



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**A Reação Atmosférica entre Dimetil-sulfóxido e Radicais Cloro**

**Relatório de Estágio Supervisionado**

**SOLANGE VANDRESEN**

**Aluna**

**STELLA MARIS RESENDE**

**Orientadora**

**Florianópolis  
2004**

**SOLANGE VANDRESEN**

**A REAÇÃO ATMOSFÉRICA ENTRE DIMETIL-SULFÓXIDO E RADICAIS CLORO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Disciplina QMC 5231 – Estágio Supervisionado, do Curso de Graduação em Química, da Universidade Federal de Santa Catarina, desenvolvido no segundo semestre de 2004.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Stella Maris Resende

Florianópolis, novembro de 2004.

Não está na natureza das coisas que o homem realize um descobrimento súbito e inesperado; a ciência avança passo a passo e cada homem depende do trabalho de seus antecessores.

Ernest Rutherford

## AGRADECIMENTOS

*Em especial à professora Stella Maris Resende pela incansável paciência e atenção, por todo seu inestimado apoio e brilhante orientação, tornando possível a realização deste trabalho;*

*Ao professor Josefredo, pelas discussões concedidas;*

*Aos colegas do Laboratório de Química Teórica e Computacional pelo carinho, ajuda e compreensão;*

*Ao meu namorado Ademir e a todos os meus familiares em quem encontrei amor, sabedoria e compreensão durante toda a jornada de luta pela realização deste objetivo;*

*Enfim, a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a concretização deste trabalho.*

## ÍNDICE GERAL

### RESUMO

#### 1. INTRODUÇÃO

|   |   |
|---|---|
| 1.1. O ciclo do enxofre na atmosfera..... | 1 |
|---|---|

#### 2. OBJETIVOS

|                            |   |
|----------------------------|---|
| 2.1. Objetivos gerais..... | 5 |
|----------------------------|---|

#### 3. CÁLCULOS

|                           |   |
|---------------------------|---|
| 3.1. Teoria Quântica..... | 6 |
|---------------------------|---|

|                                  |   |
|----------------------------------|---|
| 3.2. Métodos Computacionais..... | 9 |
|----------------------------------|---|

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| 3.3. Metodologia de cálculo..... | 11 |
|----------------------------------|----|

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

|  |    |
|--|----|
| 4.1. O Estudo da reação entre DMSO e Cl..... | 13 |
|--|----|

|   |    |
|---|----|
| 4.2. A importância Atmosférica da Reação entre DMSO e Cl..... | 25 |
|---|----|

|                   |    |
|-------------------|----|
| 5. CONCLUSÃO..... | 26 |
|-------------------|----|

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 27 |
|------------------------------------|----|

## RESUMO

Nos últimos anos, a química atmosférica dos compostos de enxofre tem recebido especial atenção devido à recente identificação da sua importância na formação de aerossóis atmosféricos e seu impacto na saúde humana, clima da Terra e precipitação ácida.

O dimetil-sulfóxido (DMSO) é uma das fontes naturais de emissão de enxofre para a atmosfera. Este composto é também um dos produtos principais na decomposição atmosférica do sulfeto de dimetila (DMS), na presença de radicais OH. Devido à sua baixa volatilidade, poucos estudos sobre a sua decomposição foram realizados, o que torna, de certa forma, obscuro o seu destino na atmosfera.

Utilizando a Química Computacional, nós estudamos teoricamente a reação entre DMSO e radicais cloro, com o objetivo de se determinar o mecanismo e a cinética dessa reação na atmosfera.

Iniciamos o estudo investigando as possibilidades de formação de complexos de van der Waals entre DMSO e Cl. Foram obtidos quatro complexos, resultantes de diferentes interações entre DMSO e radicais Cl, onde no complexo de maior estabilidade a ligação intermolecular ocorre entre o átomo de enxofre e o cloro. Este complexo é estável por uma energia de  $-18,25$  Kcal/mol, em nosso melhor nível de cálculo, CCSD(T)/CBS.

Posteriormente, estudamos os possíveis produtos da reação entre DMSO e Cl, onde quatro canais foram analisados. Os canais que levam aos produtos  $\text{CH}_3\text{SOCH}_2 + \text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{SOCl} + \text{CH}_3$  e  $\text{CH}_3\text{SO} + \text{CH}_3\text{Cl}$  são favoráveis termodinamicamente, e o canal para a produção de  $\text{CH}_3\text{SCH}_3 + \text{OCl}$  não é favorável. Os estados de transição para cada um destes canais foram obtidos, o que permitiu determinar as suas constantes cinéticas e o mecanismo da reação. O caminho de reação mais eficiente é a formação de  $\text{CH}_3\text{SOCH}_2 + \text{HCl}$ , e a constante de velocidade obtida para a reação global é  $1,2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , valor que está em excelente concordância com os obtidos experimentalmente.

# 1. INTRODUÇÃO

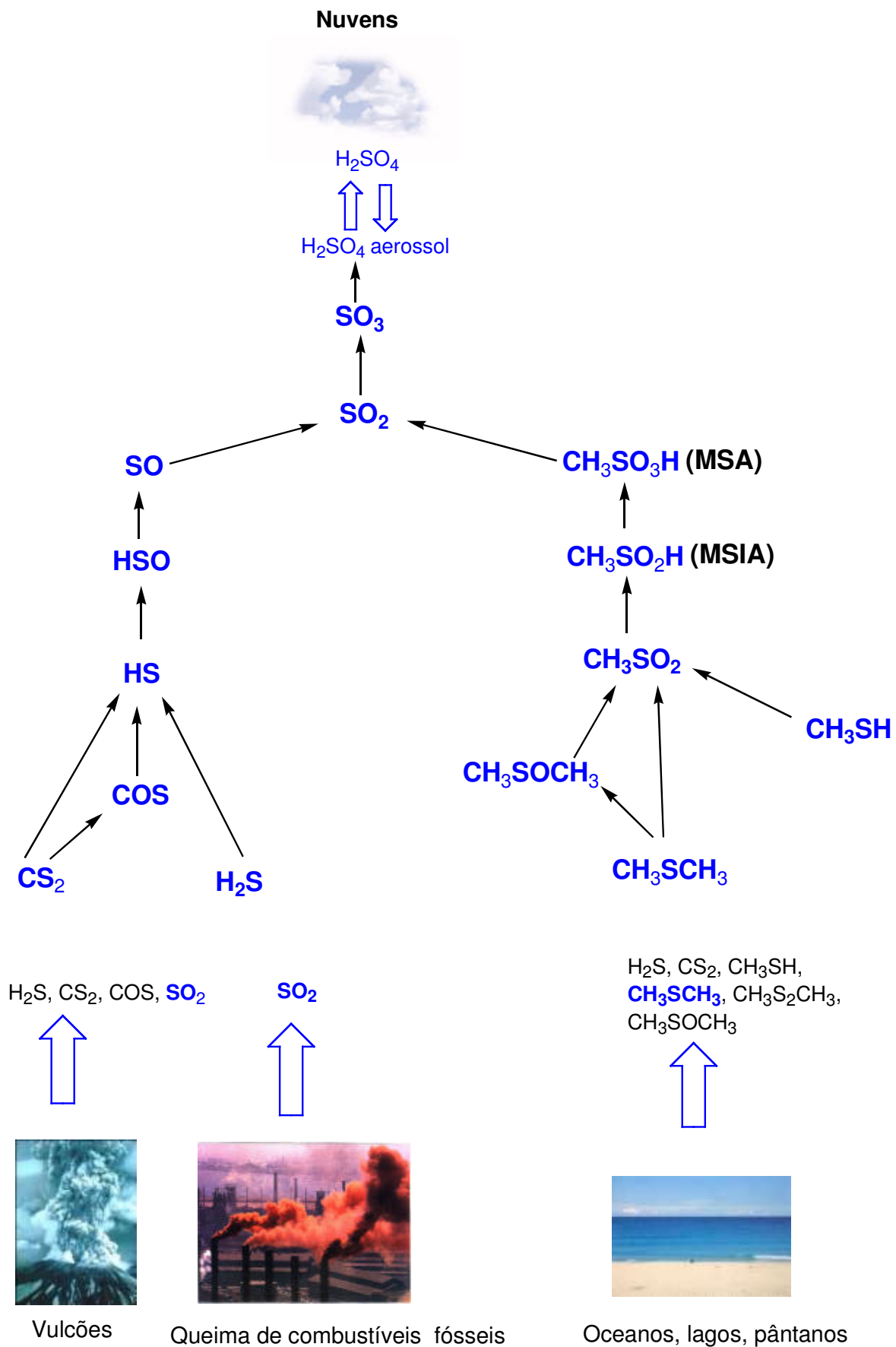
## 1.1. O Ciclo atmosférico do Enxofre

Existem dois tipos de fontes de emissão de enxofre para a atmosfera, a natural e a antropogênica. As fontes antropogênicas são especialmente a queima de combustíveis fósseis e as atividades metalúrgicas, gerando principalmente  $\text{SO}_2$  e  $\text{CS}_2$ .<sup>1</sup> As principais fontes de emissão natural de enxofre são a decomposição da matéria orgânica, especialmente em ambientes aquáticos, e os vulcões. No primeiro caso, em geral, os compostos originados apresentam baixo estado de oxidação, sendo conhecidos como compostos reduzidos de enxofre. Entre eles, os principais são  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{SH}$ ,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  (DMS),  $\text{CH}_3\text{S}_2\text{CH}_3$  (DMDS) e  $\text{CH}_3\text{SOCH}_3$  (DMSO).<sup>2</sup> Já os vulcões liberam primordialmente  $\text{SO}_2$ , mas foram observadas também razoáveis quantidades de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$  e  $\text{COS}$ .<sup>1</sup>

Na atmosfera, os compostos reduzidos de enxofre são oxidados principalmente a  $\text{SO}_2$  e ácido metanossulfônico (MSA). O  $\text{SO}_2$  pode ser oxidado gerando  $\text{SO}_3$  e consecutivamente  $\text{SO}_4^{2-}$ . Esses compostos ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e MSA) podem gerar aerossóis. Esses aerossóis podem causar importantes conseqüências ambientais, pois eles são bons núcleos de condensação de nuvens, devido ao seu tamanho e hidroflicidade.<sup>3</sup>

Mudanças nas concentrações destes núcleos podem alterar a concentração de gotas nas nuvens, a refletividade da superfície de cada gota, além de propriedades radiativas das nuvens. Um aumento na densidade destas nuvens pode reduzir a intensidade de radiação que chega à superfície da Terra. Conseqüentemente, como a população de algas é regulada pela temperatura e luz solar, esse aumento pode ocasionar uma diminuição na população de algas planctônicas, reduzindo a liberação de compostos de enxofre para a atmosfera, especialmente DMS. Dessa forma, observa-se claramente que a regulação do clima pode ser afetada pela presença desses compostos de enxofre.<sup>3-6</sup>

Os radicais  $\text{OH}$  e  $\text{NO}_3$ , as moléculas  $\text{O}_3$  e  $\text{O}_2$  e os halogênios são oxidantes encontrados na atmosfera, e acredita-se que sejam os principais responsáveis pela oxidação dos compostos reduzidos de enxofre. No entanto, muitas questões ainda estão pendentes sobre estas reações, como quais compostos reagem preferencialmente com cada oxidante, os intermediários formados, qual oxidante é mais importante e como se processa a reação. Na Figura 1 representamos os aspectos principais do que se conhece



**Figura 1-** Representação do ciclo atmosférico de enxofre.



hoje para o ciclo de enxofre na atmosfera<sup>2,7</sup>, tendo em vista a incerteza quanto aos mecanismos que regem as etapas das reações, além da dificuldade na determinação da importância de certos compostos intermediários.

O sulfeto de dimetila (DMS) é o principal composto de enxofre reduzido produzido pela atividade biológica, principalmente nos oceanos. É responsável por cerca de 60% das emissões de compostos de enxofre liberados no ambiente, correspondendo a aproximadamente 25% do fluxo total de enxofre para a atmosfera.<sup>2,8</sup> Outro composto de enxofre que têm despertado interesse em suas reações atmosféricas é o dimetil-sulfóxido (DMSO), principalmente após ter sido observado na superfície marinha, em amostras de água da chuva e em aerossóis.<sup>9,10</sup> Está presente na água do mar em quantidades superiores ao DMS, mas devido à sua baixa volatilidade, poucos estudos têm sido realizados sobre a sua decomposição, o que torna, de certa forma, obscuro o seu destino na atmosfera.<sup>11</sup>

Atualmente, acredita-se que a principal fonte de DMSO na atmosfera seja a oxidação do DMS na presença de radicais OH. A adição de OH a DMS forma o aduto  $\text{CH}_3\text{S}(\text{OH})\text{CH}_3$ , e a posterior reação deste aduto com  $\text{O}_2$  leva ao composto DMSO. Reações de DMS com óxidos halogenados podem ser fontes atmosféricas adicionais de DMSO.<sup>12</sup>

Com relação à importância do DMSO na química atmosférica do enxofre, existem ainda muitas controvérsias em relação ao seu mecanismo de oxidação. Sabe-se que o DMSO pode ser removido da atmosfera por processos heterogêneos, através de aerossóis e formação de nuvens, e também por reações homogêneas.<sup>13</sup> Em fase gasosa, acredita-se que o DMSO possa reagir com oxidantes rotineiramente encontrados na atmosfera como OH,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{O}_3$  e Cl.<sup>13</sup> Importantes investigações, experimentais e teóricas,<sup>14-22</sup> sobre a reação de DMSO com radicais OH já foram publicadas, mostrando que a reação é muito rápida. Contudo, o mecanismo e os principais produtos desta reação são ainda conflitantes. A respeito da reação de DMSO com os outros oxidantes, poucos resultados estão disponíveis para a reação com  $\text{NO}_3$  e  $\text{O}_3$ .<sup>15,18</sup>

No entanto, embora não exista nenhuma fonte significativa de cloro na troposfera, e apesar de estar presente em quantidades menores que os outros oxidantes citados, em áreas não poluídas, onde a concentração dos outros oxidantes é pequena, a sua concentração pode atingir níveis suficientes para que a reação com compostos de enxofre, como o DMSO, seja importante.<sup>23-25</sup> Uma prova disto são as investigações prévias<sup>15,18,26,27</sup> em nível experimental, a respeito da reação entre DMSO e radicais cloro,

que mostram que esta reação é rápida. Nessas investigações, apesar da razoável concordância em relação à constante de velocidade determinada, as divergências quanto aos produtos obtidos, a proporção de cada um, o mecanismo da reação, e enfim, o verdadeiro papel dessa reação para a decomposição atmosférica do DMSO, não foram totalmente esclarecidos.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivos gerais

A ausência de informações sobre certos aspectos da dinâmica do ciclo de enxofre na atmosfera, envolvendo compostos diretamente relacionados a processos químicos relevantes para a manutenção da vida na Terra, além das divergências quanto aos produtos obtidos na reação entre DMSO e Cl em investigações prévias, deixaram evidente a necessidade de se estudar minuciosamente esse sistema.

Somado a esses fatores, a versatilidade e possibilidade de fornecer um estudo completo e quantitativamente confiável através da Química Computacional, impulsionaram ainda mais o interesse na investigação dessa reação.

Através de cálculos teóricos, analisaremos a possibilidade de formação de complexos de van der Waals entre DMSO e Cl, estudaremos os possíveis produtos e caminhos da reação com o intuito de se determinar a cinética e propor um mecanismo para a reação .

### 3. CÁLCULOS

#### 3.1. Mecânica Quântica

A química quântica,<sup>28,29</sup> empenhada em descrever os sistemas moleculares inicialmente analisados apenas experimentalmente, está fundamentada na resolução da equação de Schrödinger, equação 1:

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (1)$$

O termo  $\hat{H}$  (hamiltoniano) descreve os movimentos eletrônico e nuclear da molécula, o termo  $E$  é a energia total do sistema e a função de onda  $\psi$  possui toda a informação sobre as partículas que compõem o sistema, considerando tanto a parte eletrônica como nuclear.

A aproximação que consiste na separação dos movimentos eletrônico e nuclear é a chamada aproximação de Born-Oppenheimer. Ela baseia-se fundamentalmente nos fatos de os núcleos apresentarem massas muito superiores às dos elétrons e de o movimento dos elétrons ser muito mais rápido em consequência disto. Como resultado, podemos obter uma equação de Schrödinger que representa o movimento dos núcleos e uma para o movimento dos elétrons. Entretanto, a determinação da estrutura eletrônica a partir da resolução analítica da equação de Schrödinger é possível apenas para a molécula de hidrogênio, e a determinação de sistemas mais complexos só é viável a partir de métodos numéricos.

Nesse sentido, surgiu o método de Hartree, que parte do pressuposto de que cada elétron movimentar-se sob a ação de um campo médio, resultante da repulsão dos outros elétrons e da atração do núcleo. Este método também é chamado de método do campo autoconsistente (SCF), do inglês *self-consistent-field*. O método SCF permite a obtenção de soluções para as funções de onda do sistema a partir de uma função tentativa, utilizando-se o princípio variacional.

No entanto, ele desconsidera a variável eletrônica do spin e ignora o princípio da anti-simetria da função de onda eletrônica, os quais foram posteriormente introduzidos por Fock, originando o que se conhece hoje como método de Hartree-Fock (HF). O método HF, contudo, é aplicável somente a sistemas atômicos e moleculares com pequeno número de elétrons. No intuito de corrigir esta deficiência, Roothaan desenvolveu um

método onde a função de onda é representada como combinações lineares de um conjunto completo de funções já conhecidas, chamadas de funções de bases, com coeficientes a serem determinados. Esses coeficientes são chamados parâmetros variacionais. O método ficou então conhecido como método de Hartree-Fock-Roothaan.

A função de base ideal a ser utilizada num cálculo teórico deve ser uma função infinita que descreva, da melhor forma possível, os orbitais moleculares do sistema em estudo. No entanto, a função de base real é finita, mas a escolha da base deve ser representativa para o sistema. No método de Hartree-Fock, a função de onda total é o produto das funções de onda de cada elétron, ou seja, os orbitais atômicos. Cada orbital atômico é normalmente expandido em funções de base, e um conjunto mínimo de funções de base consiste de uma única função para cada orbital atômico. Um conjunto estendido de funções de base é um conjunto maior que o mínimo. Um conjunto de base *double-zeta* (DZ) é obtido trocando cada função de uma base mínima por duas, que diferem nos expoentes ( $\xi$ ) de suas exponenciais. Num conjunto *triple-zeta* (TZ), são três funções para cada orbital, e assim por diante.

Atualmente, dispomos de grande variedade de tipos e tamanhos de função de base, muitos deles já implementados nos programas para química computacional. A nomenclatura destas bases é definida pelos seus autores, onde se identifica o número de funções que elas contém, mas os detalhes não serão abordados aqui. Podemos citar como exemplos as bases 6-31G(d,p)<sup>30</sup> e cc-pVDZ<sup>31</sup>, que são do tipo *double-zeta*, enquanto que a base cc-pVTZ<sup>32</sup> é do tipo *triple-zeta*, e a cc-pVQZ<sup>33</sup> é uma base de ordem *quadruple-zeta*.

As energias calculadas através da aproximação do campo médio feita por Hartree, não levam em consideração os movimentos instantâneos dos elétrons, que estão relacionados entre si (correlacionados). A diferença entre a energia exata e a energia obtida pelo método de HF é chamada de energia de correlação, como mostra a equação 2:

$$\Delta E_{\text{corr}} = E_{\text{ex}} - E_{\text{HF}} \quad (2)$$

Existem diferentes maneiras de se corrigir as energias calculadas pelo método de HF através da inclusão da correlação eletrônica, e uma delas está fundamentada na Teoria da Perturbação. Esta teoria é de grande utilidade na resolução de problemas que são muito parecidos com alguma situação que possua solução exata. Pode ser aplicada a qualquer sistema B resultante de um sistema A pela introdução de uma perturbação

contínua e pequena. Desse modo, as energias e funções de onda aproximadas de B podem ser obtidas através das correções das perturbações das energias e funções de onda de A, cuja solução exata da equação de Schrödinger deve ser conhecida.

Møller e Plesset<sup>34</sup> desenvolveram um tratamento perturbativo de átomos e moléculas onde a função de onda não perturbada (sistema A) é a função de Hartree Fock, o qual foi denominado de teoria de Perturbação de Møller-Plesset (MP). Esta correção pode ser realizada em diferentes níveis, sendo que as mais comuns, por sua facilidade de implementação, são as correções em 2ª e 4ª ordem, designadas por MP2 e MP4. Outra forma de se incluir a correlação eletrônica é através do método *Coupled Cluster* (CC),<sup>35,36</sup> e suas variantes (*Quadratic Configuration Interaction* – QCI). Neste caso, obtém-se a função de onda real do sistema a partir da aplicação dos operadores de *cluster* na função de onda de Hartree Fock. Na aplicação mais comum, inclui-se a correção para excitações de 1 e 2 elétrons, (CCSD) e as excitações triplas de forma perturbativa (CCSD(T)).

É relevante também salientar que, na determinação da estrutura eletrônica de sistemas de camada aberta, que apresentam elétrons desemparelhados, faz-se necessário a utilização de uma metodologia diferente, que inclua o spin. Utiliza-se então o método de Hartree-Fock não restrito (UHF), que considera o spin de cada elétron explicitamente. Esse tratamento tem uma deficiência que é corrigida posteriormente com a projeção do spin, originando a metodologia PUHF. A mesma nomenclatura é usada para os métodos correlacionados (UMP2 e PMP2) .

Até o momento, discutimos muito a respeito das interações eletrônicas das moléculas, desconsiderando a influência nuclear sobre o sistema. Num sistema onde N representa o número de átomos de uma molécula, existem 3N variáveis que descrevem o movimento nuclear. Se considerarmos 3 variáveis para o movimento de translação e 3 para a rotação, podemos obter 3N-6 coordenadas que descrevem os movimentos vibracionais de uma molécula (3N-5 para moléculas lineares). Cada configuração nuclear tem sua energia. O conjunto de todas as configurações possíveis é chamado de superfície de energia potencial (SEP), e tem 3N-6 dimensões (3N-5 para as moléculas lineares). Os pontos de mínima ou de máxima energia nesta superfície são chamados de “pontos estacionários”. A modificação sistemática das coordenadas nucleares da molécula para se encontrar estes pontos é chamada de otimização de geometria. Os pontos estacionários de energia mínima correspondem a configurações nucleares estáveis.

A partir do conhecimento dos movimentos translacional, rotacional e vibracional de uma molécula, podemos obter importantes propriedades termodinâmicas, como entalpia e energia de Gibbs. A análise das mesmas permite-nos julgar se os complexos e os produtos de uma reação são ou não favoráveis termodinamicamente e, dentre eles, quais apresentam maior espontaneidade.

### 3.2. Métodos Computacionais

Os métodos computacionais para resolução da equação de Schrödinger eletrônica que utilizam o procedimento descrito anteriormente são denominados de métodos *ab initio* (por primeiros princípios). Existem também métodos aproximados, onde a resolução das equações é substituída pela inclusão de parâmetros obtidos experimentalmente (semi-empíricos), mas o custo desta simplificação é a perda da precisão e da confiabilidade presentes no método *ab initio*, as quais são necessárias para tratar corretamente o sistema a ser avaliado. Em um estudo, deseja-se obter a SEP incluindo-se totalmente a correlação eletrônica e utilizando-se um conjunto de funções de base infinito. Como não é possível, por questões operacionais e computacionais, considera-se que a geometria não varie muito depois de otimizada com um nível razoável. Desta forma, esta geometria é utilizada para se realizar cálculos onde a correlação eletrônica é incluída, e também uma base de tamanho maior. Estes são os “cálculos de energia no ponto”.

Quando não é possível a realização de cálculos para se incluir a correlação eletrônica em alto nível, uma aproximação que funciona bem é a da Aditividade.<sup>37,38</sup> Ela diz que o que se ganha em correlação com uma base pequena (BP) é o mesmo que se ganharia com uma base grande (BG). Sejam C1 e C2 dois níveis de correlação. Então:

$$E_{C2/BG} - E_{C2/BP} = E_{C1/BG} - E_{C1/BP}$$

$$E_{C2/BG} = E_{C2/BP} + E_{C1/BG} - E_{C1/BP}$$

Desta forma, podemos obter um nível de correlação eletrônica alto com cálculos de menor custo computacional.

Através da química computacional, podemos obter estruturas de estados de transição e intermediários de curto tempo de vida, espectros, parâmetros termodinâmicos e cinéticos, além de contornar problemas experimentais como a ocorrência de reações paralelas. A química computacional também pode evitar possíveis erros na determinação de

constantes cinéticas associados a reagentes gerados em estados eletrônicos excitados, o que pode ocorrer a nível experimental.

Como podemos observar, a química computacional pode nos fornecer muitas informações e com elevado grau de acuracidade, basta o discernimento na escolha do melhor método a ser utilizado para o sistema em estudo. A escolha do método dependerá de vários fatores, como a natureza da molécula, o tipo de informação procurada, recursos computacionais, que estão diretamente relacionados ao nível de cálculo empregado, tempo de cálculo, etc. Enfim, uma análise criteriosa do sistema em estudo e um amplo conhecimento nessa área certamente tornarão possível a obtenção de resultados com o grau de precisão necessário.



### 3.3. Metodologia de cálculo

A estrutura eletrônica de cada espécie envolvida na reação em estudo foi determinada através de cálculos utilizando o pacote de programas Gaussian 98.<sup>39</sup> As otimizações e cálculos de frequência foram conduzidos com o nível de teoria UMP2/6-31G(d,p), uma vez que o sistema a ser investigado apresenta número ímpar de elétrons. Em consequência disso, fizemos uma correção de spin para todos os cálculos executados em nível perturbativo, de forma que nossos resultados estão em nível PMP2.

Posteriormente, com o intuito de se alcançar o limite para uma base de tamanho infinito, através da metodologia CBS (*Complete Basis Set*),<sup>40</sup> realizamos cálculos de energia no ponto nos níveis PMP2/cc-pVDZ, PMP2/cc-pVTZ e PMP2/cc-pVQZ. Esta metodologia baseia-se no fato de que, usando as funções de base do tipo *correlation consistent*, cc-pVNz, onde N=2,3,4,5..., a energia pode ser ajustada através da seguinte função:

$$E_{(n)} = E_{\infty} + B e^{-cn}$$

onde E é a energia com uma base infinita. Através dos cálculos citados acima, podemos obter os três parâmetros  $E_{\infty}$ , B e C. Introduzimos também um melhor nível de correlação eletrônica através de cálculos no nível CCSD(T)/6-31G(d,p).

Em decorrência do tamanho dos sistemas estudados, utilizamos o método da Aproximação da Aditividade, no sentido de se combinar tanto a influência do aumento do conjunto de funções de base como o aumento da correlação eletrônica. Assim, a energia obtida através do método da Aditividade pode ser expressa de acordo com a equação:

$$E_{\text{CCSD(T)/CBS}} = E_{\text{PMP2/CBS}} + (E_{\text{CCSD(T)/6-31G(d,p)}} - E_{\text{PMP2/6-31G(d,p)}}) \quad (3)$$

onde  $E_{\text{PMP2/CBS}}$  é a energia PMP2 obtida pelo procedimento CBS e  $E_{\text{CCSD(T)/CBS}}$  é a energia do nível CCSD(T) considerando uma base de limite infinito.

Para a obtenção de parâmetros cinéticos, como a constante de velocidade, fizemos uso da Teoria do Estado de Transição Convencional (TST),<sup>41</sup> considerando T=298,15 K e uma pressão de 1 atm. Nesta teoria, uma expressão para a constante térmica de velocidade é obtida considerando a existência de um estado de transição que separa reagentes e produtos, onde há um equilíbrio termodinâmico. Avaliando o fluxo através do estado de transição, isto é, a fração de espécies ativadas que superam a barreira de energia,

podemos expressar a constante de velocidade para uma reação bimolecular em termos termodinâmicos, como:

$$k = \frac{k_B T}{h} \left( \frac{RTc^o}{p^o} \right) e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT} \quad (4)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura em K,  $R$  é a constante dos gases ideais,  $h$  é a constante de Planck,  $c^o$  e  $p^o$  representam, respectivamente, concentração e pressão, além do  $\Delta G^{\ddagger}$  representar a energia livre de Gibbs padrão. Nesta equação,  $c^o$  é igual a  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $p^o$  é  $1,013 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ . O termo entre parênteses é necessário para a conversão do estado padrão de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Os parâmetros de Arrhenius,  $E_a$  (energia de ativação) e  $A$  (fator de frequência  $A$ ), também foram calculados para todos os canais de reação investigados. As expressões para esses parâmetros em função das propriedades termodinâmicas estão representadas a seguir:

$$E_a = 2RT + \Delta H^{\ddagger} \quad (5)$$

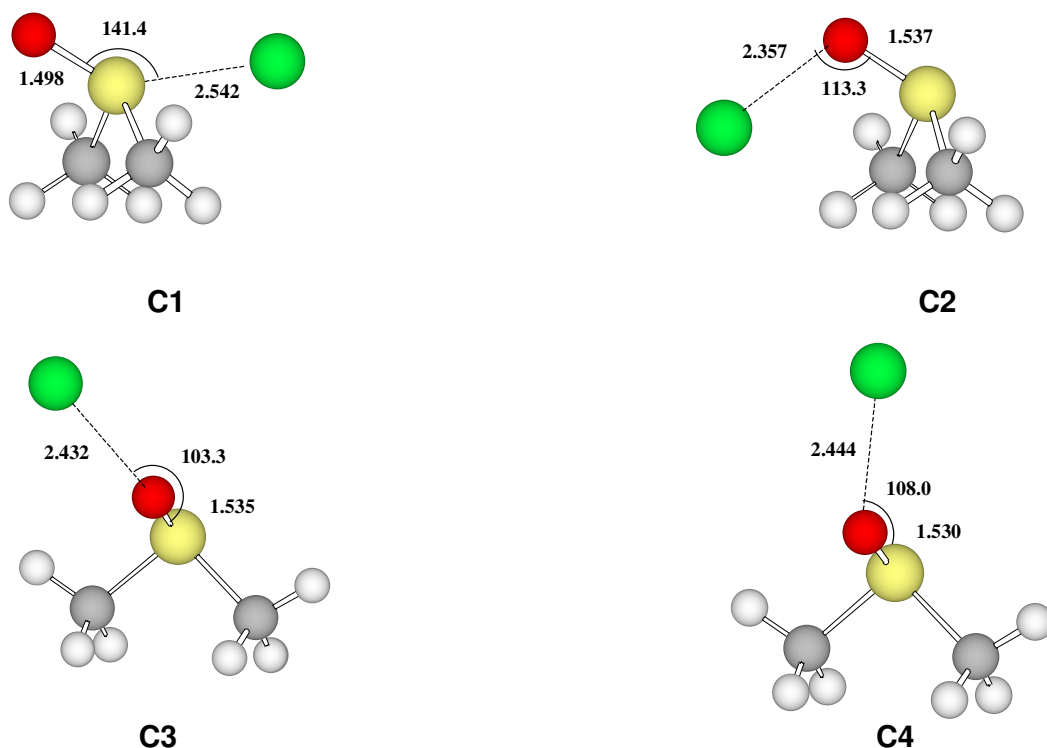
$$A = \frac{k_B T}{h} \left( \frac{RTc^o}{p^o} \right) e^{[(\Delta S^{\ddagger}/R) + 2]} \quad (6)$$

Nessas expressões  $\Delta H^{\ddagger}$  e  $\Delta S^{\ddagger}$  são os únicos termos novos e indicam a entalpia e entropia de ativação padrão, respectivamente.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

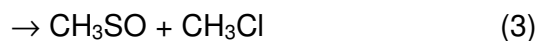
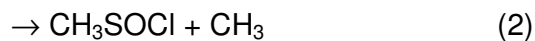
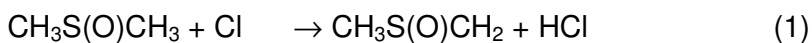
### 4.1. O Estudo da reação de DMSO com Cl

Iniciamos nosso estudo investigando teoricamente diversas possibilidades de formação de complexos fracamente ligados entre DMSO e Cl, aproximando o radical Cl a todos os átomos e em diferentes posições da molécula de DMSO. Foram obtidos quatro complexos (C1, C2, C3 e C4) e suas estruturas e parâmetros geométricos mais importantes estão representados na Figura 2.

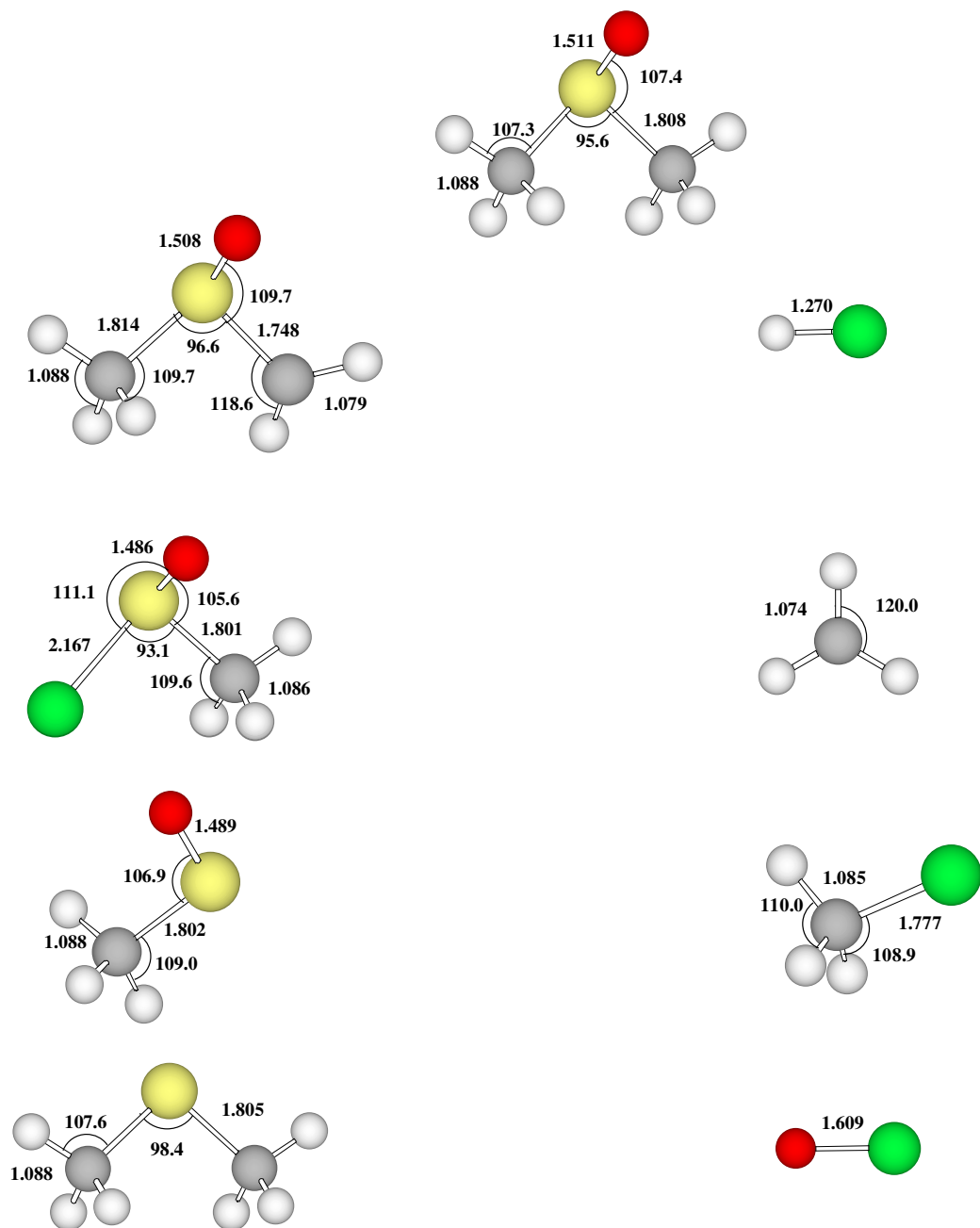


**Figura 2.** Estruturas e parâmetros geométricos para os complexos estáveis fracamente ligados entre DMSO e Cl, no nível de cálculo UMP2/6-31G(d,p).

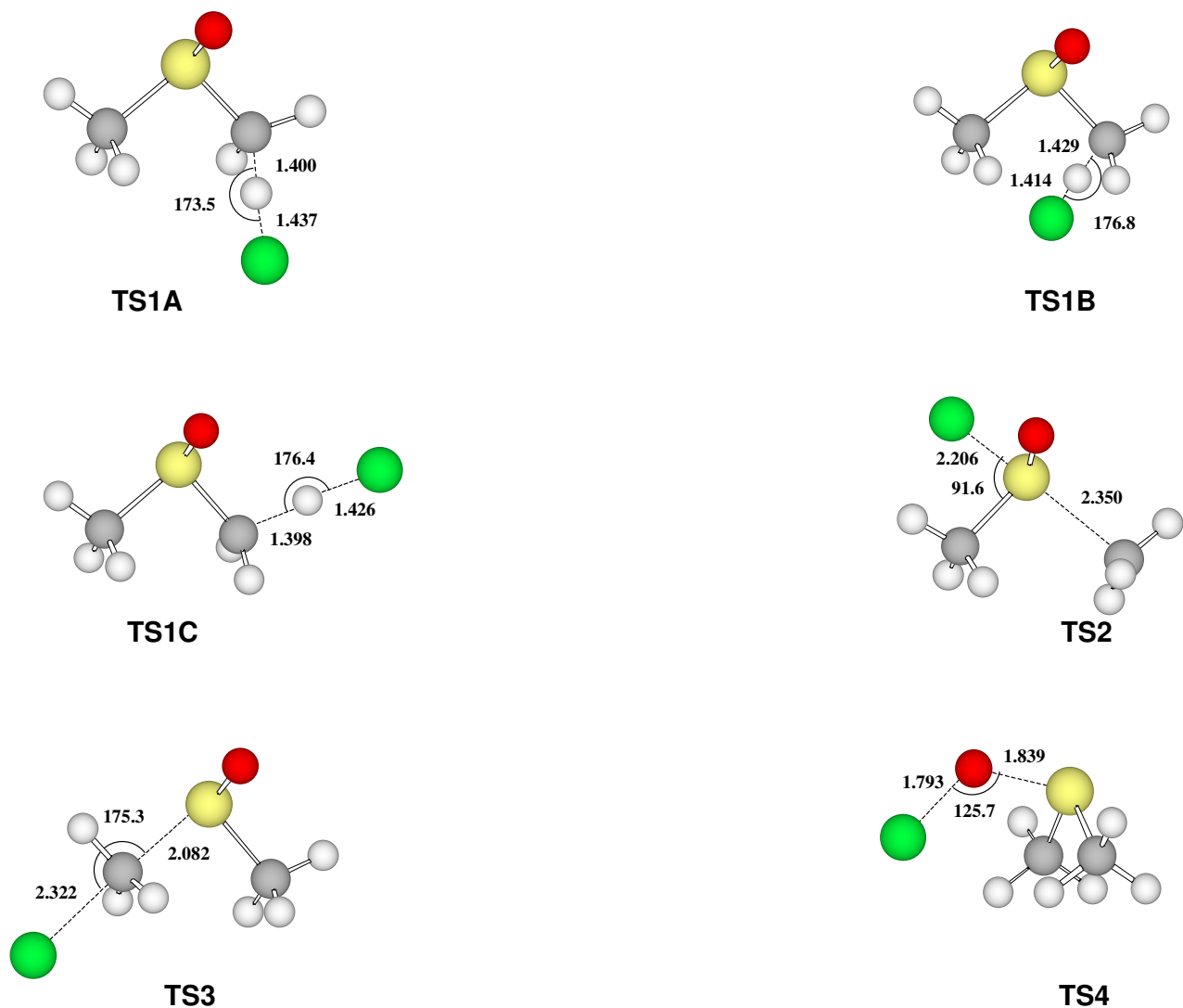
Em seguida, estudamos as possibilidades de reação entre DMSO e Cl, e os seguintes canais de reação foram analisados:



Adicionalmente, determinamos os estados de transição correspondentes a cada canal investigado. As estruturas e parâmetros geométricos dos reagentes e produtos e dos estados de transição são mostrados nas Figuras 3 e 4, respectivamente.



**Figura 3.** Estruturas e parâmetros geométricos para o DMSO e os produtos envolvidos na reação entre DMSO e Cl, em nível UMP2/6-31G(d,p).



**Figura 4.** Estruturas e parâmetros geométricos para os estados de transição obtidos em nível UMP2/6-31G(d,p).

É importante salientar que o canal de reação (1), que envolve a abstração do hidrogênio do DMSO por Cl, apresenta três estados de transição diferentes, representados por TS1A, TS1B e TS1C. O fato pode ser explicado considerando-se que há três tipos de hidrogênio no DMSO, e que a abstração pode ocorrer por três caminhos distintos. Os estados de transição que representam os canais 2, 3, e 4 são indicados, respectivamente por TS2, TS3 e TS4, como pode ser observado na Figura 4.

Na Tabela 1 podemos encontrar os valores de energia absoluta obtidos em todos os níveis de cálculo realizados e a energia de ponto-zero (ZPE) calculada para os reagentes, produtos, estados de transição e complexos fracamente ligados. Os valores obtidos para

as energias PMP2/CBS e CCSD(T)/CBS, usando o procedimento CBS e a equação 3, também podem ser encontrados.

**Tabela 1: Valores de energia absoluta (em Hartree) e energia de ponto-zero (kcal.mol<sup>-1</sup>) calculados para as espécies envolvidas na reação entre DMSO + Cl<sup>a</sup>**

|                                   | MP2/<br>31G(d,p) | PMP2/<br>cc- pVDZ | PMP2/<br>cc-pVTZ | PMP2/<br>cc-pVQZ | PMP2/<br>CBS | CCSD(T)/<br>6-31G(d,p) | CCSD(T)/<br>CBS <sup>b</sup> | ZPE   |
|-----------------------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|--------------|------------------------|------------------------------|-------|
| DMSO                              | -552,16002       | -552,17364        | -552,42913       | -552,50889       | -552,54508   | -552,22075             | -552,60581                   | 51,59 |
| Cl                                | -459,55353       | -459,58213        | -459,64524       | -459,66599       | -459,67616   | -459,57048             | -459,69311                   | 0,00  |
| CH <sub>3</sub> SOCH <sub>2</sub> | -551,49347       | -551,50844        | -551,75793       | -551,83627       | -551,87214   | -551,55209             | -551,93076                   | 42,40 |
| HCl                               | -460,20545       | -460,23567        | -460,30944       | -460,33372       | -460,34563   | -460,22456             | -460,36474                   | 4,45  |
| CH <sub>3</sub> SOCI              | -972,00485       | -972,05680        | -972,33457       | -972,42307       | -972,46445   | -972,05931             | -972,51890                   | 28,03 |
| CH <sub>3</sub>                   | -39,69462        | -39,69202         | -39,73767        | -39,75068        | -39,75586    | -39,71617              | -39,77741                    | 19,27 |
| CH <sub>3</sub> SO                | -512,38083       | -512,40216        | -512,60137       | -512,66365       | -512,69198   | -512,42525             | -512,73640                   | 26,53 |
| CH <sub>3</sub> Cl                | -499,37820       | -499,40275        | -499,52022       | -499,55803       | -499,57597   | -499,41463             | -499,61240                   | 24,63 |
| DMS                               | -477,16935       | -477,18786        | -477,34071       | -477,38833       | -477,40988   | -477,22730             | -477,46783                   | 49,34 |
| ClO                               | -534,50887       | -534,54264        | -534,68996       | -534,73760       | -534,76037   | -534,54247             | -534,79396                   | 1,22  |
| TS1A                              | -1011,69805      | -1011,74512       | -1012,06853      | -1012,17125      | -1012,21905  | -1011,77420            | -1012,29521                  | 47,27 |
| TS1B                              | -1011,69362      | -1011,74161       | -1012,06404      | -1012,16636      | -1012,21393  | -1011,77029            | -1012,29060                  | 46,92 |
| TS1C                              | -1011,69036      | -1011,73752       | -1012,06054      | -1012,16288      | -1012,21034  | -1011,76542            | -1012,28541                  | 46,68 |
| TS2                               | -1011,69758      | -1011,74690       | -1012,07361      | -1012,17599      | -1012,22272  | -1011,77070            | -1012,29584                  | 50,15 |
| TS3                               | -1011,69843      | -1011,74578       | -1012,06486      | -1012,16513      | -1012,21108  | -1011,77108            | -1012,28372                  | 51,31 |
| TS4                               | -1011,67920      | -1011,72762       | -1012,03806      | -1012,13829      | -1011,75899  | -1012,26587            | -1012,26587                  | 51,33 |
| C1                                | -1011,73385      | -1011,77894       | -1012,10346      | -1012,20669      | -1012,25484  | -1011,80701            | -1012,32800                  | 52,65 |
| C2                                | -1011,72900      | -1011,77320       | -1012,08923      | -1012,19023      | -1012,23768  | -1011,80694            | -1012,31562                  | 52,36 |
| C3                                | -1011,72488      | -1011,76900       | -1012,08539      | -1012,18638      | -1012,23372  | -1011,80269            | -1012,31153                  | 52,08 |
| C4                                | -1011,72432      | -1011,76794       | -1012,08437      | -1012,18517      | -1012,23230  | -1011,80219            | -1012,31018                  | 52,01 |

<sup>a</sup> As geometrias foram otimizadas no nível de teoria UMP2/6-31G(d,p) <sup>b</sup> Valores obtidos usando a equação 3

No que se refere à metodologia utilizada, podemos notar que o aumento da função de base estabiliza significativamente os estados de transição com relação aos reagentes, enquanto a inclusão da correlação eletrônica através do método CCSD(T), conduz a uma pequena diminuição neste valor. Estes resultados confirmam a necessidade da inclusão de uma base muito estendida e um elevado nível de correlação eletrônica, a fim de se

obter valores de barreiras de energias confiáveis para que possam ser usados em determinações cinéticas.

Na Tabela 2 estão as energias relativas, energia de ponto zero e as propriedades termoquímicas de reação (energia livre de Gibbs e entalpia), calculadas utilizando-se a energia eletrônica no melhor nível de cálculo (CCSD(T)/CBS), para os complexos fracamente ligados. Esses valores são obtidos através da diferença de energia de cada complexo com relação a DMSO + Cl.

**Tabela 2: Energia relativa e valores (em kcal.mol<sup>-1</sup>) termodinâmicos ( estado padrão de 1 atm de Pressão), obtidos para os complexos fracamente ligados envolvidos na reação entre DMSO e Cl**

| Complexo | $\Delta E_{\text{PMP2/6-31G(d,p)}}$ | $\Delta E_{\text{PMP2/CBS}}$ | $\Delta E_{\text{CCSD(T)/CBS}}$ | $\Delta E_{\text{ZPE}}^{\text{a}}$ | $\Delta H^{\text{b}}$ | $\Delta G^{\text{b}}$ |
|----------|-------------------------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| C1       | -12,74                              | -21,08                       | -18,25                          | -17,19                             | -17,51                | -10,06                |
| C2       | -9,70                               | -10,31                       | -10,48                          | -9,71                              | -9,99                 | -2,72                 |
| C3       | -7,11                               | -7,83                        | -7,91                           | -7,43                              | -7,53                 | -1,13                 |
| C4       | -6,76                               | -6,94                        | -7,06                           | -6,64                              | -7,28                 | 0,62                  |

<sup>a</sup> Energia de reação, que corresponde a energia de ativação clássica no nível de teoria CCSD(T)/CBS somada a contribuição ZPE. <sup>b</sup> Valores calculados usando a energia eletrônica CCSD(T)/CBS.

O complexo mais estável é C1, por uma energia de  $-18,25 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Observando a Figura 2, podemos verificar que a ligação intermolecular neste complexo ocorre entre o átomo de S e Cl. Em nosso melhor nível de cálculo, esta espécie mostrou-se termodinamicamente estável, com  $\Delta G_{\text{r}} = -10,06 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , indicando que o mesmo pode ser considerado como um complexo de adição (aduto) para a reação entre DMSO + Cl. Os outros complexos obtidos (C2, C3 e C4) apresentam menor estabilidade com a interação intermolecular ocorrendo entre Cl e O. Estas três espécies mostraram estruturas similares, diferindo exclusivamente nos ângulos entre Cl, O e S.

O único trabalho teórico<sup>42</sup> publicado anteriormente a respeito deste assunto relatou a otimização de um complexo fracamente ligado com a mesma estrutura de C1. Entretanto, em nossos cálculos, esta espécie apresentou uma distância internuclear menor ( $2,542 \text{ \AA}$ ) e uma maior estabilidade ( $\Delta E_{\text{ZPE}} = -17,19 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), comparadas com a distância intermolecular de  $2,873 \text{ \AA}$  e com a energia de estabilização de apenas  $-7,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Considerando que nossos cálculos foram conduzidos em nível de teoria relativamente melhor, acreditamos que os nossos resultados sejam mais confiáveis.

A respeito dos produtos investigados para a reação entre DMSO e Cl (canais 1, 2, 3 e 4) podemos obter, da mesma forma que na Tabela 2, as energias relativas e as propriedades termodinâmicas de reação através da diferença de energia entre os produtos de cada canal investigado com relação a DMSO + Cl, como mostra a Tabela 3.

**Tabela 3: Energia relativa e valores (em kcal.mol<sup>-1</sup>) termodinâmicos (estado padrão de 1 atm de Pressão), obtidos para os produtos envolvidos na reação entre DMSO e Cl**

| Canal | $\Delta E_{\text{PMP2/6-31G(d,p)}}$ | $\Delta E_{\text{PMP2/CBS}}$ | $\Delta E_{\text{CCSD(T)/CBS}}$ | $\Delta E_{\text{ZPE}}^{\text{a}}$ | $\Delta H^{\text{b}}$ | $\Delta G^{\text{b}}$ |
|-------|-------------------------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1     | 9,18                                | 2,18                         | 2,15                            | -2,59                              | -1,90                 | -4,35                 |
| 2     | 8,84                                | 0,58                         | 1,63                            | -2,66                              | -1,81                 | -5,63                 |
| 3     | -28,54                              | -29,31                       | -31,30                          | -31,73                             | -31,65                | -35,84                |
| 4     | 22,17                               | 32,00                        | 23,30                           | 22,26                              | 22,44                 | 19,23                 |

<sup>a</sup> Energia de reação, que corresponde a energia de ativação clássica no nível de teoria CCSD(T)/CBS somada a contribuição ZPE. <sup>b</sup> Valores calculados usando a energia eletrônica CCSD(T)/CBS.

De acordo com a Tabela 3, podemos observar que o canal de reação 3, que leva aos produtos CH<sub>3</sub>SO + CH<sub>3</sub>Cl, é o mais estável entre os canais investigados, sendo espontâneo por 35,84 kcal.mol<sup>-1</sup>. No entanto, para avaliarmos por qual caminho a reação ocorrerá preferencialmente, temos que levar em consideração não só a espontaneidade do produto, mas principalmente a barreira de energia que leva ao estado de transição.

Desse modo, considerando os estados de transição envolvidos em cada canal e recordando que a abstração de cada um dos três hidrogênios do DMSO por Cl ocorre por caminhos distintos, podemos ter agora os canais 1A, 1B, 1C, 2, 3 e 4. Estes canais representam a diferença de energia entre os estados de transição e os reagentes DMSO + Cl. Na Tabela 4 podemos observar a energia de ativação e as propriedades termodinâmicas de ativação, obtidas utilizando-se o melhor nível de cálculo para a energia eletrônica, para os canais de reação de Cl com DMSO considerados neste estudo.



**Tabela 4: Energia de ativação e valores (em kcal.mol<sup>-1</sup>) termodinâmicos (estado padrão de 1 atm de pressão) para os quatro canais de reação de Cl com DMSO**

| Canal | $\Delta E_{\text{PMP2/6-31G(d,p)}}$ | $\Delta E_{\text{PMP2/CBS}}$ | $\Delta E_{\text{CCSD(T)/CBS}}$ | $\Delta E_{\text{ZPE}}^a$ | $\Delta H^{\ddagger b}$ | $\Delta G^{\ddagger b}$ |
|-------|-------------------------------------|------------------------------|---------------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 1A    | 9,73                                | 1,38                         | 2,33                            | -2,00                     | -2,52                   | 4,57                    |
| 1B    | 12,51                               | 4,59                         | 5,22                            | 0,55                      | 0,11                    | 6,95                    |
| 1C    | 14,55                               | 6,84                         | 8,48                            | 3,56                      | 3,19                    | 9,77                    |
| 2     | 10,02                               | -0,93                        | 1,93                            | 0,49                      | 0,31                    | 7,02                    |
| 3     | 9,49                                | 6,38                         | 9,54                            | 9,25                      | 8,99                    | 15,49                   |
| 4     | 21,55                               | 22,06                        | 20,74                           | 20,47                     | 20,08                   | 27,57                   |

<sup>a</sup> Energia de ativação, que corresponde a energia de ativação clássica no nível de teoria CCSD(T)/CBS somada a contribuição ZPE. <sup>b</sup> Valores calculados usando a energia CCSD(T)/CBS.

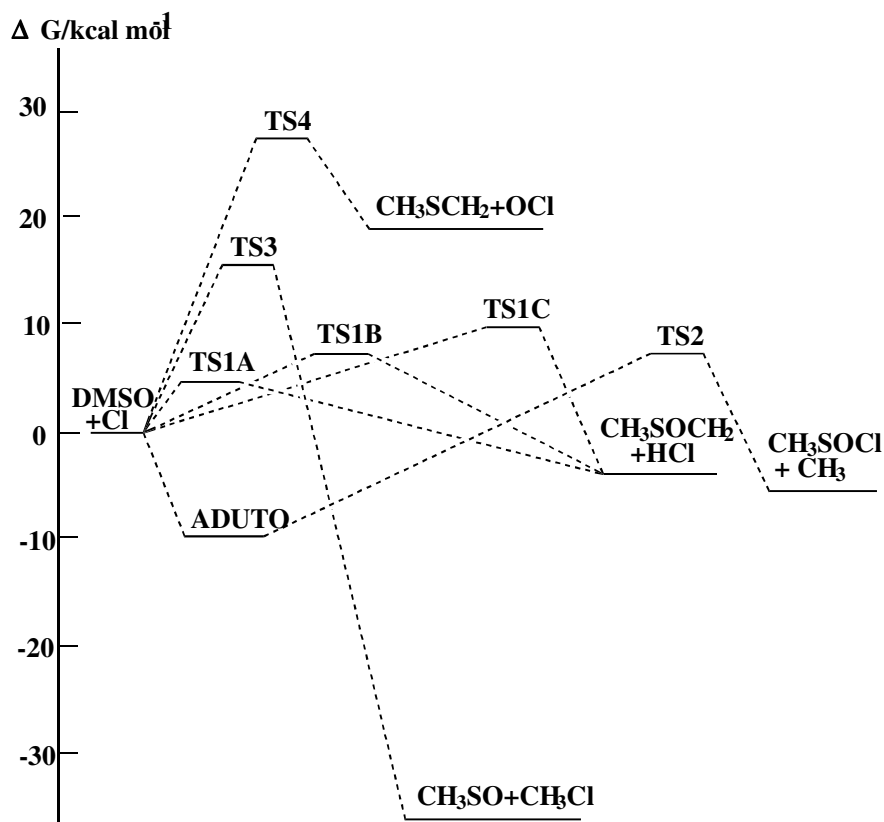
Analisando a Tabela 4 podemos ver que o canal 1A apresenta a menor barreira de energia, com um  $\Delta G^{\ddagger}$  de 4,57 kcal.mol<sup>-1</sup>. As energias livres de Gibbs de ativação dos canais 1B e 1C são maiores, 6,95 e 9,77 kcal.mol<sup>-1</sup>, respectivamente, o que indica que este canal prosseguirá preferencialmente pelo caminho 1A. Os produtos são CH<sub>3</sub>SOCH<sub>2</sub> e HCl, e a Tabela 3 mostra que este canal é espontâneo por 4,35 kcal.mol<sup>-1</sup>.

No canal 2 ocorre a adição do Cl ao S da molécula de DMSO formando a estrutura TS2. A posterior quebra da ligação S-C conduz aos produtos CH<sub>3</sub>SOCI + CH<sub>3</sub>. A energia livre de Gibbs de ativação calculada é 7,02 kcal.mol<sup>-1</sup>, e a energia livre de Gibbs da reação é -5,63 kcal.mol<sup>-1</sup>.

O estado de transição TS3 leva à formação de produtos com alta estabilidade (35,84 kcal.mol<sup>-1</sup>) como mencionado anteriormente, mas apresenta uma elevada energia livre de Gibbs de ativação de 15,49 kcal.mol<sup>-1</sup>, indicando que este caminho não é viável cineticamente.

Finalmente, o canal 4 conduz à produção de CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> + OCl através do estado de transição TS4, e tem a maior energia livre de ativação, 27,57 kcal.mol<sup>-1</sup>. Este canal também não é espontâneo, não sendo observada sua formação na atmosfera.

A análise destes resultados permite-nos construir um diagrama de energia livre de Gibbs que representa todas as possibilidades investigadas neste trabalho para os caminhos de reação entre DMSO e Cl, como mostra a Figura 5.



**Figura 5:** Diagrama de energia livre de Gibbs para todos os caminhos de reação entre DMSO + Cl.

Com os resultados obtidos até o momento, torna-se possível a realização da próxima etapa da investigação dessa reação, que é a determinação da constante cinética de cada canal e da reação total. A constante cinética  $k$  de cada canal foi determinada através da aplicação da equação 4. Os parâmetros de Arrhenius  $E_a$  e  $A$ , foram também determinados utilizando-se, respectivamente, as equações 5 e 6, o que pode ser verificado na Tabela 5. Além dos resultados já citados, incluímos nesta Tabela as freqüências imaginárias de cada estado de transição estudado.

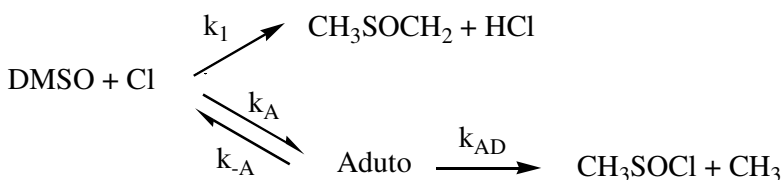
**Tabela 5: Constantes de velocidade  $k$  (em  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ), freqüências imaginárias para todos os estados de transição (em  $\text{cm}^{-1}$ ), e parâmetros de Arrhenius  $E_a$  (em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) e  $A$  (em  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ), calculados para todos os canais considerados na reação entre DMSO + Cl, a 298,15 K e 1 atm de pressão**

| Canal | $k$                   | freqüência | $E_a^a$ | $A^b$                  |
|-------|-----------------------|------------|---------|------------------------|
| 1A    | $1,1 \times 10^{-10}$ | 1019,3i    | -1,33   | $1,18 \times 10^{-11}$ |
| 1B    | $2,0 \times 10^{-12}$ | 1016,7i    | 1,30    | $1,82 \times 10^{-11}$ |
| 1C    | $1,7 \times 10^{-14}$ | 1314,8i    | 4,37    | $2,80 \times 10^{-11}$ |
| 2     | $1,8 \times 10^{-12}$ | 439,8i     | 1,49    | $2,24 \times 10^{-11}$ |
| 3     | $1,1 \times 10^{-18}$ | 1169,8i    | 10,17   | $3,19 \times 10^{-11}$ |
| 4     | $1,6 \times 10^{-27}$ | 1145,1i    | 21,27   | $6,09 \times 10^{-12}$ |

<sup>a</sup> calculado usando a equação 5. <sup>b</sup> calculado usando a equação 6.

Como podemos observar, as constantes cinéticas dos canais 1(A, B e C) e 2 representam os caminhos mais favoráveis para a reação e através dessas constantes determinaremos a constante cinética para a reação total. Os canais 3 e 4 não foram considerados pois as respectivas constantes cinéticas,  $k_3$  e  $k_4$ , são muito pequenas. O canal de reação 2, que leva aos produtos  $\text{CH}_3\text{SOCl}$  e  $\text{CH}_3$  pode ocorrer por dois caminhos diferentes. O primeiro caminho corresponde aos reagentes indo diretamente ao estado de transição TS2, cujo valor da constante cinética está indicado na Tabela 5. A outra possibilidade seria os reagentes DMSO + Cl formarem inicialmente o aduto ( $\text{CH}_3\text{SOCH}_3 \dots \text{Cl}$ ), e sua posterior decomposição, passando por TS2, levaria à formação dos produtos.

Como o aduto se mostrou muito estável, uma minuciosa avaliação do seu verdadeiro papel nesta reação torna-se indispensável. Além disso, se não determinarmos a constante de velocidade com boa acuracidade para o canal 2, a constante cinética da reação total estará comprometida. Nesse sentido, consideramos o modelo cinético mostrado no esquema abaixo:



Neste modelo,  $k_1$  representa a constante cinética dos reagentes indo ao estado de transição TS1,  $k_A$  leva à formação do aduto e  $k_{-A}$  à reação inversa.  $k_{AD}$  indica a decomposição do aduto formando os produtos  $\text{CH}_3\text{SOCl}$  e  $\text{CH}_3$ .

Uma estimativa da constante cinética através da Teoria do Estado de Transição (TST) para este aduto é difícil. Assim, nós fizemos uma estimativa da constante de velocidade de formação utilizando a teoria de colisões simples, da qual se obtém a seguinte equação para a constante de velocidade:

$$k = \left( \frac{8\pi RT}{\mu} \right)^{1/2} d^2$$

Nessa expressão  $R$  é a constante dos gases,  $\mu$  é a massa reduzida e  $d$  é a distância entre os raios das moléculas em estudo. Usando um raio de  $3,1 \text{ \AA}$  para o DMSO e  $1,8 \text{ \AA}$  para o Cl, determinamos uma constante de velocidade ( $k_A$ ) de  $3,8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Com esta constante de velocidade estimada e com a energia livre para a formação do aduto, através da conhecida equação  $-\Delta G_r^\circ = RT \ln K$  (considerando a convenção para o estado padrão) podemos determinar a constante de velocidade para a dissociação do aduto ( $k_{-A}$ ), relacionando a constante de equilíbrio  $K$  com  $k_A$  pela relação  $K = \frac{k_A}{k_{-A}}$ . O valor obtido para  $k_{-A}$  é  $4,0 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ . Este valor implica num tempo de vida de 2,5 ms para o aduto.

Através da aproximação do estado estacionário para o aduto, podemos determinar a seguinte equação de velocidade para a reação:

$$\frac{d[\text{DMSO}]}{dt} = - \left( k_1 + \frac{k_A k_{AD}}{k_{-A} + k_{AD}} \right) [\text{DMSO}][\text{Cl}]$$

Podemos obter um valor aproximado ( $17 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) da energia livre de Gibbs de ativação para a decomposição do aduto através do diagrama da Figura 5, fazendo a soma da contribuição dos reagentes até o aduto C1 com a contribuição dos reagentes até TS2. Substituindo esse valor de  $\Delta G$  na equação 4, obtemos um valor aproximado de  $k_{AD}$ . Comparando esse valor com  $k_{-A}$  observamos que  $k_{-A} \gg k_{AD}$  e a constante cinética para a reação direta ao longo do canal 2 ( $k_2$ ) pode ser escrita como  $k_2 = (k_A k_{AD} / k_{-A})$ , a partir da qual podemos escrever a expressão final para a constante cinética:

$$\frac{d[\text{DMSO}]}{dt} = -(k_1 + k_2)[\text{DMSO}][\text{Cl}]$$

Assim, usando os dados da Tabela 5, a constante cinética observada para a reação total será  $1,2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Esta aproximação é apropriada nas situações onde a concentração do aduto no estado estacionário é menor ou da mesma ordem da concentração dos reagentes.

Na atmosfera, a concentração do DMSO é de aproximadamente 3 pptv<sup>43</sup>. Usando o valor mais otimista disponível na literatura para a concentração atmosférica de cloro em áreas marinhas,  $1,3 \times 10^5 \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,<sup>23</sup> podemos estimar a concentração atmosférica máxima para o aduto em equilíbrio como sendo  $3 \times 10^3 \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Assim, a aproximação do estado estacionário será apropriada e nossa constante cinética total calculada é aplicável em condições atmosféricas. De acordo com os nossos resultados, nestas condições esta reação conduzirá preferencialmente à formação de  $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$  e  $\text{HCl}$ . O canal 2 também será formado, mas em pequena proporção (2%) podendo ser verificado os produtos  $\text{CH}_3\text{SOCl} + \text{CH}_3$ . O aduto C1 será formado, no entanto sua concentração pode ser considerada insignificante. Porém, considerando o tempo de vida, é possível que ele interaja com um oxidante atmosférico como o  $\text{O}_2$ , o que pode levar a novos caminhos de reação. Esta é uma possibilidade que merece investigações futuras.

Em medidas experimentais, os valores utilizados para as concentrações dos reagentes são muito mais elevados do que os observados na atmosfera, em função do limite de detecção, variando de  $10^{11}$  a  $10^{13} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Sob estas condições, a concentração do aduto pode ser estimada como sendo  $10^{12} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Esta quantidade está na ordem da concentração dos reagentes, e o aduto e seu produto de decomposição poderiam ser observados. Nestas situações, a aproximação do estado estacionário não será quantitativamente válida, mas acreditamos que, sob as condições em que são realizados os experimentos, possa fornecer uma boa estimativa do comportamento da reação.

Essa reação já foi estudada experimentalmente em algumas ocasiões e usando de diferentes técnicas. Como nosso principal interesse é entender como ela ocorre na atmosfera, nossos cálculos foram conduzidos considerando uma pressão de 1 atm e as discussões em relação aos resultados obtidos sob condições de baixa pressão não serão consideradas aqui. Neste contexto, uma comparação de nossos resultados com trabalhos relatados previamente sob condições atmosféricas, mostra que a constante de velocidade

obtida neste estudo é de 1,3 a 2,1 vezes maior do que aquela determinada experimentalmente. Esta discrepância corresponde a uma diferença de somente 0,5 kcal.mol<sup>-1</sup> na energia livre de Gibbs de ativação. Esta quantidade pode ser considerada a incerteza do método teórico. De fato, efeitos como a excitação do núcleo nos átomos pesados (S e Cl) não são considerados, e aproximações como a aditividade foram usadas, o que pode justificar esta diferença. Além disso, sob as condições em que os estudos experimentais foram conduzidos, a concentração observada para o aduto é relativamente elevada, de modo que a reação inversa ( $k_{-A}$ ) pode ocorrer a uma extensão significativa, conduzindo a uma taxa de reação observada menor que a verdadeira.

Uma comparação detalhada com os resultados deste trabalho para os produtos obtidos não é possível, uma vez que nosso estudo é limitado à primeira etapa da reação, e as medidas experimentais cobrem diversas etapas como a posterior reação com O<sub>2</sub>, por exemplo. No entanto, uma análise qualitativa pode ser feita. Os produtos de enxofre identificados experimentalmente para a reação entre DMSO e Cl são SO<sub>2</sub> e DMSO<sub>2</sub>. Barnes et al.<sup>15</sup> propuseram que o SO<sub>2</sub> é obtido por futuras reações de CH<sub>3</sub>SOCH<sub>2</sub> e que DMSO<sub>2</sub> é provavelmente formado pela reação do aduto com O<sub>2</sub>. Assim, suas conclusões são que o canal 1 e a formação do aduto são os principais caminhos nesta reação, o que está inteiramente de acordo com nossas descobertas. As investigações de Falbe-Hansen et al.<sup>18</sup> conduzem a resultados similares.

Porém, as descobertas experimentais alcançaram somente 56 e 36%, respectivamente, dos produtos de compostos de enxofre. Nossos cálculos prevêm uma proporção de 98% para o canal 1 e 2% para o canal 2. Se considerarmos um erro de 0,5 Kcal.mol<sup>-1</sup> nos valores dos cálculos teóricos de  $\Delta G^\ddagger$  para  $k_1$  e  $k_2$ , que é uma estimativa razoável para cálculos deste nível, a proporção do canal 1 variará de 92 a 100%, indicando que a quantidade não identificada em trabalhos experimentais deve ser principalmente dos produtos de decomposição dos compostos de enxofre do canal 1, CH<sub>3</sub>SOCH<sub>2</sub>.

## 4.2. Importância atmosférica da reação entre DMSO e Cl

A importância atmosférica da reação entre DMSO e Cl pode ser avaliada comparando o tempo de vida do DMSO com relação ao Cl e os principais oxidantes atmosféricos, OH e NO<sub>3</sub>. Considerando a concentração atmosférica de OH de  $9,4 \times 10^5$  moléculas.cm<sup>-3</sup> e a constante de velocidade como sendo  $k_{OH} = 8,7 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup>.molécula<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>,<sup>44</sup> o tempo de vida do DMSO pode ser estimado como sendo de 3 horas. Para o NO<sub>3</sub>, os valores são [NO<sub>3</sub>] =  $7,4 \times 10^6$  moléculas.cm<sup>-3</sup> e  $k_{NO_3} = 5,0 \times 10^{-13}$  cm<sup>3</sup>.molécula<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>,<sup>45</sup> que conduz a um tempo de vida de 3 dias. Para estimativas do cloro, é importante ressaltar que sua concentração atmosférica é ainda duvidosa, variando de  $5 \times 10^3$  moléculas.cm<sup>-3</sup> a  $1,3 \times 10^5$  moléculas.cm<sup>-3</sup>.<sup>23</sup> Usando a constante de velocidade que obtivemos ( $k_{Cl} = 1,2 \times 10^{-10}$  cm<sup>3</sup>.molécula<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>), o tempo de vida pode variar de 19 dias a 17 horas. Neste sentido, OH é o principal dissipador de DMSO, mas o tempo de vida do DMSO em relação ao Cl é comparável ao que se obteve para NO<sub>3</sub>. Sendo o DMSO produzido principalmente em áreas marinhas, onde a concentração de cloro pode atingir altos valores, nós consideramos que esta reação não pode ser negligenciada na química atmosférica deste composto e pode contribuir consideravelmente no entendimento de mais uma etapa do ciclo atmosférico do enxofre.

## 5. CONCLUSÃO

No estudo da reação atmosférica entre DMSO e Cl observamos a formação de 4 complexos, entre os quais C1 pode ser considerado um aduto, uma vez que mostrou elevada estabilidade.

A análise dos possíveis canais para esta reação nos permitiu determinar a estrutura dos estados de transição correspondentes, bem como seus parâmetros termodinâmicos e suas constantes cinéticas. Entre os canais investigados, três deles (1, 2 e 3) se mostraram termodinamicamente favoráveis. No entanto, o canal 3 apresentou uma elevada energia livre de ativação, indicando que este caminho não é viável cineticamente.

Avaliamos então a importância dos canais 1 e 2 para esta reação. O canal 1, que leva diretamente à formação dos produtos  $\text{CH}_3\text{SOCH}_2 + \text{HCl}$ , apresentou a menor barreira de energia. No canal 2, onde formam-se  $\text{CH}_3\text{SOCl} + \text{CH}_3$ , podemos ter o aduto C1, que é bastante estável, como intermediário da reação. Levando em consideração a constante cinética determinada para cada canal, observamos que o canal 1 é responsável por 98% dos produtos obtidos nessa reação, restando apenas 2% para o canal 2. Determinamos também a constante cinética para a reação total, sendo  $1,2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  o resultado encontrado.

Comparando nosso resultado com os obtidos experimentalmente para a constante cinética observamos que nosso valor, apesar de maior, está de acordo com os resultados experimentais, considerando-se a incerteza do método teórico e das determinações experimentais.

Além disso, observamos que a reação entre DMSO e Cl é de grande importância atmosférica, já que o tempo de vida da reação pode variar de 19 dias a 17 horas, sendo comparável a importantes oxidantes atmosféricos como  $\text{NO}_3$ .

Com os resultados obtidos, esperamos estar contribuindo para o entendimento do Ciclo atmosférico do Enxofre e comprovar a eficiência e confiabilidade da Química Computacional, uma vez que nossos resultados são compatíveis com os observados experimentalmente.

Em relação ao aduto C1, sugere-se que ele possa interagir com o oxidante atmosférico  $\text{O}_2$ , levando a novos caminhos de reação. Esta é uma possibilidade que certamente merece investigações futuras.

Os resultados deste trabalho foram publicados no Journal of Physical Chemistry A<sup>46</sup>.



## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Warneck P. *Chemistry of the Natural Atmospheres*; Academic Press: New York, **1998**.
2. Plane, J. M. C., in *Biogenic Sulfur in the Environment*, E.S. Saltzman, e, W. J. Cooper.; American Chemical Society, Washington DC **1989**; 404-423.
3. Andreae, M. O.; Raemdonck, H. *Science* **1983**, *221*, 744.
4. Charlson, R. J.; Lovelock, J.E.; Andreae, M. O. e Warren, S.G.; *Nature* **1998**.
5. Meszaros, E., *Atmos. Environ.* **1988**, *22*, 423.
6. Penner, J.E., *J. Air Waste Manage Assoc.* **1990**, *40*, 456.
7. G. Chen, D. D. Davis, P. Kasibhatla, A. R. Bandy, D.C. Thornton, B. J. Huebert, A. D. Clarke, B. W. Blomquist. *J. Atm. Chem.* **2000**, *37*, 137.
8. Saltzman, S. E.; Cooper, W. J. (Eds), *Biogenic Sulfur in the Environment*. American Chemical Society, Washington, **1989**.
9. Sciare, J.; Baboukas, E.; Hancy, R.; Mihalopoulos, N.; Nguyen, B. C. J. *Atmos. Chem.* **1998**, *30*, 229.
10. Putaud, J. P.; Davison, B. M.; Watts, S. F.; Mihalopoulos, N.; Nguyen, B. C.; Hewitt, C. N. *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 647.
11. Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts Jr, J. N. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Academic Press: San Diego, **2000**. p. 329-331.
12. Arsene, C.; Barnes, I.; Becker, K. H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 5463.
13. Watts, S. F.; Brimblecombe, P.; Watson, A. J. *Atmos. Environ.* **1990**, *24 A*, 353.
14. Sorensen, S.; Falbe-Hansen, H.; Mangoni, M.; Hjorth, J.; Jensen, N. R. *J. Atmos. Chem.* **1996**, *24*, 299.
15. Barnes, I.; Bastian, V.; Becker, K. H.; Martin, D. In *Biogenic Sulfur in the Environment*; Saltzman, E. S., Cooper, W. J., Eds.; ACS Symposium Series 393; American Chemical Society: Washington, DC, **1989**; p. 476-488.
16. Hynes, A. J.; Wine, P. H. *J. Atmos. Chem.* **1996**, *24*, 23.
17. Urbanski, S. P.; Stickel, R. E.; Wine, P. H. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102.
18. Falbe-Hansen, H.; Sorensen, S.; Jensen, N. R.; Pedersen, T.; Hjorth, *J. Atm. Environ.* **2000**, *34*, 1543.
19. Wang, L.; Zhang, *J. Chem. Phys. Lett.* **2002**, 356, 490.
20. Arsene, C.; Barnes, I.; Becker, K. H.; Schneider, W. F.; Wallington, T. J.; Mihalopoulos, N.; Patroescu-Klotz, I. V. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 5155.

21. Kukui, A.; Borissenko, D.; Laverdet, D.; Le Bras, G. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 5732.
22. Resende, S. M.; Bona, J. C.; Sombrio, P. S. *Chem. Phys.*, no prelo, **2004**.
23. Spicer, C. W.; Chapman, E. G.; Finlayson-Pitts, B. J.; Plastringe, R. A.; Hubbe, J. M.; Fast, J. D.; Berkowitz, C. M. *Nature (London)* **1998**, 394, 353.
24. Vogt, R.; Crutzen, P. J.; Sander, R. *Nature (London)* **1996**, 383, 327.
25. Pszenny, A. A. P.; Keene, W. C.; Jacob, D. J.; Fan, S.; Maben, J. R.; Zetwo, M. P.; Springer-Young, M.; Galloway, J. N. *Geophys. Res. Lett.* **1993**, 20, 699.
26. Martinez, E.; Aranda, A.; De Mera, Y. D.; Rodríguez, D.; Reyes Lopes, M.; Albaladejo, J. *Environ. Sci. Tech.* **2002**, 36, 1226.
27. Riffault, V.; Bedjanian, Y.; Le Bras, G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **2003**, 5, 2828.
28. McQuarrie, D. A., Simom, J. D. *Physical Chemistry – A molecular Approach*; University Science Books: Sausalito, CA, **1997**.
29. Dias, José J. C. Teixeira. *Química Quântica Fundamentos e Métodos*. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa. **1982**
30. Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley. J. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A.; Gordon, M. S. *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 3654.
31. D. E. Woon and T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1358.
32. Dunning Jr., T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007.
33. Dunning Jr., T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1358.
34. Møller, C.; Plesset *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618.
35. Cizec, J. *J. Chem. Phys.* **1966**, 45, 4256. Paldus, J.;
36. Cizec, J.; Shavitt, I. *Phys. Rev. A.* **1972**, 5, 50.
37. Nobes, R. H.; Bouma, W. J.; Radom, L. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 318, 340.
38. Curtiss, L. A.; Carpenter, J. E.; Raghavachari, K.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 9030.
39. Frisch, M. J. et al., *Gaussian 98*, Revision A.9. Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, **1998**.
40. Woon, D. E.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 1914.
41. Steinfeld, J. I.; Francisco, J. S.; Hase, W. L. *Chemical Kinetics and Dynamics*; Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ, **1989**.
42. Mckee, M. L. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 10971.
43. Sciare, J.; Baboukas, E.; Mihalopoulos, N. *J. Atmos. Chem.* **2001**, 39, 281.

44. Prinn, R. G.; Huang, J.; Weiss, R. F.; Cunnold, D. M.; Fraser, P.J.; Simmonds, P. G.; McCulloch, A.; Harth, C.; Salameh, P.; O'Doherty, S.; Wang, R. H. J.; Porter, L.; Miller, B. R. *Science* **2001**, 292, 1882.
45. Noxon, J. *J. Geophys. Res.* **1983**, 88, 11017.
46. Resende, S. M.; Vandresen S. *J. Phys. Chem. A.* **2004**, 108, 2884.