



Estudo teórico das propriedades físico-químicas e do mecanismo da reação CINO + OH

Thábita Mota^{1*} (IC), Flávio O. Sanches-Neto¹ (PG), Valter H. Carvalho-Silva¹ (PQ).

¹Universidade Estadual de Goiás – Câmpus de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, BR 153, 3105 – Fazenda Barro do Meio, 75132-903, Anápolis-GO, Brasil. *thabitadamaceno@gmail.com.

Resumo: Cl e compostos NO_x reagem entre si formando diversos compostos distintos, as principais reações que ocorrem entre essas espécies são as de adição, com formação de CINO e subsequentes reações deste com outras espécies. A maioria dos mecanismos reacionais envolvendo esses compostos englobam quatro corpos e tem despertado interesse na comunidade científica nas últimas décadas devido ao comportamento cinético que estas possuem. Deste modo, o intuito deste trabalho é otimizar reagentes e produtos da reação entre CINO e OH, caracterizar a estrutura de transição e determinar os canais reativos e taxas cinéticas. Para tal foram utilizados os seguintes programas: Chem Draw Pro 12.0.2; Gaussian (Gaussian09, 2009), VMD 1.9.1 win 32 (Open GL Display) e o cluster modelo Server Hp BL460c Gen9. Os métodos foram baseados nos cálculos teóricos no nível de teoria MP2/6-31G** e nos níveis de cálculo, DFT e pós-HF. A partir disto, foram encontrados 5 caminhos reacionais entre os reagentes. Cada caminho reacional apresenta diversos possíveis estados de transição (TS). Notou-se que todas as reações apresentam a mesma TS inicial (TS1a), após a otimização dos reagentes e produtos e aplicação dos cálculos determinou-se que a TS1 não é válida, uma vez que, dissociação não possui estado intermediário.

Palavras-chave: Estado de transição. HONO. HOCl. Subprodutos.

Introdução

Compostos NO_x sofrem diversas reações com cloro, dentre as principais estão as de adição entre ambos, com sequente formação de CINO e também as posteriores reações deste aduto com outros compostos (GARDINER, 1999).

A ligação que ocorre entre Cl–NO apresenta força de 160 KJ.mol⁻¹, considerada fraca, portanto, de fácil rompimento. Por conseguinte, o NO pode reagir facilmente com H ou OH, dando origem a uma espécie de catalisador para reações combinadas (GARDINER, 1999). Os principais produtos gerados a partir da reação entre os reagentes CINO e OH são HONO e HOCl, entretanto, são formados alguns outros produtos e subprodutos também (GANSKE *et al.*, 1991).

REALIZAÇÃO





Ao deparar-se com vários sistemas reacionais, como o de CINO e OH, é importante além de saber os reagentes e produtos envolvidos, conhecer também o Estado de Transição (*Transition State* - TS), o qual,

é caracterizado como a configuração particular ao longo da reação que se define como o estado que corresponde ao máximo de energia ao longo dessa coordenada, para se determinar o estado de transição deve-se determinar o arranjo molecular no caminho da reação entre os reagentes e produtos que apresenta somente uma frequência negativa (caracterizando matematicamente como um ponto de sela), o módulo dessa frequência negativa é conhecida com frequência imaginária (SOUSA, 2017).

Utiliza-se como base a Teoria do Estado de Transição (*Transition State Theory* – TST) (SOUSA, 2017).

Somando-se os dados energéticos que caracterizam os reagentes, produtos e estados transicionais é possível traçar o perfil energético da reação, o qual permite a verificação da altura da barreira reacional, bem como sua variação. O que não é possível estipular experimentalmente, portanto, encontrar dados experimentais que comprovem o estado de transição, na prática, não é viável, logo, é encontrado usando alternativas computacionais (NETO *et al.*, 2018).

Deste modo, a Química Computacional acaba por facilitar o desenvolvimento de estudos sobre a termodinâmica e a cinética de reações, já que esses comportamentos podem ser previstos antes da ocorrência da experimentação (NETO *et al.*, 2018).

Por conseguinte, o objetivo deste estudo é determinar os estados de transição dos vários caminhos reacionais existentes entre CINO e OH e traçar o perfil energético para tais, por meio da determinação das taxas cinéticas e dos canais reativos.

Material e Métodos

Para a execução deste projeto empregou-se os seguintes programas: Chem Draw Pro 12.0.2; Gaussian (Gaussian09, 2009), VMD 1.9.1 win 32 (Open GL Display) e o cluster modelo Server Hp BL460c Gen9, contendo um total de 6 lâminas, usado pelo grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis (QTEA).

Para a determinar-se as constantes cinéticas efetuou-se cálculos teóricos de estrutura eletrônica usando-se o nível de teoria MP2/6-31G** e os níveis de cálculo,



DFT e pós-HF, determinando-se os parâmetros geométricos e as energias dos reagentes, produtos e da estrutura de transição.

Resultados e Discussão

Abaixo seguem as principais reações (Equação 1 e 2) entre ClNO e OH observadas na simulação reacional executada no VMD.

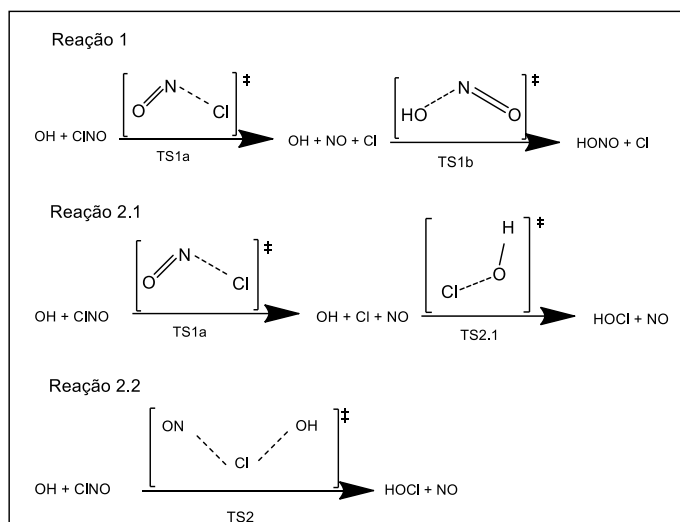


Figura 1. Reações 1, 2.1 e 2.2, com formação dos principais produtos, HONO e HOCl.

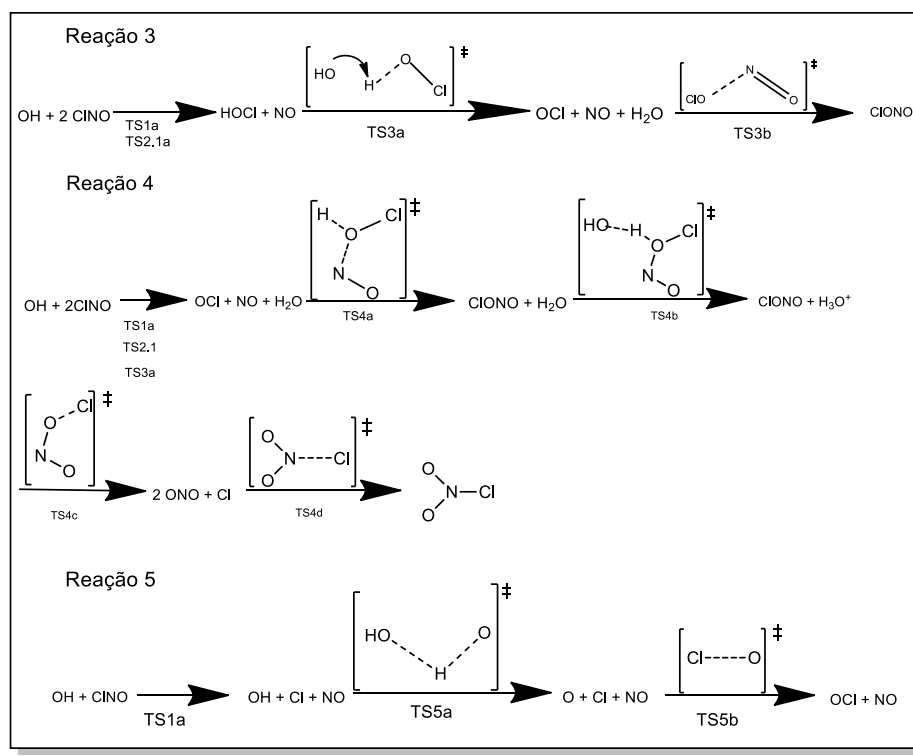


Figura 2. Reações 3, 4 e 5, entre HONO e HOCl.



Para cada etapa das reações em que há a formação de um intermediário ou de um produto final, ocorre consequentemente a formação de um estado de transição. Como é verificável através das reações 1, 2, 3, 4 e 5 a primeira etapa de cada uma das reações trata-se da dissociação da ligação Cl–NO.

Após ser realizados um tratamento de dados em que há a otimização dos reagentes e produtos, seguidos dos cálculos necessários para determinar-se a TS de dissociação (denominada TS1a), determinou-se teoricamente que a etapa de rompimento da ligação não apresenta estado intermediário ocorrendo, portanto, de modo concertado.

Estas reações têm vias exotérmicas, sendo uma delas a abstração de Cl, sendo a outra adição de OH à ligação insaturada em $\text{ClN}=\text{O}$ seguida pela dissociação da ligação Cl–N mais fraca para libertar Cl. O canal de adição-dissociação tem, como seria de se esperar, uma taxa mais lenta que o canal de abstração (GARDNER, 1999).

Apesar dos resultados encontrados, para obtenção de um resultado mais completo e satisfatório quanto ao estudo das propriedades físico-químicas da reação avaliada é necessário traçar um perfil energético das outras etapas das reações catalogadas, principalmente o cálculo de todos os estados estacionários (TS) destes mecanismos, para verificar computacionalmente se os estados de transição supostos ocorrem de fato.

Considerações Finais

Foi possível determinar quais os produtos e subprodutos formados a partir da reação $\text{ClNO} + \text{OH}$. Do mesmo modo como foi efetuada a otimização de reagentes e produtos, etapa crucial para a determinação dos estados de transição das reações, bem como a determinação de que TS1a não existe, posto que reações de dissociação não apresentam estado intermediário. Entretanto, ainda é necessário averiguar os dados energéticos destes estados reacionais.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer, principalmente, a meu orientador, Valter H. Carvalho-Silva, ao Flávio O. Sanches-Neto e a todos que compõem o Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis, assim como àqueles que contribuíram direta e/ou indiretamente para o encaminhamento deste projeto.

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

PRE
Pró-Reitoria de
Extensão, Cultura e
Assuntos Estudantis



Universidade
Estadual de Goiás



Referências

NETO, F.; MACHADO, H.; GOMES, G.; FRANCISCO, Y.; VAZ, E.; SILVA, Y.; CARVALHO-SILVA, V. Busca de Pontos Estacionários em Superfícies de Energia Potencial com Perspectivas em Reações Químicas. 2018. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/325719552_Busca_de_Pontos_Estacionarios_em_Superficies_de_Energia_Potencial_com_Perspectivas_em_Reacoes_Quimicas_Teorias_e_Protocolos>. Acessado em: 10 de agosto de 2018.

GANSKE, J. A.; EZELL, M. J.; BERKO, H. N.; FINLAYSON-PITTS, B. J. The reaction of OH with ClNO₂ at 298 K: kinetics and mechanisms. **Chemical Physics Letters**. Department of Chemistry and Biochemistry, California State University at Fullerton, Fullerton, USA, vol. 179, n. 1,2., April, 1991, p. 204-210.

GARDINER, W. C. **Gas-Phase Combustion Chemistry**. Springer-Verlag New York, New, 2 ed., 1999, 543 p.

SOUSA, G. G. Estudo Teórico Das Propriedades Físico-Químicas e do Mecanismo da Reação Atmosférica $\text{HF} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{F}$. 2017.