

## 6

### Resultados e Discussão

Serão apresentados neste capítulo os resultados obtidos para as otimizações de geometria, cálculos de frequências e cálculos da energia *single-point* dos reagentes, produtos e estados de transição, bem como os mecanismos propostos para a formação das espécies PN e NS, incluindo a análise das reações proibidas por spin. As coordenadas Cartesianas das estruturas e as suas respectivas energias encontram-se em anexo ao final desta dissertação.

#### 6.1

##### Espécie PN

No estudo da molécula PN foram propostas algumas rotas de reação que pudessem levar à formação dessa espécie. Mas antes de discutir sobre sua formação, será falado um pouco sobre sua estrutura e as das espécies que fazem parte dos mecanismos propostos para sua formação. As espécies que fazem parte das rotas de reação propostas são o PH<sub>3</sub>, PH<sub>2</sub>, PH, NH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, NH, H<sub>4</sub>PN, H<sub>3</sub>PN, H<sub>2</sub>PN e HPN.

##### 6.1.1

##### Geometrias e frequências das espécies do sistema PN

A figura 3 mostra as estruturas otimizadas para os reagentes e produtos que participam da formação da molécula PN, utilizando o método CCSD/6-311++G(*d,p*). A tabela 5 apresenta as frequências vibracionais para as espécies químicas mostradas na figura 3. Os comprimentos de ligação e ângulos obtidos

para as espécies  $\text{PH}_3$ ,  $\text{PH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{PNH}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PNH}$  e  $\text{PN}$  estão em pleno acordo com os valores encontrados na literatura.<sup>23,25,86-93</sup>

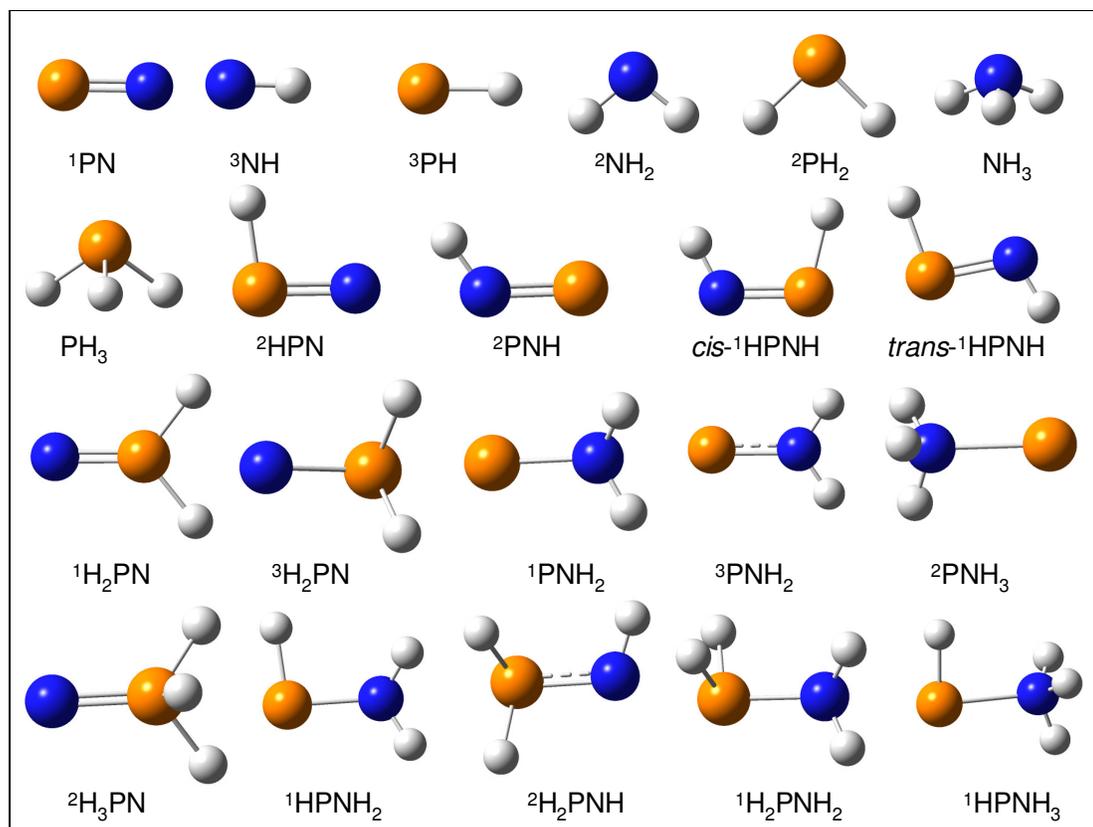


Figura 3. Estruturas das espécies do sistema PN otimizadas.

\*Os átomos de fósforo estão representados pelas esferas laranjas, os de hidrogênio pelas brancas e os de nitrogênio pelas azuis.

As espécies  $\text{H}_4\text{PN}$  ( $\text{H}_2\text{PNH}_2$  e  $\text{HPNH}_3$ ) também foram estudadas por Sudhakar.<sup>83</sup> Os resultados apresentados aqui propõem que o isômero mais estável dentre as espécies  $\text{H}_4\text{PN}$  é a aminofosfina ( $\text{H}_2\text{PNH}_2$ ), que está em acordo com os resultados de Sudhakar.<sup>83</sup> A análise conformacional da estrutura  $\text{H}_2\text{PNH}_2$  apresenta que a conformação mais estável é a conformação estrela, o que é um resultado razoável, sendo também encontrado por Rak et al.<sup>86</sup> para a estrutura difosfina ( $\text{H}_2\text{PPH}_2$ ).  $\text{H}_2\text{PNH}_2$  possui um comprimento de ligação P–N de 1,723 Å, que está de acordo com o valor teórico de 1,720 Å encontrado por Sudhakar.<sup>83</sup> A espécie tautomérica íldio fosfinoamônio ( $\text{HPNH}_3$ ) possui uma ligação P–N bem longa, de 1,962 Å, o que está em acordo com o valor encontrado por Sudhakar, de 1,954 Å.

Para as espécies  $H_3PN$  ( $PNH_3$ ,  $H_3PN$ ,  $HPNH_2$ ,  $H_2PNH$ ) não foi possível obter dados na literatura. As únicas estruturas encontradas foram para as dos cátions dessas espécies.<sup>84</sup> Os valores encontrados neste trabalho para os comprimentos da ligação P–N para os radicais  $PNH_3$ ,  $H_3PN$ ,  $HPNH_2$ ,  $H_2PNH$  foram de 1,98, 1,61, 1,71 e 1,67 Å, respectivamente. Analisando esses valores de ligação, podemos supor que a estrutura do radical  $PNH_3$  pode não ser uma estrutura muito estável, pois o comprimento da ligação P–N é muito grande, em comparação com os outros radicais dessa espécie.

As estruturas otimizadas para as espécies  $H_2PN$  ( $PNH_2$ ,  $H_2PN$ , *cis*- $HPNH$  e *trans*- $HPNH$ ) também podem ser observadas na figura 3. As moléculas  $PNH_2$  e  $H_2PN$  possuem estrutura planas com a ligação the P–N estimada em 1,642 e 1,517 Å, respectivamente, que está em boa concordância com dados da literatura.<sup>87-92</sup> A geometria otimizada para a molécula  $PNH_2$  calculada por Lai et al.<sup>87</sup> tem a ligação P–N de 1,669 Å usando a metodologia QCISD/LANL2DZdp. As geometrias otimizada para a molécula  $H_2PN$  calculada por Hoffmann e Kuhler,<sup>88</sup> Minyaev e Wales<sup>89</sup> e Lai et al.<sup>87</sup> possuem a ligação P–N de 1,511, 1,532, 1,515 e 1,547 Å usando as metodologias HF/3-21G\*, CASSCF/3-21G(*d*), MP2/6-31G\*\*, e QCISD/LANL2DZdp, respectivamente. Os comprimentos da ligação P–N calculados para as moléculas *cis*- $HPNH$  e *trans*- $HPNH$  foram 1,581 e 1,590 Å, respectivamente, com razoável acordo com a literatura.<sup>87,89-92</sup>

O comprimento da ligação P–N calculado para os radicais  $PNH$  e  $HPN$  foi de 1,556 e 1,575 Å, respectivamente. Para os cátions  $PNH^+$  e  $HPN^+$ , Glaser et al.<sup>25</sup> encontraram uma ligação P–N de 1,459 e 1,421 Å, respectivamente, usando o método CISD/6-311G(*df,p*), que é um valor menor do que aquele encontrado em nossos cálculos, como era de se esperar, já que geralmente o comprimento de ligação das espécies catiônicas são menores do que na espécie neutra. O comprimento da ligação P–N na molécula  $PN$  é de 1,493 Å para a espécie singlete e de 1,557 Å para a espécie triplete, sendo a espécie singlete a mais estável. A ligação P–N para o estado singlete está em excelente concordância com o valor encontrado para a teoria CCSD(T), 1,4950 Å por Kemeny et al.<sup>23</sup> e com o valor determinado experimentalmente, 1,4909 Å.<sup>93</sup>

Tabela 4. Frequências vibracionais, em  $\text{cm}^{-1}$ , das espécies estudadas.

Espécies	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>	V <sub>4</sub>	V <sub>5</sub>	V <sub>6</sub>	V <sub>7</sub>	V <sub>8</sub>	V <sub>9</sub>	V <sub>10</sub>	V <sub>11</sub>	V <sub>12</sub>
<sup>1</sup> H <sub>2</sub> PNH <sub>2</sub>	350	540	822	866	942	1115	1189	1639	2397	2462	3607	3704
<sup>1</sup> HPNH <sub>3</sub>	199	482	687	768	1021	1390	1614	1651	2412	3498	3594	3605
<sup>2</sup> HPNH <sub>2</sub>	372	452	831	860	1111	1626	2433	3618	3723			
<sup>2</sup> PNH <sub>3</sub>	385	454	698	1364	1518	1645	3492	3590	3595			
<sup>2</sup> H <sub>2</sub> PNH	530	605	776	884	1043	1152	2408	2501	3507			
<sup>2</sup> H <sub>3</sub> PN	413	694	982	1041	1132	1263	2392	2442	2510			
<sup>1</sup> PNH <sub>2</sub>	754	973	1005	1665	3530	3610						
<sup>3</sup> PNH <sub>2</sub>	474	832	888	1602	3581	3680						
<i>cis</i> - <sup>1</sup> HPNH	834	936	1070	1094	2265	3542						
<i>trans</i> - <sup>1</sup> HPNH	908	1001	1055	1129	2381	3505						
<sup>1</sup> H <sub>2</sub> PN	509	718	1223	1284	2440	2445						
<sup>3</sup> H <sub>2</sub> PN	678	772	790	1098	2414	2428						
PH <sub>3</sub>	1050	1144	1144	2461	2467	2467						
NH <sub>3</sub>	1087	1675	1675	3514	3648	3648						
<sup>2</sup> NH <sub>2</sub>	1527	3390	3484									
<sup>2</sup> PH <sub>2</sub>	1158	2434	2440									
<sup>2</sup> PNH	722	1157	3531									
<sup>2</sup> HPN	770	1057	2245									
<sup>1</sup> PH	2420											
<sup>3</sup> PH	2393											
<sup>1</sup> NH	3283											
<sup>3</sup> NH	3283											
<sup>1</sup> PN	1386											
<sup>3</sup> PN	1127											

## 6.1.2

### Mecanismos de formação da molécula PN

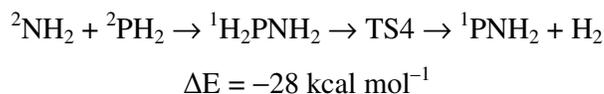
Nesta seção, os mecanismos químicos para a formação da molécula PN são apresentados por algumas rotas de reação, que são apresentadas nas figuras 4 a 9. Entretanto, somente alguns caminhos de reação são energeticamente favoráveis. As estruturas dos estados de transição são apresentadas na figura 9 e as frequências imaginárias dos estados de transição são mostradas na tabela 5. As frequências imaginárias dos estados de transição confirmam estas espécies como pontos de sela da superfície de energia potencial. O cálculo da coordenada intrínseca de reação para cada estado de transição foi também utilizado para confirmar os estados de transição para as suas respectivas reações químicas

propostas. A tabela 6 apresenta as barreiras de energia para as reações químicas estudadas.

Algumas reações apresentadas nesse trabalho envolvem uma mudança de spin e são consideradas reações proibidas. Elas podem ocorrer em duas superfícies de energia potencial, e requerem que aconteça um salto de uma superfície de energia potencial correspondente ao estado inicial de spin até a correspondente ao estado de spin dos produtos.<sup>62</sup>

O primeiro caminho de reação proposto para a formação da molécula  $^1\text{PN}$  começa na figura 4, com a formação das espécies  $^1\text{H}_2\text{PN}$ ,  $^1\text{PNH}_2$  e *cis*- $^1\text{HPNH}$  partindo das reações de associação  $^2\text{NH}_2 + ^2\text{PH}_2$  e  $\text{NH}_3 + ^3\text{PH}$ . O radical fosfino ( $\text{PH}_2$ ) pode reagir com o radical amino ( $\text{NH}_2$ ) para formar a molécula  $^1\text{H}_2\text{PNH}_2$ . A variação de energia ( $\Delta E$ ) nessa reação é de  $-78 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Na outra reação, o radical  $^3\text{PH}$  pode reagir com a molécula de  $\text{NH}_3$  formando a molécula  $^1\text{HPNH}_3$ , através do mecanismo de associação. Entretanto, a reação  $^1\text{NH}_3 + ^3\text{PH}$  é proibida por spin para a formação da molécula singlete  $^1\text{HPNH}_3$ . A reação  $^1\text{NH}_3 + ^3\text{PH}$  é permitida para a formação da espécie triplete  $^3\text{HPNH}_3$ , em vez da singlete. Por outro lado,  $\text{NH}_3$  poderia reagir com a espécie singlete  $^1\text{PH}$  para a formação da molécula  $^1\text{HPNH}_3$ .

Continuando nessa figura 4, a isomerização da espécie  $^1\text{HPNH}_3$  para a molécula  $^1\text{H}_2\text{PNH}_2$  ocorre passando pelo estado de transição TS1, com uma barreira de energia de  $28 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Depois, a molécula  $\text{H}_2\text{PNH}_2$  pode formar as espécies  $^1\text{H}_2\text{PN}$ , *cis*- $^1\text{HPNH}$  e  $^1\text{PNH}_2$  através dos estados de transição TS2, com barreira de energia de  $105 \text{ kcal mol}^{-1}$ , TS3, com  $92 \text{ kcal mol}^{-1}$  e TS4, com  $53 \text{ kcal mol}^{-1}$ , respectivamente. Entretanto, a reação:



é um caminho energeticamente mais favorável. Mais adiante, na figura 5, poderá ser visto a eliminação de uma molécula de  $\text{H}_2$  de  $^1\text{PNH}_2$  para a formação da molécula de interesse  $\text{PN}$ , passando pelo estado de transição TS9, com uma barreira de energia de  $67 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Como a molécula  $^1\text{PNH}_2$  possui apenas  $28 \text{ kcal}$  de energia armazenada em seus modos normais, a barreira de energia para a

eliminação do  $H_2$  é muito alta para que a formação do PN aconteça por este caminho de reação.

É interessante comparar a entalpia da reação  $NH_2 + PH_2 \rightarrow H_2PNH_2$  com aquela das reações  $PH_2 + PH_2 \rightarrow H_2PPH_2$  e  $NH_2 + NH_2 \rightarrow H_2NNH_2$ . O valor de entalpia para a reação  $PH_2 + PH_2 \rightarrow H_2PPH_2$  foi calculada em  $-53 \text{ kcal mol}^{-1}$  por Rak et al.<sup>86</sup> Já a reação  $NH_2 + NH_2 \rightarrow H_2NNH_2$  foi proposta por Stothard et al.<sup>94</sup> que determinou a entalpia como sendo de  $-68 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Como seria esperado, o valor de entalpia para  $NH_2 + PH_2 \rightarrow H_2PNH_2$  está entre os valores das reações  $PH_2 + PH_2 \rightarrow H_2PPH_2$  e  $NH_2 + NH_2 \rightarrow H_2NNH_2$ . A entalpia para essa reação ( ${}^2NH_2 + {}^2PH_2 \rightarrow H_2PNH_2$ ) é de  $-66 \text{ kcal mol}^{-1}$ , que é a primeira estimativa para essa reação.

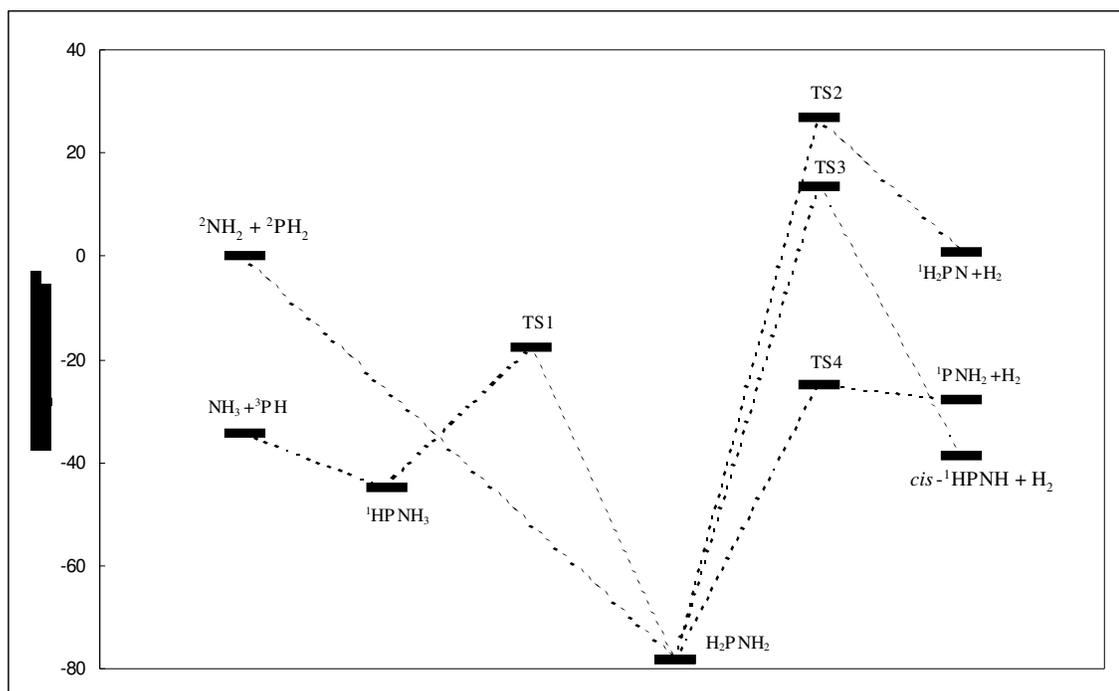


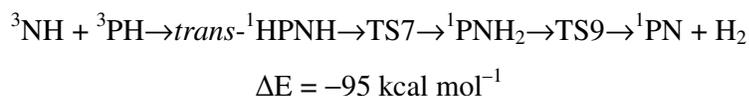
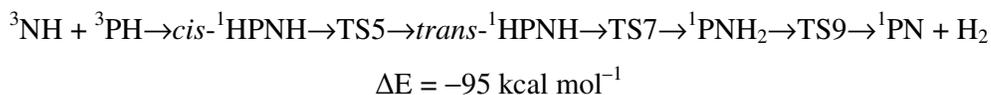
Figura 4. Diagrama de energia partindo das reações  ${}^2NH_2 + {}^2PH_2$  e  $NH_3 + {}^3PH$ .

A figura 5 mostra a formação do  ${}^1PN$  a partir da reação  ${}^3NH + {}^3PH$ . Essa reação leva à formação da molécula  ${}^1HPNH$ , que não é energeticamente favorável de ser formada na reação  $NH_2 + PH_2$  (Figura 4). A rota da reação  ${}^3NH + {}^3PH$  é muito parecida com a da reação  ${}^3PH + {}^1SH$  publicada anteriormente.<sup>95</sup> É observado que a conformação *cis*-HPNH é menos estável do que a *trans*-HPNH, entretanto, a diferença de energia é muito pequena, somente  $1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,

porém, a barreira de energia para a isomerização *cis*, *trans*-HPNH, passando pelo estado de transição TS5 é 14 kcal mol<sup>-1</sup>.

Ainda na figura 5, é possível observar que o deslocamento de um átomo de hidrogênio do isômero *trans*-<sup>1</sup>HPNH ou *cis* pode levar à formação das moléculas <sup>1</sup>H<sub>2</sub>PN ou <sup>1</sup>PNH<sub>2</sub>, se este passar pelos estados de transição TS6 e TS7, respectivamente, envolvendo barreiras de energia de 80 e 73 kcal mol<sup>-1</sup>. Lai et al.<sup>87</sup> também avaliou essas reações com o nível de teoria QCISD/LANL2DZdp, entretanto o autor encontrou barreiras com energias um pouco menores, 76 e 61 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente. A discrepância entre esses resultados pode ser devido à teoria empregada; no presente estudo, excitações triplas foram incluídas, o que é mais apropriado para estados de transição. A barreira de energia para a reação inversa foi calculada por Minyaev et al.,<sup>89</sup> que está em concordância com os valores encontrados nesse trabalho, de 61 kcal mol<sup>-1</sup> para a molécula <sup>1</sup>PNH<sub>2</sub> e de 40 kcal mol<sup>-1</sup> para a <sup>1</sup>H<sub>2</sub>PN. A molécula <sup>1</sup>H<sub>2</sub>PN é 29 kcal menos estável do que a <sup>1</sup>PNH<sub>2</sub>.

Por fim, para a formação da molécula <sup>1</sup>PN, é necessário que ocorra a eliminação de uma molécula de H<sub>2</sub> das espécies <sup>1</sup>PNH<sub>2</sub> e <sup>1</sup>H<sub>2</sub>PN. Para essa eliminação, será necessário uma energia de 67 kcal mol<sup>-1</sup> para a de <sup>1</sup>PNH<sub>2</sub> e de 73 kcal mol<sup>-1</sup> para a molécula de <sup>1</sup>H<sub>2</sub>PN. Como a energia do estado de transição TS8 é maior do que a dos reagentes, <sup>3</sup>NH e <sup>3</sup>PH, é esperado que esta reação não seja energeticamente favorável, sendo, então, propostas as seguintes reações para a formação do PN:



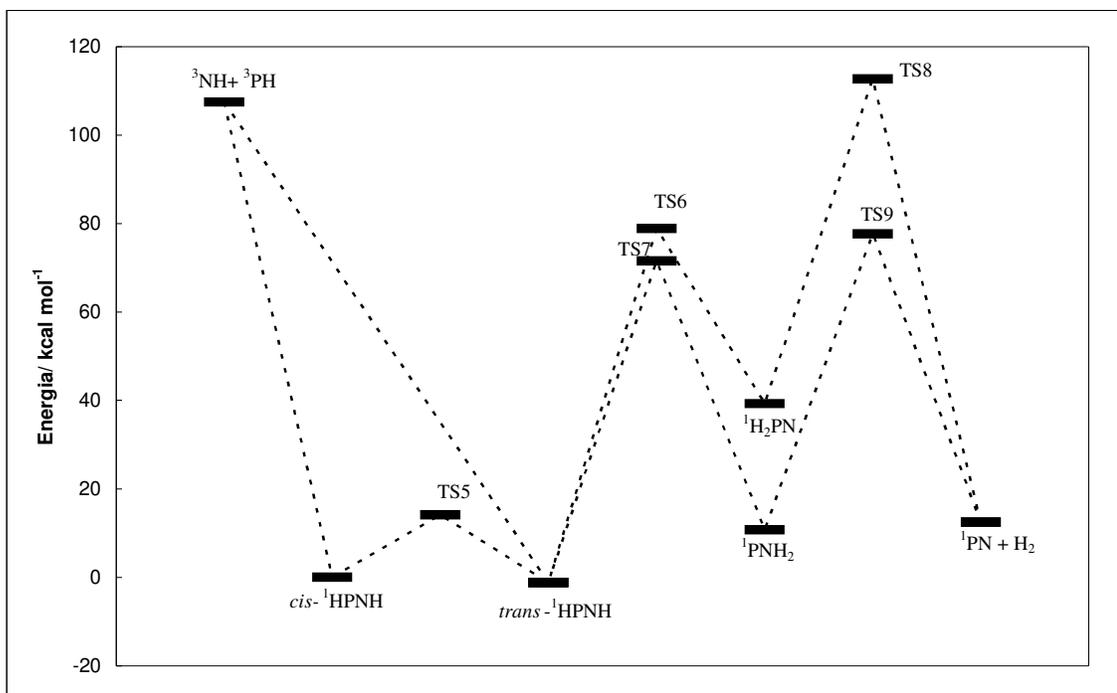


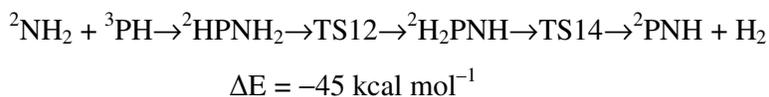
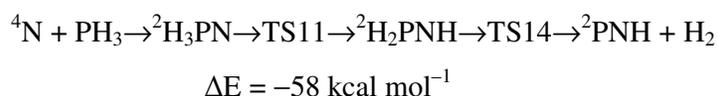
Figure 5. O diagrama de energia partindo da reação  ${}^3\text{NH} + {}^3\text{PH}$ .

Outro mecanismo de reação relevante para a formação do  ${}^1\text{PN}$  é mostrado na figura 6. A figura 6 apresenta o mecanismo de formação dos radicais  ${}^2\text{HPN}$  e  ${}^2\text{PNH}$ , a partir das reações  ${}^4\text{N} + \text{PH}_3$ ,  $\text{NH}_2 + {}^3\text{PH}$  e  ${}^4\text{P} + \text{NH}_3$ . À partir da inserção do átomo de  ${}^4\text{N}$  na fosfina ( $\text{PH}_3$ ) ocorre a formação do radical  ${}^2\text{H}_3\text{PN}$ . Em contraste, Hamilton and Murrells<sup>96</sup> propuseram que a reação  ${}^4\text{N} + \text{PH}_3$  ocorresse por uma abstração de H, formando  $\text{NH} + \text{PH}_2$ . É importante notar que não é proposto nenhum caminho de reação que envolva a abstração neste estudo, pois a maioria destas reações é com barreiras de energia. Essa reação ocorre passando por um radical intermediário  ${}^2\text{H}_3\text{PN}$ , seguido do estado de transição TS11, que possui uma barreira de energia de 30 kcal mol<sup>-1</sup>, formando o radical  ${}^2\text{H}_2\text{PNH}$ . A reação  ${}^4\text{N} + \text{PH}_3$  formando como produto o  ${}^2\text{H}_3\text{PN}$  é proibida por spin. Ela seria permitida se levasse à espécie  ${}^4\text{H}_3\text{PN}$ , ou se ocorresse a partir da espécie dublete  ${}^2\text{N}$ .

Partindo do radical  ${}^2\text{H}_2\text{PNH}$ , duas reações de eliminação de  $\text{H}_2$  são possíveis: 1) através do estado de transição TS13 para formar a radical  ${}^2\text{HPN}$  e 2) através do estado de transição TS14 para formar a espécie  ${}^2\text{PNH}$ . A barreira de energia para a formação do estado de transição TS13 é 51 kcal maior do que para a formação do estado de transição TS14. Por isso, é esperado que a eliminação de

uma molécula de H<sub>2</sub> que passa pelo estado de transição TS14 seja a mais favorável energeticamente. A continuação dessas reações, a partir das espécies <sup>2</sup>HPN e <sup>2</sup>PNH pode ser vista na figura 7, que mostra a eliminação de um átomo de H do radical <sup>2</sup>PNH passando pelo estado de transição TS16, que tem uma barreira de energia de 53 kcal mol<sup>-1</sup>. Como o radical <sup>2</sup>PNH tem 58 kcal de energia armazenada em seus modos normais, a transposição da barreira de energia para a eliminação de H é energeticamente favorável.

A figura 6 também apresenta outras duas rotas para a formação dos radicais <sup>2</sup>HPN e <sup>2</sup>PNH: partindo das reações <sup>2</sup>NH<sub>2</sub> + <sup>3</sup>PH e <sup>4</sup>P + NH<sub>3</sub>. A reação <sup>2</sup>NH<sub>2</sub> + <sup>3</sup>PH também é energeticamente favorável. O radical <sup>3</sup>PH reage com o radical <sup>2</sup>NH<sub>2</sub> por uma reação de associação para formar o radical <sup>2</sup>HPNH<sub>2</sub>. A variação de energia calculada para essa reação foi de -77 kcal mol<sup>-1</sup>. O radical <sup>2</sup>HPNH<sub>2</sub> pode isomerizar, por deslocamento do átomo de H, e formar o <sup>2</sup>H<sub>2</sub>PNH através do estado de transição TS12, com uma barreira de energia de 54 kcal mol<sup>-1</sup>. Alternativamente, a formação do <sup>2</sup>HPNH<sub>2</sub> também pode acontecer pela reação <sup>4</sup>P + NH<sub>3</sub>. O átomo <sup>4</sup>P se adiciona à molécula de NH<sub>3</sub> e forma o intermediário <sup>2</sup>PNH<sub>3</sub>, que isomeriza à <sup>2</sup>HPNH<sub>2</sub> pelo estado de transição TS10, através da barreira de energia de 26 kcal mol<sup>-1</sup>. A reação <sup>4</sup>P + NH<sub>3</sub> → <sup>2</sup>PNH<sub>3</sub> é também uma reação proibida por spin. Esta reação seria permitida se levasse à formação da espécie quadruplete <sup>4</sup>PNH<sub>3</sub>. Porém, se a molécula de NH<sub>3</sub> reagisse com a espécie dubleto do fósforo, <sup>2</sup>P, a formação da espécie <sup>2</sup>H<sub>3</sub>PN seria permitida. Embora essa barreira de energia seja de 26 kcal mol<sup>-1</sup>, que pode ser ultrapassada em altas temperaturas, essa rota é muito menos favorável para a formação do <sup>1</sup>PN do que as outras mencionadas nessa figura, reações <sup>4</sup>N + PH<sub>3</sub> e <sup>2</sup>NH<sub>2</sub> + <sup>3</sup>PH. A explicação para isso é a alta barreira energética para a eliminação de H, que não é compensada pela energia armazenada no início da reação. Então, pode-se dizer que as reações mais favoráveis para a formação do <sup>2</sup>PNH são:



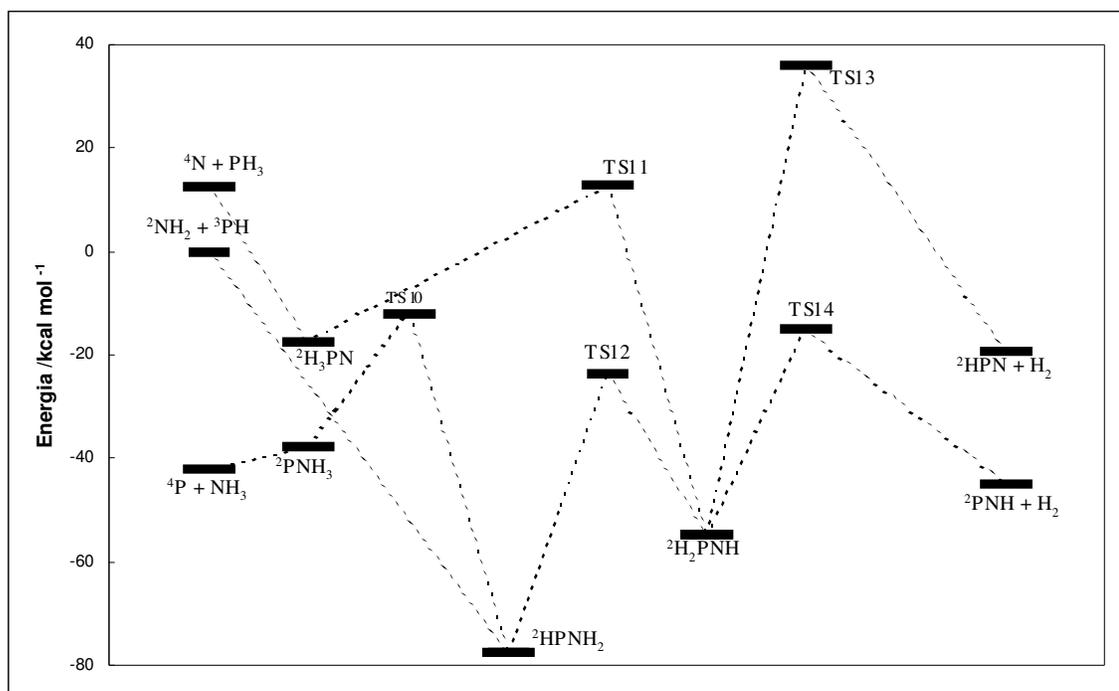
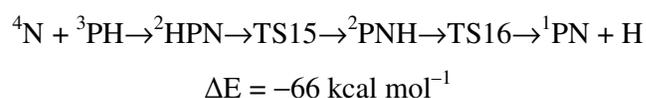
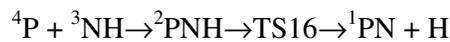


Figura 6. O diagrama de energia partindo das reações  ${}^4\text{N} + \text{PH}_3$ ,  ${}^2\text{NH}_2 + {}^3\text{PH}$  e  ${}^4\text{P} + \text{NH}_3$ .

A figura 7 mostra a formação do  ${}^1\text{PN}$  partindo das reações  ${}^4\text{N} + {}^3\text{PH}$  e  ${}^4\text{P} + {}^3\text{NH}$ . A reação de associação  ${}^4\text{N} + {}^3\text{PH}$  é sem barreira, assim como as outras reações de partida mencionadas nesse trabalho, com uma energia de  $-89 \text{ kcal mol}^{-1}$ . O átomo de  ${}^4\text{N}$  se adiciona ao radical  ${}^3\text{PH}$  para formar o radical  ${}^2\text{HPN}$ , que por sua vez desloca o átomo de H passando pelo estado de transição TS15 para formar o radical  ${}^2\text{PNH}$ . A barreira de energia para o TS15 é estimada em  $22 \text{ kcal mol}^{-1}$ . O radical  ${}^2\text{PNH}$  também pode ser formado pela reação  ${}^4\text{P} + {}^3\text{NH}$ , como também é apresentado na figura 7. A variação de energia da reação de associação  ${}^4\text{P} + {}^3\text{NH}$  é de  $-105 \text{ kcal mol}^{-1}$ . O radical  ${}^2\text{PNH}$  pode formar a molécula  ${}^1\text{PN}$ , por uma reação de eliminação de H através do estado de transição TS16 com uma barreira energética de  $53 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Então, de acordo com essa figura, as reações  ${}^4\text{N} + {}^3\text{PH}$  e  ${}^4\text{P} + {}^3\text{NH}$  são favoráveis energeticamente para a formação do  ${}^1\text{PN}$ .





$$\Delta E = -57 \text{ kcal mol}^{-1}$$

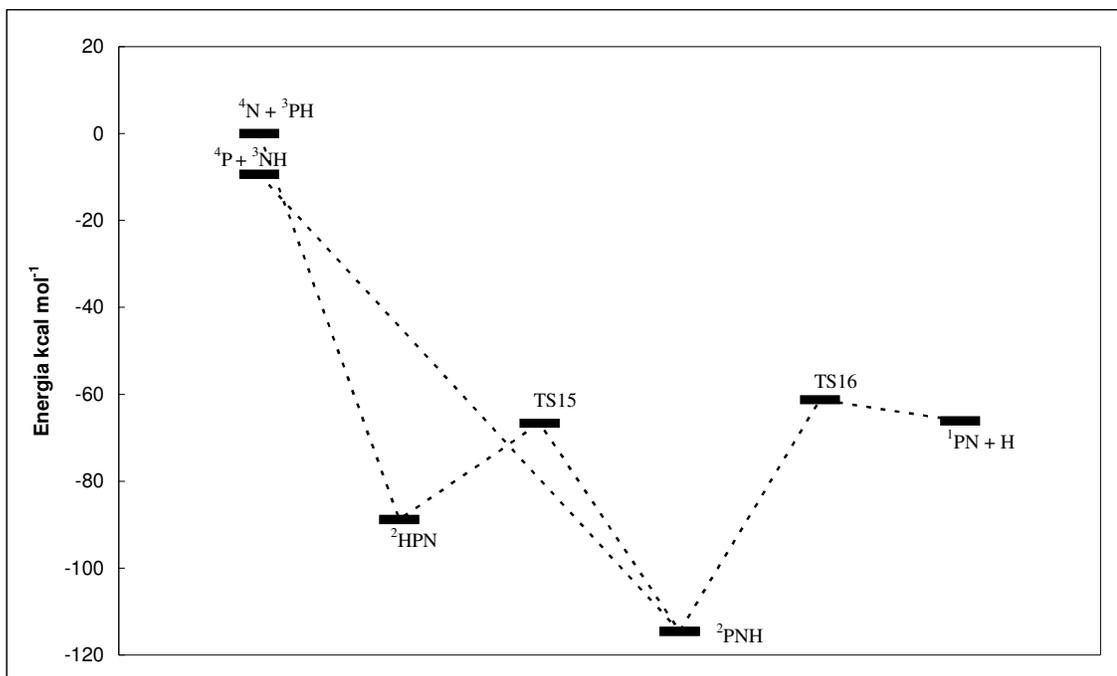


Figura 7. Diagrama de energia partindo das reações  ${}^4\text{N} + {}^3\text{PH}$  e  ${}^4\text{P} + {}^3\text{NH}$ .

O átomo  ${}^4\text{N}$  também pode reagir com o radical  ${}^2\text{PH}_2$  levando à formação da molécula  ${}^1\text{H}_2\text{PN}$ , como apresentado na figura 8. Essa reação é proibida por spin mas seria permitida se levasse à formação da espécie tripleto  ${}^3\text{H}_2\text{PN}$ , ou se o radical  ${}^2\text{PH}_2$  reagisse com a espécie dubleto  ${}^2\text{N}$ , para a formação da molécula singleto  ${}^1\text{H}_2\text{PN}$ . A variação de energia para a formação do  ${}^1\text{H}_2\text{PN}$  é de  $-69 \text{ kcal mol}^{-1}$ . A molécula  ${}^1\text{H}_2\text{PN}$  pode sofrer uma reação de eliminação de  $\text{H}_2$  para formar a molécula  ${}^1\text{PN}$ , que possui uma barreira do estado de transição TS8, de  $74 \text{ kcal mol}^{-1}$ . O TS8 possui uma energia mais alta do que a variação de energia envolvida na reação anterior ( ${}^4\text{N} + {}^2\text{PH}_2 \rightarrow {}^1\text{H}_2\text{PN}$ ). Portanto, não há energia armazenada nos modos normais da molécula  ${}^1\text{H}_2\text{PN}$  para que essa barreira seja ultrapassada. Porém, em altas temperaturas ela poderá ser alcançada e essa rota proposta pode acontecer.



$$\Delta E = -96 \text{ kcal mol}^{-1}$$

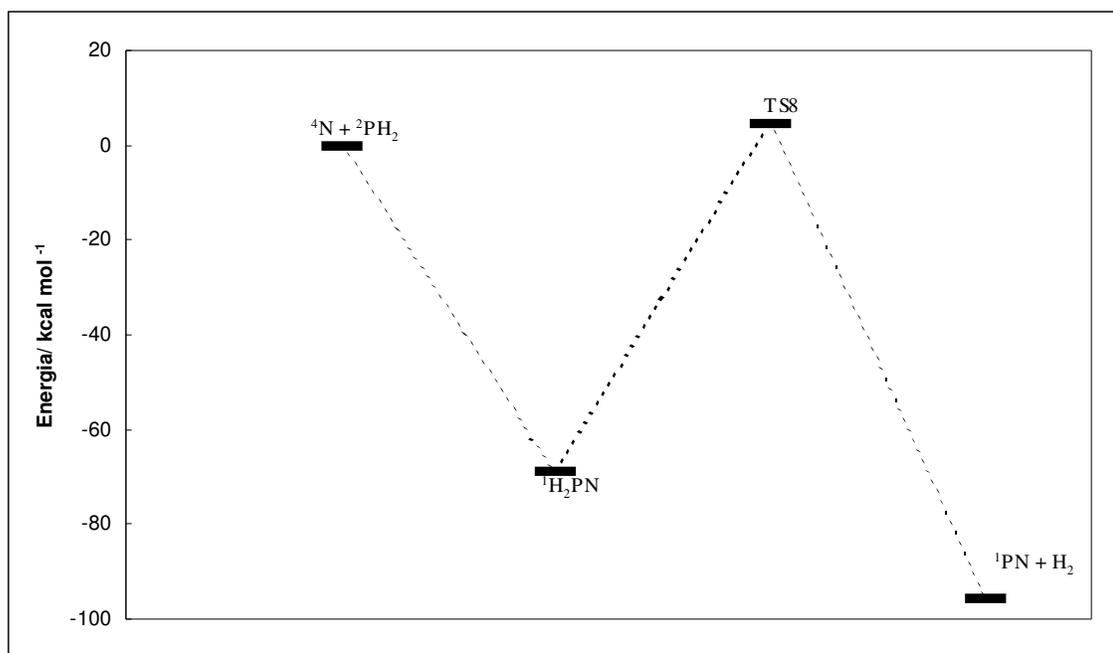
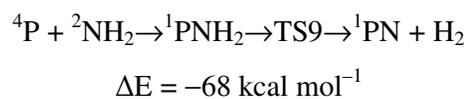


Figura 8. Diagrama de energia partindo da reação  ${}^4\text{N} + {}^2\text{PH}_2$ .

A figura 9 apresenta um mecanismo parecido com o da figura 8. Os reagentes  ${}^4\text{P} + {}^2\text{NH}_2$  também podem levar à formação da molécula  ${}^1\text{PN}$ . A variação de energia da reação  ${}^4\text{P} + {}^2\text{NH}_2 \rightarrow {}^1\text{PNH}_2$  é de  $-70 \text{ kcal mol}^{-1}$ . A espécie  ${}^1\text{PNH}_2$  pode formar o  ${}^1\text{PN}$  através de uma reação de eliminação de  $\text{H}_2$ , passando pelo estado de transição TS9. A barreira dessa reação é  $66 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Essa reação parece ser mais favorável que a mostrada na figura 8.



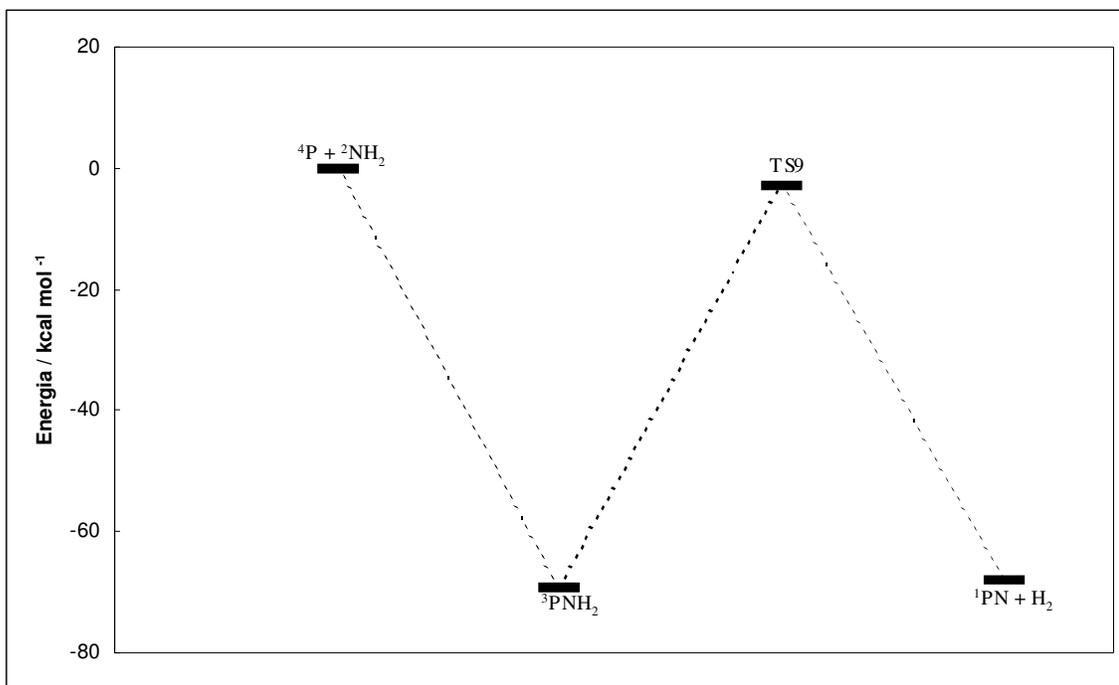


Figura 9. Diagrama de energia partindo da reação  $4\text{P} + 2\text{NH}_2$ .

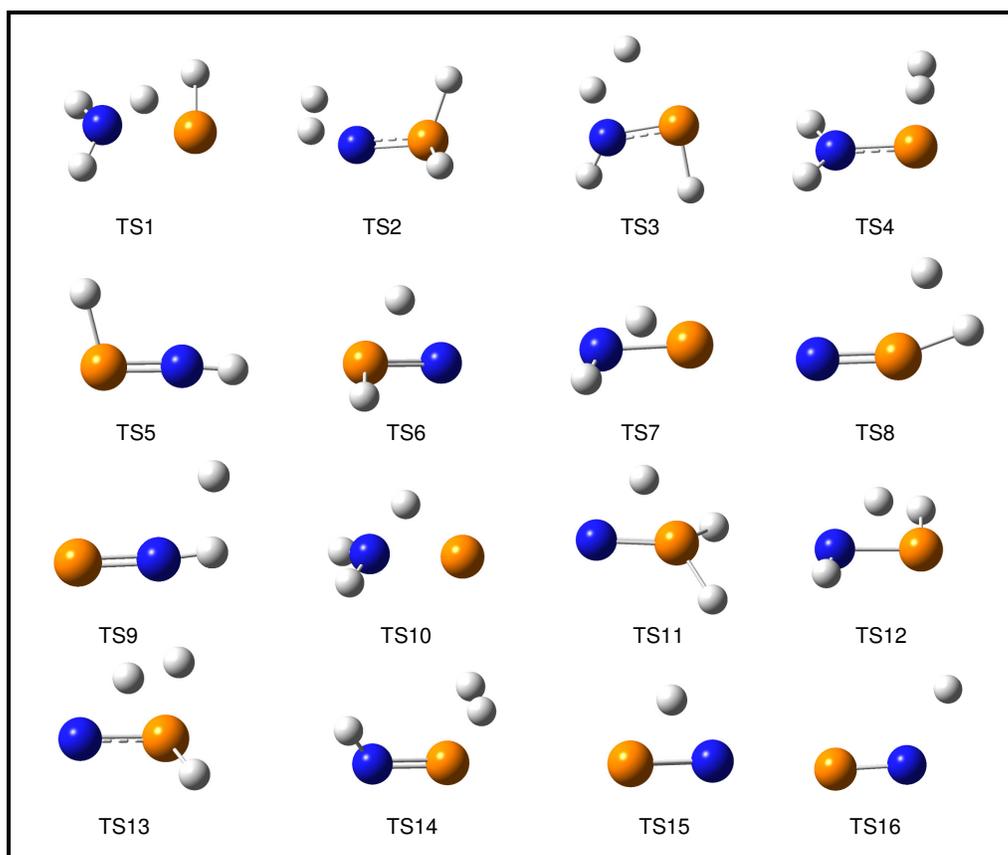


Figura 10. Estruturas otimizadas dos estados de transição do sistema PN.

\*Os átomos de fósforo estão representados pelas esferas laranjas, os de hidrogênio pelas brancas e os de nitrogênio pelas azuis.

Tabela 5. Frequências imaginárias,  $\nu_i$ , em  $\text{cm}^{-1}$ , dos estados de transição (TS)

TS	$\nu_i$
TS1	-1909
TS2	-384
TS3	-802
TS4	-1575
TS5	-1346
TS6	-2194
TS7	-1115
TS8	-1635
TS9	-1735
TS10	-1633
TS11	-2203
TS12	-1101
TS13	-1597
TS14	-1041
TS15	-393
TS16	-1690

Tabela 6. Barreiras de energia para as reações estudadas.

Reações	$\Delta E$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
<sup>1</sup> HPNH <sub>3</sub> → TS1	28
H <sub>2</sub> PNH <sub>2</sub> → TS1	61
H <sub>2</sub> PNH <sub>2</sub> → TS2	106
<sup>1</sup> H <sub>2</sub> PN + H → TS2	26
H <sub>2</sub> PNH <sub>2</sub> → TS3	92
<i>cis</i> - <sup>1</sup> HPNH + H <sub>2</sub> → TS3	52
H <sub>2</sub> PNH <sub>2</sub> → TS4	53
<sup>1</sup> PNH <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> → TS4	3
<i>cis</i> - <sup>1</sup> HPNH → TS5	14
<i>trans</i> - <sup>1</sup> HPNH → TS5	15
<i>trans</i> - <sup>1</sup> HPNH → TS6	80
<sup>1</sup> H <sub>2</sub> PN → TS6	40
<i>trans</i> - <sup>1</sup> HPNH → TS7	73
<sup>1</sup> PNH <sub>2</sub> → TS7	61
<sup>1</sup> H <sub>2</sub> PN → TS8	73
<sup>1</sup> PN + H <sub>2</sub> → TS8	100
<sup>1</sup> PNH <sub>2</sub> → TS9	67
<sup>1</sup> PN + H <sub>2</sub> → TS9	65
<sup>2</sup> PNH <sub>3</sub> → TS10	26
<sup>2</sup> HPNH <sub>2</sub> → TS10	65
<sup>2</sup> H <sub>3</sub> PN → TS11	30
<sup>2</sup> H <sub>2</sub> PNH → TS11	68
<sup>2</sup> HPNH <sub>2</sub> → TS12	54
<sup>2</sup> H <sub>2</sub> PNH → TS12	31
<sup>2</sup> H <sub>2</sub> PNH → TS13	55
<sup>2</sup> HPN + H <sub>2</sub> → TS13	91
<sup>2</sup> H <sub>2</sub> PNH → TS14	40
<sup>2</sup> PNH + H <sub>2</sub> → TS14	30
<sup>2</sup> HPN → TS15	22
<sup>2</sup> PNH → TS15	48
<sup>2</sup> PNH → TS16	54
<sup>1</sup> PN + H → TS16	5

Como já foi visto antes, as reações  $\text{NH}_3 + {}^3\text{PH} \rightarrow {}^1\text{HPNH}_3$ ,  ${}^4\text{N} + {}^1\text{PH}_3 \rightarrow {}^2\text{H}_3\text{PN}$ ,  $\text{NH}_3 + {}^4\text{P} \rightarrow {}^2\text{PNH}_3$  e  ${}^4\text{N} + {}^2\text{PH}_2 \rightarrow {}^1\text{H}_2\text{PN}$  são proibidas por spin. Através do cálculo *single-point* das espécies não relaxadas nas superfícies de energia potencial, foram feitos diagramas para obter o ponto de cruzamento de energia

mínima (MECP) das reações proibidas por spin. Destes diagramas, as energias das espécies transitentes nesse ponto e outras informações necessárias para o cálculo da probabilidade Landau-Zener ( $P_{LZ}$ )<sup>68</sup> para a transição entre as superfícies foram determinadas. Esses diagramas são mostrados nas figuras 11, 12, 13 e 14.

Das figuras 11 e 12 obtemos as seguintes informações que serão úteis para o cálculo da probabilidade de Landau-Zener para a reação  $\text{NH}_3 + {}^3\text{PH} \rightarrow {}^1\text{HPNH}_3$ :

- 1) a energia do MECP ( $E_{\text{MECP}}$ ) é  $-397,79748267$  u. a.;
- 2) o comprimento da ligação P-N da espécie no MECP é de  $2,44 \text{ \AA}$ ;
- 3) o coeficiente angular ( $\Delta F$ ) entre as superfícies no ponto de cruzamento é  $4,42 \times 10^{-9} \text{ J m}^{-1}$ .

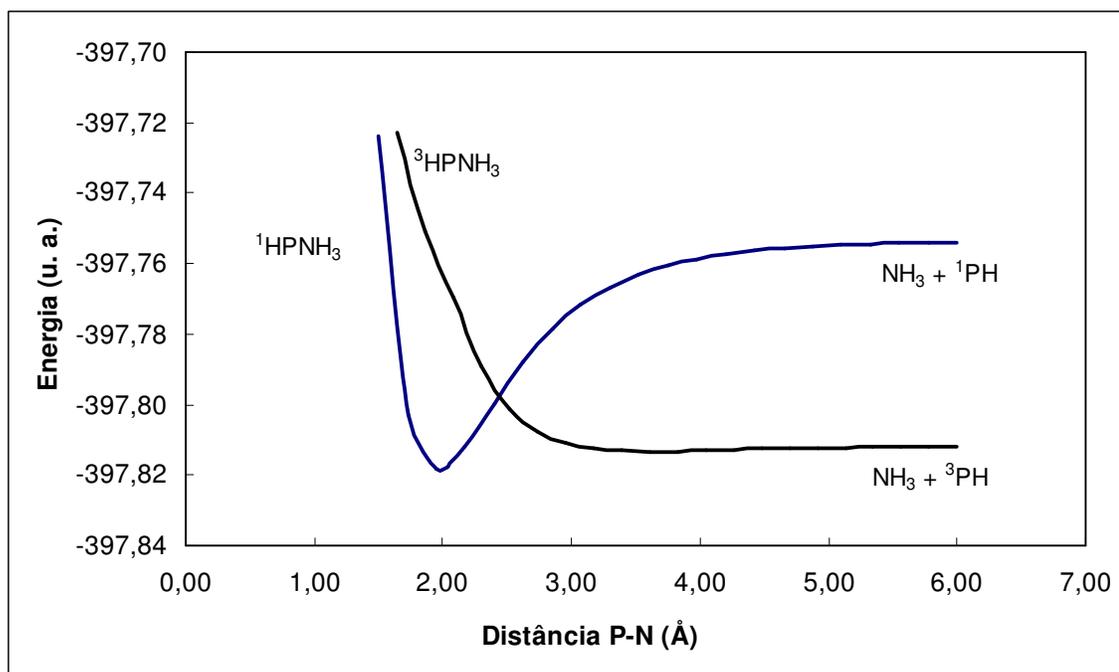


Figura 11: Cruzamento das superfícies para a reação  $\text{NH}_3 + {}^3\text{PH} \rightarrow {}^1\text{HPNH}_3$

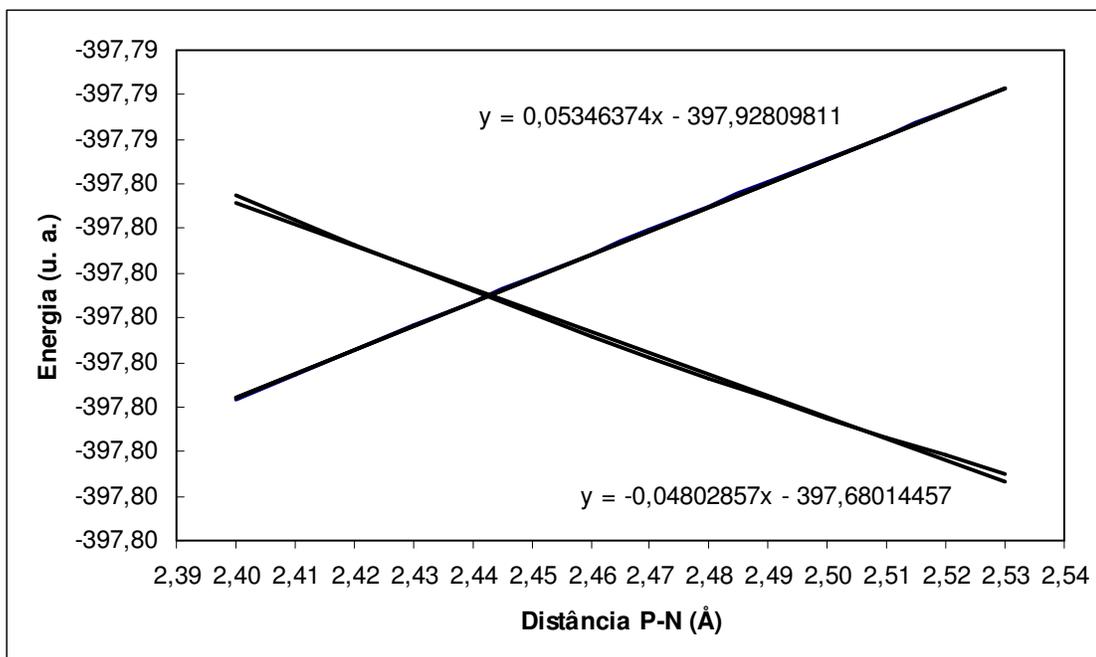
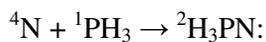


Figura 12: Representa o mesmo cruzamento entre as superfícies mostradas na figura 11, porém, numa pequena variação para encontrar a equação da reta e calcular o coeficiente angular.

A partir das figuras 13 e 14 obtemos as seguintes informações para a reação



- 1) a energia do MECP ( $E_{\text{MECP}}$ ) é  $-397,074024$  u. a.;
- 2) o comprimento da ligação P–N da espécie no MECP é de  $2,15 \text{ \AA}$ ;
- 3) o coeficiente angular ( $\Delta F$ ) entre as superfícies no ponto de cruzamento é  $1,02 \times 10^{-8} \text{ J m}^{-1}$ .

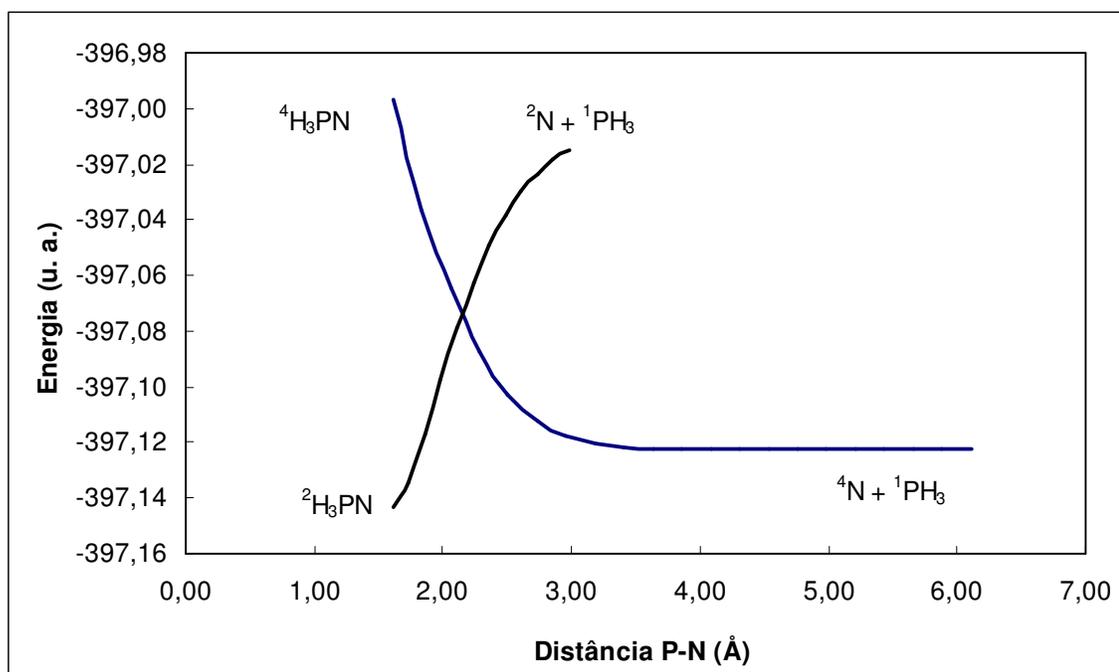


Figura 13: Cruzamento das superfícies para a reação  ${}^4\text{N} + {}^1\text{PH}_3 \rightarrow {}^2\text{H}_3\text{PN}$

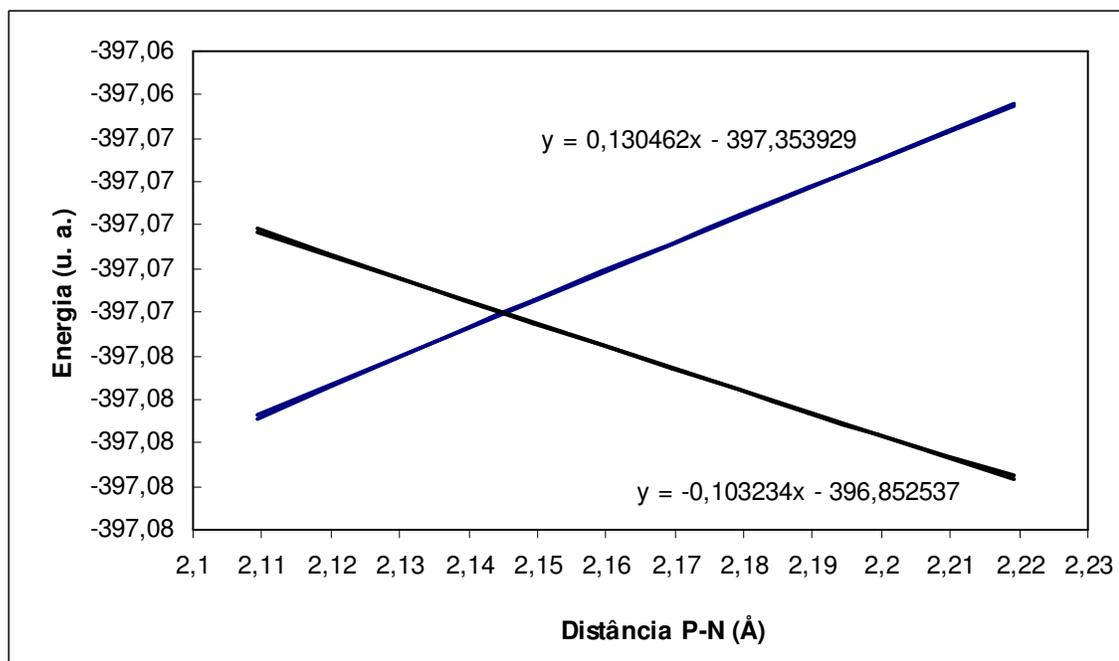


Figura 14: Representa o mesmo cruzamento entre as superfícies mostradas na figura 13, porém, numa pequena variação para encontrar a equação da reta e calcular o coeficiente angular.

E das figuras 15 obtemos as seguintes informações para a reação  $\text{NH}_3 + {}^4\text{P} \rightarrow {}^2\text{PNH}_3$ :

- 1) a energia do MECP ( $E_{MECP}$ ) é  $-397,17665117$  u. a.;
- 2) o comprimento da ligação P–N da espécie no MECP é de  $2,27 \text{ \AA}$ ;
- 3) o coeficiente angular ( $\Delta F$ ) entre as superfícies é  $6,07 \times 10^{-9} \text{ J m}^{-1}$ .

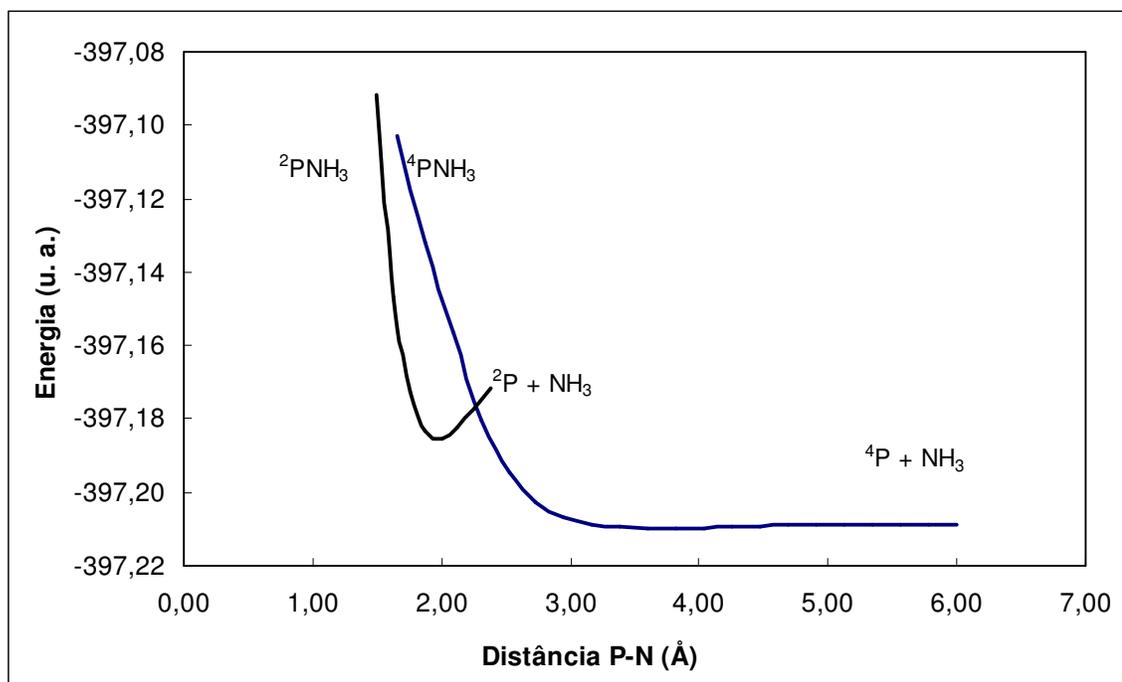


Figura 15: Cruzamento das superfícies para a reação  $\text{NH}_3 + {}^4\text{P} \rightarrow {}^2\text{PNH}_3$

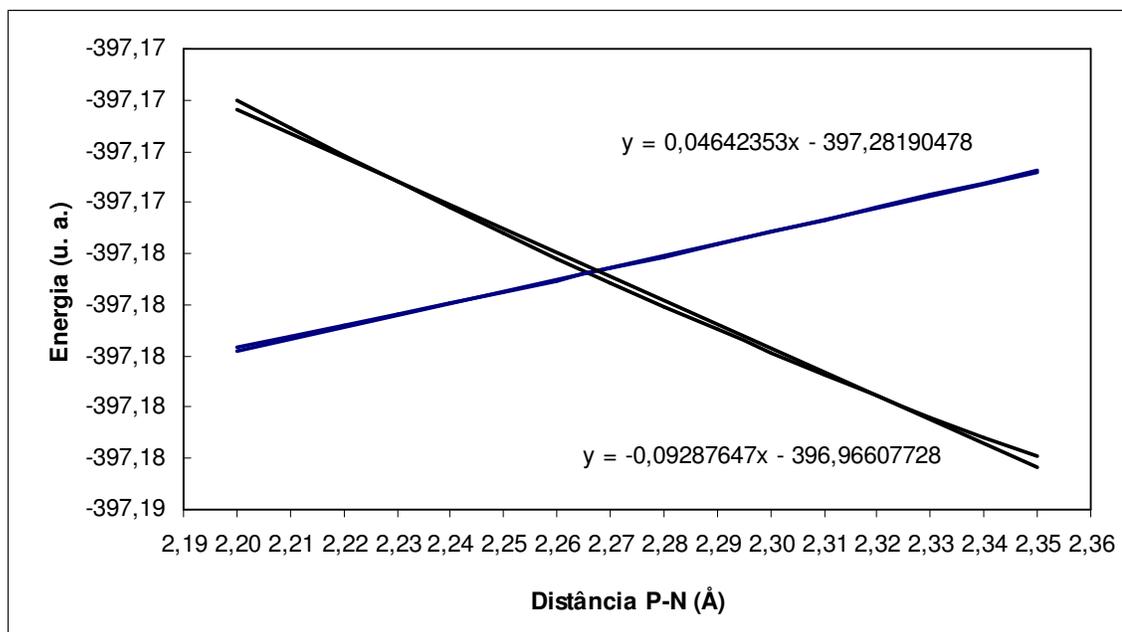


Figura 16: Representa o mesmo cruzamento entre as superfícies mostradas na figura 15, porém, numa pequena variação para encontrar a equação da reta e calcular o coeficiente angular.

Nas figuras 17 e 18 as seguintes informações são obtidas para a reação  ${}^4\text{N} + {}^2\text{PH}_2 \rightarrow {}^1\text{H}_2\text{PN}$ :

- 1) a energia do MECP ( $E_{\text{MECP}}$ ) é  $-396,55281493$  u. a.;
- 2) o comprimento da ligação P-N da espécie no MECP é de  $1,62 \text{ \AA}$ ;
- 3) o coeficiente angular ( $\Delta F$ ) entre as superfícies no ponto de cruzamento é  $1,34 \times 10^{-8} \text{ J m}^{-1}$ .

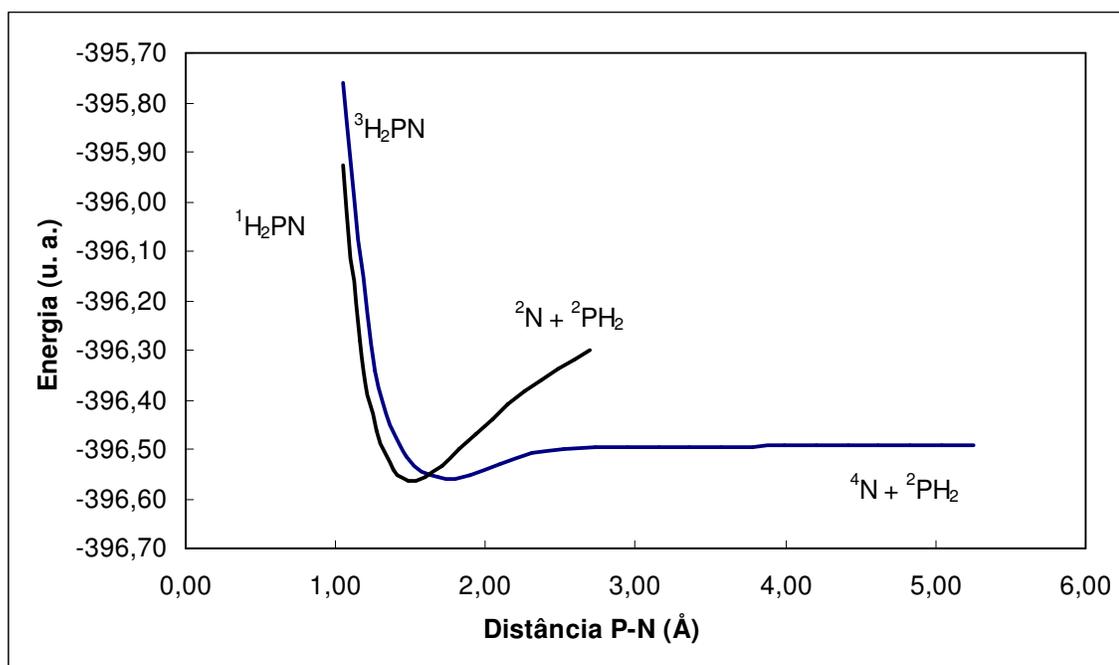


Figura 17: Cruzamento das superfícies para a reação  ${}^4\text{N} + {}^2\text{PH}_2 \rightarrow {}^1\text{H}_2\text{PN}$

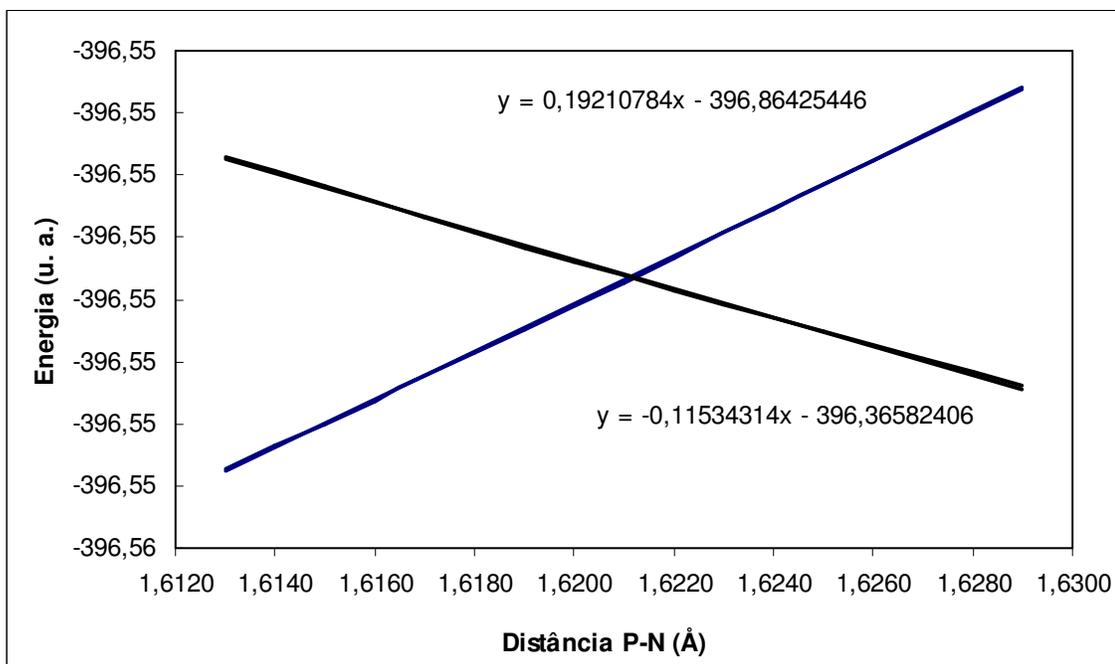


Figura 18: Representa o mesmo cruzamento entre as superfícies mostradas na figura 17, porém, numa pequena variação para encontrar a equação da reta e calcular o coeficiente angular.

As constantes de acoplamento spin-órbita  $H_{12}$  no ponto de cruzamento para essas reações foram calculadas usando os métodos CASSCF e MRCI, juntamente com o conjunto de bases cc-pVTZ, que é mostrado na tabela 7. O espaço ativo usado para cada espécie também é mostrado na tabela 7. Como pode ser observado na tabela, os valores são bem próximos, exceto em um caso onde os valores são muito diferentes. Isso pode ter ocorrido se os dois estados de menor energia forem muito próximos, pois pode ter ocorrido uma inversão destes estados no cálculo CASSCF. Ao contrário da metodologia CASSCF onde não há como indicar os estados, os estados da transição podem ser indicados no método MRCI. Por esse motivo e por causa da maior confiabilidade do método MRCI, para o cálculo da probabilidade foram usados os valores de acoplamento  $H_{12}$  dos cálculos feitos com o método MRCI. Usando a constante  $H_{12}$ , a probabilidade de transição ( $p_h$ ) foi calculada usando a teoria de Landau-Zener desprezando o efeito de tunelamento para as espécies em estudo, à baixas temperaturas. A probabilidade  $p_h$  foi então calculada em função da energia  $E$  para valores de  $E$  maiores do que a energia do ponto de cruzamento,  $E_{MECP}$ . Como  $p_h$  é pouco dependente de  $E$ , foi feita a média de  $p_h$ . A probabilidade média,  $p_h$ , também é apresentada na tabela 7.

Tabela 7. Acoplamento spin-órbita ( $H_{12}$ ) e probabilidade de salto (hopping) ( $p_h$ ). O espaço ativo é representado pelo número de elétrons (N) e pelo número de orbitais (M).

Espécies	$H_{12}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		$p_h$
	CASSCF	MRCI	
$\text{PNH}_3$	112,9	104,7	$6,30 \times 10^{-5}$
$\text{H}_3\text{PN}$	32,9	32,6	$4,81 \times 10^{-4}$
$\text{H}_2\text{PN}$	29,9	0,0	0,00
$\text{HPNH}_3$	144,7	126,1	$7,65 \times 10^{-3}$

As probabilidades indicam que o salto entre as duas superfícies é improvável, portanto, as reações  $\text{NH}_3 + {}^3\text{PH} \rightarrow {}^1\text{HPNH}_3$ ,  ${}^4\text{N} + {}^1\text{PH}_3 \rightarrow {}^2\text{H}_3\text{PN}$ ,  $\text{NH}_3 + {}^4\text{P} \rightarrow {}^2\text{PNH}_3$  e  ${}^4\text{N} + {}^2\text{PH}_2 \rightarrow {}^1\text{H}_2\text{PN}$  não acontecerão.

## 6.2

### Espécie NS

No estudo do radical NS, foram propostas algumas rotas de reação que pudessem levar à formação dessa espécie. Mas antes, será falado um pouco sobre sua estrutura e a das espécies que fazem parte dos mecanismos propostos para sua formação. As espécies que fazem parte das rotas de reação propostas são o  $\text{H}_2\text{S}$ , SH,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2$ , NH,  $\text{H}_3\text{NS}$ ,  $\text{H}_2\text{NS}$  e HNS.

#### 6.2.1

### Geometrias e frequências das espécies do sistema NS

As espécies propostas no estudo da formação do radical  ${}^2\text{NS}$  foram  $\text{H}_2\text{S}$ , SH,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2$ , NH,  $\text{H}_3\text{NS}$ ,  $\text{H}_2\text{NS}$ , HNS e NS. A figura 19 mostra as estruturas otimizadas para os reagentes e produtos, usando a metodologia CCSD/6-311++G(d,p). A tabela 8 apresenta as frequências vibracionais para as espécies químicas mostradas na figura 19. Infelizmente, não existem muitos dados de frequência destas moléculas na literatura para comparar com esse estudo. Os valores de comprimento de ligação e ângulos de ligação obtidos nesse trabalho usando o nível de teoria CCSD e a função de base 6-311++G(d,p) estão compatíveis com os dados da literatura.

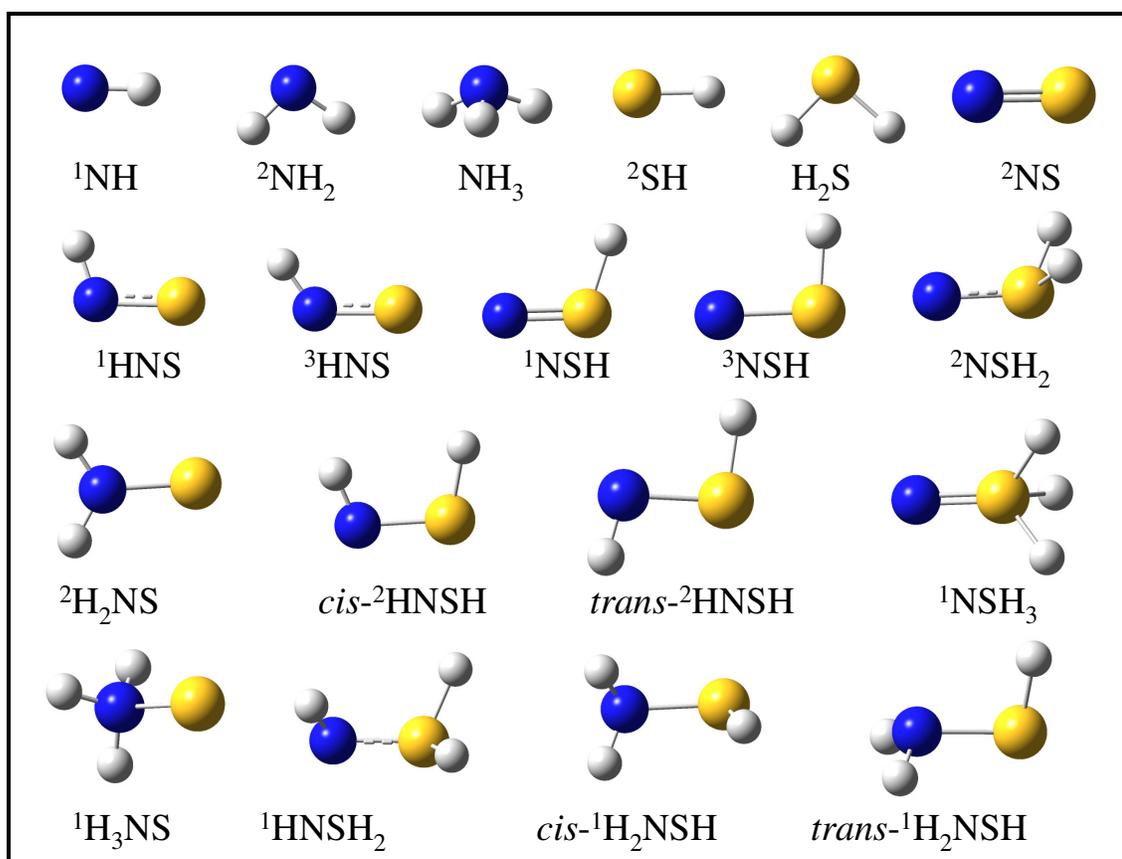


Figura 19. Estruturas das espécies otimizadas do sistema NS.

\*Os átomos de enxofre estão representados pelas esferas amarelas, os de hidrogênio pelas brancas e os de nitrogênio pelas azuis.

As espécies  $\text{H}_3\text{NS}$  (*cis*- $^1\text{H}_2\text{NSH}$ , *trans*- $^1\text{H}_2\text{NSH}$ ,  $^1\text{HNSH}_2$ ,  $^1\text{NSH}_3$  e  $^1\text{H}_3\text{NS}$ ) são mostradas na figura 19. Essas espécies já foram estudadas por alguns pesquisadores.<sup>97-99</sup> O comprimento da ligação N—S das moléculas *trans*- e *cis*-tiohidroxilamina ( $\text{H}_2\text{NSH}$ ) é de 1,729 Å e 1,714 Å, respectivamente, que concorda com os valores teóricos encontrados na literatura, 1,732 Å<sup>98</sup> e 1,719 Å<sup>97</sup> para o isômero *trans*, e 1,71 Å<sup>99</sup> para o isômero *cis*. Os valores encontrados para as moléculas  $^1\text{HNSH}_2$  e  $^1\text{NSH}_3$  foram 1,591 Å e 1,469 Å, que estão em excelente acordo com os valores calculados usando a metodologia B3LYP/6-311+G, 1,59 Å e 1,47 Å.<sup>99</sup> Por fim, para a molécula  $^1\text{H}_3\text{NS}$ , o valor encontrado para a ligação N—S foi 1,86 Å enquanto que o valor encontrado por Altmann J. A. et al.<sup>100</sup> foi de 1,889. Essa diferença é devida a metodologia empregada, Altmann utilizou o DFT e nesse trabalho foi empregado o CCSD que é uma metodologia superior e mais adequada para esses sistemas complexos.

As estruturas otimizadas das espécies  $\text{H}_2\text{NS}$  ( ${}^2\text{H}_2\text{NS}$ , *cis*- ${}^2\text{HNSH}$ , *trans*- ${}^2\text{HNSH}$  e  ${}^2\text{NSH}_2$ ) também são apresentadas na figura 19. O radical  ${}^2\text{H}_2\text{NS}$  possui uma estrutura planar com um comprimento de ligação N–S estimado em 1,644 Å, que está de acordo com os valores encontrados na literatura, 1,639 Å<sup>101</sup> e 1,641 Å.<sup>102</sup> As ligações N–S nos radicais *cis*- e *trans*- ${}^2\text{HNSH}$  são 1,653 Å e 1,661 Å, respectivamente, que estão em um bom acordo com os dados da literatura, 1,629 Å e 1,639 Å.<sup>102</sup> Por fim, o radical  ${}^2\text{NSH}_2$  possui uma estrutura não planar e sua ligação N–S é de 1,574 Å, que também concorda com Nguyen et al., 1,567 Å.<sup>102</sup>

Denis et al.<sup>103</sup> estudou as moléculas HNS e NSH usando algumas metodologias. A ligação N–S para as espécies singlete  ${}^1\text{HNS}$  e triplete  ${}^3\text{HNS}$  nesse estudo é de 1,578 Å e 1,562 Å, respectivamente. Isso mostra que estão em um acordo com os valores encontrados por Denis et al.<sup>103</sup> usando o método CCSD(T)/cc-pVQZ, 1,580 Å e 1,553 Å. Os valores calculados para as espécies singlete e triplete do NSH, nesse estudo, foram de 1,509 Å e 1,671 Å, respectivamente, que também estão em bom acordo com os valores encontrados por Denis et al., 1,513 Å e 1,660 Å.

O comprimento de ligação N–S calculado para o radical  ${}^2\text{NS}$  é de 1,506 Å, que concorda com o valor experimental de 1,494 Å,<sup>93</sup> e com os valores teóricos de 1,5021 Å e 1,501 Å, obtidos usando os métodos CCSD(T)/cc-pVQZ<sup>104</sup> e UB3LYP/aug-cc-pVTZ<sup>105</sup>, respectivamente.

Tabela 8. Frequências vibracionais,  $\nu$ , em  $\text{cm}^{-1}$ , das espécies estudadas

Espécies	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$	$\nu_6$	$\nu_7$	$\nu_8$	$\nu_9$
<i>cis</i> - $^1\text{H}_2\text{NSH}$	531	660	885	1059	1137	1645	2665	3573	3673
<i>trans</i> - $^1\text{H}_2\text{NSH}$	439	685	898	1075	1146	1659	2739	3571	3662
$^1\text{HNSH}_2$	644	888	891	969	1208	1335	2410	2449	3509
$^1\text{NSH}_3$	810	810	1215	1215	1240	1449	2177	2177	2349
$^1\text{H}_3\text{NS}$	589	866	866	1430	1624	1624	3489	3584	3584
$^2\text{H}_2\text{NS}$	189	951	1059	1652	3610	3730			
<i>cis</i> - $^2\text{HNSH}$	467	791	972	1178	2651	3496			
<i>trans</i> - $^2\text{HNSH}$	633	813	983	1249	2737	3462			
$^2\text{NSH}_2$	801	822	928	1342	2386	2441			
$^1\text{NH}_3$	1087	1675	1675	3514	3648	3648			
$^2\text{NH}_2$	1527	3390	3484						
$^1\text{H}_2\text{S}$	1237	2765	2782						
$^1\text{HNS}$	1067	1226	3378						
$^3\text{HNS}$	786	1087	3589						
$^1\text{NSH}$	1053	1172	2206						
$^3\text{NSH}$	767	895	2684						
$^2\text{SH}$	2736								
$^1\text{NH}$	3283								
$^3\text{NH}$	3283								
$^2\text{NS}$	1256								

## 6.2.2

### Mecanismos de formação do radical NS

Nesta seção serão apresentados os mecanismos de formação do radical NS, que podem ser observados nas figuras de 20-23. É importante notar que neste sistema também não é proposto nenhum caminho de reação que envolva a abstração de átomos H, pois a maioria destas reações possuem barreiras de energia. Porém, assim como nas reações propostas para a formação do PN, nem todas as reações apresentadas aqui serão energeticamente favoráveis e algumas delas são proibidas por spin<sup>62</sup>. As estruturas dos estados de transição são apresentadas na figura 24 e suas frequências imaginárias são mostradas na tabela 9. As frequências imaginárias dos estados de transição deste sistema também confirmam os pontos de sela da superfície de energia potencial para reações neste trabalho. O cálculo da coordenada intrínseca para cada reação foi também utilizado para confirmar os estados de transição de suas respectivas reações. A

tabela 10 apresenta as barreiras de energia para as reações estudadas deste sistema.

A figura 20 apresenta três possíveis caminhos para a formação do radical  ${}^2\text{NS}$ . As reações de associação: 1)  ${}^1\text{NH} + {}^2\text{SH}$ , 2)  ${}^3\text{S} + {}^2\text{NH}_2$  e 3)  ${}^4\text{N} + {}^1\text{H}_2\text{S}$ . A variação da energia da reação  ${}^1\text{NH} + {}^2\text{SH} \rightarrow \text{cis-}{}^2\text{HNSH}$  é de  $-115 \text{ kcal mol}^{-1}$ , que é distribuída nos modos normais da espécie  $\text{cis-}{}^2\text{HNSH}$ . Similarmente, a reação  ${}^1\text{NH} + {}^2\text{SH}$  também pode formar o isômero  $\text{trans-}{}^2\text{HNSH}$ , com uma variação de energia de  $-117 \text{ kcal mol}^{-1}$ . O radical  $\text{cis-}{}^2\text{HNSH}$  pode isomerizar e formar a espécie  $\text{trans-}{}^2\text{HNSH}$ , passando por um estado de transição TS1 com barreira de energia de  $19 \text{ kcal mol}^{-1}$ . O radical  $\text{trans-}{}^2\text{HNSH}$  possui aproximadamente a mesma energia armazenada daquela de seu isômero cis- e pode ser usada para formar o radical  ${}^2\text{H}_2\text{NS}$ , por deslocamento do átomo de H ligado ao átomo de enxofre para o átomo de nitrogênio através do estado de transição TS2, que possui uma barreira de energia de  $42 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Por fim, o  ${}^2\text{H}_2\text{NS}$  poderá formar o radical  ${}^2\text{NS}$  através de eliminação de uma molécula de  $\text{H}_2$ , que possui uma barreira de energia de  $85 \text{ kcal mol}^{-1}$  para a formação do estado de transição TS3. O radical  ${}^2\text{H}_2\text{NS}$  também pode ser formado pela reação de associação entre as espécies  ${}^3\text{S}$  e  ${}^2\text{NH}_2$ . Esta reação possui uma variação de energia de  $-77 \text{ kcal mol}^{-1}$ , como mostra a figura 20.

A reação  ${}^4\text{N} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow {}^2\text{NSH}_2$  possui uma variação de energia de  $-8 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Em seguida, o radical  ${}^2\text{NS}$  pode ser formado se a barreira energética de  $27 \text{ kcal mol}^{-1}$  para a formação do estado de transição TS4 for ultrapassada, liberando uma molécula de  $\text{H}_2$ . Entretanto, a formação do TS4 possui uma barreira de energia alta em comparação a energia dos reagentes iniciais, o que torna esse caminho desfavorável em termos de energia. Além disso, a reação  ${}^4\text{N} + {}^1\text{H}_2\text{S}$  é proibida por spin para a formação da espécie  ${}^2\text{NSH}_2$ . A formação dessa espécie só seria permitida se a molécula de  $\text{H}_2\text{S}$  reagisse com a espécie dublete  ${}^2\text{N}$ .

Analisando as reações propostas acima, pode-se dizer que o radical  ${}^2\text{NS}$  provavelmente não será formado a partir das reações  ${}^4\text{N} + {}^1\text{H}_2\text{S}$  ou  ${}^3\text{S} + {}^2\text{NH}_2$ , porque a energia armazenada nos modos vibracionais dos radicais  ${}^2\text{H}_2\text{NS}$  e  ${}^2\text{NSH}_2$  não é alta o suficiente para ultrapassar as barreiras de energia de seus estados de transição, TS4 e TS3, respectivamente. Já para a outra reação,  ${}^1\text{NH} + {}^2\text{SH}$ , pode-

se dizer que o radical NS tem chance de ser formado, pois este é uma caminho energeticamente favorável.

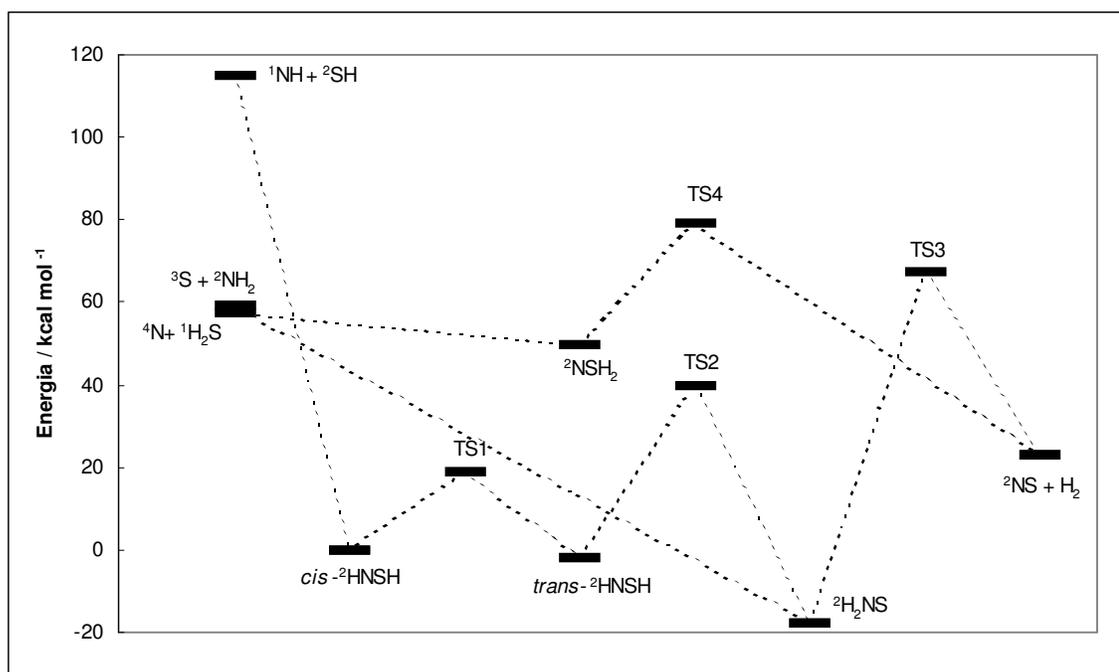
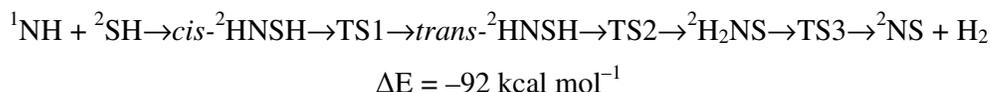


Figura 20. Diagrama de energia partindo das reações  ${}^1\text{NH} + {}^2\text{SH}$ ,  ${}^3\text{S} + \text{NH}_2$  e  ${}^4\text{N} + \text{H}_2\text{S}$ .

A figura 21 mostra a formação dos radicais  ${}^1\text{NSH}$  e  ${}^1\text{HNS}$  a partir das reações  ${}^2\text{NH}_2 + {}^2\text{SH}$  e  ${}^3\text{S} + {}^1\text{NH}_3$ . Entretanto, nenhuma destas reações é favorável energeticamente. O radical  ${}^2\text{NH}_2$  pode reagir com o radical  ${}^2\text{SH}$  por uma reação de associação para formar as moléculas  $\text{cis-}^1\text{H}_2\text{NSH}$  e  $\text{trans-}^1\text{H}_2\text{NSH}$ , com variações de energia de reação muito similares, aproximadamente,  $-68 \text{ kcal mol}^{-1}$ . A partir da molécula  $\text{cis-}^1\text{H}_2\text{NSH}$  há dois caminhos de reação possíveis: 1) através do estado de transição TS5, que possui uma barreira de energia de  $78 \text{ kcal mol}^{-1}$  e 2) através do estado de transição TS6, que possui uma barreira de energia de  $7 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Quando a barreira de energia de formação do TS5 é ultrapassada, há a formação da molécula  ${}^1\text{HNSH}_2$  pelo deslocamento do átomo de H ligado ao átomo nitrogênio para o átomo de enxofre. Em seguida, a espécie  ${}^1\text{HNSH}_2$  pode formar a espécie  ${}^1\text{NSH}_3$ , através do deslocamento de um átomo de H ligado ao

átomo de nitrogênio para o átomo de enxofre. Essa reação de isomerização acontece através do estado de transição TS7, que possui uma barreira de 105 kcal mol<sup>-1</sup>. Finalmente, pode-se formar o radical <sup>1</sup>NSH através da eliminação de uma molécula de H<sub>2</sub>, passando pelo TS8 que possui uma barreira de energia de 39 kcal mol<sup>-1</sup>. A molécula <sup>1</sup>HNSH<sub>2</sub> também pode formar a molécula <sup>1</sup>HNS através do estado de transição TS9, que possui uma barreira de energia igual a 36 kcal mol<sup>-1</sup>. No segundo caminho de reação, a isomerização do *cis*-<sup>1</sup>H<sub>2</sub>NSH para *trans*-<sup>1</sup>H<sub>2</sub>NSH acontece através da barreira de energia de 7 kcal mol<sup>-1</sup> para a formação do TS6. Então, a espécie *trans* pode eliminar H<sub>2</sub> para formar a molécula <sup>1</sup>NSH através do estado de transição TS10, que possui uma barreira de energia de 36 kcal mol<sup>-1</sup>.

A molécula <sup>1</sup>NSH também pode ser formada a partir da reação <sup>3</sup>S + NH<sub>3</sub>. A espécie <sup>1</sup>H<sub>3</sub>NS é formada com uma variação de energia envolvida nessa reação de -25 kcal mol<sup>-1</sup>. Essa é uma reação proibida por spin. A reação <sup>3</sup>S + NH<sub>3</sub> seria permitida se levasse à formação da espécie triplete <sup>3</sup>H<sub>3</sub>NS, em vez da singlete, ou se a reação ocorresse a partir da espécie singlete <sup>1</sup>H<sub>3</sub>NS. Em seguida, a molécula <sup>1</sup>H<sub>3</sub>NS pode se transformar a *trans*-<sup>1</sup>H<sub>2</sub>NSH, cuja reação ocorre pela transferência de um átomo de hidrogênio do nitrogênio para o enxofre e passa pelo estado de transição TS11, que possui uma barreira de 30 kcal mol<sup>-1</sup>. Então, pode ocorrer a formação da espécie <sup>1</sup>NSH através da formação do TS10 com a eliminação de uma molécula de H<sub>2</sub>.

Com base na figura 21, pode-se dizer que a formação do <sup>1</sup>NSH e <sup>1</sup>HNS não ocorrerá pelas reações apresentadas acima. As energias necessárias para a formação dos estados de transição são muito superiores às variações de energias envolvidas na primeira etapa das reações, tornando essas reações energeticamente desfavoráveis.

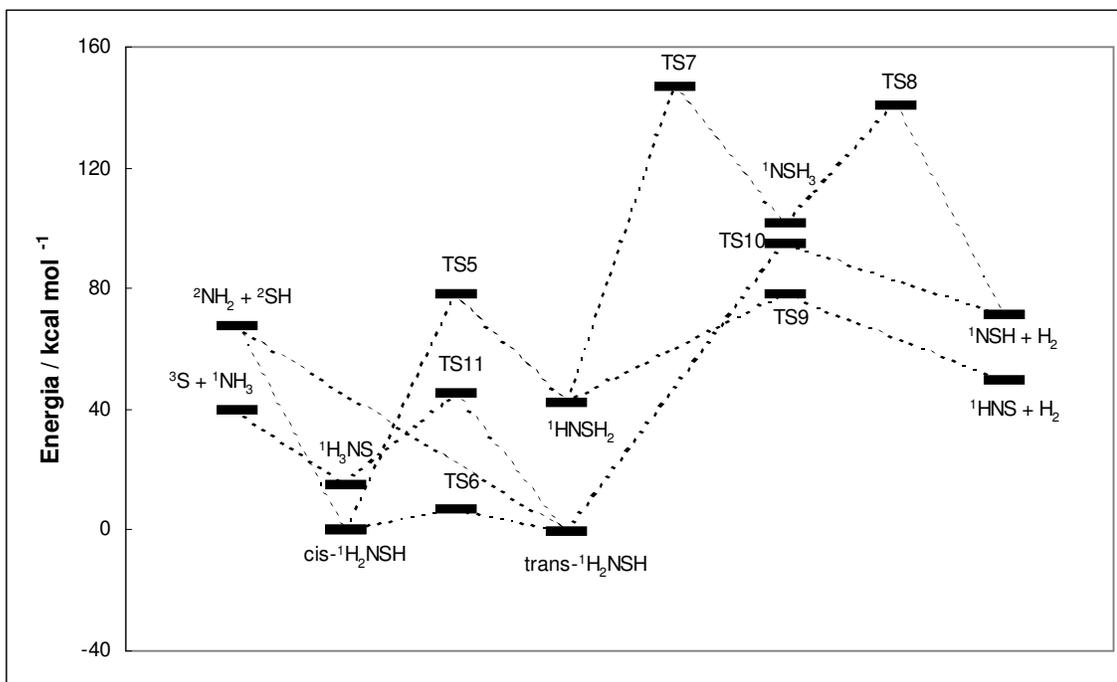


Figura 21. Diagrama de energia partindo das reações  ${}^2\text{NH}_2 + {}^2\text{SH}$  e  ${}^3\text{S} + {}^1\text{NH}_3$ .

A figura 22 também mostra a formação das moléculas  ${}^1\text{NSH}$  e  ${}^1\text{HNS}$ . A formação das espécies  ${}^1\text{NSH}$  e  ${}^1\text{HNS}$  pode ocorrer a partir da reação de associação  ${}^1\text{NH} + \text{H}_2\text{S}$ . Primeiramente essa reação pode formar a molécula  $\text{trans-}{}^1\text{HNSH}_2$  com uma variação de energia de  $-71 \text{ kcal mol}^{-1}$ . A molécula  $\text{trans-}{}^1\text{HNSH}_2$  pode isomerizar passando pelo estado de transição TS12, com barreira de energia de  $9 \text{ kcal mol}^{-1}$ , e formar a espécie  $\text{cis-}{}^1\text{HNSH}_2$ . Essa espécie  $\text{cis}$  pode isomerizar nas espécies  ${}^1\text{NSH}_3$ ,  $\text{cis-}{}^1\text{H}_2\text{NSH}$  e  ${}^1\text{HNS}$  passando pelos estados de transição TS7, TS5 e TS10, respectivamente. As barreiras de energia para essas reações são de  $105$ ,  $36$  e  $36 \text{ kcal mol}^{-1}$ , respectivamente. Com a formação do  ${}^1\text{NSH}_3$ , o radical NSH pode ser formado com a eliminação de uma molécula de  $\text{H}_2$  através do estado de transição TS8, que possui uma barreira de energia de  $39 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Se a reação ocorrer pelo TS5, haverá a formação da molécula  $\text{cis-}{}^1\text{H}_2\text{NSH}$ , que isomeriza à  $\text{trans-}{}^1\text{H}_2\text{NSH}$  através do TS6 e pode formar o NSH a partir do TS9 com a eliminação de  $\text{H}_2$ . O  ${}^1\text{HNS}$  também pode ser formado quando a reação ocorre passando pelo TS10, a partir do  $\text{cis-}{}^1\text{HNSH}_2$ .

A partir dessa figura pode-se afirmar que provavelmente não irão acontecer as reações que passam pelos estados de transição TS7 e TS8, pois é necessária

uma grande energia para passar por essas barreiras. Já a reação que passa pelo TS10 é bem provável que aconteça, pois esta é energeticamente favorável.

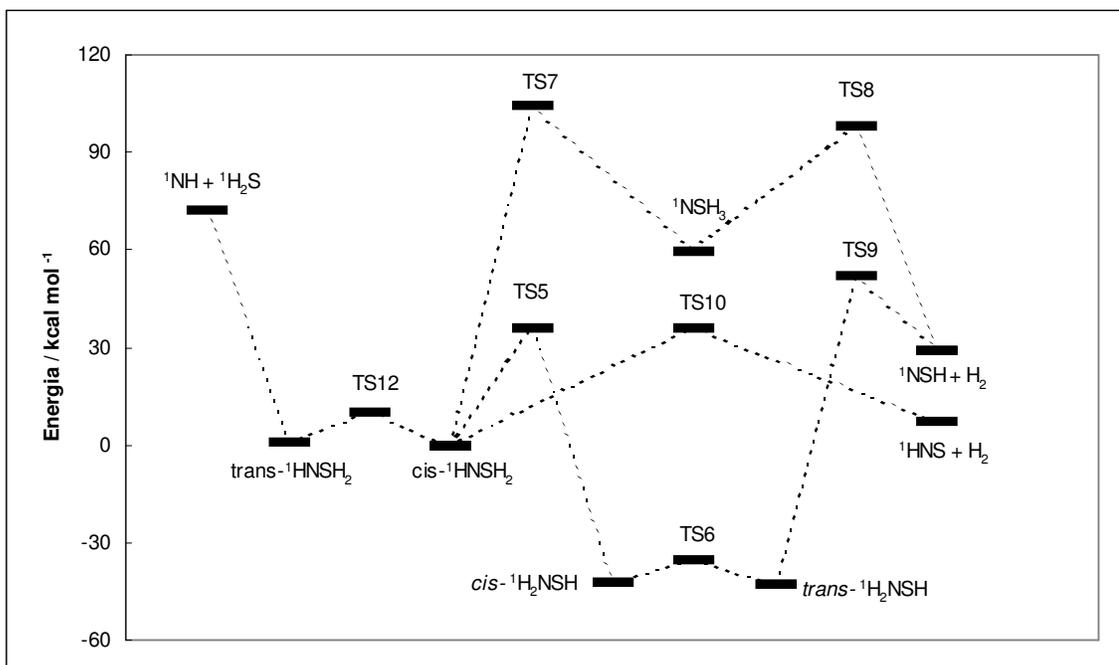
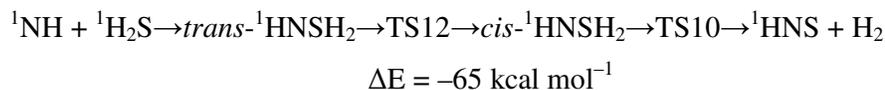
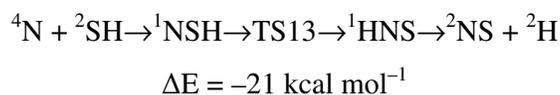


Figura 22. O diagrama de energia partindo da reação  ${}^1\text{NH} + {}^1\text{H}_2\text{S}$ .

A figura 23 mostra a rota para a formação do  ${}^2\text{NS}$  a partir das moléculas  ${}^1\text{NSH}$  e  ${}^1\text{HNS}$ , e também a partir da reação  ${}^4\text{N} + {}^2\text{SH}$ . A reação de associação  ${}^4\text{N} + {}^2\text{SH}$  pode formar o  ${}^1\text{NSH}$  com energia de  $-66 \text{ kcal mol}^{-1}$ , que é uma reação proibida por spin. A reação  ${}^4\text{N} + {}^2\text{SH}$  seria permitida se levasse à formação da espécie triplete  ${}^3\text{NSH}$ , ou se  ${}^2\text{SH}$  reagisse com a espécie dublete  ${}^2\text{N}$  para a formação da molécula singlete  ${}^1\text{NSH}$ . Em seguida, o  ${}^1\text{NSH}$  pode isomerizar à  ${}^1\text{HNS}$ , que é mais estável. Essa reação acontece através do estado de transição TS13, que tem uma barreira de energia de  $45 \text{ kcal mol}^{-1}$ . A molécula  ${}^1\text{HNS}$  pode perder um átomo de H para formar o radical  ${}^2\text{NS}$ , com uma variação de energia de  $67 \text{ kcal mol}^{-1}$ .



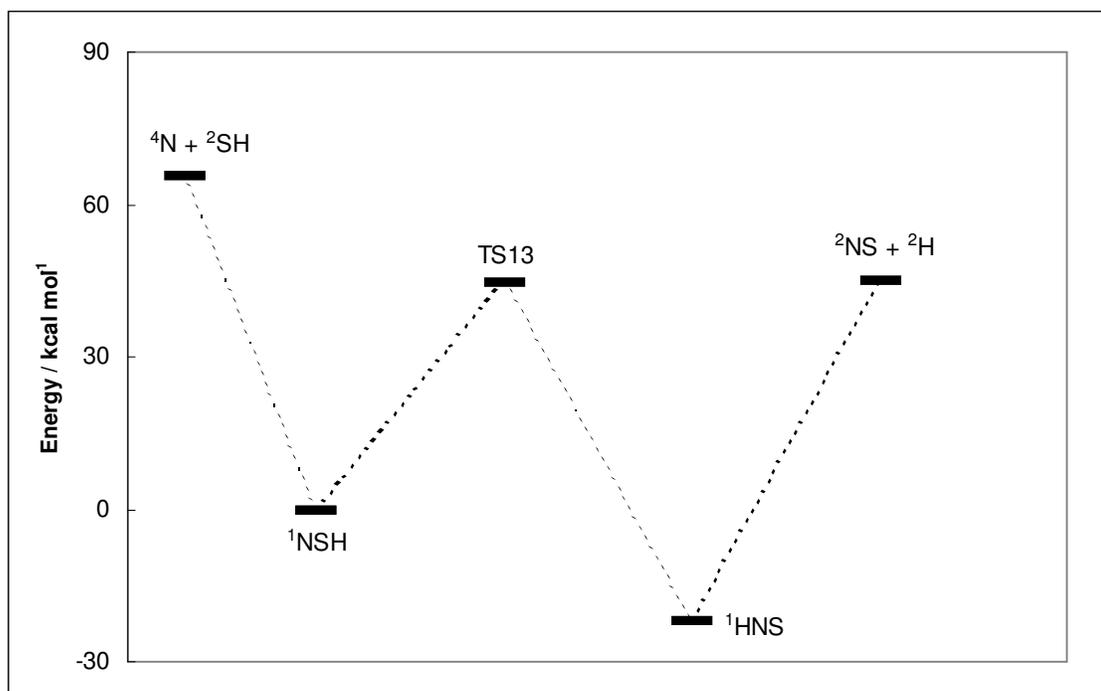


Figura 23. Diagrama de energia partindo da reação  ${}^4\text{N} + {}^2\text{SH}$ .

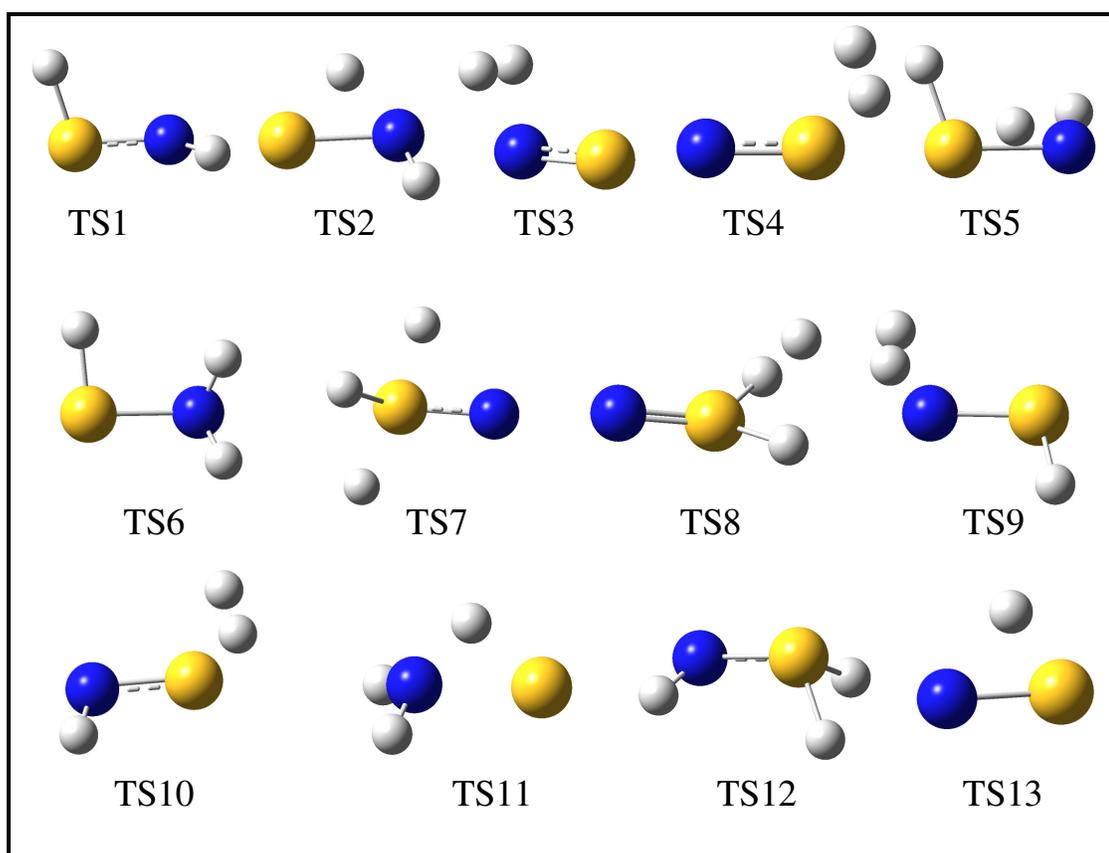


Figura 24. Estruturas otimizadas dos estados de transição do sistema NS.

\*Os átomos de enxofre estão representados pelas esferas amarelas, os de hidrogênio pelas brancas e os de nitrogênio pelas azuis.

Tabela 9. Frequências imaginárias,  $\nu$ , em  $\text{cm}^{-1}$ , dos estados de transição (TS).

TS	$\nu_i$
TS1	-1548
TS2	-1981
TS3	-1958
TS4	-1461
TS5	-1473
TS6	-433
TS7	-1470
TS8	-1317
TS9	-1441
TS10	-1636
TS11	-1773
TS12	-676
TS13	-1960

Tabela 10. Barreiras de energia para as reações estudadas.

Reações	$\Delta E$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
<i>cis</i> - <sup>2</sup> HNSH → TS1	19
<i>trans</i> - <sup>2</sup> HNSH → TS1	21
<i>trans</i> - <sup>2</sup> HNSH → TS2	42
<sup>2</sup> H <sub>2</sub> NS → TS2	58
<sup>2</sup> H <sub>2</sub> NS → TS3	85
<sup>2</sup> NS + H <sub>2</sub> → TS3	44
<sup>2</sup> NSH <sub>2</sub> → TS4	30
<sup>2</sup> NS + H <sub>2</sub> → TS4	56
<i>cis</i> - <sup>1</sup> H <sub>2</sub> NSH → TS5	78
<sup>1</sup> HNSH <sub>2</sub> → TS5	36
<i>cis</i> - <sup>1</sup> H <sub>2</sub> NSH → TS6	7
<i>trans</i> - <sup>1</sup> H <sub>2</sub> NSH → TS6	7
<sup>1</sup> HNSH <sub>2</sub> → TS7	105
<sup>1</sup> NSH <sub>3</sub> → TS7	45
<sup>1</sup> NSH <sub>3</sub> → TS8	39
<sup>1</sup> NSH + H <sub>2</sub> → TS8	69
<sup>1</sup> HNSH <sub>2</sub> → TS9	36
<sup>1</sup> HNS + H <sub>2</sub> → TS9	28
<i>trans</i> - <sup>1</sup> H <sub>2</sub> NSH → TS10	95
<sup>1</sup> NSH + H <sub>2</sub> → TS10	23
<sup>1</sup> H <sub>3</sub> NS → TS11	30
<i>trans</i> - <sup>1</sup> H <sub>2</sub> NSH → TS11	46
<i>trans</i> - <sup>1</sup> HNSH <sub>2</sub> → TS12	9
<i>cis</i> - <sup>1</sup> HNSH <sub>2</sub> → TS12	10
<sup>1</sup> NSH → TS13	45
<sup>1</sup> HNS → TS13	67

Como foi visto, as reações  $^4\text{N} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow ^2\text{NSH}_2$ ,  $^3\text{S} + ^1\text{NH}_3 \rightarrow ^1\text{H}_3\text{NS}$  e  $^4\text{N} + ^2\text{SH} \rightarrow ^1\text{NSH}$  são proibidas por spin. Através do cálculo *single-point* das espécies não relaxadas nas superfícies de energia potencial, foram também feitos diagramas para obter o ponto de cruzamento de energia mínima (MECP) das reações proibidas por spin. Destes diagramas, as energias das espécies transientes nesse ponto e outras informações necessárias para o cálculo da probabilidade de Landau-Zener ( $P_{LZ}$ ) para a transição entre as superfícies foram determinadas. Esses diagramas são mostrados nas figuras 25 a 30.

As figuras 25 e 26 fornecem as seguintes informações que serão úteis para o cálculo da probabilidade de Landau-Zener para a reação  ${}^4\text{N} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow {}^2\text{NSH}_2$ :

- 1) a energia do MECP ( $E_{\text{MECP}}$ ) é  $-453,37287544$  u. a.;
- 2) o comprimento da ligação N-S da espécie no MECP é de  $2,07 \text{ \AA}$ ;
- 3) o coeficiente angular ( $\Delta F$ ) entre as superfícies no ponto de cruzamento é  $1,12 \times 10^{-8} \text{ J m}^{-1}$ .

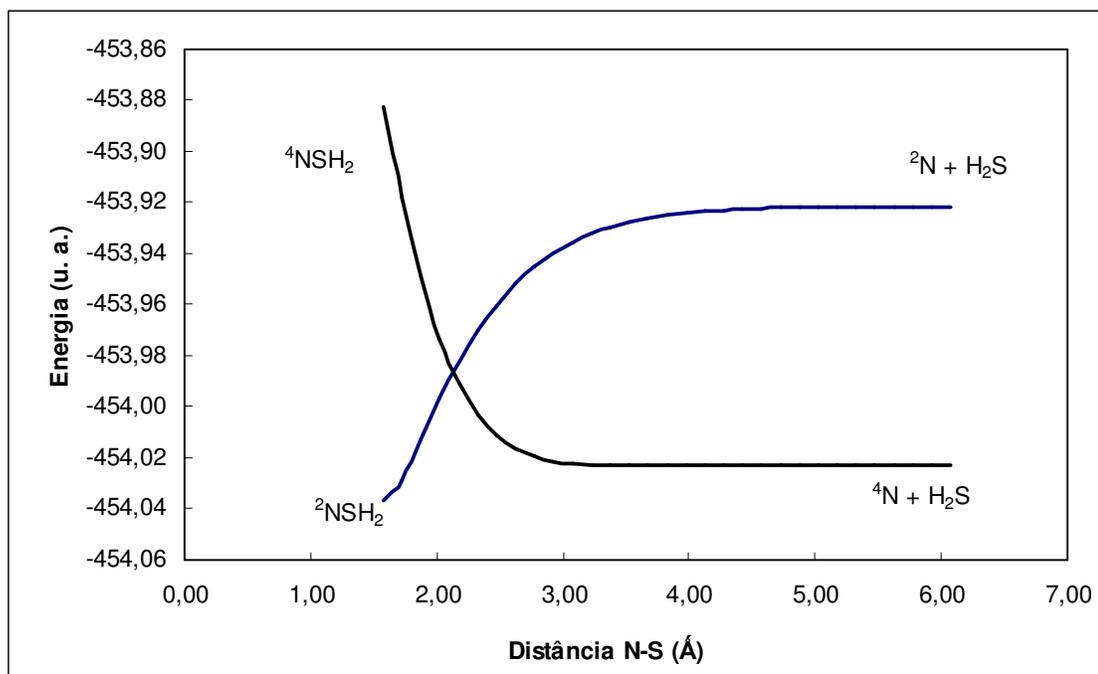


Figura 25: Cruzamento das superfícies para a reação  ${}^4\text{N} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow {}^2\text{NSH}_2$

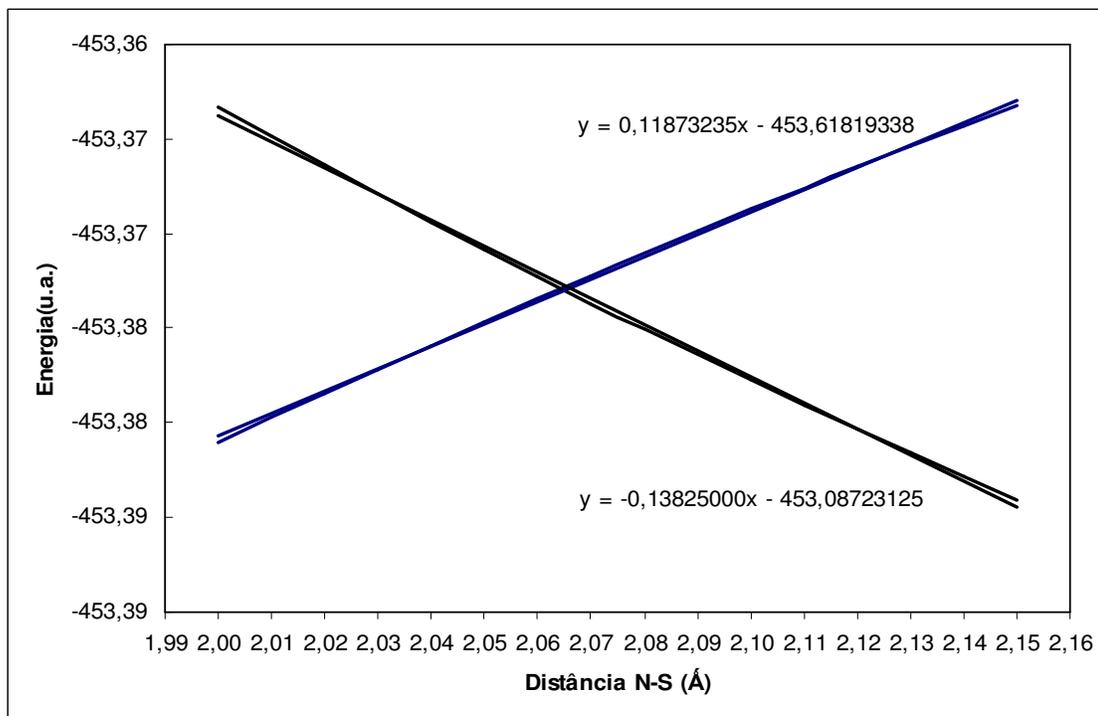


Figura 26: Representa o mesmo cruzamento entre as superfícies mostradas na figura 25, porém, numa pequena variação para encontrar a equação da reta e calcular o coeficiente angular.

As figuras 27 e 28 fornecem as seguintes informações para a reação  ${}^3\text{S} + {}^1\text{NH}_3 \rightarrow {}^1\text{H}_3\text{NS}$ :

- 1) a energia do MECP ( $E_{\text{MECP}}$ ) é  $-454,10047669$  u. a.;
- 2) o comprimento da ligação N–S da espécie no MECP é de  $2,39 \text{ \AA}$ ;
- 3) o coeficiente angular ( $\Delta F$ ) entre as superfícies no ponto de cruzamento é  $5,52 \times 10^{-9} \text{ J m}^{-1}$ .

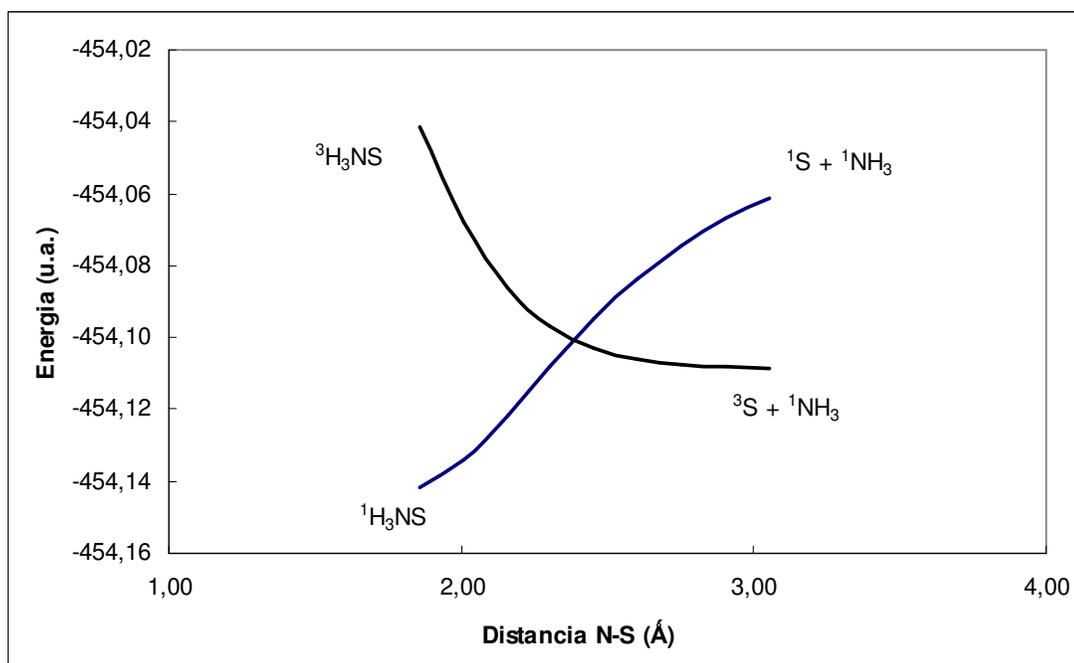


Figura 27: Cruzamento das superfícies para a reação  ${}^3\text{S} + {}^1\text{NH}_3 \rightarrow {}^1\text{H}_3\text{NS}$

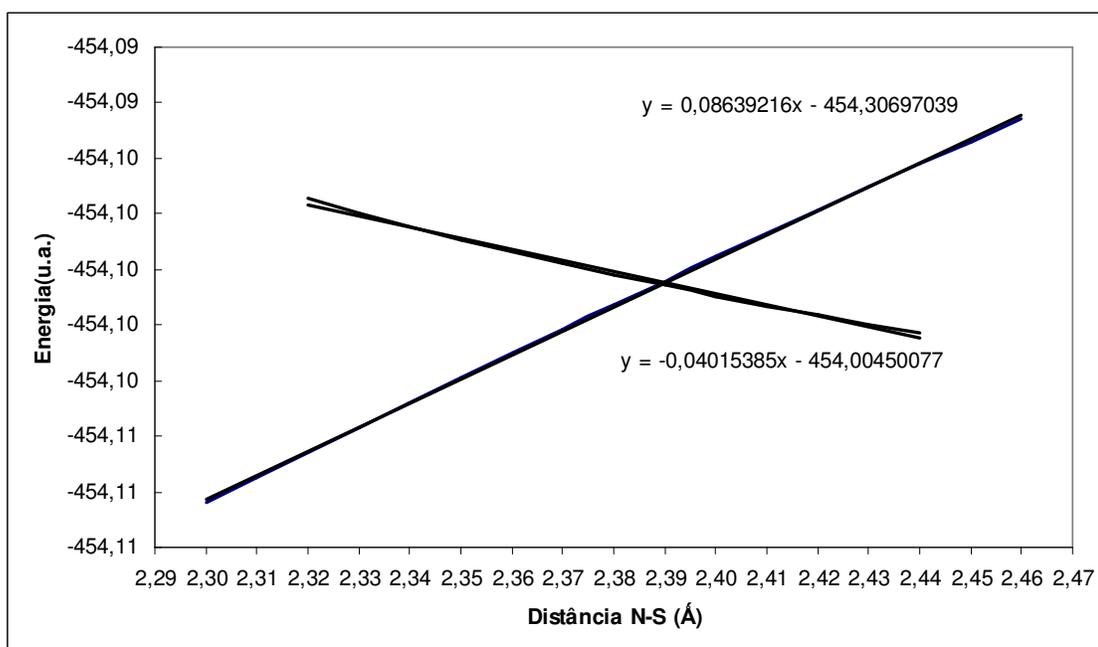


Figura 28: Representa o mesmo cruzamento entre as superfícies mostradas na figura 27, porém, numa pequena variação para encontrar a equação da reta e calcular o coeficiente angular.

Nas figuras 29 e 30 as seguintes informações são podem ser obtidas para a reação  ${}^4\text{N} + {}^2\text{SH} \rightarrow {}^1\text{NSH}$ :

- 1) a energia do MECP ( $E_{\text{MECP}}$ ) é  $-452,86142337$  u. a.;
- 2) o comprimento da ligação N-S da espécie no MECP é de  $1,58 \text{ \AA}$ ;
- 3) o coeficiente angular ( $\Delta F$ ) entre as superfícies no ponto de cruzamento é  $9,40 \times 10^{-9} \text{ J m}^{-1}$ .

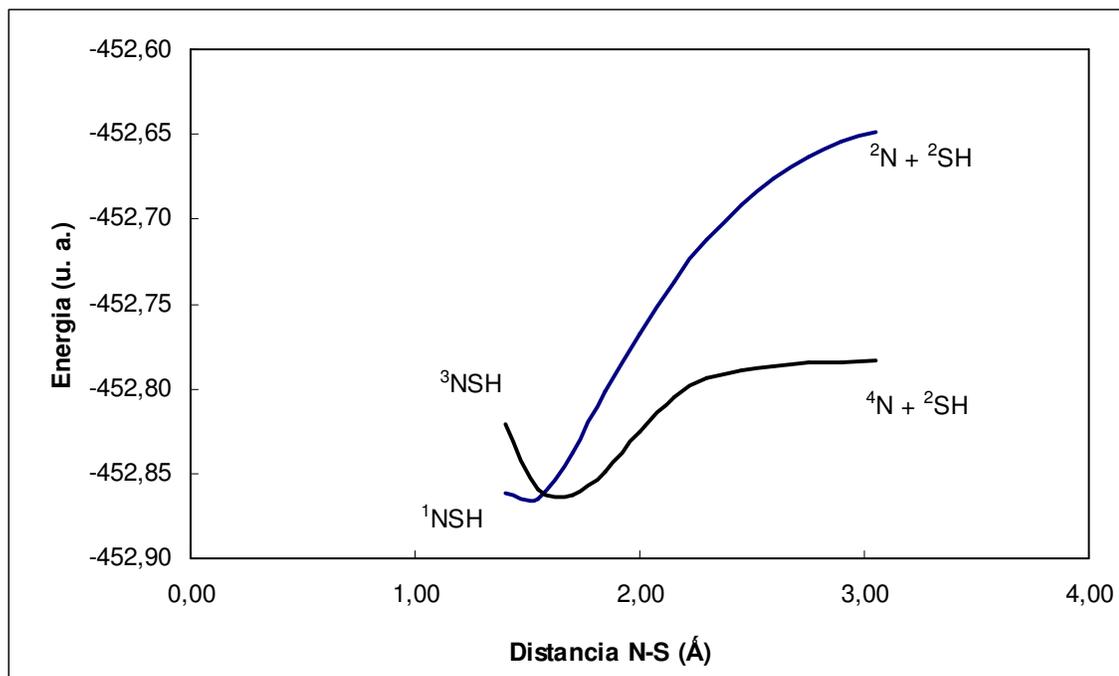


Figura 29: Cruzamento das superfícies para a reação  ${}^4\text{N} + {}^2\text{SH} \rightarrow {}^1\text{NSH}$

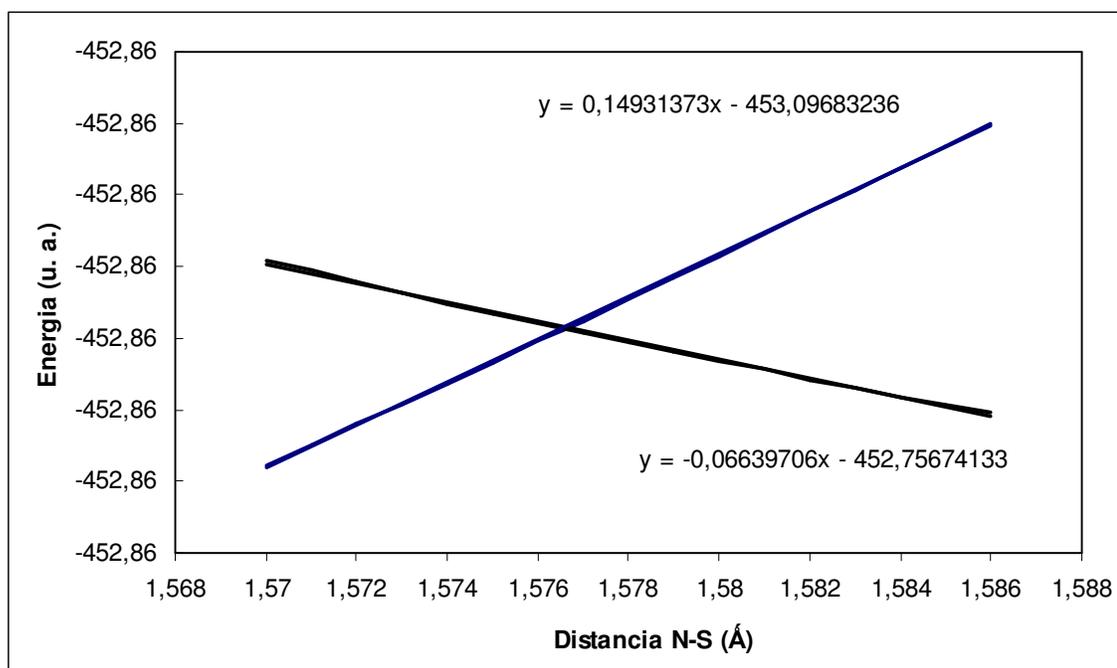


Figura 30: Representa o mesmo cruzamento entre as superfícies mostradas na figura 29, porém, numa pequena variação para encontrar a equação da reta e calcular o coeficiente angular.

As constantes de acoplamento spin-órbita  $H_{12}$  no ponto de cruzamento MECP foram calculadas usando os métodos CASSCF e MRCI, juntamente com o conjunto de bases cc-pVTZ. A tabela 11 apresenta os resultados para a constante  $H_{12}$  de cada reação proibida. Usando a constante  $H_{12}$ , a probabilidade de transição pôde ser calculada para cada reação proibida por spin usando a teoria de Landau-Zener desprezando o efeito de tunelamento para as espécies em estudo. A probabilidade  $p_h$  foi calculada em função de uma energia  $E$  para valores de  $E$  maior que a energia do MECP. Como  $p_h$  é pouco dependente de  $E$ , foi tirada a média e a probabilidade média  $p_h$  é apresentada na tabela 11.

Como podem ser observados na tabela 11, os valores não são muito próximos, somente para a espécie  $H_3NS$  há uma concordância entre os valores calculados com o CASSCF e o MRCI. Isso pode ter ocorrido se os estados de menor energia forem muito próximos, pois pode ser que tenha acontecido uma inversão dos estados de menor energia. Na metodologia CASSCF não há como indicar os estados. Já no método MRCI, os estados da transição podem ser indicados. Por esse motivo, para o cálculo da probabilidade foram usados os

valores de acoplamento  $H_{12}$  dos cálculos feitos com o MRCI, que são mais confiáveis.

Tabela 11. Acoplamento spin-órbita ( $H_{12}$ ) e probabilidade de salto (hopping) ( $\rho_h$ ). O espaço ativo é representado pelo número de elétrons (N) e pelo número de orbitais (M).

Espécies	$H_{12}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		$\rho_h$
	CASSCF	MRCI	
$\text{NSH}_2$	33,1	4,3	$2,53 \times 10^{-6}$
$\text{H}_3\text{NS}$	216,1	207	$1,64 \times 10^{-2}$
$\text{NSH}$	63,3	1,9	$1,65 \times 10^{-6}$

Os valores de probabilidades indicam que a transição de uma superfície à outra é pouco provável de acontecer. Então, é difícil que essas reações proibidas por spin aconteçam em condições normais.