

# Estudo Cinético do Mecanismo de Oxidação do Dimetil Sulfóxido

Leonardo Baptista (PG)\*<sup>1</sup>, Edilson Clemente da Silva (PQ), Graciela Arbilla (PQ)

baptista@iq.ufrj.br

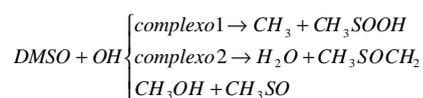
<sup>1</sup>Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Palavras Chave: dmsu, oxidação, coeficiente de velocidade

## Introdução

O dimetil sulfóxido (DMSO) é um importante intermediário da reação de oxidação de sulfeto de dimetila com radicais hidroxila na atmosfera marinha [ref]. A descrição correta do mecanismo de oxidação do DMSO com radicais OH pode fornecer dados com respeito ao produto principal da reação, o papel do DMSO no mecanismo e o tempo de vida de cada espécie na atmosfera.

A reação de oxidação do DMSO se procede por meio de um mecanismo complexo com três possíveis canais reativos e formação de dois complexos fracamente ligados (Figura 1).



**Figura 1:** Mecanismo de oxidação do DMSO

Este trabalho tem como objetivo descrever a cinética do mecanismo de oxidação utilizando os seguintes métodos quanto-mecânicos: BLYP, B3LYP, mPW1PW91, BHandHLYP e teoria de perturbação de segunda ordem de Moller Plesset, MP2, com bases 6-311G(d,p) e 6311++G(df,p) e teoria do estado de transição convencional (TST).

## Resultados e Discussão

Os valores de  $\Delta G^\ddagger$  do primeiro e segundo canal reativo está listados na Tabela 1. Estes valores foram utilizados no cálculo dos coeficientes de velocidade de cada caminho de reação, utilizando a equação TST.

**Tabela 1:**  $\Delta G^\ddagger$  calculados para os canais 1 e 2 em nível uMP2 e uBHandHLYP com bases 6-311G(d,p) e 6-311++G(df,p)

| Nível de teoria          | Reação 1     | Reação 2      |
|--------------------------|--------------|---------------|
| BHandHLYP/6-311G(d,p)    | 12,6 (9,89)  | 10,74 (14,51) |
| MP2/6-311G(d,p)          | 11,34 (8,02) | 10,3 (12,02)  |
| BhandHLYP/6-311++G(df,p) | 12,46 (8,38) | 12,57 (14,55) |
| MP2/6-311++G(df,p)       | 4,95 (5,29)  | 11,41 (12,09) |

O coeficiente de velocidade para decomposição do DMSO foi calculado utilizando a seguinte expressão:

$$\frac{d[DMSO]}{dt} = \left( \frac{k_{TS1}k_{complex1}}{k_{-complex1} + k_{TS1}} + \frac{k_{TS2}k_{complex2}}{k_{-complex2} + k_{TS2}} \right)$$

Esta expressão foi obtida considerando a aproximação do estado estacionário para os complexos presentes no mecanismo e os resultados obtidos estão listados na Tabela 2.

**Tabela 2:** Coeficiente de velocidade do mecanismo global de oxidação do DMSO com radicais OH

| Método                   | k(cm <sup>3</sup> molecula <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------|--|
| BHandHLYP/6-311G(D,P)    | 3,79x10 <sup>-15</sup>                                     |
| MP2/6-311G(D,P)          | 7,48x10 <sup>-14</sup>                                     |
| BhandHLYP/6-311++G(DF,P) | 3,17x10 <sup>-16</sup>                                     |
| MP2/6-311++G(DF,P)       | 5,51x10 <sup>-11</sup>                                     |
| Experimental             | (9 ± 2) x 10 <sup>-11</sup>                                |

O efeito da base e do método foi analisado segundo um fatorial do tipo 2<sup>3</sup> utilizando os funcionais mPW1PW91 e BHandHLYP com bases 6-311G(d,p), 6-311G(df,p), 6-311++G(d,p) e 6-311++G(df,p); indicando que os resultados dependem principalmente da metodologia utilizada.

## Conclusões

O coeficiente de velocidade de cada caminho de oxidação foi calculado utilizando TST convencional indicando que apenas as reações 1 e 2 são determinantes da velocidade da reação. O coeficiente de velocidade calculado para a reação global apresenta um bom acordo com o valor experimental.

## Agradecimentos

CAPES, FAPERJ, CNPQ

<sup>1</sup> Curtis, M. D.; Shiu, K.; Butler, W. M. e Huffmann, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3335.

*Sociedade Brasileira de Química ( SBQ)*

<sup>2</sup> Curtis, M. D.; Shiu, K.; Butler, W. M. e Huffmann, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3335.