

## Capítulo I. 2.

### Fotólisis del sistema FS(O<sub>2</sub>)OF/O<sub>2</sub>/CO/SF<sub>6</sub> a 193 nm. Recombinación del radical FS(O<sub>2</sub>)O con el radical FC(O)O y con CO

#### I.2.1. Introducción y objetivos

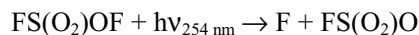
Los radicales del tipo FCO<sub>n</sub> (n=1-3) se generan en la estratósfera por fotólisis de FC(O)X (X=F, Cl, H) formados por oxidación de radicales metilo y etilo halogenados. El FCO y sus radicales derivados también se forman en la tropósfera a partir de la reacción entre el radical OH y el FC(O)H. Este último es un producto de la degradación de compuestos hidrofluorocarbonados, los cuales constituyen una alternativa de los cuestionados compuestos clorofluorocarbonados (CFC). Por otra parte, se cree que los radicales FSO<sub>n</sub> (n=1-3) podrían generarse por reacciones entre el radical CF<sub>3</sub>O (formado por oxidación de los CFC) y el SO<sub>2</sub> (formado en la biósfera marina, en áreas industriales y de volcanes) en presencia de O<sub>3</sub>. Por lo tanto, en los estudios de los mecanismos de reacción en fase gaseosa relacionados con la química atmosférica resulta de particular interés el conocimiento cinético de las reacciones de los radicales FCO<sub>n</sub> y FSO<sub>n</sub> y de sus reacciones de interacción mutua.

Se encuentran en la literatura pocos datos cinéticos de la formación de peróxidos a partir de sus oxoradicales [1-4]. Existen estudios sobre la recombinación de los radicales fluorosulfato FS(O<sub>2</sub>)O [5-7] y por otro lado, sobre la recombinación de los radicales fluoroformiloxilo FC(O)O [8-11]; pero no hay estudios directos que vinculen a ambos radicales.

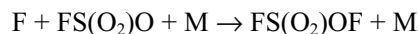
Uno de los objetivos de esta investigación fue el estudio de la reacción de recombinación de los radicales FS(O<sub>2</sub>)O y FC(O)O para obtener el nuevo peróxido FS(O<sub>2</sub>)OO(O)CF a temperatura ambiente [12,13]. Para ello se utilizó la técnica de fotólisis flash con un láser de excímeros (detallada en el Capítulo I.1.). De estos estudios se obtuvo también la constante de velocidad de la reacción entre FS(O<sub>2</sub>)O y CO. Los estudios experimentales se complementaron con estudios teóricos de las geometrías, frecuencias vibracionales y rotaciones internas de FS(O<sub>2</sub>)OO(O)CF y FS(O<sub>2</sub>)OCO, puesto que hasta el momento no hay datos experimentales disponibles. También se analizó la energética de ambas reacciones (Capítulo II.2.), para lo cual se estimaron las entalpías de formación estándar de las especies relevantes (Apéndice A). Además, se realizó un análisis de las constantes de velocidad utilizando el modelo de canales estadísticamente adiabáticos (SACM y SACM/CT) y la teoría del estado de transición empleando superficies de energía potencial calculadas mediante la teoría del funcional de la densidad y métodos *ab initio* (Capítulo II.2.).

## I.2.2. Mecanismo y cinética de los experimentos

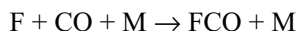
En un estudio pionero sobre la fotólisis de fluorosulfato de fluor, FS(O<sub>2</sub>)OF, a 254 nm se encontró que en este proceso se generan átomos de F y radicales FS(O<sub>2</sub>)O con eficiencia cuántica unitaria [14]:



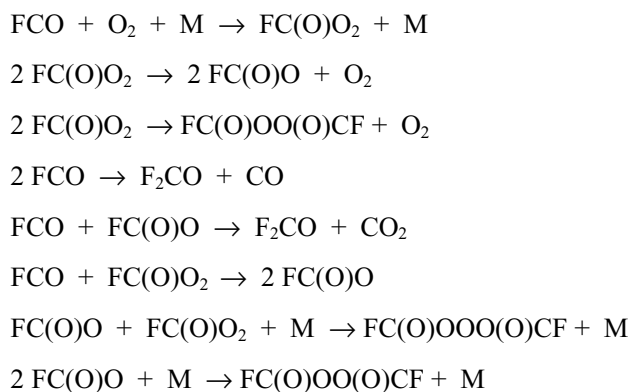
Un proceso similar se cree que ocurre a 193 nm [15]. Más recientemente se tuvo evidencia de que inicialmente a 193 nm se forma el radical FS(O<sub>2</sub>)O(B<sup>2</sup>E) [16]. Estos radicales se encuentran en el segundo estado electrónicamente excitado del radical FS(O<sub>2</sub>)O (FS(O<sub>2</sub>)O(X<sup>1</sup>A<sub>1</sub>)) y se ubican a una energía de 37,1 kcal mol<sup>-1</sup> por sobre la de éste [17], desexcitándose posteriormente por colisiones moleculares [16]. Se conoce que estos radicales, en ausencia de especies reactivas, se recombinan con los átomos de F de acuerdo con la reacción [18]:



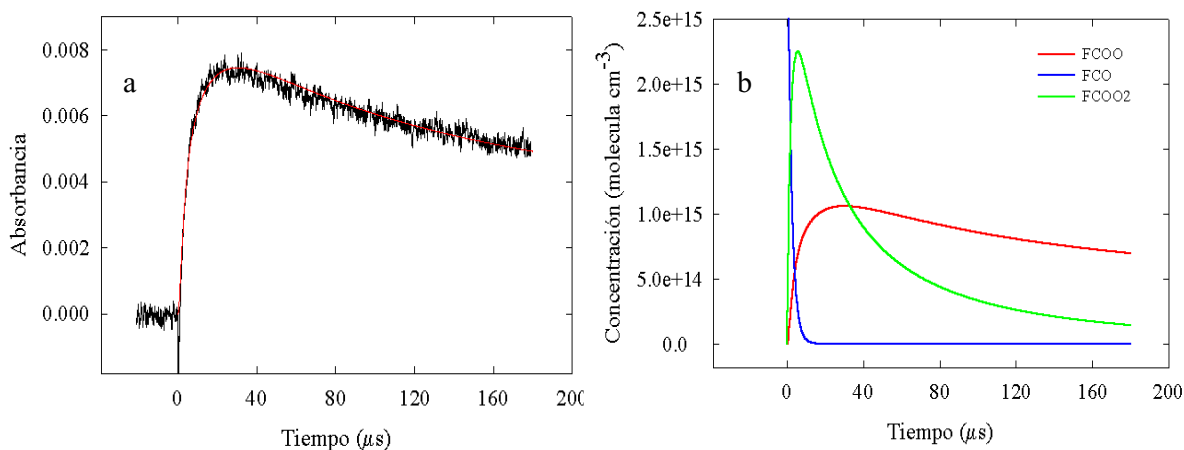
Se indica aquí con M a una tercera especie molecular que estabiliza el aducto vibracionalmente excitado del FS(O<sub>2</sub>)OF formado inicialmente. Sin embargo, en el presente sistema debido al agregado deliberado de altas presiones de CO la reacción



predomina sobre la anterior [9]. Además, eligiendo apropiadamente la presión de O<sub>2</sub> de los experimentos se puede favorecer la formación del radical fluorofórmilo, FCO, por sobre el radical fluoroperóxido, FO<sub>2</sub>, que se formaría por un proceso similar al anterior en exceso de O<sub>2</sub> [18]. En las condiciones experimentales de este trabajo, detalladas más adelante, empleando como mínimo presiones de CO aproximadamente siete veces más grandes que las de O<sub>2</sub>, se consiguió que la velocidad de la reacción de F con CO sea aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor que con O<sub>2</sub> [9,18]. Por consiguiente, los átomos de F se consumen cuantitativamente formando FCO. Antes de continuar describiendo el mecanismo de este sistema, consideraremos con más detalle la cinética de los radicales FCO<sub>n</sub>. Así, en ausencia de otras reacciones que los consuman, posteriormente, estos radicales experimentan una serie de reacciones conocidas que conducen a la formación de los radicales FC(O)O que a su vez reaccionan con otras especies [8-11,19-22]:



De estudios cinéticos sobre la reacción del radical FCO con FC(O)O<sub>2</sub> y las reacciones de estos últimos con F y F<sub>2</sub>, realizadas en este grupo de trabajo [19,20], se encontró que a aproximadamente a los 200 μs prácticamente todos los radicales FCO y FC(O)O<sub>2</sub> se consumieron, mientras que una concentración importante de FC(O)O permanecen sin reaccionar. En la Figura 1a puede verse una señal perteneciente a estos estudios y que corresponde a la variación en el tiempo de la absorbancia de los radicales FC(O)O, junto con el ajuste realizado con el mecanismo indicado anteriormente [19]. En la Figura 1b se da la variación en el tiempo de las concentraciones de radicales FCO, FC(O)O<sub>2</sub> y FC(O)O provenientes del modelado.



**Figura 1.** Absorbancia resuelta en el tiempo a 545 nm debida a los radicales FC(O)O provenientes de la fotólisis a 248 nm de una mezcla de 31,2 Torr de (FCO)<sub>2</sub>, 11,5 Torr de O<sub>2</sub> y 98,0 Torr de SF<sub>6</sub>.

Por otro lado, otros estudios cinéticos del sistema muestran que a tiempos mayores que 300 μs los radicales FC(O)O se dimerizan formando el peróxido FC(O)OOO(O)CF [11]. Traslado ahora la

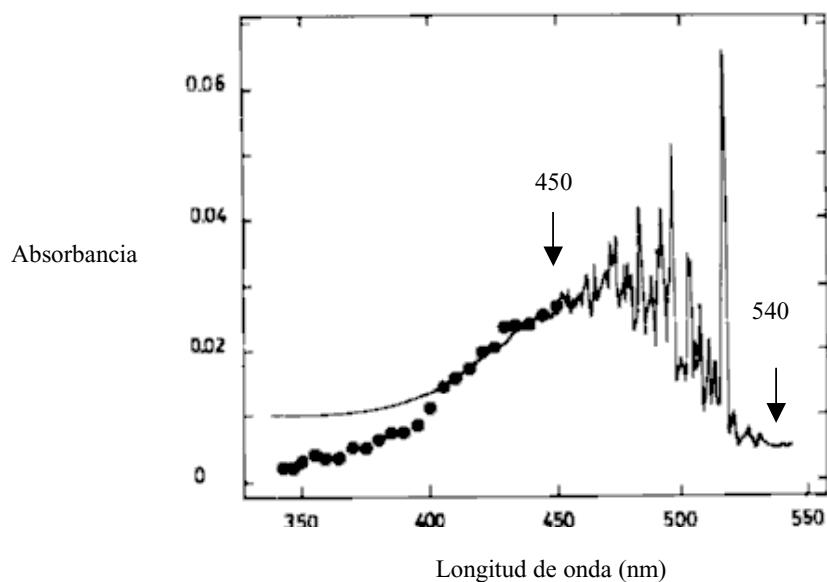
química de los radicales  $\text{FCO}_n$  al presente estudio, se infiere que por sobre este tiempo solamente los radicales  $\text{FS(O}_2\text{)O}$  y  $\text{FC(O)O}$  están presentes en el sistema [5-7,8-11,19,20].

El estudio cinético discutido aquí se realizó a una temperatura de  $296 \pm 2$  K. Se irradiaron a 193 nm mezclas de 22-31 Torr de  $\text{FS(O}_2\text{)OF}$ , 99-230 Torr de  $\text{CO}$ , 9-11 Torr de  $\text{O}_2$  y 0-670 Torr de  $\text{SF}_6$ . Cada una de ellas se expuso a aproximadamente 30 disparos del láser, y en cada caso se registraron independientemente señales a 450 y 545 nm para cada mezcla de reacción. Luego, las correspondientes a cada longitud de onda, se promediaron en el osciloscopio LeCroy 9400. El procedimiento que se siguió en los experimentos y el análisis de las señales obtenidas corresponde a lo descrito en el Capítulo I.1.

Es importante aclarar que el  $\text{FS(O}_2\text{)OF}$  no absorbe apreciablemente a las longitudes de onda de análisis, pues presenta una absorción continua a longitudes de onda menores que 420 nm, la cual aumenta al disminuir la longitud de onda [23]. La absorción a 450 nm es despreciable comparada con la que presenta a 193 nm. En el primer caso la sección eficaz de absorción resulta  $\sigma_{\text{FS(O}_2\text{)OF,450}} < 1 \times 10^{-23} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$ , mientras que en el segundo es  $\sigma_{\text{FS(O}_2\text{)OF,193}} = 1,57 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$  [23].

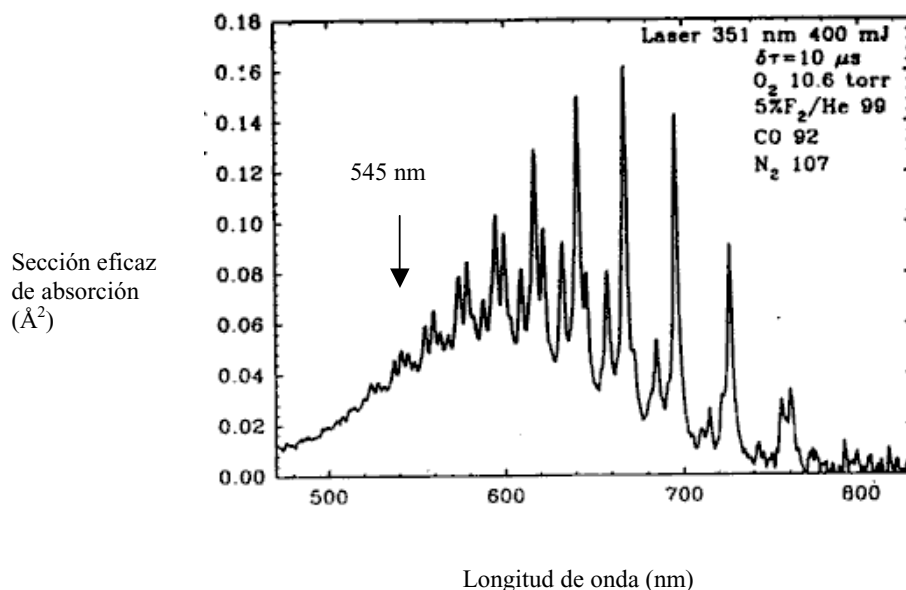
Para realizar estas investigaciones se detectó la variación en el tiempo de la concentración de los radicales  $\text{FS(O}_2\text{)O}$  y  $\text{FC(O)O}$  por espectroscopia de absorción a 450 y a 545 nm. Como se explica a continuación, las longitudes de onda de análisis se eligieron de acuerdo a las características de los espectros de absorción de estas especies.

El espectro correspondiente al radical  $\text{FS(O}_2\text{)O}$  presenta dos sistemas de absorción difusa en las regiones 1300-1400 nm ( $\text{A}^2\text{A}_1\text{-X}^2\text{A}_2$ ) y 720-840 nm ( $\text{B}^2\text{E- X}^2\text{A}_2$ ), y una banda discreta más fuerte con origen en 516 nm ( $\text{C}^2\text{E- X}^2\text{A}_2$ ) [24,25] que se solapa con una zona continua que presenta intensidad decreciente entre 470 y 340 nm aproximadamente [23,26]. En la Figura 2 puede verse la zona del espectro de absorción del  $\text{FS(O}_2\text{)O}$  comprendida entre 350 y 550 nm, en el cual está señalada la absorción a las longitudes de onda de análisis. A 450 nm el radical  $\text{FS(O}_2\text{)O}$  presenta una sección eficaz de absorción de  $\sigma_{\text{FS(O}_2\text{)O,450}} = (3,64 \pm 0,32) \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$  [6], la cual es mayor que la correspondiente a 545 nm de  $\sigma_{\text{FS(O}_2\text{)O,545}} = 7 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$  [27].



**Figura 2.** Espectro de absorción del radical  $FS(O_2)O$  en la región 350-550 nm. Se señala la absorción a 450 y 545 nm. (Figura de la referencia [ 27]).

Por otro lado, en la Figura 3 se puede observar el espectro de absorción del radical  $FC(O)O$  en la región comprendida entre 480 y 600 nm, el cual se atribuye a la transición  $B^2A_1 - X^2B_2$  [8,10]. A 545 nm el radical  $FC(O)O$  presenta una sección eficaz de absorción de  $\sigma_{FC(O)O,545} = 2,8 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$  [8,10], la cual es mayor a la estimada a 450 nm de  $\sigma_{FC(O)O,450} = 6 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$  [8,10].



**Figura 3.** Espectro de absorción del radical FC(O)O en la región 480-600 nm. Se señala la absorción a 450 y 545 nm. (Figura referencia [8]).

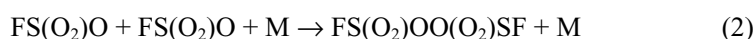
De esta información se infiere que el FS(O<sub>2</sub>)O absorbe predominantemente a 450 nm y el FC(O)O a 545 nm. El FS(O<sub>2</sub>)O absorbe unas cinco veces menos que el FC(O)O a 545 nm y a su vez el FC(O)O absorbe también unas cinco veces menos que el FS(O<sub>2</sub>)O a 450 nm. Las longitudes de onda de análisis se eligieron teniendo en cuenta que a 450 nm el radical FS(O<sub>2</sub>)O presenta máxima absorción en una región prácticamente continua del espectro. Por otra parte, la longitud de onda de 545 nm corresponde a una zona de absorción apreciable y sin estructura vibracional del espectro del radical FC(O)O. Si bien, como se mencionó, la absorción a 450 nm se debe principalmente a los radicales FS(O<sub>2</sub>)O y a 545 nm a los radicales FC(O)O, como los espectros de ambos radicales se solapan a esas longitudes de onda, debió considerarse en los análisis cinéticos la contribución de cada especie a la absorción total. De manera que la absorbancia total a una longitud de onda dada (a 450 ó a 545 nm) se consideró como:

$$A_{\lambda} = l \{ \sigma_{\text{FS(O}_2\text{)O}, \lambda} [\text{FS(O}_2\text{)O}] + \sigma_{\text{FC(O)O}, \lambda} [\text{FC(O)O}] \}$$

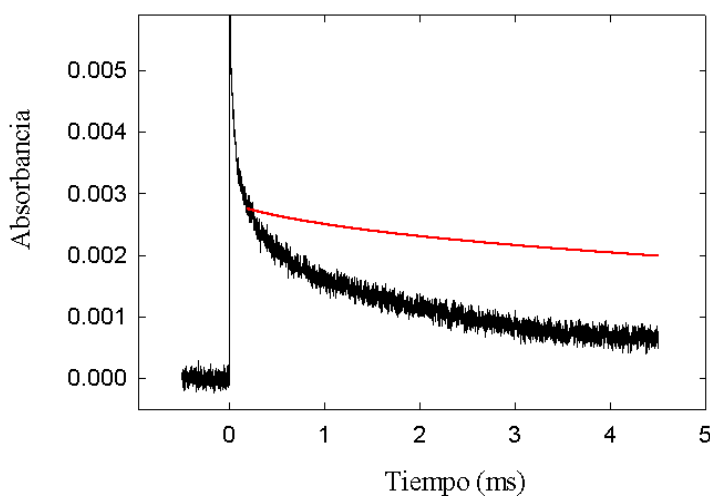
Además, por lo discutido anteriormente acerca de los procesos que ocurren inmediatamente después de la fotólisis, las señales se analizaron a partir de los 200 μs. El análisis completo de las mismas implica incluir en el mecanismo las reacciones de los radicales FCO<sub>n</sub> mencionadas anteriormente. Para

verificar la validez del análisis a partir de los 200  $\mu\text{s}$ , se realizó la simulación completa del sistema con las constantes de velocidad para las reacciones incorporadas [8-11,19-22]. Los resultados fueron, como se esperaba, similares. Además, la simulación numérica de las señales completas implicaba un aumento considerable del tiempo de computación.

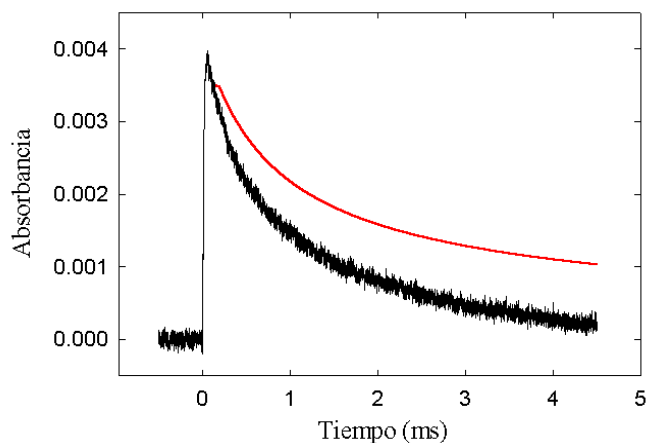
En las Figuras 4 y 5 se pueden observar dos señales típicas resultantes de estos experimentos. La primera corresponde a un perfil de absorbancia en función del tiempo a 450 nm y la segunda a 545 nm. El mecanismo de reacción planteado debería incluir las respectivas reacciones de recombinación:



En las condiciones de trabajo, las reacciones (1) y (2) son independientes de la presión y sus constantes de velocidad en el límite de alta presión son las siguientes:  $k_{\infty,1}=5,5 \times 10^{-13}$  [10,11] y  $k_{\infty,2}=4,5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [5-7]. Si se utiliza un mecanismo de reacción que solamente incluya estas dos reacciones, no se pueden ajustar ambos tipos de señales. Esto puede comprobarse en las simulaciones indicadas en color rojo en las Figuras 4 y 5 donde se monitorea sucesivamente  $\text{FS(O}_2\text{)O}$  y  $\text{FC(O)O}$  en dos experimentos separados.



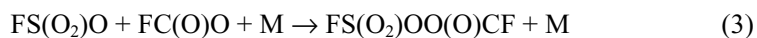
**Figura 4.** Absorbancia resuelta en el tiempo a 450 nm luego de la fotólisis a 193 nm de 21,5 Torr de  $\text{FS(O}_2\text{)OF}$  en presencia de 99,3 Torr de  $\text{CO}$ , 10,7 de  $\text{O}_2$  y 101,7 de  $\text{SF}_6$ . Con la línea roja se indica la simulación a partir de los 200  $\mu\text{s}$  utilizando un mecanismo formado por solamente las reacciones (1) y (2), con una concentración inicial de  $\text{FS(O}_2\text{)O}$  de  $6,12 \times 10^{14} \text{ moléculas cm}^3$  y  $k_{\infty,1}=5,5 \times 10^{-13}$  [10,11] y  $k_{\infty,2}=4,5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [5-7].



**Figura 5.** Absorbancia resuelta en el tiempo a 545 nm resultante de un experimento con una mezcla similar a la indicada en la Figura 4. Con la línea roja se indica la simulación a partir de los 200  $\mu$ s utilizando un mecanismo formado por solamente las reacciones (1) y (2), con una concentración inicial de  $\text{FC}(\text{O})\text{O}$  de  $9,45 \times 10^{14}$  moléculas  $\text{cm}^3$  y  $k_{\infty,1} = 5,5 \times 10^{-13}$  [10,11] y  $k_{\infty,2} = 4,5 \times 10^{-14}$   $\text{cm}^3$  molécula $^{-1}$  s $^{-1}$  [5-7].

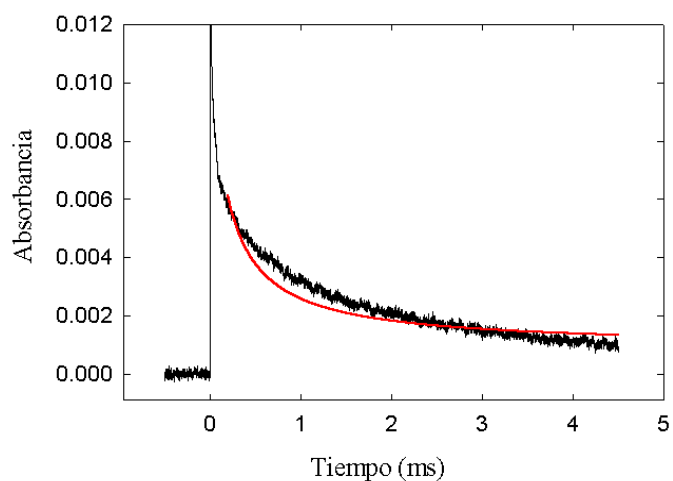
En ambos casos puede verse que el modelado predice una disminución de las concentraciones de  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$  y  $\text{FC}(\text{O})\text{O}$  más lenta que la que realmente ocurre. Esto claramente indica que existe alguna otra reacción no considerada que consume más rápidamente los radicales monitoreados.

Por tal motivo se incluyó en el mecanismo la reacción (3) que considera la recombinación entre ambos radicales detectados

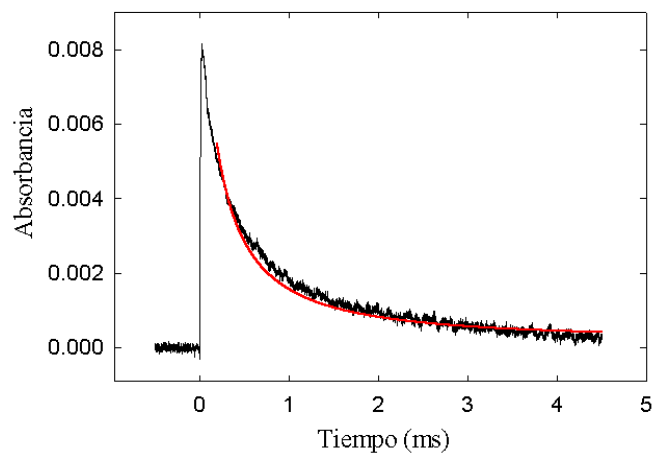


Los resultados del modelado se muestran en las Figuras 6 y 7.





**Figura 6.** Absorbancia resuelta en el tiempo a 450 nm luego de la fotólisis a 193 nm de 22,4 Torr de FS(O<sub>2</sub>)OF en presencia de 99,8 Torr de CO, 9,3 de O<sub>2</sub> y 514,3 de SF<sub>6</sub>. Con la línea roja se indica el ajuste realizado con el mecanismo formado por las reacciones (1) a (3),  $k_{\infty,1}=5,5 \times 10^{-13}$  [10,11],  $k_{\infty,2}=4,5 \times 10^{-14}$  [5-7] y  $k_3=1,5 \times 10^{-12}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.



**Figura 7.** Absorbancia resuelta en el tiempo a 545 nm resultante de un experimento con una mezcla similar a la indicada en la Figura 6. similar al descrito en la Figura 6. Con la línea roja se indica el ajuste realizado con el mecanismo formado por las reacciones (1) a (3),  $k_{\infty,1}=5,5 \times 10^{-13}$  [10,11],  $k_{\infty,2}=4,5 \times 10^{-14}$  [5-7] y  $k_3=1,1 \times 10^{-12}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

A pesar de que la mejora es sustancial, el ajuste todavía no es óptimo. Por lo tanto se consideró además de las reacciones (1) a (3), la reacción (4)



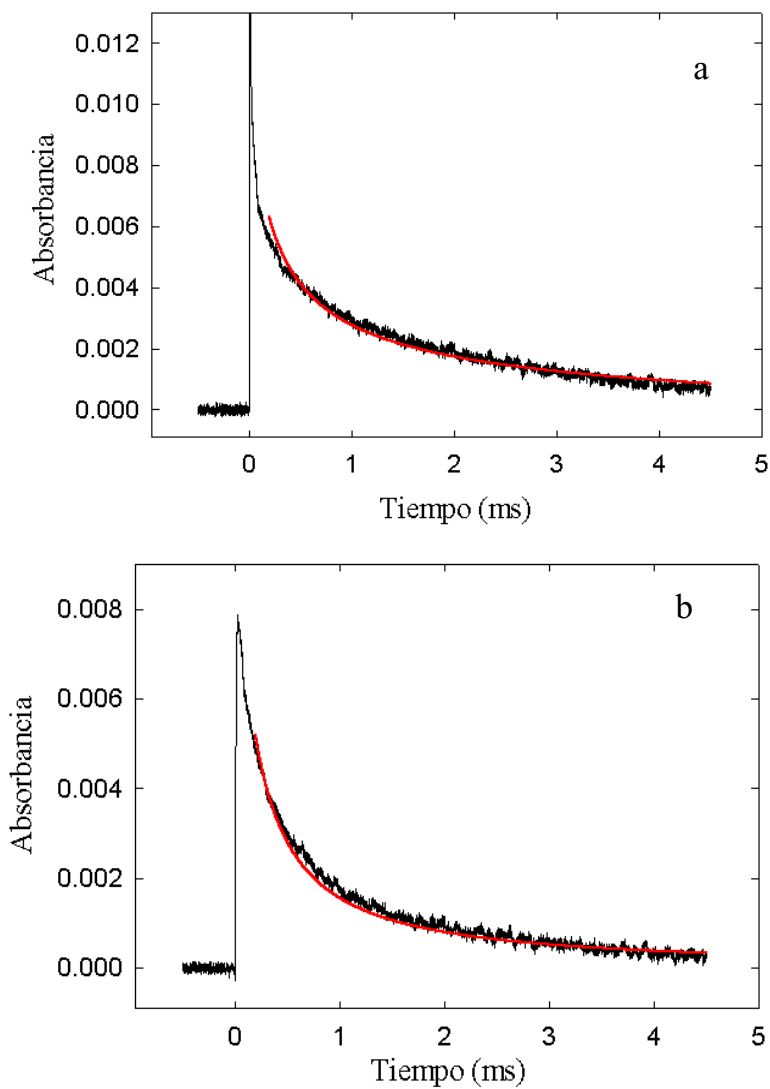
Esta reacción se propuso en el estudio de reacción térmica entre  $\text{FS(O}_2\text{)OO(O}_2\text{)SF}$  y  $\text{CO}$  en el rango de temperaturas comprendido entre 263 y 298 K realizado en este Instituto [28]. De esta forma con el mecanismo simple que incluye las reacciones (1) a (4) pudieron ajustarse todas nuestras señales. Los parámetros a ajustar fueron las concentraciones iniciales de radicales  $\text{FS(O}_2\text{)O}$  y  $\text{FC(O)O}$ , así como las constantes de velocidad desconocidas para las reacciones (3) y (4). Las constantes de velocidad de las reacciones (1) y (2) se fijaron en los valores mencionados anteriormente. Puesto que a 450 nm la mayor parte de la absorción se debe a los radicales  $\text{FS(O}_2\text{)O}$  y a 545 nm a los radicales  $\text{FC(O)O}$ , para el análisis de las señales a distintas longitudes de onda se procedió de manera iterativa, como se explica a continuación:

1) Se comenzó por ajustar la concentración inicial de  $\text{FC(O)O}$  y la constante de velocidad  $k_3$  en las señales correspondientes a 545 nm. Como primera aproximación se consideró  $k_4$  igual a  $7 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (valor que resulta de considerar un factor preexponencial típico  $A = 1 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , una energía de activación  $E_a$  de aproximadamente  $7 \text{ kcal mol}^{-1}$  [28] y temperatura ambiente en la expresión de Arrhenius  $k \cong A \exp(-E_a/RT)$ ).

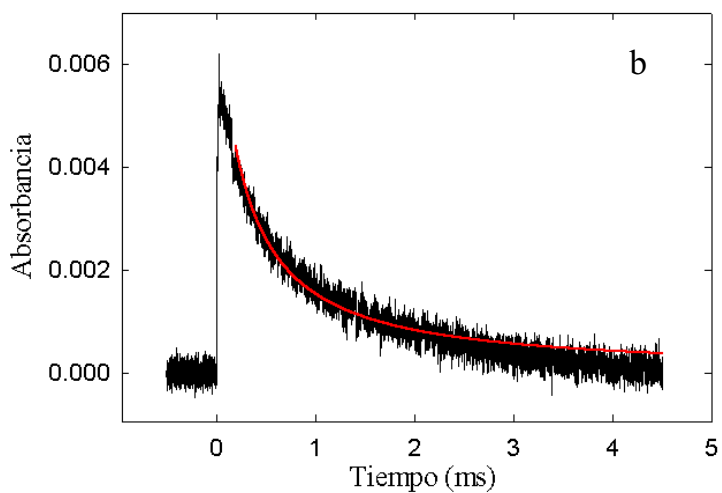
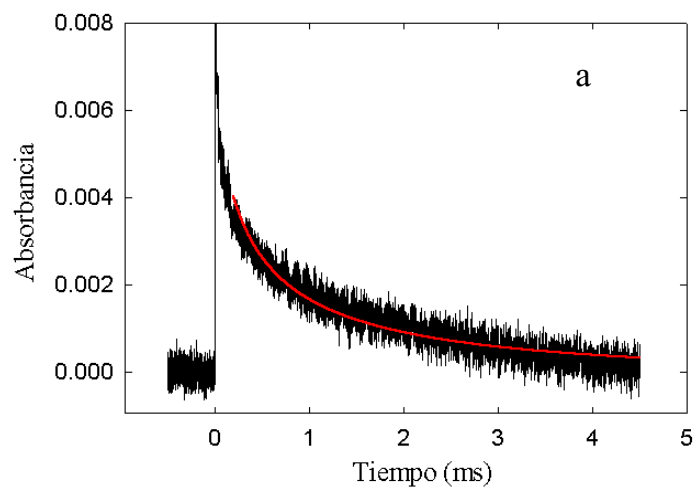
2) Luego se analizó la respectiva señal a 450 nm, donde se fijó el valor de  $k_3$  en el obtenido en el paso 1) y se ajustó la concentración inicial de  $\text{FS(O}_2\text{)O}$  y la constante de velocidad  $k_4$ .

3) Con el nuevo valor de  $k_4$  se repitió el paso 1) y luego el 2). Así se continuó hasta que se repitiera el valor de alguna de las dos constantes en una posterior iteración.

En las Figuras 8 y 9 se muestran las señales correspondientes a dos experimentos con diferentes presiones de  $\text{CO}$ . Las líneas rojas muestran los resultados del modelado con el mecanismo formado con las reacciones (1) a (4). En la Tabla 1 se listan las concentraciones iniciales de ambos radicales y las constantes de velocidad resultantes de la simulación numérica para cada par de señales correspondientes a dos experimentos realizados con una idéntica mezcla de gases. Como ejemplo se dan los resultados de algunas señales que son representativas de todas las analizadas.



**Figura 8.** **a)** Absorbancia resuelta en el tiempo a 450 nm luego de la fotólisis a 193 nm de 22,4 Torr de  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$  en presencia de 99,8 Torr de  $\text{CO}$ , 9,3 de  $\text{O}_2$  y 303,0 de  $\text{SF}_6$ . **b)** Absorbancia resuelta en el tiempo a 545 nm resultante de un experimento con una mezcla similar a la indicada en a). La línea roja indica el ajuste realizado en el presente estudio utilizando las reacciones (1) a (4),  $k_3=1,0 \times 10^{-12}$  y  $k_4=4,7 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .



**Figura 9. a)** Absorbancia resuelta en el tiempo a 450 nm luego de la fotólisis a 193 nm de 30,8 Torr de FS(O<sub>2</sub>)OF en presencia de 228,2 Torr de CO y 9,6 de O<sub>2</sub>. **b)** Absorbancia resuelta en el tiempo a 545 nm resultante de un experimento con una mezcla similar a la indicada en a). La línea roja indica el ajuste realizado en el presente estudio utilizando las reacciones (1) a (4),  $k_3=1,5 \times 10^{-12}$  y  $k_4=3,7 \times 10^{-17}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>.

**Tabla 1.** Resultados de la simulación numérica del mecanismo que incluye las reacciones (1)-(4) para el análisis de la fotólisis a 193 nm del sistema FS(O<sub>2</sub>)OF/O<sub>2</sub>/CO/SF<sub>6</sub>. Se listan las presiones de los gases empleados (en Torr), junto con los resultados de las concentraciones iniciales de los radicales FS(O<sub>2</sub>)O y FC(O)O (en molécula cm<sup>3</sup>) y las constantes de velocidad para las reacciones (3) y (4) (en cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>).

FS(O <sub>2</sub> )OF	Presión			[FS(O <sub>2</sub> )O] <sub>0</sub>	[FC(O)O] <sub>0</sub>	k <sub>3</sub>	k <sub>4</sub>
	O <sub>2</sub>	CO	SF <sub>6</sub>				
22,4	9,3	99,8	514,3	1,4x10 <sup>15</sup>	1,5x10 <sup>15</sup>	9,4x10 <sup>-13</sup>	3,1x10 <sup>-17</sup>
22,4	9,3	99,8	303,0	1,4x10 <sup>15</sup>	1,4x10 <sup>15</sup>	1,0x10 <sup>-12</sup>	4,7x10 <sup>-17</sup>
22,4	9,3	99,8	---	3,6x10 <sup>14</sup>	6,0x10 <sup>14</sup>	1,4x10 <sup>-12</sup>	8,3x10 <sup>-17</sup>
21,5	10,5	97,0	101,7	6,1x10 <sup>14</sup>	9,5x10 <sup>14</sup>	1,2x10 <sup>-12</sup>	2,0x10 <sup>-17</sup>
22,0	10,7	99,3	---	5,4x10 <sup>14</sup>	9,3x10 <sup>14</sup>	1,3x10 <sup>-12</sup>	8,3x10 <sup>-18</sup>
30,8	9,6	228,2	---	6,9x10 <sup>14</sup>	9,5x10 <sup>14</sup>	9,5x10 <sup>-13</sup>	2,0x10 <sup>-17</sup>
30,8	9,6	228,2	---	8,9x10 <sup>14</sup>	1,4x10 <sup>15</sup>	1,5x10 <sup>-12</sup>	3,7x10 <sup>-17</sup>

Puede verse que a pesar de las diferentes condiciones experimentales se logran buenos ajustes con valores de k<sub>3</sub> y k<sub>4</sub> similares. Además, las simulaciones indican que entre aproximadamente 130 y 797 Torr los coeficientes de velocidad para las reacciones (3) y (4) permanecen independientes de la presión total y, así pueden ser considerados como los valores en el límite de alta presión. En la Tabla 2 se dan los valores promedios hallados para las constantes de velocidad de las reacciones (3) y (4).

**Tabla 2.** Mecanismo de reacción y constantes de velocidad obtenidas del análisis de todos los experimentos. Los errores corresponden a  $2\sigma$ .

Reacción	Constante de velocidad ( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	Referencias
(1) $\text{FC(O)O} + \text{FC(O)O} + \text{M} \rightarrow \text{FC(O)OO(O)CF} + \text{M}$	$5,5 \times 10^{-13}$	[10]
(2) $\text{FS(O}_2\text{)O} + \text{FS(O}_2\text{)O} + \text{M} \rightarrow \text{FS(O}_2\text{)OO(O}_2\text{)SF} + \text{M}$	$4,5 \times 10^{-14}$	[6]
(3) $\text{FS(O}_2\text{)O} + \text{FC(O)O} + \text{M} \rightarrow \text{FS(O}_2\text{)OO(O)CF} + \text{M}$	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-12}$	<b>Este trabajo</b>
(4) $\text{FS(O}_2\text{)O} + \text{CO} + \text{M} \rightarrow \text{FS(O}_2\text{)OCO} + \text{M}$	$(4,3 \pm 0,9) \times 10^{-17}$	<b>Este trabajo</b>

En todas las señales analizadas, las simulaciones fueron muy sensibles no solo a la constante de velocidad de la reacción (3), sino también a la reacción (4). Esto último se debió a las altas presiones de CO utilizadas en los experimentos. Esto puede comprobarse de los ajustes de las Figuras 6 y 7 que muestra los resultados del modelado cuando  $k_4=0$ .

Es importante aclarar que en las etapas iniciales de esta investigación [12] se obtuvieron valores de las constantes de velocidad para las reacciones  $\text{FS(O}_2\text{)O} + \text{FC(O)O}$  y  $\text{FS(O}_2\text{)O} + \text{CO}$  que presentan diferencias con los dados aquí en la Tabla 2. Para la primera reacción se encontró una constante de velocidad de  $(1,2 \pm 0,3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y para la segunda de  $(1,8 \pm 0,7) \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Estas diferencias se deben principalmente a que los estudios preliminares se basaron en un grupo limitado de experimentos en los que solamente se midió la absorbancia a 450 nm. Mientras que en los estudios posteriores [13], que se detallan en este capítulo, se tuvo en cuenta la absorción de los radicales  $\text{FS(O}_2\text{)O}$  y  $\text{FC(O)O}$  a 450 nm y a 545 nm para el análisis cinético. A pesar de esto, se encontró en los últimos estudios un valor de constante de velocidad para la recombinación de  $\text{FS(O}_2\text{)O}$  con  $\text{FC(O)O}$  muy similar al valor hallado previamente. Por otro lado, el valor más reciente del coeficiente de velocidad para la reacción entre  $\text{FS(O}_2\text{)O}$  y CO es un factor 2,4 más grande que el valor preliminar.

La constante de velocidad para la formación del nuevo peróxido  $\text{FS(O}_2\text{)OO(O)CF}$ ,  $k_{\infty,3}$ , presenta un valor que es normal para esta clase de reacciones de recombinación de radicales poliatómicos [1]. Como se detalla en el Capítulo II.2., se llevó a cabo una interpretación teórica de la constante de velocidad de esta reacción mediante la versión simplificada del modelo de canales estadísticamente adiabáticos (SACM) y cálculos que combinan el modelo SACM con resultados de cálculos de

trayectorias clásicas (SACM/CT). Estos modelos cinéticos resultan muy útiles no solo en la interpretación de resultados experimentales, sino para la predicción de constantes de velocidad desconocidas. Esto está bien documentado en la literatura [29,30] y además se pudo comprobar en diversas reacciones estudiadas en este grupo de trabajo [19,20].

### 1.2.3. Tratamiento teórico

Para este estudio teórico fue necesario calcular previamente la geometría del conformero rotacional más estable del nuevo peróxido FS(O<sub>2</sub>)OO(O)CF y las frecuencias vibracionales, puesto que no se conocen experimentalmente. Además, se estudió la energética relacionada con los canales más importantes para la descomposición de este peróxido, para lo cual fue necesaria una estimación de las entalpías de formación estándar de especies relevantes en el sistema. También, se consideró la superficie de energía potencial para la disociación del peróxido a través del enlace O-O derivada de cálculos con la teoría del funcional de la densidad al nivel B3LYP/6-311+G(3d). Todos estos cálculos se detallan en el Capítulo II.2.. A continuación se describen brevemente los resultados del análisis cinético teórico con el fin de compararlos con los resultados experimentales.

Según se indicó en el Capítulo II.1., en el modelo SACM las constantes de velocidad dependen fuertemente de la relación  $\alpha/\beta$ , entre el parámetro anisotrópico (de no rigidez),  $\alpha$ , y el parámetro que caracteriza al potencial de Morse,  $\beta$ . El  $\beta$  se obtuvo de la parte radial de la superficie de energía potencial y el parámetro  $\alpha$  se usó para ajustar el valor experimental de  $k_{\infty,3}$ . El mejor ajuste se logró empleando los valores de  $\beta=4,99\text{\AA}^{-1}$  y  $\alpha=2,00\text{\AA}^{-1}$ . Así el valor obtenido para el cociente  $\alpha/\beta=0,401$ , resulta similar al valor promedio de  $\alpha/\beta=0,46\pm 0,09$  [30] empleado comúnmente para predecir satisfactoriamente constantes de velocidad desconocidas. Con  $\alpha/\beta=0,46$ , se obtuvo para  $k_{3,\infty}$  un valor de  $3,3\times 10^{-12}\text{ cm}^3\text{ molécula}^{-1}\text{ s}^{-1}$  a 300 K que es próximo al experimental de  $1,0\times 10^{-12}\text{ cm}^3\text{ molécula}^{-1}\text{ s}^{-1}$ . Esto nos indica que dentro de los errores esperados hay un razonable acuerdo entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas. Además, es interesante resaltar que los valores de  $\alpha/\beta$  que reproducen las constantes de velocidad en el límite de alta presión para las reacciones (1) y (2) son, respectivamente: 0,44 [11] y 0,46[6], muy similares al valor promedio mencionado. Por otra parte, puesto que el rango de valores de  $k_{\infty}$  de la literatura varía entre aproximadamente  $3\times 10^{-14}$  y  $3\times 10^{-10}\text{ cm}^3\text{ molécula}^{-1}\text{ s}^{-1}$ , resulta de utilidad práctica la predicción con el SACM con  $\alpha/\beta=0,46$  [30].

Se calculó también el valor del factor de rigidez a temperatura ambiente para la reacción (3). Este está dado por  $f_{\text{rigid}}=k_{\infty}/k_{\infty}^{\text{PST}}$  y tiene en cuenta la disminución de  $k_{\infty}$  desde su valor máximo dado por la teoría del espacio de las fases,  $k_{\infty}^{\text{PST}}=8,1\times 10^{-11}\text{ cm}^3\text{ molécula}^{-1}\text{ s}^{-1}$ . Con el potencial calculado al nivel B3LYP/6-311+G(3d) se obtuvo de esta manera  $f_{\text{rigid}}=0,012$  con  $\alpha/\beta=0,401$  y  $f_{\text{rigid}}=0,040$  con  $\alpha/\beta=0,46$ .

Estos resultados están dentro del rango típico observado para otras reacciones de asociación de radicales poliatómicos [30]. Con el modelo SACM/CT [32,33] se estimó un  $f_{\text{rígido},3}=0,011$  y así se predijo una constante de velocidad de  $8,8 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , en mejor acuerdo con el valor experimental.

Por otro lado, el valor pequeño de la constante de velocidad para la reacción (4),  $(4,3 \pm 0,9) \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , sugiere la presencia de un proceso activado. Nuestros resultados se pueden comparar con los derivados del estudio de la reacción térmica entre  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$  y  $\text{CO}$  en el rango de temperaturas comprendido entre 263 y 298 K [28]. En este estudio estacionario se encontró que los productos de la reacción son  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{O}_2)\text{SF}$  y  $\text{CO}_2$ , y para explicar la cinética del sistema se propuso un mecanismo de reacción que considera la disociación reversible del peróxido  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$  en radicales  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$  y la reacción de estos con  $\text{CO}$  para formar los radicales excitados  $(\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^*\text{CO})^*$ . Estos radicales pueden disociarse para dar nuevamente  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$  y  $\text{CO}$  o transformarse en el intermediario  $(\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^*\text{CO})'$ . Para los dos procesos anteriores se asumieron energías de activación cercanas a cero. Los radicales  $(\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^*\text{CO})'$  así formados pueden disociarse en  $\text{FSO}_2$  y  $\text{CO}_2$  o reaccionar con  $\text{CO}$  para dar  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$  y dos moléculas de  $\text{CO}$ . Luego por recombinación de los radicales  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$  y  $\text{FSO}_2$  se obtiene el producto  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{O}_2)\text{SF}$ . El agregado de  $\text{O}_2$  inhibe la formación de esta especie ya que la reacción del intermediario  $(\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^*\text{CO})'$  con  $\text{O}_2$  genera  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$  [31] a través de un mecanismo aun no bien conocido. Existe una correspondencia entre las especies propuestas en la Ref. [28] y las consideradas aquí:  $(\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^*\text{CO})^*$  equivale al radical  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$  en un estado vibracionalmente excitado del nivel electrónico fundamental ( $[\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^*\text{CO}]^\#$ ) y el intermediario  $(\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^*\text{CO})'$  al radical  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$ . Sin embargo, en el tiempo de escala de nuestros experimentos no es posible dilucidar el destino de los radicales  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$  formados en la reacción (4). No obstante ello en el Capítulo II.2. se analizó la energética de la reacción en términos de la teoría del funcional de la densidad B3LYP/6-311+G(3df) y el método *ab initio* de alto nivel G3(MP2)B3, y se comparó con los resultados experimentales anteriormente mencionados [28]. Para ello previamente fue necesario calcular la geometría del conformero más estable del radical  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$  y las frecuencias vibracionales correspondientes, puesto que no se dispone la información experimental al respecto.

Los resultados de los cálculos anteriormente mencionados se utilizaron junto con la teoría del estado de transición convencional para estimar una cota superior de la constante de velocidad para la reacción (4) a 296 K y compararla con el resultado experimental derivado en este trabajo de  $k_{\infty,4}=(4,3 \pm 0,9) \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Los detalles de éstos cálculos se dan en el Capítulo II.2.. Con un valor de 4,2 kcal mol<sup>-1</sup> para la barrera de esta reacción (proveniente del cálculo G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df)) se obtuvo una constante de velocidad de  $2,1 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y con una barrera de 4,9 kcal mol<sup>-1</sup> (del cálculo B3LYP/6-311+G(3df)) un valor de  $6,3 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Para reproducir el valor de la constante de velocidad experimental se necesitaría una barrera electrónica de 5,1 kcal mol<sup>-1</sup>. Si se emplea la barrera de 5,7 kcal mol<sup>-1</sup>, que surge de la energía de activación experimental de



6,9 kcal mol<sup>-1</sup> [28], resulta  $k_{\infty,4}=1,6 \times 10^{-17}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, que es aproximadamente un factor 3 menor que la experimental.

#### I.2.4. Conclusiones

- Se estudió la fotólisis flash de mezclas de FS(O<sub>2</sub>)OF/CO/O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> a 193 nm y 296 K. Se pudieron explicar todos los resultados experimentales utilizando un mecanismo simple que incluye cuatro reacciones. Dos de las cuales corresponden a las conocidas recombinaciones de los radicales FS(O<sub>2</sub>)O y FC(O)O para dar, respectivamente FS(O<sub>2</sub>)OO(O<sub>2</sub>)SF y FC(O)OO(O)CF. Mientras que las reacciones restantes corresponden a la recombinación del radical FS(O<sub>2</sub>)O con el FC(O)O y con CO.
- Las constantes de velocidad en el límite de alta presión para las reacciones FS(O<sub>2</sub>)O+FC(O)O→FS(O<sub>2</sub>)OO(O)CF y FS(O<sub>2</sub>)O+CO→FS(O<sub>2</sub>)OCO se determinaron aquí por primera vez. La constante de velocidad en el límite de alta presión para la formación del nuevo peróxido FS(O<sub>2</sub>)OO(O)CF, presenta un valor de  $(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-12}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, que es normal para esta clase de reacciones de recombinación de radicales poliatómicos que no presentan barrera energética [1].
- Este último valor concuerda razonablemente bien con la predicción del modelo SACM,  $3,3 \times 10^{-12}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, y mejor con la del SACM/CT,  $8,8 \times 10^{-13}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, (Capítulo II.2.).
- La constante de velocidad en el límite de alta presión para la reacción FS(O<sub>2</sub>)O+CO→FS(O<sub>2</sub>)OCO obtenida es  $(4,3 \pm 0,9) \times 10^{-17}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. Este valor pequeño sugiere la presencia de un proceso activado. Empleando la teoría del estado de transición con información molecular de reactivos y estados de transición derivada de cálculos *ab initio* se pudieron sistematizar aceptablemente los resultados experimentales.

#### I.2.5. Referencias

- [1] W.B. DeMore, S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb, M.J. Molina, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling. Evaluation Number 12*, JPL Publication 97-4, Pasadena, California (1997). <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/>.

- [2] J.A. Kerr, S.J. Moss, *CRC Handbook of Bimolecular and Termolecular gas Reactions*, Vol 2, CRC Press, Boca Raton, Florida (1981).
- [3] D.L. Baulch, C.J. Cobos, R.A. Cox, P. Frank, G. Hayman, T. Just, J.A. Kerr, T. Murrells, M.J. Pilling, J. Troe, R.W. Walker, J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 23 (1994) 847.
- [4] R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson, J.A. Kerr, M.J. Rossi, J. Troe, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 29 (2000) 167. <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>.
- [5] E. San Román, P.F. Aramendía, H. J. Schumacher, *An. Asoc. Quím. Argent.*, 70 (1982) 887.
- [6] C.J. Cobos, A.E. Croce de Cobos, H. Hippler, E. Castellano, *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 3089.
- [7] C.J. Cobos, A.E. Croce, E. Castellano, *Int. J. Chem. Kinet.*, 22 (1990) 289.
- [8] M. M. Maricq, J.J. Szente, G.A. Khitrov, J.S. Francisco, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 9522.
- [9] T.J. Wallington, T. Ellermann, O.J. Nielsen, J. Sehested, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 2346.
- [10] M.M. Maricq, J.J. Szente, T.S. Dibble, J.S. Francisco, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 12294.
- [11] A.E. Croce, C.J. Cobos, E. Castellano, *Chem. Phys.*, 211 (1996) 215.
- [12] M.E. Tucceri, M.P. Badenes, A.E. Croce, C.J. Cobos. *Chem. Comm.*, 1 (2001) 71-72.
- [13] M.E. Tucceri, M.P. Badenes, A.E. Croce, C. J. Cobos, *Phys. Chem.Chem. Phys.*,3 (2001) 1832.
- [14] W. Basualdo, H.J. Schumacher, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 47 (1965) 57.
- [15] A.E. Croce de Cobos, C.J. Cobos, E. Castellano, *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 274.
- [16] C.J. Cobos, A.E. Croce, E. Castellano, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 59 (1991) 143.
- [17] A.E. Croce, C.J. Cobos, E. Castellano, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 55 (1990) 135.
- [18] P. Campuzano-Jost, A.E. Croce, H. Hippler, M. Siefke, J. Troe, *J. Chem. Phys.*, 102 (1995) 5317.
- [19] M.P. Badenes, E. Castellano, C.J. Cobos, A.E. Croce, M.E. Tucceri, *Chem. Phys.Lett.*, 303 (1999) 482.
- [20] M. P. Badenes, E. Castellano, C.J. Cobos, A.E. Croce, M.E. Tucceri, *Chem. Phys.*, 253 (2000) 205.
- [21] M. M. Maricq, J.J. Szente, G.A. Khitrov, J.S. Francisco, *Chem. Phys. Lett.*, 199 (1992) 71.
- [22] C.J. Cobos, A.E. Croce, E. Castellano, *Chem. Phys. Lett.*, 239 (1995) 320.
- [23] A.E. Croce, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 51 (1990) 293-299.
- [24] G.W. King, D.P. Santry, C.H. Warren, *J. Mol. Spectrosc.*, 32 (1969) 108-120.
- [25] G.W. King, C.H. Warren, *J. Mol. Spectrosc.*, 32 (1969) 121.
- [26] C.J. Cobos, A.E. Croce, E. Castellano, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 84 (1994) 101.
- [27] A.E. Croce, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 51 (1990) 293.
- [28] R. Gatti, J. E. Sicre, H.J. Schumacher, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 47 (1965) 323.
- [29] J. Troe, *J. Chem. Phys.*, 75 (1981) 226.
- [30] C.J. Cobos, J. Troe, *J. Chem. Phys.*, 83 (1985) 1010.
- [31] R. Gatti, H.J. Schumacher, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 55 (1967) 148-161.
- [32] A.I. Maergoiz, E.E. Nikitin, J. Troe, V.G. Ushakov, *J. Chem. Phys.*, 108 (1998) 9987.

[33] A.I. Maergoiz, E.E. Nikitin, J. Troe, V.G. Ushakov, *J. Chem. Phys.*, 117 (2002) 4201.