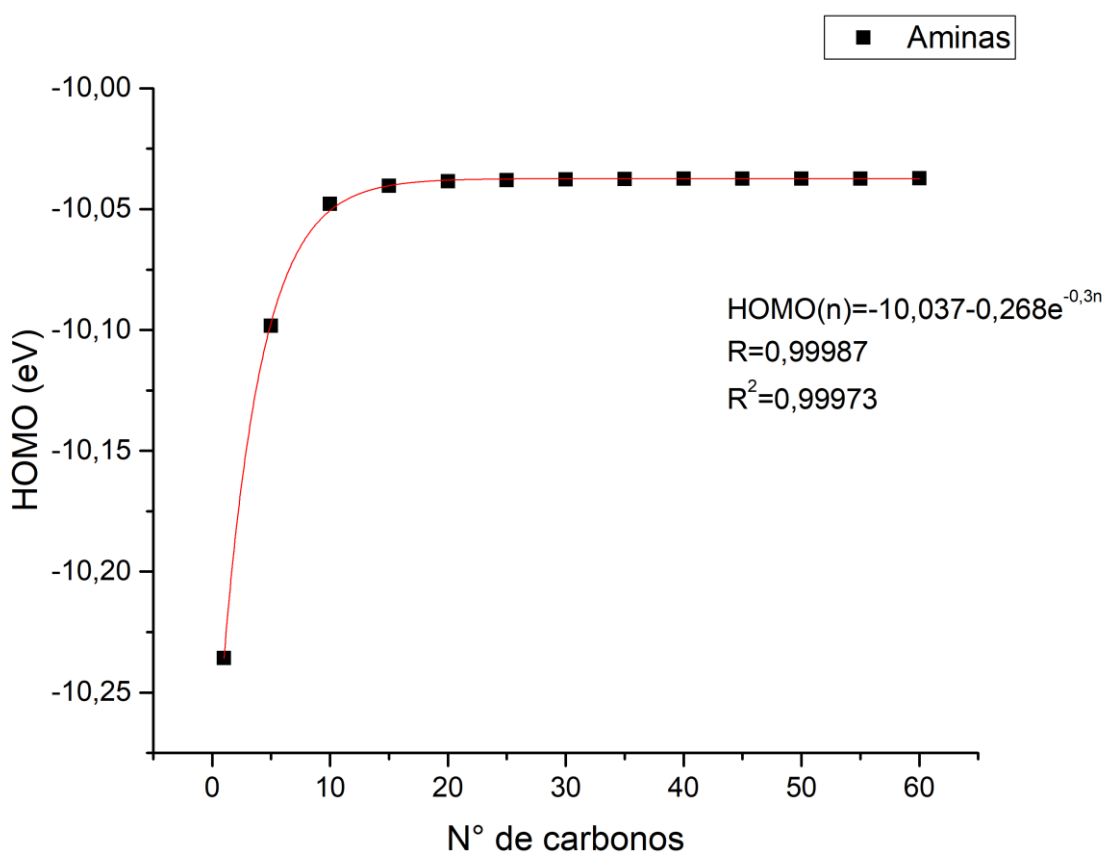
Observando a figura 71, nota-se que o volume molar tem um comportamento bem próximo do linear em função do aumento do número de carbonos. Esse comportamento pode ser expresso pela equação 34:

$$VM(n) = 23,23 + 14,1n \quad (34)$$

De acordo com os valores de  $R=0,99631$  e  $R^2=0,99262$  pode-se inferir que a relação está coerente com os resultados obtidos.

A próxima propriedade é a energia do orbital HOMO. O resultado é mostrado na figura 72.

Figura 72: Energia do orbital HOMO



Observando a figura 72, vê-se que a energia do orbital HOMO se comporta da mesma forma que os grupos anteriores, ou seja, tende a crescer a um valor específico quando adicionamos carbonos na estrutura. Esse comportamento pode ser expresso pela equação 34:

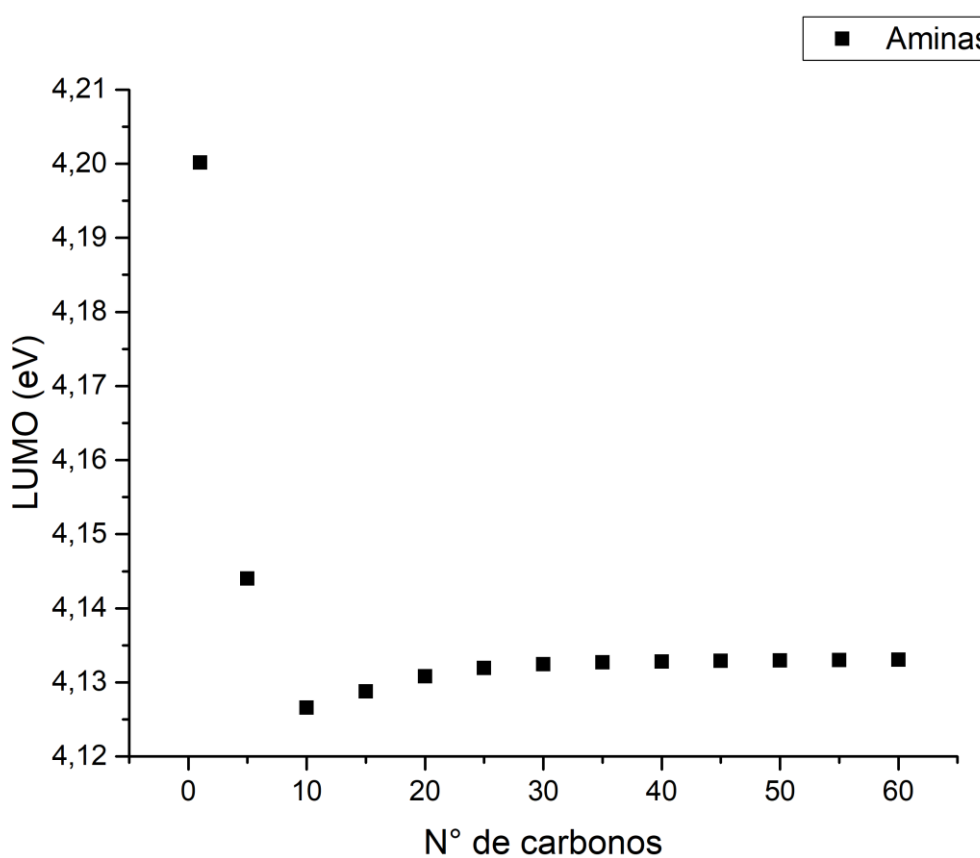
$$HOMO(n) = -10,037 - 0,268e^{-0,3n} \quad (35)$$

De acordo com os valores de  $R=0,99987$  e  $R^2=0,99973$  podemos inferir que essa relação está coerente com os dados obtidos. Além disso, pode-se observar que esse comportamento se estabiliza a partir de 10 carbonos. Se tomarmos o limite do HOMO, temos o seguinte valor:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} -10,037 - 0,268e^{-0,3n} = -10,037$$

A próxima propriedade é a energia do orbital LUMO. O resultado obtido é mostrado na figura 73.

**Figura 73: Energia do orbital LUMO**

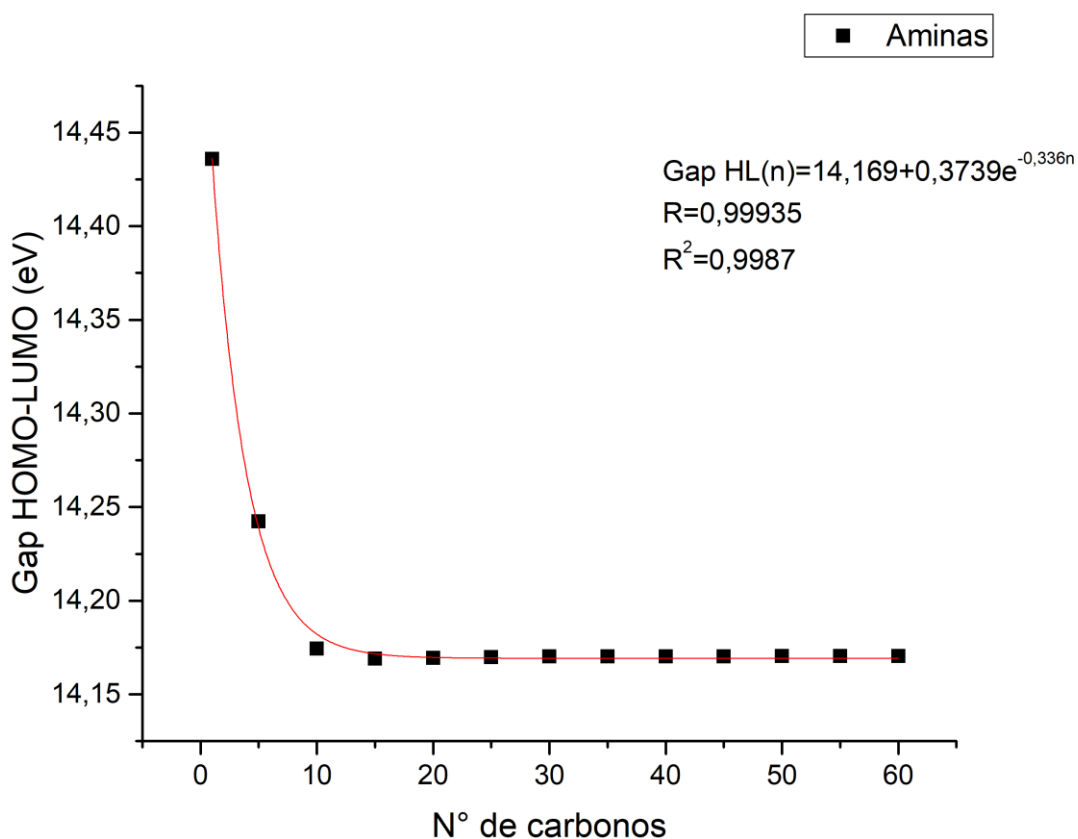




Observando a figura 73, nota-se que o orbital LUMO das aminas diminui com o aumento da cadeia e segue até um valor específico em torno de 4,135 eV. Esse comportamento se torna estável a partir de 20 carbonos. Além disso, essa queda no valor da energia do orbital LUMO é ligeiramente pequena, saindo de 4,2 eV para 4,135 eV.

A próxima propriedade é o gap HOMO-LUMO. O resultado é mostrado na figura 74.

Figura 74: Gap HOMO-LUMO



Observando a figura 74, vê-se que o gap HOMO-LUMO se comporta igualmente aos grupos anteriores, ou seja, seu valor diminui com o aumento de carbonos na estrutura. Além disso, diferente dos outros grupos o gap HOMO-LUMO

tende a um valor específico e esse comportamento começa em torno de 10 carbonos.

Podemos expressar esse comportamento através da equação 36.

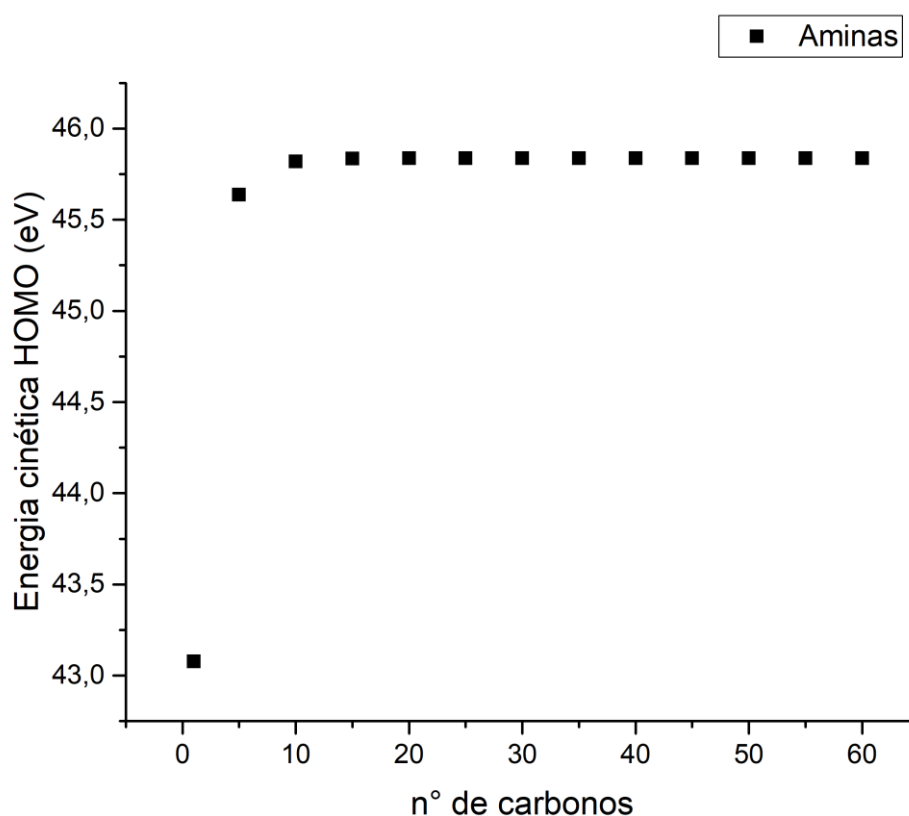
$$Gap\ HL(n) = 14,169 + 0,3739e^{-0,336n} \quad (36)$$

De acordo com os valores de  $R=0,99935$  e  $R^2=0,9987$  pode-se inferir que a relação está coerente com os resultados obtidos. Se tomarmos o limite do gap HOMO-LUMO, temos o seguinte valor:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} 14,169 + 0,3739e^{-0,336n} = 14,169$$

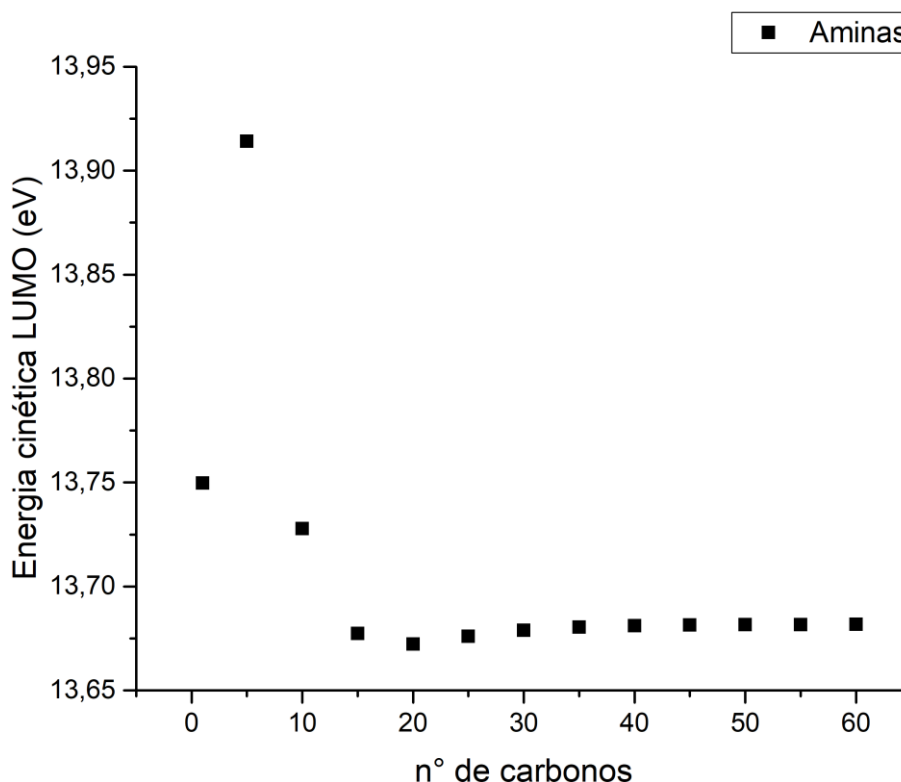
Para a energia cinética do LUMO das aminas, nota-se que tem um comportamento de crescimento parecido com uma exponencial, se iniciando aproximadamente em 43 eV e subindo até 45,7 eV. Além disso, esse comportamento se torna constante a partir de 10 carbonos, enquanto que de 1 carbono para 5 carbonos é quando acontece o salto de energia cinética.

Figura 75: Energia cinética do LUMO



A energia cinética do LUMO se comporta diferente da energia cinética do HOMO. Nota-se que há um decrescimento da energia cinética do LUMO com o crescimento da cadeia. Porém, esse comportamento não apresenta um padrão específico. Além disso, ela tende a se estabilizar em 30 carbonos e se mantém constante até o final, como é visto na figura 76.

Figura 76: Energia cinética LUMO



#### 4.3.1 AMIDAS

As amidas também tem sua importância na química orgânica. Essa função orgânica apresenta como grupo funcional um nitrogênio ligado diretamente a uma carbonila. Elas podem ser substituídas, no qual os hidrogênios ligados ao nitrogênio são trocados por grupos alquílicos, alquelínicos, arílicos etc. As amidas, assim como as aminas tem caráter básico proveniente dos elétrons livres do nitrogênio, o que faz com que elas também sejam utilizadas para ataques de nucleófilos na síntese orgânica. Também são muito utilizadas na produção de fertilizantes, medicamentos e

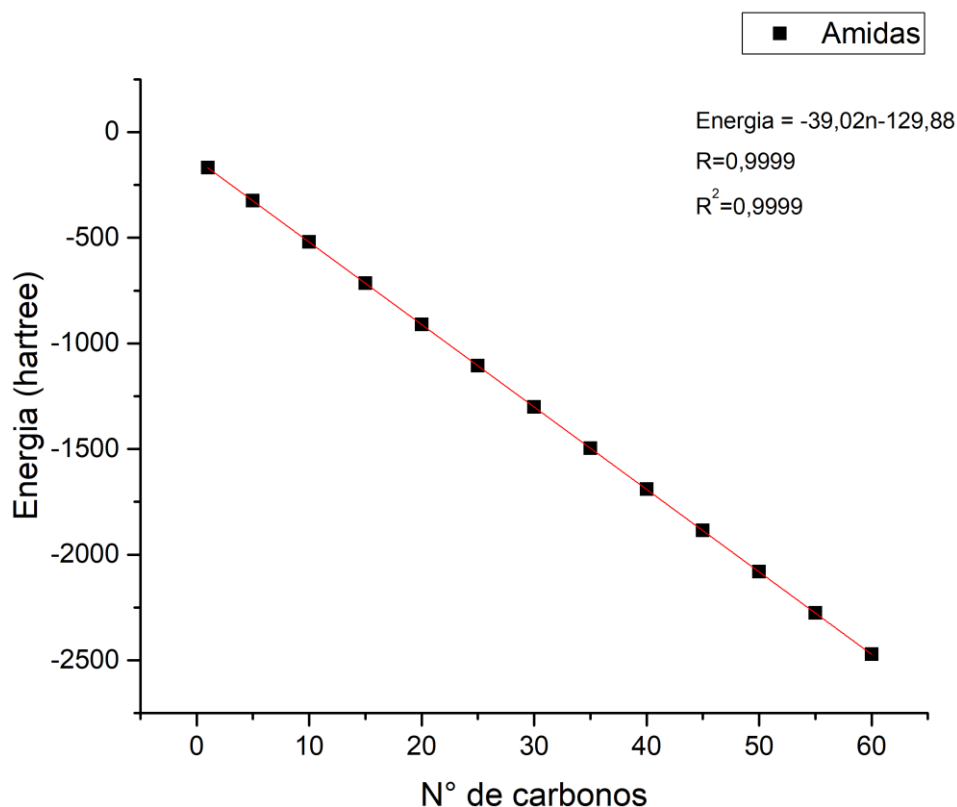
outros diversos compostos orgânicos. Os valores obtidos das propriedades das amidas são mostrados na tabela 8.

**Tabela 8: Propriedades das amidas**

Qt. de carbonos	Energia eletrônica (hartree)	Volume molar (cm <sup>3</sup> /mol)	Energia do HOMO (eV)	Energia do LUMO (eV)	Gap HOMO-LUMO (eV)
1	-40,1857134	26,548	-14,6724	4,3182587	18,9907
5	-196,276404	92,016	-12,0292	4,23257	16,26172
10	-391,391382	160,583	-11,2497	4,19790268	15,44759
15	-586,506356	222,681	-10,9684	4,18739908	15,15577
20	-781,62132	257,611	-10,8377	4,18331737	15,02105
25	-976,736283	376,111	-10,767	4,1814942	14,94847
30	-1171,85128	420,072	-10,7248	4,18056902	14,9054
35	-1366,96624	450,199	-10,6972	4,18002479	14,87726
40	-1562,08121	613,727	-10,6787	4,17972546	14,85838
45	-1757,19618	701,005	-10,6654	4,17953498	14,84493
50	-1952,31114	724,088	-10,6556	4,17939893	14,83503
55	-2147,42613	871,855	-10,6483	4,17931729	14,82757
60	-2342,5411	749,427	-10,6426	4,17926287	14,82183

Inicialmente, foi analisado a energia eletrônica das amidas. O resultado foi mostrado na figura 77.

Figura 77: Energia eletrônica



Observando a figura 77, nota-se que a energia eletrônica das aminas tem um comportamento linear. Essa reta pode ser expressa pela equação 37.

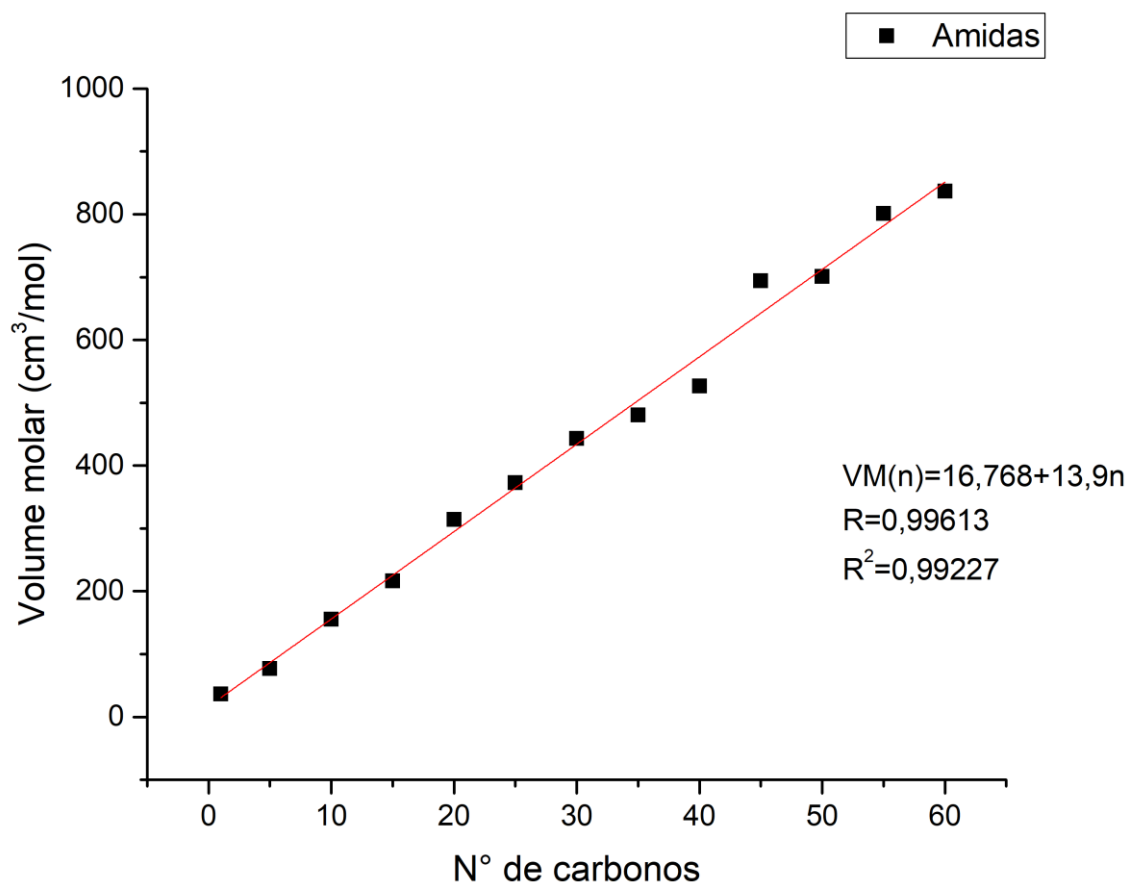
$$Energia(n) = -39,02n - 129,88 \quad (37)$$

De acordo com os valores  $R=0,9999$  e  $R^2=0,9999$  pode-se inferir que a relação está coerente com os resultados obtidos.

Diferentemente dos hidrocarbonetos, o segundo termo tem um valor mais elevado quando comparados. Isso já era esperado já que as amidas por terem mais elétrons devem ter uma energia eletrônica maior. Entretanto, o primeiro termo é igual para todos eles com o valor de  $-39,02$ .

A próxima propriedade é o volume molar. O resultado é mostrado na figura 78.

Figura 78: Volume molar



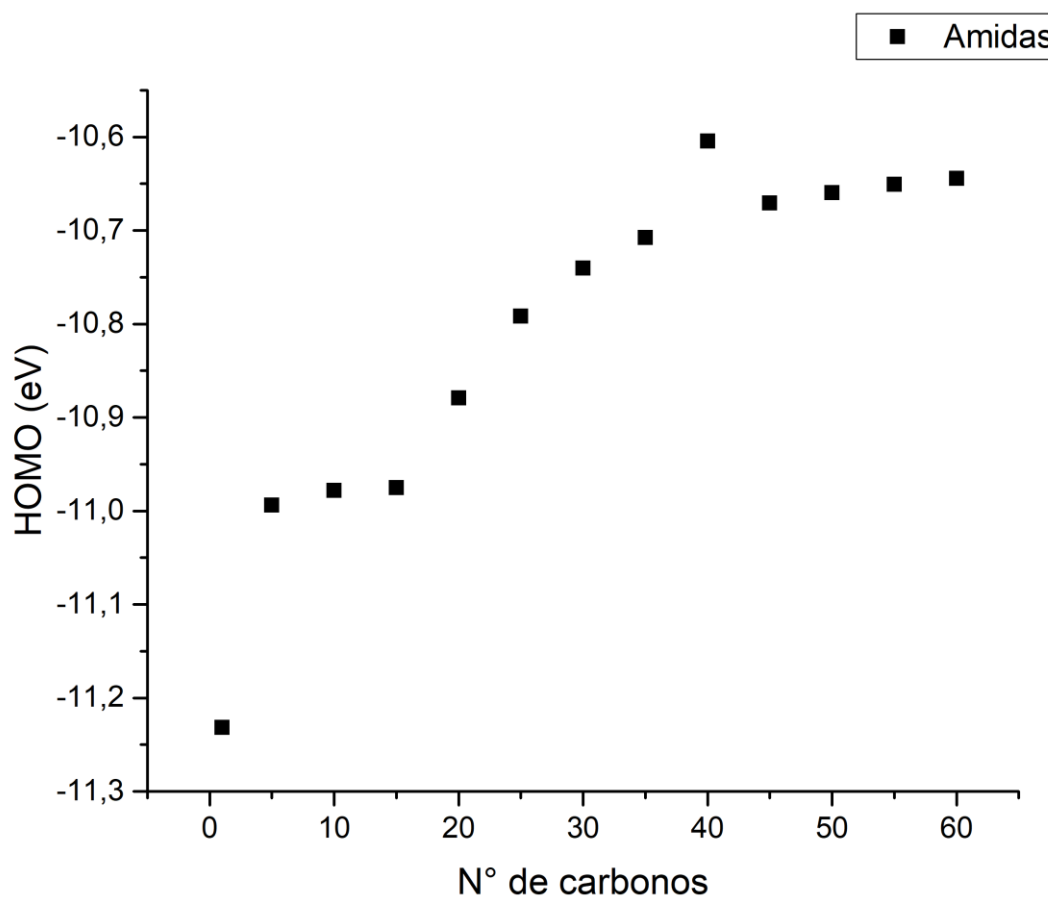
Observando a figura 78, nota-se que o volume molar tem um comportamento bem próximo do linear em função do aumento do número de carbonos. Esse comportamento pode ser expresso pela equação 38.

$$VM(n) = 16,768 + 13,9n \quad (38)$$

De acordo com os valores de  $R = 0,99613$  e  $R^2 = 0,99227$  pode-se inferir que a relação está coerente com os resultados obtidos.

A próxima propriedade é a energia do orbital HOMO. O resultado é mostrado na figura 79.

Figura 79: Energia do orbital HOMO

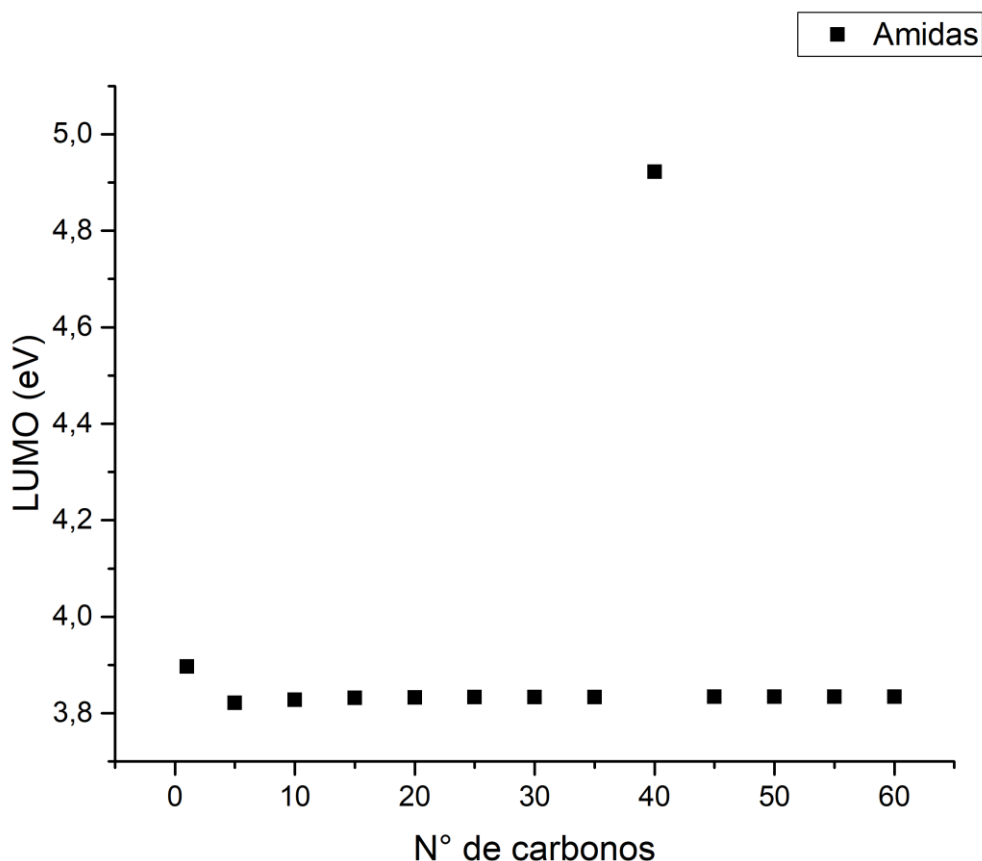


Observando a figura 79, vê-se que a energia do orbital HOMO das amidas se comporta completamente diferente aos outros grupos fazendo com que não seja possível estabelecer uma relação que expresse a energia do orbital HOMO. Além disso, nota-se que ela tende a crescer de modo geral e apresenta um padrão de crescimento exponencial a partir de 15 carbonos. Além disso, nota-se que há uma estrutura com 35 carbonos que foge desse padrão.

A próxima propriedade é a energia do orbital LUMO. O resultado obtido é mostrado na figura 80 abaixo.



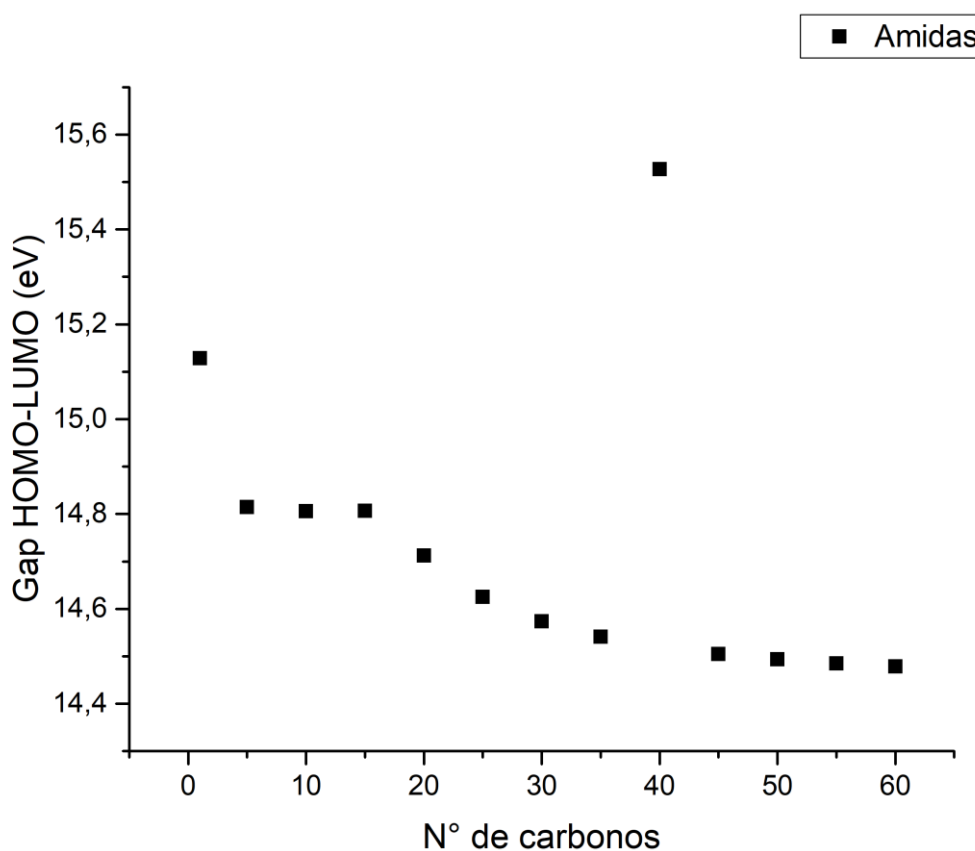
Figura 80: Energia do orbital LUMO



Observando a figura 80, nota-se que o orbital LUMO das amidas diminui com o aumento da cadeia e segue até um valor específico em torno de 3,8eV. Esse comportamento se torna estável a partir de 5 carbonos, diferentemente dos outros grupos que precisavam ter no mínimo 10 carbonos. Além disso, o composto com 40 carbonos tem um LUMO completamente fora do padrão do comportamento, atingindo o valor de aproximadamente 4,9 eV.

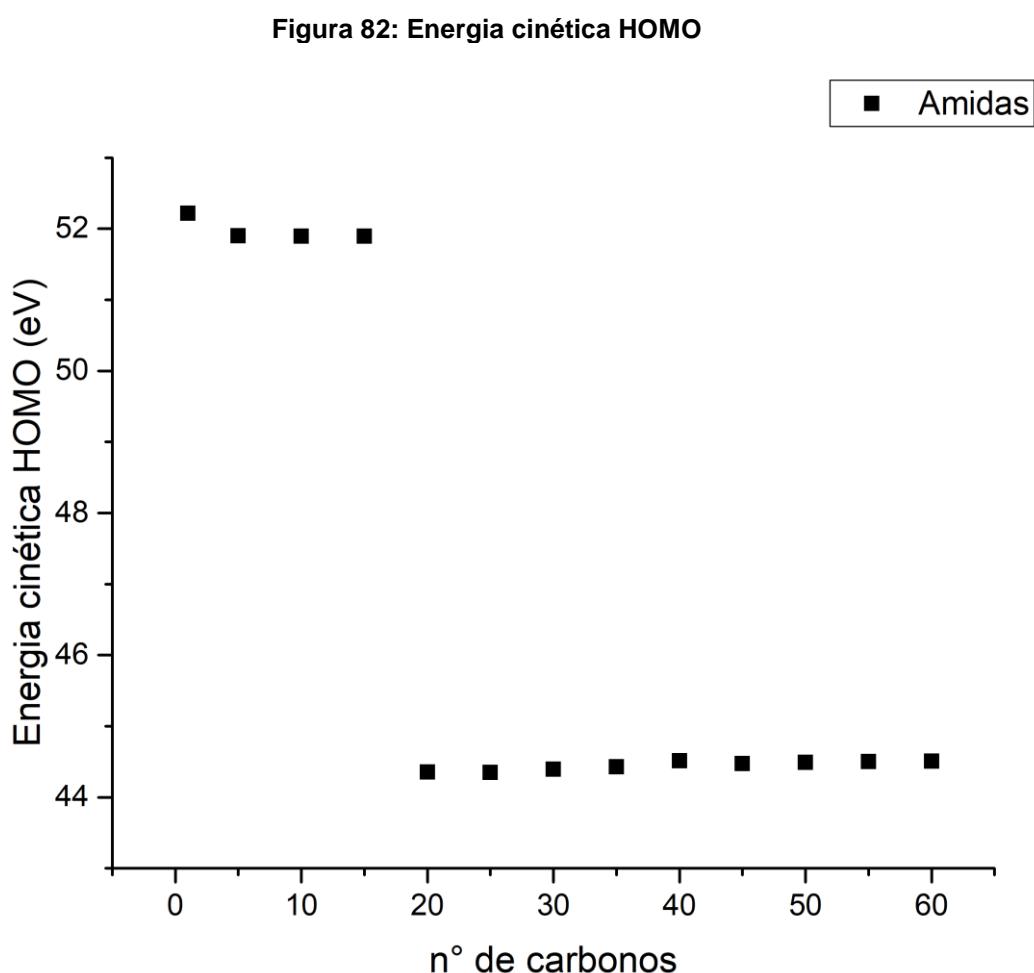
A próxima propriedade é o gap HOMO-LUMO. O resultado é mostrado na figura 81.

Figura 81: Gap HOMO-LUMO



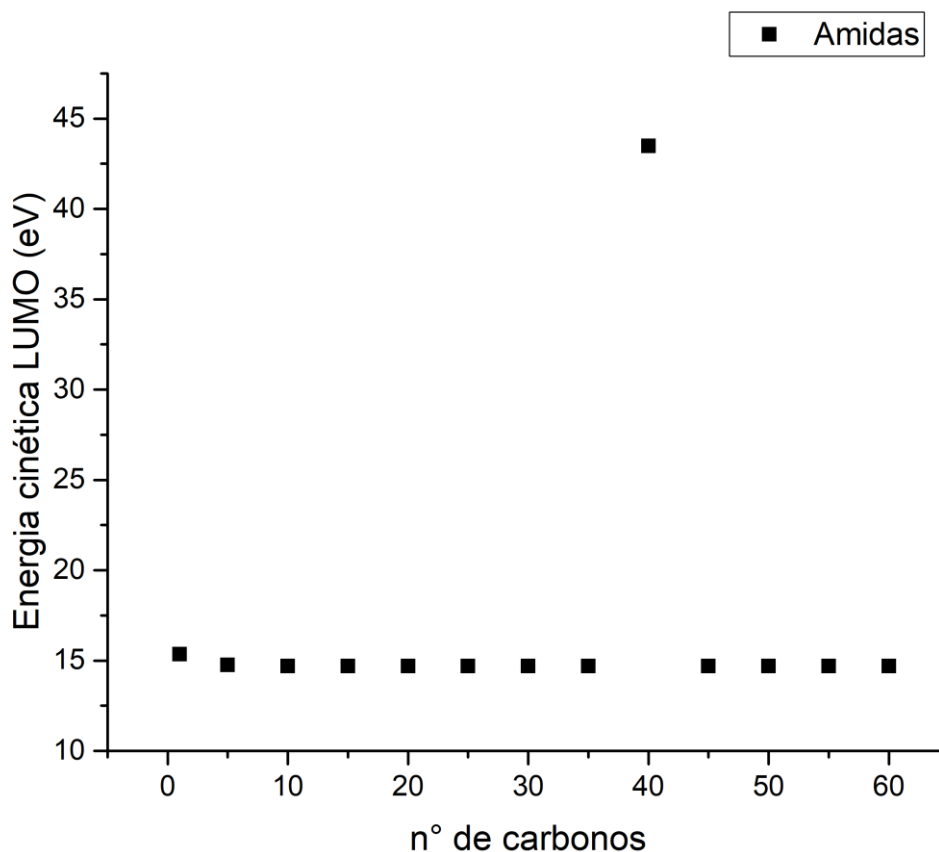
Observando a figura 81, vê-se que o gap HOMO-LUMO se comporta igualmente aos grupos anteriores, ou seja, seu valor diminui com o aumento de carbonos na estrutura. Entretanto, não foi possível estabelecer uma relação que expresse o gap HOMO-LUMO mas pode-se notar que o valor decresce até cerca de 14,5 eV. Além disso, nota-se que a estrutura com 40 carbonos apresenta um comportamento fora do esperado na curva, indo até o valor próximo de 15,5 eV. As próximas propriedades são as energias cinéticas do orbital HOMO e LUMO. Os resultados são mostrados nas figuras 76 e 77 abaixo.

Observando a figura 82, pode-se observar que a energia cinética do HOMO das amidas é bastante interessante. Elas começam até 15 carbonos com a energia bem próxima e bastante alta próximo de 52 eV e quando aumentamos até 20 carbonos, ela cai drasticamente até o valor aproximadamente de 44 eV e se mantém constante praticamente constante a partir de 20 carbonos até 60 carbonos. Entretanto, pode-se notar que há um leve comportamento ondulatório nesses valores.



Observando a figura 83, nota-se que a energia cinética do LUMO, não tem um padrão de decréscimo nem de crescimento. Elas iniciam no valor próximo de 15 eV e se mantêm ligeiramente constante e abaixo desses valores. Entretanto, há uma estrutura com 45 carbonos que fica fora do comportamento mostrado pelos outros compostos.

Figura 83: Energia cinética do LUMO



#### 4.3.3 Comparação entre todos os grupos

Nessa seção será discutido as propriedades obtidas e relacionadas entre as funções orgânicas. Os resultados são mostrados abaixo nas figuras 84 e 85.

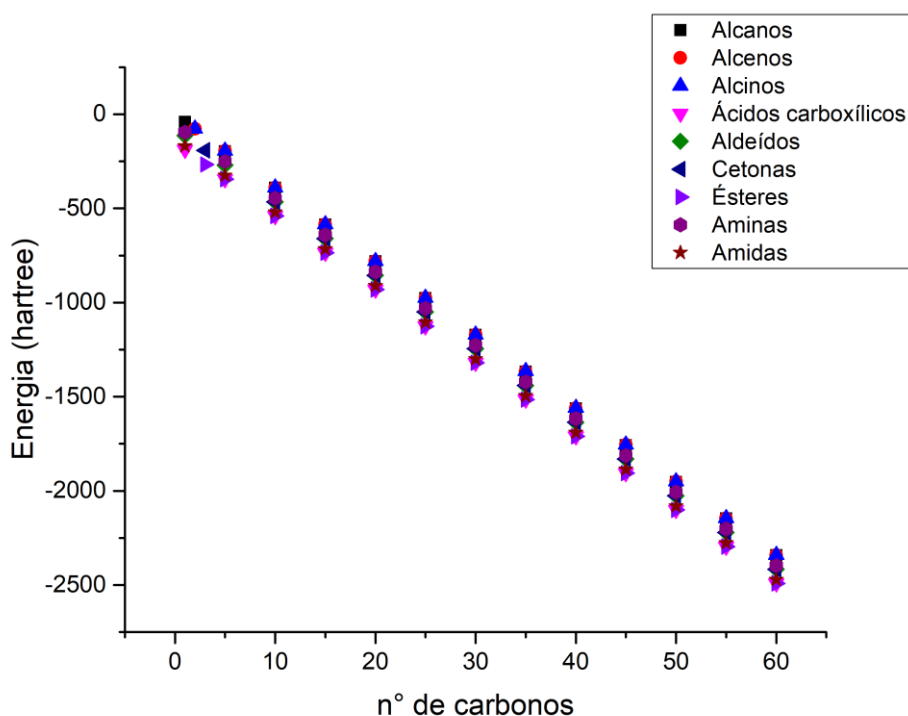
Observando a figura 84, pode-se notar que a energia eletrônica total dos grupos cresce linearmente e cada um pertence a uma reta específica. Neugebauer e Hafelinger (2002) em um trabalho conjunto fizeram a classificação de grupos funcionais de séries homólogas, em que apenas um tipo de grupamento é repetido, como por exemplo, o grupamento  $-CH_2-$  que é repetido na construção dos compostos desse trabalho. Eles fizeram a construção para alcanos, aminas primárias e metil-

ésteres. Eles obtiveram as energias utilizando o nível de cálculo B3LYP/cc-pVTZ. Eles também fizeram regressões lineares, porém colocando a energia eletrônica em função do número de elétrons, de acordo com a equação:

$$E(n) = an + b$$

Em que eles obtiveram os valores de 'a' iguais a -4,87; -4,91 e -4,91 e os valores de 'b' iguais a 8,62; -7,429 e -71,88 para alcanos, aminas primárias e metil-ésteres respectivamente. Comparando com os valores de 'a' e 'b' que eu obtive, que foram -1,16; -56,16 e -149,69 e -30,02 para alcanos, aminas e ésteres respectivamente. Essa diferença de valores é causada pela diferença de tratamento, enquanto que os autores utilizam o número de elétrons como variável independente, eu utilizei o número de carbonos presente na estrutura.

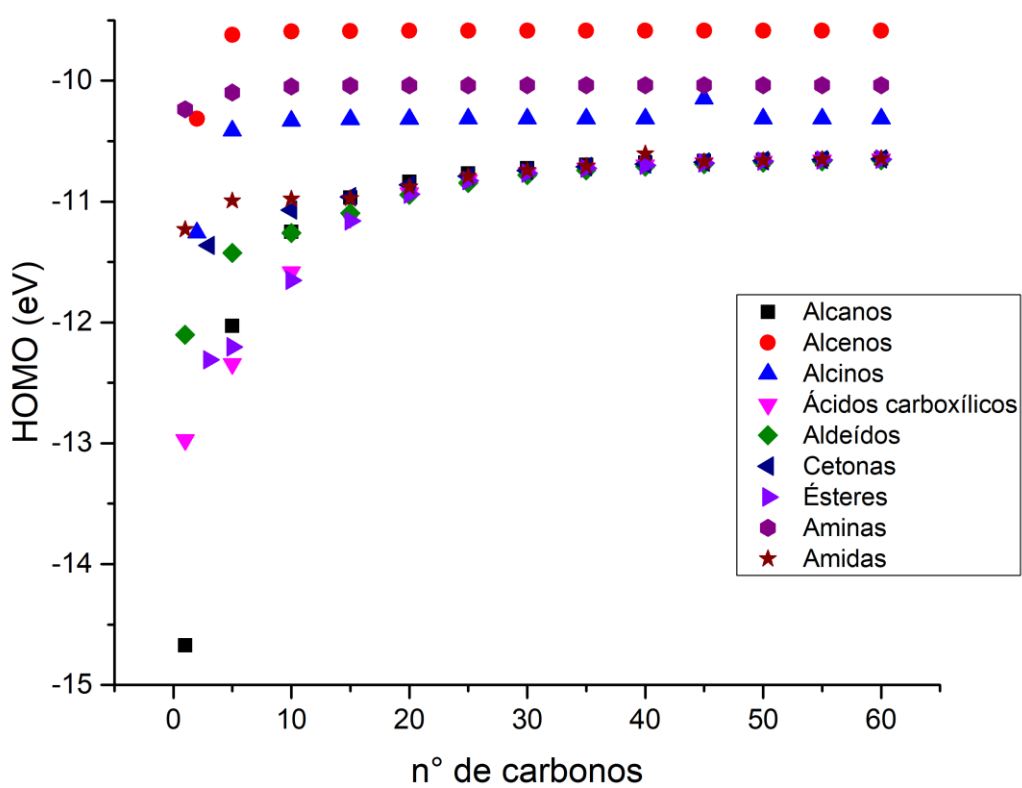
**Figura 84: Energia eletrônica - Todos grupos**



Observando a figura 85, pode-se notar que cada grupo funcional se inicia em um valor específico, e, quando aumentamos a estrutura, a energia do orbital HOMO

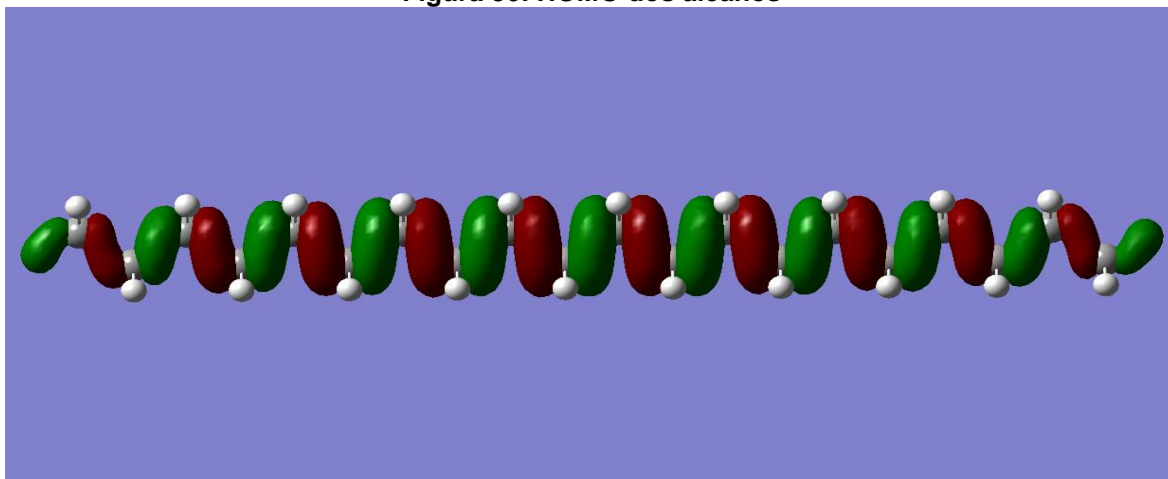
dos grupos funcionais tende ao mesmo valor. Esse fenômeno é visto quando temos 20 carbonos na estrutura e se mantém constante durante o aumento da cadeia, com exceção dos alcenos, aminas e alcinos. Foi feito uma análise desses orbitais e os resultados foram obtidos são mostrados abaixo nas figuras 86, 87, 88 e 89, 90 e 91.

Figura 85: Energia do orbital HOMO – Todos grupos



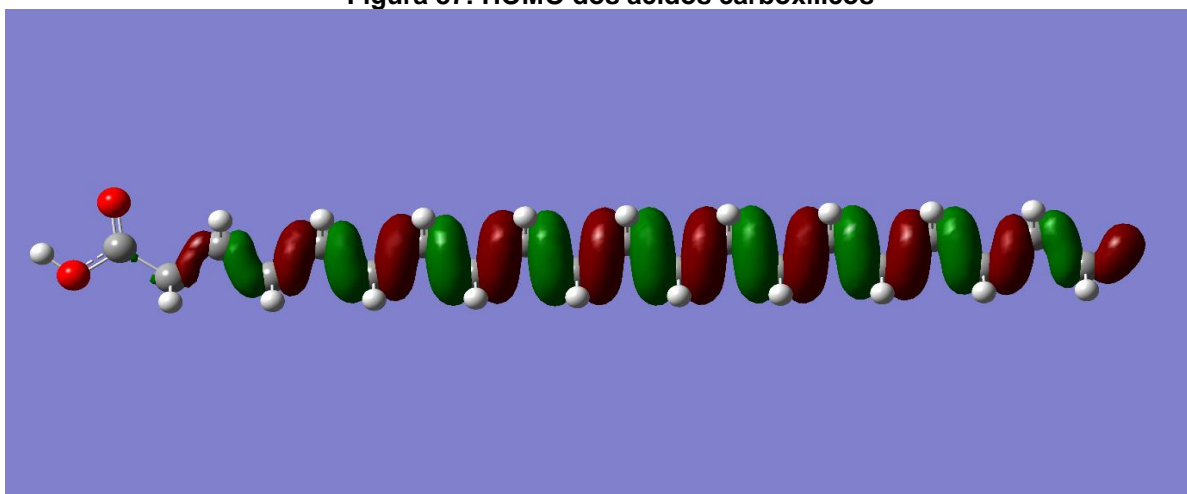
Observando a figura 86, nota-se que a distribuição espacial do orbital HOMO é homogênea entre os carbonos, o que já era esperado visto que os alcanos não tem algum outro grupo funcional que possa deslocar os elétrons para mais próximo deles.

**Figura 86: HOMO dos alcanos**



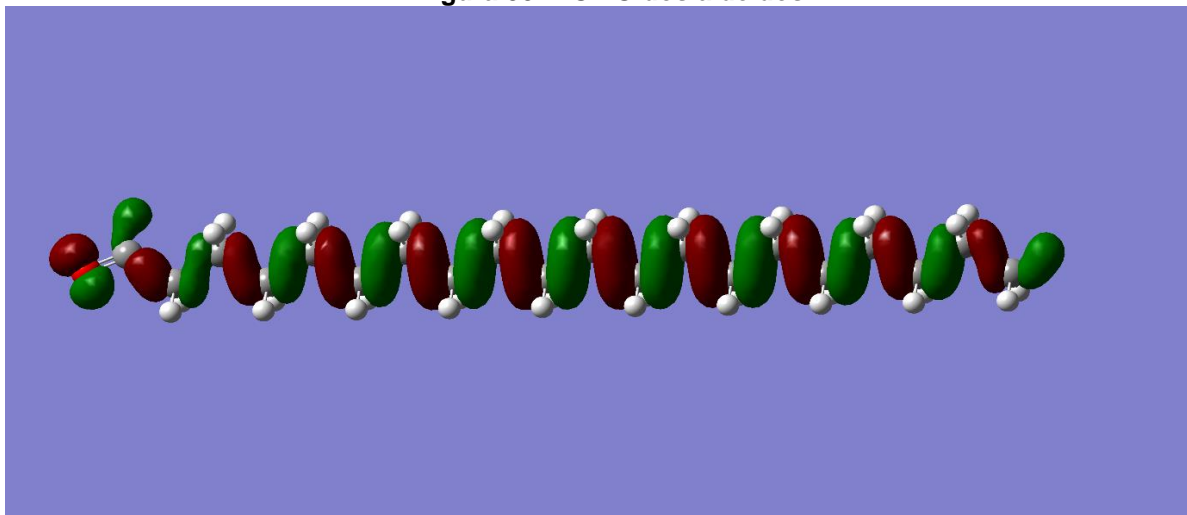
Observando a figura 87, nota-se que a distribuição espacial dos ácidos carboxílicos também é homogênea. Esse resultado era inesperado já que a presença dos dois átomos de oxigênios ligados ao carbono na ponta esquerda da molécula são eletronegativos e puxam os elétrons mais fortemente para si. Sendo assim, com o aumento da cadeia carbônica nota-se que os elétrons do HOMO ficam espalhados homogeneamente pela molécula.

**Figura 87: HOMO dos ácidos carboxílicos**



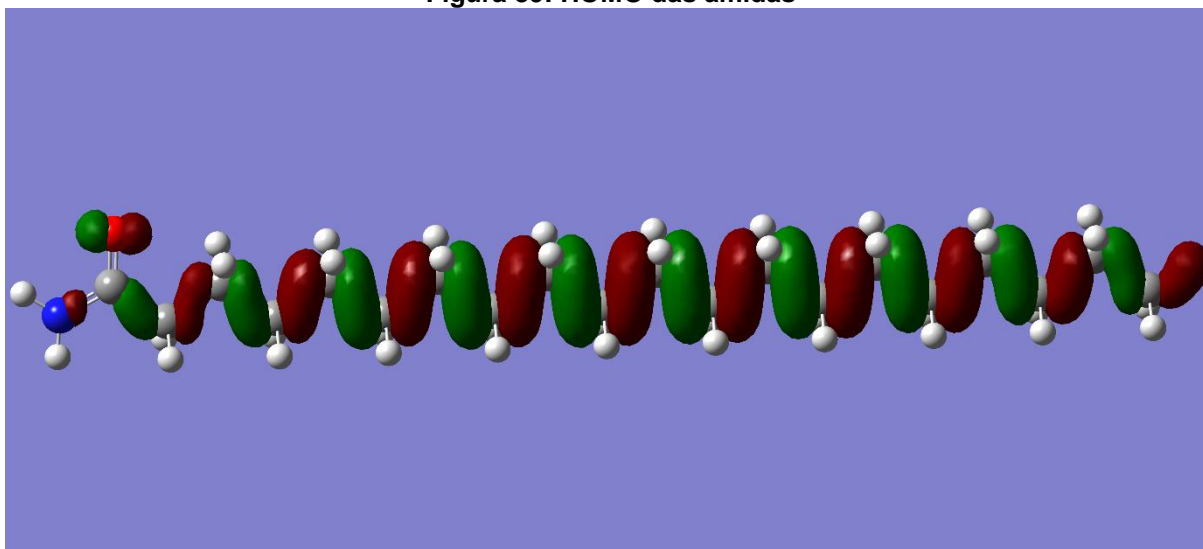
Observando a figura 88 acima, nota-se que a distribuição espacial do orbital HOMO também é homogênea entre os carbonos. Entretanto, pode-se ver que também há uma presença no grupo carbonila dos aldeídos, diferentemente dos ácidos carboxílicos mesmo com dois átomos de oxigênio na extremidade.

**Figura 88: HOMO dos aldeídos**



Observando a figura 89, nota-se que para as amidas também há uma distribuição espacial do HOMO de forma homogênea pelos carbonos da molécula. Além disso, igualmente aos aldeídos, há uma localização nos átomos de nitrogênio e oxigênio do grupo funcional.

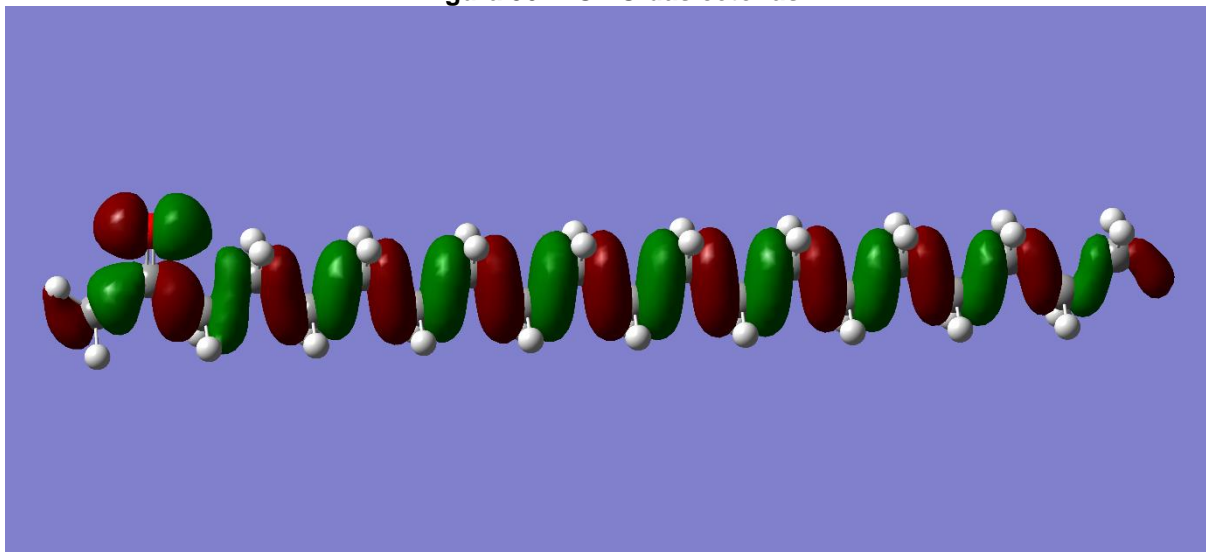
**Figura 89: HOMO das amidas**





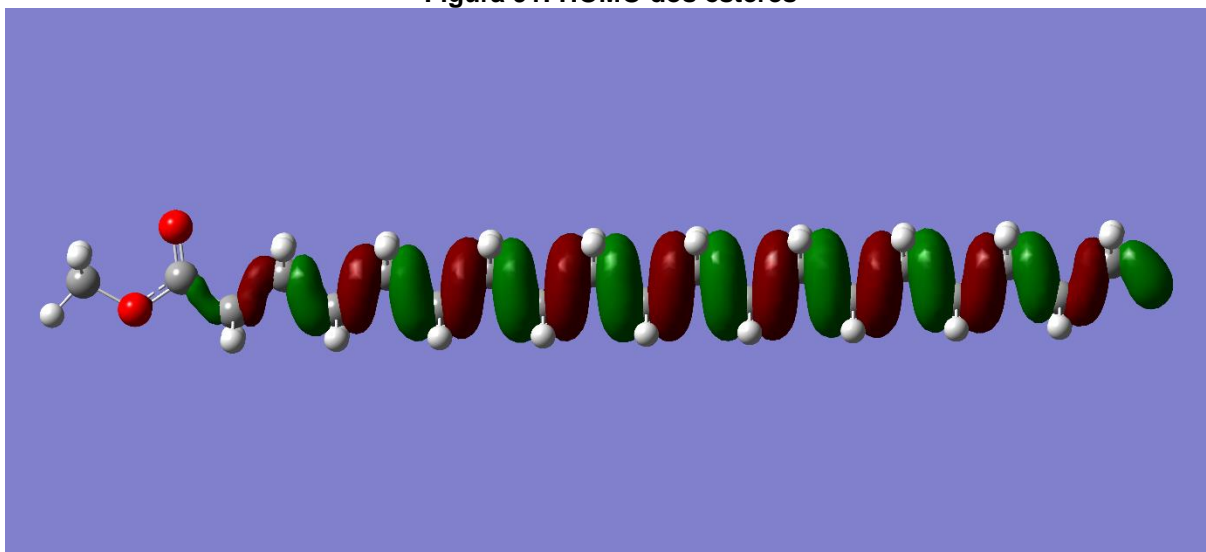
Igualmente aos alcanos, aldeídos e amidas, as cetonas tem a distribuição espacial do HOMO homogênea pelos carbonos da molécula. Entretanto, nota-se que diferentemente dos aldeídos, há um maior volume no átomo de carbono e oxigênio do grupo carbonila.

**Figura 90: HOMO das cetonas**



Observando a figura 91, nota-se que os ésteres também tem uma distribuição homogênea do HOMO e igualmente aos ácidos carboxílicos, eles não apresentam um volume nos átomos de oxigênios presentes no grupo funcional.

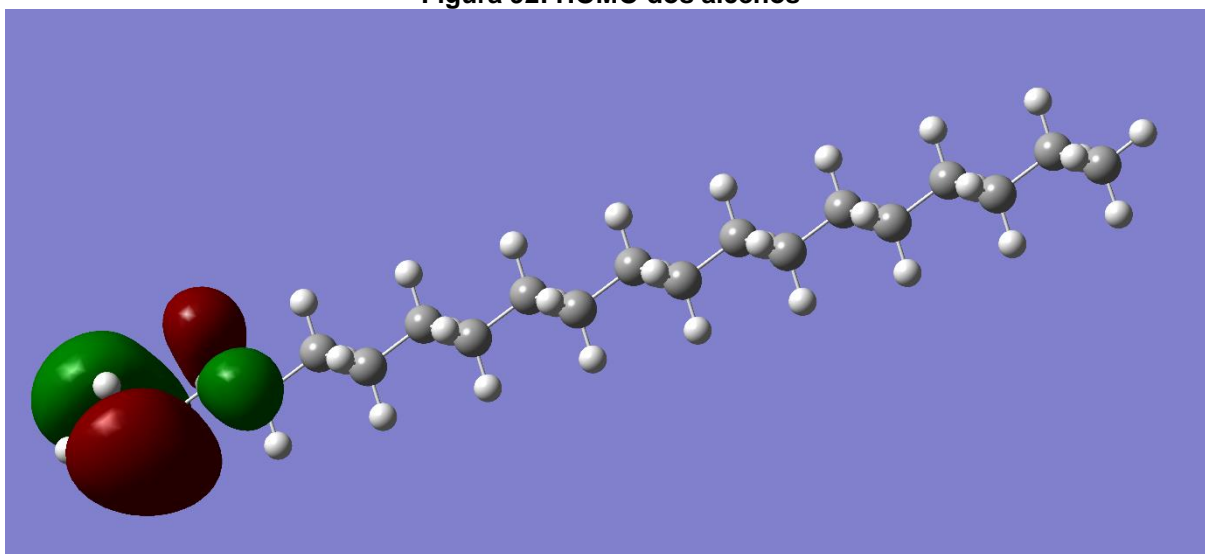
**Figura 91: HOMO dos ésteres**



Observando as figuras anteriores, pode-se inferir que os orbitais HOMO desses grupos funcionais são bem parecidos em questão da distribuição espacial, o que pode indicar porque os valores de HOMO tendem ao mesmo valor. Essa distribuição espacial é a mesma para esses grupos funcionais mesmo com o aumento do número de carbonos.

Porém, quando observamos o HOMO dos grupos que ficam fora desse comportamento, temos os seguintes resultados:

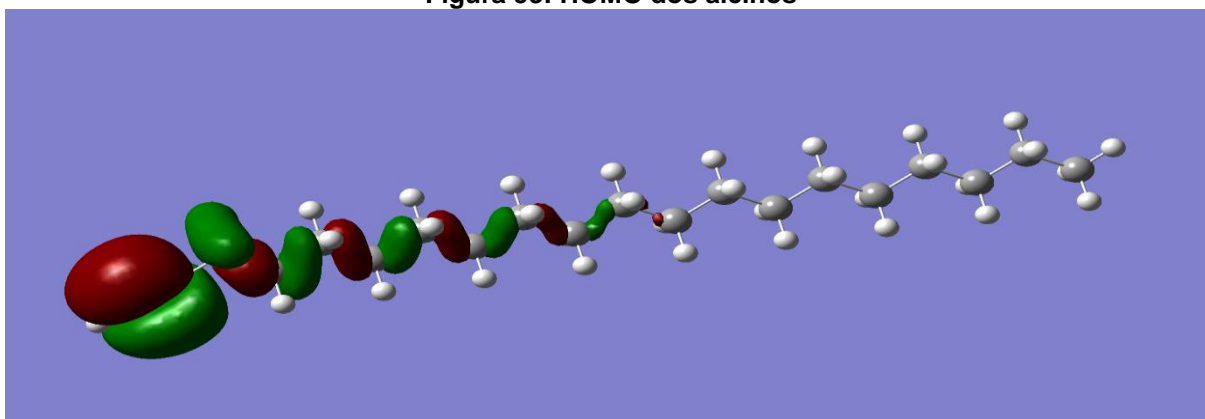
**Figura 92: HOMO dos alcenos**



Observando a figura 92, nota-se que a distribuição dos orbitais HOMO dos alcenos é localizado exclusivamente nos carbonos da dupla ligação, diferentemente dos outros grupos citados anteriormente. Aparentemente, a dupla ligação carbono-carbono contribui mais para o aumento da energia do HOMO comparado com a dupla ligação carbono-oxigênio presente nos grupos carbonilados.

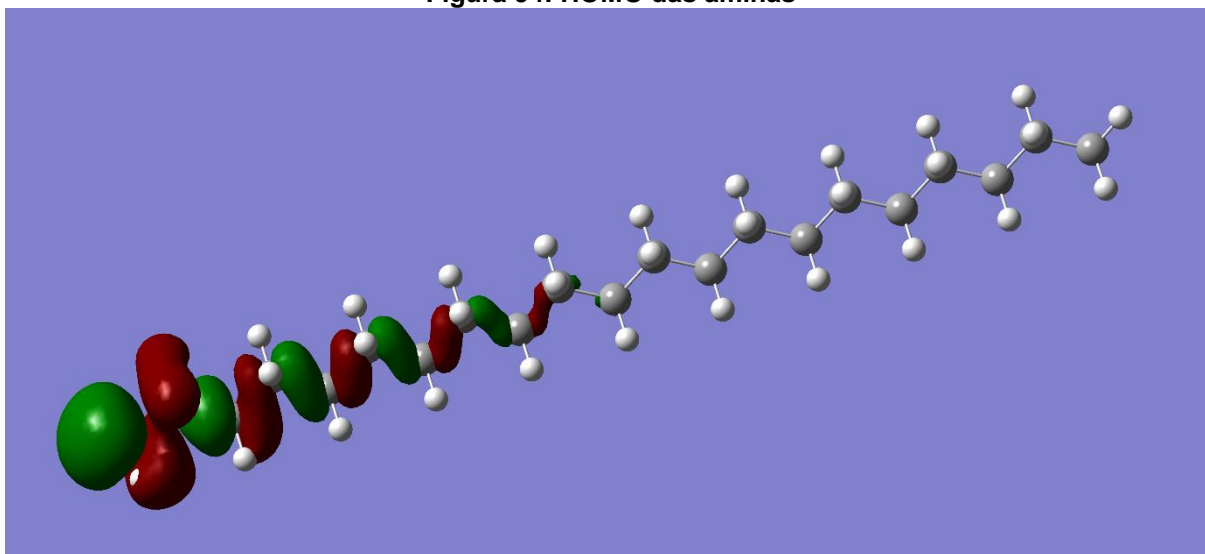
Observando a figura 93 acima, nota-se que para os alcinos o comportamento é semelhante aos alcenos, no qual o HOMO se localiza a maior parte nas ligações pi entre os carbonos. Entretanto, nota-se que ainda existe uma pequena parte distribuída do meio da molécula e se aproximando da tripla ligação.

Figura 93: HOMO dos alcinos



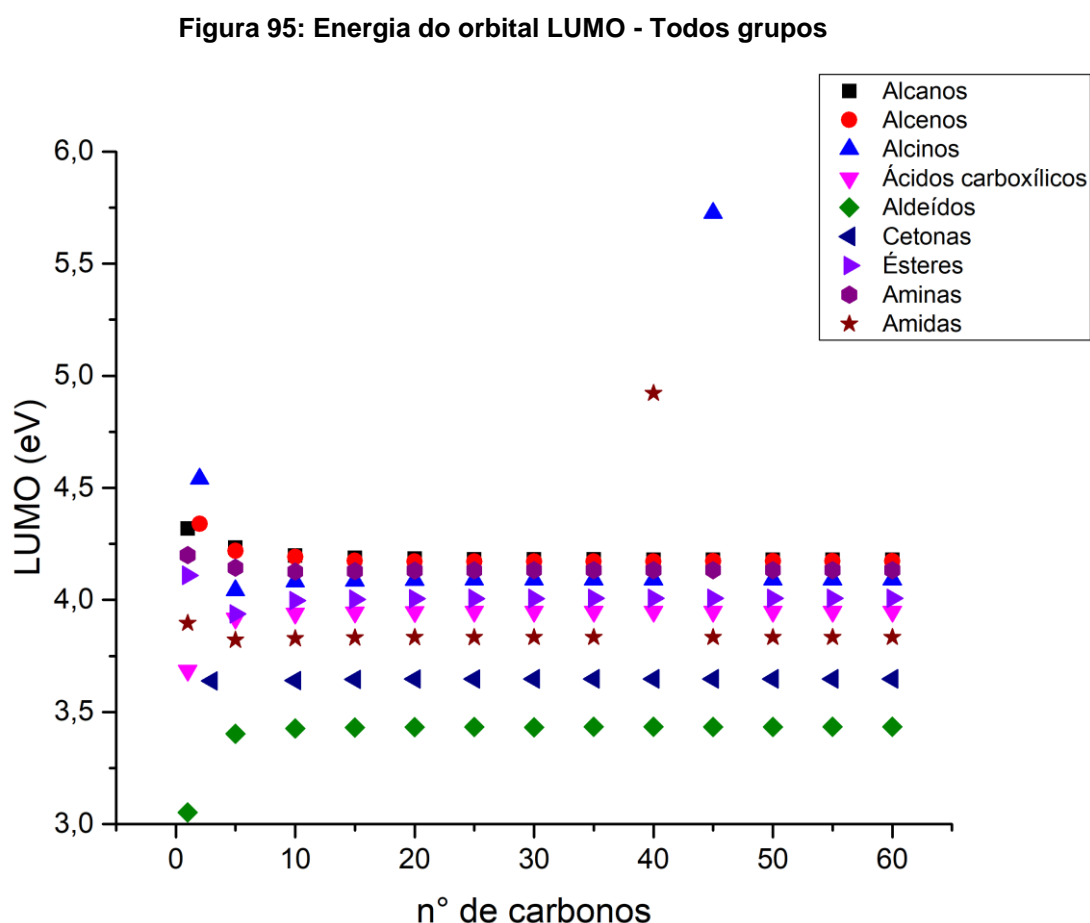
Observando a figura 94, nota-se que existem o mesmo comportamento dos alcenos e alcinos, no qual os elétrons do HOMO se localizam a maior parte no átomo de nitrogênio e uma parte distribuída até o meio da molécula. O interessante é que as amidas também apresentam um átomo de nitrogênio e não apresentam a localização do HOMO de modo semelhante as aminas.

Figura 94: HOMO das aminas



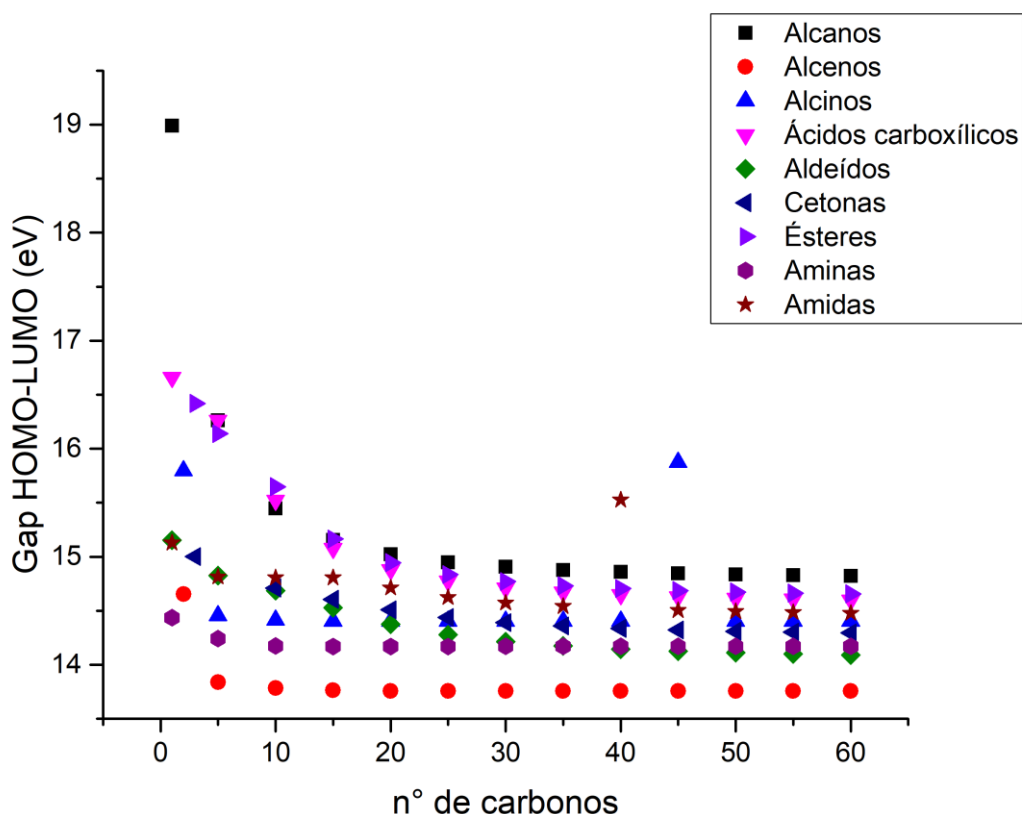
Observando as figuras, nota-se que a distribuição espacial dos orbitais HOMO dos alcenos, alcinos e aminas são muito diferentes dos grupos funcionais restantes. Os alcinos e aminas ainda apresentam uma leve distribuição espacial voltada para o centro da molécula, enquanto que para os alcenos apresentam apenas a distribuição espacial localizada na dupla ligação. Uma hipótese para esse fenômeno possa ser por consequência da eletronegatividade do carbono com as hibridizações  $sp$  e  $sp^2$  e do nitrogênio nas aminas.

Já para a energia do orbital LUMO, nota-se que cada grupo funcional tende a um valor específico. Além disso, alguns grupos como alcenos, alcanos e alcinos tem valores de energia próximos, o que não acontece nos orbitais HOMO. Entretanto, para os grupos restantes nota-se que esses valores são diferentes, como pode ser visto na figura 95.



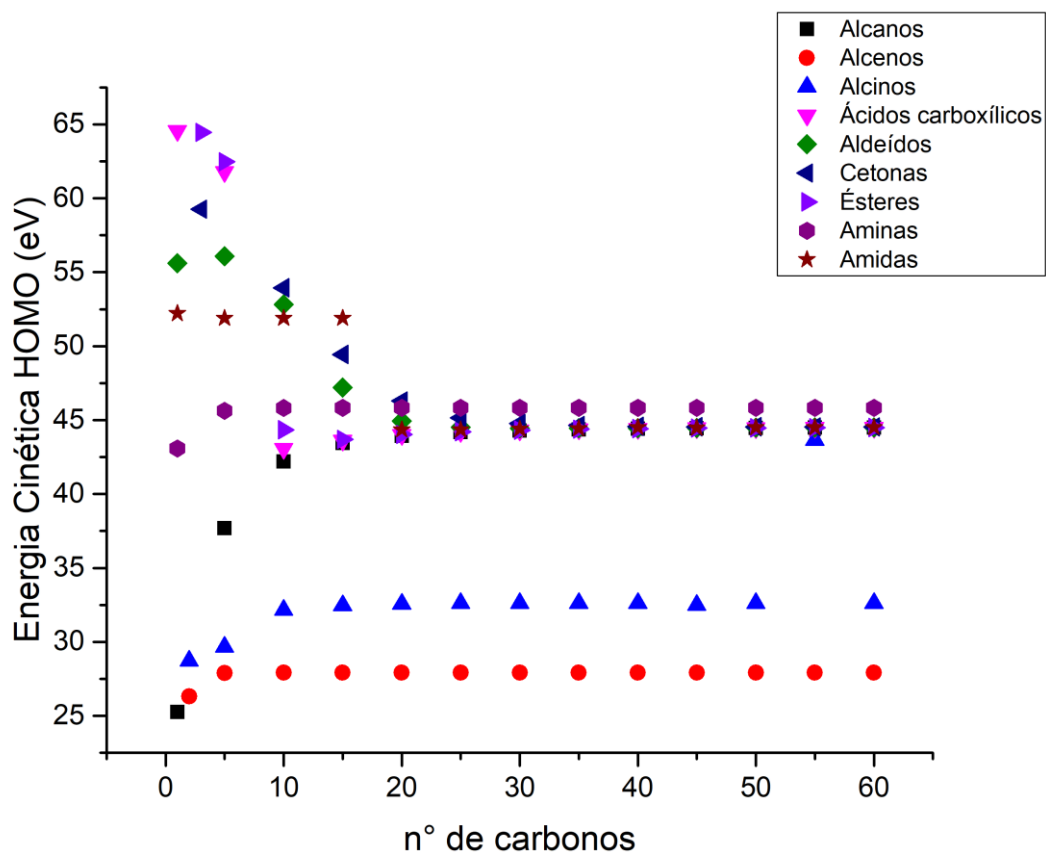
Observando a figura 96, pode-se inferir que os alcenos tem o menor valor do gap entre todos os grupos. Além disso, pode-se ver que alguns grupos tendem para valores específicos e outros para valores próximos.

Figura 96: gap HOMO-LUMO - Todos grupos



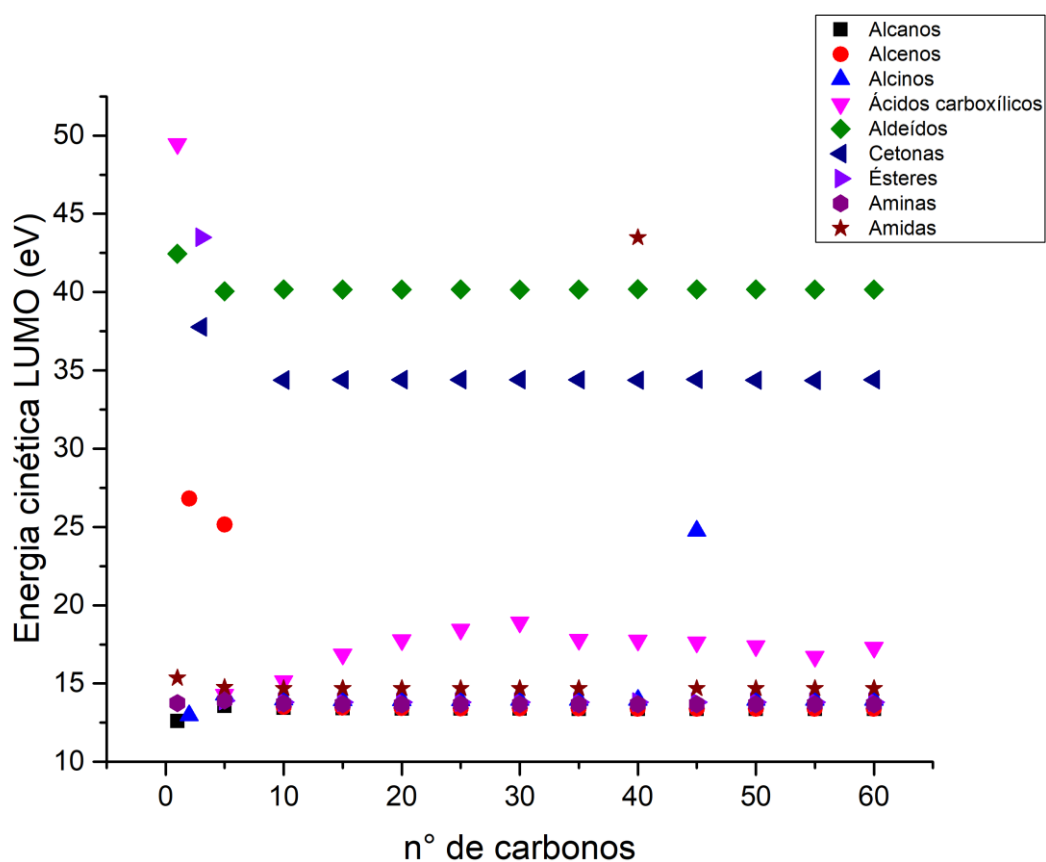
Quando observamos a energia cinética do elétron no orbital HOMO acontece um fenômeno interessante. Para os hidrocarbonetos a energia cinética aumenta quando acrescentamos carbonos na estrutura. Novamente, os alcenos e alcinos tem a menor energia cinética dentre todos os grupos funcionais. Já quando observamos os grupos restantes, todos eles diminuem a energia cinética do elétron no orbital HOMO, e novamente tendem para um valor constante quando se aumenta a quantidade de carbonos. Além disso, os alcanos também tendem para esse mesmo valor, enquanto que apenas os alcenos e alcinos não seguem esse mesmo padrão. Uma hipótese para esse comportamento se deve às ligações dupla e tripla entre os carbonos conseguirem estabilizarem o deslocamento eletrônico e não permitir que o elétron possa se deslocar tão facilmente na molécula, o que possa ser causado pela eletronegatividade dos carbonos com hibridização  $sp$  e  $sp^2$  dos alcinos e alcenos, respectivamente, como pode ser visto na figura 97.

Figura 97: Energia cinética do HOMO - Todos grupos



Quando observamos a energia cinética do elétron no orbital LUMO, pode-se notar que muito grupos tendem ao mesmo valor com o acréscimo de carbonos, com exceção dos ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas. Aparentemente, a carbonila presente nesses grupos funcionais deve ser a mais responsável por esse comportamento. Além disso, eles também são os grupos que tem o maior valor de energia cinética, desconsiderando alguns valores anômalos que surgem no gráfico, como pode ser visto na figura 98.

Figura 98: Energia cinética do LUMO - Todos grupos



Já para a energia de ionização, nota-se que cada grupo tende a um valor específico com o aumento do número de carbonos. Observando a figura, vê-se que os alcenostem a menor energia de ionização e os grupos restantes tem a energia de ionização muito próxima, em torno de 10 eV e 11 eV. Também foi obtido o valor experimental dessas energias de ionização para alguns grupos funcionais, mostrado na tabela abaixo.

Figura 99: Energia de Ionização

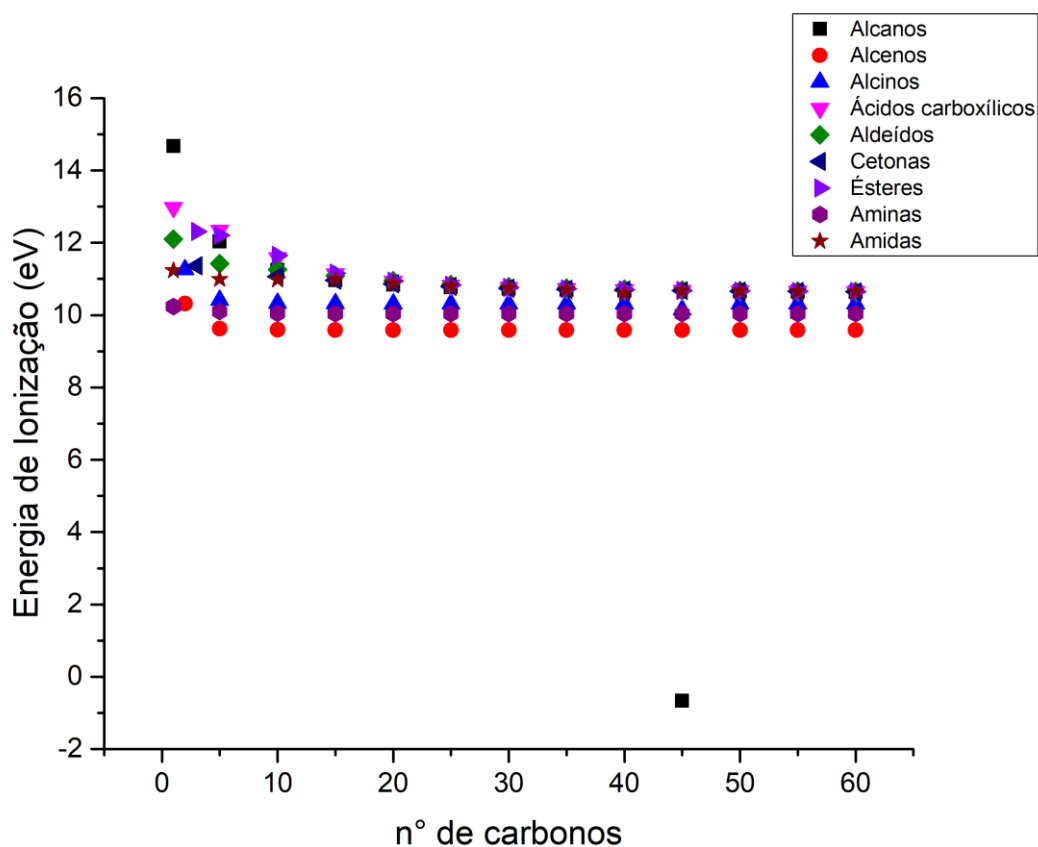


Tabela 9: Energia de ionização (eV)

Grupo funcional	Nº de carbonos	Energia de Ionização (Koospmans)	Energia de Ionização – (teórica)	EI (experimental)
Alcanos	1	14,67244	-	12,61
	5	12,02915	-	10,37
	10	11,24968	-	9,73
Alcenos	2	10,31383	9,075554	10,51
	5	9,620835	8,263525	9,5
	10	9,592481	8,200686	9,48
Alcinos	2	11,25586	10,08908	11,41
	5	10,41225	9,075337	10,05



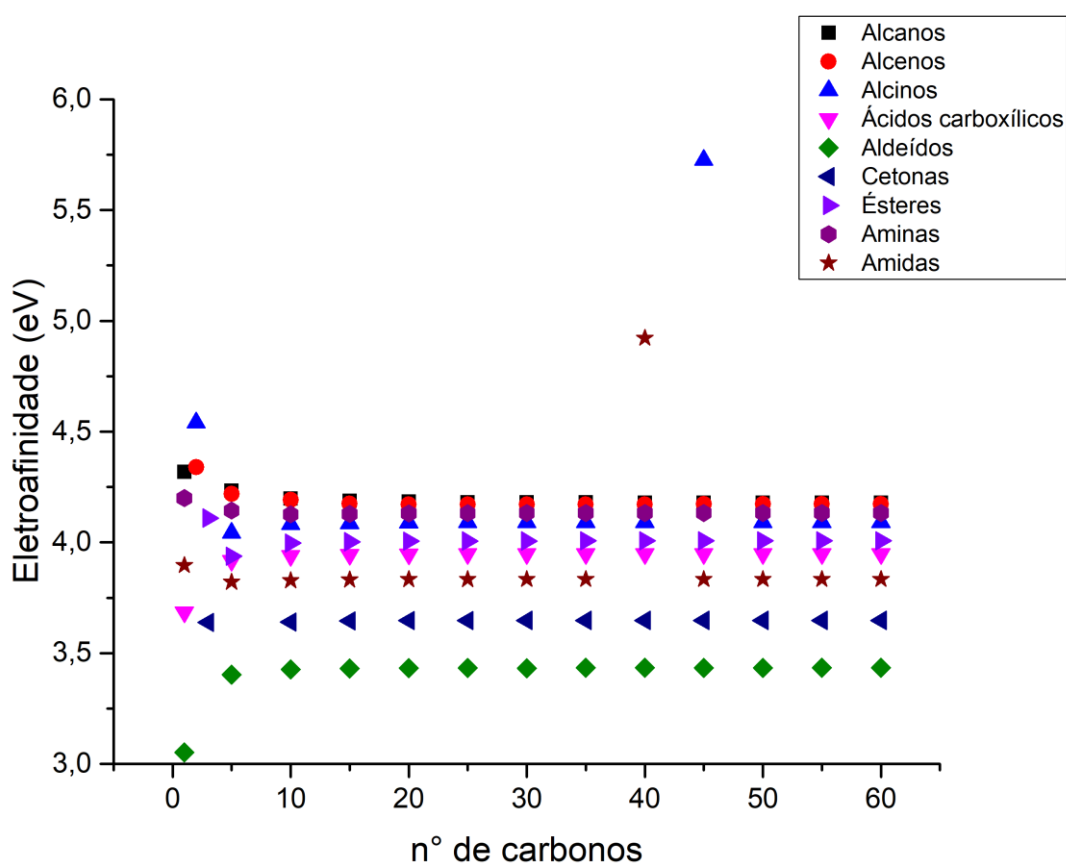
	10	10,3322	9,00183	9,91
Ácidos carboxílicos	1	12,97325	10,06463	11,31
	5	12,34399	9,277036	10,53
Aldeídos	1	12,10265	9,442271	10,88
	5	11,42403	8,581945	9,72
Cetonas	3	11,36275	8,331927	9,703
	5	11,07039	-	9,31
Ésteres	3	12,31006	-	10,25
	5	12,20184	-	10,04
Aminas	1	10,23568	8,134685	9,45
	5	10,09831	7,877605	8,7
	10	10,04786	7,84275	8,5
Amidas	1	11,23137	8,665244	9,7

Como pode ser observado na tabela 9, as energias de ionização tanto obtidas pelo teorema de Koopmans e pelo método da diferença de energia entre o estado neutro e o estado catiônico da molécula são próximos dos valores experimentais, o que mostra que os métodos utilizados estão coerentes. Além disso, em algumas funções orgânicas pode-se notar que um método se aproxima mais do experimental que o outro para algumas funções, como é o exemplo dos alcenos, alcinos e amidas para o método de Koopmans.

Baseando no teorema de Koopsman, no qual diz que a eletroafinidade é igual a energia do LUMO das moléculas, podemos construir o gráfico da figura 100 que é semelhante ao gráfico da energia do orbital LUMO, no qual temos os mesmos comentários para essa propriedade, mostrando que os aldeídos tem a menor

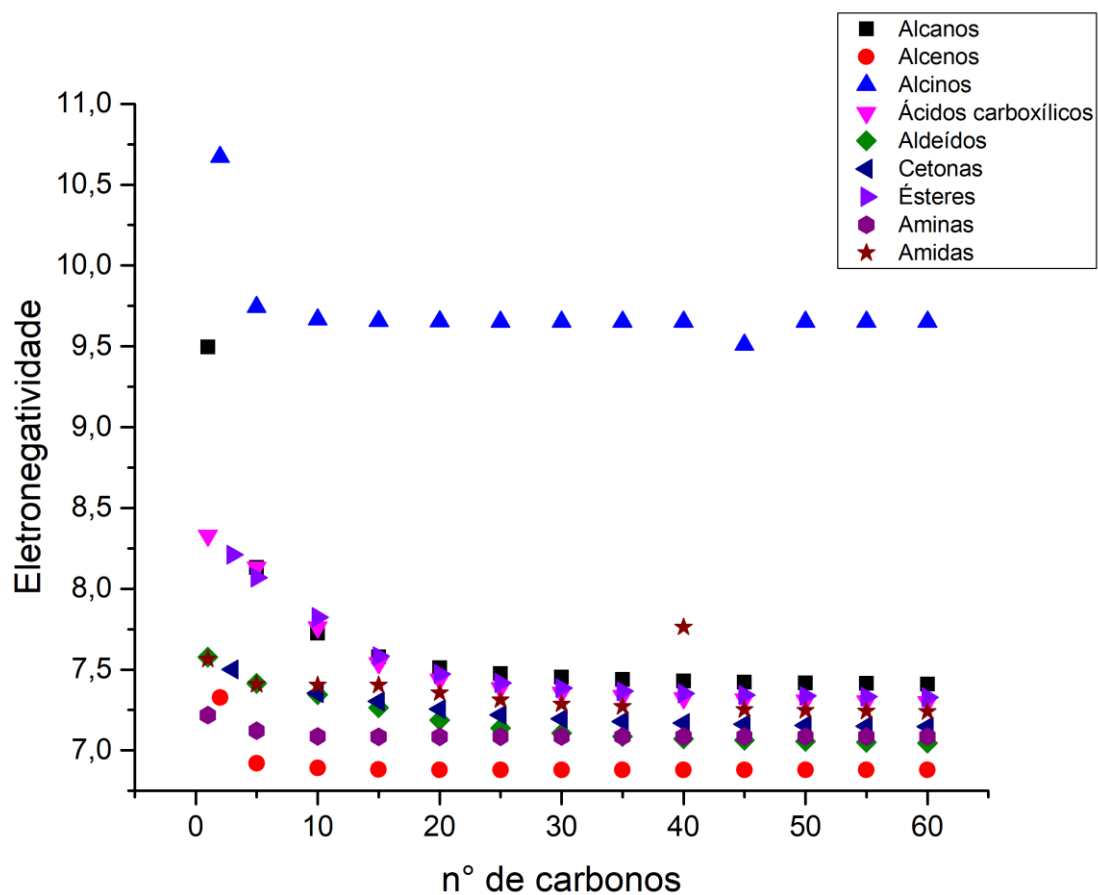
eletroafinidade de todos os grupos e os alcanos, alcenos, alcinos e aminas tem a maior eletroafinidade de todos os grupos. Além disso, nota-se que suas eletroafinidades são bastante próximas. Também pode-se ver que há o salto de dois compostos fora do comportamento, a estrutura com 40 carbonos das amidas e a estrutura com 45 carbonos dos alcinos.

Figura 100: Eletroafinidade - Todos grupos



Observando a figura 101, nota-se que a eletronegatividade dos grupos funcionais é bem próxima para muitos grupos, com exceção dos alcinos e dos alcenos, que tem a maior eletronegatividade e a menor eletronegatividade, respectivamente. Além disso, pode-se observar que há um padrão de decréscimo desses valores para um valor específico para cada grupo. Também pode-se ver que existem um composto com 40 carbonos nas amidas que foge do comportamento.

Figura 101: Eletronegatividade - Todos grupos



Como os orbitais HOMO e LUMO tiveram bastante destaque nos comportamentos dos grupos funcionais, tomei a liberdade de fazer uma razão entre os valores obtidos e obtive o gráfico 102. Observando ele é possível inferir que cada grupo tende para um valor específico que é demonstrado na tabela 11.

:

Figura 102: HOMO/LUMO - Todos grupos

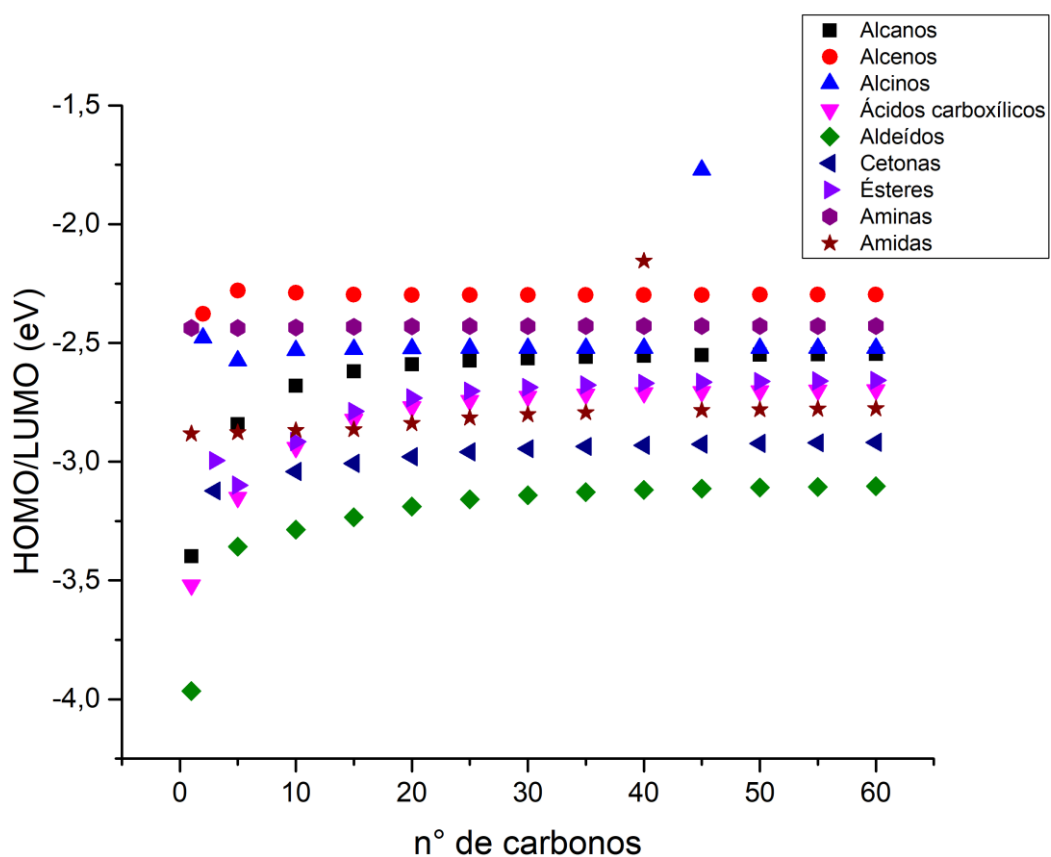
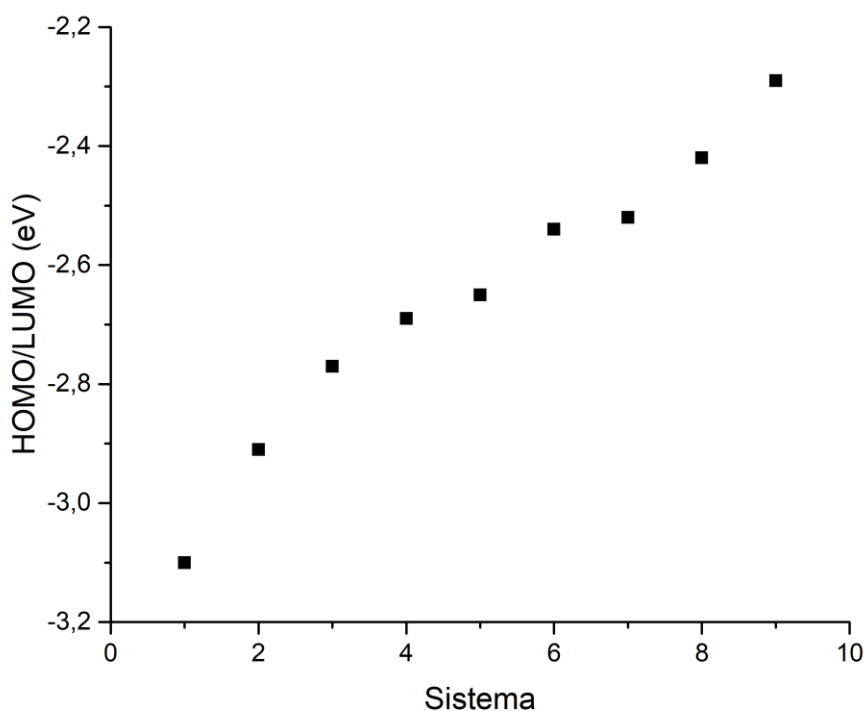


Tabela 9: Razão entre a energia do HOMO e LUMO

Grupo funcional	HOMO/LUMO (eV)
<i>Alcanos</i>	-2,54
<i>Alcenos</i>	-2,29
<i>Alcinos</i>	-2,52
<i>Ácidos carboxílicos</i>	-2,69
<i>Aldeídos</i>	-3,1
<i>Cetonas</i>	-2,91
<i>Ésteres</i>	-2,65
<i>Aminas</i>	-2,42
<i>Amidas</i>	-2,77

Colocando os valores obtidos em um sistema crescente de valores, obtemos o gráfico da figura 103.

Figura 103: Razão HOMO/LUMO em ordem crescente



Observando a figura 103, nota-se que a razão HOMO/LUMO para os grupos tende a um comportamento quase linear. Observando os cinco primeiros grupos com o maior valor da razão HOMO/LUMO, é possível notar que todos eles são pertencentes aos grupos que não apresentam o grupo carbonila em suas estruturas, são eles: alcanos, alcenos, alcinos e aminas. Os alcenos tem a maior razão HOMO/LUMO, com o valor de -2,29 eV. A causa desse valor é por conta da energia dos orbitais HOMO dos alcenos serem as maiores de todos os grupos, o que pode ser explicado por causa dos elétrons da ligação pi presentes. Além disso, quando mais aumentamos a quantidade de ligações duplas, mais aumentamos essa o valor dessa razão, pois a dupla ligação aumenta consideravelmente a energia do orbital HOMO e

diminui a energia do orbital LUMO. Fazendo um cálculo no mesmo nível HF 6-311g para um alceno com 60 carbonos completamente conjugados, o valor do HOMO aumenta para -6,02 eV e o LUMO diminui para 0,58 eV. O mesmo também é observado para um alcino com 60 carbonos com ligações triplas conjugadas. O mesmo nível de cálculo foi aplicado (HF-6311g) para esse alcino e a energia do orbital HOMO aumenta até -8,36 eV e a energia do LUMO decresce até se tornar negativa com o valor de -0,437 eV.

Logo abaixo dos alcenos ficam as aminas com o valor de -2,42 eV. As aminas tem um par de elétrons sobrando no seu orbital e tem o comportamento parecido com os elétrons pi dos alcenos, o que faz com que elas também tenham valores altos dos orbitais HOMO, ficando em segundo lugar. Depois das aminas, vem os alcinos com o valor de -2,52 eV para a razão HOMO/LUMO. Para os alcinos existem duas ligações pi em sua estrutura o que faz com seja esperado um maior valor do HOMO mas elas ainda ficam atrás das aminas e alcenos. Depois dos alcinos, vem os hidrocarbonetos que apresentam o valor da razão HOMO/LUMO igual a -2,54 eV, diferenciando os alcinos por apenas -0,02 eV, o que faz com que pareça que os alcanos são muito parecidos com os alcinos por causa da proximidade dos valores.

Após os alcanos, temos os ésteres com o valor da razão HOMO/LUMO igual a -2,65 eV. Foi discutido anteriormente e foi observado que a energias dos orbitais HOMO dos grupos carbonilados tende ao mesmo valor quando aumentamos a cadeia, o que mostra que a razão HOMO/LUMO se dá diferente para esses grupos por causa do orbital LUMO, que é diferente para cada grupo funcional. Como foi visto anteriormente, os grupos carbonilados tem os menores valores dos orbitais LUMO, o que faz com que a dupla ligação carbono-oxigênio não contribua tanto para o aumento da energia do LUMO em comparação com os elétrons pi dos outros grupos.

## **5 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Por fim, é concluído-se que algumas propriedades são melhores que outras na classificação dos grupos funcionais com uma menor quantidade de carbonos na estrutura. Além disso, nota-se as energias dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) foram as propriedades que tiveram maior destaque nesse processo de classificação por conta dos seus valores específicos para cada grupo funcional mesmo com a mudança estrutural causado com o aumento de carbonos. Ademais, a energia eletrônica total também é uma boa candidata para a classificação pois se comportam de modo linear para todos os grupos e se diferem a partir do coeficiente linear que é diferente para cada grupo.

As ligações pi presentes entre nos grupos funcionais dos alcenos e alcinos demonstram ter um maior impacto na localização dos elétrons dos orbitais HOMO, fazendo com que eles tenham preferência de permanecerem na região da ligação entre os carbonos ao invés de serem distribuídos pela molécula, ao contrário dos grupos funcionais restantes que a localização dos elétrons do HOMO tende a ficar distribuído de modo homogêneo pela molécula. Também foi possível inferir que todos os grupos funcionais decrescem o valor do seu gap HOMO-LUMO com o aumento da cadeia carbônica, o que indica que o efeito de desestabilização orbital não acontece exclusivamente somente com os alcanos, mas também se perpetua para os outros grupos funcionais quando submetidos ao aumento da cadeia carbônica.

As energias cinéticas dos orbitais HOMO e LUMO se comportam de modo distinto para cada grupo. Os hidrocarbonetos aumentam sua energia cinética do orbital HOMO com o aumento da cadeia, o que mostra que esses elétrons nesses compostos se tornam mais livres para sua locomoção na molécula. Além disso, os alcenos e alcinos demonstram ter a menor energia que é causada pela influência das ligações pi presentes nesses compostos. As aminas também tem um leve aumento da energia cinética que pode ser influenciado pelos elétrons pi presentes no nitrogênio. Os outros grupos restantes decrescem sua energia cinética do HOMO, o que demonstra que a dupla ligação entre o carbono e oxigênio é menos eficaz em segurar o elétron próximo da carbonila deixando-o livre para se distribuir na molécula.

Outro aspecto que deve ser ressaltado é que os orbitais HOMO dos alcenos, alcinos e aminas tem um comportamento diferente dos outros grupos funcionais, o que mostra que esses três grupos merecem um estudo mais complexo de suas propriedades para que se possa compreender melhor esse comportamento.



Além disso, os alcenos e alcinos se mostraram como grupos bastante evidentes em suas propriedades, sempre tendo destaque quando comparado com os outros grupos funcionais.

Ademais, pode-se concluir também que cada grupo funcional apresenta um valor específico para a razão entre a energia dos orbitais HOMO/LUMO mesmo aumentando a cadeia carbônica, o que demonstra que cada grupo mantém suas características orbitais mesmo com o aumento estrutural e que os grupos carbonilados apresentam os maiores valores por conta dos valores dos seus orbitais LUMO serem menores em comparação com os grupos que tem elétrons pi.

A razão entre os orbitais HOMO/LUMO também mostrou-se uma boa relação, indo de encontro com o objetivo desse trabalho, que é a classificação de funções orgânicas por meio de propriedades intrínsecas dos grupos funcionais presentes nesses sistemas. Além disso, também é necessário mais estudos sobre os alcenos, alcinos e aminas pois eles tiveram papel de destaque na maior parte das propriedades estudadas nesse trabalho.

## REFERÊNCIAS

ALCÁCER, Luís. **Introdução à química quântica computacional**. Editora IST Press, 2007.

ALI, Zemzem et al. Theoretical study of electronic and optical properties of functionalized Indigo and Alizarin as potential organic semi-conductors for solar cells applications. **Materials Today Communications**, v. 32, p. 104048, 2022.

BACHRACH, Steven M. Computational organic chemistry. **Annual Reports Section " B"(Organic Chemistry)**, v. 104, p. 394-426, 2008.

BATISTA, Victor HSC; GRANATO, Ana C.; ANGELOTTI, Wagner FD. Comparação entre Funcionais de Densidade no Estudo de Propriedades Eletrônicas de derivados da Artemisinina. **Química Nova**, v. 39, p. 298-304, 2016.

BETTELHEIM, Frederick A.; BROWN, William H.; CAMPBELL, Mary K.; FARRELL, Shawn O. **Introdução à química orgânica: Tradução da 9ª edição norte-americana**. São Paulo: Cengage Learning Brasil, 2011.

BRAUNER, Neima et al. Linear QSPRs for predicting pure compound properties in homologous series. **AIChE journal**, v. 54, n. 4, p. 978-990, 2008.

CARBALLO, Enrique et al. Quantum mechanical characterisation of functional groups for molecular solution theories using Bader fragments. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 93, n. 19, p. 3437-3443, 1997.

CAREY, Francis A. **Química Orgânica - V1**. Porto Alegre: AMGH, 2011.

CHEN, Peng et al. Experimental and theoretical study on removal of organic contaminants with various function groups via suspension freezing separation. **Separation and Purification Technology**, v. 259, p. 118176, 2021.

COSTNER, Elizabeth A. et al. Fundamental optical properties of linear and cyclic alkanes: VUV absorbance and index of refraction. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 33, p. 9337-9347, 2009.

FERNÁNDEZ, Israel; COSSÍO, Fernando P. Applied computational chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 14, p. 4906-4908, 2014.

FREITAS, M. P.; RAMALHO, T. C. Princípios de estrutura eletrônica e orbitais em química orgânica. **UFLA, Lavras**, 2013.

GRIMME, Stefan; SCHREINER, Peter R. Computational chemistry: the fate of current methods and future challenges. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 57, n. 16, p. 4170-4176, 2018.

HOLMES, J. L.; LOSSING, F. P. Ionization energies of homologous organic compounds and correlation with molecular size. **Organic mass spectrometry**, v. 26, n. 6, p. 537-541, 1991.

KLEIN, David. **Química Orgânica - Vol. 1, 2ª edição**. Rio de Janeiro: LCT, 2016.

KRAUSE, David A.; TAYLOR, James W.; FENSKE, Richard F. An analysis of the effects of alkyl substituents on the ionization potentials of n-alkenes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 100, n. 3, p. 718-723, 1978.

KRISHNAN, R. B. J. S. et al. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wavefunctions. **The Journal of chemical physics**, v. 72, n. 1, p. 650-654, 1980.

LEAL, Régis Casimiro et al. A química quântica na compreensão de teorias de química orgânica. **Química Nova**, v. 33, p. 1211-1215, 2010.

LENOIR, Dieter; TIDWELL, Thomas T. The history and triumph of physical organic chemistry. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 31, n. 9, p. e3838, 2018.

MAO, James X.; KROLL, Peter; SCHUG, Kevin A. **Vacuum ultravioleta absorbance of alkanes: an experimental and theoretical investigation**. **Structural Chemistry**, v. 30, n. 6, p. 2217-2224, 2019.

MARDIROSSIAN, Narbe; HEAD-GORDON, Martin. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals. **Molecular Physics**, v. 115, n. 19, p. 2315-2372, 2017.

MCLEAN, A. D.; CHANDLER, G. S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z= 11–18. **The Journal of chemical physics**, v. 72, n. 10, p. 5639-5648, 1980.

MCMURRY, John. **Química Orgânica - Volume 1: Tradução da 9ª edição norte-americana**. São Paulo: Cengage Learning Brasil, 2016.

MINAKATA, Daisuke et al. Experimental and theoretical studies on aqueous-phase reactivity of hydroxyl radicals with multiple carboxylated and hydroxylated benzene compounds. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 17, p. 11796-11812, 2015.

MONTE, Silmar A. do; VENTURA, Elizete. A importância do método de Hartree no ensino de química quântica. **Química Nova**, v. 34, p. 527-534, 2011.

MORISAWA, Yusuke et al. Changes in the electronic states of low-temperature solid n-tetradecane: decrease in the HOMO–LUMO gap. **ACS omega**, v. 2, n. 2, p. 618-625, 2017.

MULLIKEN, Robert S. Electronic structures of polyatomic molecules. IX. Methane, ethane, ethylene, acetylene. **The Journal of Chemical Physics**, v. 3, n. 8, p. 517-528, 1935.

MYERS, Rollie J.; MAHAN, Bruce M. **Química: um curso universitário**. Editora Blucher, 1995.

NEUGEBAUER, Alexander; HÄFELINGER, Günter. Classifications of families of homologous organic compounds based on energy by means of ab initio HF, MP2 and DFT optimizations. **Journal of physical organic chemistry**, v. 15, n. 10, p. 677-688, 2002.

NICHOLSON, Melany Isabel Garcia. Química computacional: um estudo multidisciplinar dentro das subáreas da química através do modelo de Hartree-Fock. 2016.

OLIVEIRA, Boaz G. Teoria Quântica de Átomos em Moléculas. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 42, 2020.

ROBERTS, G. **Chemical history: reviews of the recente literature**. Royal Society of Chemistry, 2005.

SCHRÖDINGER, Erwin. **Collected papers on wave mechanics**. American Mathematical Soc., 2003.

SOLOMONS, T.W G. **Química Orgânica - Vol. 1**, 10<sup>a</sup> edição. Rio de Janeiro: LCT, 2012.