

A Superfície de Energia Potencial [H,S₂,Cl]

Yuri Alexandre Aoto* (IC), Fernando Rei Ornellas (PQ)

*e-mail: yuri_alexandre@hotmail.com

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 26077, São Paulo, SP, 05513-970, Brasil

Palavras Chave: HSSCl, *ab initio*, química atmosférica.

Introdução

Com o objetivo de elucidar aspectos estruturais, termodinâmicos e cinéticos de possíveis reações atmosféricas de compostos halogenados em situações com alta concentração de espécies de enxofre, neste trabalho caracterizamos diversos pontos estacionários da superfície de energia potencial (SEP) [H,S₂,Cl], bem como realizamos cálculos de coordenada intrínseca da reação (IRC) a fim de estabelecer a conectividade dos pontos mínimos com os vários estados de transição.

Neste estudo, cálculos *ab initio* CCSD(T) foram realizados, utilizando-se as bases correlacionadas do tipo aug-cc-pV(n+d)Z, n = D, T. Para os cálculos IRC, a metodologia MP2/aug-cc-pV(D+d)Z foi empregada.

Resultados e Discussão

Foram caracterizados quatro pontos de mínimo, correspondendo ao análogo do ácido cloroso e seus isômeros, e cinco pontos de sela, consistindo nos estados de transição conectando tais isômeros pela migração de diferentes átomos, proporcionando diversos mecanismos para uma mesma isomerização.

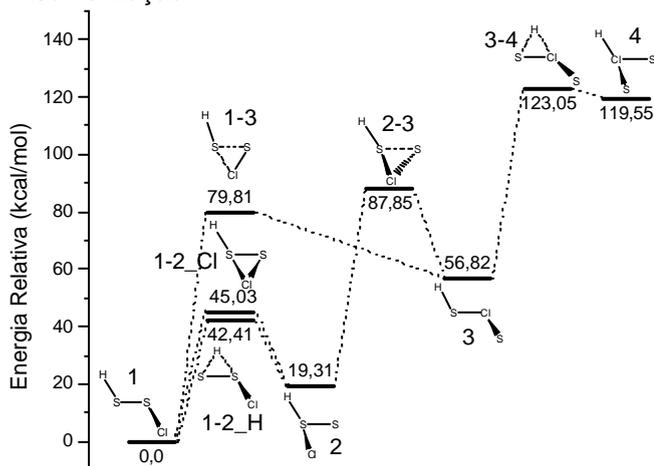


Figura 1. Esquema da Superfície de Energia Potencial [H,S₂,Cl].

O isômero mais estável tem uma ligação dissulfeto HSSCl, como indicado na Figura 1; outro, com uma estrutura piramidal, que não possui análogo oxigenado, é menos estável por 19,31 kcal mol⁻¹,

31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

sendo o análogo ao ácido cloroso ainda menos estável, por 56,82 kcal mol⁻¹. As estruturas dos compostos obtidos são apresentadas na Figura 2, nível CCSD(T)/aug-cc-pV(T+d)Z de cálculo.

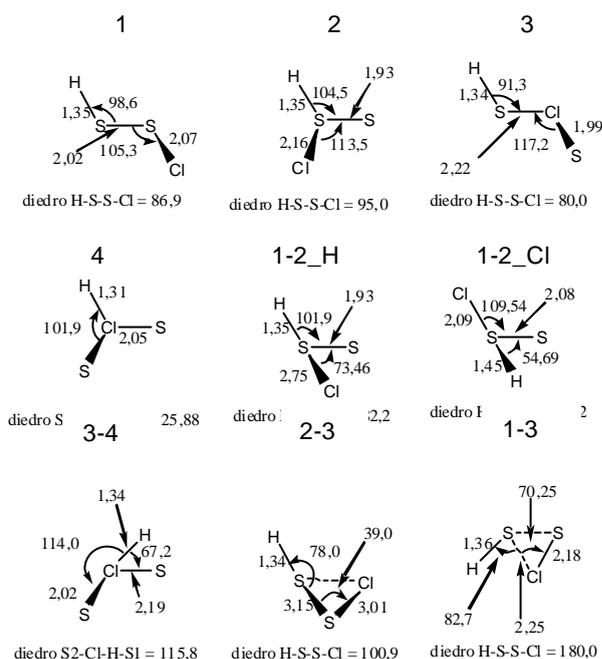
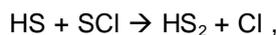


Figura 2. Parâmetros geométricos dos diversos isômeros e estados de transição, nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.

Conclusões

Utilizando-se metodologia teórica altamente correlacionada para o estudo da estrutura eletrônica, neste trabalho foi caracterizada a SEP [H,S₂,Cl], cujo conhecimento é relevante para a caracterização cinética e mecanística de potenciais reações atmosféricas em situações de alta concentração de enxofre, como:



na qual as espécies aqui investigadas participariam como intermediários da reação.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro.