

Estudo de Dinâmica Molecular da Reação do Intermediário Criegee CH_2OO com o NO_2 sob Efeito da Temperatura

Rubem dos S. Pereira, Lauriane G. Santin, Flávio A. dos Santos & Solemar S. Oliveira

Neste trabalho foram realizadas simulações computacionais da interação do intermediário Criegee CH_2OO com o NO_2 , utilizando o modelo teórico da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, em temperaturas de 100 K, 300 K e 500 K. Através dos resultados obtidos, para as três temperaturas, foi possível observar a formação de novas moléculas. Os produtos são estáveis e diferentes, para cada temperatura, o que está diretamente associado ao efeito desta. Os comprimentos de ligação foram avaliados em termos do tempo médio de residência e demonstraram a formação das novas ligações.

Palavras chaves: *Intermediário Criegee; Modelagem molecular; Car-Parrinello*

In this study, computational simulations of the interaction of the Criegee intermediate (CH_2OO) with NO_2 were performed, using the theoretical model of the Car-Parrinello Molecular Dynamics, at temperatures of 100 K, 300 K and 500 K. Through the results obtained, for the three temperatures, it was possible to observe the formation of new molecules. In all analyzes it was found that the temperature of the reaction is directly linked to the product type formed and the time spent to form them. The products are stable and different for each temperature, showing that, depending on the altitude at which the reaction occurs, it is possible that this reaction will produce different compounds.

Keywords: *Criegee Intermediate; Molecular modeling; Car-Parrinello*

Introdução

Conferências e eventos sobre o clima têm discutido cada vez mais o aumento da temperatura da Terra e as consequências relacionadas ao aquecimento global. É notório que, sem esse fenômeno climático, não existiria vida na terra, mas um grande e contínuo aumento da temperatura do planeta pode trazer consequências desastrosa para existência humana e para os ecossistemas do planeta, o que tem causado preocupação entre cientistas e autoridades. O aumento da concentração dos gases estufa é um dos agentes causadores dessa elevação de temperatura, visto que impedem que parte da energia térmica da atmosfera seja liberada para o espaço¹.

Nesse contexto, muitos estudos têm sido realizados com o objetivo de encontrar mecanismos que diminuam a velocidade com que a temperatura do planeta aumenta através da redução da emissão de gases estufas ou por meio de reações químicas que eliminem parte dessas moléculas da atmosfera. Alguns estudos sugerem que Intermediários Criegee (IsC) são capazes de reagir com vários gases poluentes e realizam um papel importante na formação de OH e na oxidação da troposfera, fatores relevantes para qualidade do ar e do clima²⁻⁶. Ainda nesse contexto, é importante lembrar que os óxidos de nitrogênio contribuem significativamente para o aumento da poluição atmosférica da troposfera⁷.

Os IsC foram sintetizados em 1953 por Rudolf Criegee pelo mecanismo de ozonólise, que é uma reação entre um alceno e um ozônio que produz óxido de carbonila. A Figura 1 apresenta a proposta feita por Rudolf Criegee, para o entendimento da reação.

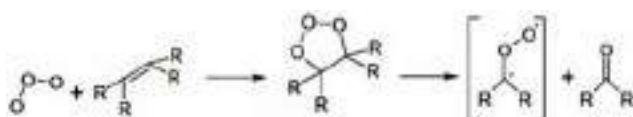


Figura 1. Primeira proposta feita por Rudolf Criegee, em 1953. Fonte: Santos (2014)

Intermediário Criegee (IC), também chamado de óxido de formaldeído, é um óxido de carbono ligado a um oxigênio que está associado a outro oxigênio, ou seja,

a molécula mais simples pode ser representada como CH_2OO , descrito na Figura 2. Os demais intermediários são aqueles derivados dessa estrutura com novas ligações ou substituições dos hidrogênios^{2-4,9}.

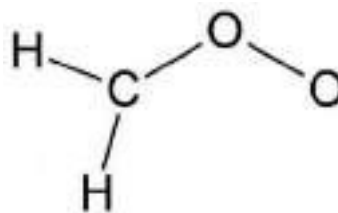


Figura 2. Representação estrutural do óxido de formaldeído.

Estudos que envolvem estes IsC têm buscado compreender as formas de obtenção e determinação de suas propriedades. Estes intermediários também podem ser obtidos através de um reator de fluxo por meio da reação de H_2I com gás oxigênio, formando o intermediário Criegee e um subproduto de iodo^{2,3,6}. Alguns estudos demonstram que a o óxido de formaldeído reage com SO_2 e NO_2 ^{4,6,10}, mas a descrição de todos os produtos que podem ser obtidos através dessas reações em temperaturas distintas ainda são uma lacuna na literatura.

Métodos de modelagem molecular são amplamente utilizados na busca da compreensão de estruturas moleculares simples e complexas¹¹. Atualmente existem vários modelos que são aplicados para realização de modelagem computacional, o que possibilita grandes avanços na obtenção de resultados em estruturas cada vez maiores. Sabemos que a mecânica clássica descreve o comportamento de átomos e moléculas com boa precisão¹². A mecânica quântica, por sua vez, é muito eficiente na descrição comportamento de sistemas eletrônicos. Buscando conectar a dinâmica molecular clássica com o comportamento dos sistemas eletrônicos, Robert Car e Michelle Parrinello desenvolveram um método híbrido de dinâmica molecular que faz uma boa descrição de propriedades geométricas e eletrônicas de sistemas reais¹³⁻¹⁷.

Com o objetivo de descrever propriedades geométricas dos produtos das reações do óxido de formaldeído (CH_2OO)

com o dióxido de nitrogênio (NO₂), realizamos um estudo de Dinâmica Molecular de Car Parrinello (DMCP) em três temperaturas distintas.

Fundamentação Teórica

O método Car-Parrinello é uma ferramenta poderosa no arcabouço da teoria dos sistemas dinâmicos. Em termos gerais, a abordagem Car-Parrinello usa cálculos de estrutura eletrônica para computar propriedades eletrônicas e mecânica clássica para descrever o movimento iônico. Dentro desta abordagem, a aproximação de Born-Oppenheimer é usada para obter uma separação de escala de energia adiabática e garantir um movimento eletrônico rápido independente e um movimento nuclear lento. Neste contexto de escala de energia, esta discussão é vista para explorar uma abordagem qualitativa. Na abordagem de Born-Oppenheimer, considera-se que os núcleos atômicos são muito mais pesados que os elétrons. Dessa forma, o movimento eletrônico é muito mais rápido que o movimento nuclear e os núcleos são considerados “frios” quando comparados aos elétrons. Enquanto essa consideração pode ser feita, a energia cinética nuclear é desprezada, pois os elétrons se movem no campo de núcleos fixos e a energia de repulsão nuclear é constante^{14,18}. A seguinte Lagrangeana foi desenvolvido por Car e Parrinello para este fim:

$$\mathcal{L}_{CP} = \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^m \langle \dot{\psi}_i(\vec{r}) | \dot{\psi}_i(\vec{r}) \rangle + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 - E_{KS}[\{\psi_i\}, \{\vec{R}_I\}] + \sum_{i,j=1}^m A_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (1)$$

Os dois primeiros termos da equação apresentados acima são, respectivamente, a energia cinética fictícia dos elétrons e a energia cinética dos íons. O terceiro termo representa a energia potencial e o quarto termo é uma restrição de ortogonalização.

Procedimentos Computacionais

Os dados estruturais da molécula foram conduzidos ao pacote de CPMD, no qual realizamos uma minimização no

estado das condições/parâmetros do sistema. O tamanho do passo de simulação foi em torno de 0,5 uat. Na simulação da DMCP foi empregado o algoritmo *Verlet*. Foram realizados cálculos para um tempo da ordem de 75 ps (100 K e 500 K) e 14 ps (300K).

Utilizou-se uma massa fictícia μ de 400 u.a. e ondas planas com energia de corte de 25 Ry. Os pseudopotenciais ultrasoft de Vanderbilt e o modelo de ondas planas foram utilizados para os átomos envolvidos na simulação. A temperatura do subsistema iônico foi mantida constante durante todas as simulações. Para isto, utilizou-se o termostato de Nosé-Hoover¹⁹⁻²¹.

O sistema utilizado é composto por 4 moléculas do óxido de formaldeído e 6 moléculas do dióxido de nitrogênio, totalizando 38 átomos, sendo eles: 4 átomos de carbono, 8 átomos de hidrogênio, 6 átomos de nitrogênio e 20 átomos de oxigênio. A caixa tem dimensões de 15 Å para a altura, largura e comprimento. A DMCP foi realizada para o mesmo sistema em três temperaturas: 100 K, 300 K e 500 K. Os produtos obtidos foram visualizados pelo *Visual Molecular Dynamics* (VMD) e traduzidos através do programa *gqtea*, disponibilizado pelo professor Dr. Ademir João Camargo, do grupo de química teórica e estrutural de Anápolis. Os desenhos das moléculas foram feitos utilizando o *software ChemSketch*.

Os cálculos geram uma trajetória que demonstra o movimento de cada átomo presente na simulação de maneira tridimensional, com isso foi possível descrever cada etapa de formação do produto. As distâncias de ligação que se formaram entre os reagentes foram analisadas em todo tempo de simulação. As funções de distribuição radial de pares foram aplicadas para identificar a largura média da primeira camada de solvatação. Com esse dado, calculou-se o tempo médio de residência das interações. As interações que foram mais significativas em termos de tempo médio de residência e distâncias de ligação estão discutidas nos resultados. Todos os produtos considerados estáveis na discussão dos resultados são compostos provenientes de ligações que se formaram durante a simulação e não se romperam até o fim do tempo de simulação considerado.

Resultados e Discussão

SIMULAÇÃO A 100 K

A simulação a 100 K gerou um produto estável ($C_1N_2O_6H_2$) em que duas moléculas de dióxido de nitrogênio se ligaram ao óxido de formaldeído. A primeira se liga através do nitrogênio (29) ao oxigênio (20) do óxido de formaldeído e em seguida outra molécula se associa através do oxigênio (4) ao carbono (24) do óxido de formaldeído, conforme mostrado na Figura 3. Essas novas ligações são representadas na cor vermelha nas figuras de representação dos produtos obtidos. E as ligações *sigma* e *pi* são representadas por apenas um traço.

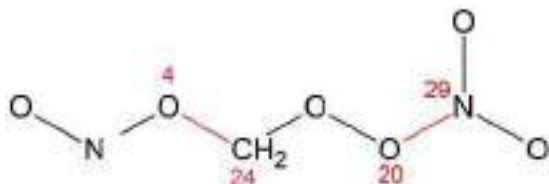
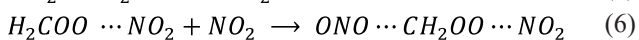
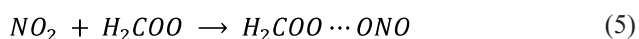


Figura 3. Representação do produto 1 formado a 100 K.

Para este caso na temperatura de 100 K o produto foi formado através das seguintes semi-reações:



Os valores obtidos por Chang (1994)²² para as ligações *sigma* entre carbono-oxigênio e oxigênio-nitrogênio são respectivamente 1,43 Å e 1,36 Å para outro sistema em que se obteve este tipo de ligação. Observou-se na nossa simulação que o valor da média do comprimento de ligação carbono-oxigênio foi de $1,416 \pm 0,026$ Å, valor que se aproxima bastante do valor de referência com um desvio de 0,8 %. Como também, a média da ligação oxigênio-nitrogênio foi de $1,562 \pm 0,032$ Å valor próximo ao de referência com um erro relativo de 12,5 %. Contudo, o gráfico de estabilidade, mostrado na Figura 4, demonstra que a ligação se formou e se manteve estável. O gráfico externo mostra os comprimentos de ligação obtidos durante toda a simulação. Por outro lado, o gráfico interno, é um

corte iniciado no frame exato em que a ligação acontece. Analisando a partir desse momento é possível se ter um valor mais preciso da média do comprimento da ligação que são os citados anteriormente. É possível também verificar que não houve desvios das distâncias de ligação e que as interações, depois de formadas, se mantiveram durante todo o tempo de simulação.

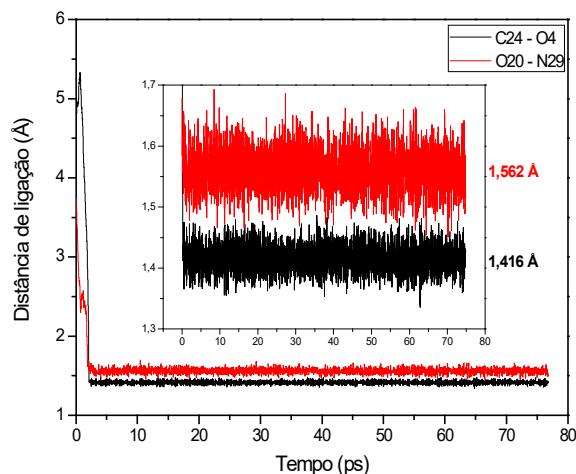


Figura 4. Gráfico das distâncias das novas ligações do produto 1, formado em 100 K, em função do tempo.

SIMULAÇÃO A 300 K

A simulação a 300 K formou dois produtos estáveis, o primeiro ($C_1N_1O_4H_3$) uma molécula de NO_2 se ligou com o oxigênio (3) ao carbono (23) do óxido de formaldeído e um hidrogênio (32) que era de uma outra molécula de CH_2OO se ligou ao oxigênio (18) presente no final da cadeia.

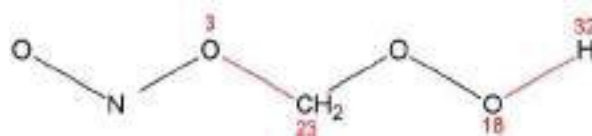
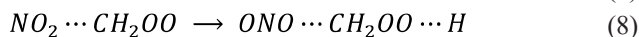
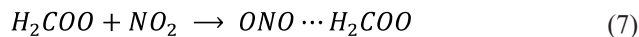


Figura 5. Representação do produto 1 formado a 300 K.

A trajetória formada em 300 K foi analisada e para o produto 1 e verificou-se as seguintes semi-reações:



Segundo Chang (1994)²² as distâncias de ligação são 1,43 Å para a ligação carbono-oxigênio e 0,96 Å para a ligação oxigênio-hidrogênio. Os valores obtidos para ambas foram próximo do esperado, com $1,440 \pm 0,040$ Å para carbono-oxigênio e $0,991 \pm 0,028$ Å para oxigênio-hidrogênio e com o erro relativo de 2,0 % e 0,3 % respectivamente. Ligações que se mantiverem estáveis após a formação, como pode ser representado pelo gráfico presente na Figura 6. O gráfico menor é a junção de dois cortes: um no momento que se torna estável o oxigênio-carbono e outro quando se torna estável o oxigênio-hidrogênio, para a obtenção de valores médios mais precisos.

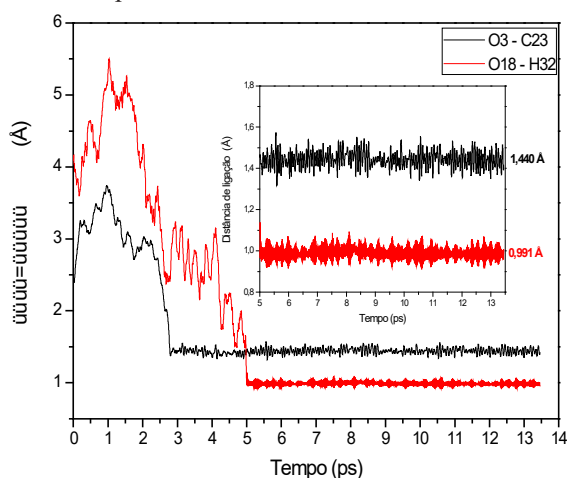


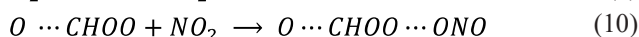
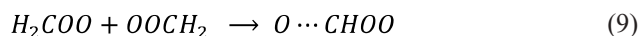
Figura 6. Gráfico das distâncias das novas ligações do produto 1, formado em 300 K, em função do tempo.

O segundo produto da simulação a 300 K ($C_1N_1O_5H_1$) também se manteve estável depois que se formou durante a simulação. Tendo como novas ligações: um dióxido de nitrogênio que se ligou com um dos oxigênios (10) ao oxigênio (2) presente no intermediário Criegee, e uma dupla ligação entre o carbono (21) e um oxigênio (16) oriundo de outro óxido de formaldeído que se desprendeu do intermediário e se associou ao carbono.



Figura 7. Representação do produto 2 formado a 300 K.

Com a análise da trajetória dos átomos da nova molécula foi possível descrever as semi-reações a seguir:



A ligação oxigênio-oxigênio e dupla oxigênio-carbono, previsto por Chang (1994)²² tem o valor de 1,47 Å e 1,21 Å, respectivamente. O valor médio do comprimento de ligação obtido na simulação foi de $1,333 \pm 0,048$ Å para a ligação oxigênio-oxigênio com erro relativo de 6,0 % e de $1,214 \pm 0,022$ Å para a ligação carbono-oxigênio com erro relativo de 0,3 %.

Valores que se mantiveram bem próximos da média até o final da simulação, o que demonstra a formação e estabilidade do produto sendo representado pelo gráfico maior na Figura 8. O gráfico menor mostra os cortes que foram realizados. Neste caso a ligação O10 - O2 demorou para se forma pois em grande parte da simulação o oxigênio possuía um hidrogênio associado, contudo ele se desprende, voltando o oxigênio do IC a um estado viável para se ligar a outro composto. Esta condição viável está associada a alta reatividade desse oxigênio que interage facilmente com vários átomos.

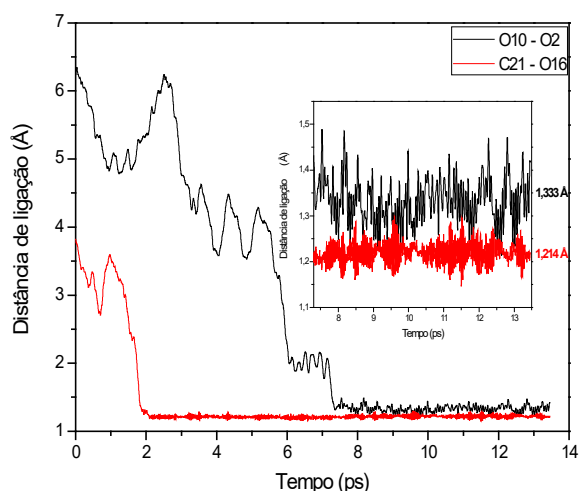


Figura 8. Gráfico das distâncias das novas ligações do produto 2, formado em 300 K, em função do tempo.

SIMULAÇÃO A 500 K

A simulação a 500 K gerou dois produtos estáveis, durante o tempo de simulação considerado. No primeiro ($C_1N_1O_6H_2$) observou-se três novas ligações. A primeira ligação é proveniente de dois oxigênios (15 e 16) de uma outra molécula de óxido de formaldeído que se desprenderam do intermediário e se associaram ao nitrogênio (28) de um NO_2 formando assim um composto que se associou ao carbono (23) de um óxido de formaldeído. Como a ligação oxigênio-oxigênio proveniente de outro intermediário possui características diferentes, fora considerada como nova ligação.

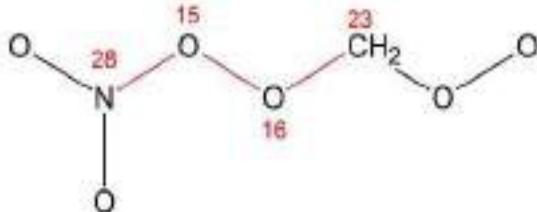
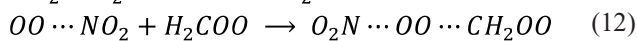
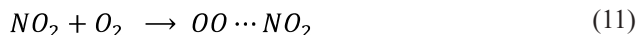


Figura 9. Representação do produto 1 formado a 500 K.

Analisando a trajetória obtida foi possível chegar as semi-reações do produto 1 a 500 K.



Sendo assim os comprimentos de ligações também foram comparados com as descritas por Chang (1994)²², ou seja, oxigênio-carbono 1,43 Å, nitrogênio-oxigênio 1,36 Å e oxigênio-oxigênio 1,47 Å. O valor médio do comprimento de ligação no corte para oxigênio-carbono foi de $1,428 \pm 0,055$ Å com erro relativo de 0,1 %, nitrogênio-oxigênio foi de $1,585 \pm 0,082$ Å com erro relativo de 10,5 % e oxigênio-oxigênio foi de $1,451 \pm 0,050$ Å com erro relativo de 2,1 %. Os gráficos na Figura 10, demonstram a estabilidade desse composto obtido, pois os valores de comprimento de ligação para essa interação se mantiveram próximos da média, o que garante a formação e manutenção da ligação.

O segundo produto na simulação a 500 K ($C_2N_2O_7H_4$) foi formado a partir de quatro novas ligações e estão envolvidos três CH_2OO e dois NO_2 . A primeira ligação é

do dióxido de nitrogênio em que, seu nitrogênio (29) se liga ao oxigênio (20) do primeiro intermediário. Em seguida, o segundo intermediário libera um oxigênio (2) que ele se associa ao carbono (22) do terceiro óxido de formaldeído que por sua vez perdeu seus oxigênios. Este oxigênio se liga ao carbono (24) do intermediário com o NO_2 . E em seguida o oxigênio (13) do segundo dióxido de nitrogênio se liga ao carbono (22) que recebeu o oxigênio e estava instável. Essa nova molécula pode ser representada pela figura 11.

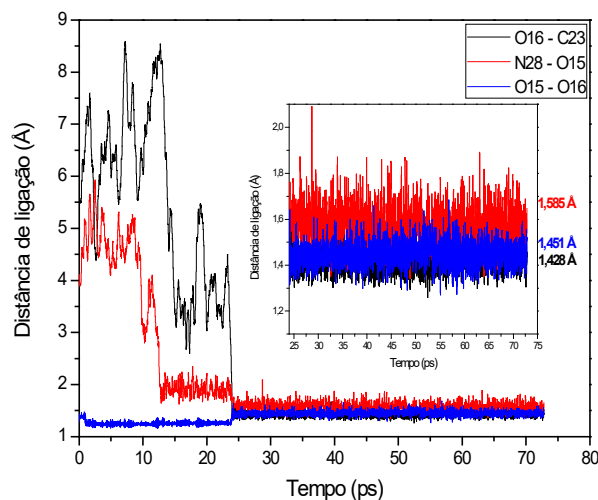


Figura 10. Gráfico das distâncias das novas ligações do produto 1, formado em 500 K, em função do tempo.

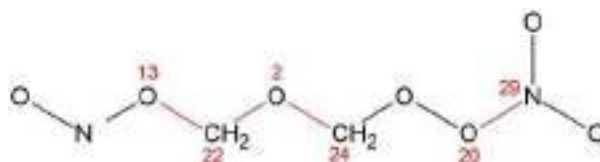
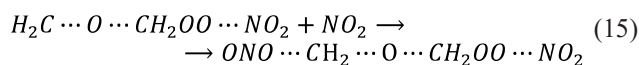
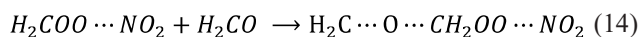
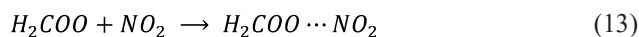


Figura 11. Representação do produto 2 formado a 500 K.

A trajetória foi analisada levando em conta os átomos e as ligações dessa nova molécula e as semi-reações para o produto 2, foram:



Tendo em vista os comprimentos de ligações descritos por Chang (1994)²², para a ligação oxigênio-nitrogênio (1,36 Å) e carbono-oxigênio (1,43 Å), o valor obtido no corte (gráfico menor presente na Figura 13), para os valores médios de distância de ligação foram próximos ao esperado. Na ligação oxigênio-nitrogênio obteve-se $1,572 \pm 0,079$ Å com um erro relativo de 9,7 %, nas demais ligações carbono-oxigênio foram bem próximos ao esperado com $1,439 \pm 0,045$ Å e erro relativo de 0,6 % para o C22-O2, em seguida $1,438 \pm 0,051$ Å e erro relativo de 0,5 % para o C22-O13 e $1,416 \pm 0,042$ Å com erro relativo de 0,9 % para o C24-O2. Como pode ser observado no gráfico da Figura 12, percebe-se que essas ligações se mantêm estáveis durante todo tempo de simulação analisado.

Os resultados produzidos nas simulações foram colocados na tabela 1 e comparados com os resultados esperados.

De uma maneira geral, observa-se que as distâncias interatômicas das novas ligações são bem próximas ao da literatura, com isso os resultados ficaram dentro do esperado comparando com o referencial de Chang (1994)²².

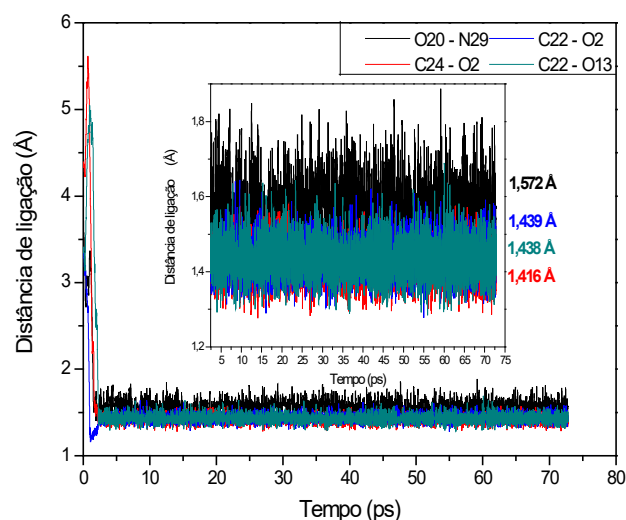


Figura 12. Gráfico das distâncias das novas ligações do produto 2, formado em 500 K, em função do tempo.

A temperatura é fundamental nas reações do óxido de formaldeído com o dióxido de nitrogênio, tendo em vista que, o tempo necessário para a formação de uma ligação

Tabela 1. Produtos e seus comprimentos de ligação

T (K)	Produto	Nova ligação	Comprimento (Å)	Desvio padrão (\pm)	Comprimento de ligação esperado (Å)	Erro relativo (%)
100	$C_1N_2O_6H_2$	4 O-C 24	1,416	0,026	1,43	0,8
		20 O-N 29	1,562	0,032	1,36	12,5
300	$C_1N_1O_4H_3$	3 O-C 23	1,440	0,040	1,43	2,0
		18 O-H 32	0,991	0,028	0,96	0,3
	$C_1N_1O_5H_1$	16 O=C 21	1,214	0,022	1,21	0,3
		2 O-O 10	1,333	0,048	1,47	6,0
500	$C_1N_1O_6H_2$	28 N-O 15	1,585	0,082	1,36	10,5
		15 O-O 16	1,451	0,050	1,47	2,1
		16 O-C 23	1,428	0,055	1,43	0,1
	$C_2N_2O_7H_4$	13 O-C 22	1,438	0,051	1,43	0,5
		22 C-O 2	1,439	0,045	1,43	0,6
		2 O-C 24	1,416	0,042	1,43	0,9
		20 O-N 29	1,572	0,079	1,36	9,7

estável aumenta juntamente com a temperatura, como pode ser descrito através da comparação do tempo necessário nas Figuras 4, 6 e 10. Na Figura 4 o tempo necessário é de aproximadamente 2,05 ps, na Figura 6 considerando uma média do tempo de formação das duas ligações o valor é de 3,88 ps e na Figura 10 é de aproximadamente 23,91 ps. Esse aumento no tempo necessário está associado ao aumento da agitação das moléculas nas maiores temperaturas. Isso dificulta a orientação dos átomos, que levam mais tempo para se associarem de maneira estável, levando em conta também que os modos de vibração das moléculas são os mesmos nas diferentes temperaturas. Entretanto, para temperaturas maiores esses modos se intensificam, interferindo na orientação dos compostos.

Os ângulos das ligações formadas, foram analisados e se mantiveram estáveis, assim como mostrado para as distâncias interatômicas. A estabilidade se dá a partir do momento em que a ligações se formam. Esses ângulos estão associados a diversos fatores como: diferentes tipos de ligantes, conformação, tipo de ligação, entre outros, portanto os valores se tornam bem distintos uns dos outros.

Para cada nova ligação dos produtos elaborou-se uma Função de Distribuição Radial de Pares (FDRP), que descreve a estrutura de um composto de acordo com um átomo central estabelecido. Os átomos que foram utilizados como centrais em cada ligação são os primeiros descrito na coluna 3 da tabela 2. A integração da FDRP sugere o local mais provável de se encontrar um átomo em relação a primeira camada de solvatação. Assim como o número de coordenação, que é a quantidade de partículas presente na primeira camada de solvatação.

A partir da análise da FDRP, que nos mostra a largura da primeira camada de solvatação do átomo analisado, gerou-se o Tempo Médio de Residência (TMR) de cada ligação. O TMR é o tempo médio em que uma determinada partícula se mantém numa determinada região do espaço. Ele nos mostra o tempo médio em que dois átomos ficam a uma determinada distância um do outro. Ou seja, quanto tempo os átomos das ligações analisadas efetivamente interagiram. Os valores obtidos foram descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Extensão da Shell e tempo de residência das novas ligações. R1 é a distância mínima e R2 é a distância máxima que os átomos analisados ficam um do outro. Essas distâncias correspondem à primeira camada de solvatação do átomo central. O TMR é o tempo médio em que esses átomos estão localizados dentro dessa *shell*. LAURIANE

T (K)	Produto	Ligação	R 1 (Å)	R 2 (Å)	TMR (ps)
100	$C_1N_2O_6H_2$	24 C-O 4	1,25	1,55	74,661
		20 O-N 29	1,34	1,75	74,924
300	$C_1N_1O_4H_3$	23 C-O 3	1,24	1,65	10,695
		18 O-H 32	0,84	1,15	8,466
	$C_1N_1O_5H_1$	21 C-O 16	1,05	1,45	11,644
		2 O-O 10	1,15	1,54	6,189
500	$C_1N_1O_6H_2$	28 N-O 15	1,24	2,42	60,283
		16 O-O 15	1,04	1,74	72,808
		23 C-O 16	1,15	1,74	48,877
	$C_2N_2O_7H_4$	22 C-O 13	1,15	1,80	70,601
		2 O-C 24	1,15	1,84	71,190
		22 C-O 2	1,04	1,73	71,891
		20 O-N 29	1,24	1,94	71,363

Obteve-se o gráfico do número de coordenação para as novas ligações formadas. Observou-se que o número de coordenação se mantém constante após a formação da ligação, em função dos raios da camada de solvatação utilizados para a determinação da *shell*. Esse valor fixo em um, significa que na camada de solvatação do átomo central tinha apenas um átomo daquele tipo ligado a ele. Sendo demonstrado pelos gráficos a seguir.

Os gráficos do TMR para todas as ligações analisadas demonstram que, a partir do momento em que as ligações se formaram, os átomos não saíram da *shell* considerada. Esses resultados estão em concordância com os resultados obtidos para todas as distâncias de ligação dos produtos observados. LAURIANE

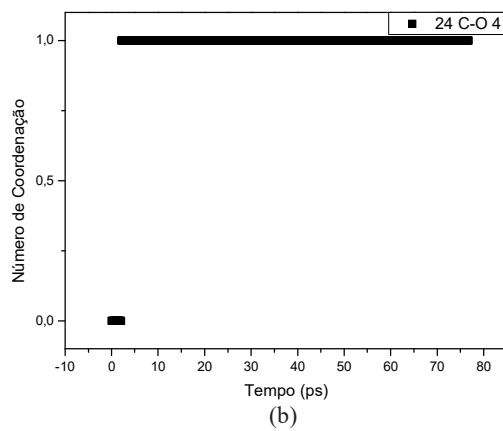
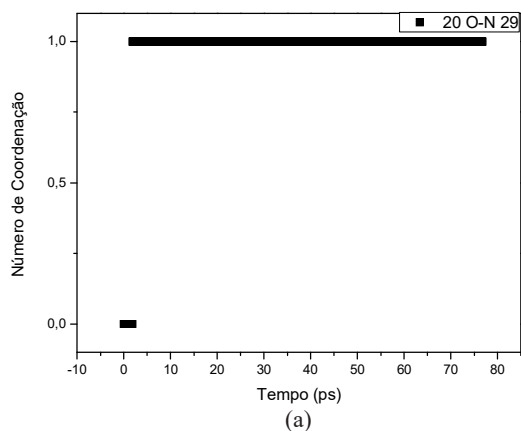


Figura 13. Número de Coordenação em função do tempo para a temperatura 100 K para (a) a ligação O20-N29 e (b) a ligação C24-O4.

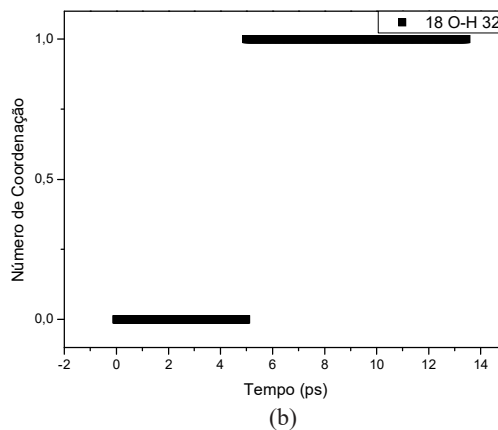
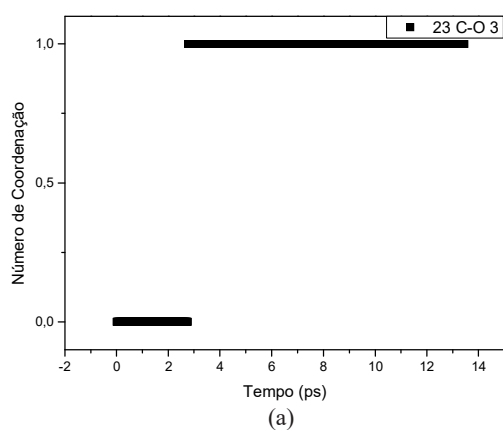


Figura 14. Número de Coordenação em função do tempo para a temperatura 300 K para (a) a ligação C23-O3 e (b) a ligação O18-H32.

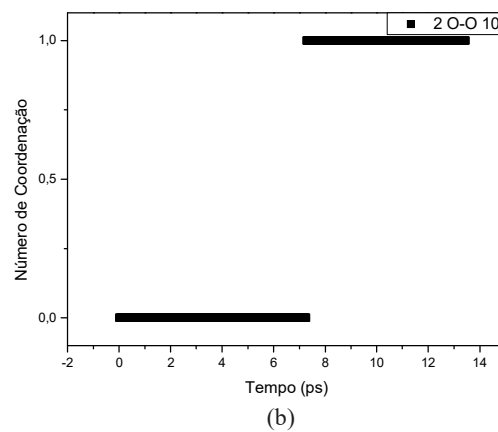
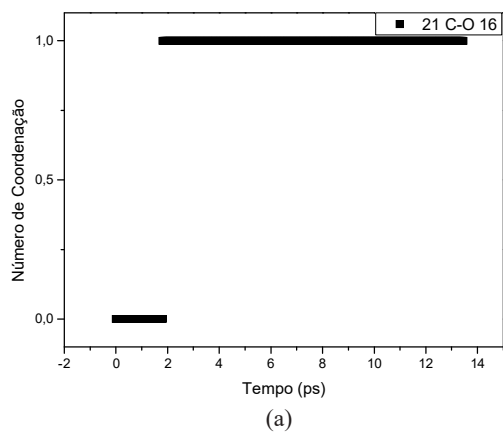


Figura 15. Número de Coordenação em função do tempo para a temperatura 300 K para (a) a ligação C21-O16 e (b) a ligação O2-O10.

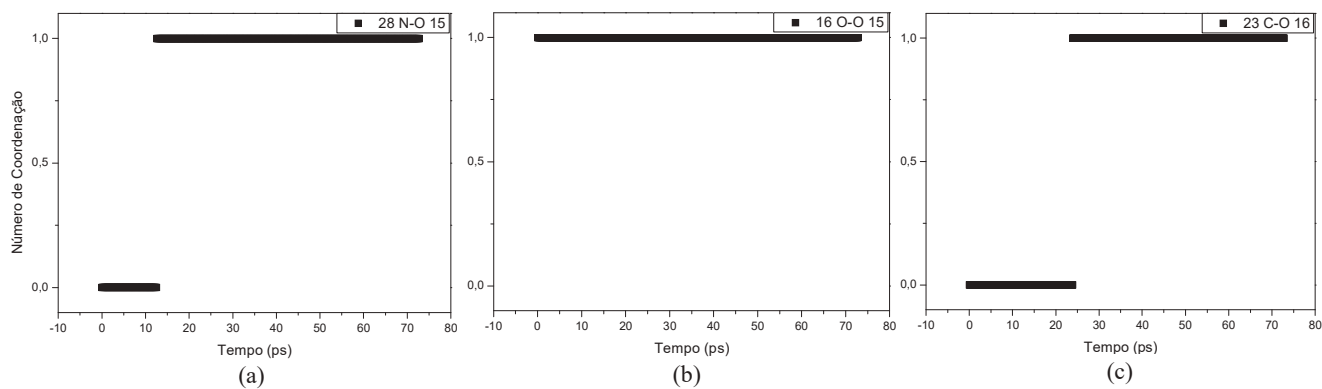


Figura 16. Número de Coordenação em função do tempo para a temperatura 500 K para (a) a ligação N28-O15, (b) a ligação O16-O15, (c) a ligação C23-O16.

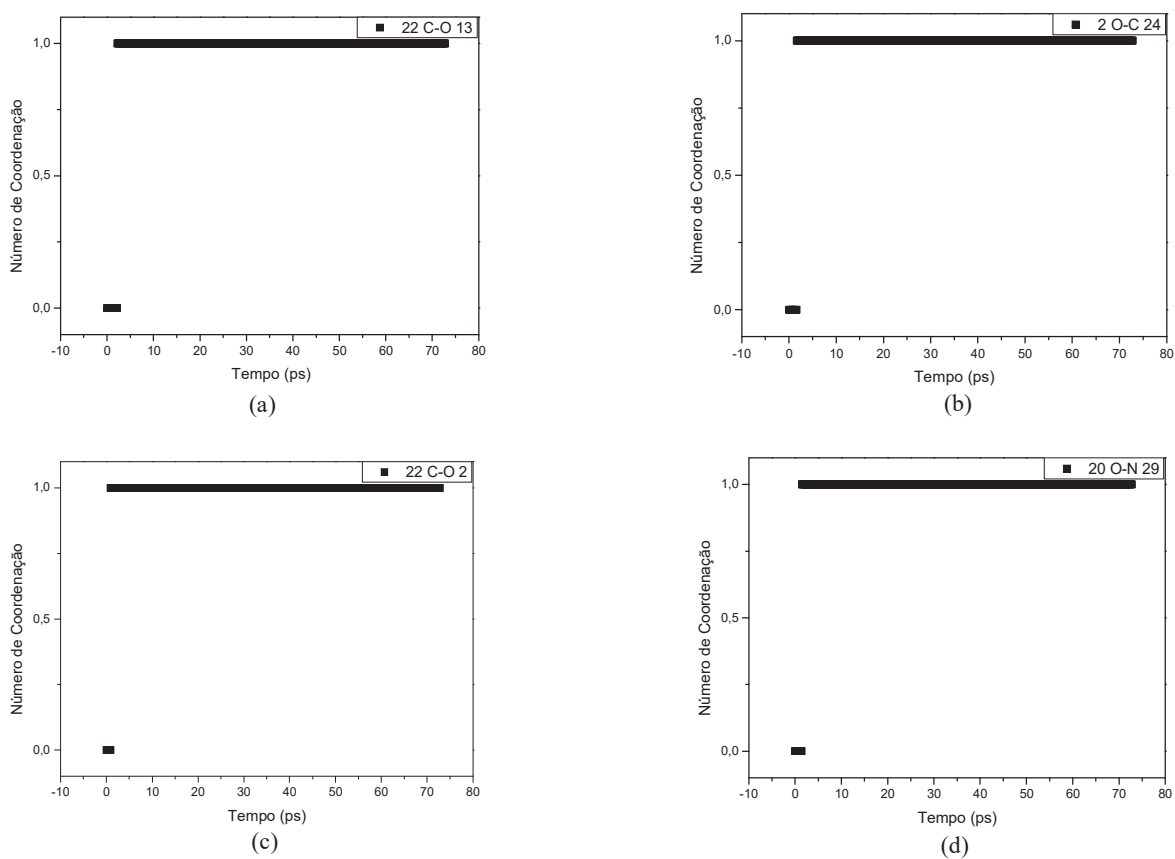


Figura 17. Número de Coordenação em função do tempo para a temperatura 500 K para (a) a ligação C22-O13, (b) a ligação O2-C24, (c) a ligação C22-O2 e (d) a ligação O20-N29.

Conclusões

Os nossos estudos mostram que para a temperatura de 100 K obtivemos um produto estável, o $C_1N_2O_6H_2$. Para a temperatura de 300 K verificamos dois produtos estáveis, o primeiro é o $C_1N_1O_4H_3$ e o segundo é o $C_1N_1O_5H_1$. Em 500 K também verificamos a formação de dois produtos estáveis, o $C_1N_1O_6H_2$ e o $C_2N_2O_7H_4$. A formação desses produtos demonstra o potencial altamente reativo dos compostos analisados.

Todos os produtos obtidos se mostraram estáveis através das análises de comprimento médio de ligação, gráfico da estabilidade do comprimento de ligação e análise do tempo de residência. Em todas as análises é possível verificar que a temperatura da reação está diretamente ligada ao tipo de produto formado e ao tempo gasto para a formação dos mesmos. Isso mostra que os produtos formados são diferentes dependendo da altitude em que a reação ocorre, visto que a temperatura das camadas atmosféricas difere bastante em função da altitude, então deve se encontrar compostos distintos provenientes dessa interação em cada camada atmosférica. Esses resultados são relevantes porque podem ajudar a compreender processos químicos que ocorrem na troposfera e elucidar mecanismos de reação importantes para a eliminação do NO_2 , bem como sugerem a presença de novos compostos que podem desenvolver papéis importantes na química atmosférica. A compreensão da natureza desses compostos é de fundamental importância para o entendimento dos processos atmosféricos. LAURIANE

Referências

1. Silva, R. W. C.; Paula, B. L. Causa do aquecimento global: antropogênica versus natural. *Terra e Didática*. **2009**, 5(1):42-49
2. Su, Y-T.; Huang Y-H.; Witek, H. A.; Lee, Y-P. Infrared Absorption Spectrum of the Simplest Criegee Intermediate CH_2OO . *Science*. **2013**, 340, 6129, 174-176.
3. Su Y-T, LIN, H-Y.; Putikam, R.; Matsui, H.; Lin, M. C.; Lee, Y-P. Extremely rapid self-reaction of the simplest Criegee intermediate CH_2OO and its implications in atmospheric chemistry. *Nature Chemistry*. **2014**, 6, 477 – 483.
4. Stone, D.; Blitz, M.; Daubney, L.; Howes, N. U. M.; SEAKINS, P. Kinetics of CH_2OO reactions with SO_2 , NO_2 , NO , H_2O and CH_3CHO as a function of pressure. *Phys.Chem.Chem.Phys*. **2014**, 16, 1139.
5. Mauldin III, R. L. et al. A new atmospherically relevant oxidant of sulphur dioxide. *Nature*. **2012**, 488, 193–196.
6. Welz, O.; Savee J. D.; Osborn D. L.; Vasu S. S.; Percival C. J.; Shallcross D. E.; Taatjes, C. A.; Direct Kinetic Measurements of Criegee Intermediate (CH_2OO) Formed by Reaction of CH_2I with O_2 . *Science*. **2012**, 335, 204–207.
7. Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N. Tropospheric Air Pollution: Ozone, Airborne Toxics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Particles. *Science*. **1997**, 276, 1045.
8. Santos, F. A. Estudo teórico das reações do intermediário Criegee - óxido de formaldeído (CH_2OO) - com o dióxido de enxofre e com a água utilizando a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello. Dissertação de mestrado. **2014**, 170.
9. Criegee, R. Mechanism of Ozonolysis. *Angewandte Chemie International Edition in English*. Wiley. **1975**, 14, 11, 745-752.
10. Vereecken, L.; Lifting the Veil on an Old Mystery. *Science*. **2013**, 340, 154.
11. Raupp, D.; Serrano, A.; Martins, T. L. C. A evolução da química computacional e sua contribuição para a educação em Química. *Revista Liberato*. **2008**, 9, 12, 13-22.
12. Pascutti, P. G. Introdução à Modelagem e Dinâmica Molecular, IBCCF, UFRJ. **2002**, 1, 1-38.
13. Lewars, E. G. Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. 2ª. ed. Springer Science+Business Media, BV: New York, **2011**.
14. Marx, D.; Hutter, J. Ab Initio Molecular Dynamics: Basics Theory and Advanced Methods. Cambridge University Press: New York, **2009**.
15. Car, R.; Parrinello, M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. *Physical Review Letters*. **1985**, 55, 2471.
16. Kirkpatrick, S.; Gelatt, C. D.; Vecchi, M. P. Optimization by Simulated Annealing. *Science*. **1983**, 220, 671.
17. Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D. Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total Energy Calculations Molecular Dynamics and Conjugate Gradients. *Reviews of Modern Physics*. **1992**, 64, 1045.
18. Szabo, A.; Ostlund, N. S. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, **1996**.
19. Nosé, S.; A molecular dynamics method for simulations in the

- canonical ensemble. *J. Mol. Phys.* **1984**, 52, 255.
20. Nosé, S.; A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 511.
21. Blöchl, P. E.; P, M. Adiabaticity in First-Principle Molecular Dynamics. *Physical Review B.* **1992**, 45, 9413.
22. Chang, R. *Química*. McGraw-Hil. 5ª. Ed. **1994**.

Rubem dos S. Pereira¹, Lauriane G. Santin², Flávio A. dos Santos³ & Solemar S. Oliveira^{*1}

¹Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis (QTEA) – Universidade Estadual de Goiás (UEG)

²Faculdade Evangélica Goianésia (FACEG)

³Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás – Campus Uruaçu

*E-mail: solemar@ueg.br