



V Encontro de Iniciação Científica e Tecnológica
V EnICT
ISSN: 2526-6772
IFSP – Câmpus Araraquara
22 e 23 de outubro de 2020



Estudo Computacional de Quinonas: a relação dos índices de reatividade de Fukui e potencial redox

Iury Neubhaer¹, Filipe Camargo Dalmatti Alves Lima²

¹ Graduando em Licenciatura em química, Bolsista FAPESP, IFSP Campus Matão, iu.neubhaer@gmail.com.

² Orientador de pesquisa e Professor do IFSP Campus Matão.

Área de conhecimento (Tabela CNPq): 1.06.03.07-7

RESUMO: Quinonas são um grupo de substâncias orgânicas derivadas de anéis aromáticos, onde recentemente a literatura reportou que podem ser obtidas por meio de experimentos e reações eletroquímicas em grafeno. Nestas condições, pouco se sabe sobre a formação destes compostos, suas formas e propriedades eletrônicas. Neste presente projeto foram investigadas as influências ocasionadas por perturbações externas e estruturas químicas nos comportamentos destas quinonas, realizada por meio de simulações computacionais. Utilizou-se a teoria do funcional da densidade no esquema de Kohn-Sham, investigando teoricamente o potencial de ionização, afinidade eletrônica, potencial redox e seus respectivos sítios reativos. Os resultados obtidos possuem potencial de corroborar no entendimento da diferenciação de suas atividades químicas ocasionada por diversos fatores. Este estudo pode possuir um grande impacto e aplicação no desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos orgânicos

PALAVRAS-CHAVE: orto-quinonas; para-quinonas; potencial de ionização; reatividade química; simulação computacional.

INTRODUÇÃO

A sociedade atual exige mecanismos mais sustentáveis e eficientes para o armazenamento energético devido a implementação crescente de energias renováveis (GOODENOUGH; KIM, 2010). As quinonas surgiram como ótimos materiais para composição química de baterias devido ao baixo custo e a diversidade estrutural, essas moléculas permitem realizar adaptações eletroquímicas viabilizando confeccionar dispositivos sustentáveis para o armazenamento de energia (KIM et al., 2016). Como este grupo de moléculas orgânicas constituem de anéis aromáticos, apresentando dois grupos carbonilas que podem ser orientados nas posições orto e para, é possível obter diferentes propriedades eletrônicas em dispositivos organoeletrônicos de armazenamento sob modificações estruturais de quinonas presentes no sistema (MIAO et al., 2018).

Sendo que quinonas pertencem à classe de hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Oxigenados (HPAO), demonstrada na figura a seguir. Essas mesmas substâncias estão presentes por toda natureza e foi reportado que, orto-quinonas e para-quinonas, podem ser sintetizadas nas superfícies dos eletrodos após processos eletroquímicos em nano tubos de carbonos, carbono vítreo e grafite (THOROGOOD et al., 2007). Não apenas experimentalmente, essas moléculas redox-ativas são investigadas em perspectiva teórica por meio de simulações computacionais, visto a grande quantidade de espécies químicas. Diante disso, torna-se de suma importância a investigação detalhada deste grupo de moléculas. Sob perspectiva de estudar suas propriedades eletrônicas, tais como potencial de ionização, afinidade eletrônica, índices de reatividade de Fukui e potencial redox, relacionando as alterações estruturais e a presença de diferentes radicais com essas diferentes propriedades químicas, de forma totalmente teórica. Utilizando simulações computacionais para compreender, conhecer e prever o comportamento de quinonas.

Já que a mecânica quântica é, indubitavelmente, uma das maiores realizações intelectuais do século XX e por consequência tem sido muito utilizada como base teórica que permitiu a compreensão da química de uma forma bem mais profunda do que nos anos anteriores. Essa teoria gerou impacto considerável na química pela qual pode ser verificado suas influências em diversos ramos como modelagem molecular, espectroscopia.

Especialmente a química computacional com suas simulações e modelagem moleculares são ferramentas poderosas para estudar alguns dos conceitos mais abstratos da mecânica quântica. Não só permitem compreender as implicações práticas da equação de Schrödinger (TRISC; SIQUEIRA, 2009). As simulações são consideradas ótimas alternativas para o meio acadêmico justamente pela característica do processamento de centenas de informações em curto intervalo de tempo. Por isso adotado esse viés metodológico nessa pesquisa científica que já se encontra em fase de finalização.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As quinonas são um grupo de substâncias orgânicas na qual possuem características de serem, na maioria das vezes, semivoláteis e coloridas, por exemplo, a antraquinona isolada de *Rubia tinctorum* já era manipulada por civilizações antigas para utilização como corante (FARUSI, 2012). As quinonas são classificadas como fenantraquinonas, naftoquinonas, benzoquinonas e antraquinonas, como apresentadas na figura 1. Observa-se dois agrupamentos de carbonila ($-C=O$) em uma cadeia fechada de seis átomos de carbono contendo ligações duplas ou triplas, tais como um cicloalceno ou cicloalcino, na qual essas carbonilas são localizadas relativamente em arranjos “para” ou “orto”.

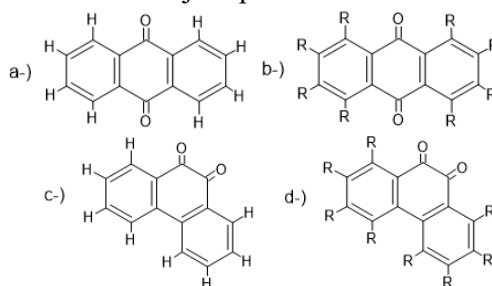


FIGURA 1. Esquema geral estrutural de quinonas. a-) antraquinona não modificada; b-) fenantraquinona não modificada; c-) antraquinona modificada com radicais; d-) fenantraquinona modificada com radicais.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Diante das mais diversas possíveis alterações estruturais de quinonas, é possível obter propriedades demasiadamente interessantes. Logo, a sua sensibilidade a diferentes substituintes e ambientes químicos permitem a possibilidade de modelar propriedades e reações na forma de interesse (PATAI; RAPPOPORT, 1988) para o desenvolvimento de novas baterias sustentáveis com capacidade de competir com as LIBs. Ainda em 2018, novas pesquisas utilizando DFT mostram a influência da estrutura das quinonas no potencial redox e que a utilização de revestimento de polímeros é capaz de restringir a degradação do desempenho de algumas baterias derivadas de quinonas (NAGAMURA et al., 2018)

Modificações estruturais em quinonas com os radicais $-PO_3H_2$, $-COOH$ e $-SO_3H$ permitem obter propriedades eletroquímicas de interesse para o desenvolvimento de novas baterias, devido a solubilidade em água, potenciais redox viáveis para os eletrólitos e o perfil linear da diminuição desta propriedade conforme o aumento de anéis aromáticos na estrutura química dessas moléculas orgânicas (ER et al., 2015). Não só quinonas, mas também há vários outros grupos moleculares orgânicos com atividade redox de potencial eficiência para a construção de novas baterias, como é o caso da aloxazina, derivada da vitamina b12 que apresenta potencial redox baixo o suficiente para ser explorada em eletrólitos de RFBs (LIN et al., 2016)

METODOLOGIA

Na etapa inicial foram investigadas as seguintes moléculas: 9,10-antraquinona, para-benzoquinona, orto-benzoquinona, 1,4-naftoquinona, 1,2-naftoquinona, 9,10-fenantraquinona, 6,13-pentacenoquinona, 5,12-tetracenoquinona, 4,5-pirenoquinona, dibenzo(a,h)antraceno-7,14-diona e benzo(a)antraceno-7,12-diona;

foram obtidas diretamente do programa Avogadro (HANWELL et al., 2012). Visando encontrar os métodos que melhor descrevem as propriedades desses sistemas, sob perspectiva de dois níveis de teoria distintos, métodos semi-empíricos e a DFT. Na qual, na etapa inicial utilizou-se o programa gratuito MOPAC (STEWART, 1982) e, após realizado todo processo de aprendizagem em programação básica, utilizou-se o programa, também gratuito, ORCA (NESSE, 2018).

Em suma, as simulações utilizando esses dois níveis de teoria distintos proporcionou conhecimento do método com melhor custo-benefício, em relação a precisão e velocidade de processamento dos dados. A escolha deste método computacional, fruto da comparação de tempo de simulação, potencial de ionização e afinidade eletrônica entre os métodos, implicou na utilização da ferramenta mais eficiente para estudo quantitativo e qualitativo da densidade eletrônica após a perturbação desses sistemas com ataques eletrofílicos, nucleofílicos e de radicais, assim como seus respectivos potenciais redox posteriormente.

Dos métodos semi-empíricos, foram utilizados os métodos: Austin Model 1 (AM1) (DEWAR et., 1985); também os métodos de James J. P. Stewart Parametrization Model (PM3), Parametrization Model 6 (PM6), Parametrization Model 7 (PM7), sendo que o método PM3, em 1989, foi criado a partir das formulações utilizadas no método criado por Dewar et al, AM1; e, por último, o método Recife Model 1 (RM1) (ROCHA, 2006). Dessa forma, por meio do MOPAC (Molecular Orbital PACKage), devido à possibilidade de implementação dos métodos semi-empíricos citados acima, realizou-se simulações desses sistemas nesse nível de teoria em busca de descrever, de forma eficiente e com baixo custo computacional, as geometrias moleculares e espectros vibracionais dos sistemas.

Para as simulações baseadas na DFT, as simulações estão sendo realizadas utilizando o ORCA, na qual esse possui como campo principal de aplicação em moléculas grandes, complexos de metais de transição a fim de descrever suas respectivas propriedades espectroscópicas (NEESE, 2012). Não só utilizou-se o funcional de troca e correlação B3LYP/G (BECKE, 1998) e a função de onda de bases locais def2-TZVP com a função de onda auxiliar def2/jk e o método RIJK (JENSEN, 2013), mas também o funcional PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof), na qual não é um modelo empírico e foi elaborado conservando as características da LDA (PERDEW et al., 1982), em um caso com a função de onda de bases locais def2-TZVP e outro com 6-311G. As estruturas tiveram suas geometrias otimizadas minimizando as forças intermoleculares.

Na etapa posterior, utilizando o método computacional escolhido na etapa anterior, foram investigadas as propriedades reativas de quinonas com base nos índices de reatividade de Fukui. Sendo possível prever quais são os sítios mais reativos dessas quinonas e, além disso, analisar as diferenças existentes entre quinonas em suas orientações orto e para. Mas, para isso, elaborou-se um código computacional de linguagem híbrida entre Bash e Python para todas as implicações matemáticas para o cálculo dessa propriedade fosse feita de forma automatizada, assim permitindo realizar uma análise qualitativa do perfil dos sítios reativos de orto e para quinonas.

Agora, na etapa que está sendo efetuada, elaborou-se as estruturas das quinonas modificadas com os grupos funcionais: -COOH, -OH, -SH(Tiol), -CH=O, -NO₂, -PO₃H₂, -SO₃H. Sendo que estes dois radicais não citados no plano de extensão do projeto foram também estudados devido aos seus comportamentos intrigantes na questão de solubilidade (ER et al., 2015). Com o mesmo funcional de troca e correlação com a função de ondas de bases locais, escolhido anteriormente, foram realizadas as simulações para obtenção dos índices de reatividade de Fukui, potencial de ionização (PI) e afinidade eletrônica (AE). Esses foram obtidos através de códigos auxiliares, com base nas fórmulas a seguir:

$$PI = \text{Energia total no estado padrão} - \text{Energia total no estado positivo}$$

$$AE = \text{Energia total no estado negativo} - \text{Energia total no estado padrão}$$

Esses resultados foram com os obtidos após a simulações utilizando o código computacional que descreve os potenciais redox de quinonas para transferência de um único elétron. Com base no diagrama a seguir:

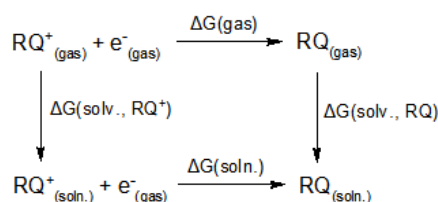


Diagrama 1. Ciclo termodinâmico elaborado para obter a energia livre de Gibbs, com base no trabalho de Namazian et al, 2010.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Para isso esse código computacional foi utilizado com o método computacional escolhido nas etapas das anteriores, assim como a constante dielétrica dos solventes. Dada esta informação ao código, realiza-se um total de 5 simulações para cada uma destas moléculas orgânicas. Seguindo respectivamente as seguintes etapas: otimização de geometria em carga 0 e contribuições termodinâmicas advindas dos modos vibracionais; cálculo SCF do sistema com carga +1 para obter o PI exclusivamente; otimização de geometria em carga +1 com as contribuições termodinâmicas; otimização de geometria com carga 0, efeito solvente e contribuições termodinâmicas; otimização de geometria com carga +1, efeito solvente e contribuições termodinâmicas. Todas estas simulações são realizadas no software Orca (NESSE, 2018) e para consideração do efeito solvente foi utilizado o modelo CPCM (“conductor-like polarizable continuum model”).

Logo, foram realizadas um total de 720 simulações computacionais nesta etapa. Usando o bash Linux este código realizou as operações matemáticas apresentadas nas seções anteriores para obter o valor dos potenciais redox em eV. Esses resultados foram sistematizados permitindo melhor análise do comportamento redox destas moléculas em diferentes orientações do grupo C=O, grupos orgânicos substituintes e solventes

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao comparar o tempo necessário para realizar otimização de geometria das 11 quinonas estudadas, observou-se demasiada diferença na velocidade de processamento de dados entre os funcionais PBE e B3LYP/G. Na qual o funcional PBE com a função de onda 6-311G realizou, para a 6,13-pentacenoquinona, essa operação utilizando apenas 11,7% do tempo gasto para o funcional B3LYP/G. Entretanto, essa diferença relativamente drástica diminui quando o sistema possui menor número de átomos, visto que para orto-benzoquinona e para-benzoquinona gastaram, respectivamente, 50% e 62%.

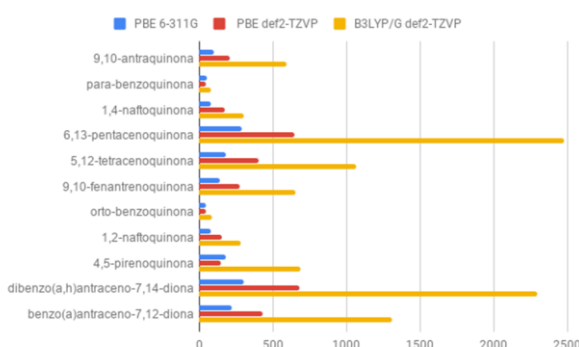


Gráfico 1. Tempo de simulação, em segundos, gasto para otimização de geometria de quinonas

Fonte: Elaborada pelo próprio autor

Nesse diagrama, os tempos de simulação utilizando métodos semiempíricos não estão presentes pelo fato de serem quase instantâneos. Entretanto, ao analisar sua precisão em descrever os potenciais de ionização, notou-se que são significativamente ineficientes para descrição da energia do sistema dos que foram investigados. Conforme a tabela a seguir:

Tabela 1. Potencial de ionização de quinonas, em eV, utilizando métodos da DFT e semiempíricos.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor

	PBE		B3LYP/G		Semi-empírico			
	6-311G	def2-TZVP	def2-TZVP	AM1	PM3	PM6	PM7	RM1
9,10-antraquinona	8,9	8,9	9,1	10,1	10,2	10,2	10,3	9,9
para-benzoquinona	9,2	9,0	9,9	10,9	10,9	10,6	10,6	10,8
1,4-naftoquinona	8,7	8,8	9,7	10,3	10,3	10,4	10,4	10,1
6,13-pentacenoquinona	7,6	7,6	7,8	9,1	9,1	9,3	9,3	8,9
5,12-tetracenoquinona	8,0	8,1	8,1	9,1	9,2	9,4	9,4	9,0
9,10-fenantrenoquinona	8,1	8,1	8,5	9,6	9,4	9,6	9,6	9,2
orto-benzoquinona	8,9	9,0	9,5	10,3	10,3	9,9	9,9	10,2
1,2-naftoquinona	8,4	8,4	8,9	9,7	9,8	9,8	9,8	9,6
4,5-pirenoquinona	8,1	8,1	8,3	9,1	9,2	9,3	9,3	9,0
dibenzo(a,h)antraceno-7,14-diona	7,2	7,3	7,6	8,6	8,8	9,0	9,0	8,6
benzo(a)antraceno-7,12-diona	7,6	7,7	7,9	8,9	9,0	9,2	9,2	8,8

Diante disso, foi escolhido o método computacional que possui o funcional de troca e correlação PBE com a função de onda auxiliar 6-311G, pois apresentou o melhor custo-benefício em simular quinonas. Assim, com a escolha do melhor método computacional, foi possível obter os resultados das reatividades químicas dessas moléculas, orientadas na posição orto e para e, também, modificada e não modificada com um radical $-NH_2$.

FIGURA 2. Índice de reatividade de Fukui da 9,10-antraquinona, não modificada, sob ataque:
a-) eletrofilico; b-) nucleofilico; c-) de radical.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

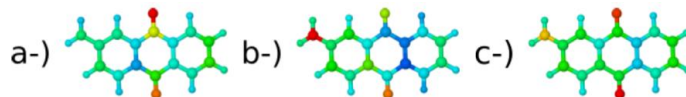
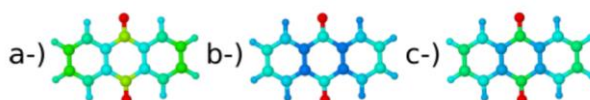


FIGURA 3. Índice de reatividade da 9,10-antraquinona, modificada com um grupo $-NH_2$, sob ataque:
a-) eletrofilico; b-) nucleofilico; c-) de radical.

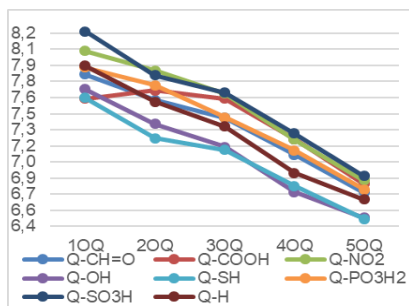
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.



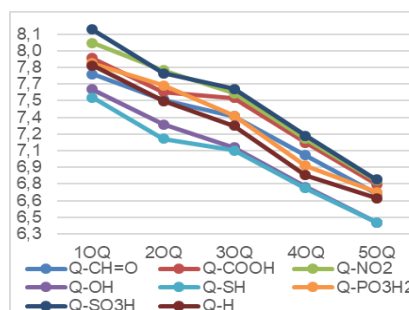
De forma geral, a reatividade química se apresentou mais específica em seus respectivos anéis aromáticos, visto que sua parte mais reativa se localizou, cor vermelha das figuras 1 e 2, em seus grupos carbonilas. Em contrapartida, essa tendência reativa destas quinonas não foi capaz de prever o comportamento reativo destas moléculas quando modificada com o grupo $-NH_2$.

Por fim, os resultados obtidos para os potenciais redox foram bem interessantes, visto que é possível observar a tendência de quinonas a apresentar valores maiores ou menores de acordo com a forma que seus grupos carbonilas estão orientados e a presença de radicais em suas respectivas estruturas. Os resultados para potencial redox serão refeitos para transferência de 2 elétrons.

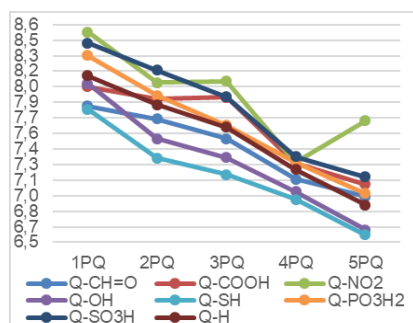
I-a



II-a



I-b



II-b

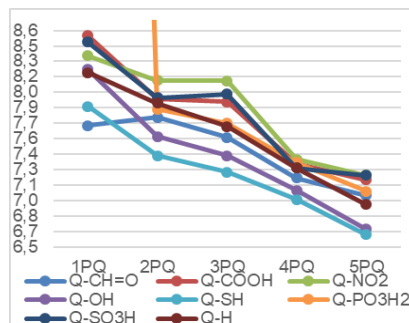


Gráfico 2. Comparação dos potenciais redox (E^0), em V, de quinonas modificadas com diferentes substituintes orgânicos, orientação dos grupos $C=O$ e tipo de solvente. Solventes I-água e II-éter monoetilico de etileno glicol; nas moléculas: a- orto-quinonas e b- para-quinonas.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor

CONCLUSÕES

Com base em todos os resultados apresentados, conclui-se que as quinonas apresentam sensibilidade a diversos fatores, mas suas propriedades químicas dependem demasiadamente de seus grupos carbonilas, a forma que estão dispostos em seus respectivos anéis aromáticos. A diferença de solubilidade de quinonas nos solventes não alteraram de forma significativa os valores dos potenciais redox. Nota-se uma relação interessante entre os potenciais redox e sítios reativos, já que valores diferentes implicam em comportamentos reativos diferentes na estrutura química desses sistemas. Por fim, o substituinte orgânico que implicou em maiores alterações nas propriedades químicas aqui investigadas foi o tiol (-SH), ou seja, as quinonas se apresentaram mais sensíveis a essa modificação estrutural. Sendo o método com o funcional de troca e correlação PBE com a função de onda auxiliar 6-311G, mais eficiente em investigar essas quinonas.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a FAPESP pela oportunidade de financiamento a esse trabalho de iniciação científica.

REFERÊNCIAS

- BECKE, A. D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact -functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n.7, 1998. Disponível em <<https://doi.org/10.1063/1.464913>>.
- DEWAR, M. J. S.; ZOEBSCH, E. G.; HEALY, E. F.; STEWART, J. J. P. AM1- a new general-purpose quantum-mechanical molecular-model. **Journal of the American Chemical Society**, v. 107, n. 13, p. 3902-3909, 1989.
- ER, S. et al. Computational design of molecules for an all-quinone redox flow battery. **Chemical Science**, v. 6, n. 2, p. 885–893, 2015.
- FARUSI, G. Indigo: recreating Pharaoh's dye - **Science in School** - Autumn 2012- p.40-46.
- GOODENOUGH, J. B.; KIM, Y. Challenges for rechargeable Li batteries. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 3, p. 587–603, 2010.
- HANWELL, M. D. et al. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **Journal Of Cheminformatics**, v. 4, n. 1, p.17, ago. 2012.
- JENSEN, F. Atomic orbital basis sets. **Wiley Online Library**, v. 3, n. 3, p. 273-295, 2013.
- KIM, K. C. et al. First-Principles Density Functional Theory Modeling of Li Binding: Thermodynamics and Redox Properties of Quinone Derivatives for Lithium-Ion Batteries. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 7, p. 2374–2382, 2016.
- LIN, K. et al. A redox-flow battery with an alloxazine-based organic electrolyte. **Nature Energy**, v. 1, n. 9, p. 1–8, 2016.
- MIAO, L. et al. The structure-electrochemical property relationship of quinone electrodes for lithium-ion batteries. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 19, p. 13478–13484, 2018.
- NAGAMURA, N. et al. Electronic States of Quinones for Organic Energy Devices: The Effect of Molecular Structure on Electrochemical Characteristics. **ACS Applied Energy Materials**, v. 1, n. 7, p. 3084–3092, 2018.
- NAMAZIAN, M.; LIN, C.Y.; COOTE, M.L.. Benchmark Calculations of Absolute Reduction Potential of Ferricinium/Ferrocene Couple in Nonaqueous Solutions. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v.6, n.9, p.2721–2725, 2010.
- NESSE, F. The ORCA program system. **Wiley Online Library**, v. 8, n. 1, p. 73-78, 2012. Disponível em <<https://doi.org/10.1002/wcms.81>>.
- NESSE, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. **Wiley Online Library**, v. 8, n. 1, 2018.
- PATAI, S; RAPPOPORT, Z. **The Chemistry of the Quinonoid Compounds**, vol 2. John Wiley & Sons, 1988.
- Perdew, J. P.; Parr, R. G.; Levy, M.; Balduz, J. L. Density-Functional Theory for Fractional Particle Number: Derivative Discontinuities of the Energy. **Phys. Rev. Lett.**, v. 49, 1982. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.49.1691>>.
- ROCHA, G.B. et al. RM1: a Reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I. **Journal of Computational Chemistry**, v. 27, p. 1101-1111, 2006.
- STEWART, J. J. P.; CSÁSZÁR, P.; PULAY, P. Fast Semiempirical Calculations. **Journal Computational Chemistry**, v.3, n.2, p.227-228, 1982.
- THOROGOOD, C. A. et al. Differentiating between ortho- and para-quinone surface groups on graphite, glassy carbon, and carbon nanotubes using organic and inorganic voltammetric and X-ray photoelectron spectroscopy labels. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 20, p. 4964–4974, 2007.
- TRSIC, M.; SIQUEIRA, M.F.P.: **Química Quântica**, 2009. 1ª edição.