

Introducción General y Objetivos

En las últimas décadas ha adquirido gran importancia el estudio de la cinética de reacciones que se producen en la alta y baja atmósfera en las que participan compuestos que contaminan el ambiente y que continuamente se incorporan a la atmósfera principalmente por la actividad del hombre. Particularmente importante es el tema de los contaminantes capaces de destruir la capa de ozono atmosférico por reacciones en cadena, cuyas consecuencias ya se han comenzado a notar. En este contexto, un entendimiento detallado de la reactividad y la cinética de radicales pequeños que contienen flúor y/o azufre tiene real o potencial importancia en el modelado de los mecanismos de reacción atmosféricos.

El objetivo fundamental de las investigaciones de este trabajo de tesis es el estudio experimental de la cinética y el mecanismo de reacciones químicas de compuestos fluorados y fluorosulfurados en fase gaseosa. Para ello se empleó la técnica de fotólisis flash con láser combinada con espectroscopía de absorción. Se ha enfatizado también la interpretación teórica de la información experimental. Se han realizado estudios teóricos de reacciones de recombinación de diversos radicales y de disociación de moléculas y radicales con modelos estadísticos e información del potencial de interacción obtenida de cálculos mecano-cuánticos.

La Parte I de este trabajo corresponde a la parte experimental, donde se detallan los experimentos y los resultados de cada sistema analizado. La Parte II corresponde a los cálculos mecanocuánticos y a los análisis cinéticos teóricos que complementan cada estudio experimental de la Parte I.

Se encuentran en la literatura pocos datos cinéticos de la formación de peróxidos a partir de sus oxoradicales [1-4]. Existen estudios sobre la recombinación de los radicales fluorosulfato $FS(O_2)O$ [5-7] y por otro lado, sobre la recombinación de los radicales fluoroformiloxilo $FC(O)O$ [8-11]; pero no hay estudios directos que vinculen a ambos radicales. De acuerdo a esto, uno de los objetivos de esta investigación fue el estudio de la reacción de recombinación de los radicales $FS(O_2)O$ y $FC(O)O$ para obtener el nuevo peróxido $FS(O_2)OO(O)CF$ a temperatura ambiente. De estos estudios se obtuvo también la constante de velocidad de la reacción entre $FS(O_2)O$ y CO . Esto se describe en los Capítulos I.2. y II.2.

Se analizó también la cinética y el mecanismo de la fotólisis a 193 nm de mezclas de peróxido de bisfluorosulfurilo, $FS(O_2)OO(O_2)SF$, y cloruro de oxalilo, $(ClCO)_2$, en presencia de He. Los resultados se detallan en los Capítulos I.3. y II.3. Para el análisis del sistema se consideró tanto la naturaleza de la fotodisociación de $FS(O_2)OO(O_2)SF$ y el decaimiento por colisiones de los radicales fluorosulfato $FS(O_2)O$ excitados, producidos en la misma [12-16], como la formación de Cl , CO y radicales cloroformilo $ClCO$ generados por fotólisis de $(ClCO)_2$ [17,18]. Además, debido a la

presencia de Cl y FS(O₂)O en el sistema, se espera también la participación de la reacción de asociación entre estas especies y la reacción entre el Cl y el producto formado en el proceso anterior, FS(O₂)OCl [19].

Por otro lado, en los mecanismos de algunas de las reacciones estudiadas en este Instituto, en las que intervienen el peróxido FS(O₂)OO(O₂)SF y el radical fluorosulfato FS(O₂)O [6,20-22], se postula la existencia del radical FSO₂ [21], el cual ha sido detectado más recientemente por espectroscopía ESR [23]. 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 [24] se postula la participación de este último radical en la degradación del ozono atmosférico. Si bien se han realizado estudios teóricos de la estructura y de la energética del radical FSO₂ [24-27], aún es mucho lo que no se conoce de su comportamiento cinético. Esto motivó en este trabajo 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. Así como la reacción de recombinación de los radicales FSO₂ con O₂. Estos estudios se describen en los Capítulos I.4. y II.4.

Referencias

- [1] W.B. DeMore, S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb, M.J. Molina, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling. Evaluation Number 12*, JPL Publication 97-4, Pasadena, California (1997). <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/>.
- [2] J.A. Kerr, S.J. Moss, *CRC Handbook of Bimolecular and Termolecular gas Reactions*, Vol 2, CRC Press, Boca Raton, Florida (1981).
- [3] D.L. Baulch, C.J. Cobos, R.A. Cox, P. Frank, G. Hayman, T. Just, J.A. Kerr, T. Murrells, M.J. Pilling, J. Troe, R.W. Walker, J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 23 (1994) 847.
- [4] R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson, J.A. Kerr, M.J. Rossi, J. Troe, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 29 (2000) 167. <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>.
- [5] E. San Román, P.F. Aramendía, H. J. Schumacher, *An. Asoc. Quím. Argent.*, 70 (1982) 887.
- [6] C.J. Cobos, A.E. Croce de Cobos, H. Hippler, E. Castellano, *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 3089.
- [7] C.J. Cobos, A.E. Croce, E. Castellano, *Int. J. Chem. Kinet.*, 22 (1990) 289.
- [8] M. M. Maricq, J.J. Szente, G.A. Khitrov, J.S. Francisco, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 9522.
- [9] T.J. Wallington, T. Ellermann, O.J. Nielsen, J. Sehested, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 2346.
- [10] M.M. Maricq, J.J. Szente, T.S. Dibble, J.S. Francisco, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 12294.
- [11] A.E. Croce, C.J. Cobos, E. Castellano, *Chem. Phys.*, 211 (1996) 215.
- [12] C. J. Cobos, A. E. Croce and E. Castellano, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 59 (1991) 143.

- [13] A. E. Croce, C. J. Cobos and E. Castellano, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 55 (1990) 135.
- [14] A. E. Croce, C. J. Cobos and E. Castellano, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 64 (1992) 15.
- [15] C. J. Cobos, A. E. Croce and E. Castellano, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 84 (1994) 101.
- [16] C. J. Cobos, A. E. Croce and E. Castellano, *J. Fluor. Chem.*, 79 (1996) 157.
- [17] N. H. Hemmi and A. G. Suits, *J. Phys. Chem. A.*, 101 (1997) 6633.
- [18] A.V. Baklanov and L.N. Krasnoperov, *J. Phys. Chem. A.*, 105 (2001) 97-103.
- [19] A. E. Croce, C. J. Cobos and E. Castellano, *Chem. Phys. Lett.*, 158 (1989) 157.
- [20] W.H. Basualdo, H.J. Schumacher, *Z. Phys. Chem. NF*, 47 (1965) 1.
- [21] R. Gatti, J.E. Sicre, H.J. Schumacher, *Z. Phys. Chem. NF*, 47 (1965) 5.
- [22] R. Gatti, H.J. Schumacher, *Z. Phys. Chem. NF*, 55 (1967) 3.
- [23] Y.R. Sekhar, H. Bill, D. Lovy, *Chem. Phys. Lett.*, 136 (1987) 57.
- [24] Z.Li, *Chem. Phys. Lett.*, 269 (1997) 128.
- [25] R.J. Boyd, A. Gupta, R.F. Langler, S.P. Lownie, J.A. Pincock, *Can. J. Chem.*, 58 (1980) 331.
- [26] Z.Li, *J. Phys. Chem.*, 101 (1997) 9545.
- [27] M.P. Badenes, M.E. Tucceri, C.J. Cobos, *Z. Phys. Chem.*, 214 (2000)1193.