



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE FEIRA DE SANTANA

Autorizada pelo Decreto Federal nº 77.496 de 27/04/76

Recredenciamento pelo Decreto nº 17.228 de 25/11/2016



PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

COORDENAÇÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

XXIX SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UEFS SEMANA NACIONAL DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA - 2025

Estudo da rotação interna do metil na molécula óxido de propileno

Edgar Rodrigo Rocha Silva¹; Ana Carla Peixoto Bitencourt Ragni²

1. PROBIC/UEFS, Engenharia da Computação, e-mail: akhilhakai@gmail.com

2. DEPARTAMENTO DE FÍSICA, UEFS, e-mail: ana.bitencourt@uefs.br

PALAVRAS-CHAVE: **Palavras-chave:** Estrutura eletrônica; modos de vibração; barreira torcional

INTRODUÇÃO

O óxido de propileno ($\text{CH}_3\text{--CH--CH}_2\text{--O}$) é uma molécula de relevância científica por representar a primeira espécie quiral detectada no meio interestelar, descoberta em 2016 na nuvem molecular Sagitário B2 Norte [Sgr B2(N)] (McGuire et al., 2016). Essa identificação marcou um avanço significativo na astroquímica molecular, sugerindo que a quiralidade molecular, característica fundamental das biomoléculas terrestres, pode ter origem em processos cosmológicos (Bailey, 2001). Entre os aspectos estruturais do óxido de propileno, destaca-se o grau de liberdade de grande amplitude associado à rotação interna do grupo metila (CH_3) em torno da ligação C–CH. Essa rotação, parcialmente restrita por uma barreira de potencial, afeta o comportamento vibracional e as propriedades termodinâmicas da molécula (Groner, 2007). A compreensão desse movimento é essencial para a interpretação dos espectros rotacionais e vibracionais observados tanto em laboratório quanto em regiões do espaço interestelar. Neste trabalho, são analisadas as propriedades estruturais e energéticas do óxido de propileno, com ênfase na caracterização da torção do grupo metila, identificada como o modo vibracional de menor frequência. Para tanto, foram utilizados dados experimentais disponíveis no NIST *Chemistry WebBook* (Linstrom & Mallard, 2023) e cálculos teóricos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), permitindo comparar resultados teóricos e experimentais e contribuir para uma compreensão mais detalhada da dinâmica interna da molécula.

MATERIAL E MÉTODOS OU METODOLOGIA (ou equivalente)

Foi realizada uma pesquisa bibliográfica sobre o óxido de propileno e seus aspectos estruturais e vibracionais, complementada pela análise de dados disponíveis no (NIST). A partir dessas informações, conduziram-se estudos teóricos baseados em métodos aproximativos de estrutura eletrônica, com o objetivo de determinar as propriedades estruturais e energéticas da molécula.

Os cálculos teóricos compreenderam otimizações geométricas, análise dos modos normais de vibração, bem como a construção da curva de energia potencial eletrônica em função do ângulo diedro definido pelos átomos $\text{H}_1\text{--C}_1\text{--C}_2\text{--H}_4$ (conforme

evidenciado na Figura 1), descrevendo a torção interna do grupo metila em torno da ligação C₁–C₂.

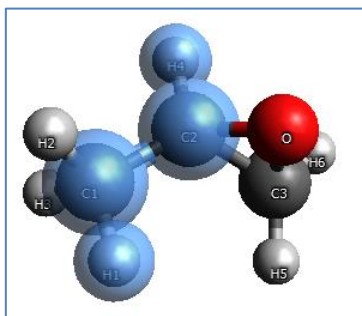


Figura 1: Representação do óxido de propileno.
Fonte: Elaborada com o uso do programa Avogadro

Os cálculos foram realizados no âmbito da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), empregando os funcionais B3LYP e wB97X-D, que incorporam correções de dispersão de longo alcance e apresentam bom desempenho na descrição de sistemas orgânicos (Becke, 1993; Chai & Head-Gordon, 2008). Foram utilizados diferentes conjuntos de base, incluindo 6-31G*, 6-311G** e aug-cc-pVDZ, de modo a avaliar a convergência dos resultados quanto à qualidade da base.

Todas os cálculos foram executadas no programa GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System) (Schmidt et al., 1993), acessado por meio da plataforma ChemCompute (Huisman & Scuseria, 2017), que oferece uma interface web para submissão e monitoramento de cálculos de química teórica. Essa combinação de ferramentas teóricas e computacionais permitiu uma análise detalhada da rotação interna do grupo metila e da correspondente barreira de potencial associada à torção molecular.

RESULTADOS E/OU DISCUSSÃO (ou Análise e discussão dos resultados)

Os cálculos teóricos mostraram que o método DFT/wB97X-D com o conjunto de base 6-311++G** oferece o melhor equilíbrio entre precisão e custo computacional. O óxido de propileno apresenta 24 graus de liberdade internos, e os parâmetros geométricos e frequências vibracionais obtidos estão em boa concordância com dados do NIST e com a literatura (McGuire et al., 2016; Groner, 2007). A Tabela 1 apresenta os modos normais associados ao grupo metila e os resultados são compatíveis com os valores experimentais (NIST).

Tabela 1: Modos normais de vibração do oxido propileno envolvendo o grupo metila.

Modos	Simetria	Frequência	Nossos resultados	Descrição
3	A	2995.0	3113.50	CH ₃ assimétrico a-stretch
4	A	2974.0	3095.30	CH ₃ assimétrico a-stretch
6	A	2942.0	3044.52	CH ₃ simétrico s-stretch
8	A	1459.0	1487.15	CH ₃ deformação assimétrica
9	A	1447.0	1455.68	CH ₃ deformação assimétrica
11	A	1371.0	1310.48	CH ₃ <i>umbrella motion</i>
22	A	409.0	419.60	CH ₃ deformação
23	A	375.0	373.10	CH ₃ deformação
24	A	200.0	208.18	CH ₃ torção

Fonte: De autoria própria

O modo de torção do grupo metila (CH_3) em torno da ligação $\text{C}-\text{CH}_3$ apresentou a menor frequência vibracional, caracterizando-se como um movimento de grande amplitude. A barreira rotacional calculada foi de 843 cm^{-1} , próxima ao valor experimental de $882\text{--}948\text{ cm}^{-1}$, indicando uma rotação quase livre detectável por espectroscopia de micro-ondas. A Figura 2 mostra a curva de energia potencial em função do ângulo diedro HCCH obtida com DFT/wB97X-D/6-311++G**. Os pontos representam os cálculos de otimização de energia mantendo o diedro fixo. Os mínimos foram obtidos por otimização completa.

A análise da curva de energia potencial em função do ângulo diedro HCCH revelou simetria trifólia, com três mínimos em 60° , 180° e 300° , e máximos em 0° , 120° e 240° , consistentes com a rotação periódica de um rotor interno metílico. Essa simetria explica as divisões espectroscópicas A/E observadas em espectros rotacionais e infravermelhos.

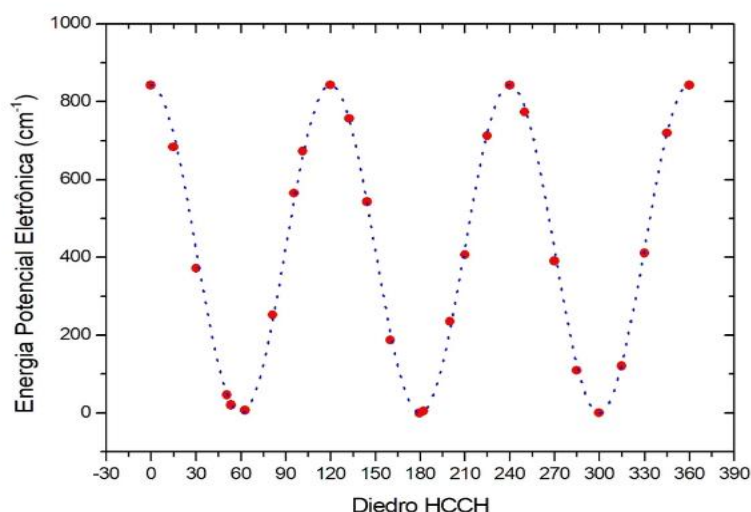


Figura 2: Gráfico da energia potencial eletrônica em função do diedro HCCH.
Fonte: De autoria própria

Essa repetição periódica indica que a rotação do grupo CH_3 ocorre sobre um potencial simétrico, bem descrito pela função:

$$V(\alpha) = \frac{1}{2}V_3(1 + \cos 3\alpha)$$

onde α é o ângulo diedro HCCH e $V_3 \approx 843\text{ cm}^{-1}$ é a altura da barreira, que ajusta os pontos por meio da curva azul no gráfico da Figura 2. O valor relativamente baixo da barreira indica uma ligação $\text{C}-\text{CH}_3$ menos rígida que em moléculas análogas, como o óxido de etileno e a acetonitrila. A determinação precisa da curva de torção é essencial para identificar linhas espectrais em catálogos astronômicos como o CDMS (Cologne Database for Molecular Spectroscopy) e o JPL (Jet Propulsion Laboratory, NASA). Futuramente, cálculos *ab initio* de alta correlação, como CCSD(T), serão empregados para refinar a curva de energia para o cálculo dos espectros roto-torcionais.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo teórico da torção interna do grupo CH_3 no óxido de propileno mostra que o potencial de rotação trifólio governa a dinâmica interna da molécula. Os resultados obtidos com DFT, wB97X-D/6-311++G**, apresentam concordância com os valores experimentais e confirmam que esse movimento é responsável pela menor frequência vibracional do sistema.

O entendimento dos mecanismos internos do óxido de propileno é importante para avançar nos estudos relacionados com a mudança de quiralidade e possui implicações diretas em astroquímica, fotoquímica e estudos sobre a origem da homociralidade.

A torção do grupo metila no óxido de propileno, apesar de ser um movimento sutil, conecta fenômenos de diferentes escalas: a estrutura molecular, a quiralidade intrínseca e as observações espectroscópicas de corpos interestelares. Assim, o estudo desse modo vibracional transcende o interesse puramente molecular — ele oferece uma ponte entre a Física Molecular de precisão e a Astroquímica observacional.

REFERÊNCIAS

- McGUIRE, B.A.; CARROLL, P.B.; LOOMIS, R.A.; FINNERAN, P.; JEWELL, P.R.; REMIJAN, G.; BLAKE, G.A. Discovery of the interstellar chiral molecule propylene oxide ($\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{O}$). *Science*, v.352, issue 6292, p.1449–1452, 2016.
- BERGMANTIN, M.; AHLBORN, P.; POHLIKALO, A.; KRYLOV, A.; SHINGLEDECKER, C.; HERBST, E.; KAISER, R.I. A combined experimental and theoretical study on the formation of interstellar propylene oxide ($\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{O}$). *Astrophysical Journal*, 860:B108, 2018.
- STAHN, B.E.; ZHENG, C.; MURGUELAS, S.R.; JOTYENKO, V.G.; FUCHS, G.T.; GEISEN, T.F. Deiphering the rotational spectrum of the first excited torsional state of propylene oxide. *J. Mol. Spectrosc.*, 378:111445, 2021.
- MERTEN, J.; BILEN, V.; VARONE, Y.; XU, Y. Anharmonicity effects in the vibrational CD spectra of propylene oxide. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, 4:3424–3428.