

Estudo Teórico da Termoquímica do Ácido Metanossulfínico.

Simão Paulo Silva (IC)^{*}, Stella Maris Resende (PQ).

^{*}simaops@quimica.ufsj.edu.br

Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del Rei, 36301-160, São João del Rei, MG, Brasil.

Palavras Metanossulfínico, entalpia de formação, *ab initio*.

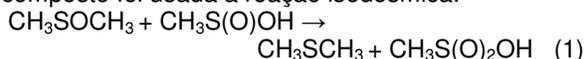
Introdução

Um importante composto presente no ciclo atmosférico do enxofre é o ácido metanossulfínico (CH₃S(O)OH, MSIA). Ele é obtido a partir da reação do dimetil sulfóxido (CH₃SOCH₃, DMSO) com radicais OH. Sua estrutura e suas propriedades termoquímicas ainda não são conhecidas exatamente. Este trabalho mostra um estudo teórico estrutural e termoquímico do MSIA por meio de cálculos *ab initio*.

Resultados e Discussão

A geometria foi otimizada em nível UMP2/cc-pV(T+d)Z. Foram obtidas duas estruturas estáveis para o MSIA que diferem entre si principalmente pelo ângulo diedral HOSO, conforme pode ser observado na figura 1. As estruturas com os ângulos HOSC iguais a 168,7° e -68,8° serão denotadas por MSIA1 e MSIA2, respectivamente.

Para o cálculo da entalpia de formação deste composto foi usada a reação isodésmica:



Para se obter valores precisos da energia eletrônica dos compostos envolvidos foram feitos cálculos nos pontos estacionários nos níveis UMP2/cc-pV(D+d)Z e UMP2/cc-pV(Q+d)Z, podendo assim fazer uma extrapolação para um conjunto de funções de base completo. Depois foi realizado o cálculo no nível CCSD(T)/cc-pV(T+d)Z, a fim de melhorar o nível de

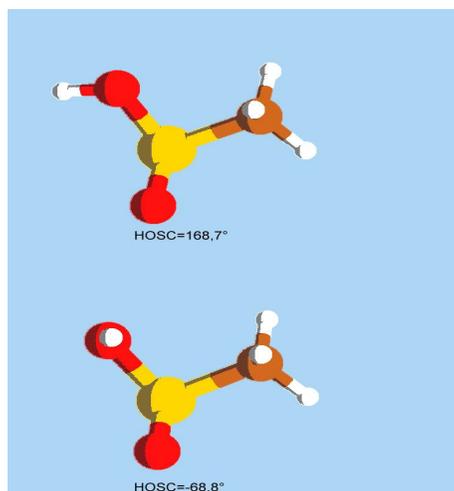


Figura 1. Estruturas estáveis do ácido metanossulfínico

correlação eletrônica através da aproximação da aditividade.

As entalpias calculadas para a reação 1 a 298 K são $\Delta_f H_{298}^\circ = -29,50$ kcal/mol, para o MSIA1, e $\Delta_f H_{298}^\circ = -30,03$ kcal/mol, para o MSIA2. Os valores experimentais das entalpias de formação do DMSO, CH₃SCH₃ e CH₃S(O)₂OH estão na tabela 1.

Tabela 1. Entalpias de formação das espécies envolvidas na reação 1. Os valores estão em kcal/mol.

espécie	$\Delta_f H_{298}^\circ$	referência
DMSO	-35,95	[1]
CH ₃ SCH ₃	-8,98	[2]
CH ₃ S(O) ₂ OH	-134,42	[3]

Com o valor da entalpia da reação 1 e os dados da tabela 1 chega-se aos valores das entalpias de formação do MSIA1 e MSIA2 como sendo $\Delta_f H_{298}^\circ = -77,4$ e $-78,0$ kcal/mol, respectivamente. A razão da concentração entre os dois conformêros no equilíbrio pode ser obtida através da seguinte equação:

$$\frac{N_{\text{MSIA1}}}{N_{\text{MSIA2}}} = e^{-\Delta G_{12}/RT},$$

onde ΔG_{12} é a energia de Gibbs calculada para a interconversão de MSIA1 para MSIA2. As proporções de cada conformêro no equilíbrio foram determinadas como sendo 70 e 30%, respectivamente. Com esses valores pode-se usar uma média ponderada para calcular a entalpia de formação média do MSIA como sendo $-77,8$ kcal/mol.

Conclusões

Não havendo dados experimentais para a entalpia de formação do MSIA, devido principalmente a dificuldades técnicas, o presente trabalho mostra que é possível obter estes valores por meio de cálculos *ab initio*, e estes são confiáveis, pois foi utilizada uma metodologia adequada.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq pelo suporte financeiro.

¹Masuda, N.; Nagano, Y.; Sakiyama, M. *J. Chem. Thermodynamics*; **1994**, 26, 971-975

²NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, **2005** (<http://webbook.nist.gov>).

³Guthrie, J.P.; Gallant, R.T. *Can. J. Chem.*; **2000**, 78, 1295.