

ESTUDO DA REAÇÃO $\text{PH}_2^\bullet + \text{NH}_2^\bullet$

Aluna: Érica Silva da Costa
Orientador: André S. Pimentel

Apresentação

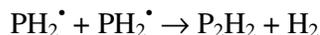
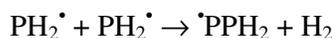
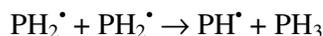
Este projeto foi planejado para em sua primeira etapa se realizar a pesquisa bibliográfica, o treinamento para utilização do software Gaussian 2003 e o cálculo das estruturas otimizadas e frequências vibracionais dos reagentes e produtos com sua devida metodologia básica. Sendo realizados os primeiros cálculos termodinâmicos e finalmente, procurados os estados de transição das reações propostas.

Para a sua segunda etapa, serão realizados cálculos utilizando métodos mais sofisticados.

Introdução

Os radicais fosfino (PH_2^\bullet) e amidogênio (NH_2^\bullet) são muito importantes em várias áreas da química, tais como combustão, nanotecnologia, semicondutores e química atmosférica.

O radical PH_2^\bullet reage com ele mesmo para produzir uma seqüência de reações complexas de difícil realização experimental [Ref.1]. As reações elementares do radical PH_2^\bullet encontram-se a seguir:



O radical NH_2^\bullet também reage da mesma forma que o radical PH_2^\bullet [Ref. 2]. No entanto, não existe nenhum estudo experimental ou teórico na literatura da reação do radical PH_2^\bullet com o radical NH_2^\bullet . Existem indícios de que esta reação não acontece experimentalmente, pois Ferris e Khwaja (1985) não detectaram as espécies NH_2PH_2 , PN ou mesmo $(\text{PN})_x$ através da fotólise de uma mistura de NH_3 e PH_3 [Ref. 3]. Esse fato é muito intrigante do ponto de vista experimental e teórico, pois não existe uma explicação plausível para tal resultado. A

motivação para a realização deste projeto é a falta de informação referente à reação entre PH_2^\bullet e NH_2^\bullet . Como estes dois radicais são altamente reativos, não existe uma explicação teórica ou experimental para o resultado encontrado por Ferris e Khwaja (1985) [Ref. 3]. Então, tal estudo promoverá um maior conhecimento da Química Inorgânica destes radicais importantes do ponto de vista científico e tecnológico. Também, este projeto será importante para a nucleação de um grupo, o Grupo de Química Atmosférica e Estudo Cinético de Processos Químicos, no Departamento de Química da PUC-Rio em uma área carente do Brasil.

Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo realizar um estudo teórico da reação do radical PH_2^\bullet com NH_2^\bullet e calcular as propriedades termodinâmicas desse sistema reacional.

Objetivos Específicos

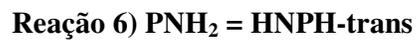
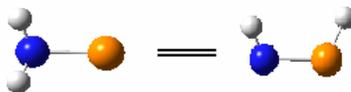
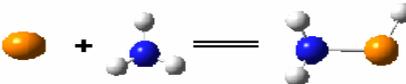
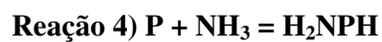
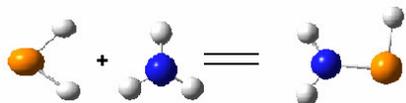
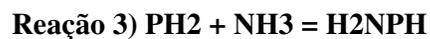
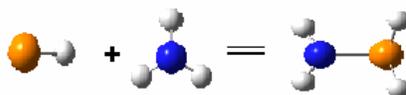
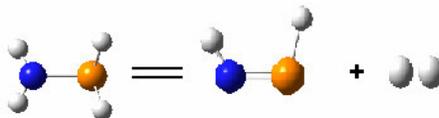
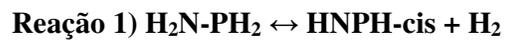
- Aprender a utilizar as ferramentas básicas dos programas Gaussian03 e GaussView;
- Desenhar estruturas dos compostos estudados, utilizando o software de visualização GaussView;
- Otimizar as estruturas geométricas dos reagentes e produtos de cada reação proposta;
- Encontrar os possíveis estados de transição de cada reação proposta;
- Utilizar funções de base adequadas para a obtenção dos resultados;
- Obter as propriedades termodinâmicas dos compostos estudados;
- Determinação das propriedades termodinâmicas das reações do sistema $\text{PH}_2^\bullet + \text{NH}_2^\bullet$.

Metodologia

O sistema reacional $\text{PH}_2^\bullet + \text{NH}_2^\bullet$ será estudado utilizando-se métodos de Química Quântica através do software computacional Gaussian 2003. Neste projeto, a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) será utilizada empregando-se o funcional híbrido B3LYP com funções de base gaussianas 6-311++G(d,p). Métodos mais sofisticados de cálculo, tais como coupled clusters com excitações simples e duplas (CCSD) e interação de configurações quadráticas com excitações simples e duplas (QCISD) serão também utilizados de acordo com o andamento do projeto. A geometria otimizada e as frequências vibracionais dos reagentes e produtos serão calculadas para se estimar as propriedades termodinâmicas do sistema em questão. A geometria e a frequência imaginária de possíveis estados de transição das reações serão calculadas para se obter uma estimativa do coeficiente de velocidade das reações do sistema $\text{PH}_2^\bullet + \text{NH}_2^\bullet$ utilizando-se a Teoria do Estado de Transição (TST).

Resultados

As reações químicas que foram estudadas são mostradas abaixo:



As geometrias otimizadas dos reagentes e produtos são apresentadas no Apêndice 1. Neste Apêndice, podemos observar as distâncias de ligações e ângulos de ligações dos reagentes e produtos. Nesta fase do projeto, pretende-se apenas calcular as geometrias otimizadas. Posteriormente, estes parâmetros geométricos serão comparados com os valores encontrados na literatura. As frequências vibracionais também foram calculadas, apesar de não serem mostradas neste relatório. Também pretende-se comparar estas vibrações moleculares com os dados experimentais na próxima fase do projeto.

Os parâmetros termodinâmicos dos reagentes e produtos foram calculados a partir de suas frequências vibracionais. Estes parâmetros termodinâmicos podem ser também comparados com dados experimentais da literatura. Esta comparação será realizada na próxima fase do projeto para ter certeza de que os valores teóricos estão de acordo com os valores experimentais. Os dados termodinâmicos teóricos (energia eletrônica, E, energia interna, U, entalpia, H, e energia livre de Gibbs, G) encontram-se disponíveis no Apêndice 2. De acordo com estes resultados teóricos obtidos e utilizando a Lei de Hess da Termodinâmica, podemos concluir que as reações 1 e 3 são endotérmicas ($\Delta H > 0$) e não espontâneas ($\Delta G > 0$). Ao contrário, as reações 2, 4, 5 e 6 são exotérmicas ($\Delta H < 0$) e espontâneas ($\Delta G < 0$).

As geometrias otimizadas dos estados de transição (TS) não são apresentados neste relatório pois ainda estão sendo avaliados. Nesta fase do projeto, pretende-se também calcular as frequências vibracionais das geometrias otimizadas dos estados de transição encontrados. As frequências vibracionais dos estados de transição são muito importantes pois apresentam características comprobatórias de que a geometria encontrada é, de fato, um estado de transição. O cálculo de frequência de estados de transição apresenta uma frequência imaginária característica de estado de transição. Tais frequências imaginárias foram encontradas para seis estados de transição (TS1, TS2, TS3, TS4, TS5 e TS6). Os dados termodinâmicos destes estados de transição são apresentados na Tabela 4 do Apêndice 2. Os parâmetros termodinâmicos dos estados de transição foram também calculados a partir de suas frequências vibracionais. De acordo com estes resultados teóricos obtidos e utilizando a Lei de Hess da Termodinâmica, podemos concluir que algumas reações estudadas possuem barreira e outras não, como mostrado na Tabela 5 do Apêndice 2. Estes resultados ainda estão sendo avaliados.

Conclusão

Pode-se concluir a partir dos cálculos termodinâmicos preliminares realizados que os resultados obtidos são satisfatórios se for levado em conta que o projeto começou em meados de maio de 2007.

Apêndice 1.

Tabela 1. Estrutura e Propriedades dos Reagentes e Produtos.

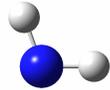
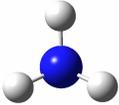
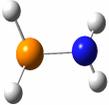
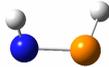
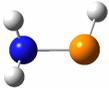
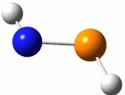
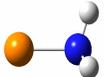
Composto	Comprimento das Ligações (Å)	Ângulo entre as Ligações	Estrutura
NH ₂	N – H: 1.0000	H - N - H: 109.47°	
NH ₃	N – H: 1.0146	H - N - H: 107.89°	
PH	P – H: 1.4600	H - P - H: 180.00°	
PH ₂	P – H: 1.4275	H - P - H: 91.67°	
H ₂ PNH ₂	P – H: 1.4261 N – H: 1.0157 P – N: 1.7750	H-P-H: 92.15° H-N-H: 106.36° H-P-N: 96.04°	

Tabela 1 - continuação. Estrutura e Propriedades dos Reagentes e Produtos.

Composto	Comprimento das Ligações (Å)	Ângulo entre as Ligações	Estrutura
HNPH-cis	P – H: 1.4611 N – H: 1.0191 P – N: 1.5758	H -P-N: 105.15°	
H ₂ NPH	P – H: 1.4267 N – H: 1.0076 P – N: 1.4108	H-N-H: 114.51° H -P-N: 94.34°	
HNPH-trans	P – H: 1.4384 N – H: 1.0235 P – N: 1.5875	H -P-N: 98.55°	
PNH ₂	N – H: 1.0159 P – N: 1.6460	H-N-H: 112.59° H -N-P: 123.70°	
H ₂	H – H: 0.7442	H – H: 180.00°	

Apêndice 2.

Tabela 2. Dados Termodinâmicos em Hartree dos Compostos Estudados.

Compostos	E	U	H	G
NH ₂	-55,881519	-55,878682	-55,877738	-55,899841
NH ₃	-56,548471	-56,545597	-56,544653	-56,566503
P	-341,219839	-341,218423	-341,217478	-341,235344
PH	-341,833660	-341,831299	-341,830355	341,851625
PH ₂	-342,521560	-342,518705	-342,517761	-342,541901
H ₂ P-NH ₂	-398,502036	-398,498826	-398,497882	-398,526008
HNPH-cis	-397,285273	-397,282261	-397,281317	-397,308480
H ₂ NPH	-397,894405	-397,890414	-397,889470	-397,919525
HNPH-trans	-397,286658	-397,283678	-397,282734	-397,309858
PNH ₂	-397,270832	-397,267823	-397,266879	-397,293866
H ₂	-1,169506	-1,167146	-1,166202	-1,180997

Tabela 3. Dados Termodinâmicos em kcal mol⁻¹ das Reações entre os Compostos Estudados.

Reação	ΔE	ΔU	ΔH	ΔG
H ₂ P-NH ₂ = HNPH-cis + H ₂	29,65	31,01	31,60	22,92
PH + NH ₃ = H ₂ P-NH ₂	-75,24	-76,51	-77,10	-429.098,32
PH ₂ + NH ₃ = H ₂ NPH	737,72	736,63	736,03	746,03
P + NH ₃ = H ₂ NPH	-79,13	-79,31	-79,91	-73,84
PNH ₂ = HNPH-cis	-9,06	-9,06	-9,06	-9,17
PNH ₂ = HNPH-trans	-9,93	-9,95	-9,95	-10,04

Tabela 4. Dados Termodinâmicos em Hartree dos Estados de Transição das Reações entre os Compostos Estudados.

Estados de Transição	E	U	H	G
TS1	-398,374829	-398,371308	-398,370364	-398,398984
TS2	-398,421961	-398,418233	-398,417288	-398,446320
TS3	-398,982605	-398,978571	-398,977626	-399,008030
TS4	-397,796737	-397,793363	-397,792419	-397,821192
TS5	-397,173473	-397,170467	-397,169522	-397,196659
TS6	-397,196107	-397,192670	-397,191726	-397,219610

Tabela 5. Dados Termodinâmicos em kcal mol⁻¹ das Reações e seus Respective Estados de Transição entre os Compostos Estudados.

Reação	ΔE	ΔU	ΔH	ΔG
H ₂ P-NH ₂ = TS1	79,82	80,02	80,02	79,71
HNP-cis + H ₂ = TS1	50,17	49,01	48,42	56,79
H ₂ P-NH ₂ = TS2	50,25	50,57	50,57	50,01
PH + NH ₃ = TS2	-24,99	-25,94	-26,53	-429,048,32
H ₂ NPH = TS3	-682,86	-682,83	-682,83	-683,05
PH ₂ + NH ₃ = TS3	54,86	53,80	53,21	62,99
H ₂ NPH = TS4	61,29	60,90	60,90	61,70
P + NH ₃ = TS4	-17,84	-18,41	-19,01	-12,14
HNP-cis = TS5	70,16	70,15	70,15	70,17
PNH ₂ = TS5	61,09	61,09	61,09	61,00
HNP-trans = TS6	56,82	57,11	57,11	56,63
PNH ₂ = TS6	46,89	47,16	47,16	46,60

Referências

- [1] Pimentel, A. S.; Viana, R. B. Chem. Phys. 2007, 334, 85.
- [2] Stothard, N.; Humpfer, R.; Grotheer, H. H. Chem. Phys. Lett. 1995, 240, 474.
- [3] Ferris, J. P.; Khwaja, H. Icarus 1985, 62, 415.