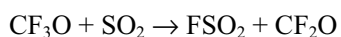
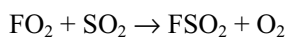


Capítulo I. 4.

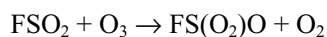
Recombinación del radical FSO₂ con el radical FS(O₂)O y con O₂.

I.4.1. Introducción y objetivos

Desde hace mucho tiempo vienen realizándose en este Instituto estudios de reacciones en las que intervienen el peróxido FS(O₂)OO(O₂)SF y el radical fluorosulfato FS(O₂)O, mediante técnicas estacionarias [1-3] y por medio de fotólisis flash con láser [4]. En los mecanismos de algunas de las reacciones estudiadas se postula la existencia del radical FSO₂ [2], que ha sido detectado más recientemente por espectroscopía ESR [5]. Sin embargo, no existe ulterior información sobre la química del radical FSO₂ en la literatura internacional, aparte de los estudios realizados por medidas indirectas. En un estudio teórico sobre su disociación [6] se postula la participación de este último radical en la degradación del ozono atmosférico. El mecanismo de su formación incluiría las reacciones



Tanto el CF₃O como el FO₂ son productos de la fotooxidación de los clorofluorocarburos (CFC) que contaminan la estratosfera, mientras que el SO₂ es un contaminante natural y antropogénico, presente en zonas industrializadas y de volcanes. Los radicales FSO₂ así formados reaccionarían con O₃ según



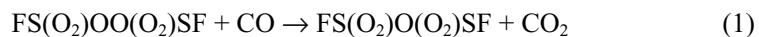
Se han realizado estudios teóricos de la estructura y de la energética del radical FSO₂ [6-9], pero aún es mucho lo que no se conoce de su comportamiento cinético.

En el presente Capítulo se detalla el estudio de la reacción de recombinación de los radicales FSO₂ y FS(O₂)O, ambos generados a partir de la fotodisociación a 193 nm del difluoruro de disulfurilo, FS(O₂)O(O₂)SF. Además, se investigó la reacción de recombinación de los radicales FSO₂ con O₂. Se empleó la técnica de fotólisis flash con irradiación de un láser de excimeros, combinada con espectroscopía de absorción a 450 nm. Estos estudios experimentales se complementaron con estudios teóricos de las geometrías, frecuencias vibracionales y espectros de absorción electrónicos del FS(O₂)O(O₂)SF y el radical FSO₂. Esto se desarrollará en el Capítulo II.4., junto con un estudio de la energética de ambas reacciones. 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.4.).

I.4.2. Mecanismo y cinética de los experimentos correspondientes a la fotólisis de FS(O₂)O(O₂)SF.

El reactivo difluoruro de disulfurilo, FS(O₂)O(O₂)SF, es un potencial agente de fluorosulfonación. Existe en la literatura poca información de este compuesto, probablemente debido a que no está disponible comercialmente y a su naturaleza tóxica y de preparación dificultosa. En este trabajo el FS(O₂)O(O₂)SF se preparó *in situ* haciendo reaccionar térmicamente y en forma cuantitativa el peróxido de bisfluorosulfurilo, FS(O₂)OO(O₂)SF, con CO a temperatura ambiente, de acuerdo a la reacción global (1) [2,3]



Después de mezclar los reactivos (4,3-5,7 Torr de FS(O₂)OO(O₂)SF y 51,9-548,6 Torr de CO), en algunos casos se permitió que transcurriera un tiempo de entre quince y veinte minutos para que se completara la reacción. En cambio en otros, se examinaron señales inmediatamente después del agregado de CO, observando un cambio en ellas al transcurrir el tiempo. El mismo cambio se observó si se la fotolizaba un gran número de veces. Al comienzo, las señales se asemejan a las que se registran en la fotólisis del FS(O₂)OO(O₂)SF puro [4], donde se producen dos radicales FS(O₂)O por ruptura del enlace O-O. Como se detalló en la Sección I.3.1., en este proceso se generan radicales FS(O₂)O excitados que luego de estabilizarse se recombinan [10,11]. En estas señales el decaimiento total ocurre en aproximadamente 15 ms, mientras que las señales registradas luego de transcurrido un cierto tiempo de reacción, es decir cuando el FS(O₂)OO(O₂)SF se transformó cuantitativamente en FS(O₂)O(O₂)SF, presentan un decaimiento completo a los 200 μs.

El proceso fotoquímico primario que ocurre al fotolizar el FS(O₂)O(O₂)SF a 193 nm se desconoce. Puesto que no existen datos del espectro de absorción de esta especie, se estimaron las fuerzas del oscilador del mismo en función de la longitud de onda mediante la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (Ver Capítulo II.4.). Las características del mismo indican que absorbería radiación electromagnética de 193 nm. Cálculos del espectro de absorción con el método TD-B3LYP/6-311+G(3df) predicen una banda (fuerza del oscilador 0,0032) a alrededor de 160 nm. Esta se podría extender hasta la zona de emisión del láser de 193 nm. Además, de acuerdo a los estudios teóricos del Capítulo II.4., se estimó una energía de disociación de aproximadamente 86 kcal mol⁻¹ para el enlace FS(O₂)O-(O₂)SF (B3LYP/6-311+G(3df)//B3LYP/6-31G(d)). En virtud de lo observado en los experimentos descritos y de los cálculos anteriormente mencionados, se infiere que en la fotólisis a 193

nm de FS(O₂)O(O₂)SF se rompe un enlace S-O. La energía de disociación de los otros enlaces es mayor que 100 kcal mol⁻¹. Es decir que el proceso transcurre según



De manera que las señales que presentan un decaimiento completo a tiempos cortos podrían ser atribuidas a la recombinación de los dos radicales formados en el proceso (2).

Para estudiar el comportamiento cinético del sistema se midió en función del tiempo la absorción de luz de 450 nm. Debido a que el espectro de absorción del radical FSO₂ se desconoce, se realizaron cálculos de las fuerzas del oscilador del mismo en función de la longitud de onda, mediante la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-B3LYP/6-311+G(3df)). Los resultados indican que el espectro de absorción del radical no se extiende a longitudes de onda mayores que 400 nm. Además, dado que el peróxido FS(O₂)OO(O₂)SF no absorbe a 450 nm [12-14] es de esperar que el FS(O₂)O(O₂)SF tampoco lo haga. De manera que los cambios de la intensidad de luz absorbida a 450 nm en función del tiempo, pueden atribuirse exclusivamente al radical FS(O₂)O.

En la Figura 1 se muestra una secuencia de señales registradas a partir de una mezcla de FS(O₂)OO(O₂)SF y CO a temperatura ambiente. Cada una corresponde al registro luego de un solo pulso del láser. Puede apreciarse que al transcurrir el tiempo de reacción las señales cambian de aspecto. De acuerdo a lo discutido anteriormente, se pasa gradualmente de la típica señal proveniente de la fotólisis del FS(O₂)OO(O₂)SF puro (Figura 1b) a la correspondiente a la fotólisis de FS(O₂)O(O₂)SF (Figura 1e), pasando por las situaciones intermedias (Figuras 1c y 1d) donde aún no se ha consumido todo el peróxido y se fotolizan las dos especies.

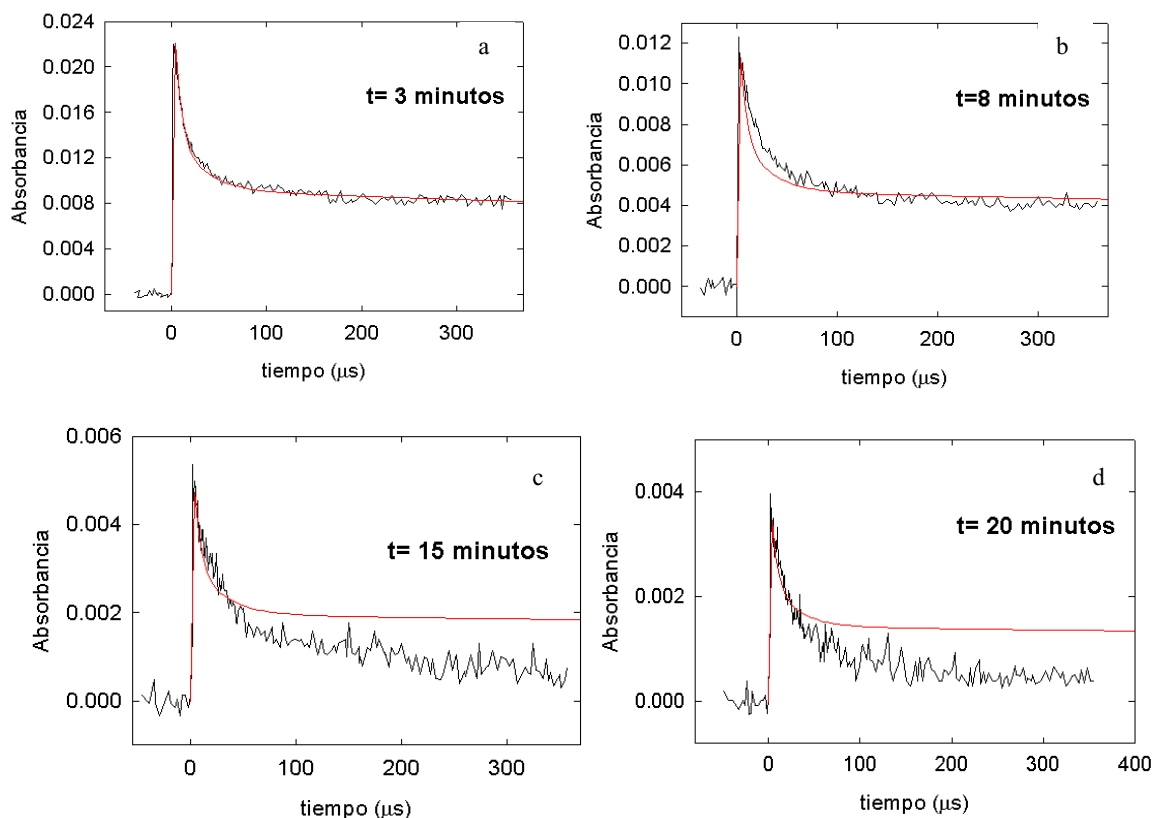
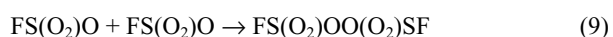
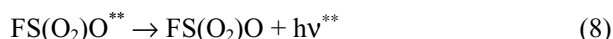
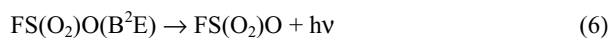
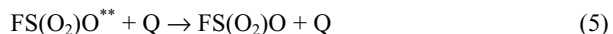
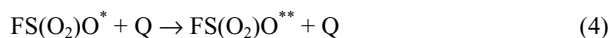
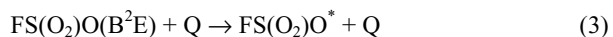


Figura 1. Absorbancia resuelta en el tiempo a 450 nm debida a los radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ provenientes de la fotólisis a 193 nm de una mezcla de 4,3 Torr de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ y 88,6 Torr de CO , registrada luego de un disparo del láser, a distintos tiempos luego de producida la mezcla de los reactivos. Las líneas rojas corresponden al ajuste con el mecanismo que incluye las reacciones (3) a (9), con las constantes de velocidad de la Tabla 1 de la Sección I.3.1.. Del modelado surgen las siguientes concentraciones iniciales para los radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{B}^2\text{E})$ y FSO_2 , dadas aquí como $[\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{B}^2\text{E})]_0$ y $[\text{FSO}_2]_0$, respectivamente, en moléculas cm^3 : a) $[\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{B}^2\text{E})]_0=2,3 \times 10^{15}$ y $[\text{FSO}_2]_0=0,001$; b) $[\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{B}^2\text{E})]_0=1,2 \times 10^{15}$ y $[\text{FSO}_2]_0=0,001$; c) $[\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{B}^2\text{E})]_0=4,9 \times 10^{14}$ y $[\text{FSO}_2]_0=2,7 \times 10^{14}$ y d) $[\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{B}^2\text{E})]_0=3,6 \times 10^{14}$ y $[\text{FSO}_2]_0=2,7 \times 10^{14}$.

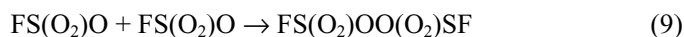
De la Figura 1 se observa que a medida que transcurre el tiempo la absorbancia de las señales disminuye y la velocidad de decaimiento de las mismas aumenta.

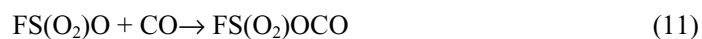
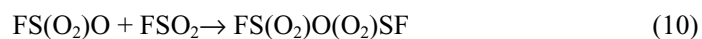
Por lo discutido la Sección I.3.1., acerca de los procesos que ocurren en la fotólisis de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ a 193 nm, se espera que en ausencia o a suficientemente bajas concentraciones de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{O}_2)\text{SF}$, las señales se ajusten con el mecanismo:



Donde como se mencionó, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^*$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^{**}$ son especies vibracionalmente excitadas. En la Figura 1 puede verse el ajuste de las señales con el mecanismo que incluye las reacciones (3) a (9). Para ello se procedió como en la Sección I.3.1. considerando la absorción conjunta de los radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^*$, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^{**}$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ a 450 nm. Tanto las secciones eficaces de absorción de estas especies como las constantes de velocidad de las reacciones (3) a (9) son conocidas y se tomaron de la Tabla 1 de dicha Sección (los cuales provienen de las referencias [4,10,11,15-17]). Los únicos parámetros de ajuste fueron las concentraciones iniciales de radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{B}^2\text{E})$ y FSO_2 . Puede verse que la señal de la Figuras 1a puede ajustarse razonablemente bien con este mecanismo, mientras que las correspondientes a las Figuras 1b a 1d, no logran ajustarse de esta manera. Estas últimas requieren el agregado de una reacción que consuma más rápidamente a los radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$, para poder interpretar el decaimiento completo de observado de la señal a aproximadamente 200 μs . Es importante resaltar que los valores de las concentraciones iniciales que resultan del modelado de las señales anteriores con este mecanismo están de acuerdo con los fenómenos experimentales. Es decir, inicialmente cuando no hay prácticamente $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{O}_2)\text{SF}$ en el sistema la concentración de FSO_2 es despreciable. Por el contrario, cuando se consumió prácticamente todo el peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ por medio de la reacción (1), y la fotólisis se debe al $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{O}_2)\text{SF}$, las concentraciones iniciales de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y FSO_2 resultan similares.

Para explicar el comportamiento de las señales del tipo de las mostradas en la Figura 1d, se tuvieron en cuenta las especies generadas en la fotólisis del $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{O}_2)\text{SF}$. Mediante este proceso, reacción (2), se generan radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y FSO_2 que estarán en el sistema junto con las moléculas de CO que no reaccionaron con el peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ de acuerdo a la reacción (1). Por lo tanto el mecanismo propuesto es:





Las constantes de velocidad de las reacciones (9) y (11) son conocidas. En las condiciones de trabajo, la reacción (9) es independiente de la presión y su constante de velocidad en el límite de alta presión es: $k_{\infty,9} = 4,5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [4,18,19]. La reacción (11) se estudió en este trabajo y se analizó en el Capítulo I.2.. La misma presenta una constante de velocidad de $k_{\infty,11} = 4,3 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Los únicos parámetros de ajuste fueron las concentraciones iniciales de radicales $\text{FS(O}_2\text{)O}$ y FSO_2 , consideradas iguales por provenir de la fotólisis del $\text{FS(O}_2\text{)O(O}_2\text{)SF}$, y la constante de velocidad desconocida correspondiente a la recombinación de estos (reacción (10)). En la Figura 2 se muestran las señales correspondientes a dos experimentos con diferentes presiones de CO. Las líneas rojas muestran los resultados del modelado con el mecanismo constituido por las reacciones (9) a (11). En la Tabla 1 se listan las concentraciones iniciales de radicales y las constantes de velocidad resultantes de la simulación numérica para varios experimentos representativos de los realizados.

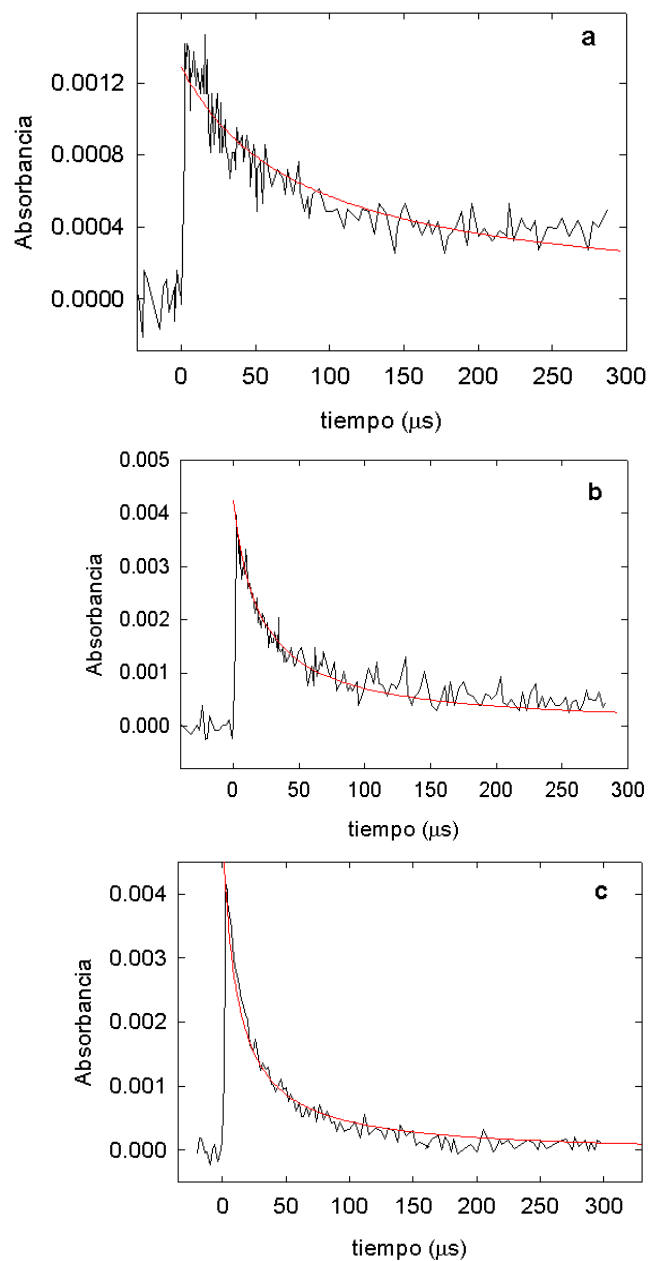


Figura 2. Absorbancia resuelta en el tiempo a 450 nm debida a los radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ provenientes de la fotólisis a 193 nm de tres mezclas con diferentes presiones de CO: a) 5,7 Torr de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ y 51,9 Torr de CO; b) 4,3 Torr de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ y 88,6 Torr de CO; c) 5,7 Torr de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ y 548,6 Torr de CO. Las señales se registraron luego de 20-30 minutos de la mezcla de los reactivos. Las líneas rojas corresponden al ajuste con el mecanismo que incluye las reacciones (9) a (11). Los valores de k_{10} provenientes del ajuste son: a) $3,8 \times 10^{-11}$; b) $4,5 \times 10^{-11}$ y c) $7,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Tabla 1. Resultados de la simulación numérica del mecanismo que incluye las reacciones (9)-(11) para el análisis de la fotólisis a 193 nm del sistema FS(O₂)OO(O₂)SF/CO, luego de transcurrido un tiempo de mezcla. Se listan, para algunos experimentos representativos, las presiones de los gases empleados (en Torr), junto con los resultados de las concentraciones iniciales de los radicales FS(O₂)O y FSO₂, consideradas iguales, (en molécula cm⁻³) y la constante de velocidad para la reacción (10) (en cm³ molécula⁻¹ s⁻¹).

Presión		Concentración inicial de radicales FS(O ₂)O y FSO ₂	k ₁₀
FS(O ₂)OO(O ₂)SF	CO		
5,7	98,8	9,6x10 ¹⁴	6,0x10 ⁻¹¹
5,7	548,6	1,3x10 ¹⁵	7,0x10 ⁻¹¹
5,3	98,7	7,1x10 ¹⁴	7,6x10 ⁻¹¹
4,3	100,1	5,7x10 ¹⁴	5,6x10 ⁻¹¹
5,3	98,7	1,3x10 ¹⁵	6,0x10 ⁻¹¹
5,7	51,9	3,3x10 ¹³	3,8x10 ⁻¹¹
4,3	88,6	1,1x10 ¹⁵	4,5x10 ⁻¹¹

Puede verse que a pesar de las diferentes condiciones experimentales se logran buenos ajustes con valores de k₁₀ similares. Además, las simulaciones indican que con presiones entre aproximadamente 60 y 560 Torr el coeficientes de velocidad para la reacción (10) es independiente de la presión total y, así puede ser considerado como el valor en el límite de alta presión. En la Tabla 2 se da el mecanismo de reacción y el valor promedio de k₁₀ hallado del análisis de un gran número de experimentos.

Tabla 2. Mecanismo de reacción y constante de velocidad obtenida del análisis de todos los experimentos. El error corresponde a la desviación estándar.

Reacción	Constante de velocidad ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Referencias
(9) $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{FS}(\text{O}_2)\text{O} \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$	$4,5 \times 10^{-14}$	[4]
(10) $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{FSO}_2 \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{O}_2)\text{SF}$	$(6,0 \pm 1,4) \times 10^{-11}$	Este trabajo
(11) $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$	$(4,3 \pm 0,9) \times 10^{-17}$	Capítulo I.2.

Si bien la reacción (11) fue incluida en el mecanismo, debido a las altas presiones de CO empleadas, no tiene gran influencia. Las simulaciones en las que se ajustaron las señales con un mecanismo que no incluye esta reacción, y solo considere las reacciones (9) y (10), condujeron a valores de k_{10} cercanos al valor promedio de la Tabla 2. Además, estos ajustes no presentaron diferencias apreciables con los de la Figura 2. Lo mismo ocurrió si no se consideraba la reacción (9), por lo tanto los decaimientos observados se deben prácticamente a la reacción (10).

Se evaluó también la influencia en el mecanismo de la reacción



Si se consideraba la constante de velocidad de esta reacción, k_{12} , como un parámetro de ajuste, el modelado conducía a valores cercanos a cero para esta constante y a valores de k_{10} similares a los de la Tabla 1. Los cálculos realizados en el Capítulo II.4. sobre la energética de esta reacción indican que la misma presenta una barrera electrónica de $25,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df)). De manera que es de esperar una constante de velocidad extremadamente baja para esta reacción.

Con respecto a la posible reacción entre los radicales FSO_2 :



se advirtió su escasa influencia en el mecanismo. Si al mecanismo formado por las reacciones (9) a (11) se le incluye la reacción (13), con valores entre 0 y $1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ para su constante de velocidad, y se ajusta k_{10} , no se observan diferencias apreciables para esta constante de velocidad respecto a las de la Tabla 1, tampoco en los ajustes. Las diferencias aparecen para k_{13} del orden de $1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3$

molécula⁻¹ s⁻¹. En la Figura 3 se muestran los ajustes obtenidos para una señal típica empleando diferentes valores de k_{13} .

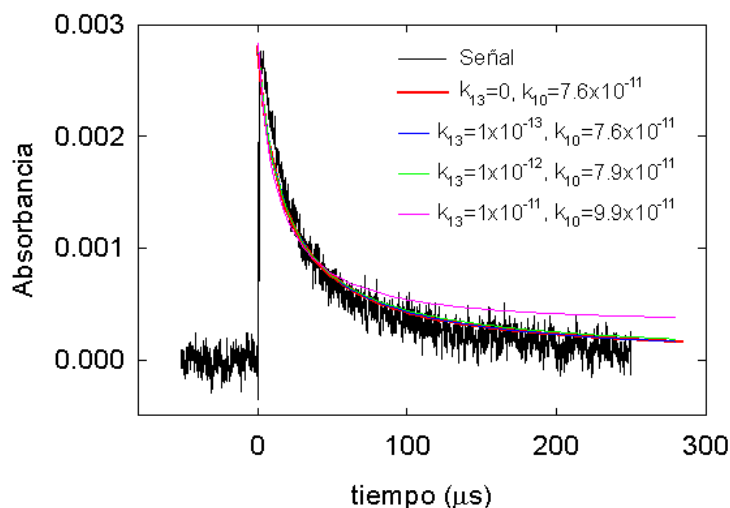


Figura 3. Absorbancia resuelta en el tiempo a 450 nm debida a los radicales FS(O₂)O provenientes de la fotólisis a 193 nm de una mezcla de 5,3 Torr de FS(O₂)OO(O₂)SF y 98,7 Torr de CO. La señal se registró luego de 15 minutos de la mezcla de los reactivos. Las líneas de colores corresponden a ajustes con el mecanismo que incluye las reacciones (9)-(11) y (13), en los cuales se ajustó k_{10} para diferentes valores de k_{13} . Las constantes de velocidad están dadas en cm³ molécula⁻¹ s⁻¹.

Además, si en el modelado con las reacciones (9)-(11) y (13) se ajustan k_{10} y k_{13} , se obtienen para la primera valores cercanos al promedio de la Tabla 2, mientras que para la segunda valores cercanos a cero. Sin embargo, no se descarta la posibilidad de que la reacción (13) esté presente en el sistema, ya sea para dar como productos F(O₂)SS(O₂)F o F₂SO₂ + SO₂, con una constante de velocidad baja (menor que 1x10⁻¹¹ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹), de manera que no pueda ser advertida por nuestros experimentos.

Por todo lo discutido anteriormente y el comportamiento sin desviaciones apreciables de una ley cinética de segundo orden según la reacción (10) que presentan las señales de este sistema, puede concluirse que los decaimientos observados se deben prácticamente a esta única reacción.

I.4.3. Mecanismo y cinética de los experimentos en presencia de O₂.

Se realizaron algunos experimentos con agregados de oxígeno. Estos se realizaron luego de transcurrido un tiempo prudencial para que el FS(O₂)OO(O₂)SF y el CO reaccionaran formando el FS(O₂)O(O₂)SF mediante la reacción global (1). De esta manera se observó un efecto inhibitorio en la reacción de recombinación de los radicales FS(O₂)O y FSO₂, como puede concluirse de la absorción residual del radical FS(O₂)O a tiempos largos que se observa en la Figura 4.

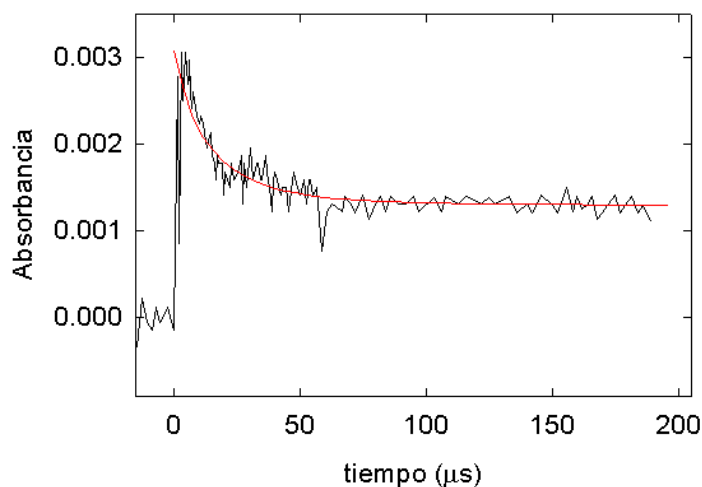


Figura 4. Absorbancia en función del tiempo registrada a 450 nm debida a los radicales FS(O₂)O originados en la fotólisis de 4,3 Torr de FS(O₂)OO(O₂)SF, 88,6 Torr de CO y 760 Torr de aire (159,6 Torr de O₂). El aire se incorporó al sistema luego de 25 minutos de la mezcla del peróxido y el CO. La línea roja corresponde al ajuste con el mecanismo formado por las reacciones (9)-(11) y (14). Se utilizaron para k_9 , k_{10} y k_{11} los valores dados en la Tabla 2. La señal se ajustó con $k_{14} = 4,7 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Para explicar esto se incorporó al mecanismo de reacción de la Tabla 2 la reacción (14) dada por:



De esta manera, las simulaciones realizadas con el mecanismo que incluye las reacciones (9)-(11) y (14) permitieron ajustar las señales de estos experimentos. Para ello se fijaron las constantes de velocidad de las reacciones (9) a (11) en los valores de la Tabla 2 y la concentración inicial de radicales junto con k_{14} se consideraron como parámetros de ajuste. La línea roja de la Figura 4 muestra estos resultados. El valor promedio obtenido del análisis de varios experimentos para la constante de velocidad de la reacción (14) es $(4,6 \pm 0,6) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

En el Capítulo II.4. se detallan los cálculos de la energética de esta reacción, los cuales indican que la misma presentaría una barrera electrónica de entre 3,0 y 4,6 kcal mol⁻¹. Esto explicaría el valor bajo encontrado para k_{14} .

I.4.4. Tratamiento teórico

Para este estudio teórico se calcularon previamente las geometrías y las frecuencias vibracionales del confórmero rotacional más estable del difluoruro de disulfurilo $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{O}_2)\text{SF}$ y del radical FSO_2 al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df). En el primer caso se compararon con datos experimentales, pero en el segundo no se dispone de esta información. También, se consideró la superficie de energía potencial para la disociación del $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{O}_2)\text{SF}$ a través del enlace S-O derivada de cálculos con la teoría del funcional de la densidad al nivel B3LYP/6-311+G(3df)//B3LYP/6-31G(d). Todos estos cálculos se detallan en el Capítulo II.4.. A continuación se describen brevemente los resultados del análisis cinético teórico con el fin de compararlos con los resultados experimentales. Los detalles de los cálculos se presentan en el citado Capítulo.

Para el estudio de la reacción $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{FSO}_2 \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{O}_2)\text{SF}$ (10) según el modelo SACM, se procedió de igual manera que en Capítulo I.2. para la formación del peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$. El parámetro β se obtuvo de la parte radial de la superficie de energía potencial de la reacción y el parámetro α se usó para ajustar el valor experimental de $k_{\infty,10}$. El mejor ajuste se logró con los valores de $\beta=1,53 \text{ \AA}^{-1}$ y $\alpha=0,79 \text{ \AA}^{-1}$. Así el valor obtenido para el cociente $\alpha/\beta=0,52$, resulta similar al valor promedio de $\alpha/\beta=0,46 \pm 0,09$ que comúnmente se emplea para predecir constantes de velocidad desconocidas [20]. Con $\alpha/\beta=0,46$, se obtuvo para $k_{\infty,10}$ un valor de $2,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 300 K que es próximo al experimental de $(6,0 \pm 1,4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Esto nos indica que dentro de los errores esperados hay un razonable acuerdo entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas.

Se calculó también el valor del factor de rigidez a temperatura ambiente para la reacción (10). Este está dado por $f_{\text{rigid}}=k_{\infty}/k_{\infty}^{\text{PST}}$ y tiene en cuenta la disminución de k_{∞} desde su valor máximo dado por la teoría del espacio de las fases, $k_{\infty}^{\text{PST}}=1,9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Con el potencial calculado al nivel B3LYP/6-311+G(3df)//B3LYP/6-31G(d) se obtuvo de esta manera $f_{\text{rigid},10}=0,31$ con $\alpha/\beta=0,52$ y $f_{\text{rigid},10}=0,13$ con $\alpha/\beta=0,46$. Estos resultados están dentro del rango típico observado para otras reacciones de asociación de radicales poliatómicos [20]. Con el modelo SACM/CT [21,22] se estimó (con el valor estándar $\alpha/\beta=0,5$) un $f_{\text{rigid},10}=0,45$ y así se predijo una constante de velocidad de $k_{\infty}=k_{\infty}^{\text{PST}}f_{\text{rigid}}=8,7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, en muy buen acuerdo con el valor experimental de $(6,0 \pm 1,4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Con el valor $\alpha/\beta=0,464$ se logra ajustar el valor experimental de $k_{\infty,10}$ y se obtiene $f_{\text{rigid},10}=0,31$.

Por otro lado, el valor obtenido para la constante de velocidad para la reacción (14), $(4,6 \pm 0,6) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, sugiere la presencia de un proceso activado. En el Capítulo II.4. se analizó la energética de la reacción en términos de la teoría del funcional de la densidad B3LYP/6-311+G(3df)//B3LYP/6-31G(d) y el método *ab initio* de alto nivel G3(MP2)B3. En el primer caso la barrera encontrada es de $3,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ y en el segundo de $4,6 \text{ kcal mol}^{-1}$. Los resultados anteriores se utilizaron junto con la teoría del estado de transición convencional para estimar una cota superior de la constante de velocidad para la reacción (14) a 298 K y compararla con el resultado experimental derivado en este trabajo. Para ello resultó necesario calcular previamente la geometría y las frecuencias vibracionales del radical FSO_2 y del estado de transición de esta reacción $[\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}]^{\#}$. Los detalles de éstos cálculos y los valores empleados en la estimación de la constante se dan en el Capítulo II.4.. Con un valor de $4,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ para la barrera de esta reacción se obtuvo una constante de velocidad de $1,2 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y con una barrera de $3,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ un valor de $1,7 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. En ambos casos las constantes de velocidad obtenidas son menores que el valor experimental en más de dos ordenes de magnitud. Para reproducir el valor de la constante de velocidad experimental se necesitaría una barrera electrónica de aproximadamente $1,1 \text{ kcal mol}^{-1}$.

I.4.5. Conclusiones

- Se estudió la fotólisis del difluoruro de disulfurilo $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{O}_2)\text{SF}$ a 193 nm y temperatura ambiente. El mismo fue preparado *in situ* a partir de mezclas de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{O}_2)\text{SF}/\text{CO}$. Se pudieron explicar todos los resultados experimentales utilizando un mecanismo simple que incluye tres reacciones. La responsable principal del decaimiento observado en las señales es la recombinación de los radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y FSO_2 , aunque también se consideraron la recombinación conocida de los radicales

FS(O₂)O para dar FS(O₂)OO(O₂)SF y la reacción de los radicales FS(O₂)O con CO, estudiada en el Capítulo I.2..

- La constante de velocidad en el límite de alta presión para la reacción $FS(O_2)O + FSO_2 \rightarrow FS(O_2)O(O_2)SF$ que se determinó aquí presenta un valor de $(6,0 \pm 1,4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- Este último valor concuerda razonablemente bien con la predicción del modelo $2,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, y con la del SACM/CT de $8,7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- Se estudió también la fotólisis del FS(O₂)O(O₂)SF a 193 nm y temperatura ambiente en presencia de O₂. Los experimentos se interpretaron con un mecanismo que incluye las tres reacciones que explican el comportamiento del sistema sin O₂ y la reacción de asociación de los radicales FSO₂ con el O₂.
- La constante de velocidad determinada para la reacción $FSO_2 + O_2 \rightarrow FS(O_2)O_2$ es de $(4,6 \pm 0,6) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- El valor pequeño de la constante de velocidad obtenido para la reacción anterior sugiere la presencia de un proceso activado. Empleando la teoría del estado de transición junto con información molecular de los reactivos y del estado de transición derivada de cálculos *ab initio* se estimaron valores de constantes de velocidad inferiores al resultado experimental.

I.4.6. Referencias

- [1] W.H. Basualdo, H.J. Schumacher, *Z. Phys. Chem. NF*, 47 (1965) 1.
- [2] R. Gatti, J.E. Sicre, H.J. Schumacher, *Z. Phys. Chem. NF*, 47 (1965) 5.
- [3] R. Gatti, H.J. Schumacher, *Z. Phys. Chem. NF*, 55 (1967) 3.
- [4] C.J. Cobos, A.E. Croce de Cobos, H. Hippler, E. Castellano, *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 3089.
- [5] Y.R. Sekhar, H. Bill, D. Lovy, *Chem. Phys. Lett.*, 136 (1987) 57.
- [6] Z. Li, *Chem. Phys. Lett.*, 269 (1997) 128.
- [7] R.J. Boyd, A. Gupta, R.F. Langler, S.P. Lownie, J.A. Pincock, *Can. J. Chem.*, 58 (1980) 331.
- [8] Z. Li, *J. Phys. Chem.*, 101 (1997) 9545.
- [9] M.P. Badenes, M.E. Tucceri, C.J. Cobos, *Z. Phys. Chem.*, 214 (2000) 1193.
- [10] A.E. Croce, C.J. Cobos, E. Castellano, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 55 (1990) 135.

- [11] C.J. Cobos, A.E. Croce, E. Castellano, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 59 (1991) 143.
- [12] E. Castellano, R. Gatti, J.E. Sicre, H.J. Schumacher, *Z. Phys. Chem. NF*, 42 (1964) 174.
- [13] A.E. Croce, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 51 (1990) 293.
- [14] J.D. Burley, H.S. Johnston, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 66 (1992) 141.
- [15] A. E. Croce, C. J. Cobos and E. Castellano, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 64 (1992) 15.
- [16] C. J. Cobos, A. E. Croce and E. Castellano, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 84 (1994) 101.
- [17] C. J. Cobos, A. E. Croce and E. Castellano, *J. Fluor. Chem.*, 79 (1996) 157.
- [18] E. San Román, P.F. Aramendía, H. J. Schumacher, *An. Asoc. Quím. Argent.*, 70 (1982) 887.
- [19] C.J. Cobos, A.E. Croce, E. Castellano, *Int. J. Chem. Kinet.*, 22 (1990) 289.
- [20] C.J. Cobos, J. Troe, *J. Chem. Phys.*, 83 (1985) 1010.
- [21] A.I. Maergoiz, E.E. Nikitin, J. Troe, V.G. Ushakov, *J. Chem. Phys.*, 108 (1998) 9987.