



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
CURSO DE INTERDISCIPLINAR EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA

SOPHIA VICTÓRIA SANTOS

**CÁLCULOS AB INITIO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS
PARA IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS TRIFENILESTÂNICOS:
TRIFELINESTÂNIO E CLORETO DE TRIFENILESTÂNIO**

MOSSORÓ

2020

SOPHIA VICTÓRIA SANTOS

**CÁLCULOS AB INITIO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS
PARA IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS TRIFENILESTÂNICOS:
TRIFENILESTÂNIO E CLORETO DE TRIFENILESTÂNIO**

Monografia apresentada a Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Roner Ferreira Da Costa

Coorientadora: Prof.^a Dra. Eveline Matias Bezerra

MOSSORÓ

2020

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

S237c Santos, Sophia Victória.
CÁLCULOS AB INITIO DAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS PARA IDENTIFICAÇÃO DE
COMPOSTOS TRIFENILESTÂNICOS: TRIFELINESTÂNIO E
CLORETO DE TRIFENILESTÂNIO / Sophia Victória
Santos. - 2020.
43 f. : il.

Orientador: Roner Ferreira Da Costa.
Coorientadora: Eveline Matias Bezerra.
Monografia (graduação) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Curso de Ciência e
Tecnologia, 2020.

1. DFT. 2. Trifenilestano. 3. Agrotóxicos. I.
Costa, Roner Ferreira Da, orient. II. Bezerra,
Eveline Matias, co-orient. III. Título.

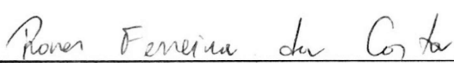
SOPHIA VICTÓRIA SANTOS

**CÁLCULOS AB INITIO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS
PARA IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS TRIFENILESTÂNICOS:
TRIFELINESTÂNIO E CLORETO DE TRIFENILESTÂNIO**

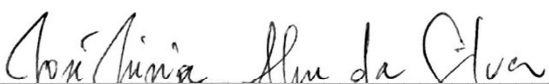
Monografia apresentada a Universidade
Federal Rural do Semi-Árido como requisito
para obtenção do título de Bacharel em Ciência
e Tecnologia.

Defendida em: 07 / 02 / 2020.

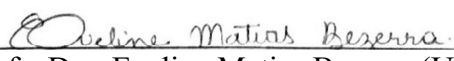
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Roner Ferreira da Costa. (UFERSA)
Presidente



Prof. Dr. José Júnior Alves da Silva (UFERSA)
Membro Examinador



Profa. Dra. Eveline Matias Bezerra (UFRN)
Membro Examinador

RESUMO

O crescente aumento da utilização de diferentes tipos de agrotóxicos, com objetivo de controle de pragas, gera um risco a saúde de pessoas que entram em contato com a substância, tornando necessário um maior conhecimento teórico sobre suas características, tanto macroscópicas quanto microscópicas. Dentre os agrotóxicos é possível identificar o trifenilestanho e cloreto de trifenilestanho, os quais se encontram dentro do grupo de substâncias de alto risco a saúde os quais não possuem um estudo aprofundado quanto a suas propriedades microscópicas. O presente trabalho tem como objetivo realizar a caracterização das propriedades estruturais e vibracionais do trifenilestanho e do cloreto de trifenilestanho a partir de cálculos baseados na teoria do funcional da densidade, utilizando o funcional B3LYP e o método STO-3G no vácuo com objetivo de definir um possível estado fundamental de cada molécula, bem como os espectros IR e Raman.

Palavras-chave: DFT. Trifenilestanho. Agrotóxicos.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Movimento de estriamento	17
Figura 2: Deformação em tesoura	18
Figura 3: Deformação em balanço.....	18
Figura 4:Estruturas molecular 2D do trifenilestanho (a) e cloreto de trifenilestanho (b).....	20
Figura 5: Estruturas 3D trifenilestanho (a) e cloreto de trifenilestanho (b) em modelo ball and stick com os carbonos na cor cinza, os hidrogênios na cor branca, cloro na cor verde claro e o estanho na cor verde musgo.....	20
Figura 6: Diedros escolhidos trifenilestanho (a) e cloreto de trifenilestanho (b).	21
Figura 7: Configurações gerais de cálculo	22
Figura 8: Gráfico 2D do scan trifenilestanho (a) e do cloreto de trifenilestanho (b).	24
Figura 9: Gráfico 3D do scan trifenilestanho (a) e do cloreto de trifenilestanho (b).	25
Figura 10: Estrutura 3D do trifenilestanho (a) e do cloreto de trifenilestanho (b) após scan em modelo ball and stick com os carbonos na cor cinza, os hidrogênios na cor branca e o estanho na cor verde musgo.....	26
Figura 11: Estrutura 3D do trifenilestanho (a) e cloreto de trifenilestanho (b) após otimização em modelo ball and stick com os carbonos na cor cinza, os hidrogênios na cor branca e o estanho na cor verde musgo.....	27
Figura 12: Comprimento entre átomos do trifenilestanho (a) e cloreto de trifenilestanho (b) antes do scan e após otimização	30
Figura 13: Espectro vibracional infravermelho do trifenilestanho.....	31
Figura 14: Espectro vibracional infravermelho do trifenilestanho entre 0 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} ...	31
Figura 15: Espectro vibracional infravermelho do trifenilestanho entre 3100 cm^{-1} e 3600 cm^{-1}	32
Figura 16: Espectro vibracional Raman do trifenilestanho.	33
Figura 17: Espectro vibracional Raman do trifenilestanho entre 0 cm^{-1} e 2000 cm^{-1}	33
Figura 18: Espectro vibracional Raman do trifenilestanho entre 31000 cm^{-1} e 3700 cm^{-1}	34
Figura 19: Espectro vibracional infravermelho do cloreto de trifenilestanho	34
Figura 20: Espectro vibracional infravermelho do cloreto de trifenilestanho entre 0 cm^{-1} e 2000 cm^{-1}	35
Figura 21: Espectro vibracional infravermelho do cloreto de trifenilestanho entre 3200 cm^{-1} e 3800 cm^{-1}	35
Figura 22: Espectro vibracional Raman do cloreto de trifenilestanho	36

Figura 23: Espectro vibracional Raman do cloreto de trifenilestanho entre 3200 cm ⁻¹ e 3800 cm ⁻¹	36
Figura 24: Espectro vibracional infravermelho de ambas as moléculas	37
Figura 25: Espectro vibracional Raman de ambas as moléculas.....	38

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	8
2	REFERÊNCIAL TEORICO	10
2.1	MECÂNICA QUÂNTICA	10
2.2	EQUAÇÃO DE SCHROEDINGER.....	11
2.3	MODELAGEM MOLECULAR.....	12
2.4	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)	13
2.5	TEOREMAS DE HOHENBERG E KOHN	14
2.6	APROXIMAÇÕES DE KOHN E SHEN	15
2.7	APROXIMAÇÃO B3LYP	15
2.8	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS.....	16
2.9	ESPECTROSCOPIA	17
3	MATERIAIS E MÉTODOS	20
4	RESULTADOS	24
4.1	ESCANEAMENTO E OPTIMIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS	24
4.2	ESPECTROSCOPIA	30
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	39
	REFERÊNCIAS	40
	APÊNDICE A – RESULTADO SCAN TRIFENILESTANHO.....	41
	APÊNDICE B – RESULTADO SCAN DO CLORETO TRIFENILESTANHO.....	43

1 INTRODUÇÃO

O Brasil produz grandes quantidades de alimentos diariamente através da agricultura, chegando a uma produção de mais de 240 milhões de toneladas de cereais, leguminosas e oleaginosas em 2019, segundo o G1 (2019). Para manter as altas taxas de produção, é necessário realizar medidas de contenções de agentes externos que possam ser nocivos, uma dessas medidas é a utilização de agrotóxicos para a eliminação de pragas presentes na produção. Devido a essa necessidade de preservação do alimento, segundo o G1 (2019), em 2019 o governo federal aprovou a utilização de novos 439 agrotóxicos.

O aumento da utilização de diferentes tipos de agrotóxicos no Brasil proporciona uma preocupação quanto aos riscos que químicos podem causar a saúde da população, seja devido a possíveis casos de infecção alimentar ou até mesmo pelo desenvolvimento de algum tipo de câncer associado ao contato com o agrotóxico por ingestão de alimentos, uso de reservatórios de água contaminada, entre outros fatores.

Devido aos efeitos nocivos ao ser humano, presente nos agrotóxicos surge uma necessidade de identificar com rigor qual composto foi utilizado na plantação, principalmente em casos de contaminação, e proporcionar a garantia da utilização atender aos níveis de aceitação proporcionados pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), fazendo-se necessário dados de espectrografia teóricos que permitam a comparação com as análises de amostras.

Um grupo de pesticida comumente utilizado nas lavouras é a dos fungicidas químicos. Dentre estes é possível destacar os compostos derivado do trifenilestanho (fentina) por apresentarem uma classificação toxicologia de nível 1 – extremamente tóxico – e são comumente utilizados no Brasil em culturas de algodão e feijão, com objetivo de reduzir as perdas dos agricultores em suas plantações.

A principal característica para a utilização dos ingredientes presentes nos agrotóxicos é o seu nível de toxicidade, que deve ser bastante compatível para a eliminação do organismo alvo, mesmo em níveis que sejam aceitáveis para a vida humana.

Por possuírem diferentes composições, os pesticidas possuem diferentes modos de atuação, o trifenilestanho e o cloreto de trifenilestanho atuam na síntese de ATP e são inibidores da fosforilação oxidativa. Mesmo com todas as regras estabelecidas para a utilização dos agrotóxicos é possível identificar impactos a outros organismos e ao meio ambiente, além do

acúmulo de pequenas doses de toxinas em diferentes alimentos causar riscos à saúde humana propiciando doenças como o câncer.

Devido à grande quantidade de compostos utilizados como agroquímicos, faz-se necessário, realizar testes como a espectroscopia, nas amostras para identificar quais agrotóxicos estão presentes, sendo necessário logo após os testes realizar uma análise comparativa com as informações em um banco de dados para confirmar a veracidade dos resultados. Apesar dos compostos derivados do trifenilestano serem considerados extremamente tóxicos, não é possível encontrar informações teóricas de espectroscopia Raman e infravermelho e suas propriedades eletrônicas e vibracionais.

Apesar das características destes compostos não é possível encontrar informações teóricas sobre eles. Com o objetivo de disponibilizar dados teóricos de propriedades estruturais e vibracionais, neste trabalho será realizada uma modelagem molecular e cálculos a partir da teoria do funcional da densidade (DFT) com a ajuda com programa gaussian09 e a análise dos espectros infravermelho e Raman e assinalamentos dos modos normais de vibração.

2 REFERÊNCIAL TEORICO

2.1 MECÂNICA QUÂNTICA

Para trabalhar com a modelagem molecular é necessário compreender os conceitos que a envolvem, bem como o entendimento quanto a mecânica quântica em geral e as circunstâncias para o surgimento desta área do conhecimento.

A busca por entender as camadas microscópicas e nanoscópicas levaram ao surgimento de uma das áreas da física que viria a ser conhecida como física quântica. Segundo Serway e Jewett (2012) o principal cientista que deu início as compreensões sobre o universo microscópico foi o físico alemão Max Karl Ernest Ludwig Planck (1858-1947) com a descoberta da grandeza nomeada como constante de Planck, esta grandeza deriva da análise de que os valores de energia são múltiplos do valor $6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

A partir deste conceito de que a energia varia em valores múltiplos, passou-se a associar a palavra quantum como uma ordem de grandeza, que segundo Halliday, Resnick e Walker (2009) se refere a multiplicidade, a partir de números inteiros, de uma quantidade elementar.

Com os conceitos de constante de Planck e do quantum difundidos, Einstein pode, segundo Halliday, Resnick e Walker (2009), em 1905 propor o conceito de radiação eletromagnética, sendo hoje denominada fóton, por ser uma radiação eletromagnética o fóton então possui uma energia, podendo esta ser dada pela multiplicação direta entre a constante de Planck e a frequência do fóton.

Ao compreender que os fótons não possuem uma distinção entre onda e partícula se torna possível pensar que outras matérias também apresentam a mesma característica. Segundo Serway e Jewett (2012), essa ideia da dualidade de algumas formas de matéria surgiu com Louis de Broglie em 1923, proporcionando então a descoberta do elétron como uma matéria que apresenta tanto as características de ondas como de partícula.

A descoberta da dualidade de onda-partícula ocorreu devido a possibilidade de relacionar as equações de Einstein sobre a energia de um fóton e a de comprimento de onda de Broglie, na qual aponta o comprimento de onda como sendo a divisão da constante de Planck pelo momento linear, podendo então relacionar as duas equações relacionadas pela constante de Planck.

2.2 EQUAÇÃO DE SCHROEDINGER

Apesar de ser conhecido que o elétron é uma molécula com características de partícula e de onda, ainda não é possível modelar perfeitamente um sistema com ambas as características, para contornar este problema é realizado aproximações a partir de probabilidades de ambas as características, para Serway e Jewett (2012) é utilizado diferentes tipos de aproximações a depender do fenômeno a ser observado.

Devido a descoberta de Broglie é possível realizar uma comparação da matéria a partir da onda para qualquer partícula. Teoricamente, essa onda possui uma amplitude que pode ser mensurada através da função de onda, representada pelo símbolo Ψ , porém a complexidade do sistema permite apenas estimar um valor probabilístico para a função.

Em 1926, Erwin Schroedinger conseguiu propor uma equação de onda capaz de especificar as condições de diferentes partículas, para isso é necessário haver uma dependência do tempo e do potencial ao qual a partícula está submetida, apresentando então o modelo da Equação 1.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \quad (1)$$

Dessa forma, é possível compreender que para cada potencial que a partícula esteja submetida haverá uma mudança em seu estado, bem como ocorre com a variação da posição e do tempo. Devido à grande quantidade de elementos que compõem a equação está se torna bastante complexa de se resolver, porém é possível reduzir a complexidade através da utilização do operador Hamiltoniano, alterando a equação de Schroedinger como apresentado na Equação 2.

$$H\Psi = E\Psi \quad (2)$$

Sendo o Hamiltoniano definido através da Equação 3, para um sistema com M núcleos e N elétrons.

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3)$$

Sendo, na Equação 3, ∇_i^2 o operador Laplaciano das coordenadas dos elétrons, ∇_A^2 o operador Laplaciano das coordenadas dos núcleos, M_A a razão da massa do núcleo pela

massa do elétron e Z_A o número atômico do elemento. Devido a cada termo da equação 3 se referir a um tipo de energia diferente é possível reescrever no formato da Equação 4.

$$H = T_N + T_E + V_{NE} + V_{EE} + V_{NN} \quad (4)$$

Sendo T_N representa a energia cinética do núcleo, T_E a energia cinética dos elétrons, V_{NE} a energia de atração entre o núcleo e o elétron, V_{EE} a energia de repulsão entre elétrons e V_{NN} a energia de repulsão entre núcleos.

Apesar da aplicação do Hamiltoniano na equação de Schroedinger ser com objetivo de simplificá-la, ainda é de extrema dificuldade a sua resolução, principalmente ao se aplicar a átomos com grandes quantidades de elétrons, alterando a quantidade de cálculos necessários a serem realizados. Para simplificar este problema os físicos Max Born e Julius Robert Oppenheimer apresentaram que ao considerar que a massa do elétron é desprezível em comparação com a do núcleo e a velocidade do elétron extremamente superior a do núcleo é possível remover os termos de energia cinética do núcleo e de energia de repulsão entre núcleos da equação, resultando em um Hamiltoniano reduzido para a Equação 5

$$H = T_E + V_{NE} + V_{EE} \quad (5)$$

A redução dos dois termos na Equação 5 facilita o processo de resolução da equação de Schroedinger permitindo a resolução de problemas para sistemas mais complexos, porém ainda se fazendo necessário a utilização de métodos computacionais de forma a tornar o cálculo viável.

2.3 MODELAGEM MOLECULAR

Com o desenvolvimento da mecânica quântica e o aprimoramento da capacidade de processamento dos computadores passou a ser possível ter um maior conhecimento sobre o mundo microscópico, permitindo então realizar pesquisas e compreender as mais diversas moléculas existentes. Para que estes estudos sejam realizados é necessário que sejam utilizados de métodos de modelagem molecular de forma sistemática com o objetivo de simplificar o processo de forma a torná-lo possível de ser concluído em prazos de tempo cada vez menores.

O processo de modelagem molecular consiste em, segundo Barreiro, *et al.* (1997), um conjunto de ferramentas computacionais que permitem e facilitam a construção, edição e

visualização, análise e armazenamento de sistemas moleculares na qual é possível determinar o estado mais provável da molécula, podendo os dados obtidos, através do processo de modelagem, serem empíricos ou teóricos.

Ao realizar a modelagem molecular do objeto a ser estudado é necessário, primeiramente, definir o tipo de aproximação a ser realizada, podendo esta ser uma aproximação clássica ou quântica na qual, de acordo com Sant'anna (2009), o primeiro é utilizado métodos de mecânica e dinâmica molecular, enquanto o segundo é baseado nos métodos *ab initio*, semiempíricos e funcional de densidade.

Devido a inclusão dos núcleos e dos elétrons na análise dos modelos de aproximação quântica estes se tornam métodos mais complexos de serem analisados devido a utilização de equações como a de Schroedinger, para Sant'anna (2009), é possível diferenciar os métodos de *ab initio* através da sua representação dos orbitais através dos conjuntos de base, gerando um cálculo de integrais que cresce a quarta potência do número de funções base, podendo causar um grande consumo de memória e necessitar maiores tempos para a realização dos cálculos mesmo para moléculas mais simples. Os métodos semiempíricos são métodos nos quais se utiliza valores pré-definidos de maneira empírica para simplificar a resolução da equação de Schroedinger através da redução de resolução de integrais. Para os métodos do funcional da densidade é considerado um único funcional para todo o conjunto de energia de elétrons sob um campo externo, reduzindo então a função da energia para uma expressão de uma única variável.

2.4 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

Antes a aplicação da equação de Schroedinger para grandes moléculas, ou seja, aplicar em uma região com grandes quantidades de elétrons, envolvidos necessita de um grande gasto computacional mesmo utilizando de outros métodos de modelagem molecular. De acordo com Libero (2016), com objetivo de contornar este problema Hohenberg e Kohn desenvolveram um método para simplificar os cálculos necessários para a resolução do problema.

No modelo proposto por Hohenberg e Kohn ocorre uma substituição da função de onda para um sistema de densidade eletrônica que descreve os parâmetros das cargas referentes a molécula. Neste modelo se busca um valor para a equação do funcional da densidade, representado na equação 6, de forma que os valores de energia sejam mínimos.

$$p(r) = |\Psi(r)|^2 \quad (6)$$

Para a equação 6, é possível descrever $p(r)$ como o funcional da densidade e $\Psi(r)$ como a função de onda. Ao utilizar o funcional da densidade é possível reduzir a quantidade de variáveis presentes no sistema para apenas três diferentes variáveis, pois a densidade eletrônica é a representação da quantidade de elétrons por unidade de volume, podendo ser representado como na Equação 7 e Equação 8.

$$n(r_1) = N \int d^3 r_2 \dots \int d^3 r_n |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)|^2 \quad (7)$$

$$\int d^3 r n(r) = N \quad (8)$$

Dessa forma, é possível ter um conhecimento da função de onda do material através de um método muito mais simplificado e com menos variáveis envolvidas, sendo apenas 3 variáveis ao invés das $3N$.

2.5 TEOREMAS DE HOHENBERG E KOHN

Ao definirem a teoria do funcional da densidade Hohenberg e Kohn apresentaram dois teoremas de grande importância para garantir a funcionalidade do que fora proposto. Segundo ORESTES (2007) o primeiro teorema afirma que ao estabelecer um potencial externo a um sistema de elétrons será a densidade do estado fundamental que irá determinar o potencial, isso ocorre, pois, a densidade eletrônica $n(r)$ é capaz de determinar tanto o número total de elétrons e o potencial, como demonstrado na Equação 9, permitindo então encontrar todas as propriedades do objeto analisado através de suas relações.

$$p(r) \rightarrow w(r) \rightarrow \hat{H}\Psi \rightarrow \Psi(r) \quad (9)$$

Apesar da relação permitir encontrar as propriedades do material analisado, é necessário garantir que os valores encontrados sejam compatíveis com os valores reais, pois é possível a adoção de qualquer valor de potencial externo envolvido no sistema. Para garantir a eficiência do processo Hohenberg e Kohn desenvolveram o segundo teorema, no qual determina que para a obtenção dos resultados mais próximos da realidade é necessário encontrar o estado de menor

energia do sistema, chegando então ao estado fundamental da molécula, porém, para que essa situação ocorra é necessário garantir que o potencial externo seja o mínimo possível capaz de influenciar na equação.

2.6 APROXIMAÇÕES DE KOHN E SHEN

Apesar dos teoremas de Hohenberg e Kohn permitirem a ideia de um método eficiente para encontrar a função de onda ele não permite uma fácil confirmação de quais valores utilizar ou quais podem ser considerados funcionais. Segundo TARGINO (2017) em 1965 Kohn e Sham levaram a público um método no qual seria possível tornar os teoremas de Hohenberg e Kohn aplicáveis no qual o funcional da energia poderia ser descrito como na Equação 10.

$$E[\Psi_i] = E_c[\{\Psi_i\}] + E_{xc}[\{\Psi_i\}] \quad (10)$$

Dessa forma, a equação do funcional passa a ser o somatório de uma equação conhecida com uma desconhecida, sendo a parte conhecida definida como E_{ion} , que representa a energia presente na interação entre núcleos ou íons, enquanto a parte desconhecida é estabelecida como o fator de troca e correlação, no qual esse potencial de troca e correlação é representado na Equação 11.

$$w_{efe}(r) = V_h(r) + w(r) + v_{xc}(r) \quad (11)$$

Apesar de haver uma expressão que determine o valor deste potencial não é possível encontrá-lo através de cálculos, devendo ser utilizado métodos de aproximações para se obter seu valor.

2.7 APROXIMAÇÃO B3LYP

Um dos métodos de aproximação utilizados para calcular o potencial de troca e correlação é a aproximação B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr). Este funcional se apresenta como uma boa escolha de uso devido a sua alta eficiência e resultados com grande precisão.

Para Paier, Marsman e Kresse (2007) a aproximação B3LYP apresenta uma estrutura híbrida representada pela soma da Equação 12 e Equação 13.

$$E_x^{B3LYP} = 0,8E_x^{LDA} + 0,2E_x^{HF} + 0,72\Delta E_x^{B88} \quad (12)$$

$$E_C^{B3LYP} = 0,19E_C^{VWN3} + 0,81E_C^{LYP} \quad (13)$$

A diferença entre o funcional B3LYP de seus similares, como o B3PW91, é encontrado na taxa de energia contribuída no elemento E_C , de forma que para o primeiro é utilizado 19% da correlação de energia local do funcional VWN3 (Vosko-Wilk-Nusair III) e 81% do funcional LYP. Outro ponto importante a ser ressaltado é a origem dos coeficientes de cada termo das Equação 12 e Equação 13, estes valores foram definidos por Becke experimentalmente através de dados termoquímicos.

2.8 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

Para realizar os cálculos do funcional da densidade de forma precisa é necessário conhecer as propriedades estruturais da molécula modelada de forma a garantir que este seja o seu estado fundamental, sendo essas propriedades fatores como o comprimento das ligação e os ângulos entre diedros e de ligação, entretanto o inverso também é possível, ou seja, há a possibilidade de encontrar as propriedades estruturais do objeto analisado através de testes de potencial, para diferentes posições da molécula, onde o de menor potencial será o modelo mais próximo da realidade.

Como a modelagem é realizada através de programas computacionais a chance deste modelo gerado ser o correto é ínfima, sendo necessário realizar a otimização da molécula para esta se ajuste a sua configuração mais correta, para isso é necessário realizar o processo inverso citado anteriormente.

Ao realizar a otimização da geometria da molécula analisada é possível construir uma superfície de energia potencial (PES), permitindo analisar o comportamento da energia potencial da molécula de acordo com a variação da posição dos átomos e consequentemente as derivadas parciais no ponto de forma que se o valor for igual a zero aquele será um mínimo local e consequentemente um possível mínimo global.

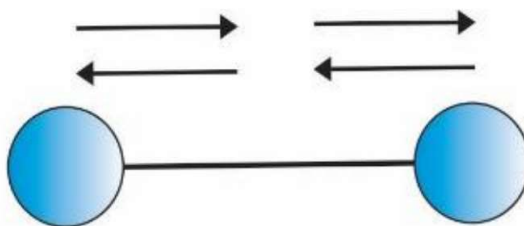
2.9 ESPECTROSCOPIA

Um dos métodos bastante confiáveis de se diferenciar um objeto em um meio é através da espectroscopia, na qual são realizadas análises do comportamento de radiações eletromagnéticas, ao entrarem em contato com o material, no qual é observado as parcelas absorvidas, refletidas e produzidas pelos átomos da molécula, que se diferenciam entre cada uma devido ao seu posicionado e elementos que o compõem.

Ao receber uma radiação eletromagnética a molécula pode realizar vibrações de até cinco maneiras diferentes, podendo realizar um movimento de mudança do comprimento das ligações ou dos ângulos entre as ligações, a depender de seus elementos e da energia utilizada.

O primeiro tipo de vibração que a molécula pode realizar é o de estriamento (Stretching) no qual a molécula realiza uma ação contínua de compressão e expansão da ligação entre dois átomos, como demonstrado na Figura 1.

Figura 1: Movimento de estriamento

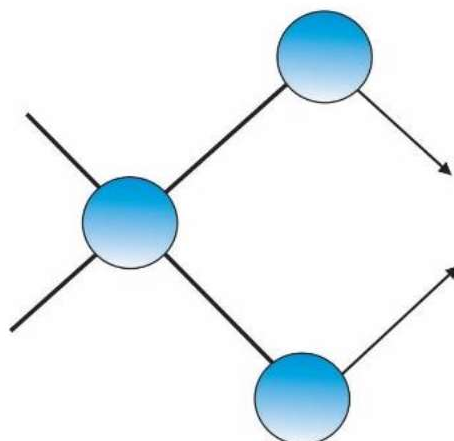


Fonte: TARGINO, 2017

O movimento de estriamento pode ser caracterizado como simétrico ou assimétrico a depender se ambos os átomos se movem em sentido opostos ou iguais, respectivamente, sendo estes os únicos movimentos de mudança de comprimento ao qual as moléculas podem realizar.

As vibrações que geram mudança no ângulo entre as ligações da molécula podem ser denominadas como deformação, se dividindo entre quatro tipos diferentes, e para ocorrer é necessário pelo menos um trio de átomos. A primeira é a deformação simétrica no plano, ou também conhecida como tesoura (scissoring), neste movimento os átomos externos realizam um movimento perpendicular ao seu eixo de ligação com o elemento central, de forma que ambos se aproximem ou se afastem ao mesmo tempo, como demonstrado na Figura 2.

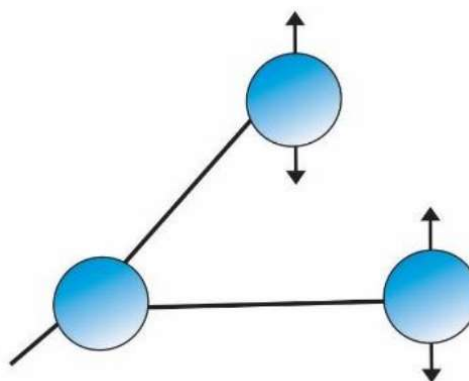
Figura 2: Deformação em tesoura



Fonte: TARGINO, 2017

Outro movimento é a deformação assimétrica no plano, também chamado de balanço (wagging), nesta vibração os átomos das extremidades realizam um movimento para cima e para baixo no plano, de forma que ambas se movimentem no mesmo sentido, como demonstrado na Figura 3.

Figura 3: Deformação em balanço



Fonte: TARGINO, 2017

Assim como as duas deformações anteriores eram complementares entre simétrica e assimétrica as outras duas formas de deformações também são, sendo estas denominadas deformação simétrica e assimétrica fora do plano, podendo também serem chamadas de torção (twisting) ou flexão (rocking), respectivamente, no qual os mesmos movimentos são realizados, alterando que nestes casos os átomos se movem saindo e entrando no plano.

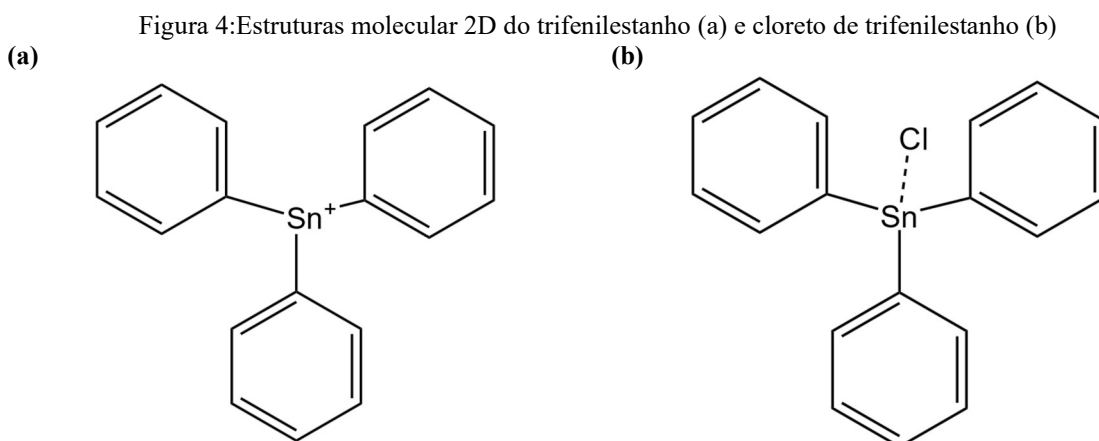
Dentre os tipos de espectroscopia é possível destacar a de infravermelho (IR) que segundo Souza, *et al.* (2003) mede a frequência em que a amostra absorve os raios

infravermelhos que são irradiados no experimento, sendo essa medição de frequência realizada a partir da intensidade de absorção. Ao término do teste é possível montar um gráfico de intensidade absorvida pela molécula ao longo de diferentes frequências que permite a comparação e identificação dos elementos químicos presentes na amostra, pois cada elemento possui uma capacidade de absorção diferente.

Outro tipo bastante utilizado é a espectroscopia Raman, nome este dado devido ao método realizar análises do efeito Raman que ocorre na molécula analisada. Para Souza, *et al.* (2003) os testes são realizados através da emissão da radiação produzida por lasers no objeto a ser analisado e em seguida é registrado a luz emitida por ele para diferentes níveis de frequência. Dentre a energia emitida pelo objeto é possível diferencia-las entre o espalhamento elástico e inelástico, sendo o primeiro a emissão de luz na mesma frequência da absorvida e o segundo com diferenças nessa frequência, porém, apesar da maior parte ser constituída pelo elástico, o efeito Raman a análise do espalhamento inelástico, sendo mais especificadamente a parcela anti-Stokes que representa a parte da energia que sofreu um acréscimos.

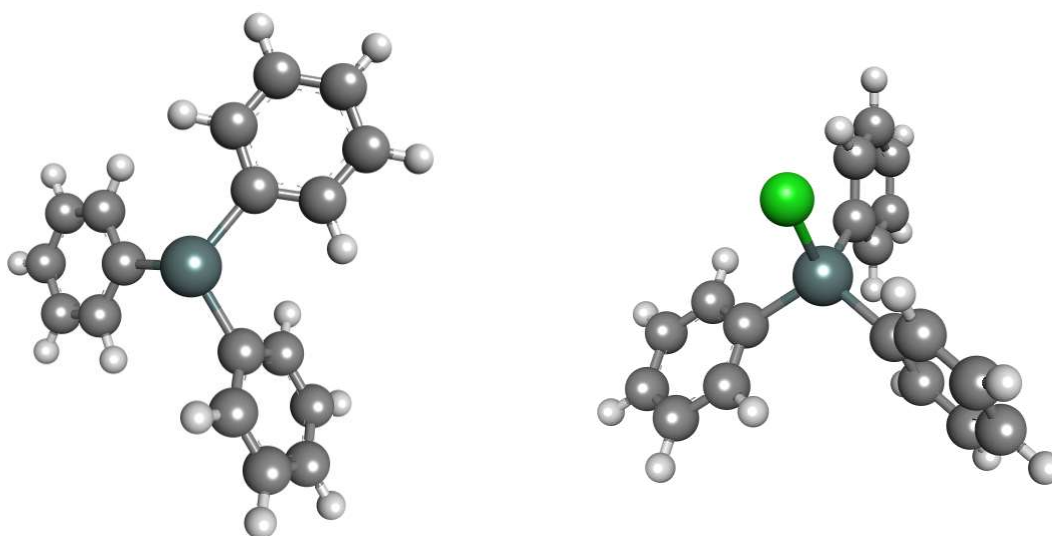
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização dos cálculos computacionais das moléculas de trifenilestanho e cloreto de trifenilestanho foi necessário realizar, primeiramente, a modelagem molecular de ambas através do programa ChemBioDraw Ultra 13.0, onde esquematizou-se o modelo 2D, apresentado nas Figura 4a e Figura 4b da molécula e em seguida passado para o ChemBio3D Ultra 13.0 no qual foi realizado a conversão do esquemático 2D para 3D, demonstrado nas e Figura 5a e Figura 5b, para a representação 3D escolheu-se a cor cinza para representar os carbonos, a cor branca para os hidrogênios, verde claro para o cloro e o verde musgo para o estanho, o qual é necessário para realizar a exportação do arquivo para um formato utilizável no Gaussian09W.



Fonte: Própria, 2020

Figura 5: Estruturas 3D trifenilestanho (a) e cloreto de trifenilestanho (b) em modelo ball and stick com os carbonos na cor cinza, os hidrogênios na cor branca, cloro na cor verde claro e o estanho na cor verde musgo

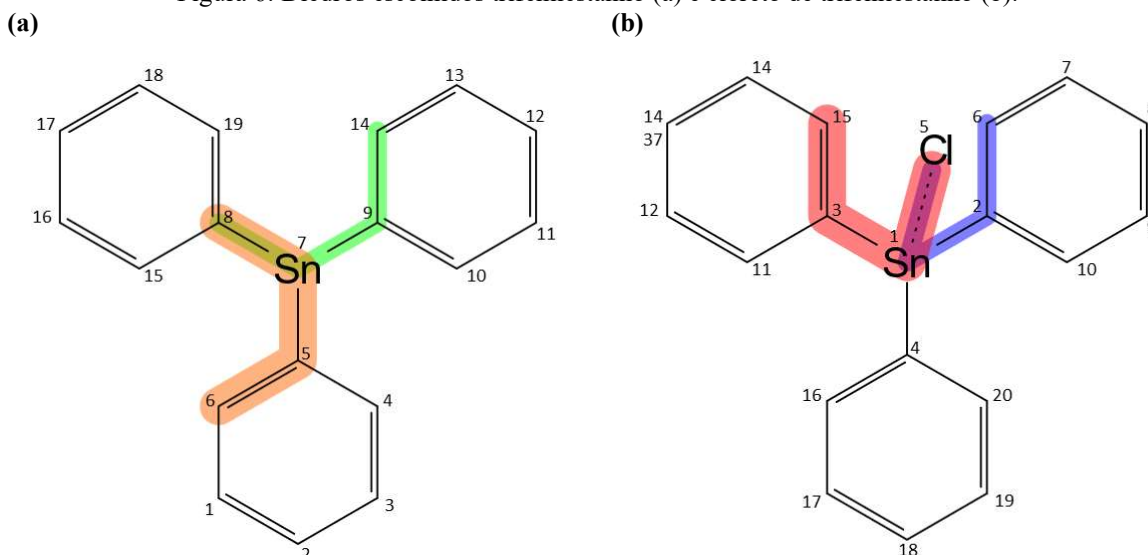


Fonte: Própria, 2020

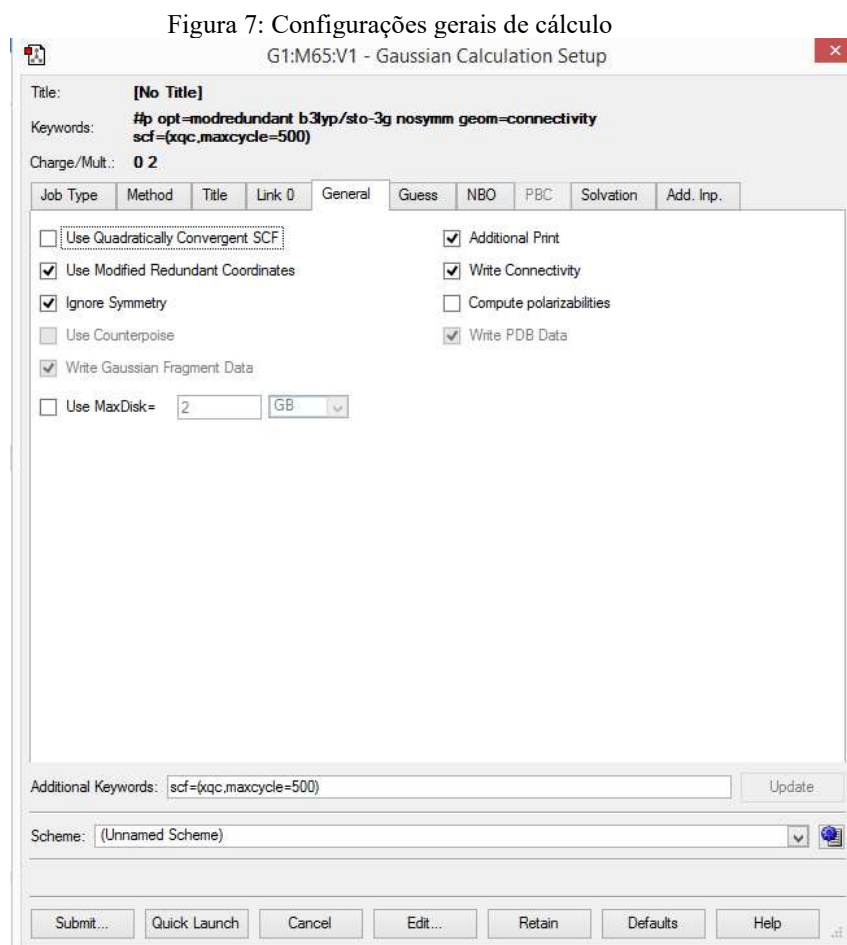
Com as estruturas moleculares transportadas para o Gaussian09W, cada uma em um computador diferente, foi realizado o scan de cada molécula com intuito de construir a superfície de energia potencial e encontrar o formato do objeto analisado na qual seria obtido a menor energia, representando assim o seu possível estado fundamental. Para a realização do scan foi escolhido utilizar um método DFT com a aproximação B3LYP através da base STO-3G, devido a presença do estanho que é um metal com um número atômico elevado impossibilitando o uso de outras bases de cálculo mais complexas.

Para os diedros a serem rotacionados se definiu dois conjuntos para cada molécula, a serem rotacionados em uma angulação de 45° em seu próprio eixo equivalendo a 64 posições diferentes da molécula para os cálculos, sendo os conjuntos de átomos ϕ_1 e ϕ_2 selecionados com os átomos 6, 5, 7, 8 e 8, 7, 9, 14, respectivamente, para o trifenilestanho e os conjuntos θ_1 e θ_2 com os átomos 5, 1, 2, 6 e 15, 3, 1, 5, respectivamente, para o cloreto de trifenilestanho, como demonstrado na Figura 6a e Figura 6b. As demais condições estabelecidas para o cálculo podem ser observadas na Figura 7 e quanto aos requisitos específicos da máquina foi adotado um espaço de 500MB de memória e 4 processadores para a realização do trabalho.

Figura 6: Diedros escolhidos trifenilestanho (a) e cloreto de trifenilestanho (b).



Fonte: Própria, 2020



Fonte: Própria, 2020

Após a realização do scan de ambas as moléculas foi obtido um arquivo log com todos os valores de energia para cada uma das 64 posições calculadas. Apesar de serem obtidos valores de energia próximos em mais de uma posição adotou-se a posição de menor energia como o mínimo global devido ao tempo necessário para a realização dos cálculos seguintes.

A partir da escolha do mínimo global foi realizado uma reotimização na qual definiu-se no programa que a execução deveria ser realizada até o mínimo de energia possível, sempre calculando as constantes de força e com um pequeno critério de convergência. Para este cálculo se manteve as especificações de máquina e gerais, enquanto para os métodos de estimativa foi definido para o programa encontrar os orbitais, misturando HOMO e LUMO e sempre salvando no arquivo de controle.

Ao fim da reotimização foi salvo o arquivo de saída junto com os dados da espectrometria de infravermelho calculado durante o processo. Para a obtenção dos espectros Raman foi realizado o cálculo de frequência no arquivo de saída da reotimização, para este trabalho foi definido que o programa calcularia o Raman, com a leitura da frequência dos raios de incidência definidos como padrão, armazenando as frequências projetadas, o VCD e

salvando os modos normais. Para as outras definições do trabalho foram mantidas as utilizadas na reotimização.

Com o término dos cálculos foram utilizados os programas Discovery Studio 2017 Visualizador e Origin 8.5 para uma melhor visualização dos resultados e permitir a realizar comparação das estruturas e dos gráficos das espectroscopias de cada molécula. Além de ter sido realizado os assinalamentos dos modos normais de vibração e análise da porcentagem de movimento representada pelo assinalamento através do PEDs (Potential Energy Distribution) utilizando o programa VEDA 4.

Para os assinalamentos foram definidas letras gregas para cada tipo de movimento, sendo, ν o estriamento (stretching), β a deformação no plano (bending), τ a torção (twisting), η a flexão no plano (rocking) e μ o movimento de balanço (wagging).

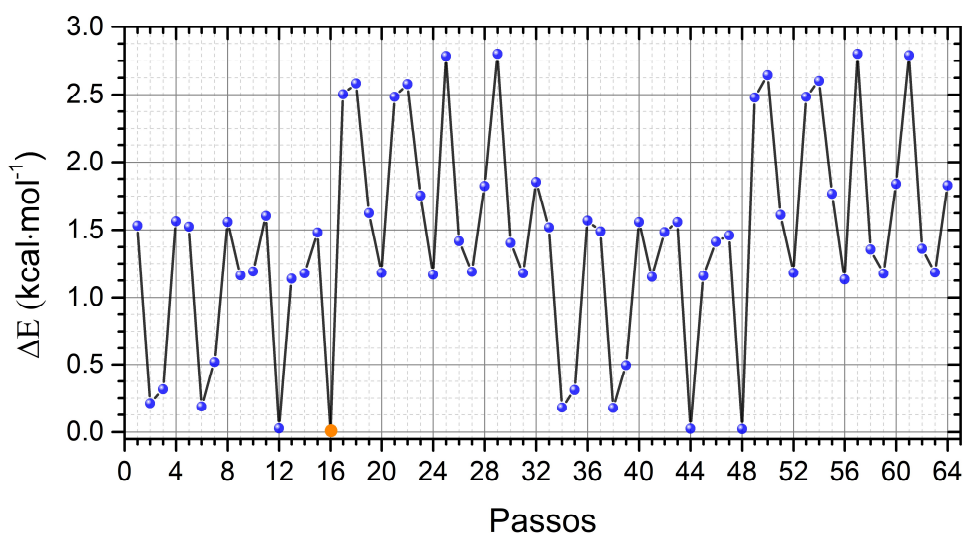
4 RESULTADOS

4.1 ESCANEAMENTO E OPTIMIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS

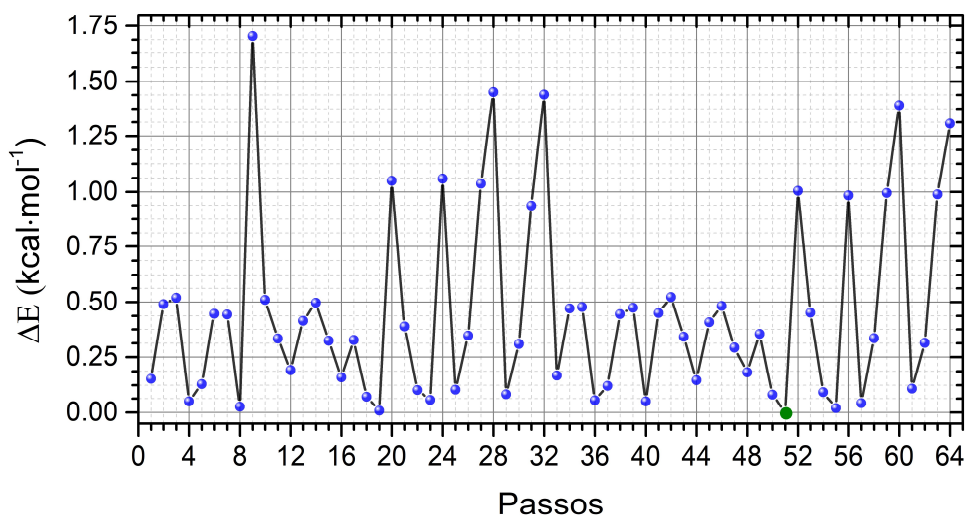
Devido a utilização de 7 passos de 45 graus de cada diedro no scan da molécula de trifenilestanho foi obtido um total de 64 confôrmeros, podendo ser observado as diferenças de energias entre cada na Figura 8a e Figura 8b, sendo possível destacar o 16º confôrmero como o de menor energia encontrado, podendo então ser considerado o mais próximo do estado fundamental da molécula e dessa forma sendo o escolhido para realizar a reotimização e análise de frequência.

Figura 8: Gráfico 2D do scan trifenilestanho (a) e do cloreto de trifenilestanho (b).

(a)



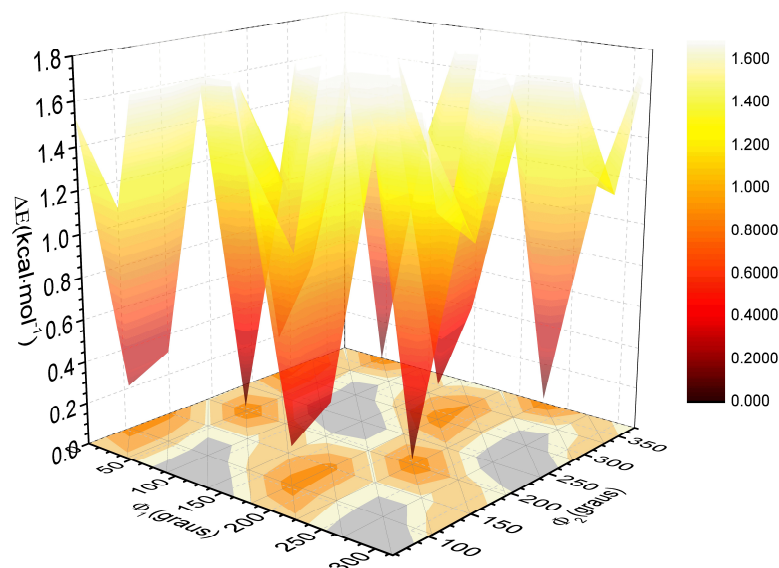
(b)



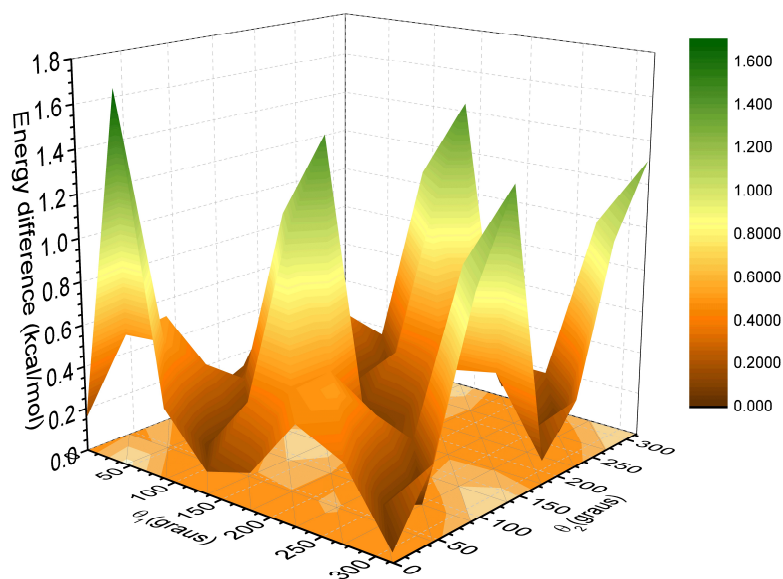
Fonte: Própria, 2020

Figura 9: Gráfico 3D do scan trifenilestanho (a) e do cloreto de trifenilestanho (b).

(a)



(b)



Fonte: Própria, 2020

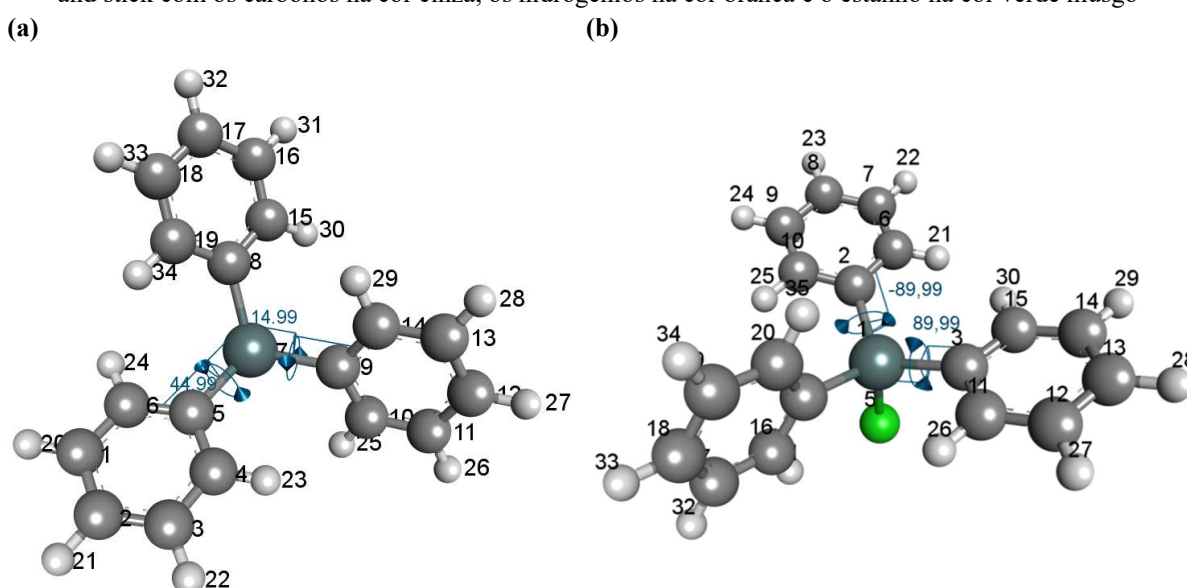
Com a análise das mudanças ocorridas nas angulações dos diedros selecionados do confôrmero foi observado uma angulação de $14,32^\circ$ e $51,88^\circ$ em cada diedro, como demonstrado na Figura 10a. Além da energia associada de $-4174050,79 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Após a análise dos ângulos modificados e da energia foi realizado uma nova optimização nestas condições e obtido a nova estrutura da molécula, podendo esta ser visualizada na Figura 11.

Como as mesmas condições de cálculos foram utilizadas para o cloreto de trifenilestanho foram obtidos 64 confôrmeros, sendo identificado como o de menor energia associada o 51º, sendo possível identifica-lo a partir da Figura 8b. Para este confôrmero houve uma mudança de 90 e 270 graus em seus diedros, apresentada na Figura 9b, e uma energia associada de $-4459756,60 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

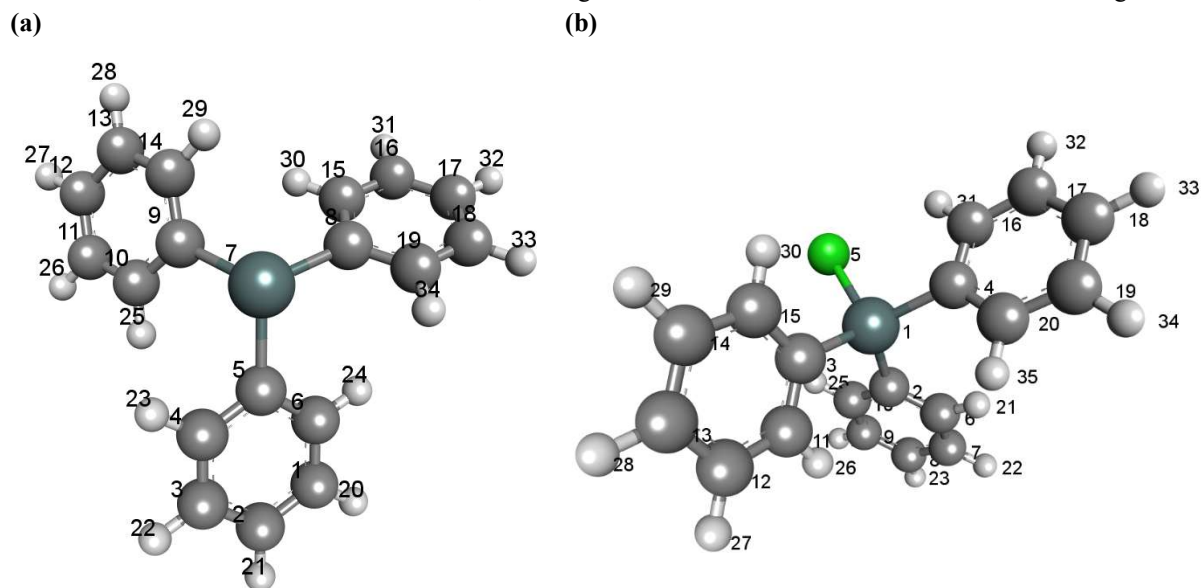
Após a identificação do possível estado fundamental da molécula do cloreto de trifenilestanho foi realizado sua reotimização, apresentada na Figura 11

Figura 10: Estrutura 3D do trifenilestanho (a) e do cloreto de trifenilestanho (b) após scan em modelo ball and stick com os carbonos na cor cinza, os hidrogênios na cor branca e o estanho na cor verde musgo



Fonte: Própria, 2020

Figura 11: Estrutura 3D do trifenilestanho (a) e cloreto de trifenilestanho (b) após otimização em modelo ball and stick com os carbonos na cor cinza, os hidrogênios na cor branca e o estanho na cor verde musgo



Fonte: Própria, 2020

Com o ajuste da molécula de trifenilestanho os valores dos comprimentos de ligação e ângulos se alteraram para se obter o sistema com menor energia associada, as alterações realizadas podem ser observadas na Tabela 1, enquanto a comparação dos valores de comprimento e ângulo de ligação entre os átomos do cloreto de trifenilestanho pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 1: Comprimento e ângulos das ligações do trifenilestanho antes e após cálculos

Ligação	Comprimento (Å)		Ligação	Ângulo (Graus)	
	inicial	otimização		inicial	otimização
1-2	1.3948	1.4085	2-1-6	120.0029	120.160
1-6	1.3948	1.4082	2-1-20	119.9986	119.981
1-20	1.1	1.0987	1-2-3	119.9969	119.259
2-3	1.3949	1.4084	1-2-21	120.0016	120.375
2-21	1.1	1.0983	6-1-20	119.9985	119.859
3-4	1.3948	1.4082	1-6-5	119.9996	122.055
3-22	1.1	1.0986	1-6-24	120.0002	118.135
4-5	1.3948	1.4239	3-2-21	120.0015	120.365
4-23	1.1	1.0998	2-3-4	120.0002	120.110
5-6	1.3949	1.4235	2-3-22	119.9999	119.997
5-7	1.1	2.0813	4-3-22	119.9999	119.892
6-24	1.3948	1.0997	3-4-5	120.0033	122.095
7-8	1.3948	2.0818	3-4-23	119.9983	117.950
7-9	1.3948	2.0816	5-4-23	119.9984	119.955
8-15	1.3948	1.4234	4-5-6	119.9972	116.316
8-19	1.3949	1.4239	4-5-7	120.0002	121.755
9-10	1.1	1.4233	6-5-7	120.0029	121.923
9-14	1.3948	1.4238	5-6-24	119.9969	119.807
10-11	1.1	1.4083	5-7-8	120.0015	110.020
10-25	1.3948	1.0997	5-7-9	119.9996	110.060
11-12	1.1	1.4085	8-7-9	120.0002	110.092
11-26	1.3949	1.0987	7-8-15	120.0029	121.950

Ligação	Comprimento (Å)		Ligação	Ângulo (Graus)	
	inicial	otimização		inicial	otimização
12-13	1.1	1.4084	7-8-19	119.997	121.711
12-27	1.1	1.0983	7-9-10	120.0015	121.949
13-14	1.3949	1.4082	7-9-14	119.9995	121.708
13-28	1.1	1.0986	15-8-19	120.0002	116.331
14-29	1.3948	1.0998	8-15-16	120.0015	122.038
15-16	1.1	1.4082	8-15-30	120.0002	119.799
15-30	1.3948	1.0998	8-19-18	120	122.094
16-17	1.1	1.4085	8-19-34	119.9999	119.939
16-31	1.3949	1.0987	10-9-14	120.0032	116.336
17-18	1.1	1.4084	9-10-11	119.9984	122.034
17-32	1.1	1.0983	9-10-25	119.9984	119.787
18-19	1.3948	1.4082	9-14-13	119.9972	122.095
18-33	1.3948	1.0986	9-14-29	120.0013	119.925
19-34	1.1	1.0998	11-10-25	120.0014	118.176
			10-11-12	120.0002	120.166
			10-11-26	120.0016	119.862
			12-11-26	120.0002	119.972
			11-12-13	119.9999	119.267
			11-12-27	119.9998	120.368
			13-12-27	120.0033	120.365
			12-13-14	119.9984	120.097
			12-13-28	119.9984	120.005
			14-13-28	119.9972	119.897
			13-14-29	120.0014	117.979
			16-15-30	120.0014	118.160
			15-16-17	120.0002	120.166
			15-16-31	120.0015	119.859
			17-16-31	120.001	119.974
			16-17-18	120.0007	119.264
			16-17-32	120.0029	120.370
			18-17-32	119.9986	120.366
			17-18-19	119.9969	120.102
			17-18-33	120.0016	120.005
			19-18-33	119.9985	119.893
			18-19-34	119.9996	117.967

Fonte: Própria, 2020

Tabela 2: Comprimento e ângulos das ligações do cloreto de trifenilestanho antes e após cálculos

Tabela 2: Comprimento e ângulos das ligações do cloreto de manganês antes e após calcinação						
Ligação	Comprimento (Å)		Ligação	Ângulo (Graus)		
	inicial	otimização		inicial	otimização	
1	1-2	20.874	20.868	2-1-3	120.0027	113.448
2	1-3	20.869	20.858	2-1-4	119.9971	113.225
3	1-4	20.932	20.912	1-2-6	120.001	122.319
4	2-6	14.201	14.197	1-2-10	119.9993	120.750
5	2-10	14.217	14.209	3-1-4	120.0004	111.247
6	3-11	14.220	14.209	1-3-11	120.003	120.555
7	3-15	14.207	14.205	1-3-15	119.9969	122.568
8	4-16	14.193	14.200	1-4-16	120.0016	121.511
9	4-20	14.195	14.188	1-4-20	119.9994	121.402
10	6-7	14.090	14.093	6-2-10	120	116.931
11	6-21	10.993	10.995	2-6-7	120.0033	121.751
12	7-8	14.083	14.079	2-6-21	119.9966	120.191
13	7-22	10.978	10.986	2-10-9	120.0022	121.760
14	8-9	14.083	14.085	2-10-25	119.9991	120.074
15	8-23	10.991	10.985	11-3-15	120.0002	116.871
16	9-10	14.090	14.087	3-11-12	120.0019	121.812
17	9-24	10.983	10.986	3-11-26	120.0002	120.007
18	10-25	11.004	11.002	3-15-14	119.9999	121.774

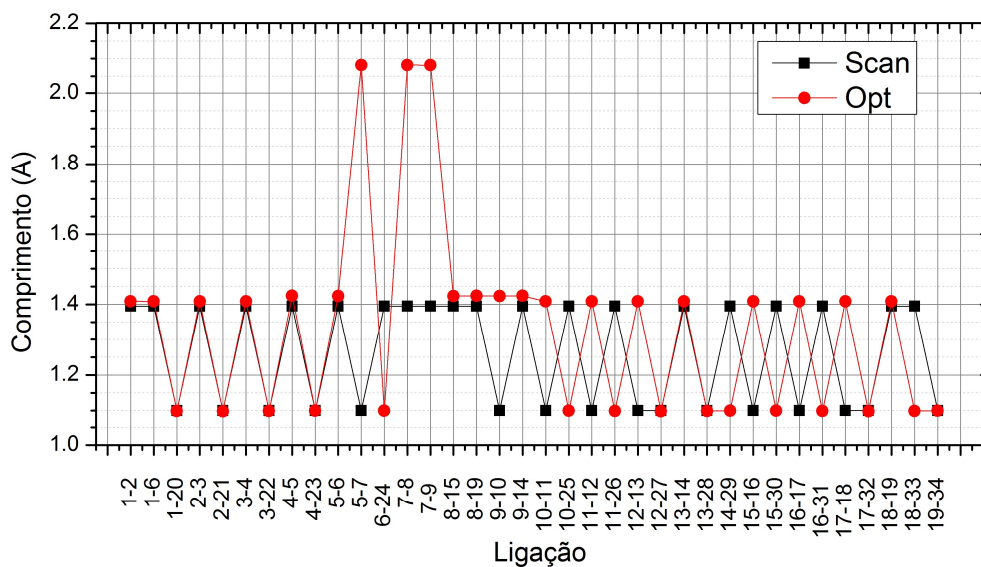
	Ligação	Comprimento (Å)		Ligação	Ângulo (Graus)	
		inicial	otimização		inicial	otimização
19	11-12	14.085	14.088	3-15-30	119.9999	120.191
20	11-26	11.002	11.001	16-4-20	120.0033	117.086
21	12-13	14.082	14.084	4-16-17	119.9982	121.685
22	12-27	10.984	10.986	4-16-31	119.9985	120.303
23	13-14	14.083	14.083	4-20-19	119.9974	121.665
24	13-28	10.986	10.986	4-20-35	120.0015	119.655
25	14-15	14.088	14.090	7-6-21	120.001	118.056
26	14-29	10.991	10.986	6-7-8	120.0003	120.079
27	15-30	10.985	10.996	6-7-22	120.0016	119.863
28	16-17	14.089	14.089	8-7-22	120	120.058
29	16-31	11.012	11.001	7-8-9	120.0002	119.422
30	17-18	14.085	14.083	7-8-23	155.24	120.291
31	17-32	10.983	10.986	9-8-23	119.9998	120.287
32	18-19	14.090	14.082	8-9-10	120.0035	120.056
33	18-33	10.981	10.985	8-9-24	119.9978	120.072
34	19-20	14.087	14.092	10-9-24	119.9987	119.872
35	19-34	10.980	10.987	9-10-25	119.9973	118.164
36	20-35	11.002	11.007	12-11-26	120.0014	118.181
37				11-12-13	120.0012	120.033
38				11-12-27	120.0007	119.902
39				13-12-27	120.0011	120.065
40				12-13-14	120	119.438
41				12-13-28	119.9998	120.288
42				14-13-28	155.2396	120.274
43				13-14-15	120.0001	120.071
44				13-14-29	120.0035	120.053
45				15-14-29	119.9981	119.876
46				14-15-30	119.9984	118.031
47				17-16-31	119.9974	118.012
48				16-17-18	120.0015	120.043
49				16-17-32	120.001	119.889
50				18-17-32	120.0007	120.068
51				17-18-19	120.0027	119.441
52				17-18-33	119.9971	120.263
53				19-18-33	120.001	120.296
54				18-19-20	119.9993	120.081
55				18-19-34	120.0004	120.049
56				20-19-34	120.003	119.871
57				19-20-35	119.9969	118.680

Fonte: Própria, 2020

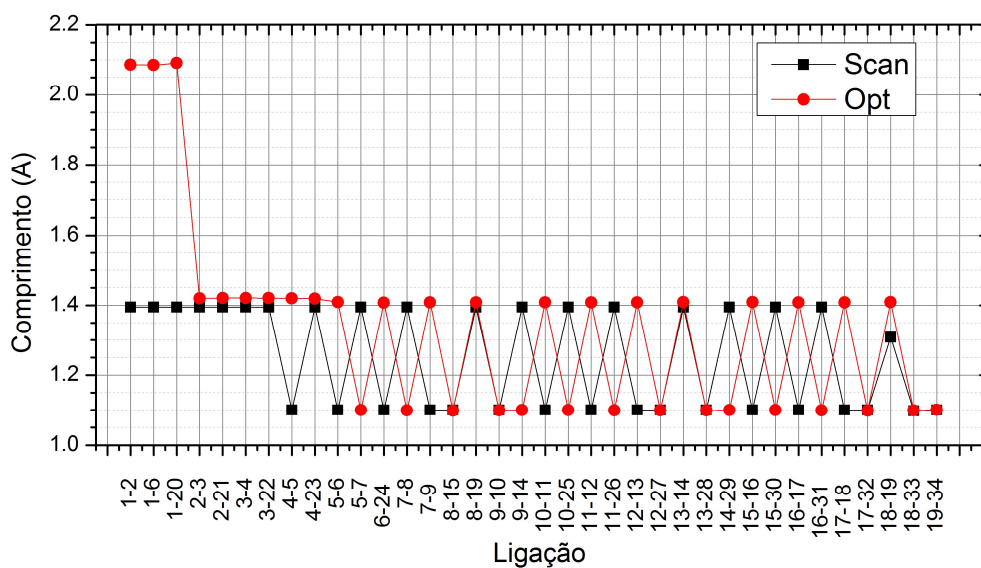
Na Figura 12 é apresentado uma comparação entre os valores de comprimento após o scan e após a otimização através do gráfico para o trifenilestanho e o cloreto de trifenilestanho.

Figura 12: Comprimento entre átomos do trifenilestano (a) e cloreto de trifenilestano (b) antes do scan e após otimização

(a)



(b)

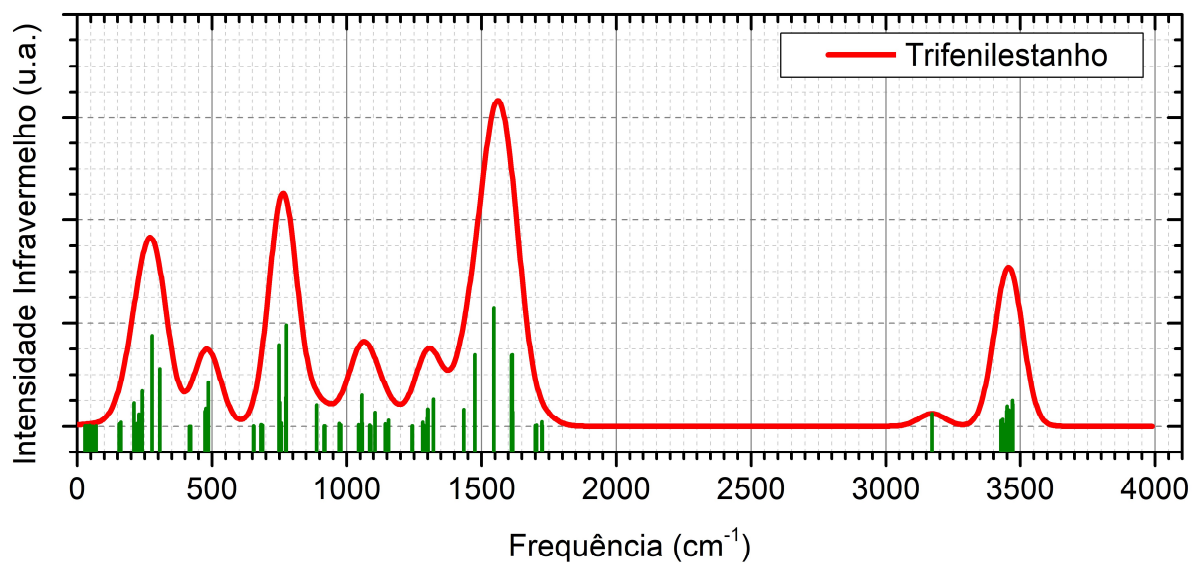


Fonte: Própria, 2020

4.2 ESPECTROSCOPIA

Com os cálculos dos vibracionais da molécula de trifenilestano foi obtido seu espectro infravermelho, contendo os modos normais e sua interpolação, representada na Figura 13.

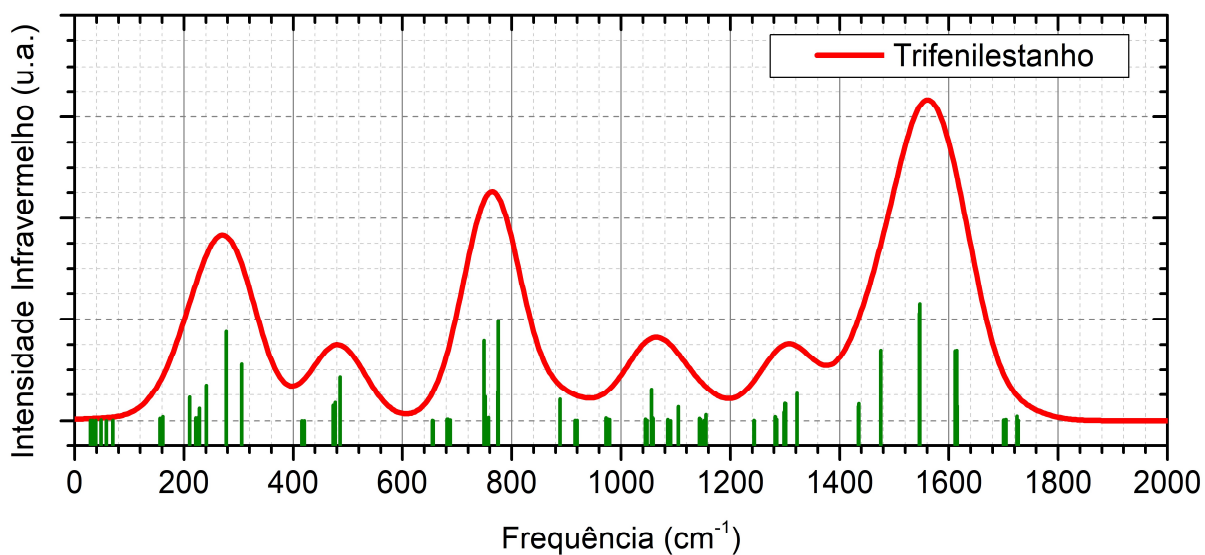
Figura 13: Espectro vibracional infravermelho do trifenilestanho



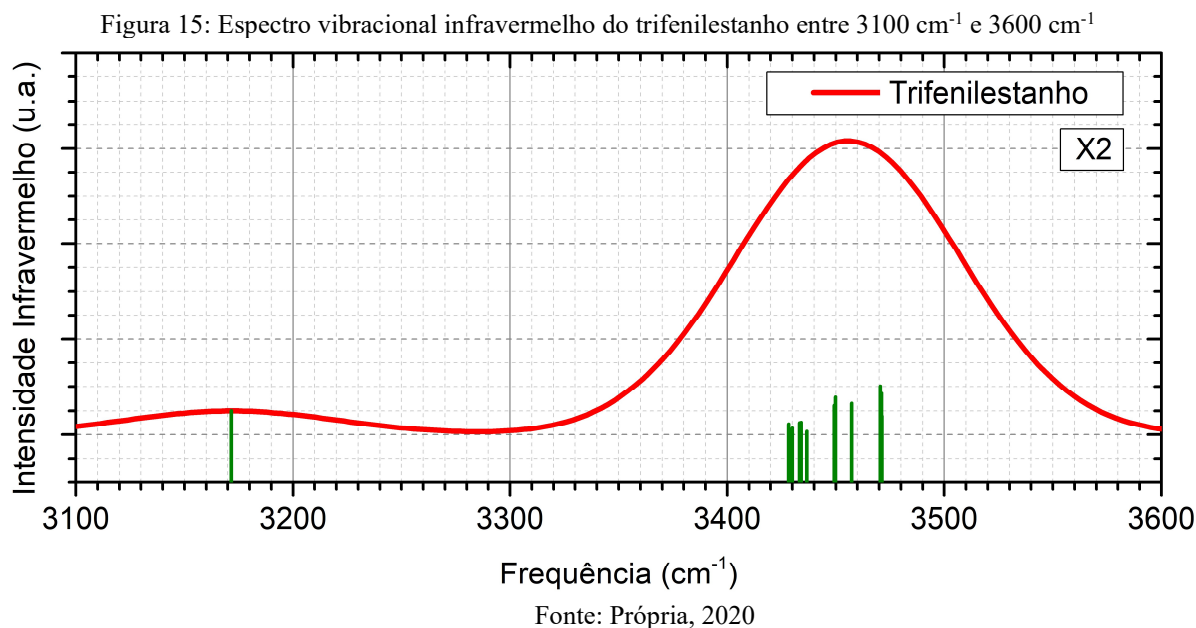
Fonte: Própria, 2020

Para uma melhor visualização dos modos normais a Figura 13. foi dividida na Figura 14 e Figura 15, onde a primeira contém a região de frequência entre 0 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} e a segunda contém a região entre 3100 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} .

Figura 14: Espectro vibracional infravermelho do trifenilestanho entre 0 cm^{-1} e 2000 cm^{-1}



Fonte: Própria, 2020



Na Figura 14 possível destacar o pico na frequência de $277,47\text{ cm}^{-1}$, com um PED de 47% e possuindo os assinalamentos $[\nu\text{Sn7C5}]$, $[\text{Sn7C5}]$, $[\beta\text{C6C5Sn7}]$ e $[\beta\text{C15C8Sn7}]$ representando os movimentos de estriamento e deformação no plano. A frequência de $774,27\text{ cm}^{-1}$ com o PED equivalente a 64% e assinalamentos $[\tau\text{H22C3C4C5}]$, $[\tau\text{H27C12C13C14}]$, $[\tau\text{H21C2C1C6}]$ e $[\tau\text{H28C13C14C9}]$ com movimentos de torção. A frequência $1546,46\text{ cm}^{-1}$ sendo o PED equivalente a 40% e apresentando os assinalamentos $[\beta\text{H26C11C12}]$, $[\beta\text{H27C12C13}]$, $[\beta\text{H28C13C14}]$ e $[\beta\text{H32C17C18}]$ representando movimentos de deformação no plano.

Na Figura 15 se destaca os assinalamentos $[\nu\text{C19H34}]$ com PED de 72% e $[\nu\text{C17H32}]$, $[\nu\text{C16H31}]$ e $[\nu\text{C19H34}]$ com PED de 10% na frequência de $3179,90\text{ cm}^{-1}$, além do pico na frequência de $3471,05\text{ cm}^{-1}$ com um PED igual a 89%, assinalamentos $[\nu\text{C16H31}]$, $[\nu\text{C17H32}]$ e $[\nu\text{C18H33}]$ representando um movimento do tipo estriamento.

Outro espectro obtido a partir dos cálculos foi o Raman, que pode ser observado na Figura 16, e com mais detalhes na Figura 17 e Figura 18. Nas figuras é possível observar os picos dos modos normais ocorrendo nas frequências de $1058,53\text{ cm}^{-1}$, com PED igual a 59% e os assinalamentos $[\tau\text{H32C17C18C19}]$, $[\tau\text{H33C18C19C8}]$, $[\tau\text{H21C2C1C6}]$ e $[\tau\text{H30C15C16C17}]$, expressando movimentos do tipo torção. $1726,61\text{ cm}^{-1}$ com assinalamentos $[\nu\text{C1C2}]$, $[\nu\text{C1C6}]$, $[\nu\text{C2C3}]$, $[\nu\text{C3C4}]$, $[\nu\text{C10C11}]$, $[\nu\text{C14C14}]$, $[\nu\text{C15C16}]$ e $[\nu\text{C17C18}]$, representando um movimento de estriamento com PED de 62% e os assinalamentos $[\beta\text{H30C15C16}]$, $[\beta\text{H20C1C6}]$, $[\beta\text{H22C3C4}]$ e $[\beta\text{H33C18C19}]$ a partir dos movimentos de

deformação do plano com PED igual a 17%. As últimas frequências possíveis de destacar é em $3179,90\text{ cm}^{-1}$ e $3471,05\text{ cm}^{-1}$ que já foi destacada no espectro infravermelho.

Figura 16: Espectro vibracional Raman do trifenilestanho.

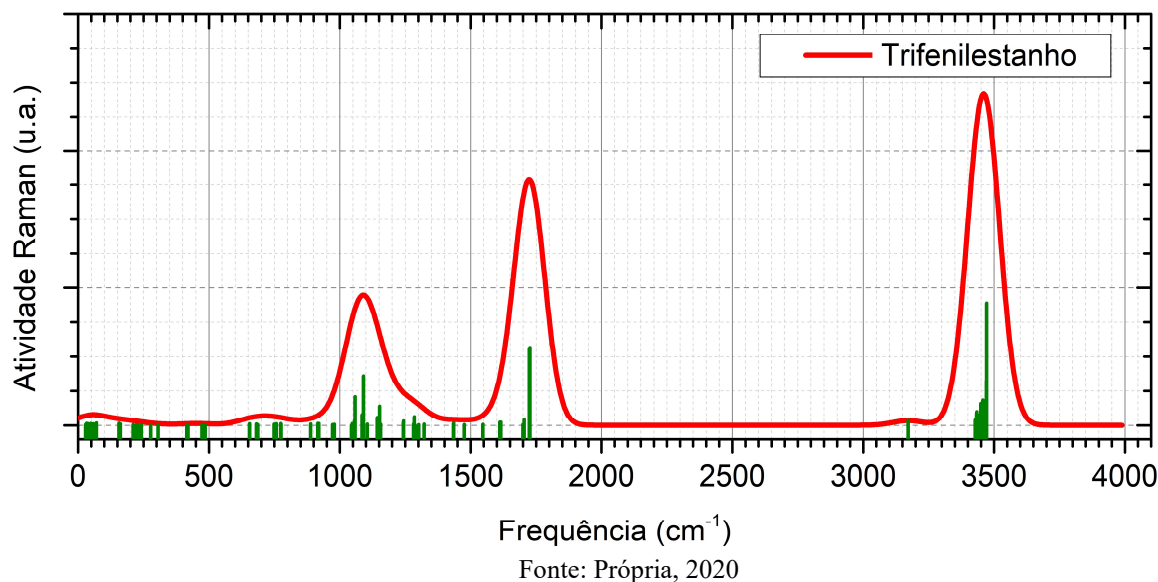


Figura 17: Espectro vibracional Raman do trifenilestanho entre 0 cm^{-1} e 2000 cm^{-1}

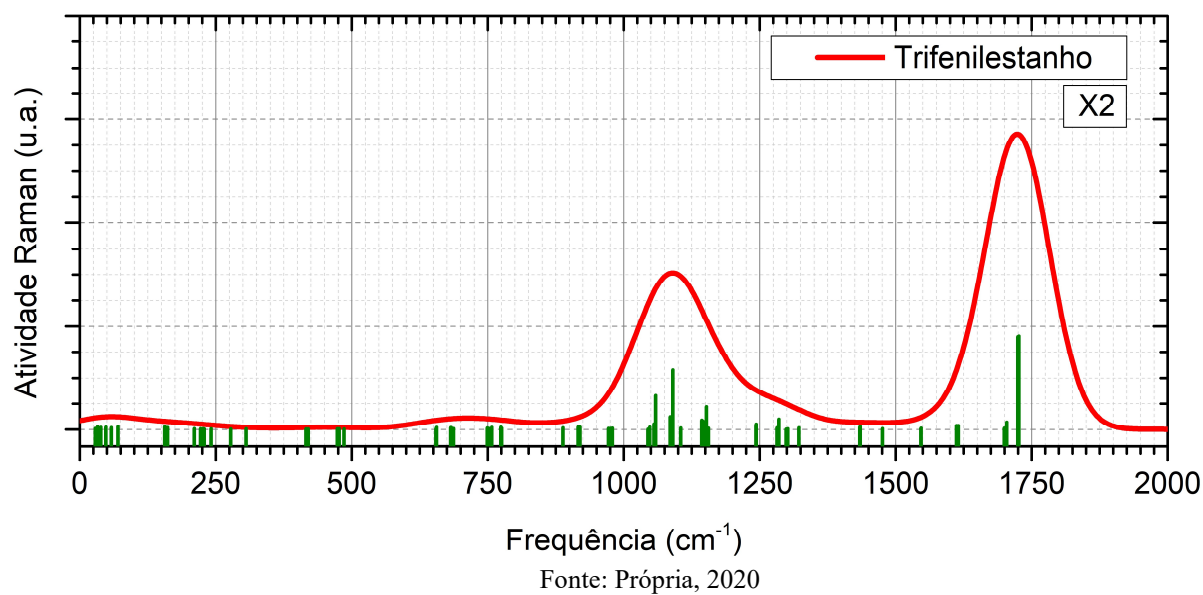
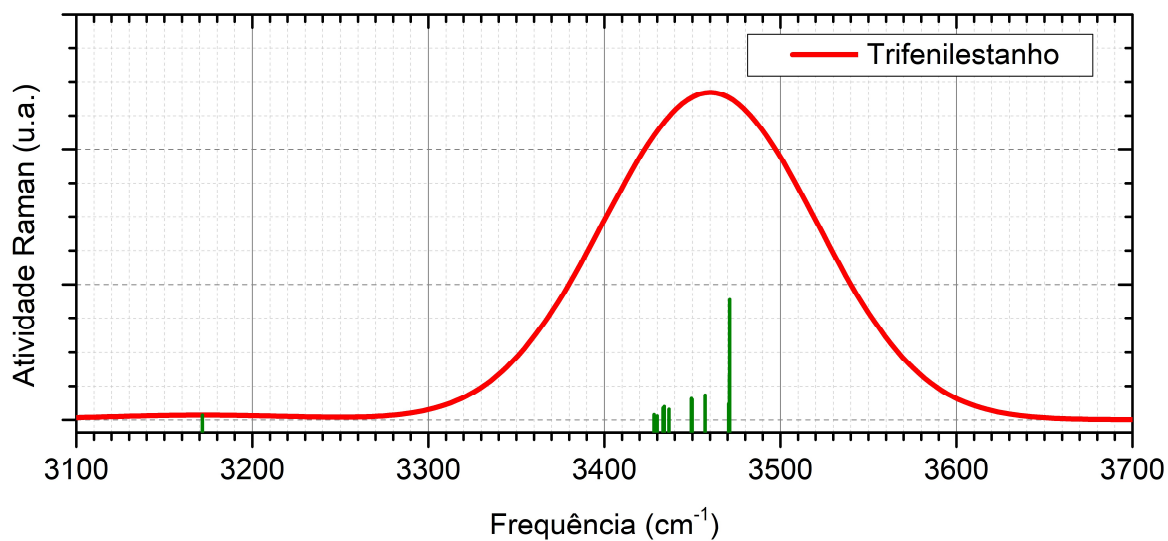
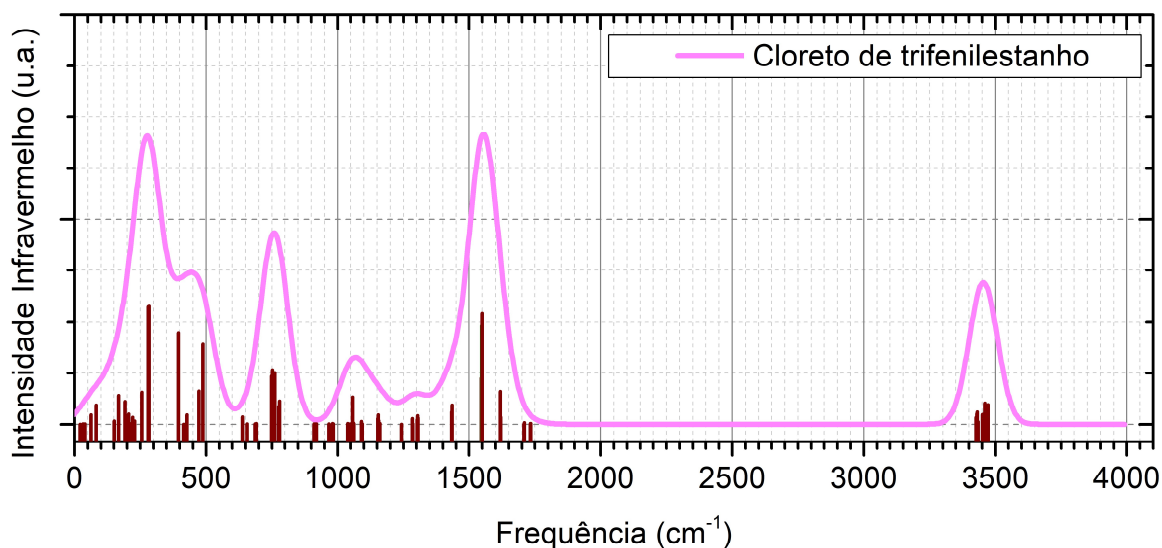


Figura 18: Espectro vibracional Raman do trifenilestanho entre 31000 cm^{-1} e 3700 cm^{-1} 

Fonte: Própria, 2020

Para os cálculos referentes ao cloreto de trifenilestanho também foram obtidos os espectros vibracionais de infravermelho e Raman, sendo o primeiro apresentado na Figura 19 e destacado na Figura 20 e Figura 21.

Figura 19: Espectro vibracional infravermelho do cloreto de trifenilestanho



Fonte: Própria, 2020

Figura 20: Espectro vibracional infravermelho do cloreto de trifenilestanho entre 0 cm^{-1} e 2000 cm^{-1}

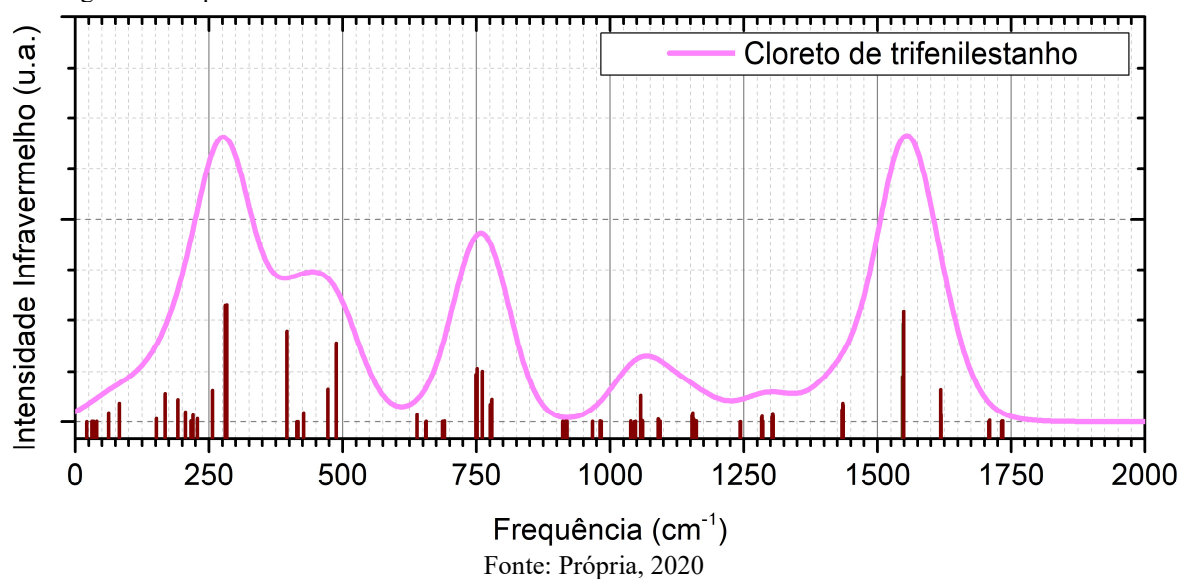
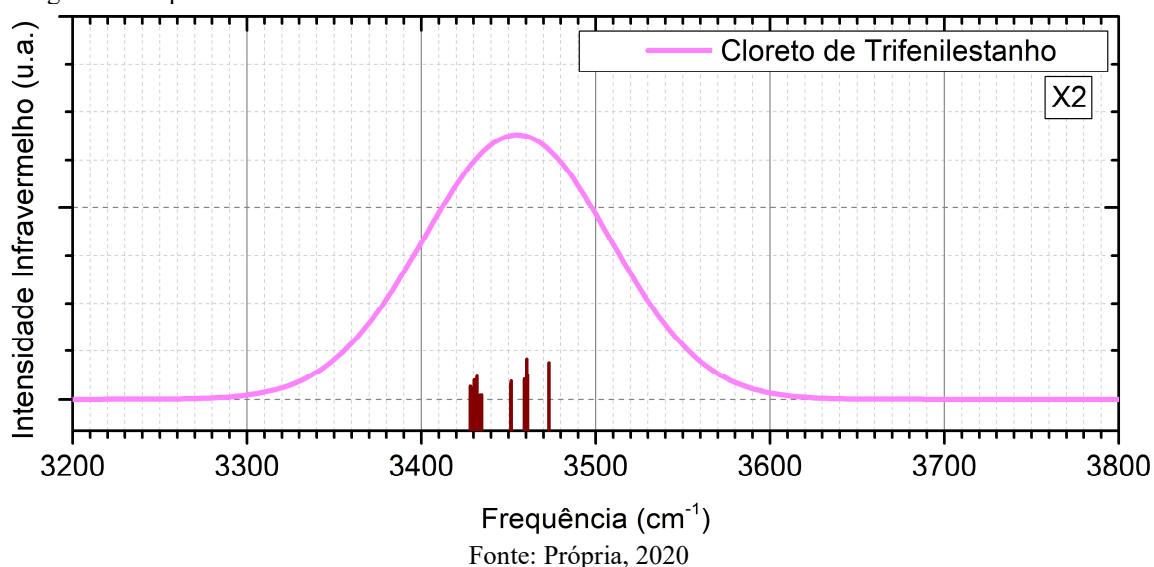


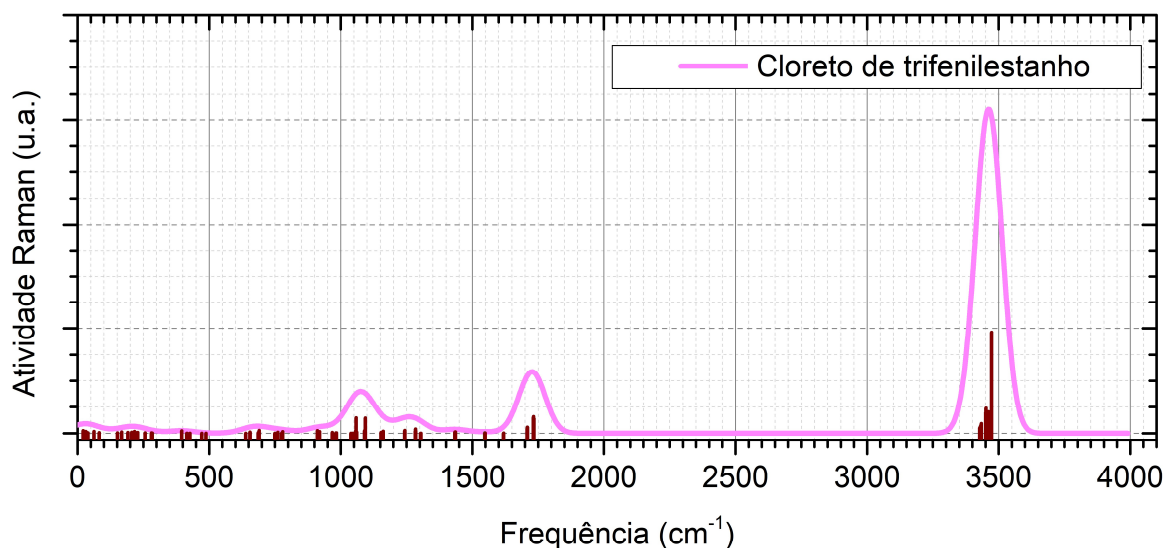
Figura 21: Espectro vibracional infravermelho do cloreto de trifenilestanho entre 3200 cm^{-1} e 3800 cm^{-1}



A partir da intensidade dos modos normais, se destacar a frequência de 276,17 cm^{-1} , com PED 57% e assinalamentos [vSn1C2] e [vSn1C2] ao realizar o movimento de estiramento, além do movimento gerado especificamente pelo cloro na frequência de 395,73 cm^{-1} através do assinalamento [vSN1CL5] com PED de 96%, e na frequência de 1549,11 cm^{-1} s16 s42 apresentando assinalamentos [vC6C7], [vC8C9], [vC9C10], [vC16C17], [vC18C19] e [vC1920] com PED igual a 12% e movimento de estriamento, além dos assinalamentos [βH33C18C19], [βH32C17C18], [βH23C8C9] e [βH22C7C8] com o PED de 45% e movimento de deformação no plano. Para as frequências acima de 3000 cm^{-1} só ocorre é possível destacar a frequência de 3460,61 cm^{-1} sendo o PED igual a 94% e os assinalamentos [vC17H32] e [vC19H34] a partir de da vibração de estriamento.

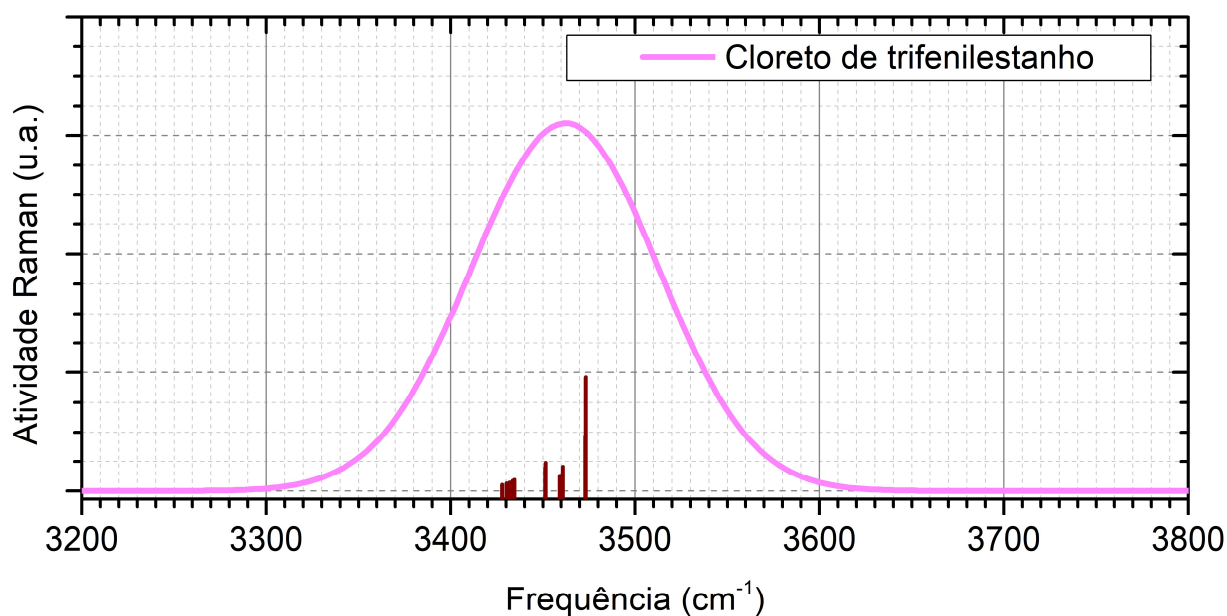
No espectro Raman apenas se destaca o assinalamento [vC17H32] e [vC19H34] em $3460,61\text{ cm}^{-1}$, sendo o mesmo do espectro infravermelho. Podendo ser observado na Figura 22 e Figura 23.

Figura 22: Espectro vibracional Raman do cloreto de trifenilestanho



Fonte: Própria, 2020

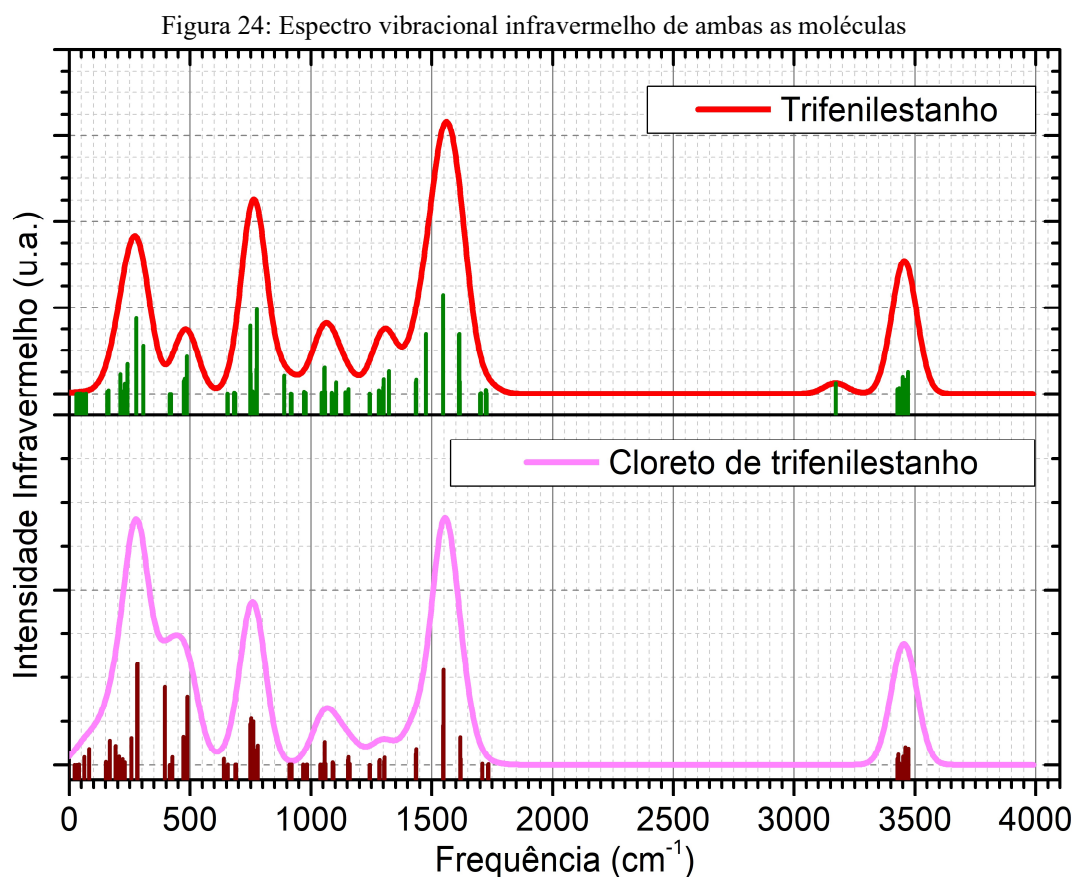
Figura 23: Espectro vibracional Raman do cloreto de trifenilestanho entre 3200 cm^{-1} e 3800 cm^{-1}



Fonte: Própria, 2020

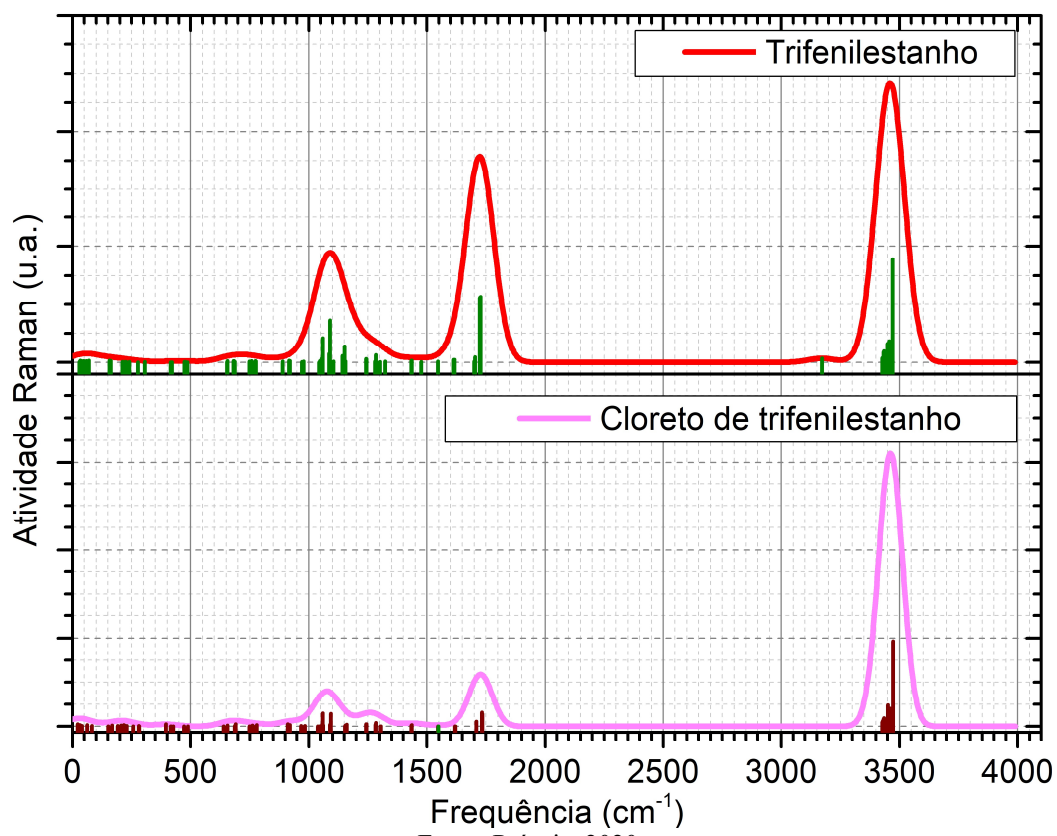
Ao comparar os espectros vibracionais de infravermelho e Raman de ambas as moléculas, a partir da Figura 24 e Figura 25, é possível identificar que para ambos os espectros as duas moléculas se assemelham na maioria dos modos normais, existindo poucas diferenças

como próximo as frequências de 300cm^{-1} , 400cm^{-1} , 1500cm^{-1} e 3150cm^{-1} para o espectro infravermelho e na intensidade dos modos nas frequências abaixo de 2000cm^{-1} do espectro Raman. Outro ponto de bastante destaque é na frequência $3179,90\text{ cm}^{-1}$, de forma que a presença do cloro no cloreto de trifenilestanho provoca o deslocamento do modo normal presente nesta posição para a frequência de $3460,61\text{cm}^{-1}$.



Fonte: Própria, 2020

Figura 25: Espectro vibracional Raman de ambas as moléculas



Fonte: Própria, 2020

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O grande aumento do uso de agrotóxicos no Brasil traz preocupações quanto a saúde da população que se encontra exposta a estas formas de controle de pragas seja durante o cultivo ou através da ingestão de alimentos ou da água contaminada, tornando necessário que haja um conhecimento mais profundo quanto as características físicas e biológicas destes tipos de compostos. Porém, devido à grande variedade de agrotóxicos existentes muitos destes se encontram sem estudos de suas características, como exemplo é possível citar o trifenilestanho e o cloreto de trifenilestanho, ao qual o trabalho buscou identificar suas propriedades básicas.

A partir do objetivo inicial de caracterizar as propriedades estruturais e vibracionais do trifenilestanho e do cloreto de trifenilestanho foi possível estabelecer com êxito um possível estado fundamental para a estrutura de ambas as moléculas, de acordo com o confôrmato de menor energia.

Quanto as propriedades vibracionais das moléculas, foi possível identificar os modos normais de vibração de cada molécula e observar o quão parecidas são seus espectros, sendo este um resultado esperado devido a semelhança entre ambas as moléculas, no qual elas se diferenciam apenas pela presença do cloro no cloreto de trifenilestanho.

Como o trabalho busca apenas caracterizar as propriedades estruturais e vibracionais se torna necessário a realização da análise de outras propriedades de ambas as moléculas, como sua reatividade com outros elementos, bem como sua interação com outros ambientes, para se obter um melhor embasamento teórico sobre estas moléculas.

REFERÊNCIAS

BARREIRO, Eliezer J. *et al.* Modelagem Molecular: Uma Ferramenta para o Planejamento Racional de Fármacos em Química Medicinal. **Química Nova**, v. 20, n. 3, p. 300–310, jun. 1997.

G1. Produção de alimentos no Brasil deve atingir 240,7 milhões de toneladas em 2019, diz IBGE. 10 out. 2019. Disponível em: <https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2019/10/10/producao-de-alimentos-no-brasil-deve-atingir-2407-milhoes-de-toneladas-em-2019-diz-ibge.ghtml>.

HALLIDAY, David; RESNICK, Robert; WALKER, Jearl. **Fundamentos de Física**. 8. ed. Rio de Janeiro: [s.n.], 2009.

LIBERO, Valter Luiz. **Teoria funcional da densidade aplicada ao modelo de Heisenberg**. 2016. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

ORESTES, Ednilson. **O uso do método da coordenada geradora na teoria do funcional da densidade**. 2007. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

PAIER, Joachim; MARSMAN, Martijn; KRESSE, Georg. Why does the B3LYP hybrid functional fail for metals? **The Journal of Chemical Physics**, v. 127, n. 2, p. 024103, 14 jul. 2007.

SANT'ANNA, Carlos Mauricio R. Molecular modeling methods in the study and design of bioactive compounds: An introduction. **Revista Virtual de Química**, v. 1, n. 1, 2009.

SERWAY, R. A.; JEWETT JR., J. W. **Física Para Cientistas e Engenheiros**. 8. ed. [s.l.]: Cengage Learning, 2012.

SOUZA, Fabiano de Barros *et al.* Avaliação do ácido láctico intramuscular através da espectroscopia Raman: novas perspectivas em medicina do esporte. **Revista Brasileira de Medicina do Esporte**, v. 9, n. 6, p. 388–395, nov. 2003.

TARGINO, Jade Diane Fernandes. **Estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais do fungicida carbendazim**. 2017. 76 f. UFERSA, 2017.

APÊNDICE A – RESULTADO SCAN TRIFENILESTANHO

Tabela 3: Resultado scan trifenilestano

Passo	Ângulo (graus)		Energy	Energy	ΔE
	φ_1	φ_2	(Hartree)	(kcal/mol)	
1	0	60,01192	-6651,78	-4174049	1,530118
2	0	105,0119	-6651,78	-4174051	0,212098
3	0	150,0119	-6651,78	-4174050	0,314633
4	0	195,0119	-6651,78	-4174049	1,564192
5	0	240,0119	-6651,78	-4174049	1,523341
6	0	285,0119	-6651,78	-4174051	0,186558
7	0	330,0119	-6651,78	-4174050	0,517632
8	0	375,0119	-6651,78	-4174049	1,558042
9	45	60,01192	-6651,78	-4174050	1,163151
10	45	105,0119	-6651,78	-4174050	1,192267
11	45	150,0119	-6651,78	-4174049	1,601905
12	45	195,0119	-6651,78	-4174051	0,026795
13	45	240,0119	-6651,78	-4174050	1,139117
14	45	285,0119	-6651,78	-4174050	1,179089
15	45	330,0119	-6651,78	-4174049	1,481235
16	45	375,0119	-6651,78	-4174051	0
17	90	60,01192	-6651,77	-4174048	2,502757
18	90	105,0119	-6651,77	-4174048	2,581196
19	90	150,0119	-6651,78	-4174049	1,625437
20	90	195,0119	-6651,78	-4174050	1,181286
21	90	240,0119	-6651,77	-4174048	2,482237
22	90	285,0119	-6651,77	-4174048	2,575862
23	90	330,0119	-6651,78	-4174049	1,751189
24	90	375,0119	-6651,78	-4174050	1,167731
25	135	60,01192	-6651,77	-4174048	2,782814
26	135	105,0119	-6651,78	-4174049	1,416037
27	135	150,0119	-6651,78	-4174050	1,189381
28	135	195,0119	-6651,78	-4174049	1,822349
29	135	240,0119	-6651,77	-4174048	2,800886
30	135	285,0119	-6651,78	-4174049	1,402294
31	135	330,0119	-6651,78	-4174050	1,179717
32	135	375,0119	-6651,78	-4174049	1,850587
33	180	60,01192	-6651,78	-4174049	1,518321
34	180	105,0119	-6651,78	-4174051	0,17953
35	180	150,0119	-6651,78	-4174050	0,309927
36	180	195,0119	-6651,78	-4174049	1,568145
37	180	240,0119	-6651,78	-4174049	1,489079
38	180	285,0119	-6651,78	-4174051	0,176079
39	180	330,0119	-6651,78	-4174050	0,494163

Passo	Ângulo (graus)		Energy (Hartree)	Energy (kcal/mol)	ΔE
	φ_1	φ_2			
40	180	375,0119	-6651,78	-4174049	1,557164
41	225	60,01192	-6651,78	-4174050	1,153173
42	225	105,0119	-6651,78	-4174049	1,481988
43	225	150,0119	-6651,78	-4174049	1,558481
44	225	195,0119	-6651,78	-4174051	0,02441
45	225	240,0119	-6651,78	-4174050	1,161205
46	225	285,0119	-6651,78	-4174049	1,410452
47	225	330,0119	-6651,78	-4174049	1,460088
48	225	375,0119	-6651,78	-4174051	0,021335
49	270	60,01192	-6651,77	-4174048	2,477908
50	270	105,0119	-6651,77	-4174048	2,641938
51	270	150,0119	-6651,78	-4174049	1,611757
52	270	195,0119	-6651,78	-4174050	1,182729
53	270	240,0119	-6651,77	-4174048	2,482237
54	270	285,0119	-6651,77	-4174048	2,598954
55	270	330,0119	-6651,78	-4174049	1,766375
56	270	375,0119	-6651,78	-4174050	1,13416
57	315	60,01192	-6651,77	-4174048	2,801012
58	315	105,0119	-6651,78	-4174049	1,355419
59	315	150,0119	-6651,78	-4174050	1,175826
60	315	195,0119	-6651,78	-4174049	1,836656
61	315	240,0119	-6651,77	-4174048	2,788211
62	315	285,0119	-6651,78	-4174049	1,361506
63	315	330,0119	-6651,78	-4174050	1,183294
64	315	375,0119	-6651,78	-4174049	1,827745

Fonte: Própria, 2020

APÊNDICE B – RESULTADO SCAN DO CLORETO TRIFENILESTANHO

Tabela 4: Resultado scan do cloreto de trifenilestanho

Passo	Ângulo (graus)		Energy	Energy	ΔE
	ϕ_1	ϕ_2	(Hartree)	(kcal/mol)	
1	0,00	0,00	-7107,08	-4459756,45	0,15
2	0,00	45,00	-7107,08	-4459756,11	0,49
3	0,00	90,00	-7107,08	-4459756,08	0,52
4	0,00	135,00	-7107,08	-4459756,55	0,05
5	0,00	180,00	-7107,08	-4459756,47	0,13
6	0,00	225,00	-7107,08	-4459756,16	0,45
7	0,00	270,00	-7107,08	-4459756,16	0,44
8	0,00	315,00	-7107,08	-4459756,58	0,03
9	45,00	0,00	-7107,08	-4459754,90	1,70
10	45,00	45,00	-7107,08	-4459756,09	0,51
11	45,00	90,00	-7107,08	-4459756,27	0,33
12	45,00	135,00	-7107,08	-4459756,41	0,19
13	45,00	180,00	-7107,08	-4459756,19	0,41
14	45,00	225,00	-7107,08	-4459756,11	0,50
15	45,00	270,00	-7107,08	-4459756,28	0,32
16	45,00	315,00	-7107,08	-4459756,44	0,16
17	90,00	0,00	-7107,08	-4459756,28	0,33
18	90,00	45,00	-7107,08	-4459756,53	0,07
19	90,00	90,00	-7107,08	-4459756,59	0,01
20	90,00	135,00	-7107,08	-4459755,55	1,05
21	90,00	180,00	-7107,08	-4459756,21	0,39
22	90,00	225,00	-7107,08	-4459756,50	0,10
23	90,00	270,00	-7107,08	-4459756,55	0,06
24	90,00	315,00	-7107,08	-4459755,54	1,06
25	135,00	0,00	-7107,08	-4459756,50	0,10
26	135,00	45,00	-7107,08	-4459756,26	0,35
27	135,00	90,00	-7107,08	-4459755,57	1,04
28	135,00	135,00	-7107,08	-4459755,15	1,45
29	135,00	180,00	-7107,08	-4459756,52	0,08
30	135,00	225,00	-7107,08	-4459756,29	0,31
31	135,00	270,00	-7107,08	-4459755,67	0,94
32	135,00	315,00	-7107,08	-4459755,16	1,44
33	180,00	0,00	-7107,08	-4459756,43	0,17
34	180,00	45,00	-7107,08	-4459756,13	0,47
35	180,00	90,00	-7107,08	-4459756,13	0,48
36	180,00	135,00	-7107,08	-4459756,55	0,05
37	180,00	180,00	-7107,08	-4459756,48	0,12
38	180,00	225,00	-7107,08	-4459756,16	0,45
39	180,00	270,00	-7107,08	-4459756,13	0,47

Passo	Ângulo (graus)		Energy (Hartree)	Energy (kcal/mol)	ΔE
	φ_1	φ_2			
40	180,00	315,00	-7107,08	-4459756,55	0,05
41	225,00	0,00	-7107,08	-4459756,15	0,45
42	225,00	45,00	-7107,08	-4459756,08	0,52
43	225,00	90,00	-7107,08	-4459756,26	0,34
44	225,00	135,00	-7107,08	-4459756,46	0,15
45	225,00	180,00	-7107,08	-4459756,20	0,41
46	225,00	225,00	-7107,08	-4459756,12	0,48
47	225,00	270,00	-7107,08	-4459756,31	0,29
48	225,00	315,00	-7107,08	-4459756,42	0,18
49	270,00	0,00	-7107,08	-4459756,25	0,35
50	270,00	45,00	-7107,08	-4459756,52	0,08
51	270,00	90,00	-7107,08	-4459756,60	0,00
52	270,00	135,00	-7107,08	-4459755,60	1,00
53	270,00	180,00	-7107,08	-4459756,15	0,45
54	270,00	225,00	-7107,08	-4459756,51	0,09
55	270,00	270,00	-7107,08	-4459756,58	0,02
56	270,00	315,00	-7107,08	-4459755,62	0,98
57	315,00	0,00	-7107,08	-4459756,56	0,04
58	315,00	45,00	-7107,08	-4459756,27	0,34
59	315,00	90,00	-7107,08	-4459755,61	0,99
60	315,00	135,00	-7107,08	-4459755,21	1,39
61	315,00	180,00	-7107,08	-4459756,49	0,11
62	315,00	225,00	-7107,08	-4459756,29	0,31
63	315,00	270,00	-7107,08	-4459755,62	0,99
64	315,00	315,00	-7107,08	-4459755,30	1,31

Fonte: Própria, 2020