

Capítulo II. 2

Cálculos termoquímicos y cinéticos relacionados con el sistema $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{FC}(\text{O})\text{O}$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{CO}$

El conocimiento de las propiedades termodinámicas moleculares de un sistema resulta de considerable utilidad en la predicción y/o la comparación con información experimental de magnitudes tales como constantes de equilibrio y en la exploración de caminos de reacción termodinámicamente factibles. Sin embargo, para obtener conclusiones más detalladas acerca de la dinámica y de las constantes de velocidad de reacciones químicas también es necesario conocer detalladamente la superficie de energía potencial del sistema investigado. En todos los casos resulta de suma importancia conocer la evolución que experimentan, al aumentar la temperatura, ciertos modos vibracionales que pueden ser descriptos, como casos extremos, en torsiones de baja frecuencia o rotaciones internas totalmente libres, pasando por la situación intermedia de movimientos restringidos por un potencial rotacional. Debido a que la diferencia de energía entre los niveles electrónicos rotacionales es considerablemente menor que la de los vibracionales, para una estimación confiable de propiedades termodinámicas mediante las herramientas que provee la mecánica estadística es menester conocer la fracción de la población de las especies excitadas que pueden ser descritas ya sea como vibraciones o rotaciones puras. Es decir evaluar las funciones de partición de modos rotacionales parcialmente restringidos. Por tales motivos resulta de suma utilidad conocer las conformaciones y la energética de especies estables como así también la de los estados de transición que las conectan.

En este capítulo se detallan los estudios teóricos realizados correspondientes al peróxido mixto $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ y al radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$. Esto complementa la investigación experimental dada en el Capítulo I.2. [1,2] sobre la cinética de las reacciones de recombinación del radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ con $\text{FC}(\text{O})\text{O}$ y con CO . Estos estudios constan del un análisis conformacional y energético de los modos rotacionales presentes en las dos moléculas. Se describen aquí las geometrías, frecuencias vibracionales y su asignación aproximada, y la intensidad estimada para el espectro infrarrojo de las mismas. Además se presentan las cargas electrónicas promedio sobre todos los átomos.

Para complementar los resultados experimentales de la reacción $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{FC}(\text{O})\text{O}$, se estudiaron los posibles canales de descomposición del peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ formado. Se llevó a cabo también una interpretación teórica de la constante de velocidad de esta reacción mediante la versión simplificada del modelo de canales estadísticamente adiabáticos (SACM) y un modelo que combina el SACM con resultados de cálculos de trayectorias (SACM/CT).

Con respecto a la reacción entre $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y CO , se describe un esquema para la superficie de energía potencial de la misma. Además se estimó una cota superior para constante de velocidad de esta reacción mediante la teoría convencional del estado de transición. Estos resultados permiten interpretar más acabadamente los experimentos del Capítulo I.2..

II. 2. 1 Estudio teórico del peróxido FS(O₂)OO(O)CF

A. Geometría y frecuencias vibracionales armónicas

Geometría

El peróxido FS(O₂)OO(O)CF presenta rotaciones internas respecto a los enlaces OC-OO, CO-OS y OO-SO. Según se detalla en la Sección B de este capítulo, se encontró que esta especie presenta cuatro conformeros rotacionales. La geometría de cada uno de ellos se optimizó al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df). Como se explicó en el Capítulo II.1. esto indica que para los átomos pesados se tuvieron en cuenta 3 funciones de polarización d y una f (3df), ya que estudios previos [3] indican que es conveniente incluir en los cálculos de compuestos que contienen átomos de azufre y flúor, altas funciones de polarización d- y f-. Además, la base incluye funciones difusas sobre los átomos pesados (+), esto le permite a los orbitales ocupar una mayor región del espacio, lo cual es de importancia en sistemas donde los electrones están relativamente alejados del núcleo. Es de esperar, que los resultados sean buenos ya que a este nivel de teoría se emplearon para esta especie 359 funciones base y 536 funciones gaussianas primitivas. Los respectivos parámetros geométricos se listan en la Tabla 1 y en la Figura 1 se esquematizan sus estructuras.

Tabla 1. Geometrías de los conformeros del peróxido mixto FS(O₂)OO(O)CF calculadas al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df). (Longitudes de enlace en angstrom y ángulos en grados).

Parámetros	Confórmero 1	Confórmero 2	Confórmero 3	Confórmero 4
R2(C2-O1)	1,170	1,170	1,171	1,174
R3(C2-F3)	1,321	1,321	1,322	1,314
R4(C2-O4)	1,370	1,372	1,369	1,365
R5(O4-O5)	1,439	1,435	1,443	1,454
R6(O5-S6)	1,628	1,650	1,627	1,624
R7(S6-O7)	1,409	1,412	1,409	1,410
R8(S6-F8)	1,561	1,554	1,563	1,559
R9(S6-O9)	1,410	1,411	1,409	1,411
A3(O1-C2-F3)	126,7	126,8	126,6	126,5
A4(O1-C2-O4)	129,7	129,8	129,9	120,3
A5(C2-O4-O5)	108,9	108,7	108,5	113,5
A6(O4-O5-S6)	110,1	106,4	110,1	110,0
A7(O5-S6-O7)	103,1	109,8	111,5	103,2
A8(O5-S6-F8)	98,4	90,6	98,4	98,7
A9(O5-S6-O9)	111,1	110,2	102,7	110,9
D4(F3-O1-C2-O4)	179,3	178,9	179,7	-179,1
D5(O1-C2-O4-O5)	-2,0	-1,1	-3,4	177,9
D6(C2-O4-O5-S6)	105,0	111,9	116,7	104,0
D7(O4-O5-S6-O7)	-178,8	-60,7	40,9	179,4
D8(O7-O5-S6-F8)	-110,8	-110,7	-111,9	-111,1
D9(O7-O5-S6-O9)	137,3	139,6	136,9	136,9

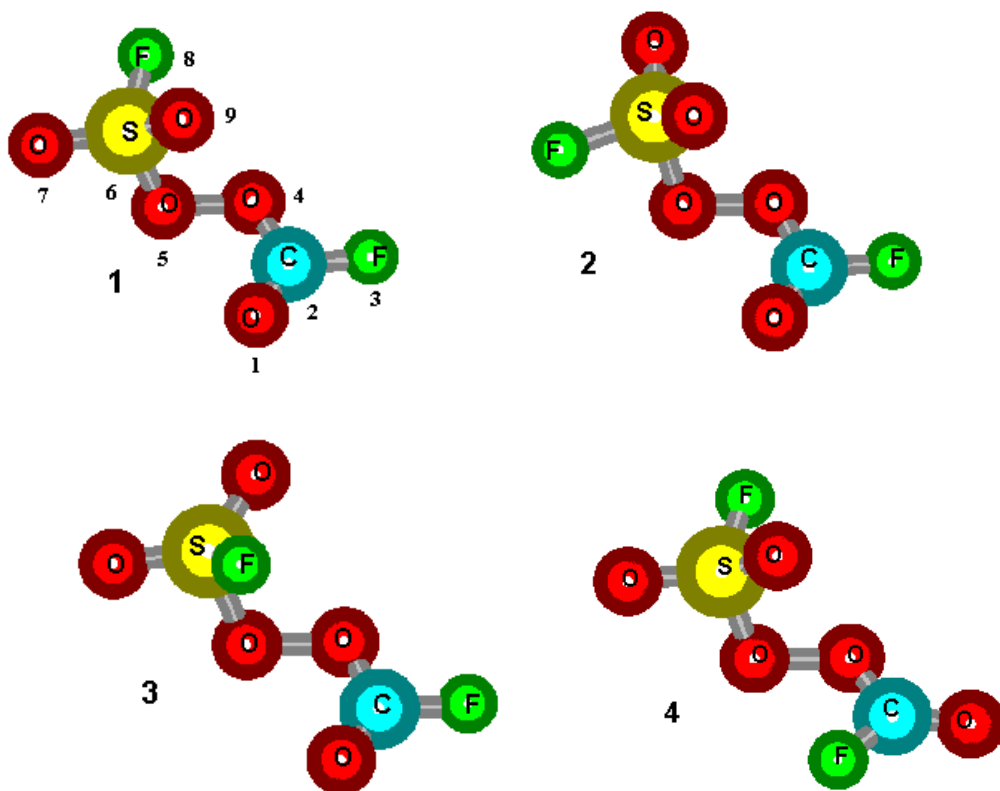


Figura 1. Estructuras de los conformeros del peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ y de los estados de transición rotacionales que los vinculan optimizadas al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df).

Las cargas electrónicas promedio de Mulliken sobre los distintos átomos se calcularon al mismo nivel de teoría y se muestran en la Tabla 2. Como es de esperar, existen densidades de carga positiva sobre los átomos de C y S y negativas sobre todos los átomos de O y F. En todos los conformeros se observa que el grupo $\text{FC}(\text{O})\text{O}$ adquiere una pequeña carga neta positiva (de 0,022; 0,0047; 0,014 y 0,032 para los conformeros 1, 2, 3 y 4, respectivamente) que es compensada por una carga neta negativa del grupo $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$.

Tabla 2. Carga electrónica total de Mulliken sobre los átomos de los conformeros del peróxido FS(O₂)OO(O)CF al nivel B3LYP/6-311+G(3df) (en unidades de e⁻).

Átomo	Conformero 1	Conformero 2	Conformero 3	Conformero 4
O(1)	-0,59	-0,58	-0,59	-0,61
C(2)	1,2	1,3	1,2	1,2
F(3)	-0,32	-0,32	-0,32	-0,29
O(4)	-0,32	-0,35	-0,32	-0,29
O(5)	-0,16	-0,15	-0,14	-0,15
S(6)	0,99	0,97	0,99	0,97
O(7)	-0,31	-0,37	-0,37	-0,31
F(8)	-0,15	-0,12	-0,17	-0,15
O(9)	-0,39	-0,34	-0,32	-0,39

De estos resultados se concluye que el FS(O₂)OO(O)CF en sus cuatro conformaciones adopta la estructura de “libro abierto” característica de los peróxidos respecto al ángulo diedro S-O-O-C, el cual presenta valores entre 104° y 117°. Considerando los ángulos diedros F3-C2-O4-O5 y O4-O5-S6-F8 las cuatro conformaciones encontradas para el peróxido son: anti-gauche⁺ (conformero 1); anti-anti (conformero 2) ; anti-gauche⁻ (conformero 3) y syn-gauche (conformero 4). En el conformero anti-gauche⁺ el ángulo O4-O5-S6-F8 es de 70,3° mientras que en el conformero anti-gauche⁻ dicho ángulo es de -70,0°, según los resultados del método B3LYP/6-311+G(3df). Del análisis de las energías relativas para las cuatro conformaciones, se tiene que el conformero más estables corresponde a la estructura anti-gauche⁺ (conformero 1). En la Tabla 3 se dan las diferencias de energía entre los conformeros calculadas a los niveles B3LYP/6-311+G(3df) y G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df).

Tabla 3. Energías relativas de los conformeros rotacionales del peróxido FS(O₂)OO(O)CF (ΔH^0 en kcal mol⁻¹).

Nivel de teoría	Conformero 1	Conformero 2	Conformero 3	Conformero 4
B3LYP/6-311+G(3df)	0	3,4	0,78	1,0
G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df)	0	3,4	1,1	1,7

La conformación más estable encontrada para este peróxido mixto está de acuerdo con lo conocido para otros peróxidos. Por ejemplo, para el FS(O₂)OO(O₂)SF se sabe, tanto por experimentos de difracción electrónica en fase gaseosa como por resultados de cálculos de orbitales moleculares ab initio (MP2/6-311+G*) [4], que solamente conformeros con un ángulo de torsión X-O-O-X gauche no planar,

es decir con forma de libro abierto, estarán presentes en fase gaseosa. La conformación de energía más baja para este peróxido es la que presenta un ángulo S-O-O-S de 122,7° y un ángulo gauche O-O-S-F. El peróxido FC(O)OO(O)CF también presenta una conformación de libro abierto respecto del ángulo de torsión X-O-O-X, cuyo valor es de 83,5° y la conformación más estable es la anti-anti respecto a la cadena F-C-O-O, según experimentos de difracción electrónica en fase gaseosa [5,6]. Puede observarse que, según los resultados de los cálculos B3LYP/6-311+G(3df), el valor que toma el ángulo diedro C2-O4-O5-S6 en el conformero más estable del peróxido mixto FS(O₂)OO(O)CF es de 105,0°, que corresponde a un valor intermedio para el ángulo X-O-O-X en los dos peróxidos discutidos anteriormente. En la Tabla 4 se comparan las distancias O-O y los ángulos X-O-O-X y O-O-X del conformero más estable del FS(O₂)OO(O)CF con los de varios peróxidos. Como ya ha sido observado, estos parámetros geométricos varían para distintos grupos X y esto se atribuye a las interacciones entre los pares libres de los átomos de oxígeno y las repulsiones entre los grupos unidos al enlace O-O [4,5].

Tabla 4. Parámetros geométricos de algunos peróxidos (Longitudes de enlace en angstrom y ángulos en grados).

Especie	r(O-O)	A(X-O-O-X)	A(O-O-X)	Referencia
HOOH	1,464	120,4	99,4	[7]
FOOF	1,216	88,1	109,2	[8]
ClOOCl	1,426	81,0	110,1	[9]
H ₃ COOH	1,457	115,1	106,1 (C-O-O) 99,9 (O-O-H)	[10] ^c
H ₃ COOCH ₃	1,457	119/135	105,2	[11]
F ₃ COOCF ₃	1,419	123	107,2	[12]
F ₅ SOOSF ₅	1,43	129	110,3	[13]
<i>t</i> Bu-OO- <i>t</i> Bu	1,480	166	103,9	[14]
F ₃ COONO ₂	1,414	105,1	107,7 (C-O-O) 108,4 (O-O-N)	[15]
FC(O)OONO ₂	1,420	86,2	107,5 (C-O-O) 106,7 (O-O-N)	[16]
FC(O)OO(O)CF	1,419	83,5	109,4	[5,6]
	1,425	89,5	109,4	a,b
FS(O ₂)OO(O ₂)SF	1,453	122,7	108,6	[4]
	1,455	126,9	109,9	a,b
FS(O ₂)OO(O)CF	1,439	105,0	108,9 (C-O-O) 110,1 (O-O-S)	a,b

^a Este trabajo.

^b Calculado al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df).

^c Calculado al nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p).

Por ejemplo, el ángulo diedro X-O-O-X toma valores cercanos a 90° para FOOF, ClOOCl y FC(O)OO(O)CF, mientras que en el peróxido *t*Bu-OO-*t*Bu (*t*Bu = grupo *ter*butilo), que posee grupos X más voluminosos, el ángulo es de 166°. Con respecto a la longitud del enlace O-O, los valores mas bajos corresponden a especies con X muy electronegativo (X= F, Cl, CF₃) y estos valores aumentan a medida que X es menos electronegativo (X= H, CH₃, *t*Bu). Para el ángulo O-O-X se observan menos variaciones. En el peróxido mixto FS(O₂)OO(O)CF la longitud del enlace O-O tiene un valor intermedio a los encontrados en los peróxidos FC(O)OO(O)CF y FS(O₂)OO(O₂)SF. Con respecto a los ángulos O-O-X, el ángulo C-O-O en el peróxido mixto es similar al de FC(O)OO(O)CF y FC(O)OONO₂ y el ángulo O-O-S difiere en solo 1,5° del correspondiente al FS(O₂)OO(O₂)SF.

Por otro lado, resulta de interés realizar una comparación de la geometría del conformero más estable del peróxido FS(O₂)OO(O)CF con la de otras especies que también poseen los grupos FS(O₂)O y FC(O)O. En la Tabla 5 se dan algunos parámetros geométricos útiles para tal fin.

Tabla 5. Algunos parámetros geométricos del FS(O₂)OO(O)CF y compuestos relacionados (Longitudes de enlace en angstrom y ángulos en grados).

Especie	r(S=O)	r(S-F)	r(O-S)	r(C-O)	r(C=O)	A(O-S=O)	A(O-S-F)	A(O-C=O)	A(O-C-F)	Ref.
FS(O ₂)OO(O)CF	1,409	1,561	1,628	1,370	1,170	103,1	93,4	129,7	103,5	a,b
FS(O ₂)OO(O ₂)SF	1,406	1,539	1,620	---	---	107,2	98,2	---	---	[4]
FS(O ₂)OH	1,410	1,555	1,654	---	---	111,0	99,0	---	---	a,b
FS(O ₂)OF	1,412	1,540	1,518	---	---	---	100,7	---	---	[17,18]
FS(O ₂)OCl	1,409	1,545	1,606	---	---	108,8	94,0	---	---	[19]
FS(O ₂)OCl	1,401	1,537	1,589	---	---	108,3	100,1	---	---	[19]
FS(O ₂)OCH ₃	1,410	1,545	1,558	---	---	109,5	96,8	---	---	[20]
FC(O)OO(O)CF	---	---	---	1,355	1,166	---	---	128,8	104,3	[6]
	---	---	---	1,365	1,173	---	---	129,4	104,1	a,b
FC(O)ONO	---	---	---	1,347	1,193	---	---	129,5	---	[21] ^c
FC(O)OONO ₂	---	---	---	1,355	1,165	---	---	128,8	104,3	[16]

^a Este trabajo.

^b calculado al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df).

^c calculado al nivel de teoría QCISD/6-31G*.

Puede observarse que las longitudes de enlace y los ángulos característicos del grupo FS(O₂)O son similares en todos los compuestos listados aquí que también poseen este grupo, como por ejemplo FS(O₂)OO(O₂)SF, FS(O₂)OH, FS(O₂)OF, FS(O₂)OCl y FS(O₂)OCH₃. En promedio, las longitudes de los enlaces y los ángulos obtenidos experimentalmente sólo difieren en $\pm 0,02$ Å y $\pm 5^\circ$ de los calculados para el FS(O₂)OO(O)CF. Por otro lado, el peróxido FS(O₂)OO(O)CF puede compararse con FC(O)OO(O)CF, FC(O)OONO₂ y FC(O)ONO, ya que las tres especies poseen el grupo FC(O)O. De la observación de los parámetros geométricos respectivos se concluye que las longitudes de los enlaces C-O y C=O son muy similares en los cuatro compuestos, siendo la diferencia en promedio de $\pm 0,01$ Å. La mayor diferencia en estos parámetros se da con los valores calculados del FC(O)ONO, probablemente debido a la ausencia de unión O-O. Con respecto a los ángulos O-C=O y O-C-F la diferencia promedio encontrada entre las cuatro especies es de $\pm 0,7^\circ$. Además, en las Tablas 4 y 5 pueden observarse los parámetros geométricos calculados con el funcional B3LYP/6-311+G(3df) para los peróxidos FC(O)OO(O)CF y FS(O₂)OO(O₂)SF. Si se los compara con los valores experimentales respectivos puede apreciarse que las desviaciones medias en las longitudes de enlace y los ángulos en FC(O)OO(O)CF son solo de $\pm 0,008$ Å y 2° , mientras que para FS(O₂)OO(O₂)SF son de $\pm 0,01$ Å y 2° . Esto indicaría que la geometría calculada a este nivel para el peróxido mixto es una buena estimación de su estructura.

Frecuencias vibracionales armónicas

Se calcularon las frecuencias vibracionales armónicas y las intensidades IR para los cuatro conformeros del peróxido FS(O₂)OO(O)CF al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df). En la Tabla 6 se listan estos valores junto con la asignación de las frecuencias del conformero 1. La misma se realizó examinando la animación de los modos normales correspondientes, obtenidos con el programa Gaussian 98, empleando el programa Hyperchem. Se verificaron algunas de las asignaciones por comparación con espectros IR de especies relacionadas que aparecen en la literatura (Tabla 7). Debe tenerse en cuenta que las asignaciones dadas aquí son sólo aproximadas debido a que algunos de los modos están fuertemente mezclados. En esos casos la asignación se realizó considerando sólo los movimientos que contribuyen en mayor medida. Para la frecuencia de 237 cm^{-1} no fue posible realizar la asignación correspondiente por tratarse de un movimiento no puro (parecería corresponder a una deformación de toda la molécula con una mayor contribución de un bending COO). Si se comparan las frecuencias de los modos característicos de los grupos FC(O)O y FS(O₂)O de las especies dadas en la Tabla 7 con los del peróxido FS(O₂)OO(O)CF, se observa que son similares. Por ejemplo, los estiramientos de los enlaces C=O, C-F y C-O del peróxido FS(O₂)OO(O)CF (1960 , 1171 y 992 cm^{-1} , respectivamente) aparecen en la misma zona que en FC(O)OO(O)CF, FC(O)OONO₂ y FC(O)ONO. Además, para estos compuestos las frecuencias correspondientes a la deformación fuera del plano FC(O) y la torsión C-O son similares. Por otro lado, también se observa un gran acuerdo en las zonas de aparición de los movimientos de estiramientos

simétrico y asimétrico del SO₂, bending del SO₂ y estiramientos S-F y S-O del grupo FS(O₂)O en el peróxido FS(O₂)OO(O)CF al compararlas con las encontradas experimentalmente para FS(O₂)OH, FS(O₂)OF, FS(O₂)OCl, FS(O₂)OOSF₅ y FS(O₂)OO(O₂)SF. Por último, si se examina el estiramiento O-O en los peróxidos simétricos y en el determinado en este trabajo, se encuentra que el FS(O₂)OO(O)CF presenta un valor de 915 cm⁻¹ que resulta mas cercano al valor de 1005 cm⁻¹ [22] (914 cm⁻¹ [23]) del FC(O)OO(O)CF que al valor de 795 cm⁻¹ del FS(O₂)OO(O₂)SF [24]. Se esperaría que la frecuencia del estiramiento O-O en los peróxidos mixtos sea intermedia entre los valores de los peróxidos simétricos respectivos, como se observa por ejemplo en el CF₃OO(O₂)SF. En este caso las frecuencias de este estiramiento son de 890, 795 y 863 cm⁻¹ para CF₃OOCF₃ [25], FS(O₂)OO(O₂)SF [24] y CF₃OO(O₂)SF [26], respectivamente. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que esto suele no cumplirse en los casos en los que este estiramiento se encuentra acoplado con otros modos. Tal es el caso del FS(O₂)OOSF₅ [26] cuya frecuencia de estiramiento O-O es de 740 cm⁻¹, la cual es aun mas baja que la del SF₅OOSF₅ (751 cm⁻¹). Este podría ser el caso del peróxido FS(O₂)OO(O)CF estudiado aquí, aunque no se haya observado un marcado acoplamiento del estiramiento O-O con otros modos.

Por otro lado, es posible comparan las frecuencias vibracionales y las intensidades IR experimentales de los peróxidos FC(O)OO(O)CF y FS(O₂)OO(O₂)SF con las calculadas con el funcional de la densidad B3LYP/6-311+G(3df), según se indica en la Tabla 8. Puede apreciarse que para el FC(O)OO(O)CF hay un aceptable acuerdo entre los valores experimentales disponibles y los calculados, tanto para las frecuencias vibracionales como para las intensidades IR. En el caso del FS(O₂)OO(O₂)SF se observan algunas discrepancias entre algunas de las mayores frecuencias calculadas y las correspondientes al espectro IR experimental, pero esto no ocurre con las del respectivo espectro Raman. Por lo tanto, es de esperar que las frecuencias estimadas a este nivel de teoría para el peróxido mixto FS(O₂)OO(O)CF no sean muy diferentes a las frecuencias vibracionales reales.

Las frecuencias se emplearon para estimar la energía del punto cero (E_z) y las correcciones térmicas a la energía interna (298 K, 1 atm), las cuales se emplean en el cálculo de las entalpías de formación a partir de energías de atomización y de reacciones isodésmicas (Apéndice A).

Tabla 6. Frecuencias vibracionales (en cm^{-1}) e intensidades IR (en km mol^{-1}) de los cuatro conformeros del $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ calculadas al nivel B3LYP/6-311+G(3df). Se da una asignación aproximada para las frecuencias vibracionales del conformero más estable del peróxido. (^a contribución de varios modos).

Conformero 1		Conformero 2		Conformero 3		Conformero 4		
Frec.	Intensidad	Asignación aproximada	Frec.	Intensidad	Frec.	Intensidad	Frec.	Intensidad
59	0,3	torsión O-O	37	0,3	46	1	58	0,08
65	0,05	torsión S-O	55	0,6	64	0,3	68	0,7
89	0,2	torsión C-O	89	0,6	97	0,5	77	1
237	1	^a	241	2	236	1	234	0,2
269	0,8	def. fuera del plano FC(O)O	260	0,3	263	0,4	259	0,8
345	0,3	rock FC(O)O	325	0,6	336	0,07	352	0,8
401	0,8	bend FSO	382	0,9	397	0,5	405	0,2
460	10	rock FSO ₂	483	14	463	10	465	9
515	20	wag FS(O ₂)O (o umbrellita FS(O ₂)O)	506	20	514	21	517	20
547	56	bend FCO + bend OSO	547	55	546	65	554	61
606	15	bend SOO	589	1	602	12	610	9
674	12	bend OCO	667	25	661	14	652	14
756	41	def. fuera del plano FC(O)	756	47	754	41	745	13
764	82	est. F(O ₂)S-O	765	195	777	111	761	143
823	301	est. S-F	831	198	816	198	825	287
915	11	est. O-O	927	33	919	16	865	20
992	22	est. sim. F(O)C-O	1012	13	994	34	930	33
1171	529	est. C-F	1170	481	1172	600	1210	262
1250	111	est. sim. O=S-O	1256	150	1253	113	1254	228
1499	222	est. asim. O=S-O	1480	233	1500	217	1493	222
1960	372	est. C=O	1963	380	1956	387	1938	461

Tabla 7. Frecuencias (cm^{-1}) y asignaciones de los modos normales característicos en varias especies relacionadas con el peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$.

Especie	est. C=O	est. C-F	est. C-O	est. O-O	d-f-p ^a FC(O)	tor. C-O	est. asim. SO ₂	est. sim. SO ₂	est. S-F	est. S-O	bend SO ₂	Ref.
FC(O)ONO	1930	1010	1268	---	---	109	---	---	---	---	---	[21] ^d
FC(O)OONO ₂	1910	1194	981	925	712	~75	---	---	---	---	---	[16]
FC(O)OO(O)CF	1940, 1900	1225, 1170	950, 905	1005	---	---	---	---	---	---	---	[22,23]
FS(O ₂)OO(O)CF	1929, 1902	1220, 1178	1018, 935	914	751	95	---	---	---	---	---	[27,16] ^c
FS(O ₂)OH	1960	1171	992	915	756	89	1499	1250	823	764	547 ^b	
FS(O ₂)OF	---	---	---	---	---	---	1486	1243	823 ^b	896 ^b	562 ^b	[17,18]
FS(O ₂)OCl	---	---	---	---	---	---	1502	1252	787	853	574 ^b	[19]
FS(O ₂)OOSF ₅	---	---	---	---	---	---	1485	1246	832	855	571 ^b	[19]
FS(O ₂)OO(O ₂)SF	---	---	---	740 ^b	---	---	1490	1247	878	842	604	[26]
				795	---	---	1498	1248	878	847	598	[24]

^a d-f-p: deformación fuera del plano

^b Presenta contribución de otros modos.

^c Calculado en este trabajo al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df).

^d Calculado al nivel MP2/6-31G*.

Tabla 8. Tabla comparativa de las frecuencias vibracionales (en cm^{-1}) e intensidades IR (en km mol^{-1}) de los conformeros más estables de los peróxidos FC(O)OO(O)CF y $\text{FS(O}_2\text{)OO(O}_2\text{)SF}$ calculadas al nivel B3LYP/6-311+G(3df) y los respectivos valores experimentales.

FC(O)OO(O)CF				FS(O ₂)OO(O ₂)SF			
B3LYP/6-311+G(3df)		Experimental		B3LYP/6-311+G(3df)		Experimental	
Frec.	Int.	Frec. ^a	Frec. ^{b,c}	Frec.	Int.	Frec. ^{d,c}	Frec. ^{d,c} (Raman)
67	0,3			33	0,3		
98	1			62	0,2		
100	0,1	95		77	0,5		
338	0,006	345		167	0,8		191
342	6	406		201	0,06		211
408	0,05	480		285	0,1		308
588	17	586		362	0,1		392
659	6	661		369	0,5		397
729	5	681		423	7		435
751	28	751		483	6		441
768	28		740 s	501	15		487
940	19	914	905 m	515	22	524 s	
964	69	935	950 s	521	72		530
1046	9	1018	1005 m	554	15	565 w	
1169	919	1178	1170 vs	589	21	598 w, sh	602
1214	38	1220	1225 m	709	434	752 s	
1933	435	1902	1900 vs	786	14	795 m	801
1964	313	1929	1940 vs	828	178		827
				839	161	847 vs	845
						878 m	882
				899	5	1030 vw	
						1162 m, b	
				1250	248	1248 vs	1252
				1257	64	1350 w, b	
				1485	229	1498	1500
				1501	213	1645 vw	
						1690 vw	
						2740 vw	

^a Ref. [27,16].

^b Ref. [22,23].

^c Intensidad IR: vs = muy fuerte, s = fuerte, m = mediana, w = débil, vw = muy débil, sh = presenta un hombro, b = banda ancha .

^d Ref. [24].

B. Estudio teórico de las rotaciones internas del peróxido $\text{FS(O}_2\text{)OO(O)CF}$

En el peróxido $\text{FS(O}_2\text{)OO(O)CF}$ es posible considerar tres rotaciones internas. Estas corresponden a los enlaces OC-OO, CO-OS y OO-SO. Para la determinación de los conformeros rotacionales más estables se calcularon los respectivos potenciales torsionales, es decir la energía total en función de los ángulos diedros correspondientes. En la Figura 2 se muestran los potenciales obtenidos para cada rotación interna fijando un dado ángulo diedro y optimizando el resto de los parámetros geométricos a los niveles de teoría B3LYP/6-311+G(d) y B3LYP/6-311+G(3df)//B3LYP/6-311+G(d). Se

observó que la forma de los potenciales no difiere apreciablemente al pasar de un nivel de teoría a otro. Además, los valores de energía obtenidos a estos dos niveles son muy similares para las rotaciones OC-OO y CO-OS; mientras que en el potencial correspondiente a la rotación OO-SO los valores de energía total al nivel B3LYP/6-311+G(3df)//B3LYP/6-311+G(d) son mayores que al B3LYP/6-311+G(d). En la Figura 2 se representan también los ajustes con la serie de Fourier

$$V = a + \sum b_n \cos(n\theta) + \sum c_n \sin(n\theta)$$

de los potenciales al nivel B3LYP/6-311+G(3df)//B3LYP/6-311+G(d). En la Tabla 9 se listan los coeficientes a , b_n y c_n obtenidos por un ajuste no lineal de cuadrados mínimos.

Tabla 9. Coeficientes de las series de Fourier truncadas que ajustan los potenciales torsionales del FS(O₂)OO(O)CF calculados utilizando la teoría B3LYP/6-311+G(3df)//B3LYP/6-311+G(d) (en kcal mol⁻¹).

Coeficientes	Rotación		
	FS(O ₂)OO--(O)CF	FS(O ₂)O--O(O)CF	FS(O ₂)--OO(O)CF
a	5,809	4,663	3,379
b_1	-4,439x10 ⁻¹	5,663	-1,160x10 ⁻¹
b_2	-5,438	3,142	-1,996
b_3	-2,329x10 ⁻¹	2,876x10 ⁻¹	1,564
b_4	2,917x10 ⁻¹	-1,100x10 ⁻¹	---
c_1	-9,020x10 ⁻²	-1,230x10 ⁻¹	4,006x10 ⁻¹
c_2	4,679x10 ⁻¹	5,108x10 ⁻¹	-1,192
c_3	-1,623x10 ⁻²	6,425x10 ⁻¹	-5,076x10 ⁻¹
c_4	-6,212x10 ⁻²	2,273x10 ⁻¹	---

En los potenciales torsionales pueden verse varios mínimos y máximos que corresponden, respectivamente, a los conformeros y a los estados de transición rotacionales que los vinculan. De acuerdo a esto, el peróxido FS(O₂)OO(O)CF posee cuatro conformeros: anti-gauche⁺ (conformero 1);

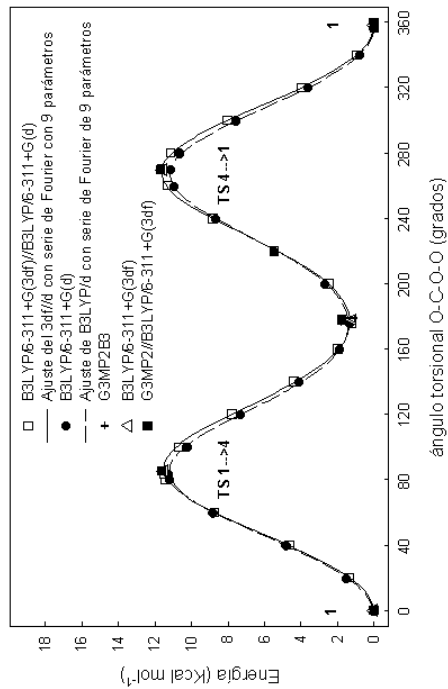
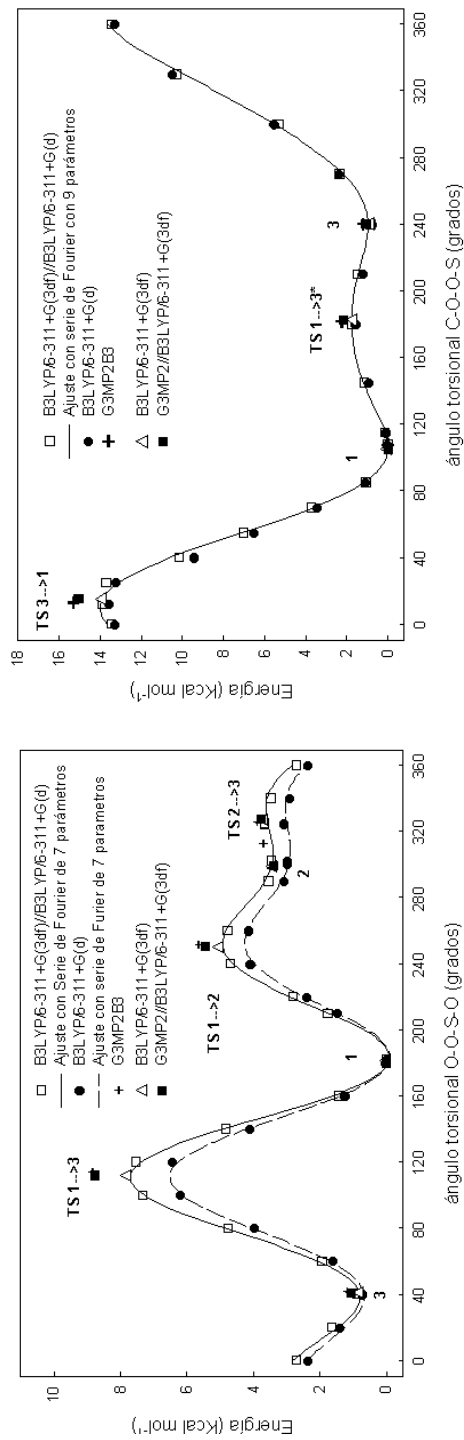


Figura 2. Energía potencial para las rotaciones internas alrededor de los enlaces OC-OO, CO-OS y OO-SO en el peróxido FS(O₂)OO(O)CF.

anti-anti (conformero 2) ; anti-gauche (conformero 3) y syn-gauche (conformero 4), considerando los ángulos diedros F3-C2-O4-O5 y O4-O5-S6-F8. Las geometrías moleculares y energías de las cuatro conformaciones más estables y los estados de transición se determinaron a los niveles de teoría B3LYP/6-311+G(3df), G3(MP2)B3 y G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df). La Figura 2 incluye las energías totales calculadas a estos niveles y en la Figura 3 se esquematizan las estructuras correspondientes a la geometría B3LYP/6-311+G(3df).

Con respecto a los cálculos al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df), las energías de las estructuras de equilibrio y los estados de transición rotacionales prácticamente coinciden con los mínimos y máximos respectivos de los potenciales torsionales al nivel B3LYP/6-311+G(3df)//B3LYP/6-311+G(d). Se observan algunas diferencias entre las energías calculadas para algunos estados de transición con el modelo G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df) y el funcional B3LYP/6-311+G(3df); mientras que el modelo G3(MP2)B3 conduce a valores muy similares al G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df). Al mejor nivel de teoría empleado aquí, es decir G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df), se encontraron las siguientes barreras para las rotaciones internas: dos barreras de 11,7 kcal mol⁻¹ para la rotación alrededor del enlace OC-OO; una barrera pequeña de 2,2 kcal mol⁻¹ y otra de 15,1 kcal mol⁻¹ para la rotación CO-OS y las barreras de 8,8; 5,5 y 3,8 kcal mol⁻¹ para la rotación en torno al enlace OO-SO.

Si se calcula la energía térmica como la suma de las energías vibracional y rotacional según la expresión $E_{\text{térmica}} = \sum [hv_i / (\exp(hv_i/kT) - 1)] + (3/2)kT$, donde h es la constante de Planck, k la constante de Boltzmann y v_i las frecuencias vibracionales y T la temperatura absoluta, el valor obtenido empleando las frecuencias calculadas con B3LYP/6-311+G(3df) es $E_{\text{térmica}} = 4,2$ kcal mol⁻¹. Es de esperar, entonces, que las barreras pequeñas de 2,2 kcal mol⁻¹ para la rotación CO-OS y 3,8 kcal mol⁻¹ para la rotación OO-SO sean fácilmente superadas.

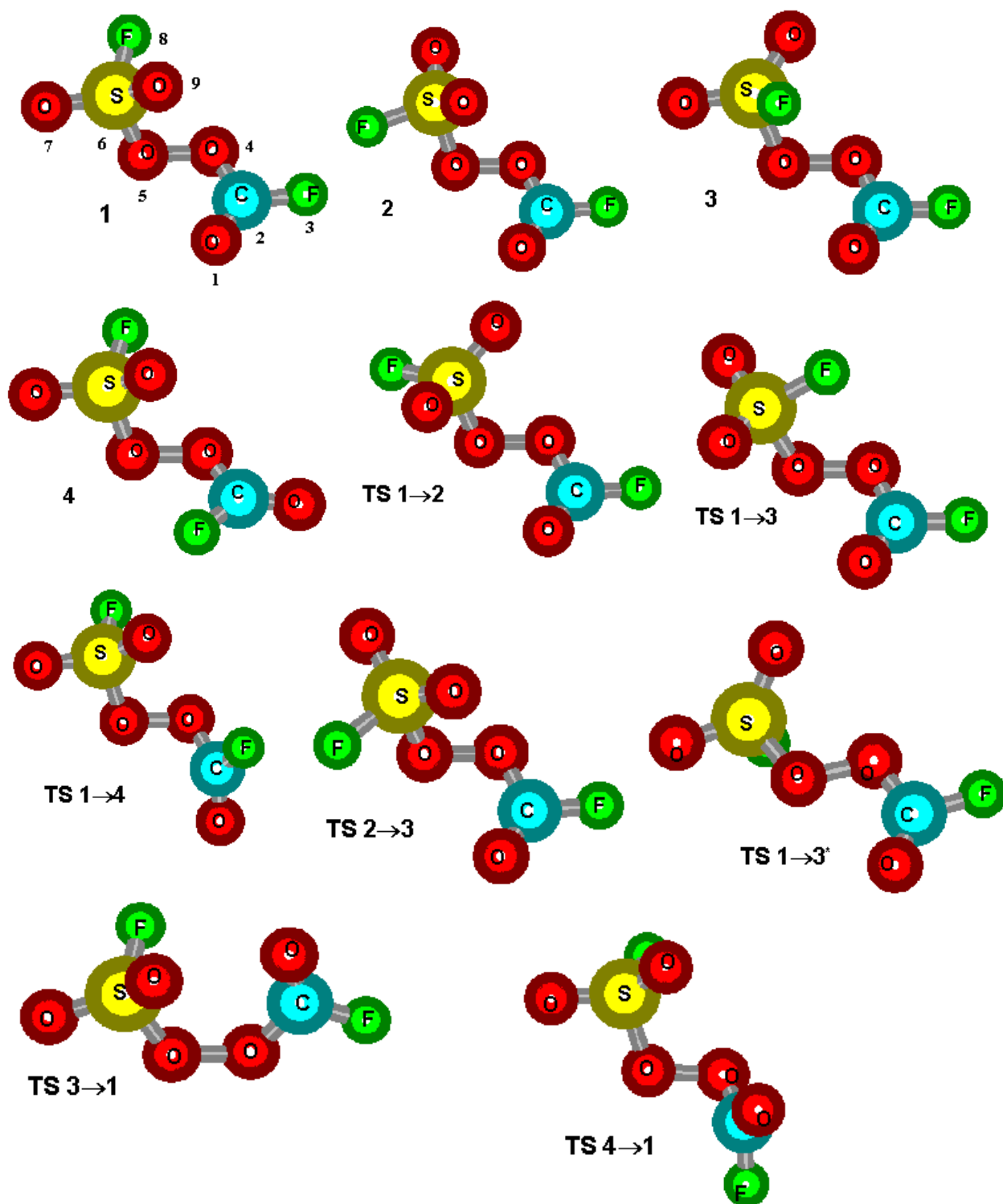


Figura 3. Estructuras de los conformeros del peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ y de los estados de transición rotacionales que los vinculan optimizadas al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df).

Es posible calcular el porcentaje de moléculas con rotación interna libre en torno a un dado enlace y así determinar si las rotaciones correspondientes a los enlaces OC-OO, CO-OS y OO-SO son libres o restringidas a 298 K. Para ello fue necesario determinar las funciones de partición del peróxido FS(O₂)OO(O)CF para la rotación libre y restringida correspondiente a cada rotación interna. La función de partición para la rotación interna libre está dada por

$$Q_{\text{rot int}}^{\text{free}} = (2 \pi I_m k T / \hbar^2)^{1/2} \quad (1)$$

siendo I_m el momento de inercia de la molécula y $\hbar = h/2\pi$. Si se considera a la molécula como formada por un par de trompos simétricos coaxiales entonces I_m está dado por [28,29],

$$I_m = I_a I_b / (I_a + I_b) \quad (2)$$

donde I_a e I_b son los momentos de inercia de los trompos alrededor del eje de rotación interna. La ecuación (1) puede escribirse como

$$Q_{\text{rot int}}^{\text{free}} = 11,381 ((T/1000) (I_m / \text{amu } \text{Å}^2))^{1/2} \quad (3)$$

Troe ha propuesto para la función de partición de un rotor impedido la expresión [30]

$$Q_{\text{rot int}} \cong Q_{\text{rot int}}^{\text{tors}} [\exp (-kT/V_o)]^{1,2} + Q_{\text{rot int}}^{\text{free}} [1 - \exp (-kT/V_o)]^{1,2} \quad (4)$$

donde V_o es la barrera para la rotación interna, $Q_{\text{rot int}}^{\text{free}}$ está dado por la ecuación (3) y $Q_{\text{rot int}}^{\text{tors}}$ es la función de partición vibracional del modo torsional considerado totalmente restringido

$$Q_{\text{rot int}}^{\text{tors}} = [1 - \exp (-v_{\text{tors}} / kT)]^{-1} \quad (5)$$

Siendo v_{tors} la frecuencia correspondiente a la torsión considerada. De acuerdo con estas expresiones, se puede estimar el porcentaje de moléculas con rotación interna libre en torno a un enlace a una dada temperatura con la siguiente ecuación

$$M_{\text{rot int}}^{\text{free}} = 100 Q_{\text{rot int}}^{\text{free}} [1 - \exp (-kT/V_o)]^{1,2} / Q_{\text{rot int}} \quad (6)$$

En la Tabla 10 se detallan los porcentajes de moléculas con rotación interna libre $M_{\text{rot int}}^{\text{free}}$ a 298 K estimados al nivel de teoría G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df). Se consideraron los enlaces OC-OO, CO-OS y OO-SO del peróxido FS(O₂)OO(O)CF. Además se listan las respectivas barreras máximas para la

rotación V_o , las frecuencias torsionales ν_{tors} , los momentos de inercia estimados a partir de la geometría del isómero más estable del peróxido optimizada al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df) I_m y los valores de las funciones de partición para la rotación interna libre $Q_{rot\ int}^{free}$, para el modo torsional considerado totalmente restringido $Q_{rot\ int}^{tors}$ y para un rotor impedido $Q_{rot\ int}$.

Tabla 10. Barreras máximas para las rotaciones internas V_o , frecuencias torsionales ν_{tors} , momentos de inercia I_m , funciones de partición para la rotación interna libre, para modo torsional considerado totalmente restringido y para un rotor impedido ($Q_{rot\ int}^{free}$, $Q_{rot\ int}^{tors}$ y $Q_{rot\ int}$, respectivamente) y porcentaje de moléculas con rotación interna libre $M_{rot\ int}^{free}$ a 298 K para las tres rotaciones internas presentes en el peróxido FS(O₂)OO(O)CF.

	Rotación		
	FS(O ₂)OO--(O)CF	FS(O ₂)O--O(O)CF	FS(O ₂)--OO(O)CF
V_o (kcal mol ⁻¹)	11,7	15,1	8,8
ν_{tors} (cm ⁻¹)	89	59	65
I_m (uma Å ²)	31,4	31,1	39,7
$Q_{rot\ int}^{free}$	34,8	34,6	39,1
$Q_{rot\ int}^{tors}$	15,1	22,6	20,5
$Q_{rot\ int}$	15,1	22,3	20,4
$M_{rot\ int}^{free}$	6%	3%	7%

De acuerdo con estos resultados puede concluirse que a 298 K las rotaciones internas en el peróxido FS(O₂)OO(O)CF están prácticamente restringidas y sólo en promedio el 5% de las moléculas podrían rotar libremente. A mayores temperaturas la fracción de moléculas con rotación interna libre sería mayor.

C. Análisis teórico de la energética de la reacción FS(O₂)O + FC(O)O → FS(O₂)OO(O)CF

Para complementar los resultados experimentales de la recombinación de los radicales FS(O₂)O y FC(O)O del Capítulo I.2., se estudiaron los posibles canales de descomposición del peróxido FS(O₂)OO(O)CF. Para determinar las entalpías de disociación se emplearon los valores de las entalpías de formación a 0 K dadas en el Apéndice A, junto con el valor de $\Delta H_{f,0}^{\circ}(\text{FSO}_2) = -95.0$ kcal mol⁻¹, determinado también en este grupo de investigación [30]. En la Figura 4 se muestra el diagrama esquemático de la superficie de energía potencial que surge con estos valores para la reacción FS(O₂)O + FC(O)O. Además se dan los resultados de los cálculos directos con el modelo G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df). En todos estos cálculos se consideran las frecuencias experimentales de los radicales FS(O₂)O [31] y FC(O)O [32].

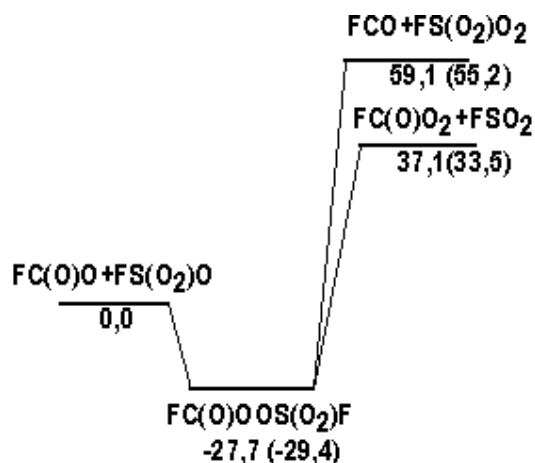


Figura 4. Diagrama esquemático de la superficie de energía potencial para la reacción entre $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y $\text{FC}(\text{O})\text{O}$ ($\Delta H_{r,0}^\circ$ en kcal mol^{-1}), calculado con los $\Delta H_{f,0}^\circ$ determinados a partir de reacciones isodésmicas Apéndice A. Entre paréntesis se dan los resultados con el modelo G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df).

Esto indica que no hay canales posibles que compitan con la rápida estabilización por colisiones del aducto $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ formado. Además, la reacción de recombinación $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{FC}(\text{O})\text{O}$ y las disociaciones $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{-OO}(\text{O})\text{CF}$ muestran un perfil de energía sin un máximo, es decir no se encontró estado de transición sobre la superficie B3LYP/6-311+G(d). De esta forma, los cambios de entalpía son considerados como las respectivas energías de disociación. Por otro lado, se podría pensar que la reacción $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{FC}(\text{O})\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$ también podría ocurrir, pues tiene un valor de $\Delta H_{r,298}^\circ = -19,8 \text{ kcal mol}^{-1}$, que surge de los $\Delta H_{f,298}^\circ$ del Apéndice A y $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{CO}_2) = -94,05 \pm 0,03 \text{ kcal mol}^{-1}$ [44]. Pero como las reacciones de abstracción a menudo presentan valores de energía de activación grandes y por lo tanto coeficientes de velocidad pequeños a temperatura ambiente, se piensa que esta reacción es poco probable. Por ejemplo, si se consideran las entalpías de formación del Apéndice A y las de la Ref. [44], para la reacción $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{FNO}_2 \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{OF} + \text{NO}_2$ se estimó una energía de activación de $23,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ a partir del valor medido de la energía de activación de 10 kcal mol^{-1} de la reacción bimolecular inversa [33]. De igual manera, se encontraron las energías de activación de $18,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ para $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{FCO} \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{OF} + \text{CO}$ (siendo la energía de activación de la reacción inversa de $17,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ [34]) y $14,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ para $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{F}_2 \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{OF} + \text{F}$ [35]. Además, se conocen los valores experimentales de $12,2$; $24,9$ y $14,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ de las energías de activación para la abstracción del átomo de F del F_2O por las moléculas de SF_5 [36], CO [37] y NO_2 [38], respectivamente. Estos hechos, junto con lo estimado en la Sección D de este Capítulo mediante la versión simplificada del modelo SACM permite

concluir que los radicales FS(O₂)O y FC(O)O se recombinan exclusivamente de acuerdo a la reacción FS(O₂)O+FC(O)O+M→FS(O₂)OO(O)OCF+M.

En la Tabla 11 se dan las entalpías de disociación para los peróxidos FS(O₂)OO(O)CF, FC(O)OO(O)CF y FS(O₂)OO(O₂)SF calculadas con las entalpías de formación del Apéndice A, y a partir de cálculos directos con las H^o₂₉₈ de cada especie. También se comparan estos resultados con los valores experimentales conocidos. Para el peróxido FC(O)OO(O)CF tanto el valor encontrado con las entalpías de formación de reacciones isodésmicas como el de cálculos directos (ambos con el modelo G3(MP2)//B3LYP/6-311++G(3df,3pd)) están en muy buen acuerdo con el valor experimental de 31±3 kcal mol⁻¹ [39]. No ocurre lo mismo para el peróxido FS(O₂)OO(O₂)SF, donde el valor experimental de 22,1 kcal mol⁻¹ [40] difiere en 4 kcal mol⁻¹ del calculado con las entalpías de formación estimadas por reacciones isodésmicas a los niveles G3(MP2)//B3LYP/6-311++G(3df,3pd) y G3//B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Con respecto al peróxido mixto, la energía de disociación O-O encontrada a partir de las entalpías de formación del Apéndice A es levemente menor a la del FC(O)OO(O)CF. Los resultados indican que luego de formarse, el peróxido FS(O₂)OO(O)CF se estabiliza por colisiones. Sin embargo, como presenta una energía de disociación O–O menor que la del peróxido más estable FC(O)OO(O)CF, una muestra gaseosa de FS(O₂)OO(O)CF finalmente se degradará formándose el peróxido FC(O)OO(O)CF.

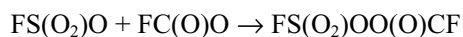
Tabla 11. Entalpías de disociación ($\Delta H^{\circ}_{r,298}$ en kcal mol⁻¹) para los peróxidos FS(O₂)OO(O)CF, FC(O)OO(O)CF y FS(O₂)OO(O₂)SF.

Nivel de teoría	FS(O ₂)OO(O)CF→	FC(O)OO(O)CF→	FS(O ₂)OO(O ₂)SF→
	FS(O ₂)O+FC(O)O	2 FC(O)O	2 FS(O ₂)O
	$\Delta H^{\circ}_{r,298}$	$\Delta H^{\circ}_{r,298}$	$\Delta H^{\circ}_{r,298}$
Con $\Delta H^{\circ}_{f,298}$ de isod. Apéndice A ^a	28,0	28,2	26,1
G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df)	29,7	28,8	---
Experimental	---	31±3 [58]	22,1 [59]

^a cálculos a los nivel de teoría G3(MP2)//B3LYP/6-311++G(3df,3pd) y G3//B3LYP/6-311++G(3df,3pd).

D. Análisis cinético teórico de la reacción FS(O₂)O + FC(O)O → FS(O₂)OO(O)CF

Una manera de interpretar teóricamente el coeficiente de velocidad de la reacción



estudiada en el Capítulo I.2., es mediante la versión simplificada del SACM. Para realizar este análisis, los datos de las especies involucradas que no se conocen experimentalmente se calcularon usando el funcional híbrido B3LYP/6-311+G(3df). Para el conformero más estable del peróxido FS(O₂)OO(O)CF se utilizaron las frecuencias vibracionales listadas en la Tabla 6 de este Capítulo y las constantes rotacionales de 0,109, 0,0299 y 0,0280 cm⁻¹. Para el radical FS(O₂)O se emplearon las frecuencias experimentales de 1177,7 (2), 1055,5, 839,3, 604,1 (2), 533,5 y 369,4 (2) cm⁻¹ [31], y las constantes rotacionales calculadas de 0,181, 0,171 y 0,171 cm⁻¹. Para el radical FC(O)O se consideraron las frecuencias experimentales de 1475, 1098, 960, 735, 519 y 474 cm⁻¹ [32], y las constantes rotacionales calculadas de 0,208, 0,277 y 0,463 cm⁻¹. Teniendo en cuenta la asignación de las frecuencias para el FS(O₂)OO(O)CF (Tabla 6 de este Capítulo), se pudo construir el esquema adiabático de reacción que correlaciona los osciladores o rotores internos que desaparecen y se transforman en movimientos orbitales o rotaciones de los fragmentos durante la disociación. Así la constante rotacional más alta del peróxido y las frecuencias asignadas a los modos torsionales alrededor de los enlaces O-O, S-O y C-O (de 59, 65 y 89 cm⁻¹, respectivamente) y a las deformaciones correspondientes a 237 y 269 cm⁻¹, se correlacionan con las constantes rotacionales de los fragmentos de la siguiente manera (en cm⁻¹):

0,109	↔	0,171
59	↔	0,171
65	↔	0,181
89	↔	0,208
237	↔	0,377
269	↔	0,463

En la Figura 5 se puede observar el potencial radial calculado a lo largo de la coordenada de reacción (enlace O-O) utilizando el nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3d).

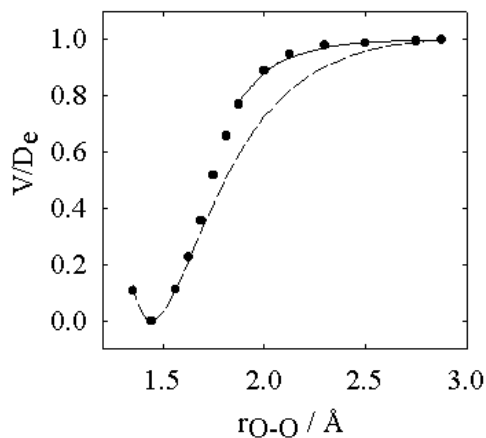


Figura 5. Dependencia del potencial electrónico del FS(O₂)OO(O)CF con la distancia O-O. Los círculos corresponde a los cálculos al nivel B3LYP/6-311+G(3d), la línea sólida indica el ajuste con una función de Morse con $\beta=4,99 \text{ \AA}^{-1}$, y la línea de trazos el ajuste $\beta=4,2 \text{ \AA}^{-1}$ (ver texto).

Como se mencionó en el Capítulo I.1. este perfil suave de energía es característico de las reacciones de fisión simple de un enlace. En ella se muestra también un ajuste con una función de Morse calculada utilizando la energía de disociación de $31,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ correspondiente al enlace O–O en el peróxido ($\Delta H_{r,298}^{\circ}=28,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ de la Tabla 14) y del que surge un $\beta=4,2 \text{ \AA}^{-1}$. Se puede ver que el potencial de Morse da una aproximación pobre del potencial calculado. Pero un buen ajuste de la última parte de dicho potencial, que es importante en los cálculos del SACM, se logró con un valor de $\beta=4,99 \text{ \AA}^{-1}$. Los parámetros centrífugos $a_1=0,3342 \text{ \AA}^{-1}$ y $a_2=0,06599 \text{ \AA}^{-2}$ se obtuvieron a partir del tensor de inercia del peróxido en función de la longitud del enlace O–O. Desafortunadamente, como existe un fuerte acoplamiento entre los modos transicionales no es posible estimar las funciones de switching a lo largo del camino de menor energía. Por lo tanto, el parámetro anisotrópico α se usó para ajustar el valor de k_{∞} experimental. Sin embargo, con el valor de $\alpha/\beta=0,46\pm 0,09$ [41], empleado comúnmente para predecir satisfactoriamente constantes de velocidad desconocidas, se obtuvo $k_{\infty}=3,3\times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 300 K. Este 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. El mejor ajuste se logró empleando los valores de $\beta=4,99 \text{ \AA}^{-1}$ y $\alpha=2,0$, es decir con $\alpha/\beta=0,401$.

Además, se sabe que a grandes valores de α/β las fuerzas angulares desaparecen y la reacción es dominada por fuerzas radiales exclusivamente, entonces el factor de rigidez $f_{\text{rigid}}=k_{\infty}/k_{\infty}(\text{PST})$, considera la disminución de k_{∞} desde su valor en el límite del espacio de las fases $k_{\infty}(\text{PST})$. Para el cálculo de $k_{\infty}(\text{PST})$ se utilizó la formulación dada en el Capítulo I.1. y con el potencial calculado al nivel B3LYP/6-311+G(3d) se obtuvo un valor de $8,1\times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. De esta manera se obtuvo $f_{\text{rigid}}=0,012$ con $\alpha/\beta=0,401$ y se predijo un $f_{\text{rigid}}=0,040$ con $\alpha/\beta=0,46$. Estos resultados están dentro del rango típico observado para otras reacciones de asociación de radicales poliatómicos [41].

Por otro lado, se utilizó también el modelo SACM/CT [47,48] para estimar el f_{rigid} . Para estos cálculos se consideró a la molécula de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ como un aducto no lineal formada por dos rotores lineales y se observó su geometría con el programa Hyperchem para determinar algunos parámetros necesarios para el cálculo. Los grupos $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y $\text{FC}(\text{O})\text{O}$ se consideraron como rotores cuyos ejes se sitúan, respectivamente, a lo largo de los enlaces S-O y O-C, formando un ángulo promedio de 70,5 grados con el eje que une los centros de masa de ambos rotores. Esta distancia entre los centros de masa es de 3,3 Å. Las frecuencias de 915 cm^{-1} (estiramiento O-O), 269 cm^{-1} (bending asimétrico), 237 cm^{-1} (bending simétrico) y 65 cm^{-1} (torsión) se consideraron en el cálculo al igual que las constantes rotacionales promedio de los dos rotores. De esta manera se estimó un $f_{\text{rigid}}=0,011$ (con $\alpha/\beta=0,5$) 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.

Se calculó también el coeficiente de velocidad específico $k(E,J)=W(E,J)/h\rho(E,J)$, para la descomposición del $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ en $\text{FC}(\text{O})\text{O}$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ como función de la energía total E y el momento angular total J, utilizando el SACM. $W(E,J)$ corresponde al número de canales de reacción abiertos, $\rho(E,J)$ a la densidad de estados rotovibratoriales del peróxido. $W(E,J)$ se calculó utilizando $\alpha/\beta=0,401$. Se observa en la Figura 6 que a energías cercanas a la de disociación, $k(E,J)$ disminuye al aumentar J, mientras que a energías mayores las curvas para diferentes valores de J se cruzan.

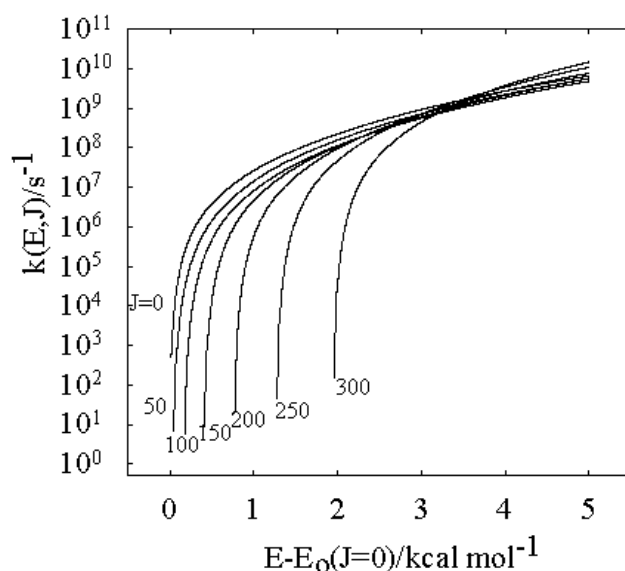


Figura 6. Constante específica de velocidad para la reacción $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF} \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{FC}(\text{O})\text{O}$ calculada con $\alpha/\beta=0,401$.

II. 2. 2 Estudio teórico del radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$

A. Geometría y frecuencias vibratoriales armónicas

Geometría

Para la optimización de la geometría de los conformeros del radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$ se utilizó el nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df). En la Figura 7 se muestran las estructuras correspondientes a ambos conformeros. Considerando los ángulos diedros O1-C2-O3-S4 y C2-O3-S4-F6 , las dos conformaciones encontradas para el radical son trans-gauche (conformero 1) y trans-trans (conformero 2). La diferencia de energía entre ellos es de sólo $0,83 \text{ kcal mol}^{-1}$, siendo la conformación trans-gauche la más estable. En la Tabla 12 se indican los parámetros geométricos respectivos.

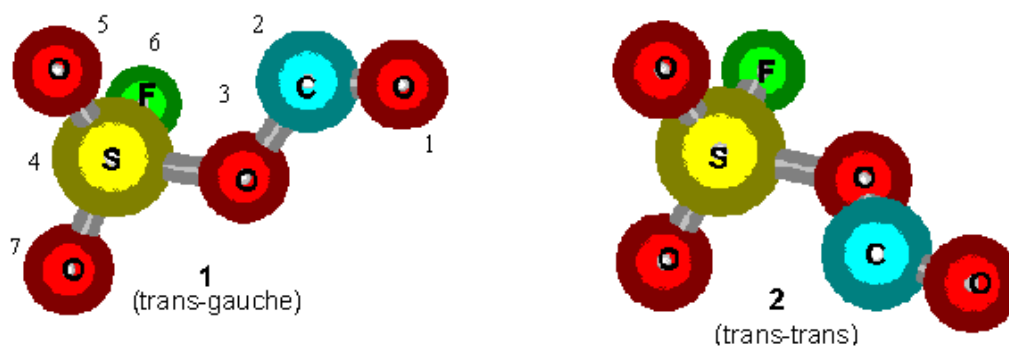


Figura 7. Estructuras de los conformeros del radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$ optimizadas al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df).

Tabla 12. Geometrías de los conformeros del radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$ calculadas al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df). (Longitudes de enlace en angstrom y ángulos en grados).

Parámetros	Conformero 1 (trans-gauche)	Conformero 2 (trans-trans)
R2(C2-O1)	1,165	1,166
R3(C2-O3)	1,385	1,377
R4(O3-S4)	1,624	1,637
R5(S4-O5)	1,411	1,411
R6(S4-F6)	1,563	1,553
R7(S4-O7)	1,408	1,411
A3(O1-C2-O3)	124,4	124,9
A4(C2-O3-S4)	118,3	115,5
A5(O3-S4-O5)	110,5	109,6
A6(O3-S4-F6)	97,5	92,4
A7(O3-S4-O7)	105,1	109,6
D4(O1-C2-O3-S4)	177,4	179,9
D5(C2-O3-S4-O5)	-38,6	69,6
D6(O5-O3-S4-F6)	111,7	110,3
D7(O5-O3-S4-O7)	-137,4	-139,4

En especies con estructuras similares a la del presente radical, como es el caso de los fluorosulfatos de fluor y cloro que poseen el grupo FS(O₂)O, se determinó tanto por experimentos de difracción de electrones en fase gaseosa como por cálculos *ab initio*, que la conformación gauche para la cadena X-O-S-F (X=F, Cl) es la más estable [19]. Por otro lado, la conformación trans para la cadena O=C-O-S del FS(O₂)OCO está de acuerdo con la encontrada para los radicales CF₃OCO (trans-trans con respecto a la cadena F-C-O-C=O, calculada al nivel de teoría B3LYP/6-311G(d,p) [42]) y CH₃OCO (trans-trans respecto a H-C-O-C=O, calculada con el modelo QCISD/6-311G(2d,2p) [43]).

Además, se calculó la geometría molecular del conformero trans-gauche utilizando distintas aproximaciones de la teoría del funcional de la densidad. En efecto, se emplearon los modelos B1LYP, B3PW91, PBE1PBE y mPW1PW91, los cuales emplean diferentes funcionales de intercambio y de correlación. En todos los casos se usó la base 6-311+G(3df). Los resultados obtenidos con los distintos DFT son muy similares. Las longitudes de enlace y los ángulos no difieren en más de ±0,02 Å y ±0,6° respectivamente, de los valores encontrados con el funcional B3LYP.

Si se compara la geometría del conformero más estable del radical FS(O₂)OCO con la de otros compuestos relacionados dados en la Tabla 13, se pueden apreciar ciertas similitudes. Las longitudes de enlace y los ángulos característicos del grupo FS(O₂)O presentes en el radical FS(O₂)OCO son similares a los de otros compuestos que también poseen este grupo, como por ejemplo FS(O₂)OO(O₂)SF, FS(O₂)OF, FS(O₂)OCl y FS(O₂)OCH₃. En promedio, las longitudes de los enlaces y los ángulos sólo difieren en ±0,02 Å y ±2,0° con los estimados para el FS(O₂)OCO. Por otra parte, el radical FS(O₂)OCO puede compararse con los radicales CF₃OCO y CH₃OCO. La longitud del enlace C2-O3 en el radical FS(O₂)OCO es de 1,385 Å, que es semejante a la distancia r(C-O)=1,372 Å del radical CF₃OCO en su conformación más estable [42]. La especie CH₃OCO presenta un valor de r(C-O)=1,339 Å, que resulta menor que los anteriores [43]. Por otro lado, el ángulo O-C=O es similar para FS(O₂)OCO y CF₃OCO, pero difieren en más de 2 grados con el de CH₃OCO.

Tabla 13. Algunos parámetros geométricos del FS(O₂)OCO y compuestos relacionados (Longitudes de enlace en angstrom y ángulos en grados).

Especie	r(S=O)	r(S-F)	r(O-S)	r(C-O)	r(C=O)	A(O-S=O)	A(O-S-F)	A(O-C=O)	Ref.
FS(O ₂)OCO	1,411	1,563	1,624	1,385	1,165	110,5	97,5	124,4	^{a,c}
FS(O ₂)OO(O ₂)SF	1,406	1,539	1,620	---	---	107,2	98,2	---	[4] ^e
FS(O ₂)OF	1,409	1,545	1,606	---	---	108,8	94,0	---	[19] ^c
FS(O ₂)OCl	1,401	1,537	1,589	---	---	108,3	100,1	---	[19] ^c
FS(O ₂)OCH ₃	1,410	1,545	1,558	1,420	---	109,5	96,8	---	[20] ^c
CF ₃ OCO	---	---	---	1,372	1,171	---	---	124,8	[42] ^c
CH ₃ OCO	---	---	---	1,339	1,182	---	---	127,1	[43] ^c

^a Este trabajo.

^e Experimental.

^c Calculado.

Frecuencias vibracionales armónicas

Las frecuencias vibracionales y las intensidades IR se calcularon para las dos conformaciones del radical FS(O₂)OCO al nivel B3LYP/6-311+G(3df). Todas las frecuencias encontradas son reales y positivas. En la Tabla 14 se listan los valores anteriores junto con las asignaciones aproximadas que se realizaron observando la animación de los modos normales correspondientes a las frecuencias. Algunos de los modos están fuertemente mezclados por lo tanto las asignaciones dadas aquí son sólo aproximadas. Por ejemplo, en el caso del conformero 1 se observó un considerable acoplamiento entre los modos vibracionales de frecuencias de 420 y 606 cm⁻¹ y para el conformero 2 entre los modos correspondientes a las frecuencias 164 y 433 cm⁻¹.

Tabla 14. Frecuencias vibracionales correspondientes a los conformeros del FS(O₂)OCO calculadas al nivel B3LYP/6-311+G(3df) (en cm⁻¹), asignaciones aproximadas e intensidades IR (en km mol⁻¹).

Conformero 1			Conformero 2		
Frec.	Intensidad	Asignación aproximada	Frec.	Intensidad	Asignación aproximada
78	0,4	torsión S-O	58	0,002	torsión S-O
158	4	torsión C-O	164	2	torsión C-O
177	3	def. fuera del plano OCO	175	5	def. fuera del plano OCO
360	2	bend FSO	349	4	bend FSO
370	2	def. fuera del plano SOC	365	0,2	def. fuera del plano SOC
420	4	wag FS(O ₂)O	433	3	bend O=S=O
514	13	rock FSO ₂	514	22	rock FSO ₂
523	15	umbrella FS(O ₂)O	518	11	umbrella FS(O ₂)O
606	138	wag FS(O ₂)O	605	144	wag FS(O ₂)O
800	164	est. S-F	818	260	est. S-O
825	330	est. S-O	833	217	est. S-F
939	244	est. C-O	958	243	est. C-O
1253	159	est. sim. O=S=O	1254	146	est. sim. O=S=O
1497	244	est. asim. O=S=O	1485	243	est. asim. O=S=O
1930	244	est. C=O	1927	262	est. C=O

Las cargas electrónicas promedio sobre los distintos átomos se calcularon al mismo nivel de teoría y se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Carga electrónica total sobre los átomos de ambos conformeros del FS(O₂)OCO al nivel B3LYP/6-311+G(3df) (en unidades de e⁻).

Átomo	Conformero 1 (trans-gauche)	Conformero 2 (trans-trans)
O(1)	-0,43	-0,44
C(2)	0,69	0,69
O(3)	-0,41	-0,38
S(4)	1,1	1,0
O(5)	-0,39	-0,36
F(6)	-0,17	-0,16
O(7)	-0,36	-0,36

Las frecuencias vibracionales y las intensidades IR calculadas con los funcionales B1LYP, B3PW91, PBE1PBE y mPW1PW91 con la base 6-311+G(3df), para el conformero 1 del radical no difieren en mas de 59 cm⁻¹ de las de la Tabla 14 con el funcional B3LYP.

B. Estudio de las rotaciones internas del radical FS(O₂)OCO

Para hacer un estudio de los conformeros rotacionales más estables del radical FS(O₂)OCO y hallar las barreras de energía entre ellos, se tuvo en cuenta que en esta especie existen dos rotaciones internas posibles. Estas son las correspondientes a los enlaces CO-SO y OC-OS. Se calculó entonces la energía total en función de los respectivos ángulos diedros (potenciales torsionales). Para ello, se fijó un dado ángulo diedro y se realizó la optimización completa del resto de los parámetros geométricos al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(d). En la Figura 8 se muestran los potenciales obtenidos de esta manera y los calculados al nivel B3LYP/6-311+G(3df)//B3LYP/6-311+G(d).

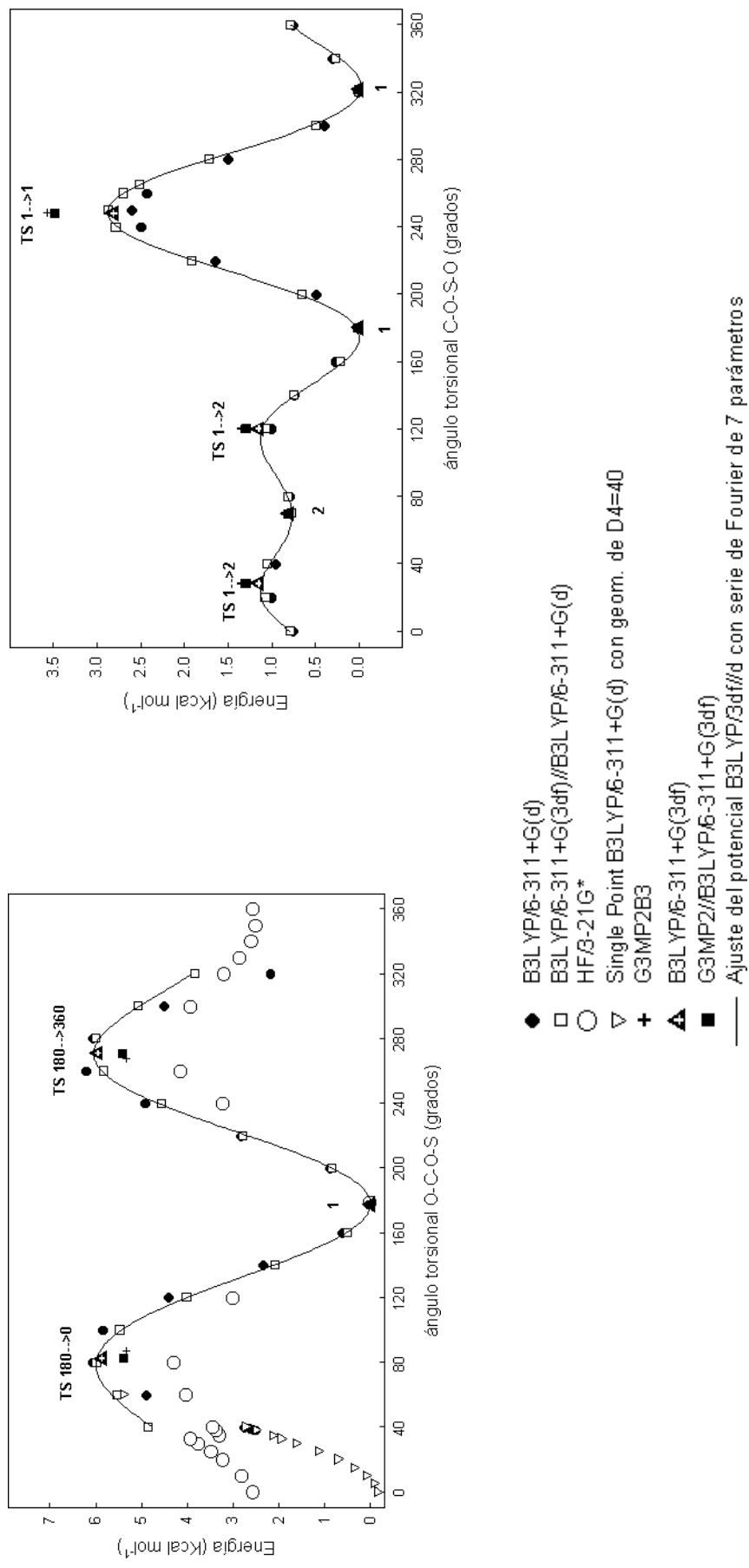


Figura 8. Energía potencial para las rotaciones internas alrededor de los enlaces CO-SO y OC-OS en el radical FS(O₂)OCO.

Puede verse que la forma de los potenciales correspondientes a cada torsión no difiere considerablemente al pasar de un nivel a otro. También se representan los ajustes de los potenciales al nivel B3LYP/6-311+G(3df)//B3LYP/6-311+G(d) obtenidos con la siguiente serie de Fourier

$$V = a + \sum b_n \cos(n\theta) + \sum c_n \sin(n\theta)$$

En la Tabla 16 se listan los coeficientes a , b_n y c_n obtenidos por un ajuste no lineal de cuadrados mínimos. Del análisis de las configuraciones moleculares para los mínimos y máximos de ambos potenciales torsionales surgen dos conformeros para el radical FS(O₂)OCO: trans-gauche (conformero 1) y trans-trans (conformero 2), siendo el primero 0,8 kcal mol⁻¹ más estable.

Tabla 16. Coeficientes de las series de Fourier truncadas que ajustan los potenciales torsionales calculados utilizando la teoría B3LYP/6-311+G(3df)//B3LYP/6-311+G(d) (en kcal mol⁻¹).

Rotación	a	b ₁	b ₂	b ₃	c ₁	c ₂	c ₃
FS(O ₂)O-CO	3,749	1,375	-2,186	0,179	-0,013	0,370	0,091
FS(O ₂)-OCO	1,009	-0,169	-0,594	0,550	-0,411	0,554	0,269

Para estimar más exactamente estas estructuras de equilibrio y las de los estados de transición rotacionales que las vinculan, se determinaron sus geometrías moleculares y energías a los nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df), G3(MP2)B3 y G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df). En la Figura 9 se esquematizan las estructuras correspondientes a la geometría B3LYP/6-311+G(3df) y en la Figura 8 se indican las energías totales calculadas con los tres niveles indicados anteriormente. Puede verse que las energías correspondientes a las estructuras de equilibrio y estados de transición calculadas al B3LYP/6-311+G(3df) prácticamente coinciden con los mínimos y máximos respectivos de los potenciales torsionales al B3LYP/6-311+G(3df)//B3LYP/6-311+G(d). Con respecto a los cálculos con los modelos G3(MP2)B3 y G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df), puede apreciarse un completo acuerdo entre ellos, independientemente de que emplean diferentes niveles de teoría en el cálculo de sus respectivas geometrías (B3LYP/6-31G(d) y B3LYP/6-311+G(3df)). Por otro lado, se observan diferencias mas notables entre las energías calculadas al B3LYP/6-311+G(3df) y G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df).

Al mejor nivel de cálculo empleado aquí, G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df), se encontraron tres barreras para la rotación alrededor del enlace CO-SO, dos de 1,30 kcal mol⁻¹ y otra de 3,5 kcal mol⁻¹. Con respecto a la rotación alrededor del enlace OC-OS, se encontraron dos barreras de 5,4 kcal mol⁻¹. No fue posible completar el cálculo del potencial torsional para valores de ángulo diedro OCOS menores que 40 y mayores que 320 grados, ya que no se pudieron hallar estructuras con dichos ángulos por la fuerte interacción entre el átomo de oxígeno del grupo C=O y los átomos de O y F del FS(O₂)O.

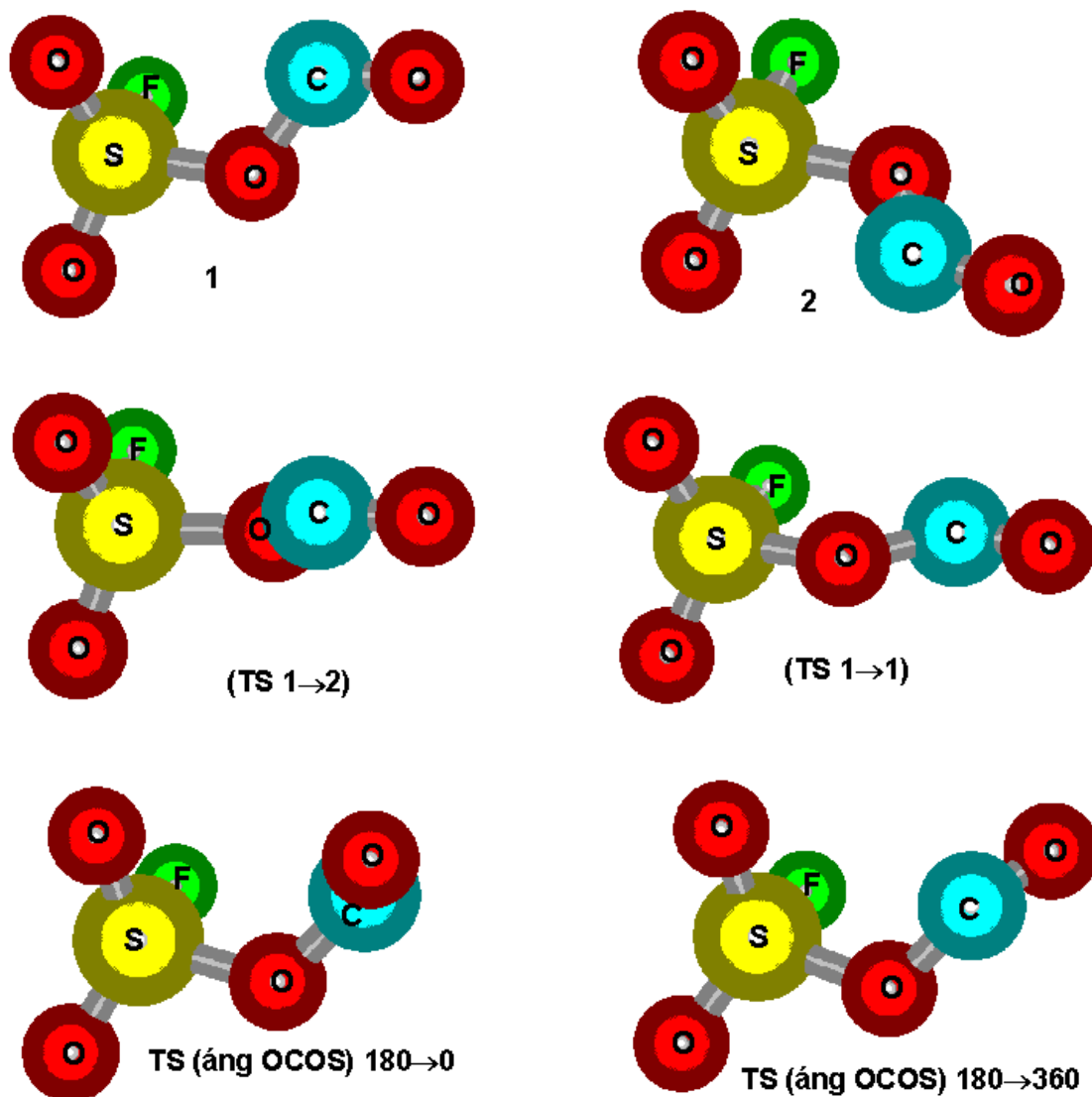


Figura 9. Estructuras de los conformeros del radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$ y de los estados de transición rotacionales que los vinculan optimizadas al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df).

Puesto que a temperatura ambiente la energía térmica calculada con las frecuencias correspondientes al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df), como se indicó en la Sección II.2.1.B., es de $3,3 \text{ kcal mol}^{-1}$, es de esperar que las barreras pequeñas de $1,30 \text{ kcal mol}^{-1}$ alrededor del enlace CO-SO sean fácilmente superadas.

Para poder determinar si las rotaciones en torno a los enlaces OC-OS y CO-SO eran libres o restringidas a 298 K, se procedió de igual manera que para el peróxido mixto en la Sección II.2.1.B., utilizando las ecuaciones (1)-(6). Según los resultados al nivel de teoría G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df) para la rotación interna OC-OS se tiene una barrera $V_0=5,4$ kcal mol⁻¹, la frecuencia correspondiente a esa torsión es de $\nu_{\text{tors}} = 158$ cm⁻¹ y el momento de inercia I_m , estimado a partir de la geometría B3LYP/6-311+G(3df) según se indicó anteriormente, es de $I_m = 14,1$ amu Å². Esto conduce a $Q_{\text{rot int}}^{\text{tors}} = 8,8$; $Q_{\text{rot int}}^{\text{free}} = 23,4$; $Q_{\text{rot int}} = 9,2$ y $M_{\text{rot int}}^{\text{free}}(\text{OC-OS}) = 17\%$. De igual forma se calculó la fracción de moléculas para la rotación interna en torno al enlace CO-SO a partir de los siguientes datos al mismo nivel de cálculo: la mayor barrera es de $V_0=3,4$ kcal mol⁻¹, la frecuencia correspondiente a la torsión S-O es de $\nu_{\text{tors}} = 78$ cm⁻¹ e $I_m = 35,9$ amu Å². Esto conduce a $Q_{\text{rot int}}^{\text{tors}} = 17,2$; $Q_{\text{rot int}}^{\text{free}} = 37,2$; $Q_{\text{rot int}} = 18,0$ y $M_{\text{rot int}}^{\text{free}}(\text{CO-SO}) = 22\%$. De acuerdo a estos resultados puede concluirse que a 298 K las rotaciones internas en el radical FS(O₂)OCO están parcialmente restringidas y solo en promedio el 20% de las moléculas podrían rotar libremente. Si la temperatura aumenta la fracción de moléculas con rotación interna libre sería mayor.

D. Análisis teórico de la energética de la reacción FS(O₂)O + CO → FS(O₂)OCO

Como se explicó en el Capítulo I.2. hemos estudiado mediante la técnica de fotólisis flash con láser las reacciones de recombinación de FS(O₂)O con FC(O)O y CO a 296 K. Para la última reacción se determinó un coeficiente de velocidad en el límite de alta presión de $(4,3 \pm 0,9) \times 10^{-17}$ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹. Este pequeño valor sugiere la presencia de un proceso activado. Resultó entonces conveniente realizar un estudio de la superficie de energía potencial de la reacción FS(O₂)O+CO→FS(O₂)OCO por medio de cálculos con la teoría del funcional de la densidad y el modelo Gaussian 3.

La optimización de la geometría de todas las especies se realizó a los niveles de teoría B3LYP/6-31G(d) y B3LYP/6-311+G(3df). Para el isómero más estable del radical FS(O₂)OCO, los estados de transición [FS(O₂)O--CO][#] y [FS(O₂)--OCO][#] y el radical FSO₂ se calcularon las frecuencias con los métodos anteriores, mientras que para las otras especies se emplearon las siguientes frecuencias experimentales: 2349,3; 1384,9 y 667,3 (2) cm⁻¹ para el CO₂ [44], 2169,5 cm⁻¹ para el CO y para el radical FS(O₂)O las mencionadas en la Sección II.2.1.D. [31]. Todas las frecuencias se tuvieron en cuenta tanto en las correcciones de las energías del punto cero, como para verificar si los estados de transición encontrados presentaban una sola frecuencia imaginaria. Las energías totales de los productos, reactivos y estados de transición se calcularon usando B3LYP/6-311+G(3df)//B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-311+G(3df), G3(MP2)B3) y G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df). La Tabla 17 resume los resultados obtenidos y la Figura 10 esquematiza la superficie de energía potencial correspondiente al modelo G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df) y al funcional de la densidad B3LYP/6-311+G(3df). De acuerdo a estos

resultados el estado de transición $[\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}-\text{CO}]^\ddagger$ está ubicado por encima de los reactivos $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y CO . Luego de su formación, el radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$ se puede estabilizar respecto a los reactivos y eventualmente, para disociarse en FSO_2 y CO_2 debería superar una barrera electrónica.

Tabla 17. Entalpías de reacción y barreras de activación (ΔH° en kcal mol^{-1}) para la reacción $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}+\text{CO}$.

Nivel de teoría	$\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}+\text{CO} \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$		$\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO} \rightarrow \text{FSO}_2+\text{CO}_2$		$\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}+\text{CO} \rightarrow \text{FSO}_2+\text{CO}_2$
	$\Delta H^\circ_{r,0}$	barrera $\Delta H^\circ_0^\ddagger$	$\Delta H^\circ_{r,0}$	barrera $\Delta H^\circ_0^\ddagger$	$\Delta H^\circ_{r,0}$
B3LYP/6-311+G(3df)//B3LYP/6-31G(d)	-5,6	3,9	-44,3	14,9	-49,9
B3LYP/6-311+G(3df)	-5,3	4,9	-42,6	15,6	-47,9
G3(MP2)// B3LYP/6-31G(d)	-9,3	3,0	-36,5	21,3	-45,8
G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df)	-8,8	4,2	-36,2	22,8	-45,0
Experimental (Ref. [45])	---	5,67	---	15,56	---
A partir de $\Delta H^\circ_{r,0}$	-5,3	---	-36,5	---	-41,8

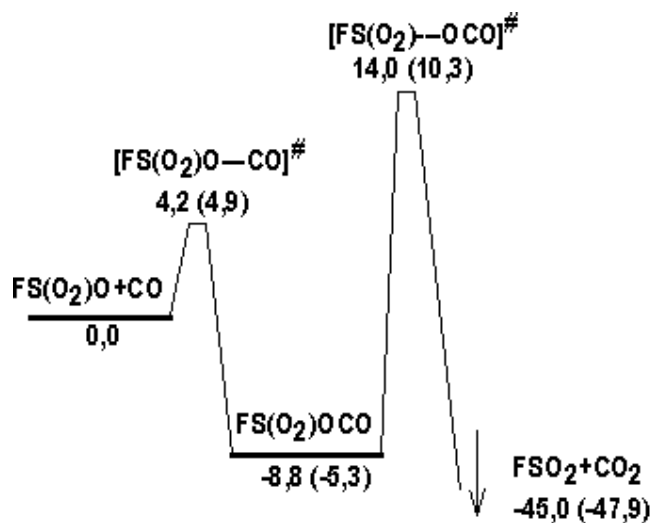
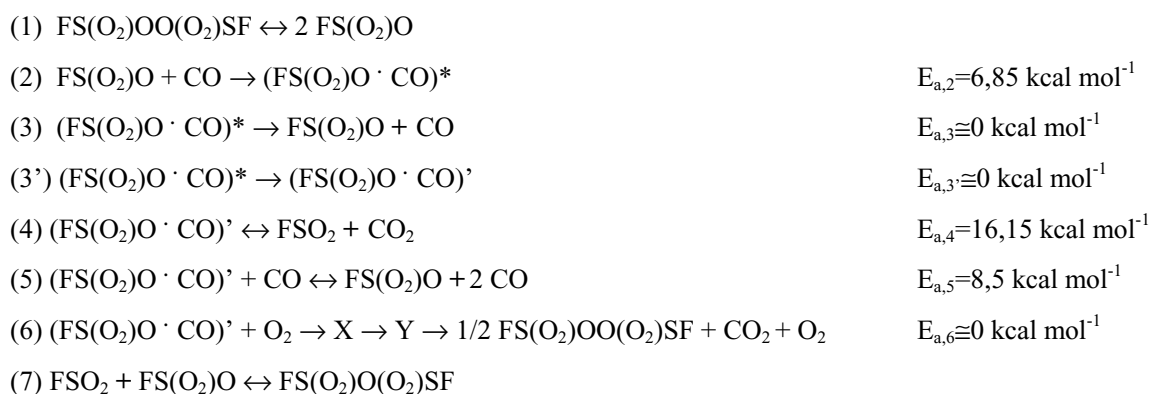


Figura 10. Diagrama esquemático de la superficie de energía potencial para la reacción entre $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y CO calculado con el modelo G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df). Entre paréntesis se dan los resultados con el funcional B3LYP/6-311+G(3df) (en kcal mol^{-1}).

Para la reacción $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$ los $\Delta H_{r,0}^\circ$ obtenidos con el modelo G3(MP2) son en promedio $3,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ más negativos que los que surgen con el funcional B3LYP para una misma base. Al pasar de la base B3LYP/6-31G(d) a la B3LYP/6-311+G(3df) las diferencias en los $\Delta H_{r,0}^\circ$ obtenidos son menores. Los valores encontrados a los distintos niveles de teoría para la barrera correspondiente a la adición $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{CO}$ van desde $3,0$ a $4,9 \text{ kcal mol}^{-1}$. Con respecto a la disociación del $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$ en FSO_2 y CO_2 las entalpías de reacción calculadas con el modelo G3(MP2) son más positivas que las encontradas con el funcional de la densidad B3LYP, en $7,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ para la base B3LYP/6-31G(d) y $6,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ para B3LYP/6-311+G(3df). Los valores hallados para la barrera correspondiente varían entre $14,9$ y $22,8 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Se determinaron también las $\Delta H_{r,0}^\circ$ a partir de las $\Delta H_{f,0}^\circ$ de cada especie. Los valores de entalpías de formación a 0 K empleados para CO y CO_2 provienen de datos de literatura [44], mientras que para $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y FSO_2 se usaron las entalpías de formación estimadas por medio de reacciones isodésmicas en este trabajo de tesis (Apéndice A): $\Delta H_{f,0}^\circ(\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}) = -152,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (G3(MP2)//B3LYP/6-311++G(3df,3pd)); $\Delta H_{f,0}^\circ(\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}) = -120,0 \pm 3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (G3(MP2)//B3LYP/6-311++G(3df,3pd)) y $\Delta H_{f,0}^\circ(\text{FSO}_2) = -95,0 \pm 3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (CBS-q). Los resultados están de acuerdo con los valores obtenidos por cálculo directo con las entalpías a 0 K para los distintos niveles de teoría y se muestran en la Tabla 20.

Como se dijo en el Capítulo I.2., nuestros resultados se pueden analizar teniendo en cuenta el estudio experimental de la reacción térmica entre $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ y CO en el rango de temperaturas entre 263 - 298 K realizado por Schumacher y colaboradores [45]. Ellos encontraron que $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{O}_2)\text{SF}$ y CO_2 son los productos de la reacción, y para explicar la cinética del sistema propusieron el siguiente mecanismo de reacción:



Este mecanismo 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 CO para formar los radicales excitados $(\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} \cdot \text{CO})^*$. Estos radicales pueden disociarse para dar nuevamente $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y CO o transformarse en el intermediario $(\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} \cdot \text{CO})'$. Para los procesos (3) y (3') se asumieron energías de activación cercanas a cero. Los radicales

(FS(O₂)O · CO)' así formados pueden disociarse en FSO₂ y CO₂ o reaccionar con CO para dar FS(O₂)O y dos moléculas de CO. Luego por recombinación de los radicales FS(O₂)O y FSO₂ se obtiene el producto FS(O₂)O(O₂)SF. El agregado de O₂ inhibe la formación de esta especie ya que la reacción del intermediario (FS(O₂)O · CO)' con O₂ genera FS(O₂)OO(O₂)SF, CO₂ y O₂ [46] a través de un mecanismo aun no bien conocido. Existe una correspondencia entre las especies propuestas por Schumacher y colaboradores y las consideradas aquí: (FS(O₂)O · CO)* equivale al radical FS(O₂)OCO en un estado vibracionalmente excitado del nivel electrónico fundamental ([FS(O₂)O--CO][#]) y el intermediario (FS(O₂)O · CO)' al radical FS(O₂)OCO.

Si se consideran los resultados obtenidos al nivel de teoría G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df), la energía de activación estimada para la reacción FS(O₂)O+CO→FS(O₂)OCO a partir de la barrera calculada ($\Delta H_0^\ddagger = 4,2 \text{ kcal mol}^{-1}$) es de $E_{a,\infty} = \Delta H_0^\ddagger + 2 RT = 5,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, que es cercana al valor experimental de $6,85 \text{ kcal mol}^{-1}$ [45]. Pero el resultado al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df) ($\Delta H_0^\ddagger = 4,9 \text{ kcal mol}^{-1}$) conduce a una $E_{a,\infty} = 6,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ que concuerda mejor con el valor experimental. Por otro lado, la energía de activación calculada para la descomposición FS(O₂)OCO→FSO₂+CO₂ a partir de la barrera calculada con G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df) de $\Delta H_0^\ddagger = 22,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ es de $23,4 \text{ kcal mol}^{-1}$. Asimismo, el valor obtenido con el funcional B3LYP/6-311+G(3df) partiendo de $\Delta H_0^\ddagger = 15,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ conduce a $E_{a,\infty} = 16,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, que prácticamente coincide con el valor experimental de $16,15 \text{ kcal mol}^{-1}$ [45]. En la Tabla 16 se pueden comparar los valores de ΔH_0^\ddagger experimentales con los calculados.

Se investigaron también las posibles reacciones del radical FS(O₂)OCO con CO y con O₂ para obtener los radicales estables FS(O₂)OC(O)CO y FS(O₂)OC(O)O₂. En el primer caso se encontró una barrera de activación de $7,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df)//B3LYP/6-31G(d), que es levemente inferior al valor experimental de $8,5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Con respecto a la reacción entre el radical FS(O₂)OCO y el O₂, no se encontró ninguna barrera para esta reacción al mismo nivel de teoría y la entalpía de reacción a 298 K correspondiente es de $-25,8 \text{ kcal mol}^{-1}$. Esto sugiere que la reacción con O₂ es el canal más importante para el consumo del radical FS(O₂)OCO.

E. Análisis teórico de la cinética de la reacción FS(O₂)O + CO → FS(O₂)OCO

Por medio de la teoría del estado de transición (ver Capítulo II.1.) fue posible calcular una cota superior del coeficiente de velocidad para la reacción FS(O₂)O + CO a 296 K. Para el cálculo de las funciones de partición se tuvieron en cuenta las frecuencias experimentales del FS(O₂)O y del CO mencionadas anteriormente y para el estado de transición [FS(O₂)O--CO][#] se consideraron las frecuencias calculadas con B3LYP/6-311+G(3df): 2188, 1425, 1193, 842, 779, 537, 527, 492, 370, 367, 286, 135, 98, 50 y 249i. Para el radical FS(O₂)O y el estado de transición [FS(O₂)O--CO][#] se usaron respectivamente las constantes rotacionales 0,181, 0,171 y 0,171 cm⁻¹ y 0,161, 0,0454 y 0,0449 cm⁻¹, que resultan de las geometrías optimizadas al B3LYP/6-311+G(3df). Para CO se usó el valor experimental de $1,930 \text{ cm}^{-1}$.

Con el valor de 4,2 kcal mol⁻¹ para la barrera de esta reacción proveniente del cálculo G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df) se obtuvo un valor de $k_{\infty}=2,1 \times 10^{-16}$ cm³ moléc.⁻¹ s⁻¹ y con la barrera de 4,9 kcal mol⁻¹ del cálculo B3LYP/6-311+G(3df) un valor de $k_{\infty}=6,3 \times 10^{-17}$ cm³ moléc.⁻¹ s⁻¹. Este último valor solo difiere en un factor 1,5 de nuestro valor experimental de $4,3 \pm 0,9 \times 10^{-17}$ cm³ moléc.⁻¹ s⁻¹. Para reproducir este valor de k_{∞} se necesitaría una barrera electrónica de 5,1 kcal mol⁻¹. Si se emplea la barrera de 5,67 kcal mol⁻¹, que surge de la energía de activación experimental de 6,85 kcal mol⁻¹, la k_{∞} que resulta es de $1,6 \times 10^{-17}$ cm³ moléc.⁻¹ s⁻¹.

En los cálculos anteriores de k_{∞} con la teoría del estado de transición fue necesario calcular las funciones de partición para FS(O₂)O, CO y [FS(O₂)O--CO][#], y en todos los casos se consideraron todas las frecuencias del estado de transición como modos vibracionales. Sin embargo, es bien sabido que en algunos casos los modos de baja frecuencia pueden corresponder a rotaciones internas libres o restringidas por un potencial rotacional. Como se discutió anteriormente en este Capítulo, en el radical FS(O₂)OCO se pueden considerar dos rotaciones internas correspondientes a los enlaces CO-SO y OC-OS. En el caso del estado de transición [FS(O₂)O--CO][#] el enlace OC-OS corresponde a la coordenada de reacción, pero la rotación alrededor del enlace CO-SO podría ser posible. Se consideró el caso extremo de rotación interna libre en torno a este enlace de manera que la frecuencia de 50 cm⁻¹ correspondiente a la torsión CO-SO no se incluyó en la función de partición vibracional del estado de transición. Por otro lado, se calculó la función de partición correspondiente a esta rotación interna libre con la expresión $Q_{\text{rot int}}^{\text{free}}=11,381(T/1000 \text{ K } I_m/\text{uma } \text{Å}^2)^{1/2}$ según se explicó en el Capítulo II.1.. El momento de inercia efectivo I_m se estimó a partir de la geometría del estado de transición calculada al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df) siendo de 57,7 uma Å². Con estas consideraciones la función de partición del estado de transición paso de un valor de $5,2 \times 10^{34}$ (sin considerar rotaciones internas) a $5,3 \times 10^{35}$. Esto conduce a los siguientes valores de k_{∞} para la reacción FS(O₂)O+CO: $2,1 \times 10^{-15}$ cm³ moléc.⁻¹ s⁻¹ (con $\Delta H_0^{\circ \#} = 4,2$ kcal mol⁻¹) y $6,4 \times 10^{-16}$ cm³ moléc.⁻¹ s⁻¹ (con $\Delta H_0^{\circ \#} = 4,9$ kcal mol⁻¹). Puede verse que al considerar la rotación interna CO-SO como libre el coeficiente de velocidad aumenta un orden de magnitud.

Conclusiones

- Del estudio de las rotaciones internas en el peróxido FS(O₂)OO(O)CF y en el radical FS(O₂)OCO, se encontró que el primero presenta cuatro conformeros rotacionales y el segundo dos. En el caso del peróxido, ellos adoptan una estructura de “libro abierto” característica de los peróxidos.
- Las geometrías y las frecuencias vibracionales de los conformeros más estables de ambas especies se determinaron al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df). El FS(O₂)OO(O)CF presenta una estructura anti-gauche⁺ respecto a los ángulos diedros F3-C2-O4-O5 y O4-O5-S6-F8, siendo este último de 70,3°. La longitud del enlace O-O y el ángulo diedro C-O-O-S tienen valores intermedios a los

encontrados experimentalmente en los peróxidos FC(O)OO(O)CF y $\text{FS(O}_2\text{)OO(O}_2\text{)SF}$. En el radical $\text{FS(O}_2\text{)OCO}$ la estructura más estable presenta conformación trans-gauche respecto de los ángulos diedros O1-C2-O3-S4 y C2-O3-S4-F6. Los parámetros geométricos y las frecuencias vibracionales encontrados para estas dos especies están en muy buen acuerdo con los de otros compuestos con grupos similares. Se cree entonces que las geometrías encontradas al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df) son buenas aproximaciones de sus estructuras. De manera que pueden emplearse para realizar otro tipo de cálculos.

- Al mejor nivel de teoría empleado aquí, es decir G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df), se encontraron las siguientes barreras para las rotaciones internas del peróxido $\text{FS(O}_2\text{)OO(O)CF}$: dos barreras de $11,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ para la rotación alrededor del enlace OC-OO; una barrera pequeña de $2,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ y otra de $15,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ para la rotación CO-OS y las barreras de $8,8$; $5,5$ y $3,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ para la rotación en torno al enlace OO-SO. De estos resultados surge que a 298 K las rotaciones internas en el peróxido $\text{FS(O}_2\text{)OO(O)CF}$ están prácticamente restringidas y sólo en promedio el 5% de las moléculas podrían rotar libremente.
- El radical $\text{FS(O}_2\text{)OCO}$ presenta tres barreras para la rotación alrededor del enlace CO-SO, dos de $1,30 \text{ kcal mol}^{-1}$ y otra de $3,5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Con respecto a la rotación alrededor del enlace OC-OS, se encontraron dos barreras de $5,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ (G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df)). De acuerdo a estos resultados a 298 K las rotaciones internas en este radical están parcialmente restringidas y solo en promedio el 20% de las moléculas podrían rotar libremente. Si la temperatura aumenta la fracción de moléculas con rotación interna libre sería mayor.
- Se estimó una entalpía de disociación del enlace O-O para $\text{FS(O}_2\text{)OO(O)CF}$ de $28,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ a 298 K ($27,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ a 0 K). Esta es superior a la que presenta el $\text{FS(O}_2\text{)OO(O}_2\text{)SF}$, pero es inferior a la del FC(O)OO(O)CF .
- Con el modelo SACM se predijo una constante de velocidad de $3,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para la reacción $\text{FS(O}_2\text{)O} + \text{FC(O)O} \rightarrow \text{FS(O}_2\text{)OO(O)CF}$ que concuerda razonablemente bien con el valor experimental $(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Capítulo I.2.). Un valor mas cercano al experimental se encuentra con el modelo SACM/CT ($8,8 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$).
- Se estimó una cota superior para la constante de velocidad de la reacción $\text{FS(O}_2\text{)O} + \text{CO} \rightarrow \text{FS(O}_2\text{)OCO}$. Con un valor de $4,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ 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 $4,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (del cálculo B3LYP/6-311+G(3df)) un

valor de $6,3 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Siendo este último valor un factor 1,5 mayor que el valor experimental de $(4,3 \pm 0,9) \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Capítulo I.2.). Si se emplea la barrera de $5,7 \text{ kcal mol}^{-1}$, que surge de la energía de activación experimental de $6,9 \text{ kcal mol}^{-1}$, resulta $k_{\infty,4} = 1,6 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, que es aproximadamente un factor 3 menor que la experimental. Para reproducir el valor de la constante de velocidad experimental se necesitaría una barrera electrónica de $5,1 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Referencias

- [1] M.E. Tucceri, M.P. Badenes, A.E. Croce, C.J. Cobos, *Chem. Commun.*, 1 (2001) 71-72.
- [2] M.E. Tucceri, M.P. Badenes, A.E. Croce, C.J. Cobos, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 1832-1839.
- [3] C.W. Bauschlicher Jr., A. Ricca, *J. Phys. Chem.*, 102 (1998) 4722.
- [4] K. Hagen, K. Hedberg, G. Gard and F. Aubke, *J. Mol. Struct.*, 567 (2001) 1-10.
- [5] H-G Mack and H. Oberhammer, *Advance in Molecular Structure Research*, 3 (1997) 83-115.
- [6] H-G Mack, C.O. Della Védova, H. Oberhammer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 1145.
- [7] G.A. Khachkuruzov, I.N. Przhevalskii, *Opt. Spectrosc.*, 36 (1974) 299.
- [8] L. Hedberg, K. Hedberg, P.G. Eller, R.R. Ryan, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 232.
- [9] M. Birk, R.R. Friedl, E.A. Cohen, H.M. Pickett, S.P. Sander, *J. Chem. Phys.*, 91 (1989) 6588.
- [10] H. Sun, C-J. Chen and J.W. Bozzelli, *J. Phys. Chem. A*, 104 (2000) 8270-8282.
- [11] H. Hass and H. Oberhammer, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 6146.
- [12] C.J. Marsden, L.S. Bartell, F.P. Diodati, *J. Mol. Struct.*, 39 (1977) 253.
- [13] P. Zylka, H. Oberhammer and K. Seppelt, *J. Mol. Struct.*, 243 (1991) 411.
- [14] D. Käss, H. Oberhammer, D. Brandes, A. Blaschette, *J. Mol. Struct.*, 40 (1977) 65.
- [15] R. Kopitzky, H. Willner, H-G. Mack, A. Pfeiffer and H. Oberhammer, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 6208-6213.
- [16] D. Scheffler, I. Schaper, H. Willner, H-G. Mack and H. Oberhammer, *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 339-344.
- [17] R. Savoie, P.A. Giguère, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 277-287.
- [18] E.L. Varetti, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 429 (1998) 121-130.
- [19] F. Aubke, B. Casper, H.S.P. Müller, H. Oberhammer and H. Willner. *J. Mol. Struct.*, 346 (1995) 111-120.
- [20] I. Hargittai, R. Seip, K.P. Nair, C.O. Britt, J.E. Boggs, B.N. Cyvin, *J. Mol. Struct.*, 39 (1977) 1.
- [21] T.S. Dibble and J.S. Francisco, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 5010.
- [22] A.J. Arvia, P.J. Aymonino, H.J. Schumacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 316 (1962) 327.
- [23] M.L. McKee and T.R. Webb, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 11292.
- [24] A.M. Qureshi, L.E. Levchuk and F. Aubke, *Can. J. Chem.*, 49 (1971) 2544.

- [25] J.R. Durig and D. W. Wertz, *J. Molec. Spectroscopy*, 25 (1968) 467-478.
- [26] H.A. Carter and J.M. Shreeve, *Spectrochimica Acta*, 29A (1973) 1321.
- [27] C.O. Della Védova, H-G. Mack, *J. Mol. Struct.*, 274 (1992) 25.
- [28] K. S. Pitzer and W.D. Gwinn, *J. Chem. Phys.*, 10 (1942) 428-439.
- [29] J. Troe, *J. Chem. Phys.*, 66 (1977) 4758-4775.
- [31] C.H. Warren, *Chem. Phys. Lett.*, 68 (1979) 407.
- [32] G.A. Argüello, H. Grothe, M. Kronberg, H. Willner and H.G. Mack, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 17525.
- [33] R. Gatti and H.J. Schumacher, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 62 (1968) 159.
- [34] E. Vasini and H.J. Schumacher, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 94 (1975) 39.
- [35] E. Castellano and H.J. Schumacher, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 44 (1965) 57.
- [36] A.C. González and H.J. Schumacher, *J. Photochem.*, 20 (1982) 85.
- [37] A.E. Croce, C.A. Tori and E. Castellano, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 162 (1989) 161.
- [38] E.R. De Staricco, J.E. Sicre and H.J. Schumacher, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 39 (1963) 337.
- [39] A.J. Arvia, P.J. Aymonino, H.J. Schumacher, *Spectrochim. Acta*, 18 (1962) 1299.
- [40] C.J. Cobos, A.E. Croce de Cobos, H. Hippler and E. Castellano, *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 3089.
- [41] C.J. Cobos, J. Troe, *J. Chem. Phys.*, 83 (1985) 1010.
- [42] S. von Ahsen, J. Hufen, H. Willner and J. S. Francisco. *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 1189-1195.
- [43] J.S. Francisco, *Chem. Phys.* 237 (1998) 1-9.
- [44] M.W. Chase, Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables, *J. Phys. Chem. Ref. Data* (1998), Fourth Edition., Monograph No. 9.
- [45] R. Gatti, J.E. Sicre and H.J. Schumacher, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 47 (1965) 323-336.
- [46] R. Gatti and H.J. Schumacher, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 55 (1967) 148-161.
- [47] A.I. Maergoiz, E.E. Nikitin, J. Troe, V.G. Ushakov, *J. Chem. Phys.*, 108 (1998) 9987.
- [48] A.I. Maergoiz, E.E. Nikitin, J. Troe, V.G. Ushakov, *J. Chem. Phys.*, 117 (2002) 4201.