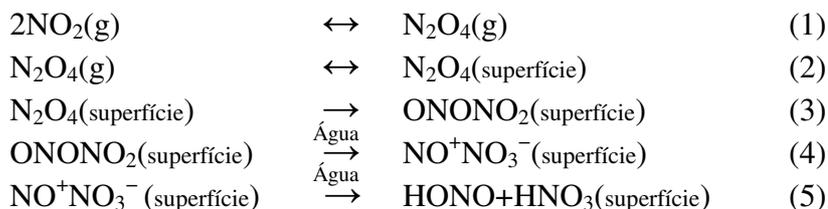


ISOMERIZAÇÃO DE N₂O₄ EM ÁGUA E A DIMERIZAÇÃO DE NO₂.

Aluno: Diogo de Jesus Medeiros
Orientador: André Silva Pimentel

Introdução

A isomerização do tetróxido de dinitrogênio (N₂O₄) possui um papel importante em Química Atmosférica. Em particular, a molécula N₂O₄ é uma fonte muito importante de ácido nitroso (HONO), que é a principal fonte do radical livre OH na atmosfera. Este assunto esteve presente recentemente em vários estudos [1,2]. Finlayson-Pitts e colaboradores [3] propuseram o seguinte mecanismo, afim de melhor entender a hidrólise do N₂O₄:



Miller e colaboradores [4] estudaram a ionização do N₂O₄ em filmes finos de água na faixa de temperatura de 200 a 300 K. Em seu trabalho, foi usado um modelo de aglomerados de água finito para simular a interação da água com o ONONO₂, o isômero assimétrico do N₂O₄. Os resultados mostraram que a molécula isolada não é convertida em íons NO⁺ e NO₃⁻, nem mesmo para um longo período de 18 ps. Segundo os resultados, a presença de um pequeno aglomerado de ONONO₂(H₂O)_n (n=1-3), não é satisfatória para simular um sistema realístico para a formação dos íons NO⁺ e NO₃⁻. Para n≥3, a ionização é imediata, em uma escala de tempo de 25-30 fs.

A isomerização do N₂O₄ vem sendo estudada recentemente, mas a compreensão do mecanismo químico permanece incompleta. Por exemplo, o efeito de moléculas de água nessa reação precisa ser mais bem entendida. Acredita-se que a água deve aumentar a velocidade da reação, devido a estabilização do estado de transição. Pimentel e colaboradores [1], estudaram a isomerização do N₂O₄ nas fases gasosa e aquosa. A constante de velocidade estimada para essa reação, na fase aquosa, é 2.0x10⁻³ s⁻¹ a 298 K, consideravelmente mais rápida do que na fase gasosa.

Os resultados de Miller e colaboradores [4] implicam que a ionização do ONONO₂ é imediata e não deve ser considerada como um passo intermediário no mecanismo de hidrólise do N₂O₄ proposto por Finlayson Pitts e colaboradores [3]. Neste estudo, foi especulado que a ionização poderia ocorrer imediatamente após a formação do ONONO₂ (isômero assimétrico), sendo este um intermediário essencial. Uma outra possibilidade para a formação dos íons NO⁺ e NO₃⁻ seria a dimerização do NO₂ para a formação do isômero assimétrico ONONO₂, que foi estudada na fase gasosa por nosso grupo sem a presença de moléculas de água [2].

Nesse trabalho foram estudadas duas etapas do mecanismo proposto por Finlayson-Pitts e colaboradores [2], a isomerização do N₂O₄ simétrico, que é o objetivo principal deste projeto e a dimerização de NO₂ formando o N₂O₄, que foi investigada adicionalmente a reação deste projeto.

Metodologia

Neste estudo, um aglomerado finito de N₂O₄(H₂O)_n é usado como modelo para simular a interação de N₂O₄ com água na interface água-ar. É importante notar que todas as moléculas de água neste sistema não são deuteradas pois a água não participa da reação de isomerização do N₂O₄. Portanto, não há possibilidade de tunelamento, possibilitando a realização de cálculos de dinâmica molecular de Born-Oppenheimer. A seguir, os resultados são apresentados para um pequeno número de moléculas de água (n≤7). Primeiramente, foi utilizada a teoria do estado de transição (TST), para estimar os coeficientes de velocidade para a reação de isomerização do N₂O₄ na fase gasosa a 298 K. As otimizações das geometrias dos estados de transição e dos reagentes N₂O₄(H₂O)_n foram feitas utilizando-se três metodologias: B3LYP/cc-pVTZ, B3LYP/6-311++G(3pd,3df) e MPWLYP/6-311++G(3pd,3df).

Isomerização do $N_2O_4(H_2O)_n$.

As tabelas a seguir mostram as estimativas das constantes para ambas três metodologias.

| n | Metodologia | | |
|---|------------------------|-------------------------|--------------------------|
| | B3LYP/cc-pVTZ | B3LYP/6-311++G(3pd,3df) | MPWLYP/6-311++G(3pd,3df) |
| 0 | 3.34×10^{-18} | 1.41×10^{-17} | 2.10×10^{-12} |
| 1 | 1.20×10^{-18} | 1.40×10^{-17} | 1.31×10^{-12} |
| 2 | 9.66×10^{-17} | 5.93×10^{-15} | 7.18×10^{-10} |
| 3 | 1.82×10^{-17} | 2.34×10^{-16} | 3.76×10^{-12} |
| 4 | 2.37×10^{-13} | 9.69×10^{-14} | 2.48×10^{-8} |
| 5 | 6.65×10^{-13} | 8.10×10^{-11} | 1.61×10^{-7} |
| 6 | 1.40×10^{-8} | 7.09×10^{-7} | 4.08×10^{-4} |
| 7 | 6.90×10^{-12} | 8.82×10^{-8} | 1.59×10^{-5} |

Tabela 1. Coeficientes de velocidade da reação de isomerização dos aglomerados $N_2O_4(H_2O)_n$ na fase gasosa a 298 K.

O gráfico a seguir mostra a variação dos coeficientes de velocidade k_{TST} estimados pela Teoria do Estado de Transição para aglomerados de N_2O_4 com n moléculas de H_2O .

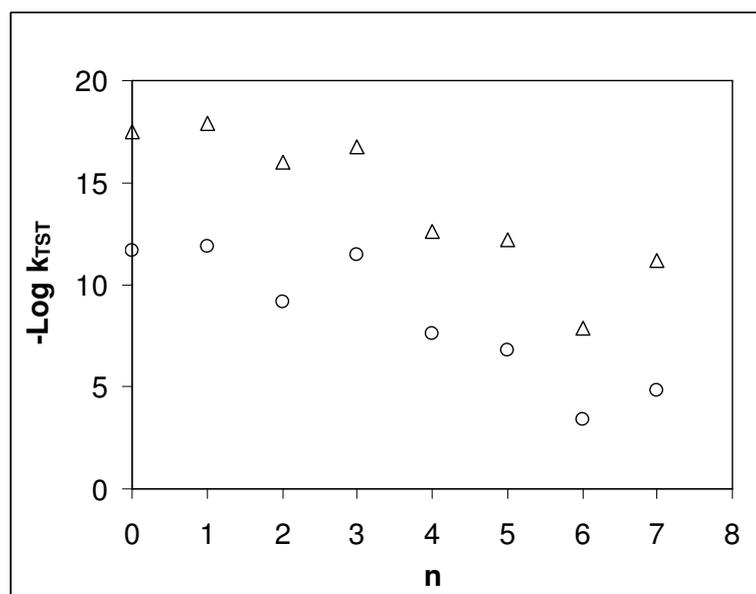


Figura 1. Coeficientes de velocidade k_{TST} estimados pela Teoria do Estado de Transição para aglomerados de N_2O_4 com n moléculas de H_2O . O símbolo Δ representa o cálculo com o metodologia B3LYP/cc-pVTZ e o símbolo O representa o nível de teoria MPWLYP/6-311++G(3pd,3df).

É interessante perceber que o comportamento do aumento dos coeficientes de velocidade não é regular, principalmente nos aglomerados com 3, 5 e 7 moléculas de água. Isto provavelmente se deve a dificuldade de se encontrar reagentes com conformação

adequada para a conexão dos mesmos com os seus respectivos estados de transição na superfície de energia potencial. Também, alguns estados de transição possuem estruturas cíclicas de moléculas de água em sua estrutura, que muitas das vezes são difíceis de se encontrar devido a grande quantidade de mínimos de energia.

Pode-se também comentar que a diferença entre as duas curvas na figura 1 está relacionada com o erro na energia referente as duas metodologias. A metodologia B3LYP/cc-pVTZ possui uma conjunto de base relativamente pequeno quando comparado a metodologia MPWLYP/6-311++G(3pd,3df), e portanto, existe um maior erro associado. Apesar disto, o funcional B3LYP é bem mais conhecido do que o funcional MPWLYP, que é muito mais complicado para executar cálculos de dinâmica.

Os estudos sobre a isomerização foram realizados através da dinâmica molecular de Born-Oppenheimer (BOMD), utilizando a metodologia B3LYP/cc-pVDZ e avaliando trajetórias partindo do estado de transição desta reação. Os estudos se concentraram na análise dos efeitos provocados pela interação de moléculas de água na reação. Para tal, foi empregado um modelo de aglomerados de n moléculas de água, com $n \leq 7$ afim de simular a interação da água na reação. As posições em que as moléculas de água se encontram tanto no estado de transição quanto nos reagentes, foram geradas através de otimizações utilizando o método B3LYP/cc-pVDZ.

Pode-se depreender dos resultados, que a formação do isômero assimétrico do N_2O_4 é predominante sobre aquela observada em seus isômeros o que aponta para uma clara tendência prioritária de formação do ONONO₂. Em geral, quanto maior o número de moléculas de água interagindo com o estado de transição, mais lenta é a formação do produto. Entretanto, a estabilidade dos produtos formados com $n \geq 4$ é muito maior quando comparada com aqueles em que $n \leq 3$. O aumento da estabilidade é justificado pela transferência da energia do estado de transição para as moléculas de água presentes no sistema. Ao passo em que as moléculas de água redistribuem a energia, o produto formado é estabilizado e impedido energeticamente de atravessar a barreira de energia potencial no sentido contrário da reação. As figuras abaixo ilustram a instabilidade na ausência de moléculas de água e a estabilização do isômero assimétrico do N_2O_4 na presença de água. Como é mostrado na figura 2, para uma simulação sem moléculas de água, o oxigênio número 4 ligado ao nitrogênio 1 é transferido ao nitrogênio 2. Posteriormente ele é transferido ao nitrogênio 1 novamente. Este movimento oscilante é repetido para longos períodos de tempo, com uma velocidade média de formação de ONONO₂ de cerca de $2,2 \times 10^{-2}$ formações/fs. Para $n=4$ e $n=7$ as velocidades médias são de $1,8 \times 10^{-2}$ e $3,1 \times 10^{-3}$ formações/fs, respectivamente.

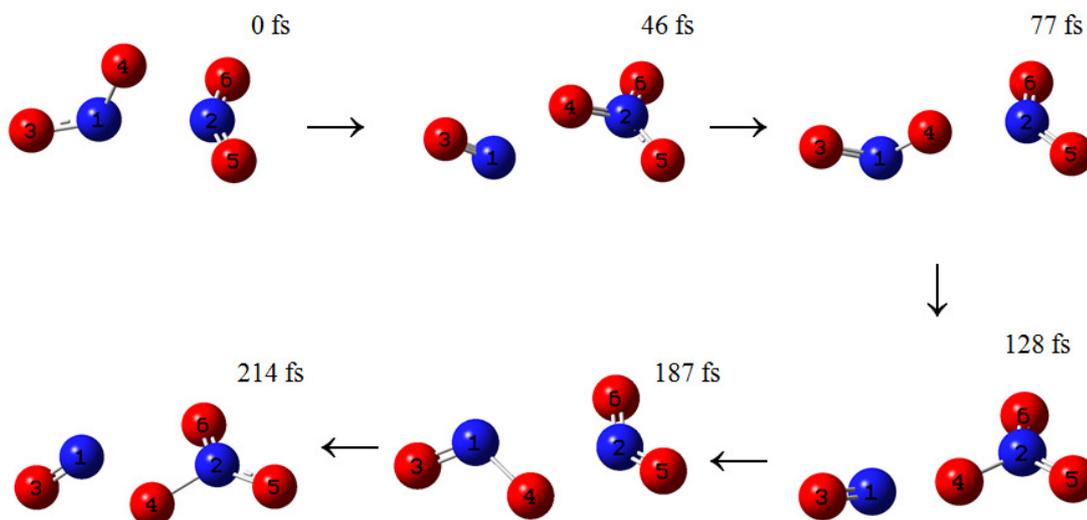


Figura 2. Trajetória a partir do estado de transição sem a influência da água: o produto não se estabiliza.

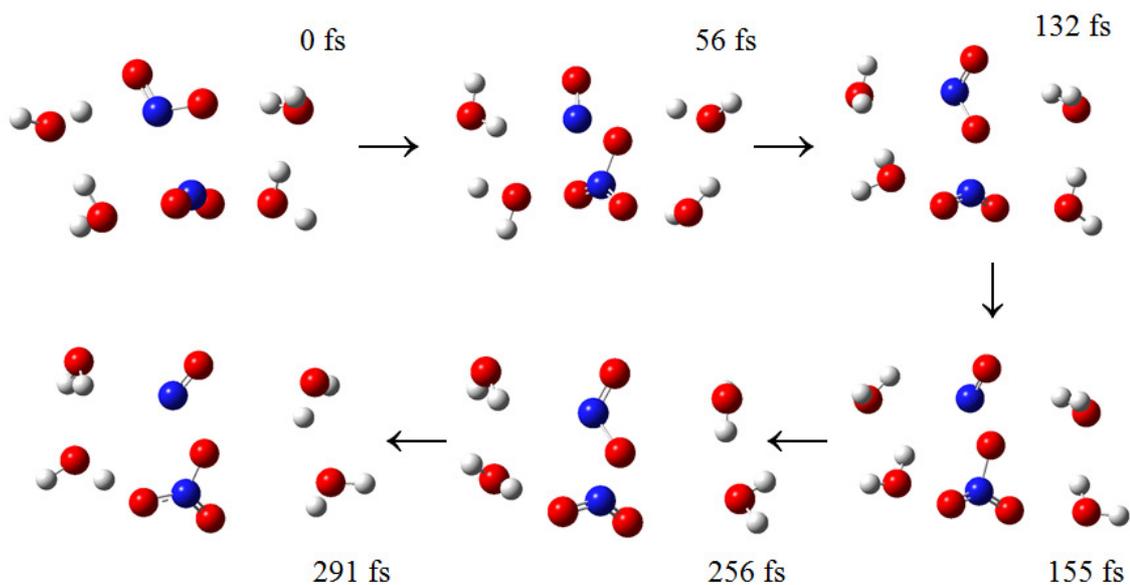


Figura 3a. Trajetória a partir do estado de transição com a influência de quatro moléculas de água: o produto estável por um tempo considerável.

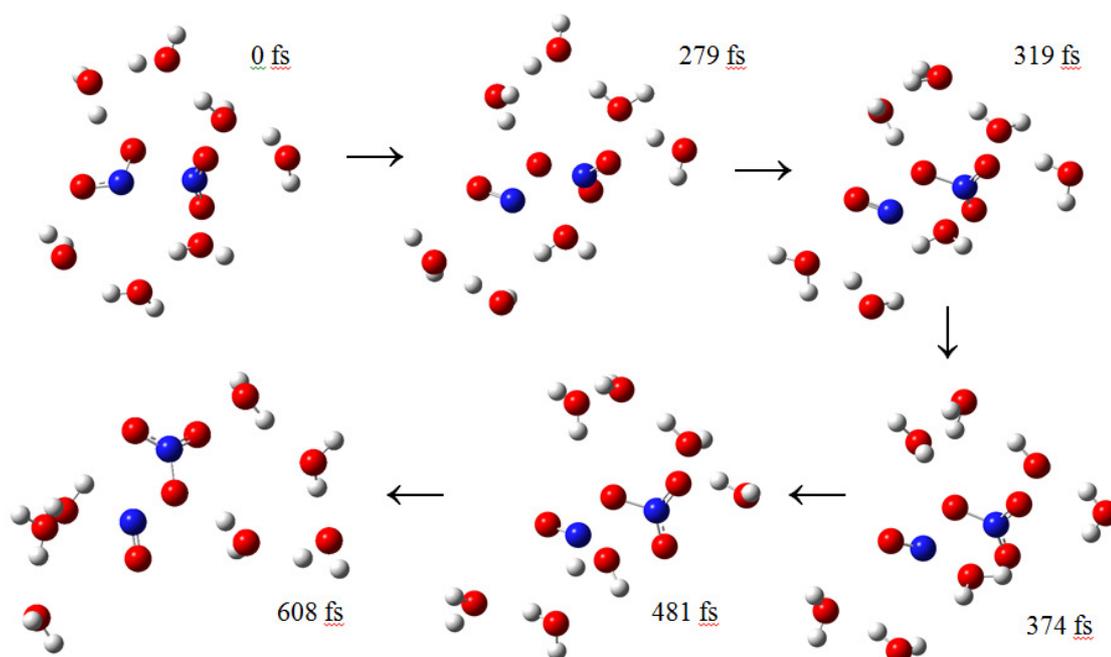


Figura 3b. Trajetória a partir do estado de transição com a influência de sete moléculas de água: o produto estável por um tempo notavelmente considerável.

A formação do isômero simétrico ($\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$) em algumas trajetórias pode ser explicada pela posição relativa das moléculas de água interagindo no sistema. A figura a seguir mostra como exemplo uma trajetória com $n=2$ a partir do estado de transição.

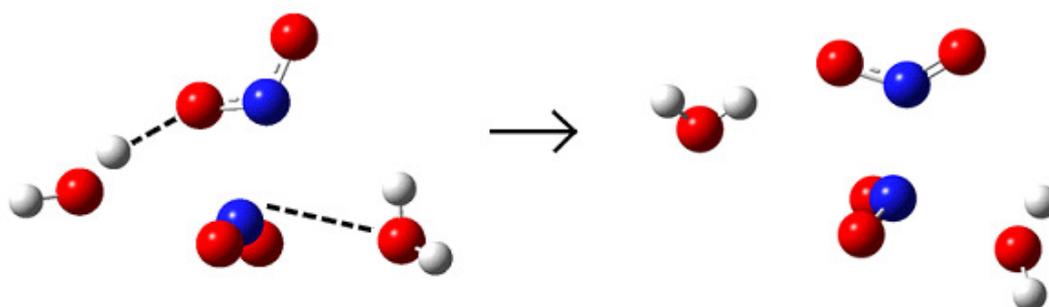


Figura 4. Trajetória a partir do estado de transição da reação de isomerização do N_2O_4 com a influência de duas moléculas de água.

As linhas pontilhadas representam interações intermoleculares. Devido a atração entre os átomos indicados, ambos os grupos NO_2 representados tendem a girar no sentido horário. A reorientação dos dois grupos NO_2 impede que um átomo de oxigênio de um grupo NO_2 seja transferido ao grupo NO_2 oposto, e *vice-versa*, tornando inviável a formação do ONONO_2 . A disposição particular das moléculas de água é a justificativa para a formação do $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$.

Para $n=5$, a explicação é semelhante pois a torção que a molécula sofre devido as forças intermoleculares provocam um efeito similar.

A velocidade de formação do isômero assimétrico a partir do estado de transição se reduz consideravelmente para $n \geq 4$. A redução desta velocidade se deve a transferência de energia para as moléculas de água, o que causa nos grupos NO_2 uma menor mobilidade e, como já vimos, uma maior estabilidade do isômero assimétrico. Na tabela 5, a reação de isomerização do N_2O_4 aumenta consideravelmente com o aumento de moléculas de água. Entretanto, a estabilização do produto formado a partir do estado de transição é somente favorecida para $n \geq 4$. Um resumo das trajetórias da reação de isomerização do N_2O_4 a partir do estado de transição com a influência de moléculas de água é apresentado abaixo.

| n | Tempo (fs) | Isômero formado | Rendimento (%) | Estabilidade |
|---|------------|--|----------------|---------------|
| 0 | 37 | ONONO ₂ | 100 | Instável |
| 1 | 45 | ONONO ₂ | 92 | Instável |
| | 220 | O ₂ N-NO ₂ | 8 | Estável |
| 2 | 56 | O ₂ N-NO ₂ (90°) | 60 | Instável |
| | 202 | O ₂ N-NO ₂ | 40 | Estável |
| 3 | 42 | ONONO ₂ | 90 | Pouco estável |
| | 85 | O ₂ N-NO ₂ | 10 | Estável |
| 4 | 93 | ONONO ₂ | 100 | Estável |
| 5 | 138 | O ₂ N-NO ₂ | 60 | Estável |
| | 62 | O ₂ N-NO ₂ (90°) | 20 | Estável |
| | 152 | ONONO ₂ | 20 | Estável |
| 6 | 229 | ONONO ₂ | - | Estável |
| 7 | 234 | ONONO ₂ | 50 | Estável |
| | 211 | HNO ₃ +HNO ₂ | 33 | Estável |
| | 190 | O ₂ N-NO ₂ | 17 | Estável |

Tabela 2. Trajetórias da reação de isomerização do N_2O_4 a partir do estado de transição com a influência de moléculas de água.

Surpreendentemente, algumas das trajetórias com $n=7$ levaram à formação de HNO_3 e HONO, “contornando” o mecanismo proposto por Finlayson-Pitts e colaboradores.[3] Este caminho inédito é assistido pela água e forma HNO_3 e HONO diretamente. Nesse mecanismo, uma molécula de água é dissociada, o que fornece a um radical NO_2 um íon OH^- formando HNO_3 . Ao mesmo tempo, um íon H^+ , inicialmente proveniente da molécula de água dissociada é transferido sucessivamente entre as demais até ser associado ao outro grupo NO_2 , formando HONO. Este mecanismo pode ser observado em detalhes na figura 6.

A molécula de O_2N-NO_2 é efetivamente estável mesmo na ausência de moléculas de água interagindo com ela. Todas as simulações foram feitas a 298K e nossos resultados mostram que a transferência de energia térmica do ambiente não é suficiente para que a barreira de energia potencial da reação, cerca de 40 Kcal Mol^{-1} seja atravessada à temperatura ambiente. Ao passo que o número de moléculas de água aumenta, a barreira é reduzida, mas a perda de energia transferida devido às colisões entre moléculas impedem a isomerização. A tabela a seguir mostra as barreiras de energia calculadas através da metodologia B3LYP/6-311++G(3DF,3PD).

| n | Barreira de Energia (Kcal Mol ⁻¹) |
|---|--|
| 0 | 40.4 |
| 1 | 40.4 |
| 2 | 36.8 |
| 3 | 38.8 |
| 4 | 35.2 |
| 5 | 31.2 |
| 6 | 25.8 |
| 7 | 27.1 |

Tabela 3. Variação da barreira de energia potencial da reação de isomerização de N_2O_4 em relação ao número n de moléculas de água interagindo.

A diminuição do comportamento oscilante observado é justificado pelas dificuldades em encontrar mínimos da superfície de energia potencial que combinem com os respectivos estados de transição encontrados, uma vez que o número de mínimos da superfície é grande. Entretanto, uma notável tendência de redução da barreira ao passo que mais moléculas de água interagem com o sistema. Nossos resultados sugerem que em altas temperaturas, a isomerização seja favorecida, mas a energia absorvida pode ser suficiente para provocar uma ionização instantânea após a isomerização, impedindo a estabilização do $ONONO_2$. A seguir um resumo das trajetórias é apresentado.

Para $n=0$, todas as trajetórias convergiram para o isômero assimétrico em cerca de 37 fs. Entretanto, quando apenas uma molécula de água ($n=1$) interagem com N_2O_4 , 92% das trajetórias geraram o isômero assimétrico em cerca de 45 fs. Os 8% restantes das trajetórias formaram O_2N-NO_2 em cerca de 220 fs. Por outro lado, quando duas moléculas de água interagem com N_2O_4 ($n=2$), 60% das trajetórias geraram o isômero coplanar do O_2N-NO_2 em aproximadamente 56 fs. As outras trajetórias (40%) formaram $ONONO_2$. Para $n \leq 2$ o isômero

assimétrico não é estabilizado. A figura 2 mostra esse comportamento instável do ONONO_2 e as figuras 3a e 3b mostram o aumento da estabilidade para $n=4$ e $n=7$ respectivamente.

Para $n=3$ e 4, a estabilização é ligeiramente maior do que aquela obtida com $n \leq 2$. As trajetórias realizadas para o aglomerado $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ formaram 90% de isômero assimétrico e somente 10% do isômero simétrico. Similarmente, 100% das trajetórias formaram ONONO_2 para $n=4$. Nesse caso, o isômero formado pode ser caracterizado como um produto devido a sua estabilidade. A isomerização acontece em cerca de 93 fs para $n=4$.

A estabilidade do produto pode ser notavelmente observada para $n \geq 4$. Para $n=5$, 60% das trajetórias geraram $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$ com um tempo de formação de 138 fs. Das demais trajetórias, 20% formaram ONONO_2 em cerca de 152 fs e as restantes produziram o $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$ coplanar em 62 fs em média. Muitas tentativas foram realizadas para $n=6$. Infelizmente, nenhuma delas atingiu os produtos, devido a problemas de convergência no software. Quando o N_2O_4 isomeriza com sete moléculas de água interagindo, um interessante mecanismo assistido pela água é observado. Para $n=7$, 55% das trajetórias produziram o isômero assimétrico em um tempo médio de 123 fs e 17% formaram $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$ em cerca de 190 fs. Surpreendentemente, 33% geraram HNO_3 e HONO em cerca de 211 fs.

Dimerização de NO_2 .

Adicionalmente, investigamos a dimerização de NO_2 para melhor compreender a formação de HNO_3 e HONO na atmosfera. A dimerização de NO_2 é o passo inicial do mecanismo proposto por Finlayson-Pitts e colaboradores [3] apresentado anteriormente, sendo uma fonte essencial para a formação da molécula do N_2O_4 e muito importante na formação dos radicais livre OH. A geometria da molécula NO_2 foi otimizada com a metodologia B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Em seguida, procurou-se estudar a dimerização de NO_2 através da Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer (BOMD) utilizando a metodologia B3LYP/6-31G, pois este conjunto de base forneceu resultados semelhantes em um tempo consideravelmente menor. É importante notar que todas as moléculas de água neste sistema são deuteradas, pois em algumas trajetórias, a água participa da reação de dimerização do NO_2 através de um mecanismo assistido por água. Portanto, existe a possibilidade de tunelamento, possibilitando a realização de cálculos de dinâmica molecular de Born-Oppenheimer apenas com a reação $\text{NO}_2 + \text{NO}_2(\text{D}_2\text{O})_n$. Foi calculado um número razoável de trajetórias, partindo de disposições iniciais diferentes para as moléculas de NO_2 , e foi avaliada a probabilidade de formação de cada um dos isômeros de N_2O_4 , e também, o tempo de cada

reação. Posteriormente, trajetórias simulando a influência da água na dimerização foram feitas utilizando modelos de aglomerados de moléculas de água.

Para melhor entender a dimerização de NO_2 em sistemas com a influência de moléculas de água, foram realizadas trajetórias partindo de disposições espaciais iniciais diferentes. Três isômeros do N_2O_4 foram encontrados como produtos ($\text{O}_2\text{N-NO}_2$, ONONO_2 e ONOONO), e suas geometrias são ilustradas a seguir:

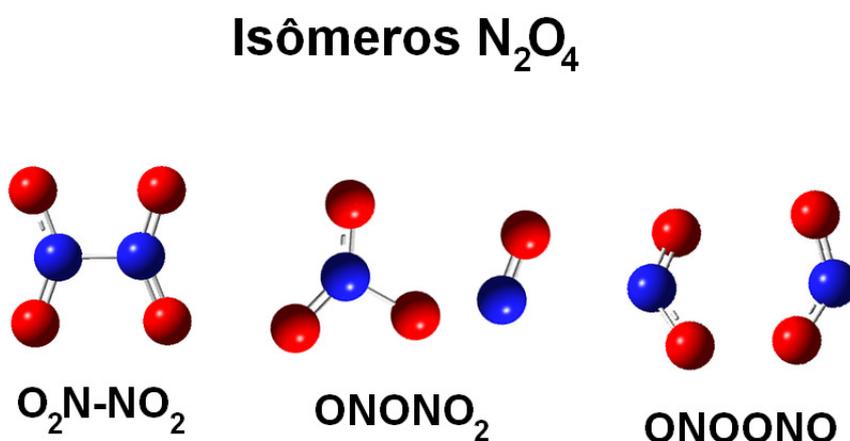


Figura 5. Isômeros N_2O_4 e suas respectivas simbologias.

Os resultados mostram que, de todas as trajetórias calculadas neste trabalho, 44 % delas formaram ONONO_2 , 19 % produziram $\text{O}_2\text{N-NO}_2$ e 25 % geraram ONOONO . Um resumo das trajetórias da reação de dimerização do NO_2 sob a influência de moléculas de água é apresentado abaixo. Apesar de a formação de $\text{O}_2\text{N-NO}_2$ ser um pouco mais rápida do que a do ONONO_2 , a formação do ONONO_2 possui um rendimento maior do que a do $\text{O}_2\text{N-NO}_2$. A formação do isômero ONOONO é bem mais lenta do que a dos outros isômeros, apesar de ter um rendimento comparativamente similar a do isômero $\text{O}_2\text{N-NO}_2$. Isto mostra que a formação do isômero assimétrico pode ser tão importante quanto a formação do isômero simétrico.

| Produto | Rendimento (%) | Trajetoórias | Tempo médio (fs) |
|---------------------------|----------------|--------------|------------------|
| $\text{O}_2\text{N-NO}_2$ | 19 | 3 | 438 ± 116 |
| ONONO_2 | 44 | 7 | 575 ± 311 |
| ONOONO | 25 | 4 | 1304 ± 806 |

Tabela 4. Trajetórias da rea o de dimeriza o do NO_2 com a influência de  gua.

Em uma destas trajetórias, ocorreu a formação de ONOONO em cerca de 352 fs, que posteriormente se converteu no isômero assimétrico em torno de 5.7 ps. Surpreendentemente, uma trajetória da reação $\text{NO}_2 + \text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ formou diretamente HNO_2 e HNO_3 em um mecanismo assistido pela água que durou cerca de 313 fs. Neste mecanismo, uma das moléculas de água reage com as moléculas de NO_2 . Posteriormente, uma molécula de HNO_2 é eliminada e a molécula de HNO_3 permanece interagindo com a molécula de água. Isto pode ser explicado através da maior interação de HNO_3 com moléculas de água quando comparado com a interação de HNO_2 com H_2O . Isto é comprovado através do coeficiente de Henry do HNO_3 em água, que é cerca de 10^4 vezes maior do que o do HNO_2 em água. Este mecanismo é apresentado na figura 7.

É interessante notar que o mecanismo de Finlayson-Pitts citado anteriormente permanece válido e relevante, pois embora a formação direta de ONONO_2 a partir de duas moléculas de NO_2 seja preferencial; o produto $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$ foi formado em uma considerável porcentagem das trajetórias, cerca de 19%.

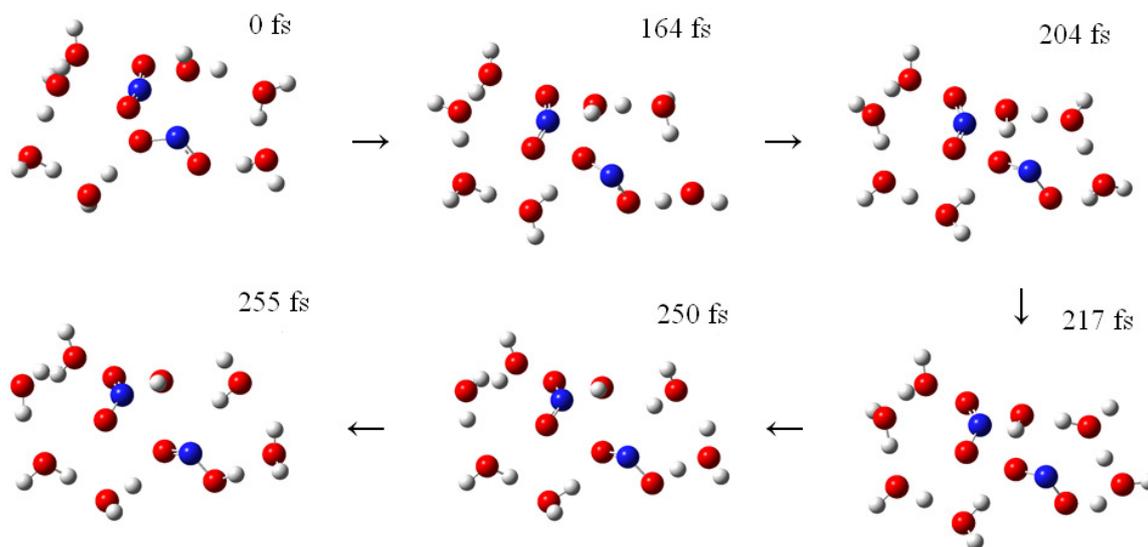


Figura 6. O mecanismo assistido pela água para formação de HNO_3 e HONO na isomerização do N_2O_4 .

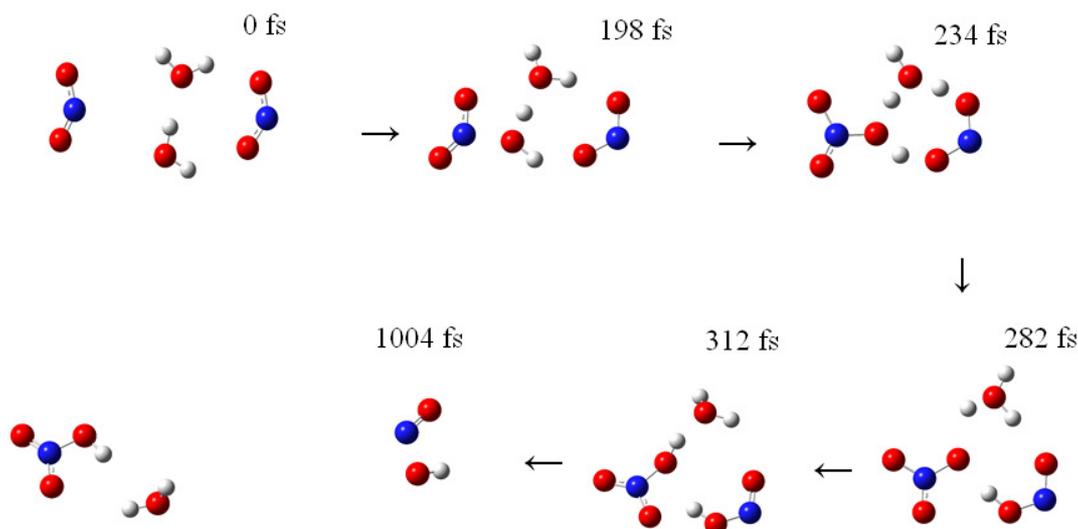


Figura 7. O mecanismo assistido pela água para formação de HNO₃ e HONO na dimerização de NO₂.

Conclusão

Neste estudo foi possível verificar que a dinâmica molecular de Born-Oppenheimer é um método adequado para investigar os mecanismos químicos das reações de isomerização do N₂O₄ e de dimerização de NO₂ na ausência e na presença de água. Foi demonstrado que as reações produzem O₂N-NO₂, ONONO₂, ONOONO, HNO₃ e HONO. Pode-se observar que tanto a reação de isomerização de N₂O₄ quanto a reação de dimerização de NO₂ ocorrem por dois possíveis caminhos: o mecanismo não assistido pela água e o mecanismo assistido pela água. Esses mecanismos inéditos foram explicados e ilustrados em detalhes. Este trabalho está sendo preparado para submeter ao *Journal of Physical Chemistry A*.

Publicações

Medeiros, D. J.; Pimentel, A. S. J. *Phys. Chem. A* 2010, em preparação.

Referências Bibliográficas

[1] Pimentel, A. S.; Lima, F. C. A.; da Silva, A. B. F. The isomerization of dinitrogen tetroxide: O₂N-NO - ONO-NO₂. **Journal of Physical Chemistry A**, v.111, n.15, p.2913-2920, 19 abr. 2007.

[2] Pimentel, A. S.; Lima, F. C. A.; da Silva, A. B. F. The Asymmetric Dimerization of Nitrogen Dioxide. **Chemical Physics Letters**, v. 436, p.47-50, 17 fev. 2007.

[3] Finlayson-Pitts, B. J.; Wingen, L. M.; Sumner, A. L.; Syomin, D.; Ramazan, K. A. The Heterogeneous Hydrolysis of NO₂ in Laboratory Systems and in Outdoor and Indoor Atmospheres: An Integrated Mechanism. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.5, n.2, p.223 - 242, 2003.

[4] Miller, Y.; Finlayson-Pitts, B. J.; Gerber, R. B. Ionization of N₂O₄ in contact with water: mechanism, time scales and atmospheric implications. **Journal of the American Chemical Society**, v.131, n.34, p.12180-12185, 02 set. 2009.