

# Evaluación termoquímica de especies de interés atmosférico que contienen azufre



Chacón Claudia, Badenes María P. y Bracco Larisa L. B.

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CONICET, Casilla de Correo 16, Sucursal 4, 1900, La Plata, Argentina.

[claudiachacon@inifta.unlp.edu.ar](mailto:claudiachacon@inifta.unlp.edu.ar)

**Introducción:** Los compuestos orgánicos volátiles de azufre se pueden formar tanto mediante procesos antropogénicos, como por medio de procesos geoquímicos y biológicos. Estos compuestos cumplen un papel de gran importancia en diferentes procesos atmosféricos relacionados con el calentamiento global, las lluvias ácidas y la formación de nubes. Uno de los compuestos azufrados más abundantes es el sulfuro de dimetilo (DMS), que se emite a la atmósfera principalmente desde los océanos<sup>1</sup>.

La oxidación en fase gaseosa de DMS ocurre a través de la formación de los radicales  $\text{CH}_3\text{SO}_x$  ( $x = 0-3$ ). La información de entalpías de formación disponible para los mismos resulta escasa, con altos errores o no presenta error asociado. De aquí la importancia de los datos reportados en esta comunicación. Por otra parte, los métodos teóricos han alcanzado en los últimos años precisiones comparables a los estudios experimentales más rigurosos y permiten predecir parámetros, propiedades y magnitudes de especies que muchas veces no se pueden determinar experimentalmente, convirtiéndose en una poderosa herramienta que ha permitido grandes progresos en la ciencia. En esta comunicación, se presenta una estimación teórica de las entalpías de formación estándar a 298 K de los radicales  $\text{CH}_3\text{SO}_x$  ( $x = 0-3$ ).

## Metodología:

- Se calcularon los potenciales torsionales mediante la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p) de la teoría del funcional de la densidad.
- Las geometrías moleculares y las frecuencias vibracionales armónicas se determinaron a los niveles B3LYP, BMK y M06-2X, empleando el conjunto de bases 6-311++G(3df,3pd).
- Las entalpías de formación de todas las especies se obtuvieron mediante el método de la energía de atomización total y por medio de reacciones isodésmicas, a los niveles de teoría mencionados.

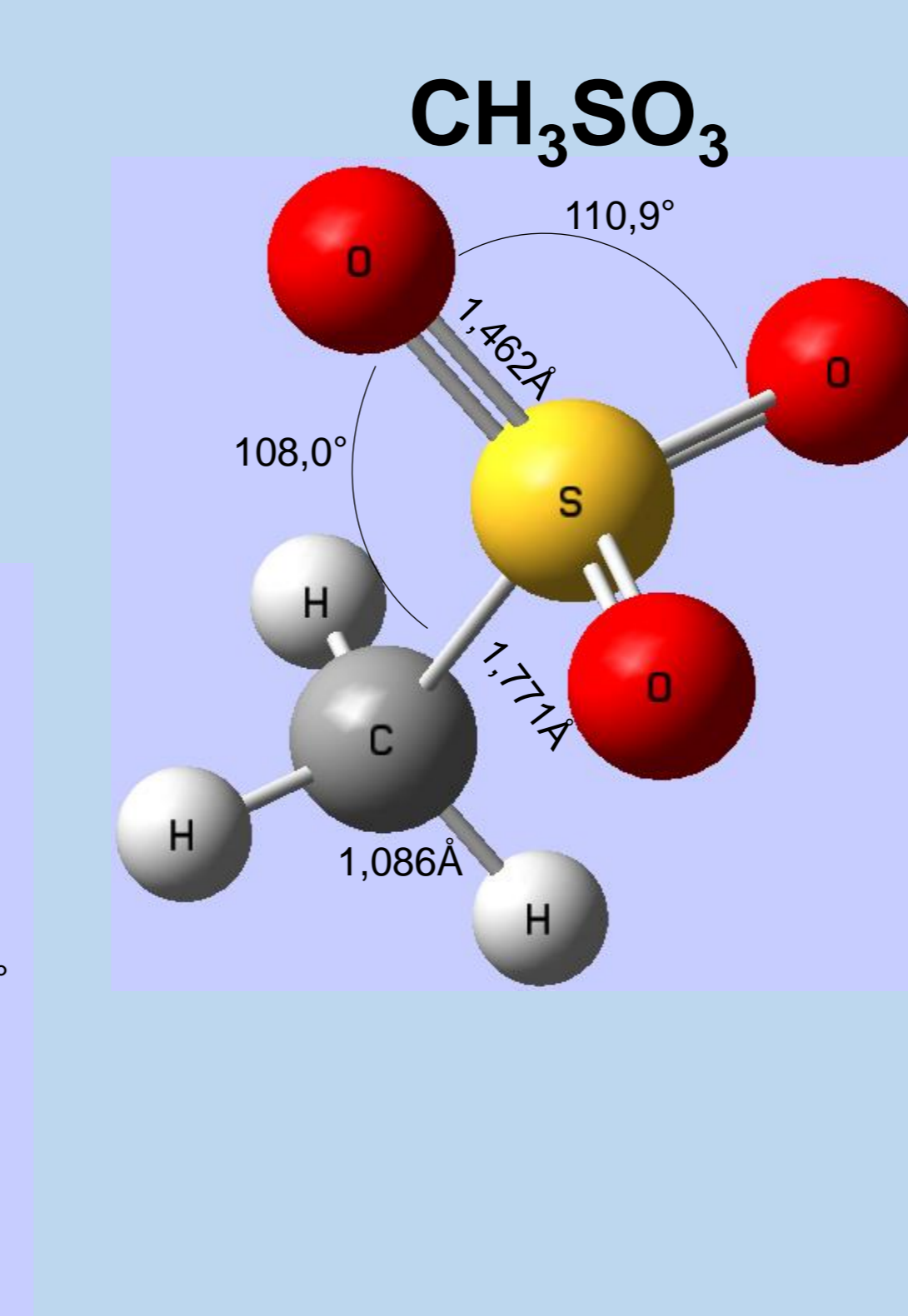
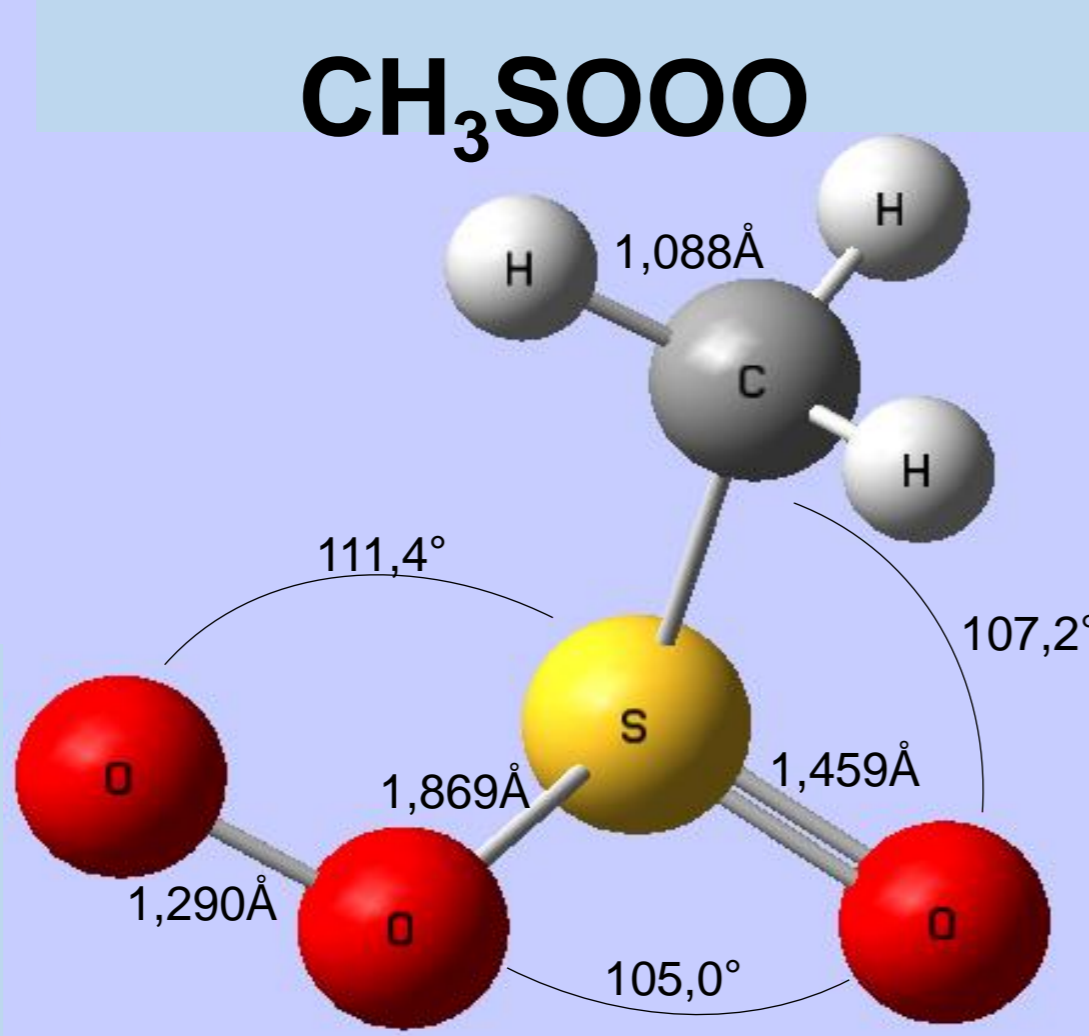
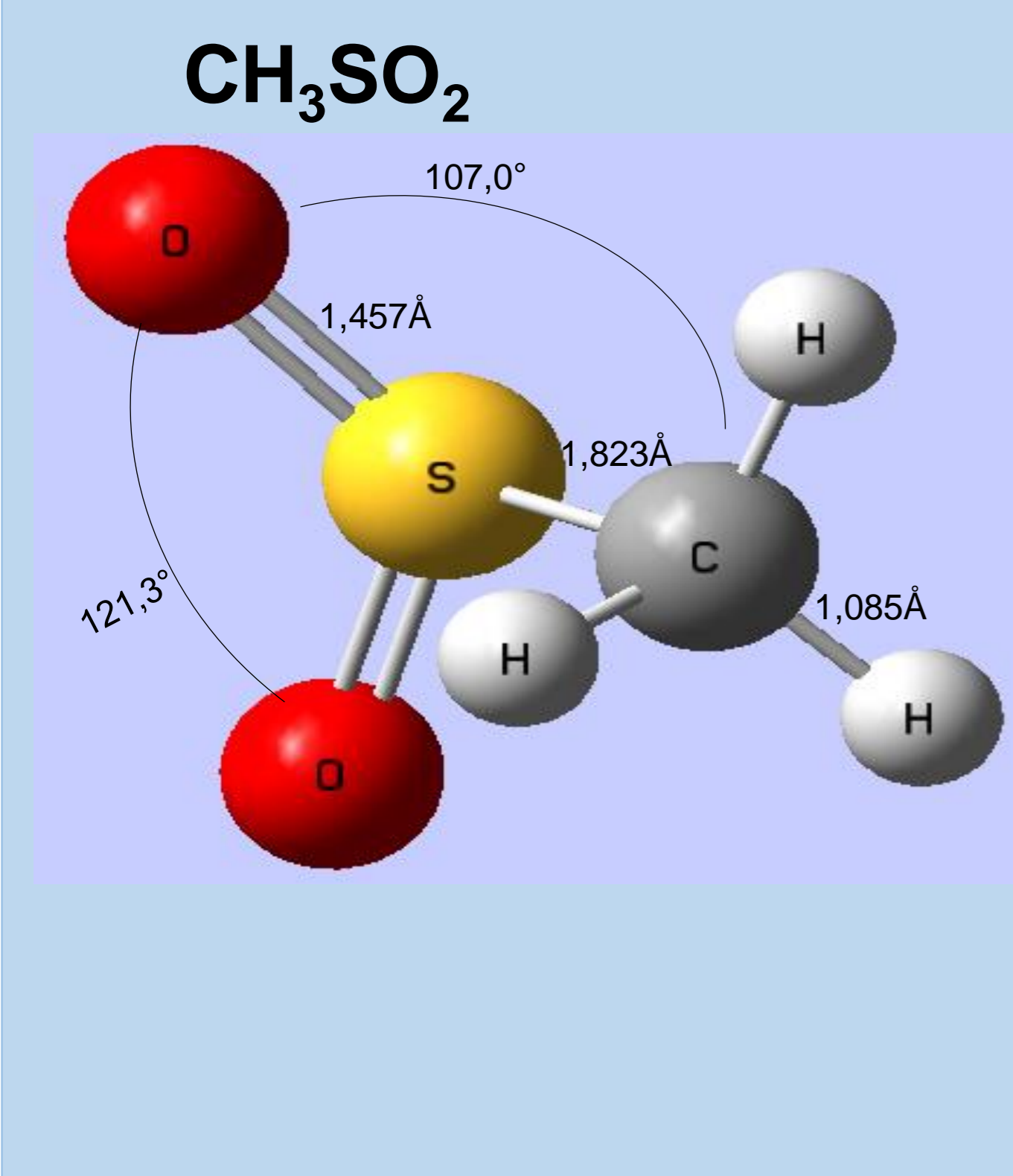
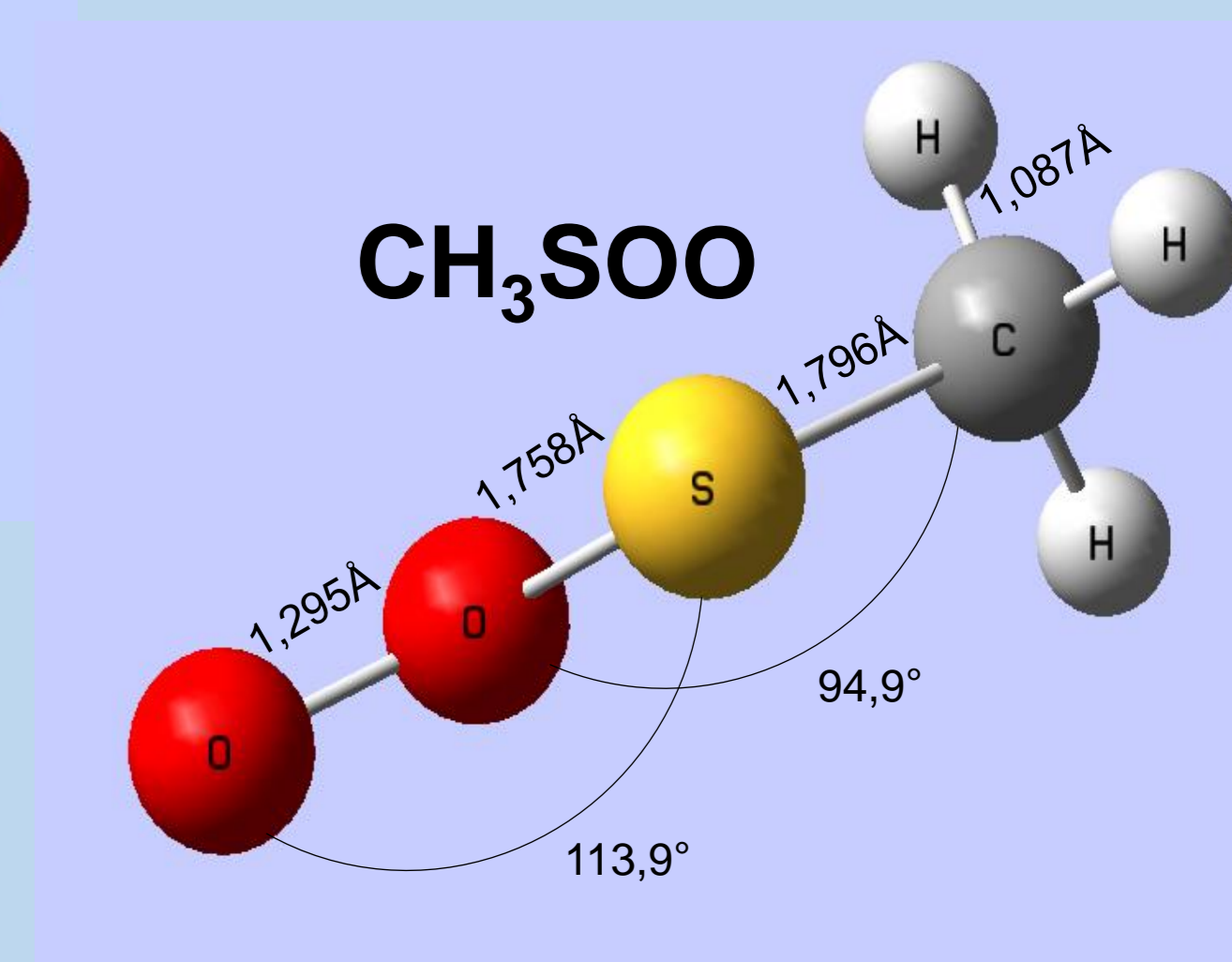
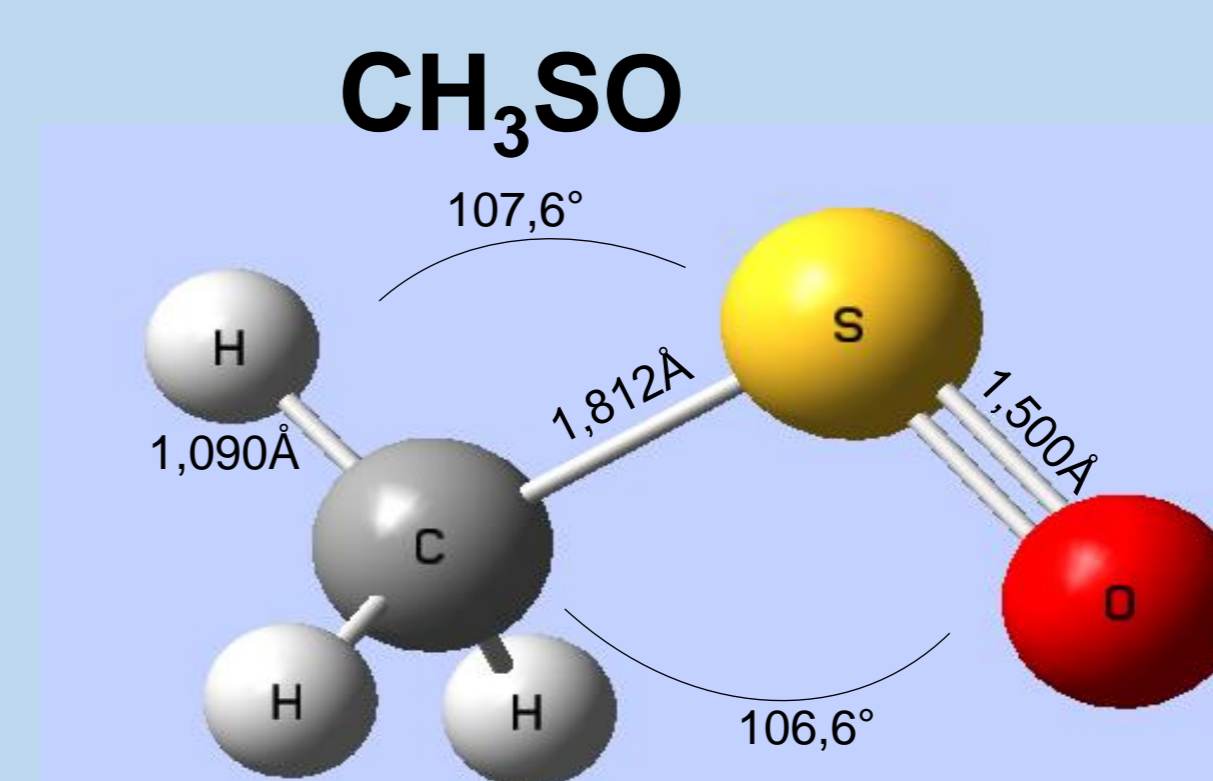
Frecuencias calculadas * ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidades ( $\text{km/mol}$ )	Frecuencias experimentales <sup>3</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignaciones aproximadas
3186,0	0,01	-	Estiramiento Asim. $\text{CH}_2$
3165,2	0,5	-	Estiramiento Asim. $\text{CH}_3$
3061,6	0,2	-	Estiramiento Sim. $\text{CH}_3$
1455,2	9,7	-	Tijereteo $\text{CH}_2$
1446,8	5,2	1416,0	Tijereteo $\text{CH}_2$
1312,4	0,9	1280,0	Sombrilla $\text{CH}_3$
1270,9	141,3	1272,5	Estiramiento Asim. $\text{SO}_2$
1076,2	66,1	1076,0	Estiramiento Sim $\text{SO}_2$
955,2	0,04	1071,1	Balanceo $\text{CH}_2$
933,9	6,8	917,5	Balanceo $\text{CH}_2$
624,9	16,1	633,8	Estiramiento CS
459,1	15,7	-	Tijereteo $\text{SO}_2$
380,8	21,3	-	Balanceo $\text{SO}_2$
301,9	0,06	-	Tijereteo CSO
170,7	0,05	-	Torsión

## Frecuencias vibracionales armónicas correspondientes a $\text{CH}_3\text{SO}_2$

\*B3LYP/6-311++G(3df,3pd)

## Valores de entalpías de formación calculadas y datos de literatura (en kcal/mol)

COMPUESTO	B3LYP/6-311++G(3df,3pd)		BMK/6-311++G(3df,3pd)		M06-2X/6-311++G(3df,3pd)		$\Delta H_{f, 298}$ Reportado <sup>2</sup>
	Isodésmicas $\Delta H_{f, 298}$	E. Atomización $\Delta H_{f, 298}$	Isodésmicas $\Delta H_{f, 298}$	E. Atomización $\Delta H_{f, 298}$	Isodésmicas $\Delta H_{f, 298}$	E. Atomización $\Delta H_{f, 298}$	
$\text{CH}_3\text{SO}$	-16,8	-16,4	-18,0	-20,2	-17,7	-16,3	-16,8
$\text{CH}_3\text{SOO}$	19,1	18,7	19,1	17,5	18,5	19,3	18,1±1,3
$\text{CH}_3\text{SO}_2$	-53,4	-46,7	-54,6	-53,6	-52,5	-46,7	-52,3
$\text{CH}_3\text{SOOO}$	-21,1	-17,2	-19,1	-20,6	-18,9	-17,1	-
$\text{CH}_3\text{SO}_3$	-79,5	-68,8	-74,6	-76,4	-71,8	-68,1	-76,0±2,4



## Reacciones isodésmicas e isogíricas empleadas

$\text{CH}_3\text{S} + \text{HSO} \rightarrow \text{CH}_3\text{SO} + \text{HS}$
$\text{CH}_2\text{SO} + \text{CH}_3\text{S} \rightarrow \text{CH}_3\text{SO} + \text{CH}_2\text{S}$
$\text{HOSO} + \text{CH}_3\text{SCH}_2 + \text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{SO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$
$\text{CH}_3\text{S} + \text{HSOO} \rightarrow \text{CH}_3\text{SOO} + \text{HS}$
$\text{CH}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HSO} \rightarrow \text{CH}_3\text{SOO} + \text{H}_2\text{O} + \text{HS}$
$\text{CH}_3\text{SCH}_2 + \text{HOSO} + 2\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{SOO} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$
$\text{CH}_3\text{S} + \text{HSO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{HS}$
$\text{HOSO}_2 + \text{CH}_3\text{S} \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{HOS}$
$\text{CH}_3\text{S} + \text{HOSO} + \text{HOSO} \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{HOS} + \text{HOS}$
$\text{HSOO} + \text{CH}_3\text{S(O)CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{SOOO} + \text{CH}_3\text{SH}$
$\text{HOO} + \text{CH}_3\text{S(O)CH}_3 + \text{HOS} \rightarrow \text{CH}_3\text{SOOO} + \text{CH}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{S(O)CH}_3 + \text{HOS} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{SOOO} + \text{CH}_3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{S} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_3 + \text{HOS} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH} + \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{HSO} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH}$
$\text{CH}_3\text{SCH}_2 + \text{HOSO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_3 + \text{CH}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$

Todas las estructuras mostradas fueron calculadas al nivel B3LYP/6-311++G (3df,3pd).

## Resultados:

En las tablas mostradas podemos observar los valores de entalpía obtenidos por cada método (atomización y reacciones isodésmicas) para cada uno de los niveles de teoría utilizados. En el caso de las reacciones isodésmicas el valor mostrado es un promedio de la entalpía de formación obtenida en cada una de ellas por especie. También mostramos los valores disponibles en la literatura, a fin de compararlos con los estimados en este trabajo.

## Conclusiones:

- Se encontraron las geometrías moleculares de los conformeros más estables de los radicales  $\text{CH}_3\text{SO}_x$  ( $x = 0-3$ ). Para los compuestos relacionados, DMS y disulfuro de dimetilo (DMDS), para los cuales se disponía de datos experimentales, se encontraron desviaciones medias absolutas (MAD) de 0,002 a 0,013 Å y 0,1 a 3,6° para las distancias y ángulos de enlace, respectivamente, con los funcionales utilizados.
- Se calcularon las frecuencias vibracionales armónicas de toda la familia de radicales y se realizó una asignación aproximada de los modos observados. Como ejemplo, se muestra el caso para  $\text{CH}_3\text{SO}_2$ , para el cual se disponía de datos en la literatura, encontrando una MAD de 29,3  $\text{cm}^{-1}$ .
- Se estimaron las entalpías de formación estándar a 298 K de todos radicales estudiados y se encontró una excelente concordancia con los datos accesibles en bibliografía, logrando mejorar los errores asociados a los mismos y estimar aquellos para los cuales no se disponía de información.

## Referencias:

- [1] Barnes, I.; Hjorth, J.; Mihalopoulos, N., *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 940-975.
- [2] Burkholder, J. B. et al. "Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No. 19," JPL Publication 19-5, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, **2019** <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>.
- [3] NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69, <http://webbook.nist.gov/chemistry>.