

Capítulo II. 4

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

Los estudios experimentales, descritos en el Capítulo I.4., sobre las reacciones de recombinación del radical FSO_2 con $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y con O_2 , se complementaron con cálculos de la energética de algunas reacciones de interés en este sistema. Por medio del modelo de canales estadísticamente adiabáticos (SACM y SACM/CT) y la teoría del estado de transición, se realizó un análisis cinético teórico de ambas reacciones, utilizando la superficie de energía potencial calculada mediante la teoría del funcional de la densidad.

II.4.1. Análisis teórico de la energética de algunas reacciones relacionadas con este sistema

Para analizar la posible participación de la reacción $\text{FSO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{FS}(\text{O})\text{OCO}$ en el mecanismo discutido en el Capítulo I.4., resultó conveniente realizar un estudio de la superficie de energía potencial de esta reacción por medio de cálculos con la teoría del funcional de la densidad y el modelo Gaussian 3. Las energías totales de los productos, reactivo y estado de transición, $[\text{FS}(\text{O})\text{O}-\text{CO}]^\ddagger$ se calcularon usando los modelos 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 1 resume los resultados obtenidos.

Tabla 1. Entalpías de reacción y barreras de activación (ΔH°_0 en kcal mol^{-1}) para la reacción $\text{FSO}_2 + \text{CO}$.

Nivel de teoría	$\text{FSO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{FS}(\text{O})\text{OCO}$	
	$\Delta H^\circ_{r,0}$	barrera $\Delta H^\circ_0^\ddagger$
B3LYP/6-311+G(3df)//B3LYP/6-31G(d)	5,5	21,1
B3LYP/6-311+G(3df)	5,6	21,6
G3(MP2)B3	8,7	23,9
G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df)	9,3	25,5

Puede verse que todos los métodos empleados predicen una barrera de más de 20 kcal mol^{-1} para la reacción $\text{FSO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{FS}(\text{O})\text{OCO}$. De manera que es de esperar una constante de velocidad extremadamente baja para esta reacción.

Con respecto a la energética de la reacción $\text{FSO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{O}_2$, también se analizó por métodos similares a los anteriores, sin embargo solo fue posible encontrar el estado de transición $[\text{FS}(\text{O}_2)\text{-O}_2]$ con el nivel de teoría B3LYP/6-31G(d). En la Tabla 2 se resumen los resultados encontrados.

Tabla 2. Entalpías de reacción y barreras de activación (ΔH°_0 en kcal mol⁻¹) para la reacción $\text{FSO}_2 + \text{O}_2$.

Nivel de teoría	$\text{FSO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{O}_2$	
	$\Delta H^\circ_{r,0}$	barrera $\Delta H^\circ_0^\#$
B3LYP/6-311+G(3df)//B3LYP/6-31G(d)	-0,88	3,0
B3LYP/6-311+G(3df)	-6,8	---
G3(MP2)B3	10,1	4,6
G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df)	11,2	---

En la siguiente sección se analiza el valor de la constante de velocidad para esta reacción, en términos de la teoría del estado de transición, considerando los distintos valores de la barrera obtenidos.

II.4.2. Análisis cinético teórico de la reacción $\text{FSO}_2 + \text{FS}(\text{O}_2)\text{O} \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{O}_2)\text{SF}$

Para interpretar teóricamente el coeficiente de velocidad de la reacción $\text{FSO}_2 + \text{FS}(\text{O}_2)\text{O} \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{O}_2)\text{SF}$ estudiada en el Capítulo I.4., se utilizó la versión simplificada del SACM, explicada en el Capítulo I.1.. Para realizar este análisis, los datos de las especies involucradas se calcularon usando el funcional híbrido B3LYP/6-311+G(3df). Se encontró que para el $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{O}_2)\text{SF}$ tanto la geometría del conformero más estable como las frecuencias vibracionales, estaban en muy buen acuerdo con los valores experimentales encontrados en la literatura [1,2]. Para el $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{O}_2)\text{SF}$ se utilizaron las frecuencias vibracionales calculadas de 1510, 1492, 1263, 1247, 837, 836, 780, 714, 619, 543, 540, 508, 471, 439, 411, 313, 290, 272, 140, 80 y 51 cm⁻¹; y las constantes rotacionales de 0,0828, 0,0296 y 0,0291 cm⁻¹. Para el radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ se emplearon las frecuencias experimentales de 1177,7 (2), 1055,5, 839,3, 604,1 (2), 533,5 y 369,4 (2) cm⁻¹ [3], y las constantes rotacionales calculadas de 0,181, 0,171 y 0,171 cm⁻¹. Para el radical FSO_2 se consideraron las frecuencias calculadas de 1307, 1115, 721, 519, 415 y 391 cm⁻¹, y las constantes rotacionales calculadas de 0,308, 0,298 y 0,162 cm⁻¹. Teniendo en cuenta la asignación de las frecuencias para el $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{O}_2)\text{SF}$, se construyó 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 (en cm^{-1}):

0,0828	↔	0,162
51	↔	0,171
80	↔	0,171
140	↔	0,181
272	↔	0,298
290	↔	0,308

En la Figura 1 se puede observar el potencial radial calculado a lo largo de la coordenada de reacción $\text{FS}(\text{O}_2)\text{--O}(\text{O}_2)\text{SF}$ utilizando el nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df)//B3LYP/6-31G(d).

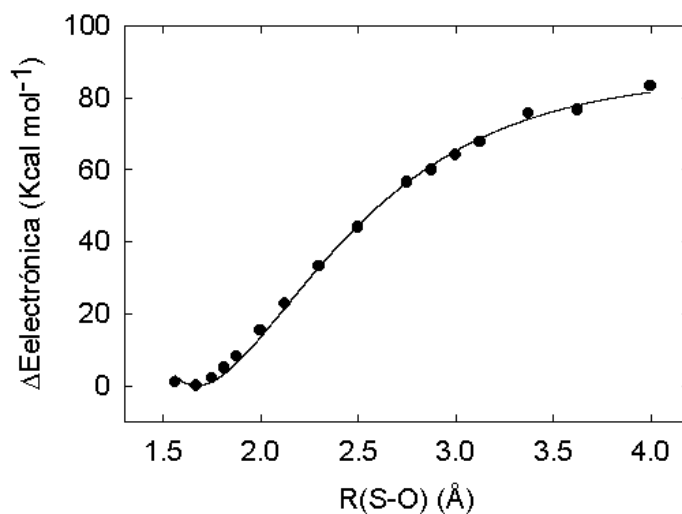


Figura 1. Dependencia del potencial electrónico del $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{O}_2)\text{SF}$ con la distancia S-O. Los círculos corresponde a los cálculos al nivel B3LYP/6-311+G(3df)//B3LYP/6-31G(d), la línea sólida indica el ajuste con una función de Morse con $\beta=1,53 \text{ \AA}^{-1}$ y $D_e= 86,4 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Este perfil suave de energía es característico de las reacciones de fisión simple de un enlace. El potencial se ajustó con una función de Morse y se obtuvo una energía de disociación, D_e , de 86,4 kcal mol⁻¹ correspondiente al enlace S–O en el FS(O₂)O(O₂)SF y un $\beta=1,53 \text{ \AA}^{-1}$. Los parámetros centrífugos $a_1=0,1989 \text{ \AA}^{-1}$ y $a_2=0,1196 \text{ \AA}^{-2}$ se obtuvieron a partir del tensor de inercia del FS(O₂)O(O₂)SF en función de la longitud del enlace S–O. 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. El mejor ajuste se logró empleando los valores de $\beta=1,53 \text{ \AA}^{-1}$ y $\alpha=0,79$, es decir con $\alpha/\beta=0,52$. Sin embargo, con el valor de $\alpha/\beta=0,46\pm 0,09$ [4], empleado comúnmente para predecir satisfactoriamente constantes de velocidad desconocidas, se obtuvo $k_\infty=2,5\times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 300 K. Este 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.

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(3df)//B3LYP/6-31G(d) se obtuvo un valor de $1,9\times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. De esta manera se obtuvo $f_{\text{rigid}}=0,31$ con $\alpha/\beta=0,52$ y se predijo un $f_{\text{rigid}}=0,13$ con $\alpha/\beta=0,46$. Estos resultados están dentro del rango típico observado para otras reacciones de asociación de radicales poliatómicos [4].

Por otro lado, se utilizó también el modelo SACM/CT [5,6] para estimar el f_{rigid} . Para estos cálculos se consideró a la molécula de FS(O₂)O(O₂)SF como un aducto no lineal formado por dos rotorees lineales distintos y se observó su geometría con el programa Hyperchem para determinar algunos parámetros necesarios para el cálculo. Los grupos FSO₂ y FS(O₂)O se consideraron como los dos rotorees con una distancia entre los centros de masa de 2,9 Å. Las frecuencias de 824 cm⁻¹ (estiramiento S-O), 140 cm⁻¹ (bending asimétrico), 80 cm⁻¹ (bending simétrico) y 51 cm⁻¹ (torsión) se consideraron en el cálculo al igual que las constantes rotacionales promedio de los dos rotorees. De esta manera se estimó un $f_{\text{rigid}}=0,45$ (con $\alpha/\beta=0,5$) y así se predijo una constante de velocidad de $8,7\times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, en mejor acuerdo con el valor experimental. Si se emplea un $\alpha/\beta=0,464$ se reproduce el valor experimental de la constante de velocidad y el f_{rigid} obtenido es de 0,31.

II.4.3. Análisis teórico de la cinética de la reacción FSO₂ + O₂ → FS(O₂)O₂

Por medio de la teoría del estado de transición se calculó un límite superior de la constante de velocidad para la reacción FSO₂ + O₂ a 298 K. Para el cálculo de las funciones de partición se tuvieron en cuenta las frecuencias vibracionales y las constantes rotacionales calculadas al nivel B3LYP/6-31G(d),

que surgen de una completa optimización de las geometrías a este nivel. Para el FSO₂ se consideraron las frecuencias calculadas de 1223, 1066, 753, 495, 392 y 368 cm⁻¹ y las constantes rotacionales de 0,297, 0,288 y 0,156 cm⁻¹. Para el O₂ se empleó una frecuencia calculada de 1659 cm⁻¹ y la constante rotacional de 1,429 cm⁻¹. Para el estado de transición [FS(O₂)-OO][#] se consideraron las frecuencias calculadas: 1488, 1335, 1130, 766, 523, 429, 407, 352, 114, 106, 66, y 207i. Las constantes rotacionales del estado de transición determinadas al mismo nivel de teoría fueron 0,155, 0,0701 y 0,0691 cm⁻¹. En el caso de una barrera de 3,0 kcal mol⁻¹ (B3LYP/6-311+G(3df)// B3LYP/6-31G(d)) se determinó un valor de 1,7x10⁻¹⁶ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹ para la constante de velocidad de la reacción y con la barrera de 4,6 kcal mol⁻¹ (G3(MP2)B3) se obtuvo una constante de 1,2x10⁻¹⁷ cm³ molécula⁻¹ 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 kcal mol⁻¹.

II.4.4. Referencias

- [1] J.L. Hencker, S.H. Bauer, *Can. J. Chem.*, 51 (1973) 2047.
- [2] R.J. Gillespie, E.A. Robinson, *Can. J. Chem.*, 39 (1961) 2179.
- [3] C.H. Warren, *Chem. Phys. Lett.*, 68 (1979) 407.
- [4] C.J. Cobos, J. Troe, *J. Chem. Phys.*, 83 (1985) 1010.
- [5] A.I. Maergoiz, E.E. Nikitin, J. Troe, V.G. Ushakov, *J. Chem. Phys.*, 108 (1998) 9987.
- [6] A.I. Maergoiz, E.E. Nikitin, J. Troe, V.G. Ushakov, *J. Chem. Phys.*, 117 (2002) 4201.