

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

CINÉTICA DE REACCIONES QUÍMICAS DE ESPECIES AZUFRADAS DE INTERÉS ATMOSFÉRICO

Chacón Gil, Claudia

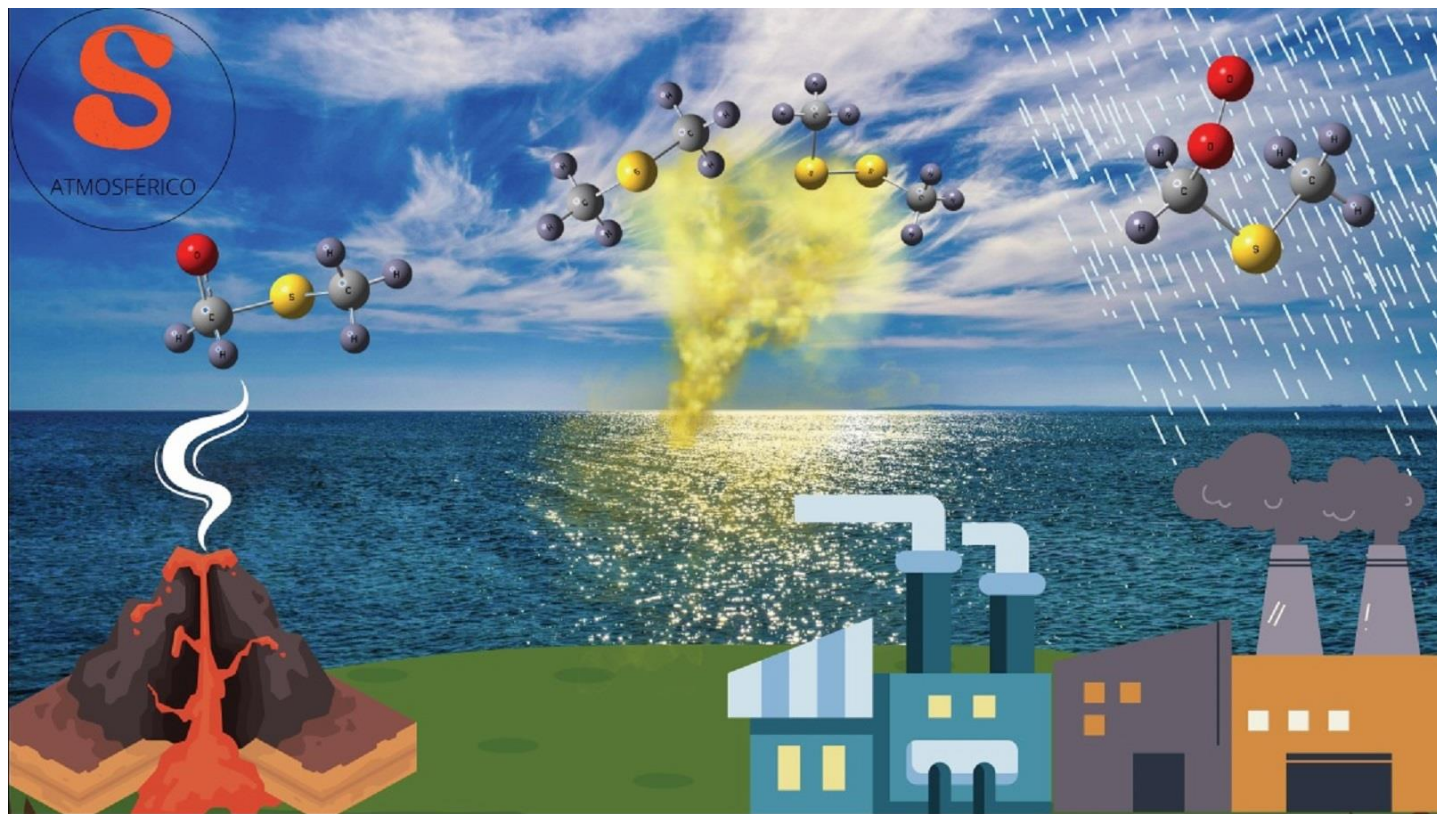
Badenes, María Paula (Dir.), Bracco, Larisa L. B. (Codir.)

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA).

claudiachacon@inifta.unlp.edu.ar

PALABRAS CLAVE: biogénico, intramolecular, confórmero, isodésmicas, isogíricas, sulfuro de dimetilo.**KINETICS OF CHEMICAL REACTIONS OF SULFUR SPECIES OF ATMOSPHERIC INTEREST****KEYWORDS:** biogenic, intramolecular, conformer, isodesmics, isogyric, dimethyl sulfide.

Resumen gráfico



Resumen

El ciclo del azufre troposférico juega un papel de gran importancia en la química ácido-base de nuestra atmósfera. Los compuestos orgánicos que contienen azufre, poseen una vida media relativamente larga. También se conoce que una gran fracción del material orgánico azufrado atmosférico es de origen biogénico. El sulfuro de dimetilo (DMS) y disulfuro de dimetilo (DMDS) son consideradas las especies que contribuyen en mayor medida a las emisiones naturales de compuestos troposféricos de azufre. La oxidación atmosférica del DMS involucra una serie de radicales intermediarios, que juegan un papel importante en las lluvias ácidas y en la formación de aerosoles. Existen muchas controversias relacionadas con dicha oxidación atmosférica y con las especies que involucra. Para lograr un mayor avance en la elucidación del mecanismo de oxidación de DMS y de otros compuestos azufrados, como también del mecanismo de otras reacciones en las que esta sustancia y otras especies azufradas participan, se necesita de estudios cinéticos detallados de las mismas.

Los primeros avances en nuestro estudio termoquímico y cinético teórico involucran a dos grupos de radicales intermediarios de la oxidación atmosférica mencionada antes, la familia de radicales CH_3SO_x ($x = 0-3$) y los radicales $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}$ y $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO}$. En ambos casos, se realizó primeramente el análisis rotacional con el fin de determinar el conformero más estable de cada radical. Luego se llevó a cabo el estudio

termoquímico, para así determinar las entalpías de formación estándar correspondientes a cada especie. Se emplearon dos métodos: energías de atomización totales y reacciones isodésmicas e isogáficas. Los cálculos necesarios se realizaron con el uso de los funcionales híbridos de la densidad B3LYP, BMK, M06-2X, M08-HX, y MN15, todos acoplados al conjunto de bases extendidas 6-311++G(3df,3pd), y los modelos ab-initio G4 y CBSQB3. Existen muy pocos datos reportados en la literatura para estas especies, que comparan muy bien con los valores de entalpía obtenidos en este estudio, mientras que la mayor parte de los resultados aquí derivados contribuyen a ampliar la información termoquímica de ellas. Por otro lado se comenzó el estudio cinético de las reacciones de isomerización intramolecular de los radicales $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}$ y $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO}$. En las mismas, ocurre la migración de un átomo de hidrógeno del grupo metilo hacia el átomo de oxígeno. Las constantes de velocidad fueron estimadas mediante la versión canónica de la teoría del estado de transición. Además, se realizaron correcciones por efecto túnel empleando el método de Wigner. En el caso de la reacción del radical $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO}$, los resultados obtenidos comparan muy bien con resultados de estudios previos. Mientras que para el radical $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}$, se pudo determinar por vez primera la constante de velocidad de dicha reacción.