



ESTUDO COMPUTACIONAL DO PERFIL ENERGÉTICO DA REAÇÃO ENTRE O HIDROGÊNIO E O OZÔNIO

Samila da Silva GABRIEL¹, Ezequiel Fragozo Vieira LEITÃO²

Licenciando em Química no Centro de Formação de Professores da Universidade Federal de Campina Grande

E-mail: samila.sgabriel@gmail.com

Professor Doutor do Centro de Formação de Professores da Universidade Federal de Campina Grande

E-mail: fq.ezequiel@gmail.com

Resumo: Neste trabalho, foi investigado o mecanismo da reação entre o hidrogênio e o ozônio. A reação é do tipo proibida por spin, caracterizada por mais de uma superfície de energia potencial, ocorrendo mudança entre o estado de spin dubleto e quarteto, consequentemente originando dois caminhos para formação de diferentes produtos. Os métodos de estrutura eletrônica foram usados na determinação de pontos estacionários, coordenada intrínseca da reação, otimização e frequência das moléculas e a mudança de estado de spin que influencia na formação dos produtos. Analisando o controle cinético e termodinâmico na formação dos produtos ao longo do perfil da energia potencial, conclui-se que a formação dos produtos $\text{HO}^* + \text{O}_2$ é majoritário.

Palavras chave: Proibida por spin, estado de spin, perfil de energia potencial.

Abstract: In this work, the mechanism of reaction between hydrogen and ozone was investigated. The reaction is of the type spin-forbidden, characterized by more than one potential energy surface, changing between the doublet and quartet spin state, consequently giving rise to two paths for the formation of different products. The electronic structure methods were used to determine stationary points, intrinsic coordinate of the reaction, optimization and frequency of the molecules and the change of spin state that influences the formation of the products. Analyzing the kinetic and thermodynamic control in the formation of the products along the potential energy profile, it is concluded that the formation of the products $\text{HO}^* + \text{O}_2$ is the majority.

Key words: Forbidden by spin, spin state, potential energy profile.

INTRODUÇÃO

Do ponto de vista dos cálculos de estrutura eletrônica, existem reações químicas que ocorrem em uma única superfície de energia potencial que pode ser a de menor energia (estado fundamental) ou de energias maiores (estados excitados), assim como também, há aquelas em que as transformações químicas envolvem mais de uma superfície ao longo da mesma reação (HONG, *et al.*, 2014).

A superfície de energia potencial (do inglês, *surface of potential energy* - PES) é um conceito essencial para estudos de reações moleculares, pois após a sua análise se obtém



informações importantes, como a formação de pontos estacionários. Tendo o conhecimento que determinada reação apresenta mais de uma PES é aguardado que alguma mudança ocorrerá neste processo, como o estado de spin. Esse entendimento é fundamental, uma vez que muitas reações são controladas pelo efeito do spin no caminho das transformações químicas sobre as distribuições dos produtos (SCHWARZ, 2004). Nesse contexto, a mudança do estado de spin, refere-se a um cruzamento das superfícies de energia potencial com diferentes estados durante a reação.

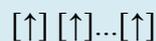
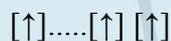
Algumas reações químicas não seguem a regra da conservação do spin, com isso, a química computacional torna-se uma importante ferramenta que possibilita um estudo mais detalhado dessas reações. Nesses casos, o mapeamento de uma superfície reacional em um único estado de spin não é suficiente para explicar a seletividade da reação. Portanto, é necessário levar em consideração a evolução da reação em diferentes superfícies de energia potencial com distintos estados de spin para encontrar o ponto de cruzamento dessas superfícies.

Uma transição não-radioativa entre dois estados eletrônicos com multiplicidades diferentes é conhecida como cruzamento intersistema (do inglês, *intersystem crossing* - ISC) (LYKIN, *et al.*, 2016). Esse cruzamento corresponde ao encontro de duas superfícies de energia potencial com diferentes estados de spin. Há uma diferença mínima de energia no ponto de cruzamento das superfícies, que pode ser caracterizada computacionalmente, denominada de Ponto de Cruzamento de Menor Energia - MECP (do inglês, *minimum energy crossing point*) (CHACHIYO e RODRIGUEZ, 2005).

As reações que apresentam a mudança de spin, frequentemente envolvem espécies radicalares. Com o objetivo de investigar a formação de radical hidroxil e hidrogenoperoxila a partir da toxicidade do superóxido (SEHESTED, *et al.*, 1951), é necessário explicitar o mecanismo da reação entre o O_3 e H^\bullet . Os reagentes ($O_3 + H^\bullet$) apresentam-se inicialmente no estado de spin dubleto, isto, pois o hidrogênio tem apenas um elétron e, portanto, multiplicidade dubleto e o ozônio singlete, já que este último possui seus elétrons emparelhados. Já ambos os produtos formados ($HO^\bullet + O_2$) e ($O + HO_2^\bullet$) estão no estado quarteto, esta afirmação é dita aplicando a fórmula usada para prever o valor da multiplicidade de spin, ou seja, momento magnético de spin total, que é $2S + 1$.



De acordo com o esquema 1 é observado que multiplicidade de spin total (S_T) de ambos os produtos é $3/2$.



$$S_T = 3/2$$

$$2S + 1 = 2 \cdot 3/2 + 1 = 4$$

Esquema 1: Determinação do estado de spin total dos produtos.

Dessa forma, o estado de spin de ambos produtos formados é quarteto. É previsto que a reação química segue o caminho que ocorre cruzamento, pois os produtos estão no estado de spin diferente dos reagentes, portanto, trata-se de uma reação do tipo proibida por spin.

METODOLOGIA

Nesse trabalho, foi utilizado métodos de estrutura eletrônica na modelagem da reação química. A metodologia dita estática tem sido utilizada como um primeiro procedimento para um adequado estudo de algumas reações químicas (BACHRACH, 2007). A metodologia estática, se refere à varredura da superfície de energia potencial, onde são analisadas as propriedades estruturais e energéticas dos pontos estacionários de mínimo, de máximo e de cruzamento de spin.

O programa utilizado na execução dos cálculos de estrutura eletrônica, na visualização das geometrias moleculares, criação de gráficos, tabelas e acesso remoto, é: Gaussian 09 (G09), revisão D.01 com seus critérios padrões (FRISCH, TRUCKS, *et al.*, 2009), GaussView 5.0, OriginPro 8, Excel 2007 e SSH Secure Shell Client, respectivamente.

Todos os cálculos realizados neste trabalho foram executados no Cluster de computadores do Laboratório de Modelagem Molecular de Reações Químicas (LMMRQ – UFPB, instituição parceira) formado por dois computadores, cada um com 40 processadores do tipo Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2670 v2 @ 2.50GHz e 64 GB de memória RAM; quatro computadores, sendo dois computadores com 64 processadores AMD Opteron(tm) Processor



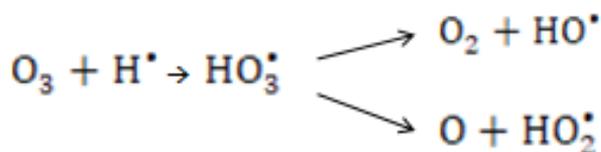
6380 2.50GHz e 64 GB de memória RAM, e outros dois com 24 processadores do tipo Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2630 v2 @ 2.60GHz e 64 GB de memória RAM.

O funcional, baseado na Teoria do Funcional da Densidade, DFT (do inglês, *Density Functional Theory*), utilizado na execução dos cálculos foi o UB2PLYP-D3 com a função de base aug-cc-pVDZ. O funcional foi escolhido por apresentar uma boa descrição das propriedades termodinâmicas em reações que envolve a mudança do estado de spin (LEITÃO, *et al.*, 2017). Considerando os cálculos realizados, os mesmos tinham por finalidade:

- ❖ *Single-Point* (SP) – Obtenção de uma melhor descrição das energias relativas;
- ❖ *Scan* – Realiza varredura em uma coordenada de ligação;
- ❖ *Intrinsic reaction coordinate* (IRC) – Deslocamento do modo vibracional imaginário dos estados de transição para os seus respectivos reagentes e produtos;
- ❖ Otimização e frequência – Otimização das estruturas moleculares e caracterização de pontos estacionários, de mínimo e de máximo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados correspondem às caracterizações dos pontos estacionários relevantes na descrição do mecanismo da reação em estudo. Este trabalho corresponde ao mecanismo da reação intrínseca do ozônio (O₃) com o hidrogênio (H). Propõe-se que tal reação segue da seguinte forma:

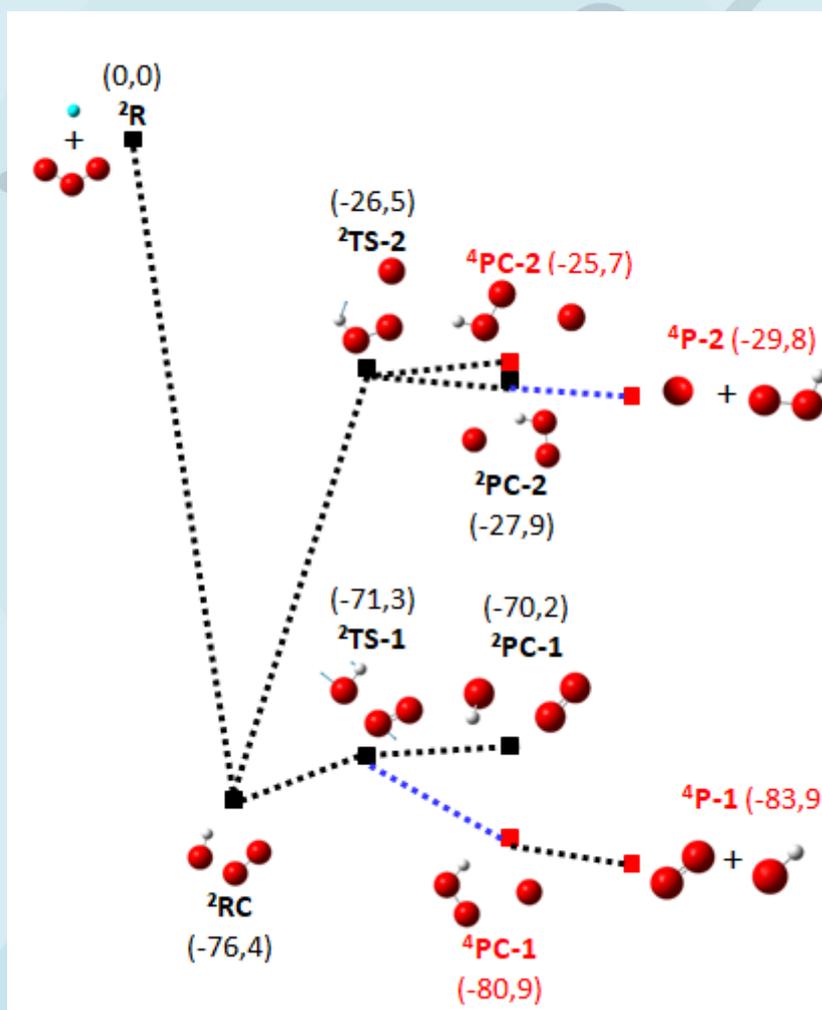


Esquema 2: Reação do ozônio com o hidrogênio.



Realizando um estudo de forma mais aprofundada, pode-se revelar o mecanismo desta reação ligando os pontos estacionários caracterizados que levam a formação dos produtos a partir dos reagentes. Partindo deste entendimento, observa-se que após a formação do complexo reagente (${}^2\text{RC}$), há dois caminhos de reação que levam a formação dos diferentes produtos (no estado de spin quarteto), como mostrado na Figura 1.

Figura 1: Perfil da energia potencial calculada com o procedimento UB2PYLP-D3/aug-cc-pVDZ.



Na Tabela 1, estão os valores das energias relativas dos pontos estacionários no estado dubleto e quarteto, onde RC representa o complexo reagente, TS o estado de transição e PC o produto complexo. Um ponto interessante a se comentar, é que no estado de spin quarteto, o complexo reagente (${}^4\text{RC}$) possui uma energia muito alta ($\sim 81,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ menos estável que o



^2RC , na multiplicidade dubleto), o que torna o início da reação inviável no estado de spin quarteto.

	^2RC	$^2\text{TS-1}$	$^2\text{PC-1}$	-	$^2\text{TS-2}$	$^2\text{PC-2}$	-
$\Delta\text{E} + \text{ZPE}$	-76,4282	-71,2851	-70,1531	-	-26,4690	-27,9361	-
	^4RC	$^4\text{TS-1}$	$^4\text{PC-1}$	$^4\text{P-1}$	$^4\text{TS-2}$	$^4\text{PC-2}$	$^4\text{P-2}$
$\Delta\text{E} + \text{ZPE}$	4,9406*	-42,8387*	-80,8634	-83,8700	-25,6940	-25,7310	-29,7660

Tabela 1: Energias relativas (em kcal mol⁻¹) dos pontos estacionários do mecanismo de reação. * Sem ZPE. A energia do ^4RC e $^4\text{TS-1}$, são do cálculo *single-point*, da estrutura otimizada no estado dubleto.

Para o caminho de reação que leva a formação dos produtos $\text{HO}^\bullet + \text{O}_2$, após o ^2RC , a reação passa por um estado de transição ($^2\text{TS-1}$) com barreira de ativação de $\sim 5,1$ kcal mol⁻¹. O $^2\text{TS-1}$ demonstrado na Figura 1, permanece no estado de spin dubleto, pois estando no quarteto sua energia é maior. O cálculo IRC leva a formação do $^2\text{PC-1}$ e $^4\text{PC-1}$. O $^4\text{PC-1}$ é $\sim 10,0$ kcal mol⁻¹ mais estável que o $^2\text{PC-1}$, com isso, a mudança entre o estado de spin dubleto e quarteto deve ocorrer entre os pontos estacionários $^2\text{TS-1}$ e $^4\text{PC-1}$, tendo em vista que a mudança de estado de spin leva a um caminho de reação de menor energia.

Com isso, constatou-se a ocorrência de uma mudança no estado do spin nesta região da reação. Assim, entende-se que o produto complexo na forma mais estável apresenta-se na multiplicidade de quarteto ($^4\text{PC-1}$) que possui $\sim 9,6$ kcal mol⁻¹ de energia abaixo do $^2\text{TS-1}$. Este cruzamento é destacado na Figura 1, em linha azul. Contudo, a caracterização do ponto de cruzamento (MECP) está em andamento. Após o $^4\text{PC-1}$ o produto $^4\text{P-1}$ é formado.

Considerando o caminho da reação que leva a formação dos produtos ($\text{O} + \text{HO}_2^\bullet$), a reação passa por um estado de transição ($^2\text{TS-2}$) com barreira de ativação de $\sim 49,9$ kcal mol⁻¹, no estado dubleto, no estado quarteto o $^4\text{TS-2}$ é $\sim 1,0$ kcal mol⁻¹ de maior energia que o $^2\text{TS-2}$. Realizando o cálculo do IRC, esse estado de transição leva a formação do ^2RC e a formação do $^2\text{PC-2}$. Com relação às multiplicidades dubleto e quarteto do PC-2, é possível observar na Figura 1 que o $^2\text{PC-2}$ encontra-se mais estável $\sim 2,2$ kcal mol⁻¹ do que o $^4\text{PC-2}$, e, diferentemente do caminho de reação que leva a formação dos produtos $\text{HO}^\bullet + \text{O}_2$, a mudança do estado de spin não ocorre entre o $^2\text{TS-2}$ para o PC-2. Dando sequência na reação, ocorre a formação do $^4\text{P-2}$ fragmentado ($\text{O} + \text{HO}_2$), onde este encontra-se com multiplicidade quarteto, como visto



por meio da fórmula $2S+1$ relatada inicialmente. Assim, é notória a ocorrência de um cruzamento entre o $^2PC-2$ e $^4P-2$ destacado em linha azul no Figura 1.

CONCLUSÃO

Nesse trabalho, foi realizado o estudo da reação tendo como reagentes o O_3 e H. Este trabalho partiu do projeto de iniciação científica, o qual se detém ao mecanismo e a seletividade de reações químicas onde a mudança de spin está presente. A química computacional é de muita relevância para o aperfeiçoamento e melhor compreensão de estudos voltados para esta área.

Realizando uma análise geral sobre a reação estudada pode-se observar que em termos de cinética e termodinâmica observa-se que a barreira do TS-1 é menor do que a do TS-2. Isso significa que a reação é favorecida cineticamente, pois a velocidade da reação tende a ser mais rápida por esse caminho. Além disso, ela também é controlada pela termodinâmica, já que os produtos P-1 são mais estáveis que o P-2, pois o mesmo possui menor energia. Portanto, a formação majoritária deve ser dos produtos $HO^* + O_2$.

REFERÊNCIAS

Bachrach, S. M., Computational Organic Chemistry. New York: John Wiley & Sons, 2007;

Chachiyo, T.; Rodriguez, J. H. Journal of Chemical Physics, 123, 2005, p. 094711;

Hong, Y. J.; Tantillo, D. J. Nature Chem.6, 2014, p. 104–111;

Leitao, E.F.V.; Ventura, E.; de Souza, M.A.F.; Riveros, J.M.; do Monte, S.A. ChemistryOpen 2017, 6, p. 360–363;

Lykin, A. O.; Kaliakin, D. S.; Depolo, G. E.; Kuzubov, A. A.; Varganov, S. A. International Journal of Quantum Chemistry, 116, 2016, p. 750–761;

Schwarz, H. International Journal of Mass Spectrometry, 237, 2004, p. 75–105;

Sehested, K., Holcman, J., Hart, E. J. J. phys. Chem. 1983, 87, 1951, p. 255–259;