

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

MARCEL ZICOLAU MODOLO

**ELUCIDAÇÃO DO MECANISMO DE REAÇÃO DOS RADICAIS METIL
HALOGENADOS COM O SULFETO DE HIDROGÊNIO.**

Alfenas/MG

2021

MARCEL ZICOLAU MODOLO

ELUCIDAÇÃO DO MECANISMO DE REAÇÃO DOS RADICAIS METIL
HALOGENADOS COM O SULFETO DE HIDROGÊNIO.

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Físico-química.

Orientador: Prof. Dr. Rommel Bezerra Viana.

ALFENAS/MG

2021

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Central – Campus Sede

Modolo, Marcel Zicolau
M692e Elucidação do mecanismo de reação dos radicais metil halogenados
com o sulfeto de hidrogênio. / Marcel Zicolau Modolo – Alfenas, MG,
2022.
70 f.: il. –

Orientador: Rommel Bezerra Viana.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de
Alfenas, 2021.
Bibliografia.

1. Química atmosférica. 2. Radicais metil halogenados. 3. Sulfeto de
Hidrogênio. 4. Teoria do Funcional de Densidade (DFT). I. Viana, Rommel
Bezerra II. Título.

CDD- 540

ELUCIDAÇÃO DO MECANISMO DE REAÇÃO DOS RADICAIS METIL HALOGENADOS COM O SULFETO DE HIDROGÊNIO.

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Físico-Química

Aprovado em: 28 de outubro de 2021

Prof. Dr. Rommel Bezerra Viana
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Daniela Aparecida Chagas de Paula
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Aguinaldo Robinson de Souza
Instituição: Universidade Estadual Paulista.



Documento assinado eletronicamente por **Daniela Aparecida Chagas de Paula, Professor do Magistério Superior**, em 28/10/2021, às 17:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rommel Bezerra Viana, Usuário Externo**, em 28/10/2021, às 17:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Aguinaldo Robinson de Souza, Usuário Externo**, em 23/11/2021, às 15:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0619131** e o código CRC **80635BA3**.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

Este estudo tem o propósito de avaliar o mecanismo das reações entre os radicais metil halogenados e o sulfeto de hidrogênio (H_2S) que pode ter um grande impacto em processos atmosféricos. Entre os radicais metil halogenados, serão avaliadas as estruturas $\text{CH}_{3-n}\text{X}_n$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}; n=1-3$). O foco principal do estudo foi a reação de abstração de hidrogênio do H_2S pelos radicais $\text{CH}_{3-n}\text{X}_n$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}; n=1-3$), contudo também foram realizadas análises das propriedades eletrônicas dos complexos de entrada e saída nas reações. Inicialmente foram analisados diferentes métodos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para a otimização da geometria das estruturas químicas envolvidas em cada reação química e dos estados de transição que caracterizam cada uma das barreiras de energia. Estas análises foram fundamentadas nas caracterizações da geometria molecular, do momento dipolo elétrico, da entalpia das reações e nas frequências vibracionais fazendo uso de valores experimentais já existentes na literatura para as estruturas moleculares nos processos de abstração de hidrogênio. Um segundo passo foi a análise da metodologia aplicada no refinamento das energias eletrônicas. Desta forma, com base nos cálculos dos valores na variação de entalpia e energia livre de Gibbs a 298.15K, as reações de abstração de hidrogênio são exotérmicas e espontâneas, respectivamente. Além disto, diferentes análises de correlação foram realizadas com base nas energias de interação dos complexos formados entre as moléculas de reagentes e produto utilizando os valores de frequências vibracionais, carga atômica e diversos parâmetros de reatividade. Estas análises de correlação também foram empregadas na compreensão dos valores de barreiras de energia em cada um dos processos químicos. Um estudo adicional foi direcionado para a reação inversa envolvendo o radical mercapto e os halometanos, onde foram consideradas os estados de transição associados as reações de eliminação de halogênio e de hidrogênio.

Palavras-chave: Química atmosférica; Radicais metil halogenados; Sulfeto de hidrogênio; Teoria do Funcional de Densidade (DFT).

ABSTRACT

This study aims to evaluate the mechanism of reactions between halogenated methyl radicals and hydrogen sulfide (H_2S), which can have a great impact on atmospheric processes. Among the halogenated methyl radicals, the structures $\text{CH}_{3-n}\text{X}_n$ ($\text{X}=\text{F}$, Cl , Br ; $n=1-3$) will be evaluated. The main focus of the study was the hydrogen abstraction reaction of H_2S by $\text{CH}_{3-n}\text{X}_n$ radicals ($\text{X}=\text{F}$, Cl , Br ; $n=1-3$), however several analyzes were performed among the electronic properties of the entrance and exit complexes presented in the reaction mechanisms. Initially, an analysis was performed among methods based on Density Functional Theory (DFT) which was applied to optimize the geometry of the chemical structures in each chemical reaction and the transition states that characterize the barrier energies. These analyzes were based on the characterization of molecular geometry, electric dipole moment, enthalpy variation and vibrational frequencies using experimental values in literature devoted to the molecular structures in the hydrogen abstraction mechanisms. A second step was the analysis of the methodology applied in the refinement of electronic energies. Thus, based on the calculations of the enthalpy and the Gibbs free energy variation at 298.15K, the hydrogen abstraction reactions are exothermic and spontaneous, respectively. Furthermore, different correlation analyzes were carried out based on the interaction energies of the complexes formed between the reactant and product molecules using the vibrational frequencies, atomic charge and different reactivity parameters values. These correlations analyze were also employed in understanding the energy barrier values among each chemical process. An additional study was directed to the inverse reaction involving the mercapto radical and the halomethanes, where the transition states associated with the halogen and hydrogen elimination reactions were considered.

Keywords: Atmospheric chemistry; Methyl halogenated radicals; Hydrogen sulfide; Density Functional Theory (DFT).

LISTA DE FIGURAS

Figure 1 -	Fontes globais de emissão de H ₂ S (em toneladas/ano).....	7
Figure 2 -	Esquemas de extrapolações de funções de base do CCSD(T) para uma série aug-cc-pVXZ (X=2,3,4,5,6).....	19
Figure 3 -	Geometria dos halometanos (distância das ligações químicas medida em Å e ângulos em graus).	26
Figure 4-	Estruturas de SH e H ₂ S (distância medida em Å e ângulo em graus).	27
Figure 5-	Orbitais de fronteira HOMO/SOMO das moléculas de reagentes (CHCl ₂ , H ₂ S), produtos (CH ₄ -nCl ₂ , SH), complexos de entrada (CHCl ₂ □□□H ₂ S), complexos de saída (CH ₂ Cl ₂ □□□SH) e estado de transição (TS) calculados com autovalor de 0.04 a.u.	33
Figure 6 -	Reações de abstração de hidrogênio CH ₃ -nXn• + H ₂ S (X=F; n=1-3)..	34
Figure 7 -	Reações de abstração de hidrogênio CH ₃ -nXn• + H ₂ S (X=Cl; n=1-3).	35
Figure 8 -	Reações de abstração de hidrogênio CH ₃ -nBrn• + H ₂ S (n=1-3).....	35
Figure 9 -	Geometria das estruturas dos complexos de entrada (CE), estado de transição (TS) e complexos de saída com átomos de flúor (CS).	36
Figure 10 -	Geometria das estruturas dos complexos de entrada (CE), estado de transição (TS) e complexos de saída com átomos de cloro (CS). ...	36
Figure 11 -	Geometria das estruturas dos complexos de entrada (CE), estado de transição (TS) e complexos de saída com átomos de cloro (CS). ...	37
Figure 12 -	Representação dos momentos dipolo dos complexos de entrada e saída da reação CH _n -3Fn (as variações de cores estão associadas a carga (GAPT)).....	38
Figure 13 -	Representação dos momentos dipolo dos complexos de entrada e saída da reação CH _n -3Cln (as variações de cores estão associadas a carga (GAPT)).....	39
Figure 14 -	Representação dos momentos dipolo dos complexos de entrada e saída da reação CH _n -3Brn (as variações de cores estão associadas a carga (GAPT)).....	39
Figure 15 -	Diferença entre os valores de eletronegatividade dos radicais CH _n -3Xn	45
Figure 16 -	Transferência de elétron entre as estruturas do complexo de entrada, estado de transição e complexo de saída.	47
Figure 17 -	Comparação entre as barreiras de energia das reações de abstração de hidrogênio.	49
Figure 18 -	Comparação entre as barreiras de energia das reações de abstração de hidrogênio, eliminação de hidrogênio e eliminação de halogênio	50
Figure 19 -	Comparação entre as barreiras de energia das reações de abstração de hidrogênio, eliminação de hidrogênio e eliminação de halogênio	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Análise estatística das entalpias de reação (em kcal/mol) entre os diferentes funcionais quando comparado ao método G4	24
Tabela 2 -	Comprimento de ligação de halometanos, sulfeto de hidrogênio e radical mercapto (valores medidos em Å)	25
Tabela 3 -	Entalpias de reações de abstração de hidrogênio e eliminação de halogênios a 298,15K (valores medidos em kcal/mol).	30
Tabela 4 -	Valores de Entalpia das reações e energias livres de Gibbs, a 298,15K.	41
Tabela 5 -	Dados de energia relativa calculados no estudo de Pal e Subramanian (2019) (segunda coluna) e do presente estudo(terceira e quarta coluna) (em kcal/mol).....	42
Tabela 6 -	Valores de afinidade eletrônica (AE) e energia de ionização (EI) dos radicais metil halogenados (valores calculados em e.V).....	44
Tabela 7 -	Os parâmetros de reatividade baseados nos valores de afinidade eletrônica (AE) e energia de ionização (EI) dos radicais metil halogenados (em eV).	46
Tabela 8 -	Valores de entalpia de reação e energia livre de Gibbs das reações de abstração de hidrogênio, eliminação de hidrogênio e eliminação de halogênio a partir dos reagentes $CH_4-nX_n + H_2S$ ($X=F, Cl, Br; n=1-3.$).	52

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	6
1.1	O GÁS H ₂ S NA ATMOSFERA E A FORMAÇÃO DO RADICAL SH*....	6
1.2	HALOCARBONOS.....	9
1.3	IMPLICAÇÕES NO USO DA QUÍMICA COMPUTACIONAL NA COMPREENSÃO DE PROCESSOS ATMOSFÉRICOS.....	12
2	METODOLOGIA TEÓRICA	14
3	OBJETIVOS.....	21
3.1	OBJETIVO GERAL	21
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	22
4.1	SELEÇÃO DO MÉTODO DE DFT	22
4.2	ANÁLISE DAS GEOMETRIAS	24
4.3	ANÁLISE DAS FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS.....	27
4.4	ANÁLISE DO MOMENTO DIPOLO.....	28
4.5	ANÁLISE DAS ENTALPIAS DE REAÇÕES.....	29
4.6	AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR SPIN E CARÁTER MULTIRREFERENCIAL DAS REAÇÕES CH ₂ -NX _N +H ₂ S.....	31
4.7	O MECANISMO DA REAÇÃO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO COM RADICAIS METIL HALOGENADOS.....	32
5	CONCLUSÃO.....	53
	REFERÊNCIAS	54
	APÊNDICE A – CORRELAÇÃO ENTRE AS ENERGIAS DE INTERAÇÃO DOS COMPLEXOS DE ENTRADA E O ESTIRAMENTO ASSIMÉTRICO DA MOLÉCULA DE H₂S	63
	APÊNDICE B – CORRELAÇÃO ENTRE AS ENERGIAS DE INTERAÇÃO DOS COMPLEXOS DE ENTRADA E A DEFORMAÇÃO ANGULAR DA MOLÉCULA DE H₂.....	63

APÊNDICE C – CORRELAÇÃO ENTRE AS ENERGIAS DE INTERAÇÃO DOS COMPLEXOS DE ENTRADA E O ESTIRAMENTO SIMÉTRICO DA MOLÉCULA DE

H₂S..... 64

APÊNDICE D – CORRELAÇÃO ENTRE A ENERGIA DE INTERAÇÃO DOS COMPLEXOS DE SAÍDA E A CARGA PRESENTE NO ÁTOMO DE CARBONO..... 64

APÊNDICE E – CORRELAÇÃO ENTRE A ENERGIA DE INTERAÇÃO DOS COMPLEXOS DE SAÍDA (CH₄-NF_NSH) E A CARGA PRESENTE NO ÁTOMO DE CARBONO. 65

APÊNDICE F – CORRELAÇÃO ENTRE A ENERGIA DE INTERAÇÃO DOS COMPLEXOS DE SAÍDA (CH₄-NCL_NSH) E A CARGA PRESENTE NO ÁTOMO DE CARBONO. 65

APÊNDICE G – CORRELAÇÃO ENTRE A ENERGIA DE INTERAÇÃO DOS COMPLEXOS DE SAÍDA (CH₄-NBR_NSH) E A CARGA PRESENTE NO ÁTOMO DE CARBONO. 66

APÊNDICE H – CORRELAÇÃO ENTRE A BARREIRA DE ENERGIA DOS ESTADOS DE TRANSIÇÃO E AS ELETROAFINIDADES DOS RADICAIS CH₃·

NX_N..... 66

APÊNDICE I – CORRELAÇÃO ENTRE A BARREIRA DE ENERGIA DOS ESTADOS DE TRANSIÇÃO E AS ENERGIAS DE IONIZAÇÃO DOS RADICAIS CH₃·NX_N 67

APÊNDICE J – CORRELAÇÃO ENTRE A BARREIRA DE ENERGIA DOS ESTADOS DE TRANSIÇÃO E A ELETROAFINIDADE DOS RADICAIS CH₃·NCL_N 67

APÊNDICE K – CORRELAÇÃO ENTRE A BARREIRA DE ENERGIA DOS ESTADOS DE TRANSIÇÃO E A ELETRONEGATIVIDADE DOS RADICAIS CH₃·

NX_N..... 68

APÊNDICE L – CORRELAÇÃO ENTRE A BARREIRA DE ENERGIA DOS ESTADOS DE TRANSIÇÃO E A ELETRONEGATIVIDADE DOS RADICAIS CH₃·

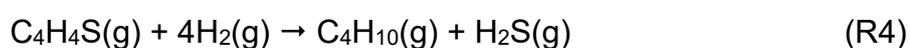
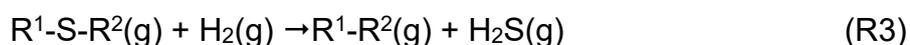
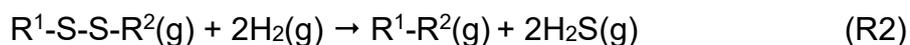
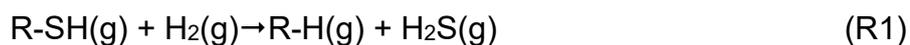
NF_N..... 68

APÊNDICE M – GEOMETRIAS DOS ESTADOS DE TRANSIÇÃO DAS REAÇÕES DE ABSTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO (A), ELIMINAÇÃO DE HIDROGÊNIO(H) E ELIMINAÇÃO DE HALOGÊNIO A PARTIR DOS REAGENTES $CH_{4-N}F_N + H_2S$ (N=1-3).....	69
APÊNDICE N – GEOMETRIAS DOS ESTADOS DE TRANSIÇÃO DAS REAÇÕES DE ABSTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO (A), ELIMINAÇÃO DE HIDROGÊNIO(H) E ELIMINAÇÃO DE HALOGÊNIO A PARTIR DOS REAGENTES $CH_{4-N}Cl_N + H_2S$ (N=1-3).....	70
APÊNDICE O – GEOMETRIAS DOS ESTADOS DE TRANSIÇÃO DAS REAÇÕES DE ABSTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO (A), ELIMINAÇÃO DE HIDROGÊNIO(H) E ELIMINAÇÃO DE HALOGÊNIO A PARTIR DOS REAGENTES $CH_{4-N}Br_N + H_2S$ (N=1-3).....	71

1 INTRODUÇÃO

1.1 O GÁS H₂S NA ATMOSFERA E A FORMAÇÃO DO RADICAL SH•

A demanda na atmosfera de compostos contendo enxofre também tem aumentado drasticamente ao longo dos anos. Neste ponto, um dos principais compostos contendo enxofre encontrados na atmosfera é o sulfeto de hidrogênio (H₂S), que pode ser emitido através de fontes antropogênicas (provenientes de indústrias), mas também de fontes naturais como a decomposição da matéria orgânica e a atividade vulcânica algumas delas (LEE; BRIMBLECOMBE, 2016). Trata-se um gás fundamental para o clima do planeta (SIPILA *et al.*, 2010), pois através de reações de oxidação se convertem em sulfatos aerossóis que tem influência no orçamento de radiação no planeta devido o reflexo da luz solar e a formação de nuvens (FEILBERG *et al.*, 2017). O H₂S é originado naturalmente de vulcões e fontes geotérmicas, mas também é emitido por pântanos e pântanos salgados devido a ação de bactérias sulforredutoras (KANDA; TSURUTA; TSURUTA, 1995). No entanto, a emissão natural estimada de H₂S é apenas uma pequena fração da emissão total de gás de enxofre natural, que é estimada em 52 toneladas por ano (WATTS, 2000). Além de fontes naturais, o H₂S atmosférico é proveniente também da produção pecuária, e de processos industriais como a combustão de biomassas e combustíveis fósseis (WATTS, 2000), no qual estima-se mais de três mil compostos contendo enxofre diferentes nos óleos brutos, que formam H₂S através de um processo chamado de hidrodessulfurização (HDS) (DE CRISCI; MONIRI; XU, 2019); exemplificado nas reações 1-4:



A remoção precoce do H₂S dos óleos brutos e gases, se mostra necessária devido sua alta toxicidade, por estar associado a corrosão de gasodutos. Estas reações são dadas por meio de uma tecnologia convencional, o processo de Claus (COLOM-DÍAZ *et al.*, 2021), que é considerado antieconômico devido à falta de produtos valiosos ao seu final, apesar de produzir calor (que é utilizado pelas petroquímicas) e enxofre (OLADIPO *et al.*, 2021).

Além das emissões diretas de sulfetos de hidrogênio, sabe-se que as interações entre sulfetos de carbonila (também podem ser provenientes de emissões vulcânicas) que podem interagir com moléculas de H₂O na atmosfera, formando H₂S, como exemplificado na reação R5 (TERRES; WESEMANN, 1932). Estas contribuições do H₂S se mostram menores para o orçamento total, porém tem se mostrado uma fonte atmosférica *in situ* (HEWITT; JACKSON, 2003). Emissões de H₂S provenientes de oceanos costeiros, pântanos salgados e zonas úmicas também são apresentados em alguns estudos e estão resumidos na Figura 1, segundo os dados descritos por Watts (2000). A breve vida útil deste composto indica que sua distribuição na troposfera é variada, podendo variar nos níveis marinhos entre 5 e 100 partes por trilhão chegando a centenas de partes por trilhão em regiões marinhas (BRASSEUR; ORLANDO; TYNDALL, 1999).

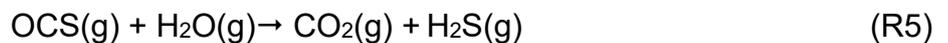
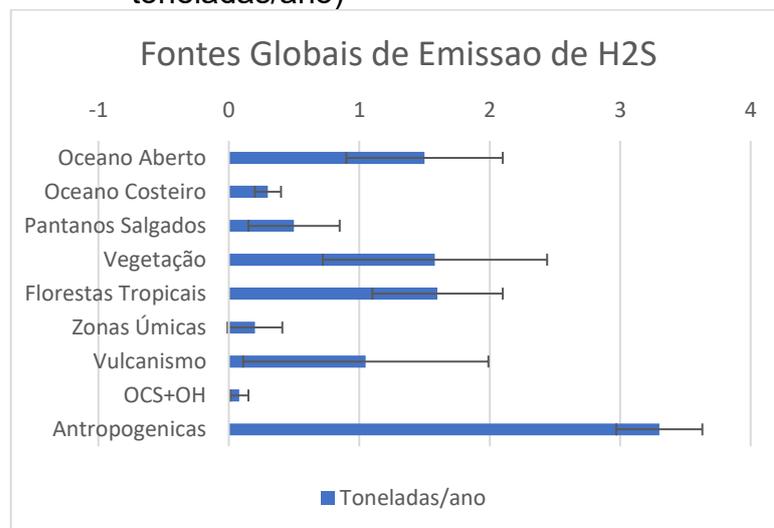


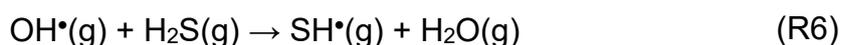
Figure 1 - Fontes globais de emissão de H₂S (em toneladas/ano)



Fonte: autoria própria(2021).(Os dados referentes a figura se dão nos textos de Watts (2000), Shooter *et al.*(1995), Chin and Davis (1993), Moller (1984) e Fried *et al.*(1992)).

O sulfeto de hidrogênio é o principal gás sulfuroso emitido dos continentes e das plantas, além de ser um componente significativo do orçamento marinho (ANDREAE, 1990; MÖLLER, 1984). Trata-se de um gás relativamente insolúvel (K_H (25°C) 87,14-103,23. 10^{-3} mol. dm^{-3} atm^{-1}) (DE BRUYN, 1995) e das poucas medições de água do mar disponíveis (ANDREAE, 1990) parece supersaturado em água do mar. No entanto, sabe-se que este composto possui diversas etapas envolvendo sua fase particulada que é dissolvida na água do mar (YAO; MILLER, 1996). A principal fonte de H_2S nos oceanos é a hidrólise de sulfeto de carbonila (ELLIOTT; LU; ROWLAND, 1989). Também foi sugerido que as algas marinhas emitem H_2S diretamente (ANDREAE, 1990). Estuários, lamaçais, pântanos salgados e emissões de *Spartina Alterniyora* foram agrupados porque geograficamente ocupam as mesmas áreas. Além destas fontes, existem estimativas sobre emissões de H_2S por florestas tropicais e principalmente em regiões vulcânicas e geotermiais (LEE; BRIMBLECOMBE, 2016).

Sabe-se que o tempo em que o gás H_2S reside na atmosfera é de aproximadamente 15 dias (AUSMA; DE KOK, 2019), uma vez que a reação do sulfeto de hidrogênio (H_2S) com o radical OH^\bullet formando o radical mercapto (SH^\bullet), sendo este o principal processo atmosférico removedor de H_2S (FRANCISCO-MÁRQUEZ *et al.*, 2008) como observado na reação R6:



Na atmosfera tem sido proposto que a conversão do H_2S em SH^\bullet compete com a sua oxidação em óxidos de enxofre (SO_x) (TYNDALL; RAVISHANKARA, 1991). O radical SH^\bullet também foi identificado como um produto secundário das reações de OH com dissulfeto de carbono (CS_2) e sulfeto de carbonila (OCS) (TYNDALL; RAVISHANKARA, 1991), contudo estas reações são lentas e provavelmente não constituam fontes importantes na produção do radical SH^\bullet na atmosfera. No entanto, tem sido proposto que o radical mercapto possa estar presente em maiores concentrações em ambientes menos oxidante, como lugares remotos na superfície do mar, perto de pântanos, áreas vulcânicas e estações de tratamento de água (FRANCISCO-MÁRQUEZ *et al.*, 2008).

A relevância do radical mercapto nos sistemas de combustão é reconhecida há alguns anos, porém o estudo de mecanismos reações com constituintes atmosféricos são relativamente recentes (RAJ; IBRAHIM; JAGANNATH, 2020). Entre as reações com espécies atmosféricas, são de conhecimento as reações do SH* com as moléculas O₂, O₃, NO e NO₂, que foram estudadas através de técnicas baseadas em sistemas de fluxo de descarga e fotólise pulsada, em conjunto com uma grande variedade de técnicas de detecção (TYNDALL; RAVISHANKARA, 1991).

1.2 HALOCARBONOS

Halocarbonos são compostos orgânicos que podem conter um ou mais halogênios como flúor, cloro, bromo e iodo. Estes compostos são transportados para a estratosfera causando grandes danos para atmosfera (WAMSLEY *et al.*, 1998) sendo emitidos através de diversas fontes naturais ou antropogênicas, e alguns deles que são responsáveis por contribuir na destruição da camada de ozônio (PINAULT, 2018). Estas substâncias que representam uma parcela de contribuição no efeito estufa são regulamentadas segundo o Protocolo de Montreal, o que tem resultado em sua eliminação progressiva na atmosfera (SCHOENENBERGER *et al.*, 2018).

Fluorcarbonos e seus derivados, de uma maneira geral, interagem com o ozônio estratosférico, sendo eventualmente removidos quando o ar estratosférico circula na troposfera. Ainda assim, se mostra um componente significativo no orçamento de halogênio estratosféricos (MCCULLOCH; MIDGLEY, 2015). A principal fonte de emissão dos fluorcarbonos são de naturezas antropogênicas (MIDGLEY; MCCULLOCH, 2005). O uso mais amplo dos fluorcarbonos foi principalmente com o objetivo de substituir clorocarbonos que eram emitidos em grandes quantidades na atmosfera, causando muitos danos a longo prazo ao ozônio atmosférico devido a sua maior reatividade (SCHOENENBERGER *et al.*, 2018). Por esta razão, fluorcarbonos têm sido alternativas aceitas no ambiente segundo a *Chemical manufacture's association* (CMA) (MCCULLOCH; ASHFORD; MIDGLEY, 2001).

Já a maior parte dos orçamentos de cloro na atmosfera são consequências de emissões antropogênicas. Historicamente, a principal fonte desta emissão é oriunda

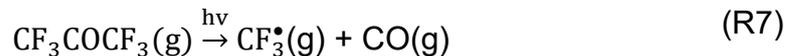
das latas de spray aerossol onde os clorocarbonos eram usados como propelentes (MCCULLOCH; MIDGLEY, 2015). Atualmente, as vias de emissão majoritária são estoques cada vez menores contidos em sistemas de refrigeração, ar-condicionado e espumas de isolamento, porém, nos dias de hoje, a liberação desta substância ocorre depois de algum tempo da fabricação desses materiais, uma vez que, por exemplo, refrigeradores domésticos possuem vida útil de cerca de vinte anos e o vazamento dos clorocarbonos ocorre somente após o seu desmanche (MIDGLEY; MCCULLOCH, 2005). Fontes naturais liberam pequenas quantidades de clorometanos, que são produzidos por processos naturais, sendo eles de fontes oceânicas, queima de biomassas e fungos terrestres, sendo grande o suficiente para ter uma contribuição significativa ao cloro estratosférico (ZENG *et al.*, 2020).

A contribuição natural e antropogênica na emissão de bromocarbonos na estratosfera é semelhante. A parcela antropogênica ocorre devido a emissão de agentes extintores, substâncias usadas para o controle de pragas no cultivo de produtos agrícolas, escapamentos de veículos e processos químicos em aplicações industriais (MCCULLOCH; MIDGLEY, 2015). Estas emissões são regulamentadas pelo Protocolo de Montreal, sendo progressivamente mitigadas, exigindo que as partes signatárias relatem um inventário de seu consumo e sua produção (MCCULLOCH, 2003). Por outro lado, as suas fontes de emissão natural ocorrem através de macroalgas e fitoplânctons de ambiente marinho (CARPENTER *et al.*, 2009). Neste ponto vale comentar que, segundo o Protocolo de Montreal, compostos de bromo são sessenta vezes mais potentes na destruição da camada de ozônio do que estruturas análogas contendo cloro em sua composição, e por esta razão foram eliminados mais cedo do que os clorocarbonos em todo o mundo (MCCULLOCH; MIDGLEY, 2015).

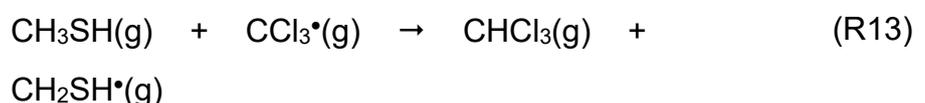
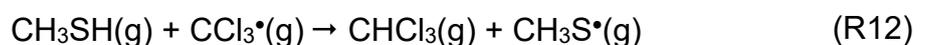
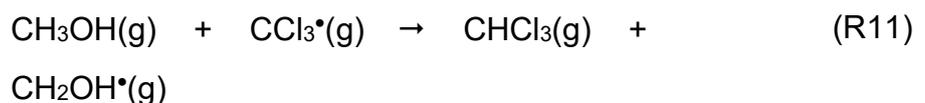
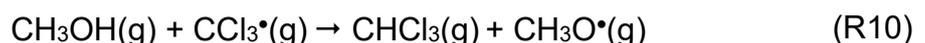
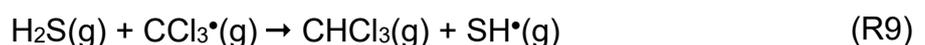
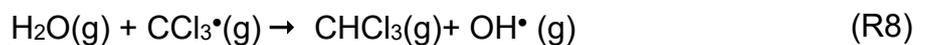
Como já descrito anteriormente, as espécies metila substituídas por halogênios desempenham papéis significativos em uma ampla variedade de processos atmosféricos e cruciais para algumas aplicações importantes como semicondutores, supressão de incêndios e refrigeração. Portanto, os radicais análogos formados a partir destes halometanos também são de interesse. Especificamente, a eletronegatividade do átomo de halogênio possui influência em certas propriedades moleculares, como por exemplo, o grau de hibridização sp^3 e sp^2 do átomo de carbono

e a magnitude da força de ligação entre o carbono e o halogênio(KORTYNA; LESKO; NESBITT, 2018).

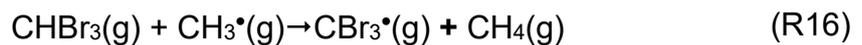
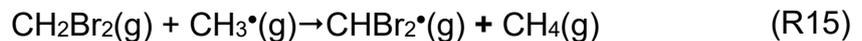
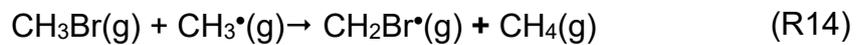
Estudos relacionados com a fotólise do hexafluoroacetona (HFA), exposta na reação R7 têm apontado uma fonte relevante de formação de radicais CF_3^{\bullet} , que mostra-se um radical bem definido na literatura em reações de abstração de hidrogênio da molécula de H_2S (KALE; TIMMONS, 1968). Sabe-se que mecanismos de reação de abstração de hidrogênio de hidrocarbonetos por radicais CH_3^{\bullet} possuem energias de ativação que são normalmente maiores do que com radicais CF_3^{\bullet} , porém essa diferença na reatividade pode ser revertida quando a abstração se dá por substratos polares como o H_2S (GRAY; HEROD; LEYSHON, 1969), aumentando assim o interesse sobre esse tipo de reações com radicais metil halogenados.



Entre os radicais metil halogenados com átomos de cloro, o radical CCl_3^{\bullet} é o bem descrito na literatura. As fontes desse radical na atmosfera se dão pela degradação das moléculas de CCl_4 , CH_3CCl_3 e CCl_3NO_2 (PLUMB; RYAN, 1982; RUDOLPH; VON CZAPIEWSKI; KOPPMANN, 2000; VERA *et al.*, 2010). Essas moléculas podem interagir abstraindo hidrogênio de diversas moléculas relevantes na atmosfera, como H_2O , H_2S , CH_3OH e CH_3SH , e estas reações são exemplificadas nas reações 8-13. Entre elas somente as reações envolvendo H_2S e CH_3SH se mostraram exotérmicas com baixas barreiras de energia, já a reação com a molécula de água, que é onipresente na atmosfera terrestre, podendo formar complexos ligados a hidrogênio com muitas moléculas e radicais na atmosfera, apresentou um caráter endotérmico com o radical CCl_3^{\bullet} e também altas barreiras de energia.



Radicais metila com átomos de bromo são pouco comentados na literatura, sendo que os dados das propriedades termodinâmicas da molécula de CH₃Br são os únicos bem estabelecidos (KAMBANIS; LAZAROU; PAPAGIANNAKOPOULOS, 1997), e portanto, foram selecionadas e apresentadas as reações R14-R16 referentes a formação desses radicais através de radicais metila (PADDISON; TSCHUIKOW-ROUX, 1998). Esta interação também é responsável pela formação de metano (CH₄), um gás do efeito estufa que se mostra muito mais relevante e eficaz do que o dióxido de carbono (CO₂) (HEWITT; JACKSON, 2003) e seu processo de perda se dá pela interação com radical hidroxila (DEMORE *et al.*, 1997).



Os radicais metil halogenados, se não decompostos, ainda serão extremamente energéticos, sendo capazes de promover reações de abstração de átomos de substratos (CADMAN; SIMONS, 1966), tal como o sulfeto de hidrogênio.

1.3 IMPLICAÇÕES NO USO DA QUÍMICA COMPUTACIONAL NA COMPREENSÃO DE PROCESSOS ATMOSFÉRICOS

Estudos sobre composição química e os processos meteorológicos e de transporte aumentam a complexidade dos fenômenos químicos atmosféricos, dificultando a compreensão dos mecanismos envolvidos. Desta forma, a química computacional vem como uma ferramenta crucial na compreensão dos mais diversos tipos de processos e mecanismos de reações, o que cresceu bastante ao longo das últimas décadas (VERECKEN; FRANCISCO, 2012; VERECKEN; GLOWACKI; PILLING, 2015).

Sabe-se que a química atmosfera é estudada através de três principais meios: (a) medições observacionais, (b) investigação laboratorial e (c) modelagem atmosférica. No caso deste último, a modelagem dos processos por meio de métodos

químico quânticos oferece uma visão ampla das vias químicas atmosféricas, devido à acurácia e o poder preditivo envolvido nestes métodos (IMAM *et al.*, 2019; KUMAR; SINHA; FRANCISCO, 2016; ZHONG *et al.*, 2018). Por exemplo, análises atmosféricas de cunho experimental envolvem em alguns casos reações extremamente rápidas, juntamente com diversos processos que ocorrem sucessivamente, portanto ao final de um estudo experimental haveria uma grande gama de produtos detectados que são gerados por tais reações. Desta forma, cálculos computacionais químico-quânticos podem esclarecer muitos dos parâmetros termoquímicos e cinéticos que envolvem diferentes rotas em reações envolvendo os radicais. Além disto, cálculos termodinâmicos tornam possíveis a caracterização da entalpia e a energia livre dos diferentes processos envolvidos, permitindo estabelecer se as reações são espontâneas, sua velocidade e até mesmo a plausibilidade de cada uma delas (IMAM *et al.*, 2019; KUMAR; SINHA; FRANCISCO, 2016; ZHONG *et al.*, 2018).

2 METODOLOGIA TEÓRICA

A mecânica quântica (QM) trata-se da descrição matemática de como os elétrons se comportam (HOUSE, 2017). Portanto, na teoria, ela pode prever qualquer propriedade de átomos ou moléculas com alta exatidão, entretanto, na prática, as equações da QM resolvem com exatidão somente um sistema de elétrons. Uma formulação de QM proposta por Schrödinger é a base para quase todos os métodos de química computacional e está descrita na equação 3 (YOUNG, 2001), no qual \hat{H} é o operador hamiltoniano, Ψ é a função de onda e E a energia.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{Eq.3})$$

A função de onda ψ , apresenta as posições dos núcleos e elétrons. Esta descrição é quanto a probabilidade do comportamento do elétron que é tratado como uma onda, uma vez que a posição exata não pode ser calculada. Para obter uma solução relevante da equação de Schrödinger, a função de onda deve ser normalizável, antissimétrica em relação ao intercâmbio de elétrons e continua de valor único. O operador Hamiltoniano é formado por uma expressão matemática apresentada na equação 4 (YOUNG, 2001), onde observa-se parâmetros como o operador Laplaciano (∇^2_i) sobre a partícula i , massa da partícula (m_i), carga da partícula (q_i) e a distância entre as partículas (r_{ij}). O primeiro termo trata-se da energia cinética da partícula, e o segundo termo é a energia de atração e repulsão coulombianas das partículas. Ressalta-se que esta formulação não relativística e independente do tempo, porém alguns termos adicionais podem ser incluídos no Hamiltoniano quando a relatividade ou interações com radiação ou campos eletromagnéticos são levados em consideração.

$$\hat{H} = \sum_i^{\text{partículas}} \frac{\nabla_i^2}{2m_i} + \sum_{i<j}^{\text{partículas}} \sum \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (\text{Eq.4})$$

Os softwares utilizados atualmente não utilizam a equação 4 para seus cálculos, e sim a equação 5, que se trata de uma formulação simplificada, separando os movimentos dos núcleos e dos elétrons. Essa simplificação é chama de

aproximação Born-Oppenheimer e utiliza o Hamiltoniano para moléculas com núcleo estacionário. Utilizando esta aproximação o operador tem no primeiro termo a energia cinética somente dos elétrons, no segundo termo a atração dos elétrons para o núcleo e no terceiro termo a repulsão entre os elétrons. A repulsão entre os núcleos é adicionada à energia no final do cálculo, tendo o movimento dos núcleos descritos utilizando toda essa formulação como superfície de energia potencial no qual os núcleos se movimentam (YOUNG, 2001).

$$\hat{H} = - \sum_i^{\text{elétrons}} \frac{V_i^2}{2} - \sum_i^{\text{núcleo}} \sum_j^{\text{elétrons}} \frac{Z_i}{r_{ij}} + \sum_{i < j}^{\text{elétrons}} \sum \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{Eq. 5})$$

Determinando a função de onda, qualquer propriedade da molécula individual pode ser determinada.

O cálculo Hartree-Fock (HF) é o cálculo *ab initio* mais comum, em que a repulsão elétron-elétron é levada em consideração, através da integração de um termo específico, que garante acrescentar a média desse tipo de contribuição. Este método divide a equação de Schrödinger, que utiliza muitos elétrons, para um simples elétron. As equações são resolvidas separadamente para produzir uma função de onda de um elétron, que se chama de orbital, e uma energia, que é chamada de energia orbital. O orbital descreve o comportamento de um elétron frente a um campo com todos os outros elétrons existentes naquele sistema. Uma segunda aproximação nos cálculos HF se dá devido a descrição da função de onda através de uma função matemática, que é conhecida por alguns sistemas de um elétron (P. W. ATKINS, 1956). As funções mais utilizadas são combinações lineares de orbitais do tipo Gaussiano, que é formada através de combinações lineares de funções de base. Multiplica-se as funções gaussianas por uma função angular para dar ao orbital a simetria de s, p, d, etc. Estes orbitais são combinados a um determinante para satisfazer dois requisitos da mecânica quântica, onde o primeiro trata-se de que os elétrons devem ser indistinguíveis, e o segundo em que a função de onda deve ser antissimétrica em relação a troca de duas partículas. As etapas do cálculo HF começam com uma estimativa inicial para os coeficientes orbitais, geralmente usando um método semiempírico. Esta função é usada para calcular uma energia e um novo conjunto de coeficientes orbitais, que podem então ser usados para obter um novo conjunto, e assim por diante. Este procedimento continua até que as energias e coeficientes orbitais permaneçam constantes de uma para a próxima, isto se chama

convergência do cálculo, porém há garantias de que o cálculo convergirá. Esse procedimento iterativo é chamado de campo auto consistente (SCF)(HINDE, 2000).

Os cálculos HF possuem uma limitação que é não incluir a correlação dos elétrons, isto é, levam em consideração o efeito de repulsão do elétron, mas não explicita a interação elétron-elétron. Diversos cálculos se iniciam pelo cálculo HF e soma-se uma correção quanto a correlação, como por exemplo o método da teoria de perturbação Moller-Plesset. Essas contribuições se dão através de métodos perturbativos usados para obter a energia de correlação eletrônica. A teoria da perturbação é uma das mais poderosas para sistemas de muitos corpos. Essas técnicas tem como base dividir o Hamiltoniano em uma parte que possui autofunções conhecidas, que é chamada de Hamiltoniano não perturbado, e a parte restante que se trata da perturbação. Usa-se pequenas perturbações para que a solução possua pouca diferença frente a solução não perturbada, isto ocorre porque a energia exata é a soma de infinitas contribuições chamadas de ordens de perturbação, e assim, utilizando pequenas perturbações espera-se que existe convergência na série perturbativa, de forma que apenas as ordens mais baixas necessitem ser incluídas. Dessa forma, uma quantidade mínima de correlação é adicionada usando o método MP2, que é de segunda ordem, apesar de não ser incomum o uso de cálculos Moller-Plesset de terceira (MP3) e quarta ordem (MP4)(YOUNG, 2001).

Cálculos *coupled cluster* são similares aos cálculos de interações configuracionais, que são cálculos de altíssima acurácia porém com alto custo computacional, usando funções de onda numa combinação linear de alguns determinantes. O meio para escolher os determinantes em um cálculo de *coupled cluster* é complexo e existem várias ordens de expansão CC, chamadas de CCSD, CCSDT e assim por diante(LEWARS, 2011). A vantagem de fazer cálculos de *coupled cluster* é que o método é extenso. Geralmente os resultados são um pouco mais precisos que os resultados dos métodos de interações configuracionais de tamanho equivalente. O método CC trata sistemas de muitos elétrons separando-os em vários aglomerados com poucos elétrons, e dessa forma, se calcula interações entre os elétrons de um mesmo aglomerado e depois entre diferentes aglomerados. A equação que descreve a função de onda *coupled cluster* é dada pela equação 6 (YOUNG, 2001). No qual, T é definido como $T=T_1+T_2+\dots+T_p$, onde basicamente T_1 é o operador que gera as configurações simplesmente substituídas, T_2 as duplamente substituídas e etc.

$$\Phi = e^T \Phi_0 \quad (\text{Eq.6})$$

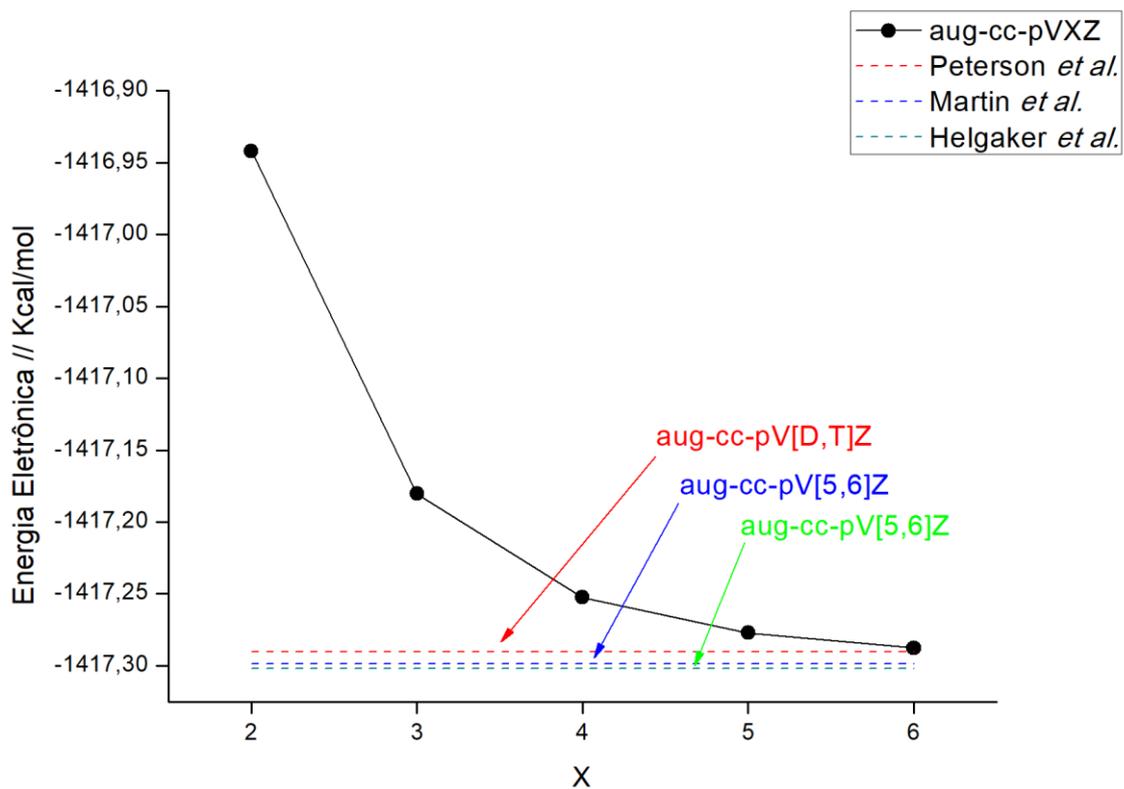
Um método muito usado nos últimos anos trata-se da teoria da funcional da densidade, que se baseia em calcular a energia de uma molécula através da densidade eletrônica e não das funções de onda. Primordialmente essa teoria só era capaz de calcular energias de moléculas em seus estados fundamentais, mas Kohn e Sham formularam um método do DFT que tem estrutura semelhante à do HF, possibilitando ampliar seu uso (MARDIROSSIAN; HEAD-GORDON, 2017). Nesta formulação, fórmulas matemáticas semelhantes à dos orbitais no HF são utilizadas, sendo expressas em como uma combinação linear de funções básicas que formam um determinante, chamado de orbital de Kohn-Sham (YOUNG, 2001). Assim, a partir da densidade de elétrons desse determinante é possível calcular a energia do sistema. Ressalta-se que os orbitais Kohn-Sham não são matematicamente equivalentes aos orbitais HF, mas descrevem o comportamento dos elétrons das moléculas tal qual os orbitais mencionados. Então podemos dizer que o DFT se trata de uma função de uma função, que no caso trata-se da densidade eletrônica. Este método possui diversas vantagens e desvantagens, e, portanto, existe uma extensa lista de diferentes funcionais para atribuições diferentes para cada caso de molécula, sistema e etc. Alguns destes funcionais são totalmente teóricos e outros são versões semi-empíricas, porém de maneira geral o DFT costuma ser tratado como um método *ab initio* (A. SZABO, 1996). Este método se mostra interessante por levar em consideração uma pequena parcela da correlação eletrônica, e dessa maneira, com um tempo computacional menor é capaz de ter resultados semelhante ao MP2. A precisão dos resultados dos cálculos DFT pode variar entre fraca e razoavelmente boa, isso depende muito da escolha do conjunto de base e também do funcional de densidade. Atualmente diversos funcionais de densidade são criados, o que dificulta um pouco quanto a escolha do funcional ideal. De maneira geral o método DFT mostra resultados muito bons para moléculas orgânicas de camada fechada e não mostram eficiência para sistemas que contém elementos pesados, ou muito carregados devido a estes sistemas serem muito sensíveis a correlação eletrônica (HOUSE, 2017).

Neste estudo, as estruturas foram otimizadas com o método wB97XD (CHAI; HEAD-GORDON, 2008) usando a função de base aug-cc-pVTZ (KENDALL; DUNNING; HARRISON, 1992). Durante a etapa de otimização com método

wB97XD/aVTZ foi utilizado um grau de convergência *tight*, tanto na otimização quanto no campo auto consistente, e além disto foi utilizado o grid *ultrafine*. Os estados de transição (TS) foram avaliados a partir da análise das frequências vibracionais, e confirmados com o cálculo da coordenada de reação usando a implementação IRC (*Intrinsic Reaction Coordinate*) (ZHIXING, 1989).

O método *Coupled Cluster* foi empregado para a análise das entalpias de formação a 298.15K, $\Delta_f H^{298.15K}$, com excitações simples, duplas e a inclusão da correção a partir das triplas perturbativas, CCSD(T) (POPLE; HEAD-GORDON; RAGHAVACHARI, 1987; PURVIS; BARTLETT, 1982). Durante esta etapa, foram utilizadas as funções de base aug-cc-pVDZ(aVDZ) e aug-cc-pVTZ(aVTZ), para o emprego do método de extrapolação de base completa proposto por Peterson *et al.* Para fins comparativos, utilizou-se o método de extrapolação de base completa de Martin *et al.* (MARTIN, 1996) e Helgaker *et al.* (HELGAKER *et al.*, 1997) onde fez-se uso de dois pontos (aV5Z e aV6Z) para Martin *et al.* e Helgaker *et al.*, para o cálculo da entalpia de formação das espécies e os cálculos foram contrapostos frente a alguns compostos nos quais os valores experimentais estão descritos na literatura, sendo eles: SH ($\Delta_f H^{298.15K}=33.6 \text{ kcal mol}^{-1}$), H₂S ($\Delta_f H^{298.15K}=-4.9 \text{ kcal mol}^{-1}$), CHF₃ ($\Delta_f H^{298.15K}=-166.5 \text{ kcal mol}^{-1}$), CF₃ ($\Delta_f H^{298.15K}=-112.8 \text{ kcal mol}^{-1}$), CHCl₃ ($\Delta_f H^{298.15K}=-24.5 \text{ kcal mol}^{-1}$), CCl₃ ($\Delta_f H^{298.15K}=17.0 \text{ kcal mol}^{-1}$), F ($\Delta_f H^{298.15K}=19.0 \text{ kcal mol}^{-1}$), Cl ($\Delta_f H^{298.15K}=29.0 \text{ kcal mol}^{-1}$), CH₃Cl ($\Delta_f H^{298.15K}=-60.9 \text{ kcal mol}^{-1}$), CH₃SH ($\Delta_f H^{298.15K}=-5.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Na Figura 2, observa-se uma comparação entre as extrapolações aqui propostas com uma molécula de CCl₃, com intuito de ilustrar de maneira efetiva o funcionamento das extrapolações. A descrição dos métodos de Peterson *et al.*, Helgaker *et al.* e Martin *et al.* estão logo abaixo nas equações (Eq.) 7, 8, 9, respectivamente. Todos os cálculos dos métodos utilizados foram feitos através do programa proposto por Vladislav Vasilyev (VASILYEV, 2017).

Figure 2 - Esquemas de extrapolações de funções de base do CCSD(T) para uma série aug-cc-pVXZ (X=2,3,4,5,6).



Fonte: autoria própria(2021).

$$E(n) = E_{cbs} + Ae^{-(n-1)} + Be^{-(n-1)^2} \quad (\text{Eq.7})$$

$$E(x) = E_{cbs} + \frac{A}{n^3} \quad (\text{Eq.8})$$

$$E = E_{cbs} + \frac{B}{(n + \frac{1}{2})^\alpha} \quad (\text{Eq.9})$$

O método wB97XD/aVTZ foi utilizado nesse estudo para calcular resultados referentes as frequências vibracionais envolvidas nas estruturas dos halometanos e seus radicais, assim como, o radical mercapto, metanotiol e sulfeto de hidrogênio. Cada vibração calculada, foi comparada as vibrações descritas pela literatura, sendo elas: CH₃F (SHIMANOUCI, 1977), CH₂F(SHIMANOUCI, 1973a), CH₂F₂(KONDO; NAKANAGA; SAËKI, 1980; SVERDLOV; KOVNER; KRAINOV, 1975), CHF₂(SHIMANOUCI, 1977), CHF₃(SHIMANOUCI, 1977), CF₃(JACOX, 2003), CH₃Cl(DICKSON; MILLS; CRAWFORD, 1957), CH₂Cl₂(SHIMANOUCI, 1977), CHCl₃(SHIMANOUCI, 1977), CCl₃(SHIMANOUCI, 1973b), SH(RAM et al., 1995), H₂S(SHIMANOUCI, 1977) e CH₃SH(SVERDLOV; KOVNER; KRAINOV, 1975).

Os valores do dipolo elétrico e da geometria das estruturas do radical mercapto, sulfeto de hidrogênio, metanotiol e reagentes halometanos foram calculados a partir do método wB97XD/aVTZ e comparados com os dados experimentais encontrados na literatura, sendo para o dipolo elétrico as estruturas: SH(0.758 Debye), H₂S(0.970 debye), CH₃SH, CH₃F(1.850 Debye), CH₂F₂(1.970 Debye), CHF₃(1.650 Debye), CH₃Cl(1.870 Debye), CH₂Cl₂(1.600 Debye) e CHCl₃(1.010 Debye)(NELSON JR., 1970). Para as geometrias, as estruturas são: SH(HUBER; HERZBERG, 1979), H₂S(COOK, 1975), CH₃SH(HERZBERG, 2013), CH₃F(DEMAISON *et al.*, 1999), CH₂F₂(HIROTA, 1978), CHF₃(GHOSH; TRAMBARULO; GORDY, 1952), CH₃Cl(DUNCAN *et al.*, 1973), CH₂Cl₂(DUNCAN *et al.*, 1973), CHCl₃(GHOSH; TRAMBARULO; GORDY, 1952; WOLFE, 1956).

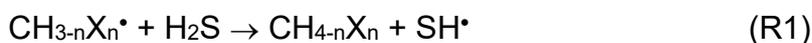
3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

- Avaliar os mecanismos de oxidação do sulfeto de hidrogênio pelos radicais metil halogenados que exibem um potencial impacto nos processos químico atmosféricos. Dentro dos radicais metil halogenados serão abordadas estruturas contendo flúor, cloro e bromo em reações de abstração de hidrogênio. Nestas reações analisaremos principalmente as propriedades termodinâmicas e mecanismos de reação.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Avaliar a acurácia do método na descrição das reações. O método em questão também será validado frente a valores experimentais das geometrias, frequências vibracionais e momento dipolo elétrico dos reagentes e produtos. Também avaliamos a qualidade do método na descrição das estruturas moleculares dos mecanismos de reação de abstração de hidrogênio (R1) entre os radicais metil halogenados e o sulfeto de hidrogênio;



- b) Análise energética das reações dos radicais metil halogenados com os átomos de flúor, cloro e bromo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta etapa inicial dos resultados está voltada principalmente para avaliar a acurácia dos métodos selecionados na descrição dos mecanismos de reação. Para realizar esta análise, foram utilizados uma série de dados experimentais como parâmetro de comparação para determinar a eficiência dos métodos. Sendo assim, uma parte dos cálculos será voltada para resultados energéticos como a entalpia de reação. Particularmente, a análise da entalpia de reação será empregada na seleção do método baseado na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), e também para avaliar a qualidade da metodologia selecionada no refinamento das energias. Uma outra parte será direcionada para a caracterização da geometria molecular, do momento dipolo elétrico e das frequências vibracionais utilizando principalmente os resultados experimentais dos halometanos e das estruturas com enxofre. Já a terceira parte é voltada para avaliar a qualidade do método selecionado na descrição das estruturas moleculares dos mecanismos de reação entre os halometanos e o radical mercapto examinando a contaminação por spin e o caráter multirreferencial dos sistemas.

4.1 SELEÇÃO DO MÉTODO DE DFT

Um aspecto crucial é a escolha do método de DFT para analisar os sistemas deste estudo. O uso do DFT é importante na caracterização dos mecanismos pois ele apresenta um baixo custo computacional quando comparado com métodos pós-Hartree-Fock. Desta forma, utilizaremos uma metodologia composta envolvendo a Teoria do Funcional de Densidade na caracterização dos sistemas, e um método pós-Hartree-Fock apenas para refinar as análises energéticas, o que tem sido uma abordagem de grande sucesso no estudo de mecanismos de reações com implicações atmosféricas (VERECKEN; FRANCISCO, 2012; VERECKEN; GLOWACKI; PILLING, 2015). Como existem mais de 200 métodos de DFT (MARDIROSSIAN; HEAD-GORDON, 2017), selecionamos alguns que

apresentam uma grande eficiência na descrição de propriedades termodinâmicas. Neste ponto, os funcionais do grupo de Minnesota possuem valores de precisão muito bons quando comparados a outros funcionais (MARDIROSSIAN; HEAD-GORDON, 2016), como o M06 (ZHAO; TRUHLAR, 2008), M06-2X (ZHAO; TRUHLAR, 2008) e M05-2X (ZHAO; SCHULTZ; TRUHLAR, 2006). Além destes, também selecionamos os métodos B3LYP (TIRADO-RIVES; JORGENSEN, 2008), BHandHLYP (BECKE, 1993) e wB97XD (CHAI; HEAD-GORDON, 2008). Para todos os funcionais selecionamos a função de base aug-cc-pVTZ (aVTZ). Como ponto de referência na comparação entre os métodos de DFT, utilizamos o método gaussiano de quarta geração (G4) uma vez que esse método apresenta uma precisão em torno de 0.83 kcal/mol avaliado frente a 454 resultados experimentais (CURTISS; REDFERN; RAGHAVACHARI, 2007).

Desta forma, analisamos as entalpias de reações para os processos de abstração de hidrogênio (R1) envolvendo os radicais metil halogenados com os halogênios flúor, cloro e bromo; $\text{CH}_{2-n}\text{X}_n^\bullet$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}; n=1-3$). Examinando a Tabela 1, os funcionais de Minnesota mostraram o melhor desempenho. Entretanto, durante as otimizações dos estados de transição e dos complexos de entrada e saída das estruturas que possuem átomos de bromo, observa-se uma série de problemas para a obtenção de suas estruturas. Já os funcionais B3LYP e BHandHLYP, demonstraram as piores performances entre os funcionais estudados. Sendo assim escolhemos com o funcional wB97XD, que apresentou resultados muito próximos quando comparado aos funcionais M06, M06-2X e M05-2X, e as otimizações das estruturas de bromo que até então haviam apresentado problemas, foram atingidas.

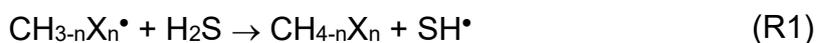


Tabela 1 - Análise estatística das entalpias de reação (em kcal/mol) entre os diferentes funcionais quando comparado ao método G4

Funcionais	Desvio Médio	Desvio Médio Absoluto	Desvio Padrão
BhandHLYP	3.7	3.4	4.0
wB97XD	1.0	1.3	1.7
B3LYP	3.0	2.6	3.1
M06	0.8	1.0	1.2
M06-2X	0.8	0.7	0.9
M05-2X	1.0	0.8	1.0

Fonte: Autoria própria (2021).

4.2 ANÁLISE DAS GEOMETRIAS

As Figura 3 e 4, assim como a Tabela 2, são voltadas para uma análise das geometrias das estruturas dos produtos halometanos das reações e das estruturas com enxofre como o radical mercapto (SH^\bullet) e o sulfeto de hidrogênio (H_2S), obtidos através do método wB97XD/aVTZ. Nas moléculas de halometanos, os estudos englobam estruturas de um a três átomos de halogênios ligados a um átomo de carbono. As geometrias dessas moléculas encontram-se bem caracterizadas experimentalmente na literatura (CHADWICK; MILLEN, 1971; DEMAISON *et al.*, 1999; DUNCAN *et al.*, 1973; GHOSH; TRAMBARULO; GORDY, 1952; HIROTA, 1978; KISIEL *et al.*, 1998; KUCHITSU, 1998; WOLFE, 1956).

Utilizando o funcional wB97XD em todos os cálculos dos halometanos, verifica-se que não há alterações significativas no comprimento das ligações C-H nas estruturas que contém de um a três átomos de halogênio. Quanto ao comprimento das ligações carbono-halogênio (C-X), observa-se uma diminuição de acordo com o número de átomos do halogênio substituído, de forma que estruturas com um, dois e três halogênios possuem comprimentos decrescentes quando comparados, com exceção das moléculas que possuem átomos de terceiro. Por outro lado, no caso das moléculas que possuem um e dois átomos de bromo, demonstrou-se uma variação decrescente do comprimento de ligação carbono-halogênio, e com três átomos de

bromo possui um valor igual a molécula com dois átomos de bromo. Os valores angulares das ligações H-C-X se diferem de forma decrescente conforme o número de substituintes halogenados é incorporado na estrutura, e nos compostos com um e dois átomos de halogênios os ângulos nas ligações H-C-H se comportaram de maneira crescente, isto é, estruturas com somente um átomo de halogênio apresentam um ângulo maior de ligações H-C-H em comparação a estruturas com dois átomos substituídos. Por fim, pode ser observado que nas estruturas com dois e três átomos substituídos que os valores angulares das ligações X-C-X apresentaram uma pequena variação decrescente, onde a estrutura com três átomos possui um valor angular para tal ligação menor do que a estrutura com dois átomos de halogênio. De maneira geral, os valores das geometrias das moléculas de halometanos mostram tendências semelhantes independentemente do número e período do átomo a ser substituído na molécula.

As estruturas das moléculas H₂S e do radical SH^{*}, também apresentaram resultados satisfatórios quando comparado com os dados experimentais como pode ser visto na Tabela 2 e nas Figuras 3 e 4 (COOK, 1975; HUBER; HERZBERG, 1955). Além disto, realizando uma análise comparativa dos dados experimentais com os dados calculados de todas as estruturas ditas acima, observa-se um erro médio (EM) de 0.001 Å e um erro médio absoluto (EMA) de 0.005 Å. Estes erros extremamente baixos comprovam a eficiência do funcional wB97XD para as otimizações destas estruturas.

Tabela 2 - Comprimento de ligação de halometanos, sulfeto de hidrogênio e radical mercapto (valores medidos em Å)

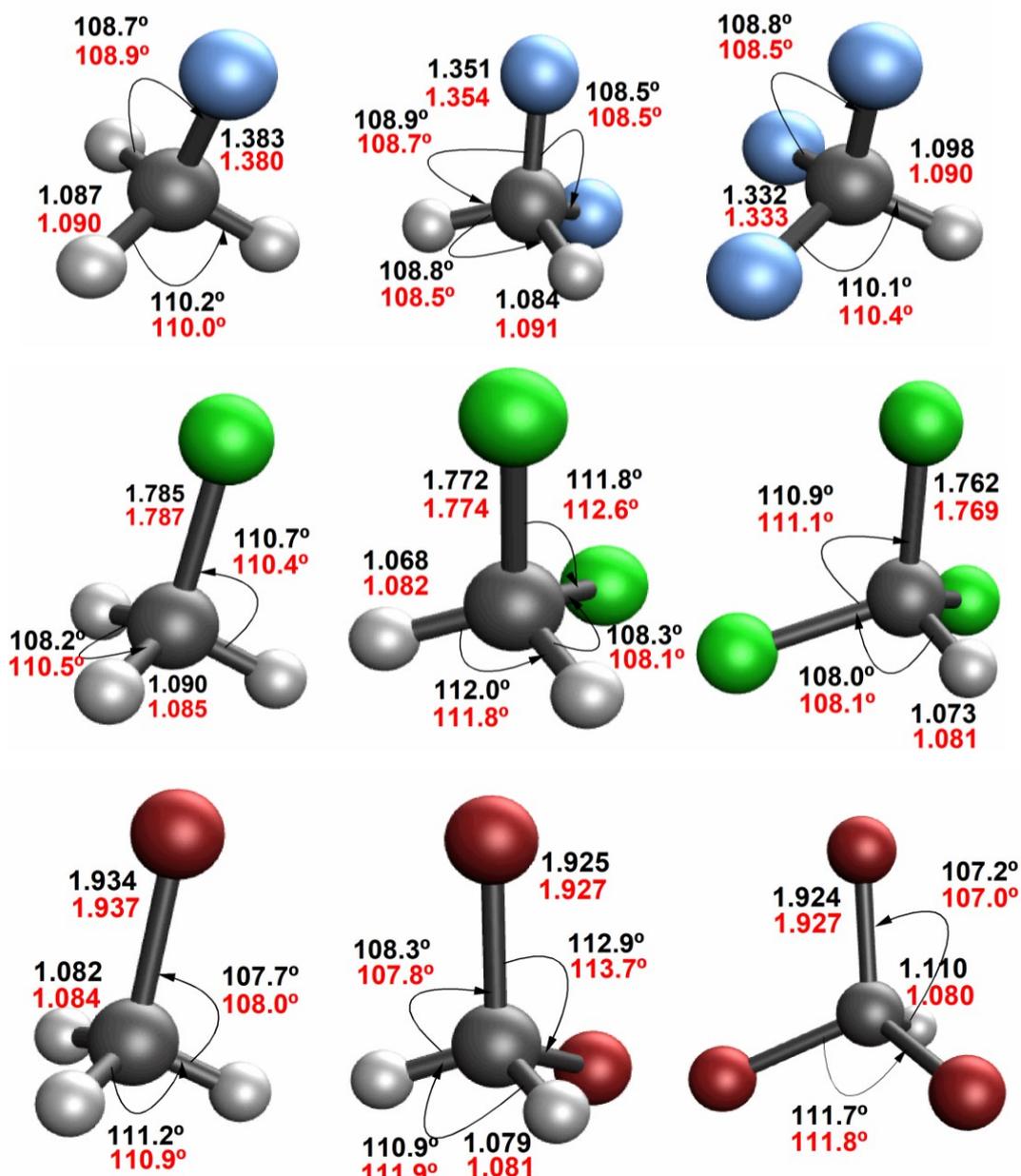
Molécula	Descrição	Experimental	WB97XD
CH ₃ F	rCH	1.087	1.090
	rCF	1.383	1.380
CH ₂ F ₂	rCH	1.084	1.091
	rCF	1.351	1.354
CHF ₃	rCH	1.098	1.090
	rCF	1.332	1.333
CH ₃ Cl	rCH	1.090	1.085
	rCCl	1.785	1.787
CH ₂ Cl ₂	rCH	1.068	1.082
	rCCl	1.772	1.774
CHCl ₃	rCH	1.073	1.081
	rCCl	1.762	1.769
CH ₃ Br	rCH	1.082	1.084
	rCBr	1.934	1.937
CH ₂ Br ₂	rCH	1.079	1.081

Tabela 3 - Comprimento de ligação de halometanos, sulfeto de hidrogênio e radical mercapto (valores medidos em Å)

Molécula	Descrição	Experimental	(continuação)
			WB97XD
CHBr ₃	rCBr	1.925	1.927
	rCH	1.110	1.080
	rCBr	1.924	1.927
H ₂ S	rSH	1.336	1.341
SH	rSH	1.341	1.345

Fonte: autoria própria (2021).

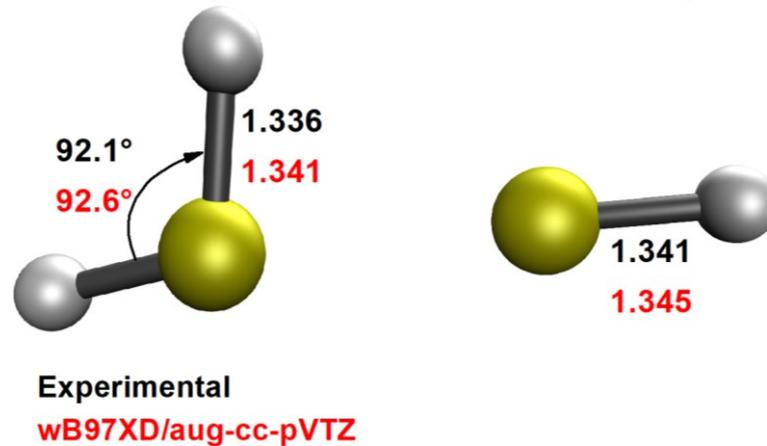
Figure 3 - Geometria dos halometanos (distância das ligações químicas medida em Å e ângulos em graus).



Experimental
WB97XD/aug-cc-pvTZ

Fonte: autoria própria (2021).

Figure 4- Estruturas de SH e H₂S (distância medida em Å e ângulo em graus).



Fonte: Autoria própria (2021).

4.3 ANÁLISE DAS FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS

A boa exatidão das frequências vibracionais, assim como as geometrias, se mostra importante para caracterizar pontos estacionários como mínimos, e também para calcular a velocidade da reação com maior confiabilidade de resultados (FERNÁNDEZ-RAMOS *et al.*, 2006). A seguir, são apresentados os valores das frequências vibracionais harmônicas para reagentes e radicais envolvidos na reação, calculadas com funcional wB97XD/aVTZ e comparados com dados experimentais (DICKSON; MILLS; CRAWFORD, 1957; KONDO; NAKANAGA; SAËKI, 1980; SHIMANOUCI, 1977; SVERDLOV; KOVNER; KRAINOV, 1975), com intenção de avaliar a exatidão dos dados calculados frente aos resultados empíricos descritos na literatura. Uma ferramenta que será utilizada nestas análises é o fator de escalonamento. Este fator de escalonamento é geralmente empregado devido à grande diferença entre os resultados calculados e experimentais, levando a uma melhor performance na descrição das frequências vibracionais (PALAFOX, 2018).

Para o método wB97XD/aVTZ utilizamos o fator de escalonamento de 0.957 determinado considerando cerca de 3442 frequências vibracionais experimentais como está presente no banco de dados CCCBDB (NIST, 2020).

Assim, os resultados obtidos através do DFT para halometanos, apresentaram pequenas variações frente aos valores empíricos, diferindo por valores menores que 42 cm^{-1} para as estruturas com o átomo de flúor. Nestes casos, o erro médio (EM) e erro médio absoluto (EMA) foram de -26.17 e 9.47 cm^{-1} , respectivamente. Já nas moléculas com átomos de cloro, foi detectado uma maior diferença de 58 cm^{-1} em relação aos dados experimentais, apresentando valores de EM e EMA iguais a -15.92 e 16.33 cm^{-1} , respectivamente. No caso das estruturas com bromo apresentaram valores menores de EM (-5.02 cm^{-1}) e um EMA (12.34 cm^{-1}) inferior aos analisados nos compostos com cloro. Algumas outras estruturas de moléculas de halometanos também não foram representadas devido à falta de descrição literária, sendo elas os radicais: $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$, $\text{CH}_2\text{Br}^\bullet$ e CBr_3^\bullet .

Analisando as frequências vibracionais das estruturas SH^\bullet e H_2S mostram diferenciações baixas em comparação com os valores experimentais, onde a maior variação foi de -22.3 cm^{-1} . Já os resultados estatísticos de EM e EMA atingem valores de 1.4 e 14.5 cm^{-1} , respectivamente.

4.4 ANÁLISE DO MOMENTO DIPOLO.

Além das análises comparativas já apresentadas, com o propósito de validar e consolidar a robustez do funcional utilizado frente às estruturas dos halometanos também realizou-se uma a comparação entre os resultados calculados e o valores experimentais do momento dipolo (HUBER; HERZBERG, 1955; SHIMANOUCI, 1977). Com o método wB97XD/aVTZ, as diferenças foram pequenas, onde a maior variação apresentada foi de 0.12 Debye para a estrutura CH_3Cl . De maneira geral, os valores de EM (0.036 Debye) e EMA (0.067 Debye) foram consideravelmente baixos envolvendo todas as estruturas analisadas (halometanos, H_2S e SH^\bullet).

4.5 ANÁLISE DAS ENTALPIAS DE REAÇÕES

Nesta etapa iremos avaliar o método aplicado no refinamento das energias eletrônicas utilizando a geometria das estruturas com o método wB97XD/aVTZ. No refinamento, utilizamos o método CCSD(T) (POPLE; HEAD-GORDON; RAGHAVACHARI, 1987; PURVIS; BARTLETT, 1982) que é considerado o “padrão ouro” das análises termoquímicas. Como função de base, utilizou-se um esquema de extrapolação para descrever o efeito de base completa (CBS) que usa de modelos matemáticos que descrevem uma assíntota em torno das propriedades de interesse em função de uma hierarquia de bases para estimar energias referentes ao conjunto de base completo por meio de simples cálculos matemáticos (MORGON; COUTINHO, 2007). Para o cálculo do CBS usamos o método de extrapolação proposto por Peterson *et al.* (PETERSON; WOON; DUNNING, 1994), no entanto outros métodos de extrapolação também serão empregados para fins de comparação e nestes casos com funções de base maiores do que as que serão usadas para descrever os mecanismos de reação. Para as outras formulações de CBS, aplicamos os esquemas de Helgaker *et al.* (HELGAKER *et al.*, 1997) e Martin *et al.* (MARTIN, 1996) que serão referenciados como CBS2 e CBS3, respectivamente. Neste teste utilizando outros esquemas de extrapolação fazemos uso de funções de base aug-cc-pVQZ, aug-cc-pV5Z e aug-cc-pV6Z que será referenciada como CBS(Q-5-6). O objetivo é demonstrar que aplicando funções de base menores poderemos descrever valores com qualidade similar, como pode ser visto na Tabela 3. Nela demonstra-se os resultados de duas entalpias de reação (a 298,15K) envolvendo os processos de abstração de hidrogênio do H₂S por meio de radicais metil halogenados com átomos de halogênios de primeiro e segundo período.

Para fins de comparação, além dos métodos gaussianos de quarta geração G4 e G4MP2 utilizamos também os métodos Weizmann (MARTIN; DE OLIVEIRA, 1999) que propõe uma base metodológica *ab initio*, o mais independente possível de funções e correções de cunho experimental. Neste método, a extrapolação dos resultados calculados com conjuntos de base consistentes em correlação é utilizada para obter valores de CBS das contribuições Hartree-Fock (HF) e da energia de correlação de valência (MORGON; COUTINHO, 2007). Os métodos Weizmann W1RO e W1BD foram avaliados com uma série de bancos de dados experimentais,

apresentando desvios médios absolutos em torno de 0.57 e 0.62 kcal/mol, respectivamente.

Tabela 4 - Entalpias de reações de abstração de hidrogênio e eliminação de halogênios a 298,15K (valores medidos em kcal/mol).

Reações	$\text{CF}_3\cdot + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CHF}_3 + \text{SH}\cdot$	$\text{CCl}_3\cdot + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CHCl}_3 + \text{SH}\cdot$
CCSD(T)/CBS	-15.6	-2.2
CCSD(T)/CBS2(5-6)	-15.5	-2.0
CCSD(T)/CBS3(5-6)	-15.5	-1.9
G4	-15.0	-1.6
G4MP2	-13.7	-0.6
W1BD	-15.5	-1.9
W1RO	-15.6	-2.0
Experimental	-15.2 (± 2.7)	1.9 (± 1.8)

Fonte: autoria própria (2021).

Examinando os resultados na Tabela 3 é possível observar que há uma grande semelhança entre os valores calculados. No caso da reação $\text{CF}_3 + \text{H}_2\text{S}$, o método G4MP2 mostrou uma maior divergência entre os dados calculados, mas também dentro do resultado experimental baseado nas entalpias de formação dos componentes da reação. Particularmente no caso da reação envolvendo o radical contendo cloro, a comparação entre os resultados calculados apresentou diferenças mais significativas. Na reação $\text{CCl}_3 + \text{H}_2\text{S}$, foi o método composto G4MP2 que apresentou o menor erro em relação ao resultado experimental e, embora as demais metodologias tenham apresentado um erro maior, tais métodos computacionais apresentaram uma variação menor de 0,4 kcal/mol entre eles. Já comparando a diferença entre o método que foi selecionado para avaliar os mecanismos de interesse deste estudo, [CCSD(T)/CBS] com os outros esquemas para a extrapolação CBS com funções de base maiores, é possível observar que as diferenças foram desprezíveis. Isto apenas ressalta que utilizando funções de base menores podemos obter resultados com qualidade similar às extrapolações CBS (5-6). A diferença em relação aos métodos W1RO e W1BD também não foram significativas, o que também evidencia a qualidade da metodologia CCSD(T)/CBS.

4.6 AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR SPIN E CARÁTER MULTIRREFERENCIAL DAS REAÇÕES $\text{CH}_{2-n}\text{X}_n + \text{H}_2\text{S}$

As duas etapas que seguem logo abaixo têm o propósito de avaliar os componentes das reações $\text{CH}_{2-n}\text{X}_n^* + \text{H}_2\text{S}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}; n=1-3$). As estruturas químicas mais relevantes nestas próximas análises são os complexos de entrada e saída das reações, assim como os estados de transição, em vista do fato de se tratar de moléculas com estados fundamentais dubletos.

Sistemas com elétrons desemparelhados (ou seja, de camada aberta) podem apresentar um problema responsável por diminuir drasticamente a precisão de cálculos *ab initio* (SZABO, 1989). Trata-se da contaminação por spin, que ocorre devido a uma mistura de diferentes estados de spin eletrônico, isto é, a função de onda mostra uma mistura de um estado com outros de maior multiplicidade, pois as partes espaciais dos orbitais spin alfa e beta podem diferir (WILLIAMS *et al.*, 2011). Para evidenciar a contaminação de spin, examinou-se o operador de spin $\langle S^2 \rangle$. O valor esperado para o operador $\langle S^2 \rangle$ em um sistema dubleto puro é de exatamente 0.75, enquanto que casos onde os valores forem acima de 0.90 são fortes indicativos de contaminação por spin demonstrando que os métodos utilizados não seriam apropriados para analisar o sistema (CLAXTON, 1981; FARNELL; POPLE; RADOM, 1983). Assim, analisando o operador $\langle S^2 \rangle$ das estruturas de estado de transição e complexos de entrada e saída presentes neste estudo, foi observado um desvio de máximo de 0.13% e mínimo de 0.0004% do valor ideal, evidenciando a ausência de contaminação por spin e a eficácia do método wB97XD/aVTZ.

A outra etapa crucial para prosseguir nos estudos dos mecanismos $\text{CH}_{2-n}\text{X}_n^* + \text{H}_2\text{S}$, é o caráter multirreferencial nas estruturas dos estados de transição e dos complexos de entrada e saída. A determinação do caráter multirreferencial é importante na química quântica pois ele indica se um método de referência única como o CCSD(T) pode ser empregado, ou se seria mais apropriado aplicar um método multirreferencial em torno do sistema. Neste ponto vale comentar que os métodos multirreferenciais são os mais adequados em sistemas que possuem orbitais em estado degenerado e/ou quase degenerados de camada aberta, embora os métodos multirreferenciais disponíveis para tal abordagem são de difícil implementação e com

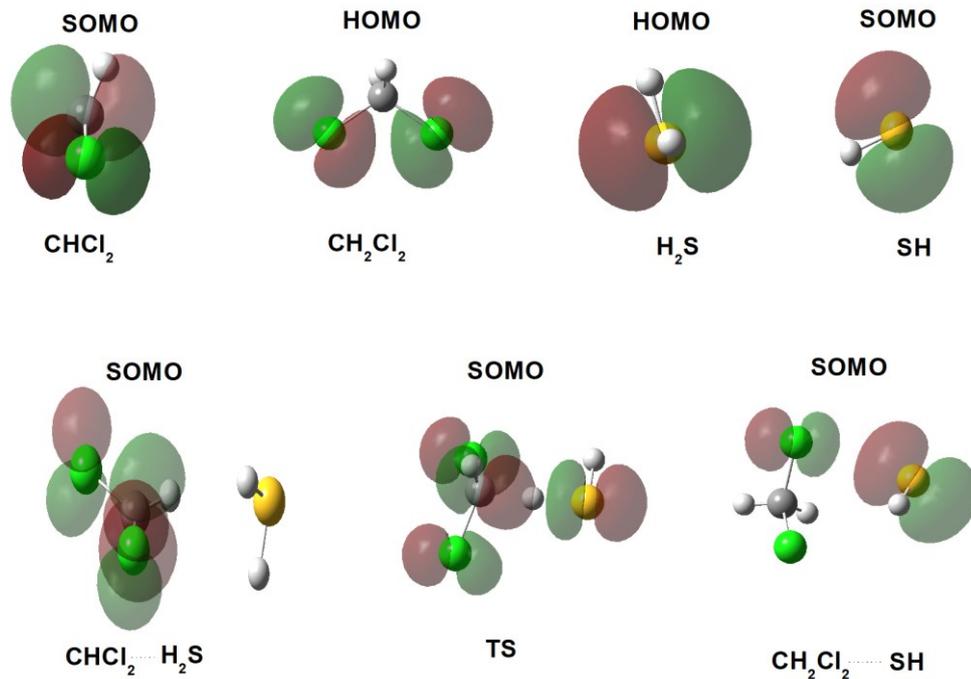
custos computacionais muito elevados (JIANG; DEYONKER; WILSON, 2012). Desta forma, para avaliar a confiabilidade dos métodos quânticos de referência única, existem alguns diagnósticos de correlação estática a serem abordados, tendo o de excitação simples (T_1) de Lee e Taylor (LEE; TAYLOR, 2009) como o mais amplamente utilizado para diversos tipos de análise (WOLLER *et al.*, 2020). O diagnóstico T_1 é conhecido por ser um indicador oportuno quanto ao caráter multirreferencial, uma vez que seus efeitos se mostram desprezíveis para valores menores que 0.05 (DAWES; NDENGUÉ, 2016). Sendo assim, ao aplicar o diagnóstico T_1 nos complexos de entrada, saída e estados de transição das reações dos halometanos presentes nesse estudo, observou-se um valor máximo de 0.04 e um valor mínimo de 0.01, evidenciando que o método CCSD(T) é adequado.

4.7 O MECANISMO DA REAÇÃO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO COM RADICAIS METIL HALOGENADOS

O primeiro passo foi a análise dos orbitais de fronteira que compõe cada uma das moléculas envolvidas na reação. Para isto, foi selecionada a reação $\text{CHCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{SH}$ como mostrado na Figura 5 onde são apresentadas os orbitais de fronteira das estruturas do radical CHCl_2^\bullet , do radical mercapto (SH^\bullet), CH_2Cl_2 , do sulfeto de hidrogênio, assim como dos complexos de entrada e saída e do estado de transição (TS). Analisando a composição do do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO, *highest occupied molecular orbital*) nas moléculas de H_2S e CH_2Cl_2 é possível observar os pares de elétrons desemparelhados no átomo de enxofre e nos halogênios, respectivamente. No caso das moléculas dubleto, foi analisado o orbital de maior energia ocupado por apenas um elétron (SOMO, *single occupied molecular orbital*). No caso do SOMO do radical SH^\bullet a contribuição majoritária é dos elétrons desemparelhados do enxofre, enquanto no CHCl_2^\bullet a maior contribuição é dos elétrons desemparelhados dos átomos de cloro e do carbono. O SOMO dos complexos de entrada é governado pelo radical halometila CHCl_2^\bullet com uma representação semelhante ao SOMO do radical em questão. Já no complexo de saída, o SOMO é representado pelo par de elétrons desemparelhados do enxofre e pelo do átomo de

cloro mais próximo. No estado de transição, a composição do SOMO é atribuído a quebra da ligação enxofre-hidrogênio e formação da ligação carbono-hidrogênio, com uma contribuição adicional do par de elétrons desemparelhados dos átomos de cloro.

Figure 5- Orbitais de fronteira HOMO/SOMO das moléculas de reagentes (CHCl_2 , H_2S), produtos (CH_2Cl_2 , SH), complexos de entrada ($\text{CHCl}_2 \cdots \text{H}_2\text{S}$), complexos de saída ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdots \text{SH}$) e estado de transição (TS) calculados com autovalor de 0.04 a.u.

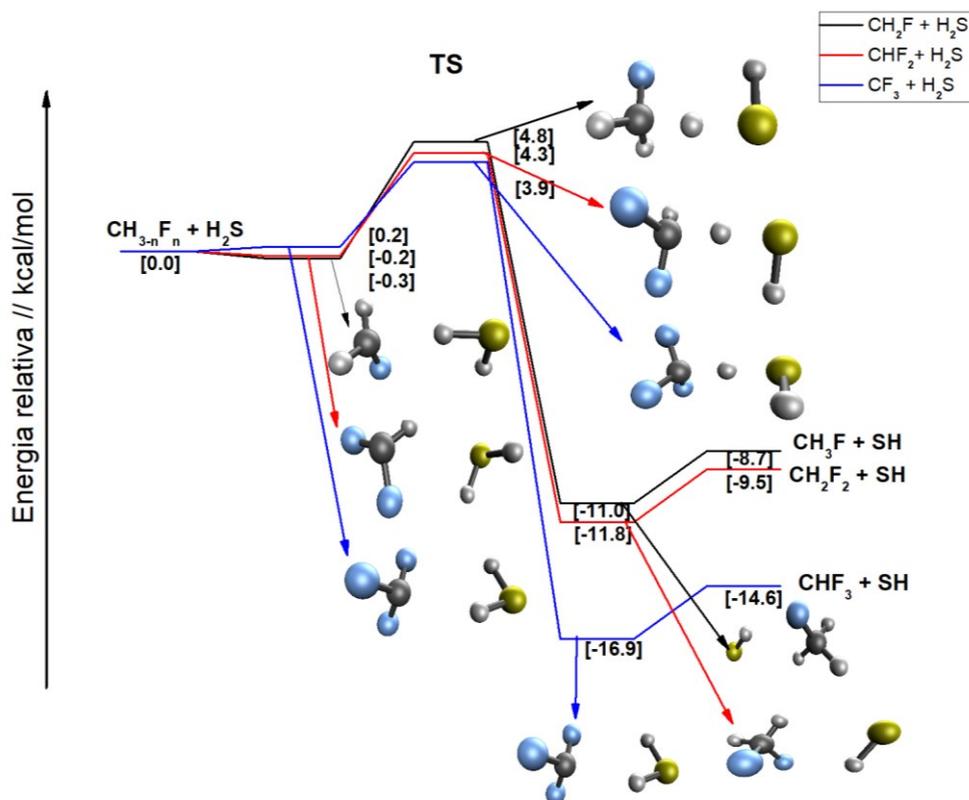


Fonte: autoria própria (2021).

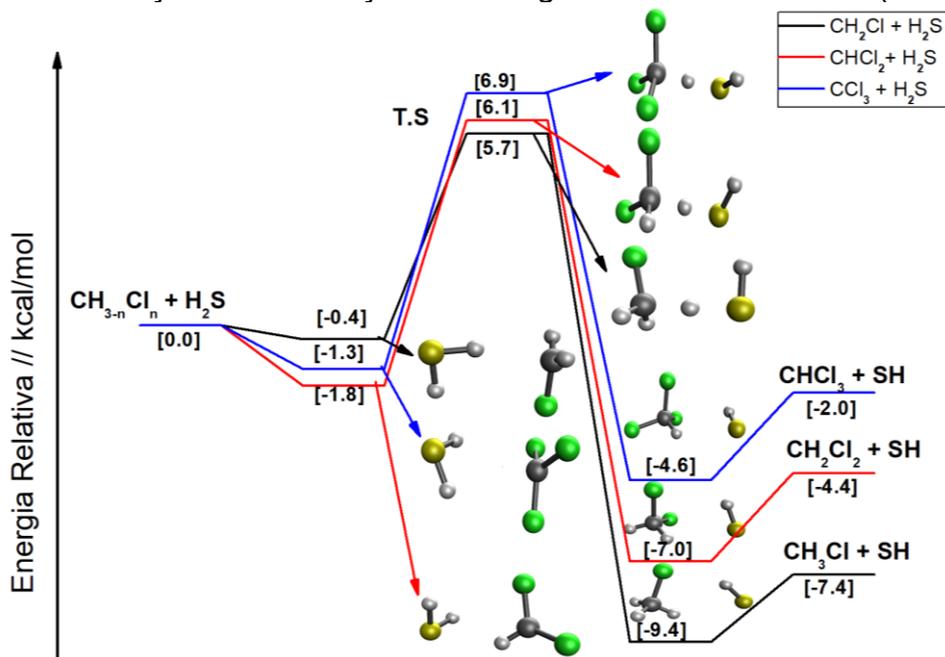
Na Figura 6, está presente os mecanismos das reações $\text{CH}_{3-n}\text{F}_n\cdot + \text{H}_2\text{S}$ ($n=1-3$) e na Figura 7 $\text{CH}_{3-n}\text{Cl}_n\cdot + \text{H}_2\text{S}$ ($n=1-3$) e na Figura 8 das reações $\text{CH}_{3-n}\text{Br}_n\cdot + \text{H}_2\text{S}$ ($n=1-3$) descrevendo os processos de abstração hidrogênio, e seus respectivos valores de energia relativa (em kcal/mol). Já a geometria das estruturas dos complexos de entrada (CE) e complexos de saída (CS) e estados de transição estão apresentadas nas Figuras 9, 10, 11 mostrando valores muito próximos aos valores experimentais. Ao observar a Figura 6 é possível detectar que os complexos de entrada CE das estruturas com flúor apresentam energias de interação entre -0.3 a $0.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, sendo o complexo mais estável que aquele com radical contendo um átomo de flúor. Esta tendência de estabilidade dos complexos de entrada em estruturas com somente um átomo de halogênio, ocorre somente no primeiro período, uma vez que os entre

os três complexos com cloro e bromo as variações de energias de interação são de -1.8 a -0.4 kcal.mol⁻¹ e -2.7 a -1.0 kcal.mol⁻¹, respectivamente. Os complexos mais estáveis são aqueles com o radical metila contendo dois átomos de halogênio.

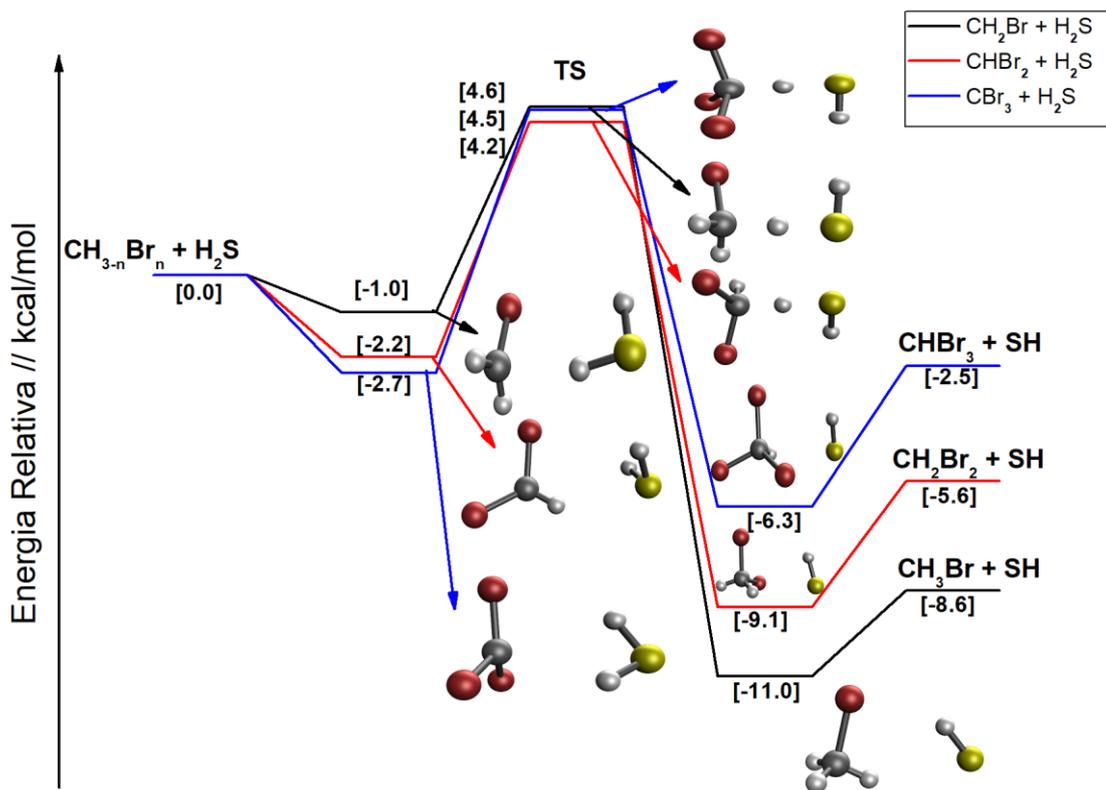
Figure 6 - Reações de abstração de hidrogênio CH_{3-n}X_n• + H₂S (X=F; n=1-3).



Fonte: Aatoria própria (2021)

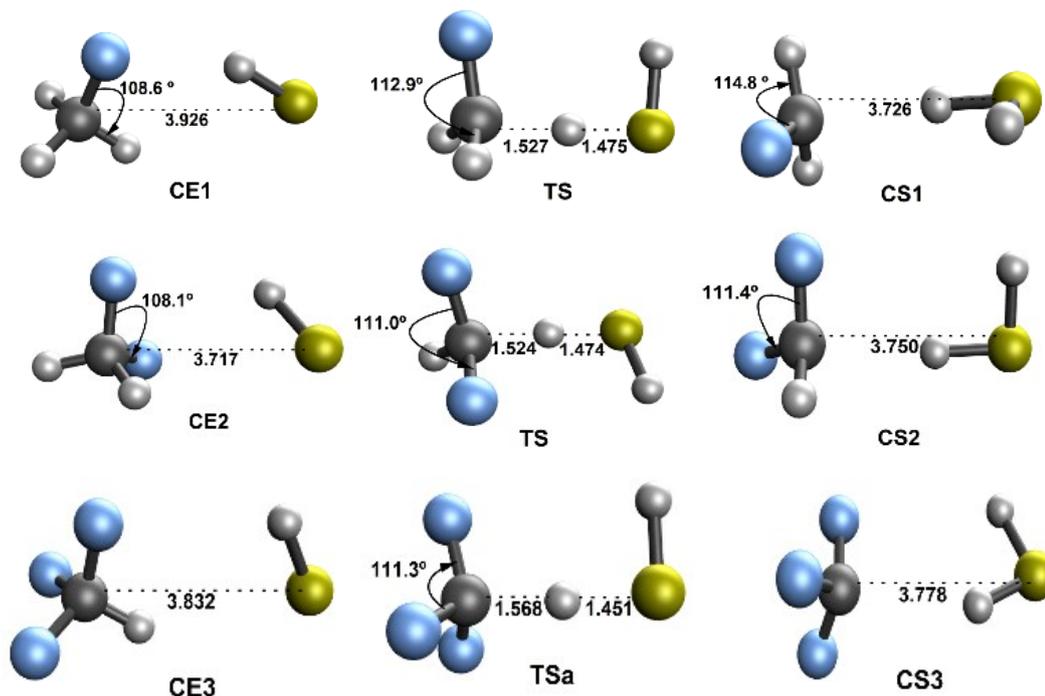
Figure 7 - Reações de abstração de hidrogênio $\text{CH}_3\text{-nXn}\cdot + \text{H}_2\text{S}$ ($\text{X}=\text{Cl}$; $n=1-3$).

Fonte: autoria própria (2021).

Figure 8 - Reações de abstração de hidrogênio $\text{CH}_3\text{-nBrn}\cdot + \text{H}_2\text{S}$ ($n=1-3$).

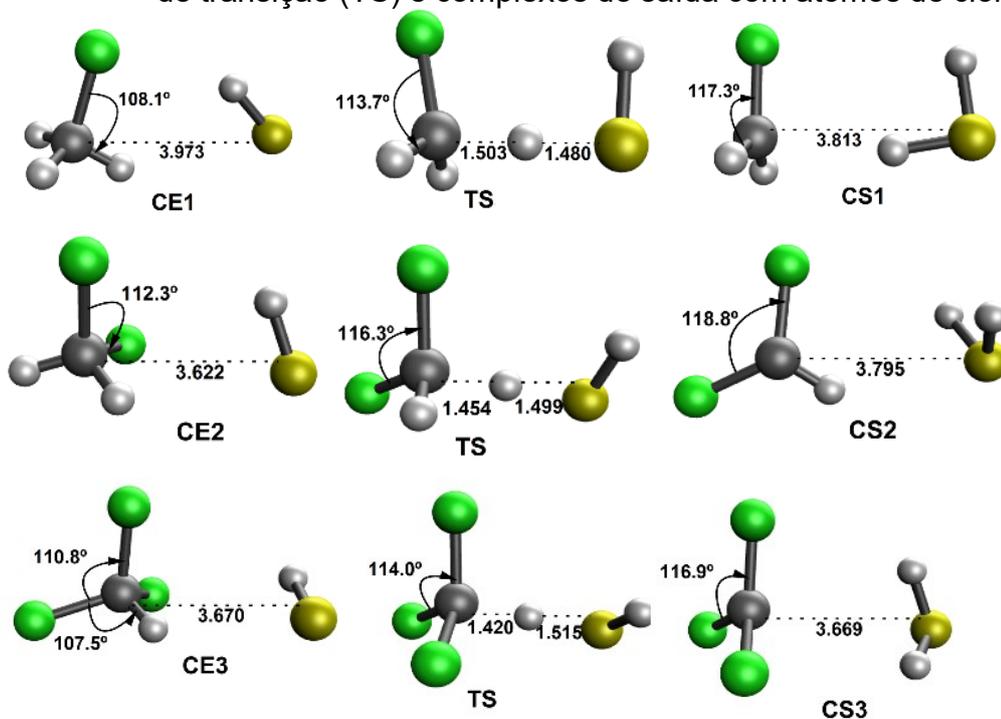
Fonte: autoria própria (2021).

Figure 9 - Geometria das estruturas dos complexos de entrada (CE), estado de transição (TS) e complexos de saída com átomos de flúor (CS).



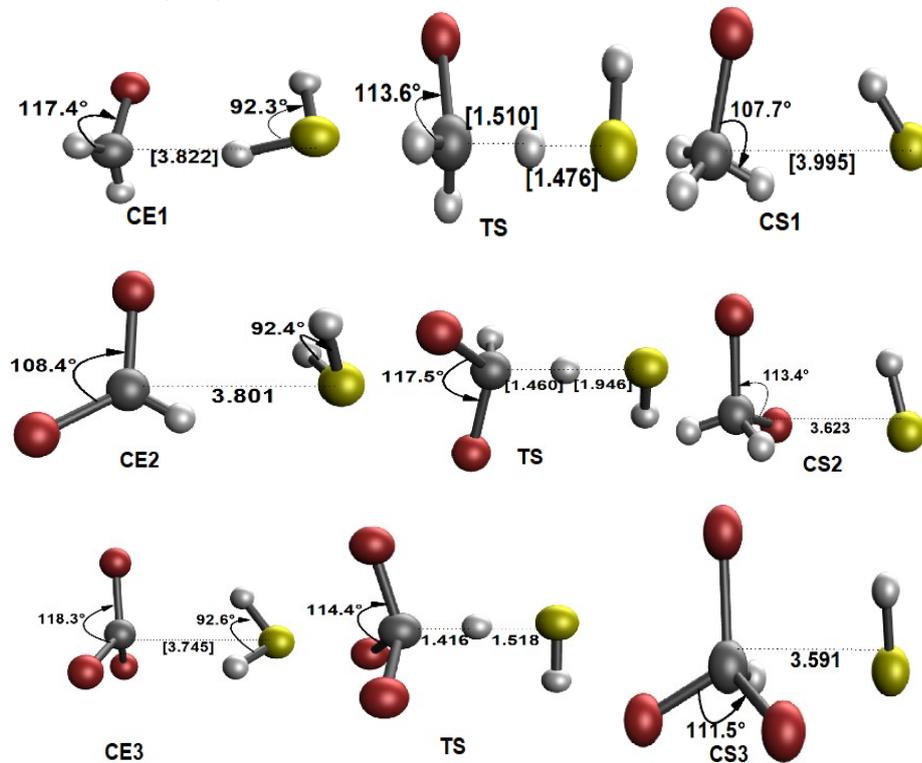
Fonte: autoria própria (2021).

Figure 10 - Geometria das estruturas dos complexos de entrada (CE), estado de transição (TS) e complexos de saída com átomos de cloro (CS).



Fonte: autoria própria (2021).

Figure 11 - Geometria das estruturas dos complexos de entrada (CE), estado de transição (TS) e complexos de saída com átomos de cloro (CS).

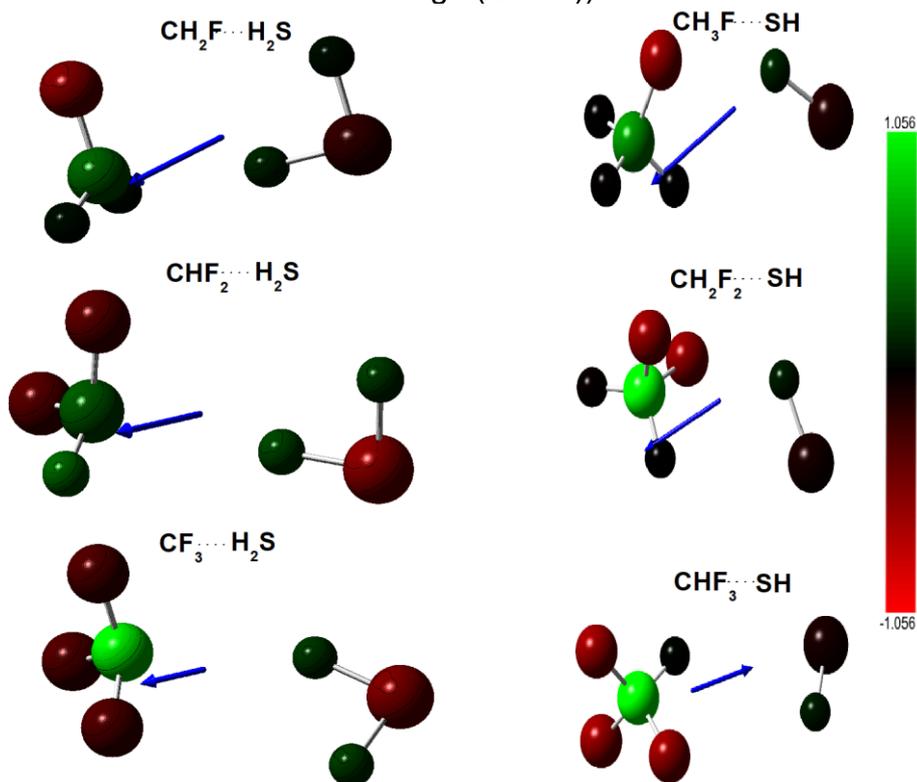


Fonte: autoria própria (2021).

Ao observar os valores de suas energias de interação, mostrou-se pertinente avaliar o efeito da temperatura na energia livre de Gibbs para esses complexos, que não demonstrou relevância cinética pois a altura com a elevação possui valores muito próximos da altura da barreira do estado de transição. Por outro lado, também foi realizado uma análise inicial da transferência de carga utilizando o método GAPT (*General Atomic Polar Tensor*) (CIOSLOWSKI, 1989) considerando a carga da molécula H_2S em cada um dos complexos de entrada. No entanto, não houve uma variação significativa na carga do H_2S o que está de acordo com a pequena variação nas energias de interação entre os complexos de entrada. Um aspecto que vale comentar é que nos casos das estruturas com três halogênios observamos uma mudança na direção do vetor resultante do momento dipolo elétrico quando comparamos com os demais complexos com dois ou um halogênio independente do período. Nos complexos de entrada com um ou dois átomos de halogênio, o vetor do momento dipolo está na direção da molécula H_2S , enquanto nos casos com três halogênio o vetor está direcionado para o radical halometila. Ressalta-se que na

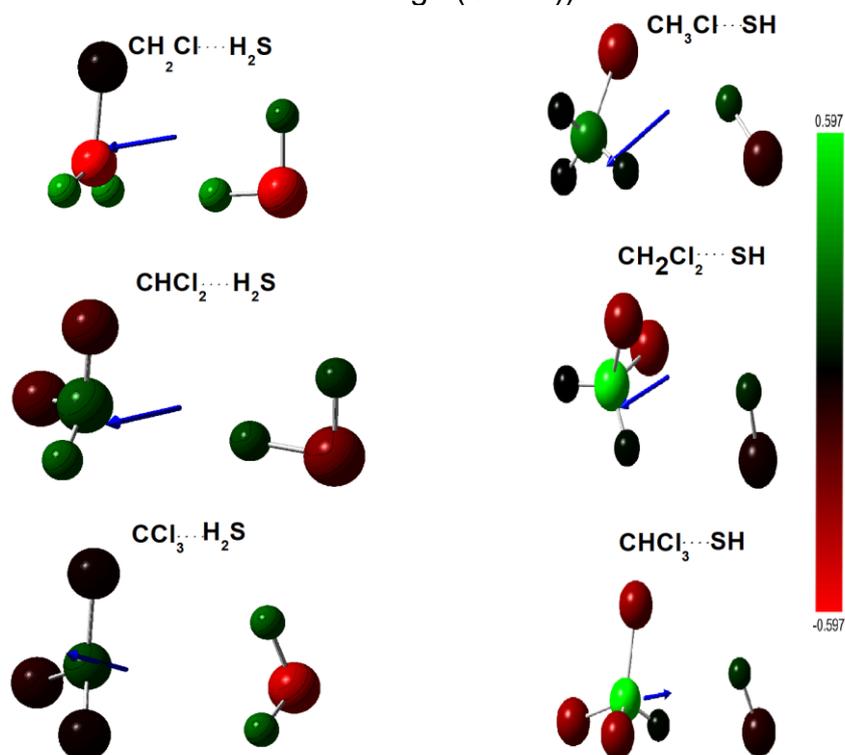
análise da direção do dipolo o mesmo comportamento dos complexos de entrada também é visto nos complexos de saída (ver Figura 12, 13 e 14).

Figure 12 - Representação dos momentos dipolo dos complexos de entrada e saída da reação $\text{CH}_n\text{-3Fn}$ (as variações de cores estão associadas a carga (GAPT))



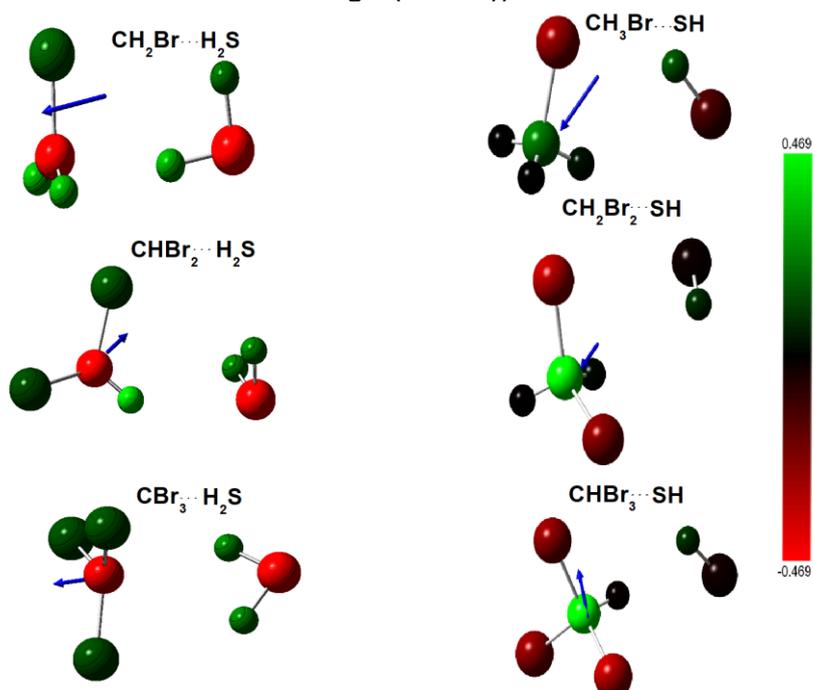
Fonte: Autoria própria (2021).

Figure 13 - Representação dos momentos dipolo dos complexos de entrada e saída da reação $\text{CH}_n\text{-3Cl}_n$ (as variações de cores estão associadas a carga (GAPT))



Fonte: Autoria própria (2021).

Figure 14 - Representação dos momentos dipolo dos complexos de entrada e saída da reação $\text{CH}_n\text{-3Br}_n$ (as variações de cores estão associadas a carga (GAPT))



Fonte: Autoria própria (2021).

Além disso, procurou-se avaliar se existiria uma correlação entre as frequências de estiramentos da molécula de H₂S e as energias de interação (ver Apêndice A, B e C). O coeficiente de correlação R² apresentou valores abaixo de 0.43 para estruturas com átomos dos três períodos não indicando uma boa correlação entre a frequências de estiramento assimétrico da molécula H₂S com as energias de interação dos complexos de entrada. Da mesma forma, a correlação das energias de interação com os deslocamentos das frequências vibracionais de deformação angular e estiramento simétrico foram baixas. Isso ocorreu devido as pequenas alterações nestes modos vibracionais. A maior variação foi de 42.32 cm⁻¹ pertencente ao estiramento simétrico do H₂S no complexo com um átomo de flúor, enquanto as demais frequências nos outros complexos não variaram acima de 7 cm⁻¹. Vale comentar que os estiramentos assimétricos, demonstraram maiores valores de variação (de 21.78 a 111.24 cm⁻¹), entre os quais os complexos com um átomo de halogênio obtiveram os maiores valores. Assim as pequenas variações nas frequências vibracionais na molécula de sulfeto de hidrogênio nos complexos de entrada salientam suas fracas energias de vibração.

As energias relativas associadas aos complexos de saída seguem a mesma tendência nas estruturas que são compostas por cloro e bromo, isto é, as estruturas com um átomo de halogênio possuem o menor valor de energia relativa, seguidos pelas estruturas com dois e finalmente com três átomos, apresentando valores entre -11.0 e -4.6 kcal.mol⁻¹, já para as estruturas formadas por flúor essa tendência se mostra contrária, sendo que os complexos de saída que as estruturas com três átomos de flúor possuem uma variação energética maior em relação aos produtos (-16.9 kcal.mol⁻¹), seguido pelos complexos com dois(-11.8 kcal.mol⁻¹) e um átomo do elemento do primeiro período(10.9 kcal.mol⁻¹). Vale notar que os valores de energia relativa entre todos os complexos de saída não possuem discrepância maior que 6 kcal.mol⁻¹ entre eles e em comparação com os produtos finais uma discrepância máxima de 3.94 kcal.mol⁻¹.

Uma análise da correlação entre a carga presente no átomo de carbono e as energias relativas dos complexos de saída também foi realizada (Ver Apêndice D). A correlação encontrada somente nas estruturas com halogênios de segundo e terceiro período apresentaram valores de R² de 0.99, porém isso não ocorreu para as estruturas com átomos de flúor (ver Apêndice E, F e G). De forma semelhante,

também foi obtido valores irrelevantes de R^2 analisando a correlação entre todos os complexos de saída do estudo e as frequências de estiramento do radical SH^\bullet . Esta ausência de correlação é devido os estiramentos SH terem sofridos deslocamentos muito pequenos com a formação dos complexos, o que não ultrapassaram 9 cm^{-1} para complexos com dois e 3 átomos de halogênio, e 32 cm^{-1} para estruturas com um átomo de halogênios entre todos os três períodos.

Na tabela 4, estão apresentados os valores das entalpias de reação a 298.15 K ($\Delta H^\ominus_{r,298.15\text{K}}$) e energia livre de Gibbs ($\Delta G^\ominus_{r,298.15\text{K}}$) indicando que as reações de abstração de hidrogênio de H_2S por radicais metil halogenados são exotérmicas e espontâneas, indicando que as reações são termodinamicamente favoráveis. Estes dados mostram-se estar de acordo com os estudos de Pal, *et al.* de 2019 onde há algumas comparações entre reações de abstração de hidrogênio de moléculas água, sulfeto de hidrogênio, metanotiol e metanol, abrindo espaço para discussões mais amplas sobre reações de abstração de hidrogênio da molécula de H_2S ser mais viável de ocorrer do que com estas outras moléculas, e não só com o radical CCl_3^\bullet , mas também para todos os radicais estudados neste estudo.

Tabela 5 - Valores de Entalpia das reações e energias livres de Gibbs, a 298,15K.

Reações	$\Delta H^\ominus_{r,298.15\text{K}}$	$\Delta G^\ominus_{r,298.15\text{K}}$
$\text{CH}_2\text{F}^\bullet(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{F}(\text{g}) + \text{SH}^\bullet(\text{g})$	-9.8	-7.9
$\text{CHF}_2^\bullet(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_2\text{F}_2(\text{g}) + \text{SH}^\bullet(\text{g})$	-10.5	-8.9
$\text{CF}_3^\bullet(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightarrow \text{CHF}_3(\text{g}) + \text{SH}^\bullet(\text{g})$	-15.6	-14.3
$\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) + \text{SH}^\bullet(\text{g})$	-8.1	-5.8
$\text{CHCl}_2^\bullet(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{SH}^\bullet(\text{g})$	-4.9	-3.1
$\text{CCl}_3^\bullet(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightarrow \text{CHCl}_3(\text{g}) + \text{SH}^\bullet(\text{g})$	-2.3	-0.9
$\text{CH}_2\text{Br}^\bullet(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{Br}(\text{g}) + \text{SH}^\bullet(\text{g})$	-9.2	-6.9
$\text{CHBr}_2^\bullet(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_2\text{Br}_2(\text{g}) + \text{SH}^\bullet(\text{g})$	-5.9	-4.0
$\text{CBr}_3^\bullet(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightarrow \text{CHBr}_3(\text{g}) + \text{SH}^\bullet(\text{g})$	-2.5	-1.0

Fonte: Autoria própria (2021).

Examinando os valores das barreiras de energias, observa-se que entres todas as reações deste estudo, a diferença entre elas é de no máximo 3.0 kcal/mol, onde a menor barreira de energia é a da reação envolvendo o radical CF_3^\bullet (3.9 kcal/mol), e o

maior valor é 6.9 kcal/mol na reação com o radical CCl_3^\bullet . Assim, o efeito da fluorinação nos radicais metilas mostra uma tendência decrescente quanto aos valores das barreiras de energia, isto é, a reação que utiliza o radical contendo somente um átomo de flúor possui a maior barreira e o aumento do número de átomos de halogênio diminui esse valor. Ao contrário da fluorinação, a cloração apresenta uma tendência crescente para os valores da barreira energética da reação, portanto conforme aumenta-se o número de átomos de cloro nas estruturas dos radicais metil halogenados, maior são as barreiras. Quando se analisa o efeito da brominação, não se percebe tendências crescentes ou decrescentes, já que entre as três barreiras a diferença de energia entre elas é em torno de 0.4 kcal/mol.

Em um estudo de Pal e Subramanian de 2019, os autores realizaram uma análise da reação entre o radical CCl_3^\bullet e sulfeto de hidrogênio (H_2S) que mostra uma barreira de energia de 8.1 kcal/mol para essa reação, utilizando o método CCSD(T)/VTZ//M06-X/VTZ. Desta forma, para fins comparativos, avaliou-se inicialmente este resultado frente os valores obtidos para esta barreira de energia utilizando o método CCSD(T)/AVTZ//wB97XD/AVTZ deste estudo, e a comparação mostrou um resultado que difere de $0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ indicando o impacto no uso de funções de base difusa no refinamento da energia como observado na Tabela 5. Porém, quando comparado o resultado que considera o efeito de base completa, a diminuição foi em torno de $1,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ frente ao método CCSD(T) utilizado por Pal e Subramanian.

Tabela 6 - Dados de energia relativa calculados no estudo de Pal e Subramanian (2019) (segunda coluna) e do presente estudo (terceira e quarta coluna) (em kcal/mol).

Espécies	CCSD(T)/VTZ// M06-X/VTZ	CCSD(T)/AVTZ// wB97XD/AVTZ	CCSD(T)/CBS
$\text{CCl}_3 + \text{H}_2\text{S}$	0.00	0.00	0.00
Complexos de Entrada	-1.05	-2.06	-1.31
Estado de Transição	8.09	6.30	6.88
Complexos de saída	-8.59	-10.17	-4.63
$\text{CHCl}_3 + \text{SH}$	-6.53	-6.98	-1.96

Fonte: autoria própria (2021).

Neste ponto, mostra-se importante avaliar os estados de transição quanto ao postulado de Hammond, que através da equação 2 (OLIAEY; SHIROUDI, 2020) avalia se os estados de transição se encontram mais próximos dos reagentes ou dos produtos, de forma que quando o valor de $n_T < 0.5$ o TS encontra-se mais próximo dos reagentes e quando $n_T > 0.5$ o TS está mais próximo dos produtos (BOWMAN *et al.*, 2020). Portanto, analisando todos os estados de transição existentes neste estudo percebemos que todas as estruturas estão mais próximas dos reagentes que dos produtos, possuindo valores máximos de 0.34 e mínimos de 0.05 para este parâmetro. Também se avaliou todas as reações segundo o princípio de Bell-Evans-Polanyi, que avalia a correlação entre as energias de ativação e a variação de entalpia entre diferentes reações da mesma família, e neste caso avaliou-se com as nove reações presentes neste estudo, porém não se observou valores de correlação relevante entre eles com valores de R^2 muito baixos.

$$n_T = \frac{1}{2 - (\Delta G^\circ / \Delta G^\ddagger)} \quad (\text{Eq.2})$$

Alguns cálculos de afinidade eletrônica (AE) e também de energia de ionização (EI) dos radicais foram realizados com o objetivo de explorar as propriedades dos radicais halometilas e tentar correlacionar com as barreiras de energia. Para isto, foi realizado a otimização dos cátions e ânions com o mesmo método de DFT ao passo que a energia eletrônica foi utilizando um cálculo de ponto único utilizando o método CCSD(T)/CBS. Os valores calculados foram comparados com valores experimentais como pode ser visto na Tabela 6 (ANDREWS *et al.*, 1984a, 1984b; DISPERT; LACMANN, 1978; GRAUL; SQUIRES, 1990; HUDGENS *et al.*, 1991; INGEMANN; NIBBERING, 1985; KIME; DRISCOLL; DOWBEN, 1987; LOSSING; KEBARLE; DESOUSA, 1959; THYNNE; MACNEIL, 1970; TOYODA; IIO; SUGAI, 1997; VOGELHUBER *et al.*, 2011). Os valores das eletroafinidades apresentaram erros médios maiores do que as energias de ionização, onde os valores são -0.80 e.V e 0,13 e.V, respectivamente. Ressalta-se que nos bancos de dados, identifica-se que majoritariamente entre os anos de 60 e 90, há uma variação muito grande entre os valores de energia de afinidade devido uma grande quantidade de metodologias técnicas para determinar tais valores. Além disso não se observa correlações entre as barreiras de energia as eletroafinidades e energias de ionização quando se analisa os halogênios todos juntos (ver Apêndice H e I) porém as estruturas somente com átomos

de cloro, obtiveram valores de R^2 de 0.96 para a correlação entre a barreira do estado de transição e AE (ver Apêndice J).

Tabela 7 - Valores de afinidade eletrônica (AE) e energia de ionização (EI) dos radicais metil halogenados (valores calculados em e.V).

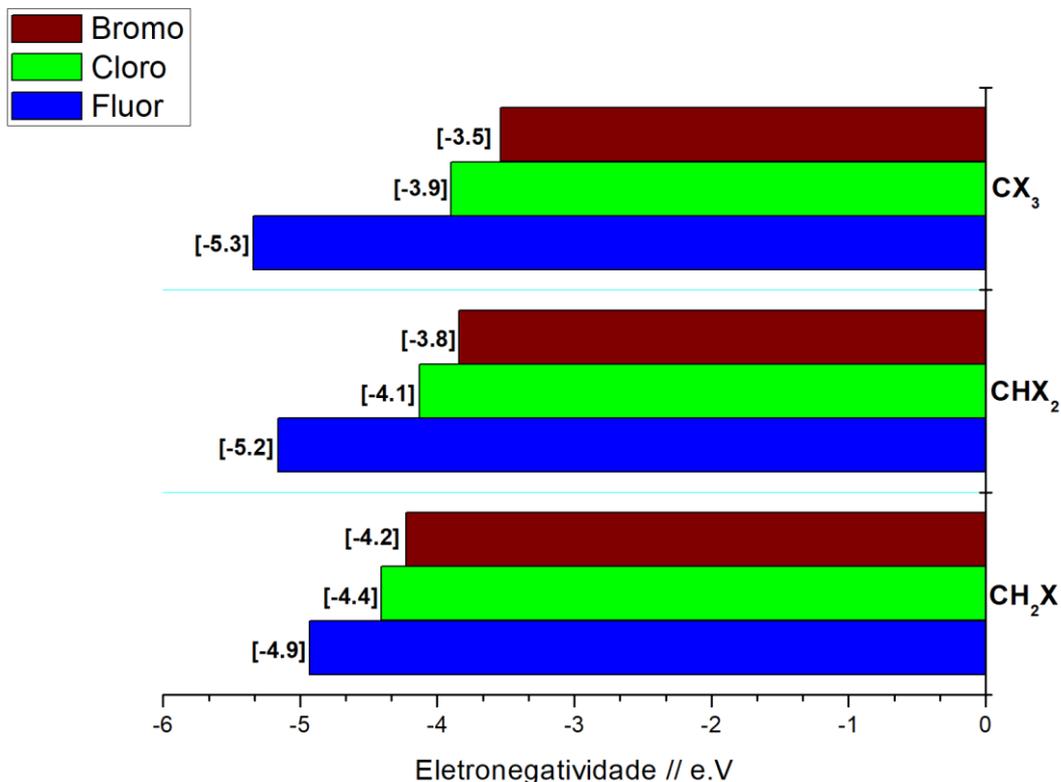
Radicais	AE (e.V)		EI (e.V)	
	CCSD(T)	Exp	CCSD(T)	Exp
$\text{CH}_3\text{-nX}_n$				
CH_2F	-0.40	0.25	9.46	9.35
CHF_2	-0.30	1.21	10.02	10.50
CF_3	0.44	1.80	11.12	10.60
CH_2Cl	0.06	0.74	8.89	8.87
CHCl_2	0.44	1.30	8.72	8.54
CCl_3	0.92	1.30	8.71	8.11
CH_2Br	0.27	0.79	8.73	8.72
CHBr_2	0.76	--	8.45	8.41
CBr_3	1.24	1.73	8.32	7.50

Fonte: autoria própria (2021).

Outro parâmetro que correlacionamos à altura da barreira, com intuito de entender com base em parâmetros de reatividade dos radicais, foi utilizando o DFT conceitual (como é referenciado por alguns autores) que aplica diferentes parâmetros de reatividade envolvendo os valores de energia de ionização e afinidade eletrônica. Entre os parâmetros de reatividade (ver Tabela 7) analisou-se a eletronegatividade (PARR; YANG, 1984), a dureza global (PARR; YANG, 1984), o índice de eletrofilicidade (PARR; SZENTPÁLY; LIU, 1999), a força de doação de elétrons (GÁZQUEZ; CEDILLO; VELA, 2007), a força de aceitar elétrons (GÁZQUEZ; CEDILLO; VELA, 2007) e a eletrofilicidade total (GÁZQUEZ; CEDILLO; VELA, 2007). Vale comentar que a dureza proporciona um indicador da resistência do composto para mudanças nas suas configurações eletrônicas, ao passo que a eletrofilicidade indica a tendência do sistema para perder elétron e de potencial rearranjo da densidade eletrônica em algum processo químico. A Figura 15 apresenta um gráfico de colunas onde é possível analisar o efeito da halogenação na eletronegatividade para os radicais presentes nesse estudo. Percebe-se que a tendência esperada foi obtida, isto é, o radical com um átomo de flúor apresentou valores mais

eletronegativos que com os demais átomos dos halogênios seguindo um comportamento esperado para cada período, e, os demais radicais substituídos por flúor apresentaram variação crescente devido a fluorinação. Isto não ocorre com os demais radicais metil halogenados onde a variação foi decrescente. Alguns cálculos da correlação entre os valores das barreiras de energia e a eletronegatividade foram feitos (Apêndice K) e neles observou-se bons resultados entre os átomos de flúor separadamente (Apêndice L), onde é possível perceber que quanto maior a eletronegatividade da molécula menor a barreira de energia envolvida. Contudo, no cloro e no bromo não houveram quaisquer tipos de correlação, não sendo possível encontrar correlação linear entre os entre todas as estruturas analisadas, com valores de 0.80 e -0.79 para R^2 , respectivamente. Este mesmo comportamento também foi observado nas demais parâmetros de reatividade, como a dureza, a força de aceitar elétrons, a força de doar elétrons, o índice de eletrofilicidade, e a eletrofilicidade total onde o valor de R^2 foi de no máximo -0.13.

Figure 15 - Diferença entre os valores de eletronegatividade dos radicais CH_n-3X_n



Fonte: autoria própria (2021).

Tabela 8 - Os parâmetros de reatividade baseados nos valores de afinidade eletrônica (AE) e energia de ionização (EI) dos radicais metil halogenados (em eV).

Parâmetros de reatividade	
Eletronegatividade	$\chi = -\frac{1}{2}(EI + AE)$
Dureza global	$\eta = (EI - AE)$
Índice de eletrofilicidade	$\omega = \frac{(EI + AE)^2}{4(EI - AE)}$
Força de doação de elétrons	$\omega^- = \frac{(3EI + AE)^2}{16(EI - AE)}$
Força de aceitação de elétrons	$\omega^+ = \frac{(EI + 3AE)^2}{16(EI - AE)}$
Eletrofilicidade total	$\omega^\pm = \omega^+ - \omega^-$

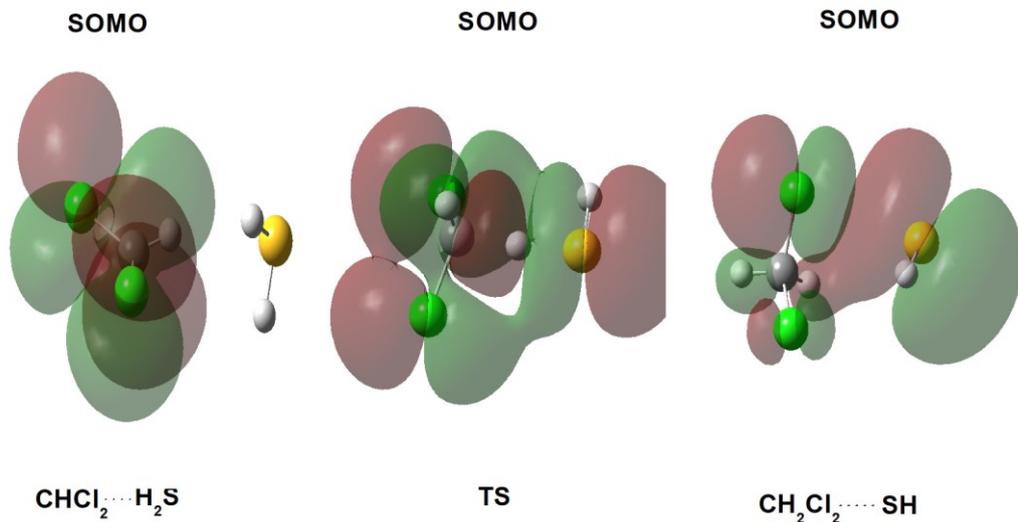
Fonte: Autoria própria (2021).

Em reações neutras molécula-radical, alguns estudos têm demonstrado que quando há dentro da molécula em questão, ou do radical, grupos funcionais ou elementos químicos que apresentam elétrons desemparelhados pode haver juntamente com a reação de transferência de próton um processo de transferência de elétrons (ANGLADA; CREHUET; SOLÉ, 2019; ANGLADA; OLIVELLA; SOLÉ, 2014a, 2014b). Tais processos são chamados de processo como de transferência de elétrons acopladas com próton (PCET, *Proton coupled electron transfer*). Com base nisto, a Figura 17 foi gerada com autovalor menor do que na figura anterior, utilizando desta vez um autovalor de 0.01 a.u.. Analisando a figura é possível observa-se que há uma transferência de elétron no estado de transição, assim como no complexo de saída. Esta transferência de elétrons foi observada apenas no caso dos TSs e complexos de saída com dois ou três átomos de cloro e bromo apenas. No caso das estruturas com flúor, a transferência de elétrons não foi detectada em nenhum dos casos. Para explorar mais a fundo aplicou-se uma análise utilizando os orbitais naturais de ligação a partir do programa NBO6. Dentre algumas ferramentas do software NBO6, utilizou-se a energia de estabilização de segunda ordem (E_2), com o intuito de avaliar as principais contribuições das ligações e orbitais atômicos para a estabilidade dos complexos, segundo a Equação 1

$$E_2 = \Delta E_{ij} = q_{ij} \frac{F^2(i, j)}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (\text{Eq. 1})$$

onde q_{ij} é o orbital ocupado do doador, ϵ_i e ϵ_j são elementos da diagonal (energia dos orbitais i e j) e o termo $F(i,j)$ representa a matriz de Fock. Com base na análise E_2 , na estrutura do complexo de saída observa-se que a transferência de elétron que ocorre do par de elétrons desemparelhados do átomo de cloro na direção da ligação- σ antiligante do radical SH^* [$\text{LPCl} \rightarrow \sigma^*(\text{S-H})$] não é representativa, tendo um valor de 0.36 kcal/mol, o equivalente a 8% da transferência de carga total que ocorre do halometano para o radical mercapto. Já analisando o estado de transição, a transferência de elétron $\text{LPCl} \rightarrow \sigma^*(\text{S-H})$ também é muito baixa, com valores menores do que foi observado nos complexos de saída. A transferência de elétron $\text{LPCl} \rightarrow \sigma^*(\text{S-H})$ apresenta uma diferença de duas ordens de magnitude menor quando comparado com o processo de transferência de próton, indicando que a transferência de elétron não é representativa. Esta tendência se repete para as outras duas estruturas com um e três átomos de cloro. Já as estruturas dos complexos de saída e estado de transição com átomos de boro, também apresentam valores não representativos para a transferência de elétron $\text{LPBr} \rightarrow \sigma^*(\text{S-H})$, sendo estes ainda menores do que com as estruturas com átomos do halogênio do segundo período.

Figure 16 - Transferência de elétron entre as estruturas do complexo de entrada, estado de transição e complexo de saída.

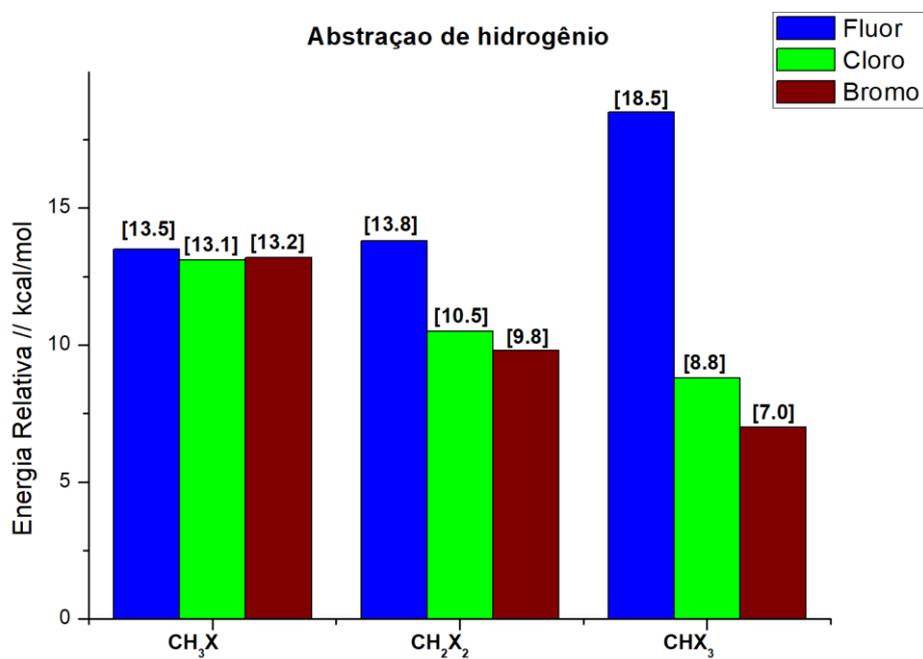


Fonte: autoria própria (2021).

A direção oposta a reação de abstração de hidrogênio por meio de radicais metil halogenados também foi analisada. Nesse sentido, os grupos de reagentes eram compostos por halometanos e o radical mercapto. Ao analisar essa reação através do

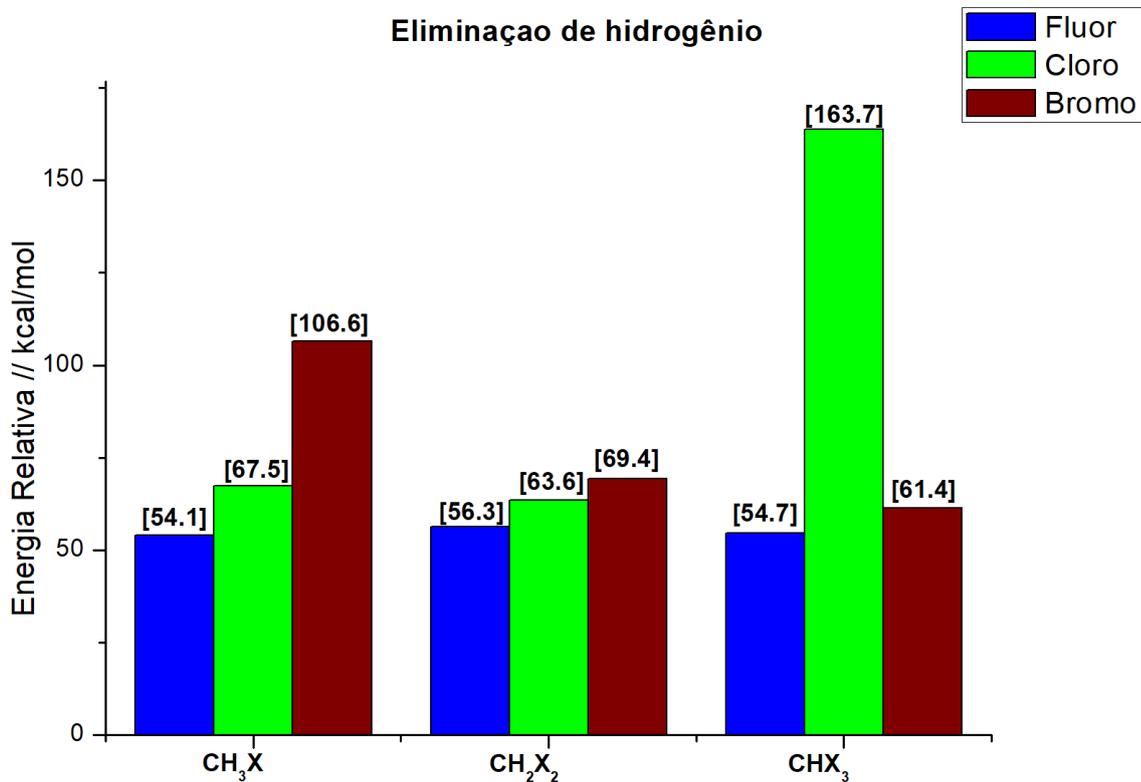
IRC, foi possível observar estruturas isômeras nos estados de transição, sendo elas derivadas de três tipos diferentes de reações radicalares. As Figuras 17,18 e 19 mostram comparações entre as energias de ativação para cada uma dessas reações (abstração de hidrogênio, eliminação de hidrogênio e eliminação de halogênio). As variações entre os valores dessas barreiras são expressivas sendo de 7.0 a 18.5 kcal/mol nas reações de abstração de hidrogênio, 54.1 a 163.7 kcal/mol para eliminação de hidrogênio e 21.5 a 68.1 kcal/mol para eliminação de halogênio e suas geometrias de estados de transição podem ser observados nos Apêndices M, N e O. De maneira geral, as reações de eliminação se mostram endotérmica e não-espontâneas, com exceção das reações de eliminação de halogênio com dois e três átomos de bromos. No caso desta reação duplamente substituídas, mostra-se exotérmica, enquanto àquela com o halometano triplamente substituído é tanto exotérmica quanto espontânea (Ver tabela 8). Vale ressaltar que para estas reações também foi analisado o postulado de Hammond e o princípio de Bell-Evans-Polanyi, onde observou-se que de maneira geral todas as estruturas dos estados de transição se aproximam mais dos reagentes (com exceção da estrutura com três átomos de flúor na reação de abstração de hidrogênio) e que não há qualquer correlação entre as energias de ativação e a variação de entalpia das reações.

Figure 17 - Comparação entre as barreiras de energia das reações de abstração de hidrogênio.



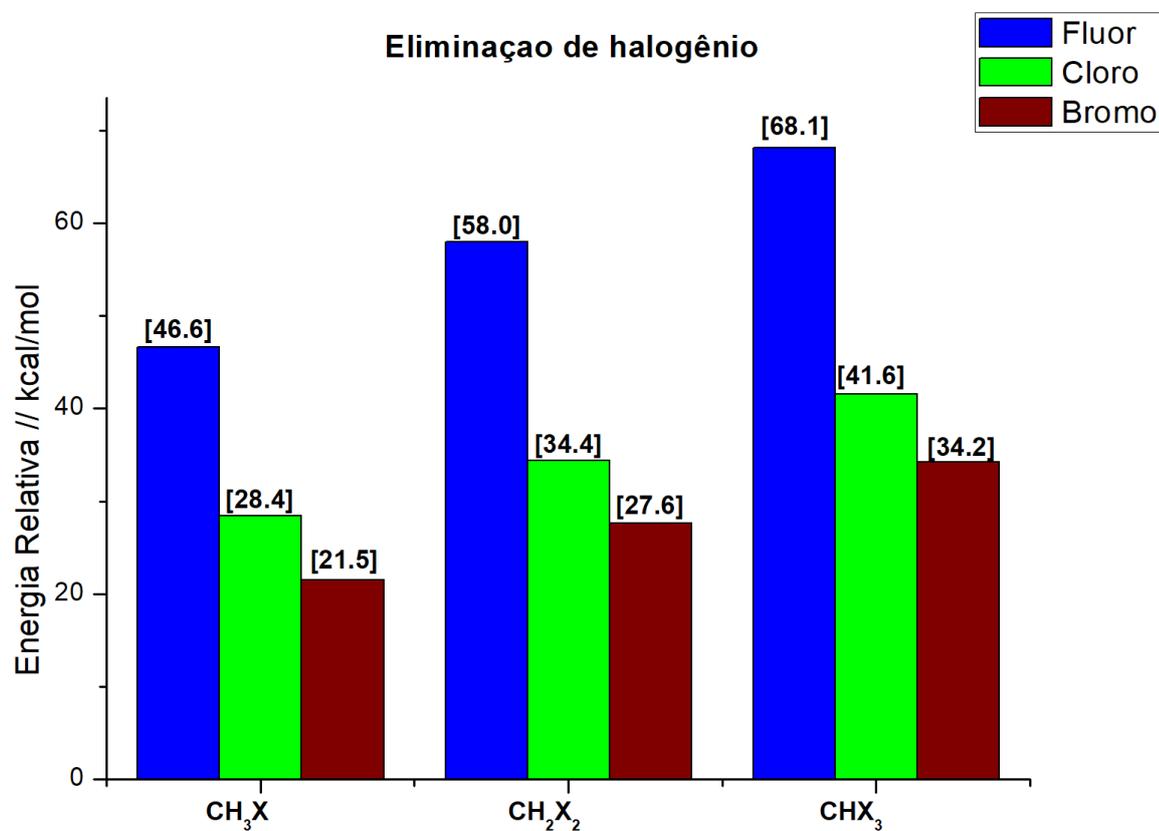
Fonte: Autoria própria (2021).

Figure 18 - Comparação entre as barreiras de energia das reações de abstração de hidrogênio, eliminação de hidrogênio e eliminação de halogênio



Fonte: Autoria própria (2021).

Figure 19 - Comparação entre as barreiras de energia das reações de abstração de hidrogênio, eliminação de hidrogênio e eliminação de halogênio



Fonte: autoria própria (2021).

Tabela 9 – Valores de entalpia de reação e energia livre de Gibbs das reações de abstração de hidrogênio, eliminação de hidrogênio e eliminação de halogênio a partir dos reagentes CH₄-nX_n + H₂S (X=F,Cl,Br;n=1-3.).

Reação	CCSD(T)/CBS	
	$\Delta H^{\ominus}_{r,298.15K}$	$\Delta G^{\ominus}_{r,298.15K}$
CH ₃ F + SH → CH ₂ F + H ₂ S	9.8	7.9
CH ₃ F + SH → CH ₂ FSH + H	25.1	27.1
CH ₃ F + SH → CH ₃ SH + F	36.1	36.7
CH ₂ F ₂ + SH → CHF ₂ + H ₂ S	10.5	8.9
CH ₂ F ₂ + SH → CHF ₂ SH + H	26.0	28.3
CH ₂ F ₂ + SH → CH ₂ FSH + F	44.1	45.1
CHF ₃ + SH → CF ₃ + H ₂ S	15.6	14.3
CHF ₃ + SH → CF ₃ SH + H	29.5	31.7
CH ₃ F + SH → CHF ₂ SH + F	52.9	53.4
CH ₃ Cl + SH → CH ₂ Cl + H ₂ S	8.1	5.8
CH ₃ Cl + SH → CH ₂ ClSH + H	27.9	29.8
CH ₃ Cl + SH → CH ₃ SH + Cl	9.6	10.5
CH ₂ Cl ₂ + SH → CHCl ₂ + H ₂ S	4.9	3.1
CH ₂ Cl ₂ + SH → CHCl ₂ SH + H	28.8	31.1
CH ₂ Cl ₂ + SH → CH ₂ ClSH + Cl	8.1	9.4
CHCl ₃ + SH → CCl ₃ + H ₂ S	2.3	0.9
CHCl ₃ + SH → CCl ₃ SH + H	30.9	33.3
CH ₃ Cl + SH → CHCl ₂ SH + Cl	7.8	8.9
CH ₃ Br + SH → CH ₂ Br + H ₂ S	9.2	6.9
CH ₃ Br + SH → CH ₂ BrSH + H	28.2	30.1
CH ₃ Br + SH → CH ₃ SH + Br	1.5	2.5
CH ₂ Br ₂ + SH → CHBr ₂ + H ₂ S	5.9	4.1
CH ₂ Br ₂ + SH → CHBr ₂ SH + H	28.7	31.0
CH ₂ Br ₂ + SH → CH ₂ BrSH + Br	-1.1	0.3
CHBr ₃ + SH → CBr ₃ + H ₂ S	2.5	1.0
CHBr ₃ + SH → CBr ₃ SH + H	30.4	32.7
CH ₃ Br + SH → CHBr ₂ SH + Br	-2.1	-0.9

Fonte: autoria própria (2021).

5 CONCLUSÃO

A partir das comparações e análises dos métodos wB97XD/aug-cc-pVTZ e CCSD(T)/CBS para a otimização das estruturas e refinamento das energias eletrônicas, observou-se que os métodos aplicados neste estudo são relevantes e eficientes para a descrição das reações $\text{CH}_{3-n}\text{X}_n\cdot + \text{H}_2\text{S}$. Algumas correlações foram estudadas mas nenhuma se mostrou significativa de maneira geral, ou seja, quando englobava os valores correlacionados de todas as reações juntas, porém quando analisamos alguns parâmetros por átomos separados algumas correlações foram obtidas, sendo elas entre a energia de interação dos complexos de saída e a carga presente no carbono nas estruturas contendo átomos de cloro ($R^2=0.99$) e bromo ($R^2=0.99$), entre a barreira de energia dos estados de transição e a eletroafinidade das estruturas dos radicais com átomos de segundo período ($R^2=0.96$) e entre a barreira de energia dos estados de transição e a eletronegatividade dos radicais fluorinados ($R^2=0.90$). Ao analisar as reações, observa-se pequenas barreiras de energia com valores de 3.9 a 6.9 kcal/mol entre todas as reações de abstração estudadas, estas barreiras se mostram extremamente menores que as barreiras das reações no sentido contrário, que por sua vez variam entre 7.0 e 18.5 kcal/mol para reações de abstração de hidrogênio, 54.1 e 163.7 para eliminação de hidrogênio e 21.5 e 68.1 para eliminação de halogênio. Além disso, ao analisar a entalpia de reação e a energia de livre de Gibbs notou-se que todas as reações de abstração de hidrogênio através de um radical metil halogenado possuem caráter exotérmico e espontâneo, uma vez que seus valores variam entre -15.6 e -2.3 kcal/mol e -14.3 e -0.9 kcal/mol, respectivamente, o que não ocorre nas reações do sentido contrário, e dessa forma, os resultados indicam a possibilidade desta reação ocorrer na troposfera terrestre diferentemente das reações no sentido contrário.

REFERÊNCIAS

A. SZABO, AND N. O. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. First edit ed. Dover Publications, Inc., 1996.

ANDREAE, M. O. Ocean-atmosphere interactions in the global biogeochemical sulfur cycle. **Marine Chemistry**. Mainz, v. 30, n. C, p. 1–29, jan. 1990.

ANDREWS, L. *et al.* Photoelectron spectroscopic study of the ground states of chloromethyl(+), dichloromethyl(+), and chlorofluoromethyl(+) cations. **Journal of the American Chemical Society**. Southamptom, v. 106, n. 2, p. 299–303, 1 jan. 1984a.

ANDREWS, L. *et al.* The first bands in the photoelectron spectra of the bromomethyl, bromomethyl-d₂, dibromomethyl, and iodomethyl free radicals. **The Journal of Physical Chemistry**. Southamptom, v. 88, n. 10, p. 1950–1954, 1 maio 1984b.

ANGLADA, J. M.; CREHUET, R.; SOLÉ, A. The gas phase oxidation of HCOOH by Cl and NH₂ radicals. Proton coupled electron transfer versus hydrogen atom transfer. **Molecular Physics**. Barcelona, v. 117, n. 9–12, p. 1430–1441, 18 jun. 2019.

ANGLADA, J. M.; OLIVELLA, S.; SOLÉ, A. Atmospheric formation of the NO₃ radical from gas-phase reaction of HNO₃ acid with the NH₂ radical: proton-coupled electron-transfer versus hydrogen atom transfer mechanisms. **Phys. Chem. Chem. Phys.** Barcelona, v. 16, n. 36, p. 19437–19445, 2014a.

ANGLADA, J. M.; OLIVELLA, S.; SOLÉ, A. Unexpected Reactivity of Amidogen Radical in the Gas Phase Degradation of Nitric Acid. **Journal of the American Chemical Society**. Barcelona, v. 136, n. 19, p. 6834–6837, 14 maio 2014b.

AUSMA, T.; DE KOK, L. J. Atmospheric H₂S: Impact on Plant Functioning. **Frontiers in Plant Science**. Groninger, v. 10, n. June, 11 jun. 2019.

BECKE, A. D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. **The Journal of Chemical Physics**. Ontario, v. 98, n. 2, p. 1372–1377, 15 jan. 1993.

BOWMAN, M. C. *et al.* Conclusive determination of ethynyl radical hydrogen abstraction energetics and kinetics*. **Molecular Physics**. Athens, v. 118, n. 19–20, p. e1769214, 17 out. 2020.

BRASSEUR, G. P.; ORLANDO, J. J.; TYNDALL, G. S. **Atmospheric Chemistry and Global Charge**. Oxford University Press, 1999.

CADMAN, P.; SIMONS, J. P. Reactions of hot halomethyl radicals. **Transactions of the Faraday Society**. Birmingham, v. 62, p. 631, 1966.

CARPENTER, L. J. *et al.* Air-sea fluxes of biogenic bromine from the tropical and North Atlantic Ocean. **Atmospheric Chemistry and Physics**. York, v. 9, n. 5, p. 1805–1816,

11 mar. 2009.

CHADWICK, D.; MILLEN, D. J. Microwave spectrum of dibromomethane. Part 1.—Molecular structure. **Trans. Faraday Soc.** Londres, v. 67, n. 1, p. 1539–1550, 1971.

CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. **Physical Chemistry Chemical Physics**. Berlim, v. 10, n. 44, p. 6615, 2008.

CIOSLOWSKI, J. A new population analysis based on atomic polar tensors. **Journal of the American Chemical Society**. Los Alamos, v. 111, n. 22, p. 8333–8336, 1 out. 1989.

CLAXTON, T. A. *A b i n i t i o* extended Hartree–Fock calculations. **The Journal of Chemical Physics**. Leicester, v. 75, n. 4, p. 1888–1892, 15 ago. 1981.

COLOM-DÍAZ, J. M. *et al.* New results of H₂S oxidation at high pressures. Experiments and kinetic modeling. **Fuel**. Bilbao, v. 285, n. June 2020, p. 119261, 2021.

COOK, R. L. **Journal of Molecular Structure**. Mississippi, v. 28, p. 237–246, 1975.

CURTISS, L. A.; REDFERN, P. C.; RAGHAVACHARI, K. Gaussian-4 theory. **The Journal of Chemical Physics**. Illinois, v. 126, n. 8, p. 084108, 28 fev. 2007.

DAWES, R.; NDENGUÉ, S. A. Single- and multireference electronic structure calculations for constructing potential energy surfaces. **International Reviews in Physical Chemistry**. Missouri, v. 35, n. 3, p. 441–478, 2 jul. 2016.

DE BRUYN, W. J. Henry's law solubilities and Setchenow coefficients for biogenic reduced sulfur species obtained from gas-liquid uptake measurements. **Journal of Geophysical Research**. Massachusetts v. 100, n. D4, p. 7245–7251, 1995.

DE CRISCI, A. G.; MONIRI, A.; XU, Y. Hydrogen from hydrogen sulfide: towards a more sustainable hydrogen economy. **International Journal of Hydrogen Energy**. Devon, v. 44, n. 3, p. 1299–1327, 2019.

DEMAISON, J. *et al.* The Equilibrium Structure of Methyl Fluoride. **Structural Chemistry**. Ontario, v. 10, n. 2, p. 129–133, 1999.

DEMORE, W. B. *et al.* Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling. **JPL Publication**. Pasadena, v. 4, n. 12, p. 260, 1997.

DICKSON, A. D.; MILLS, I. M.; CRAWFORD, B. Vibrational Intensities. VIII. CH₃ and CD₃ Chloride, Bromide, and Iodide. **The Journal of Chemical Physics**. Minneapolis, v. 27, n. 2, p. 445–455, ago. 1957.

DISPERT, H.; LACMANN, K. Negative ion formation in collisions between potassium and fluoro- and chloromethanes: Electron affinities and bond dissociation energies. **International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics**. Berlim, v. 28, n. 1, p. 49–67, set. 1978.

DUNCAN, J. . *et al.* Infrared spectra of CHD₂Cl and CHD₂CCH and the geometries of

methyl chloride and propyne. **Journal of Molecular Spectroscopy**. Old Aberdeen, v. 46, n. 2, p. 232–239, maio 1973.

ELLIOTT, S.; LU, E.; ROWLAND, F. S. Rates and mechanisms for the hydrolysis of carbonyl sulfide in natural waters. **Environmental Science & Technology**. Irvine, v. 23, n. 4, p. 458–461, 1 abr. 1989.

FARNELL, L.; POPLE, J. A.; RADOM, L. Structural predictions for open-shell systems: a comparative assessment of ab initio procedures. **The Journal of Physical Chemistry**. Ontario, v. 87, n. 1, p. 79–82, 1 jan. 1983.

FEILBERG, A. *et al.* Contribution of livestock H₂S to total sulfur emissions in a region with intensive animal production. **Nature Communications**. Hangovej, v. 8, n. 1, p. 1069, 20 dez. 2017.

FERNÁNDEZ-RAMOS, A. *et al.* Modeling the Kinetics of Bimolecular Reactions. **Chemical Reviews**. Livermore, v. 106, n. 11, p. 4518–4584, 1 nov. 2006.

FRANCISCO-MÁRQUEZ, M. *et al.* Quantum chemistry and TST study of the mechanism and kinetics of the butadiene and isoprene reactions with mercapto radicals. **Chemical Physics**. Iztapalapa, v. 344, n. 3, p. 273–280, 2008.

GÁZQUEZ, J. L.; CEDILLO, A.; VELA, A. Electrodonating and Electroaccepting Powers. **The Journal of Physical Chemistry A**. Iztapalapa, v. 111, n. 10, p. 1966–1970, 1 mar. 2007.

GHOSH, S. N.; TRAMBARULO, R.; GORDY, W. Microwave spectra and molecular structures of fluoroform, chloroform, and methyl chloroform. **The Journal of Chemical Physics**. Durham, v. 20, n. 4, p. 605–607, 1952.

GRAUL, S. T.; SQUIRES, R. R. Gas-phase acidities derived from threshold energies for activated reactions. **Journal of the American Chemical Society**. West Lafayette, v. 112, n. 7, p. 2517–2529, 1 mar. 1990.

GRAY, P.; HEROD, A. A.; LEYSHON, L. J. Abstraction of hydrogen from hydrogen sulfide by methyl radicals. **Canadian Journal of Chemistry**. Leeds, v. 47, n. 4, p. 689–690, 15 fev. 1969.

HELGAKER, T. *et al.* Basis-set convergence of correlated calculations on water. **The Journal of Chemical Physics**. Oslo, v. 106, n. 23, p. 9639–9646, 15 jun. 1997.

HEWITT, C. N.; JACKSON, A. V. **Handbook of Atmospheric Science**. Malden, MA, USA: Blackwell Science Ltd, 2003.

HINDE, R. J. Quantum Chemistry, 5th Edition (by Ira N. Levine). **Journal of Chemical Education**. Knoxville, v. 77, n. 12, p. 1564, 1 dez. 2000.

HIROTA, E. Anharmonic potential function and equilibrium structure of methylene fluoride. **Journal of Molecular Spectroscopy**. Okazaki, v. 71, n. 1–3, p. 145–159, 1978.

HOUSE, J. E. **Fundamentals of Quantum Mechanics: Third Edition**. 2003.

HUBER, K. P.; HERZBERG, G. Molecular Structure. **Physics Today**. Illinois, v. 8, n. 2, p. 31–31, fev. 1955.

HUBER, K. P.; HERZBERG, G. Constants of diatomic molecules. In: **Molecular Spectra and Molecular Structure**. Boston, MA: Springer US, 1979. p. 8–689.

HUDGENS, J. W. *et al.* Kinetics of the reaction trichloromethyl + bromine and thermochemistry of trichloromethyl radical and cation. **The Journal of Physical Chemistry**. Gaithersburg, v. 95, n. 11, p. 4400–4405, 1 maio 1991.

IMAM, A. *et al.* Analytical approaches used in monitoring the bioremediation of hydrocarbons in petroleum-contaminated soil and sludge. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**. Uttarakhand, v. 118, p. 50–64, 2019.

INGEMANN, S.; NIBBERING, N. M. M. Gas-phase acidity of CH_3X [$\text{X} = \text{P}(\text{CH}_3)_2$, SCH_3 , F , Cl , Br , or I] compounds. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**. Amsterdam, n. 6, p. 837, 1985.

JACOX, M. E. Vibrational and Electronic Energy Levels of Polyatomic Transient Molecules. Supplement B. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**. Gaithersburg, v. 32, n. 1, p. 1–441, mar. 2003.

JIANG, W.; DEYONKER, N. J.; WILSON, A. K. Multireference Character for 3d Transition-Metal-Containing Molecules. **Journal of Chemical Theory and Computation**. Denton, v. 8, n. 2, p. 460–468, 14 fev. 2012.

KALE, J. D.; TIMMONS, R. B. Kinetics of the reaction of trifluoromethyl radicals with hydrogen sulfide. **The Journal of Physical Chemistry**. Washington, v. 72, n. 12, p. 4239–4242, 1 nov. 1968.

KAMBANIS, K. G.; LAZAROU, Y. G.; PAPAGIANNAKOPOULOS, P. Absolute rate constants for the reactions of Cl atoms with CH_3Br , CH_2Br_2 , and CHBr_3 . **Journal of Physical Chemistry A**. Creta, v. 101, n. 45, p. 8496–8502, 1997.

KANDA, K. I.; TSURUTA, H.; TSURUTA, H. Emissions of sulfur gases from various types of terrestrial higher plants. **Soil Science and Plant Nutrition**. Londres, v. 41, n. 2, p. 321–328, 1995.

KENDALL, R. A.; DUNNING, T. H.; HARRISON, R. J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. **The Journal of Chemical Physics**. Washington, v. 96, n. 9, p. 6796–6806, maio 1992.

KIME, Y. J.; DRISCOLL, D. C.; DOWBEN, P. A. The stability of the carbon tetrahalide ions. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2**. Syracuse, v. 83, n. 2, p. 403, 1987.

KISIEL, Z. *et al.* Rotational Spectrum of CD_2I_2 . **Journal of Molecular Spectroscopy**. Berlim, v. 189, n. 2, p. 283–290, jun. 1998.

KONDO, S.; NAKANAGA, T.; SAËKI, S. Infrared intensities and Coriolis interactions in methylene fluoride. **The Journal of Chemical Physics**. Yatabe, v. 73, n. 11, p. 5409–5418, dez. 1980.

KORTYNA, A.; LESKO, D. M. B.; NESBITT, D. J. High-resolution sub-Doppler infrared spectroscopy of atmospherically relevant Criegee precursor CH₂I radicals: CH₂ stretch vibrations and “charge-sloshing” dynamics. **The Journal of Chemical Physics**. Boulder, v. 148, n. 17, p. 174308, 7 maio 2018.

KUCHITSU, K. **Structure of Free Polyatomic Molecules**. Berlim, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998.

KUMAR, M.; SINHA, A.; FRANCISCO, J. S. Role of Double Hydrogen Atom Transfer Reactions in Atmospheric Chemistry. **Accounts of Chemical Research**. Lincoln, v. 49, n. 5, p. 877–883, 2016.

LEE, C.-L.; BRIMBLECOMBE, P. Anthropogenic contributions to global carbonyl sulfide, carbon disulfide and organosulfides fluxes. **Earth-Science Reviews**. Kaohsiung, v. 160, p. 1–18, set. 2016.

LEE, T. J.; TAYLOR, P. R. A diagnostic for determining the quality of single-reference electron correlation methods. **International Journal of Quantum Chemistry**. Mofett Field, v. 36, n. S23, p. 199–207, 19 jun. 2009.

LEWARS, E. G. **Computational Chemistry**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011.

LOSSING, F. P.; KEBARLE, P.; DESOUSA, J. B. Ionization potentials of alkyl and halogenated alkyl free radicals. In: **Advances in mass spectrometry**. Pergamon, 1959. p. 431-442.

MARDIROSSIAN, N.; HEAD-GORDON, M. How Accurate Are the Minnesota Density Functionals for Noncovalent Interactions, Isomerization Energies, Thermochemistry, and Barrier Heights Involving Molecules Composed of Main-Group Elements? **Journal of Chemical Theory and Computation**. Berkeley, v. 12, n. 9, p. 4303–4325, 13 set. 2016.

MARDIROSSIAN, N.; HEAD-GORDON, M. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals. **Molecular Physics**. Berkeley, v. 115, n. 19, p. 2315–2372, 2 out. 2017.

MARTIN, J. M. L. Ab initio total atomization energies of small molecules — towards the basis set limit. **Chemical Physics Letters**. Givat-Ram, v. 259, n. 5–6, p. 669–678, set. 1996.

MARTIN, J. M. L.; DE OLIVEIRA, G. Towards standard methods for benchmark quality ab initio thermochemistry—W1 and W2 theory. **The Journal of Chemical Physics**. Rehovot, v. 111, n. 5, p. 1843–1856, ago. 1999.

MCCULLOCH, A. Fluorocarbons in the global environment: a review of the important interactions with atmospheric chemistry and physics. **Journal of Fluorine Chemistry**. Bristol, v. 123, n. 1, p. 21–29, set. 2003.

MCCULLOCH, A.; ASHFORD, P.; MIDGLEY, P. M. Historic emissions of fluorotrichloromethane (CFC-11) based on a market survey. **Atmospheric Environment**. Bristol, v. 35, n. 26, p. 4387–4397, set. 2001.

MCCULLOCH, A.; MIDGLEY, P. M. STRATOSPHERIC CHEMISTRY TOPICS | Halogen Sources, Anthropogenic. In: **Encyclopedia of Atmospheric Sciences**. Bristol, Second Edition. Elsevier, 2015. v. 5p. 221–227.

MIDGLEY, P. M.; MCCULLOCH, A. Production, Sales and Emissions of Halocarbons from Industrial Sources. In: **Reactive Halogen Compounds in the Atmosphere**. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. v. 4p. 155–190.

MÖLLER, D. On the global natural sulphur emission. **Atmospheric Environment (1967)**, v. 18, n. 1, p. 29–39, 1984.

NELSON JR., R. D. Electric Dipole the Gas Phase. **National Standard Reference Data Series**, 1970.

OLADIPO, Habeebullah et al. Overview and challenges of the photolytic and photocatalytic splitting of H₂S. **Catalysis Today**, 2021.

OLIAEY, A. R.; SHIROUDI, A. A theoretical investigation on the mechanism and kinetics of the thermal isomerization of Trimethylsilylcyclopropane using CBS-QB3. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**. Budapest, v. 130, n. 1, p. 55–74, 15 jun. 2020.

P. W. ATKINS, R. S. F. Molecular Quantum Mechanics. **Physics Today**. Nova Iorque, v. 9, n. 3, p. 42–44, mar. 1956.

PADDISON, S. J.; TSCHUIKOW-ROUX, E. Structures, vibrational frequencies, thermodynamic properties, and bond dissociation energies of the bromomethanes and bromomethyl radicals: An ab initio study. **Journal of Physical Chemistry A**. Calgary, v. 102, n. 30, p. 6191–6199, 1998.

PAL, J.; SUBRAMANIAN, R. Theoretical studies of hydrogen abstraction from H₂X and CH₃XH (X = O, S) by trichloromethyl radicals. **Physical Chemistry Chemical Physics**. Sussex, v. 21, n. 12, p. 6525–6534, 2019.

PALAFIX, M. A. DFT computations on vibrational spectra: Scaling procedures to improve the wavenumbers. **Physical Sciences Reviews**. Berlin, v. 3, n. 6, p. 1–30, 26 jun. 2018.

PARR, R. G.; SZENTPÁLY, L. V.; LIU, S. Electrophilicity Index. **Journal of the American Chemical Society**. Chapel Hill, v. 121, n. 9, p. 1922–1924, 1 mar. 1999.

PARR, R. G.; YANG, W. Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity. **Journal of the American Chemical Society**. Chapel Hill, v. 106, n. 14, p. 4049–4050, 1 jul. 1984.

PETERSON, K. A.; WOON, D. E.; DUNNING, T. H. Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. IV. The classical barrier height of the H+H₂ → H₂+H reaction. **The Journal of Chemical Physics**. York, v. 100, n. 10, p. 7410–7415, 15 maio 1994.

PINAULT, J.-L. Anthropogenic and Natural Radiative Forcing: Positive Feedbacks. **Journal of Marine Science and Engineering**. Dry, v. 6, n. 4, p. 146, 30 nov. 2018.

PLUMB, I. C.; RYAN, K. R. Kinetics of the reactions of CH₃ with O(3P) and O₂ at 295 K. **International Journal of Chemical Kinetics**. Sydney, v. 14, n. 8, p. 861–874, ago. 1982.

POPLE, J. A.; HEAD-GORDON, M.; RAGHAVACHARI, K. Quadratic configuration interaction. A general technique for determining electron correlation energies. **The Journal of Chemical Physics**. Pittsburgh, v. 87, n. 10, p. 5968–5975, 15 nov. 1987.

PURVIS, G. D.; BARTLETT, R. J. A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples. **The Journal of Chemical Physics**. Gainesville, v. 76, n. 4, p. 1910–1918, 15 fev. 1982.

RAJ, A.; IBRAHIM, S.; JAGANNATH, A. Combustion kinetics of H₂S and other sulfurous species with relevance to industrial processes. **Progress in Energy and Combustion Science**. Sas Al Nakhl, v. 80, p. 100848, set. 2020.

RAM, R. S. *et al.* Fourier Transform Infrared Emission Spectroscopy of SH. **Journal of Molecular Spectroscopy**. Tucson, v. 172, n. 1, p. 34–42, jul. 1995.

RUDOLPH, J.; VON CZAPIEWSKI, K.; KOPPMANN, R. Emissions of methyl chloroform (CH₃CCl₃) from biomass burning and the tropospheric methyl chloroform budget. **Geophysical Research Letters**. Toronto, v. 27, n. 13, p. 1887–1890, 1 jul. 2000.

SCHOENENBERGER, F. *et al.* Abundance and sources of atmospheric halocarbons in the Eastern Mediterranean. **Atmospheric Chemistry and Physics**. Dubendorf, v. 18, n. 6, p. 4069–4092, 2018.

SHIMANOUCI, T. Tables of Molecular Vibrational Frequencies. 1973a.

SHIMANOUCI, T. Tables of Molecular Vibrational Frequencies: Part 6. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**. Hongo, v. 2, n. 1, p. 121–162, 1973b.

SHIMANOUCI, T. Tables of molecular vibrational frequencies. Consolidated volume II. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**. Hong, v. 6, n. 3, p. 993–1102, jul. 1977.

SIPILA, M. *et al.* The Role of Sulfuric Acid in Atmospheric Nucleation. **Science**. Nova lorque, v. 327, n. 5970, p. 1243–1246, 5 mar. 2010.

SVERDLOV, L. M.; KOVNER, M. A.; KRAINOV, E. P. Vibrational spectra of polyatomic molecules. **Journal of Molecular Structure**. Nova lorque, v. 26, n. 1, p. 136–137, maio 1975.

TERRES, E.; WESEMANN, H. Über Gleichgewichtsmessungen der Teilreaktionen bei der Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf im Temperaturgebiet von 350° bis 900°C. **Angewandte Chemie**. Berlim, v. 45, n. 52–53, p. 795–803, 31 dez. 1932.

THYNNE, J. C. J.; MACNEIL, K. A. G. Ionisation of tetrafluoroethylene by electron impact. **International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics**. Edinburgh, v. 5, n. 3–4, p. 329–335, nov. 1970.

TIRADO-RIVES, J.; JORGENSEN, W. L. Performance of B3LYP Density Functional Methods for a Large Set of Organic Molecules. **Journal of Chemical Theory and Computation**. New Haven, v. 4, n. 2, p. 297–306, 1 fev. 2008.

TOYODA, H.; IIO, M.; SUGAI, H. Cross Section Measurements for Electron-Impact Dissociation of C₄F₈ into Neutral and Ionic Radicals. **Japanese Journal of Applied Physics**. Chikusa-ku, v. 36, n. Part 1, No. 6A, p. 3730–3735, 15 jun. 1997.

TYNDALL, G. S.; RAVISHANKARA, A. R. Atmospheric oxidation of reduced sulfur species. **International Journal of Chemical Kinetics**. Boulder, v. 23, n. 6, p. 483–527, jun. 1991.

VASILYEV, V. Online complete basis set limit extrapolation calculator. **Computational and Theoretical Chemistry**. Camberra, v. 1115, p. 1–3, 2017.

VERA, T. *et al.* Photolysis of Trichloronitromethane (Chloropicrin) under Atmospheric Conditions. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**. Valencia, v. 224, n. 7–8, p. 1039–1057, 1 ago. 2010.

VERECKEN, L.; FRANCISCO, J. S. Theoretical studies of atmospheric reaction mechanisms in the troposphere. **Chemical Society Reviews**. Duke, v. 41, n. 19, p. 6259–6293, 2012.

VERECKEN, L.; GLOWACKI, D. R.; PILLING, M. J. Theoretical Chemical Kinetics in Tropospheric Chemistry: Methodologies and Applications. **Chemical Reviews**. Duke, v. 115, n. 10, p. 4063–4114, 2015.

VOGELHUBER, K. M. *et al.* Photoelectron spectra of dihalomethyl anions: Testing the limits of normal mode analysis. **The Journal of Chemical Physics**. Boulder, v. 134, n. 18, p. 184306, 14 maio 2011.

WAMSLEY, P. R. *et al.* Distribution of halon-1211 in the upper troposphere and lower stratosphere and the 1994 total bromine budget. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**. Boulder, v. 103, n. D1, p. 1513–1526, 20 jan. 1998.

WATTS, S. F. The mass budgets of carbonyl sulfide, dimethyl sulfide, carbon disulfide and hydrogen sulfide. **Atmospheric Environment**. Headington, v. 34, n. 5, p. 761–779, jan. 2000.

WILLIAMS, T. G. *et al.* The correlation Consistent composite Approach: The spin contamination effect on an MP2-based composite methodology. **Chemical Physics Letters**. Denton, v. 504, n. 1–3, p. 88–94, fev. 2011.

WOLFE, P. N. Microwave Spectrum of Chloroform. **The Journal of Chemical Physics**. Columbus, v. 25, n. 5, p. 976–981, nov. 1956.

WOLLER, T. *et al.* Performance of Electronic Structure Methods for the Description of Hückel–Möbius Interconversions in Extended π -Systems. **The Journal of Physical Chemistry A**. Nova lorque, v. 124, n. 12, p. 2380–2397, 26 mar. 2020.

YAO, Wensheng; MILLERO, Frank J. Oxidation of hydrogen sulfide by hydrous Fe (III) oxides in seawater. **Marine Chemistry**, Rickenbacker Caseway, v. 52, n. 1, p. 1-16,

1996.

YOUNG, D. C. **Computational Chemistry**. New York, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2001. v. 4

ZENG, L. *et al.* Long-term temporal variations and source changes of halocarbons in the Greater Pearl River Delta region, China. **Atmospheric Environment**. Hong Kong, v. 234, n. March, p. 117550, ago. 2020.

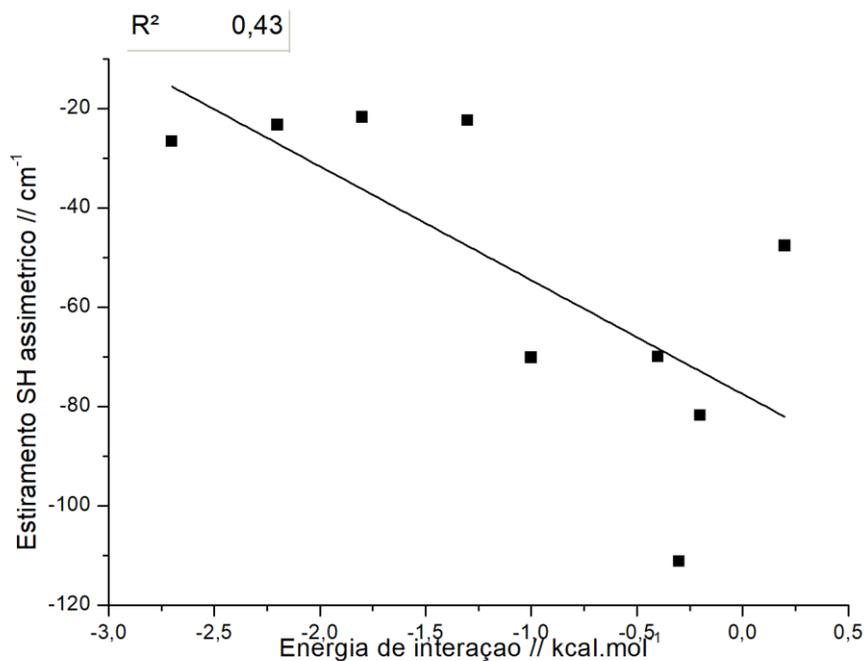
ZHAO, Y.; SCHULTZ, N. E.; TRUHLAR, D. G. Design of Density Functionals by Combining the Method of Constraint Satisfaction with Parametrization for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions. **Journal of Chemical Theory and Computation**. Minneapolis. v. 2, n. 2, p. 364–382, 1 mar. 2006.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function. **Theoretical Chemistry Accounts**. Minneapolis, v. 120, n. 1–3, p. 215–241, 12 maio 2008.

ZHIXING, C. Rotation procedure in intrinsic reaction coordinate calculations. **Theoretica Chimica Acta**. Guangzhou, v. 75, n. 6, p. 481–484, 1989.

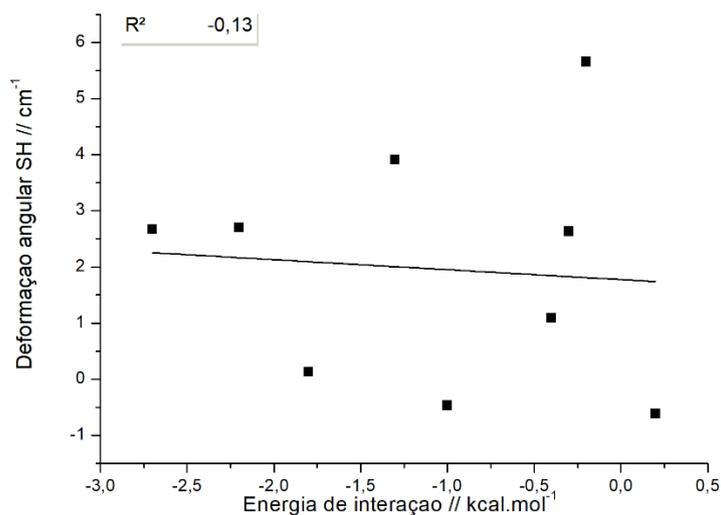
ZHONG, J. *et al.* Insight into Chemistry on Cloud/Aerosol Water Surfaces. **Accounts of Chemical Research**. Lincoln, v. 51, n. 5, p. 1229–1237, 2018.

APÊNDICE A – Correlação entre as energias de interação dos complexos de entrada e o estiramento assimétrico da molécula de H₂S



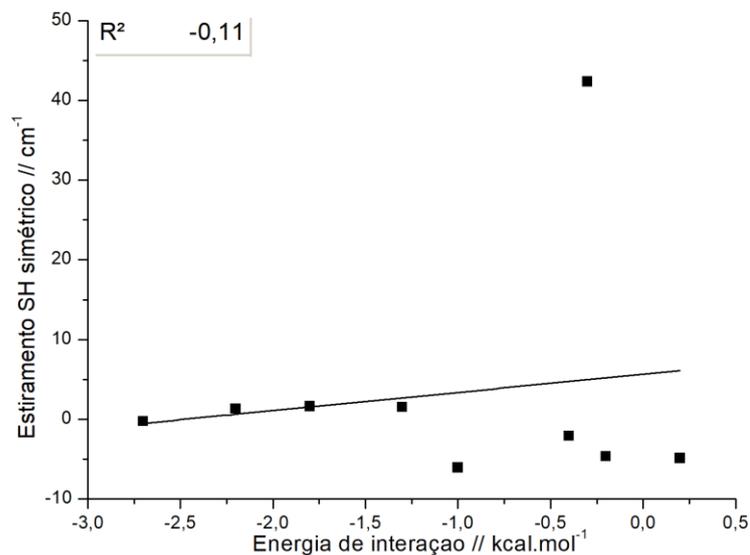
Fonte: autoria própria (2021).

APÊNDICE B – Correlação entre as energias de interação dos complexos de entrada e a deformação angular da molécula de H₂S



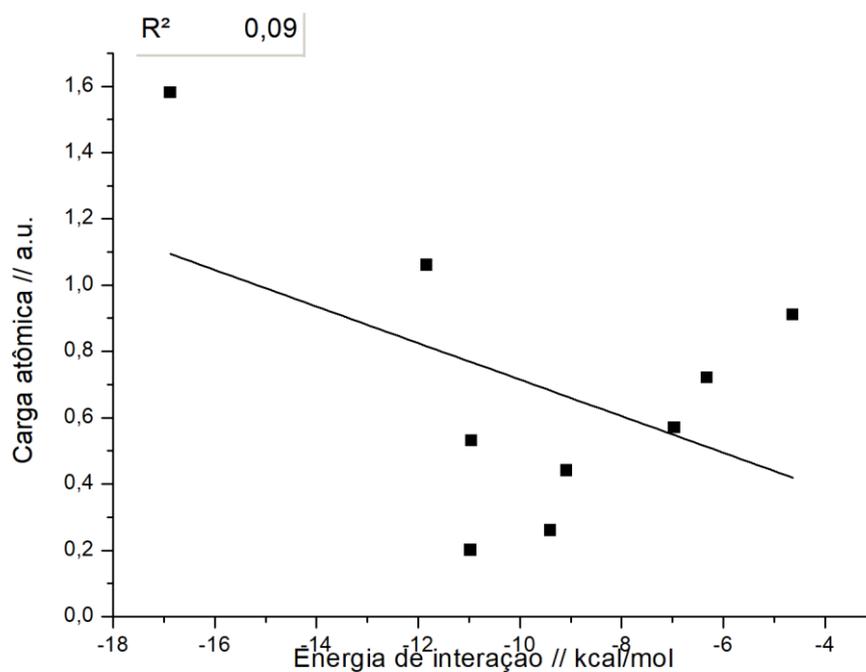
Fonte: autoria própria (2021).

APÊNDICE C – Correlação entre as energias de interação dos complexos de entrada e o estiramento simétrico da molécula de H₂S



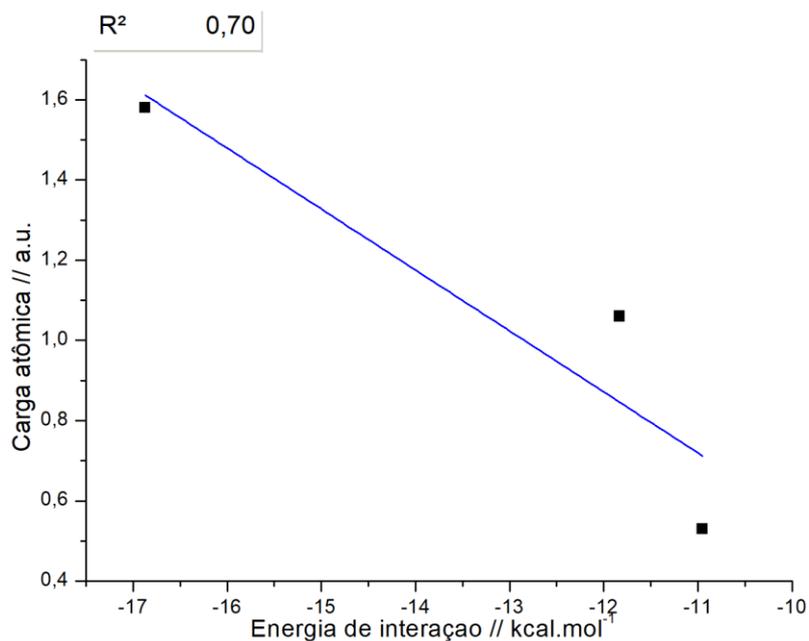
Fonte: autoria própria (2021).

APÊNDICE D – Correlação entre a energia de interação dos complexos de saída e a carga presente no átomo de carbono.



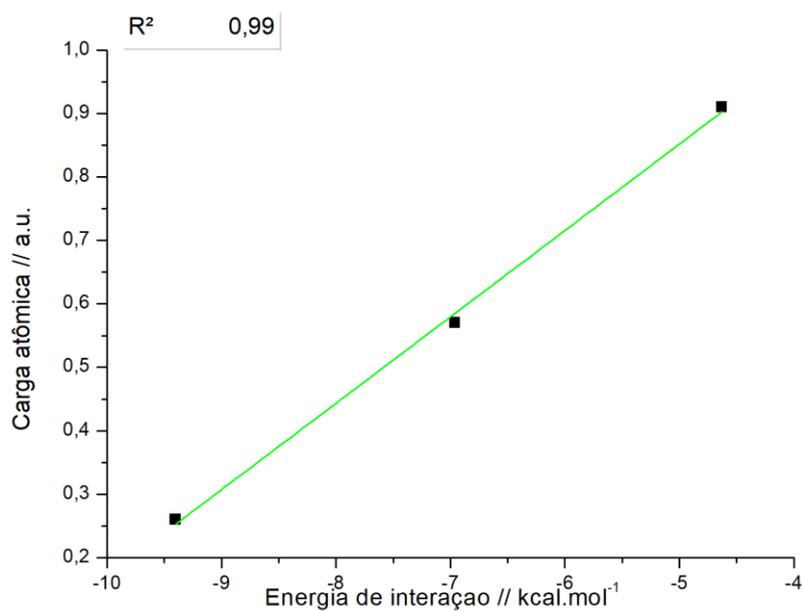
Fonte: Autoria própria (2021).

APÊNDICE E – Correlação entre a energia de interação dos complexos de saída ($\text{CH}_{4-n}\text{F}_n\text{SH}$) e a carga presente no átomo de carbono.



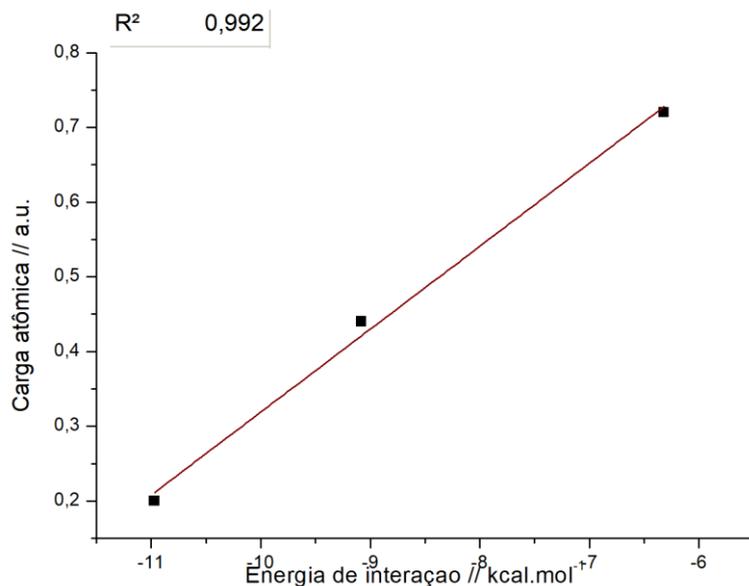
Fonte: Autoria própria (2021).

APÊNDICE F – Correlação entre a energia de interação dos complexos de saída ($\text{CH}_{4-n}\text{Cl}_n\text{SH}$) e a carga presente no átomo de carbono.



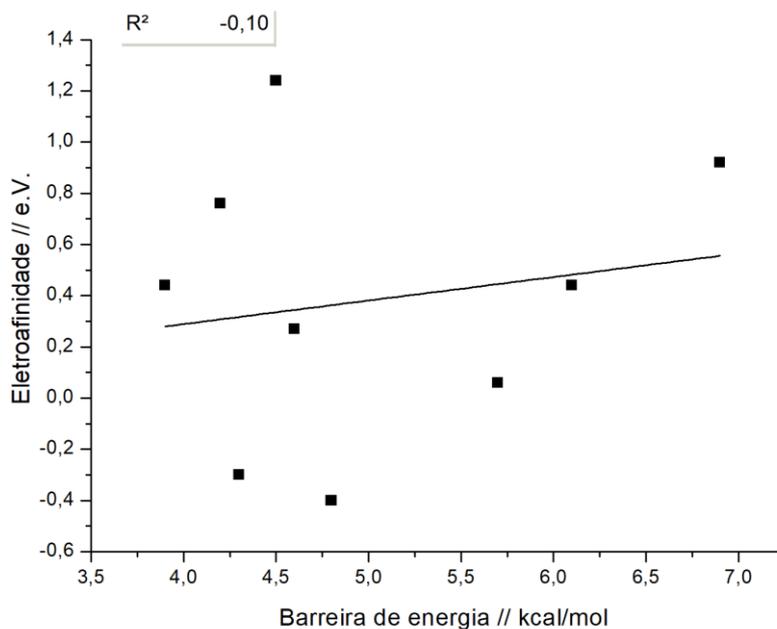
Fonte: Autoria própria (2021).

APÊNDICE G – Correlação entre a energia de interação dos complexos de saída ($\text{CH}_{4-n}\text{Br}_n\text{SH}$) e a carga presente no átomo de carbono.



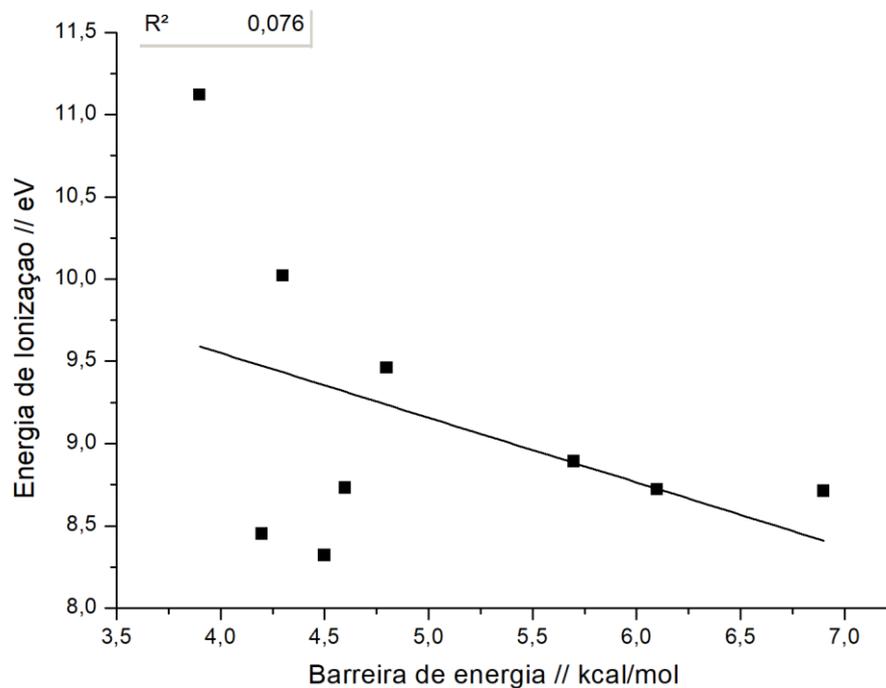
Fonte: Autoria própria (2021).

APÊNDICE H – Correlação entre a barreira de energia dos estados de transição e as eletroafinidades dos radicais $\text{CH}_{3-n}\text{X}_n$



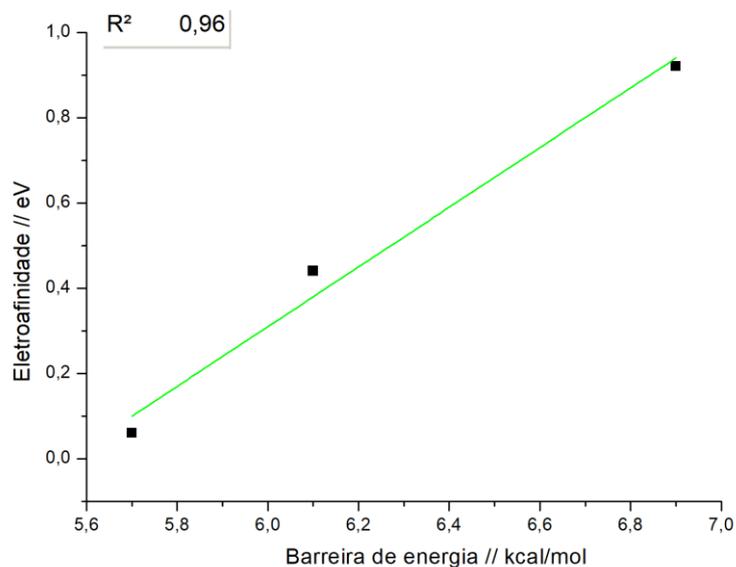
Fonte: Autoria própria (2021).

APÊNDICE I – Correlação entre a barreira de energia dos estados de transição e as energias de ionização dos radicais $\text{CH}_{3-n}\text{X}_n$



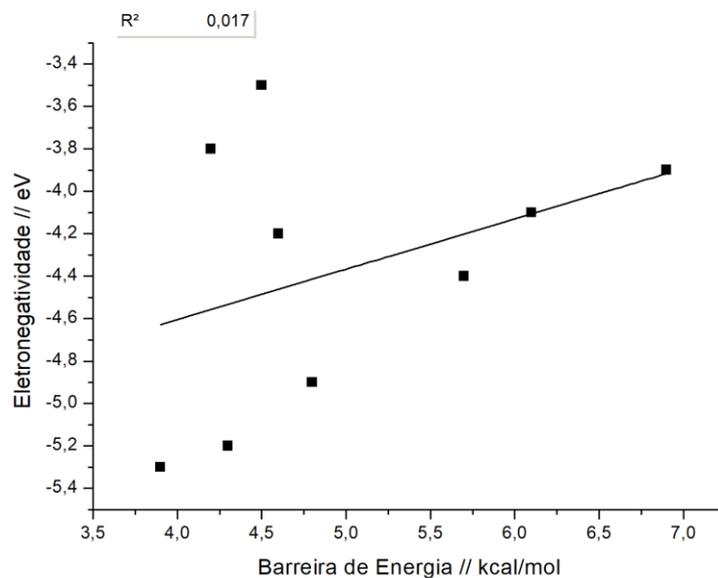
Fonte: Autoria própria (2021).

APÊNDICE J – Correlação entre a barreira de energia dos estados de transição e a eletroafinidade dos radicais $\text{CH}_{3-n}\text{Cl}_n$



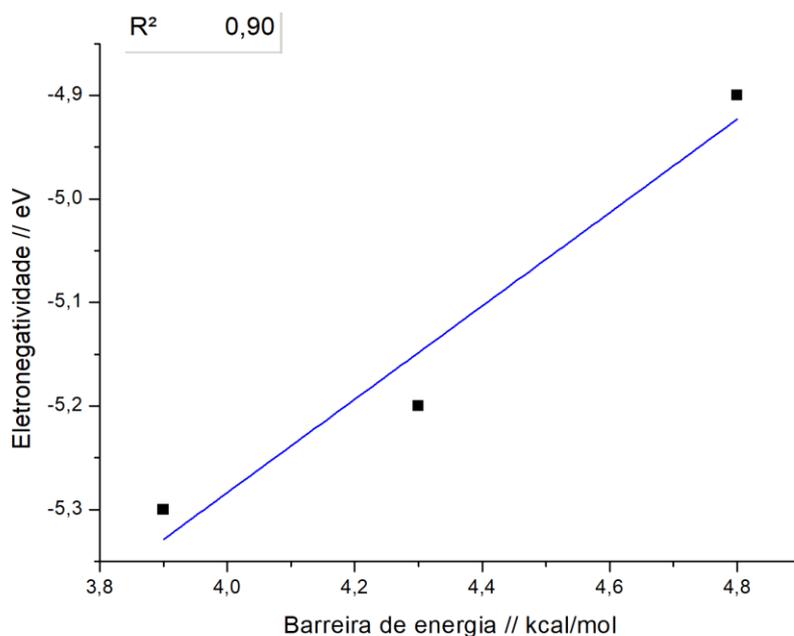
Fonte: Autoria própria (2021).

APÊNDICE K – Correlação entre a barreira de energia dos estados de transição e a eletronegatividade dos radicais $\text{CH}_{3-n}\text{X}_n$.



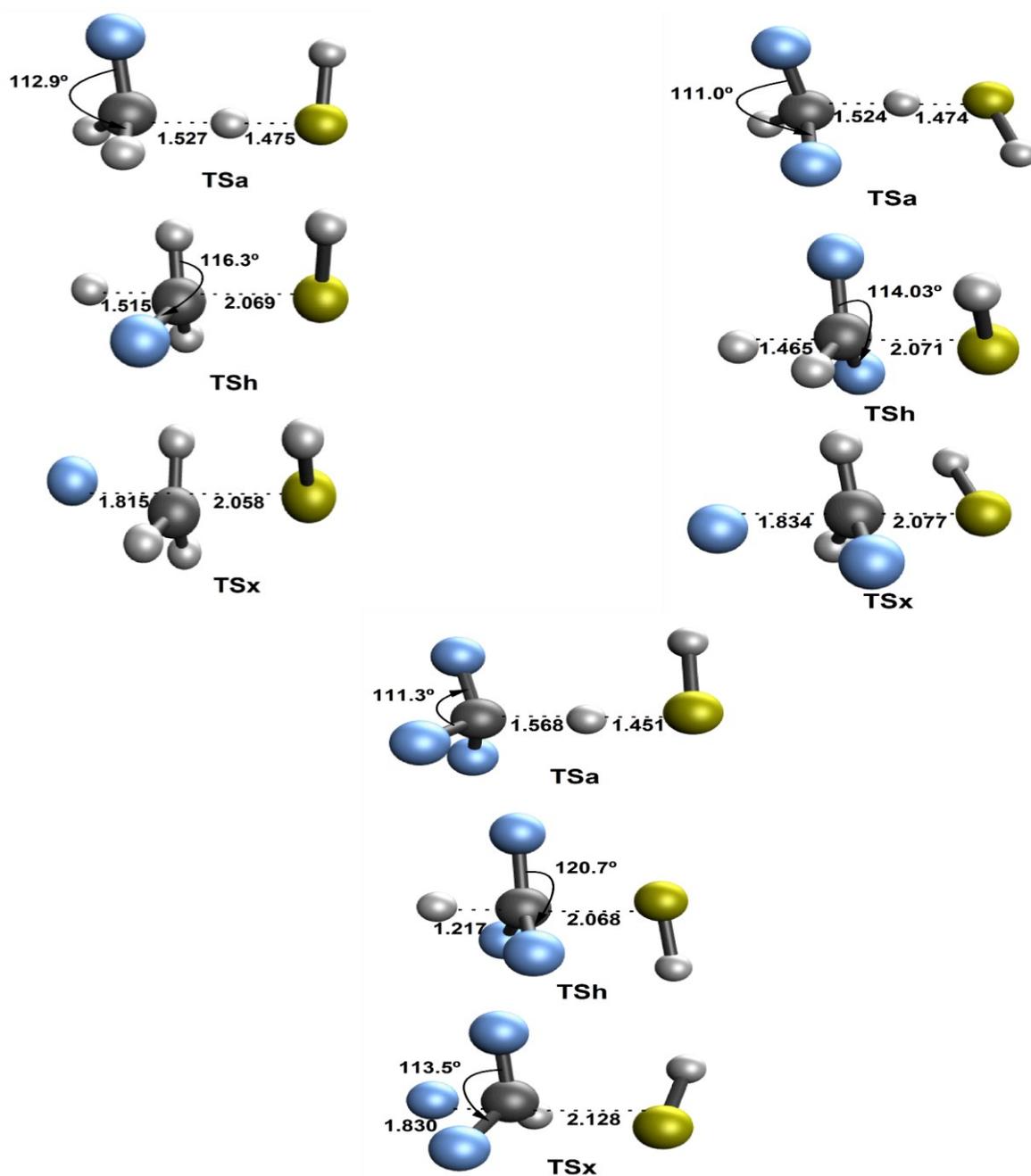
Fonte: Autoria própria (2021).

APÊNDICE L – Correlação entre a barreira de energia dos estados de transição e a eletronegatividade dos radicais $\text{CH}_{3-n}\text{F}_n$.



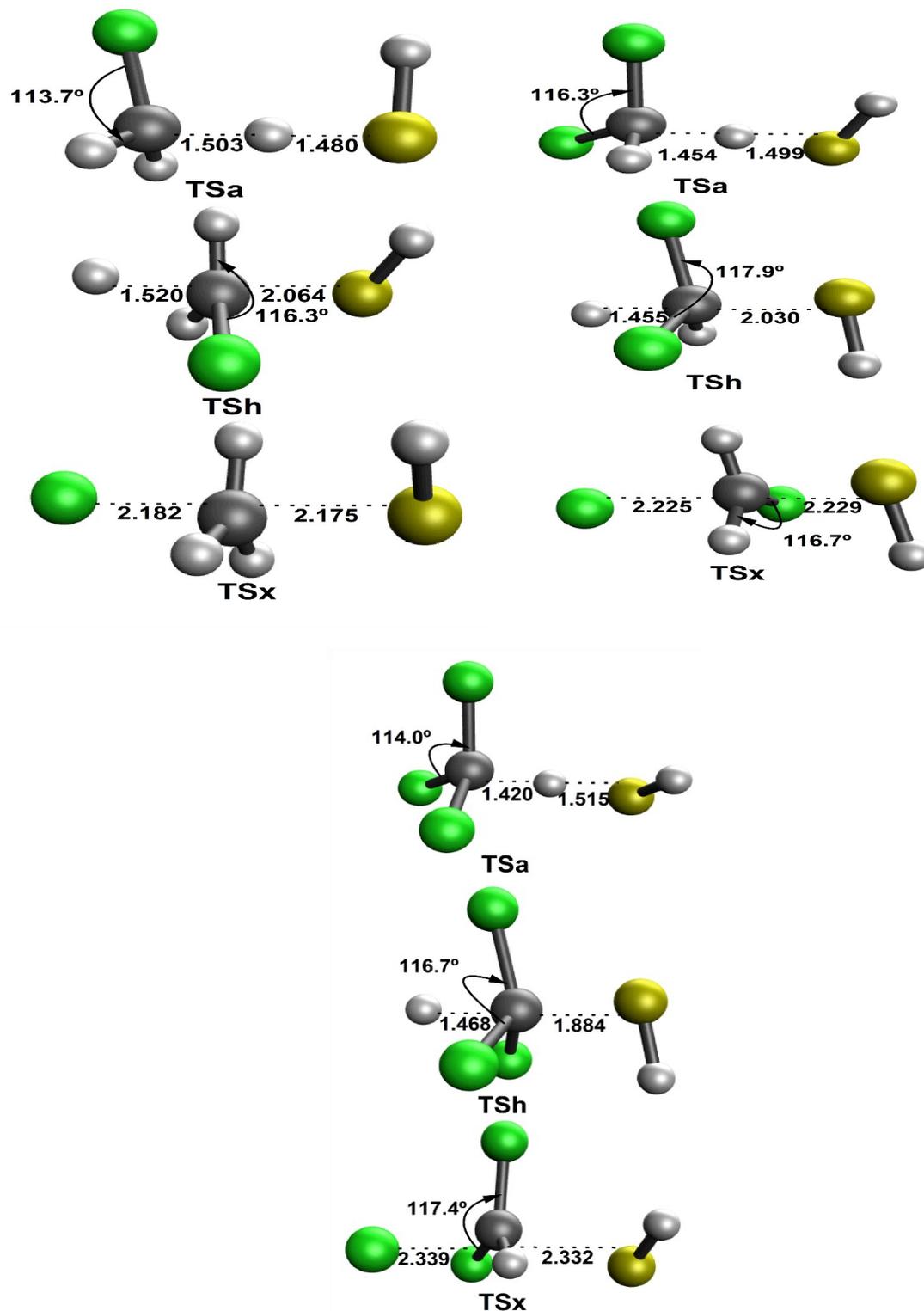
Fonte: Autoria própria (2021).

APÊNDICE M – Geometrias dos estados de transição das reações de abstração de hidrogênio (a), eliminação de hidrogênio(h) e eliminação de halogênio a partir dos reagentes $\text{CH}_{4-n}\text{F}_n + \text{H}_2\text{S}$ ($n=1-3$)



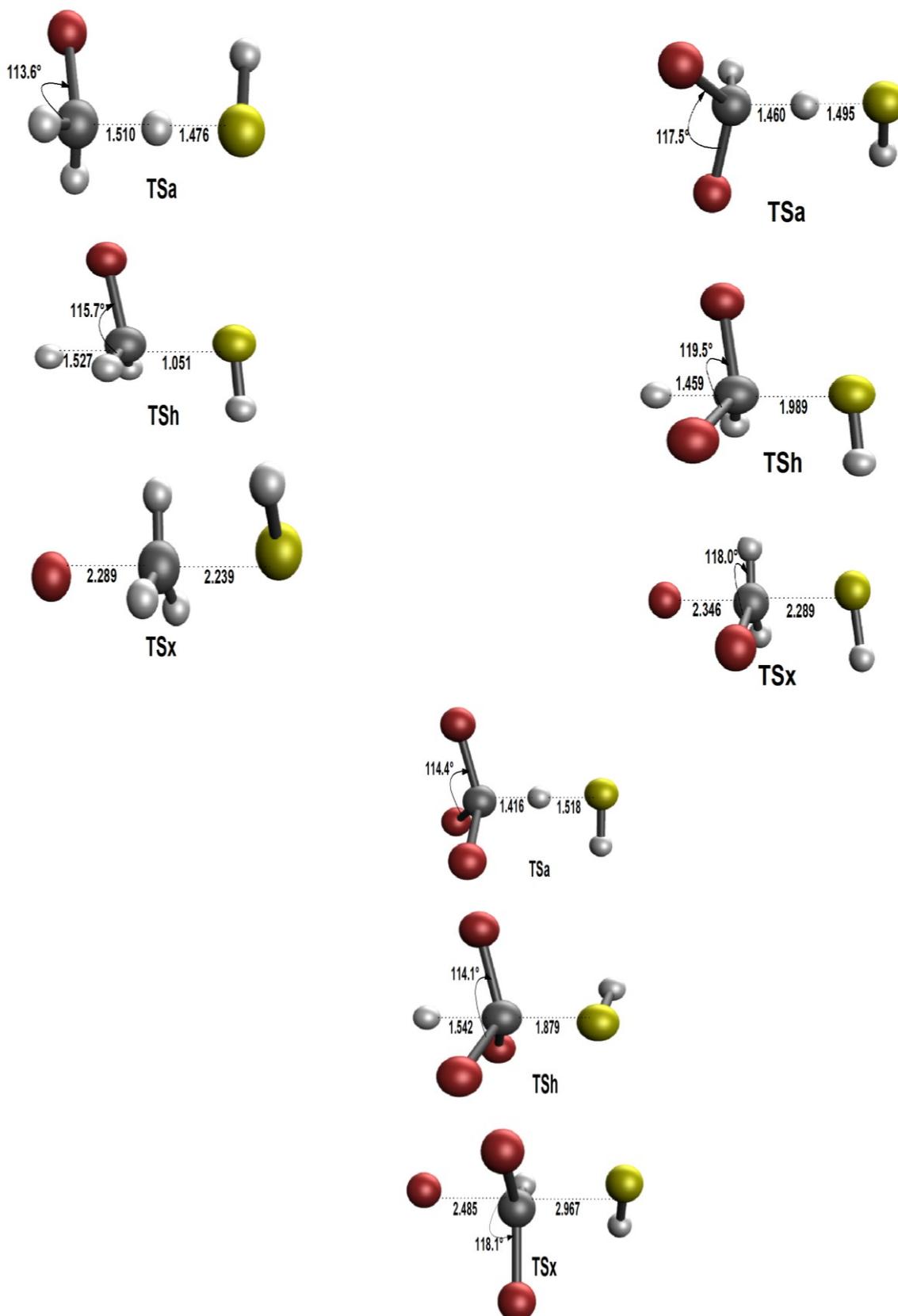
Fonte: autoria própria (2021).

APÊNDICE N – Geometrias dos estados de transição das reações de abstração de hidrogênio (a), eliminação de hidrogênio(h) e eliminação de halogênio a partir dos reagentes $\text{CH}_{4-n}\text{Cl}_n + \text{H}_2\text{S}$ ($n=1-3$)



Fonte: autoria própria (2021).

APÊNDICE O – Geometrias dos estados de transição das reações de abstração de hidrogênio (a), eliminação de hidrogênio(h) e eliminação de halogênio a partir dos reagentes $\text{CH}_{4-n}\text{Br}_n + \text{H}_2\text{S}$ ($n=1-3$)



Fonte: autoria própria (2021).