



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
Departamento de Química**

**ESTUDIO TEÓRICO Y DE FOTÓLISIS FLASH CON LÁSER DE LA
CINÉTICA DE REACCIONES DE RADICALES FLUORADOS Y
FLUOROSULFURADOS EN FASE GASEOSA**

María Eugenia Tucceri

Lugar de trabajo: **Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y
Aplicadas, INIFTA.**

Director: **Dr. Carlos Jorge Cobos**

Co-Director: **Dra. Adela Ester Croce**

Trabajo de Tesis presentado para optar al título de
Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas

2003

A mi esposo Andrés

A mis padres y a mi hermano

Deseo expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas que hicieron posible la realización de este trabajo de Tesis, especialmente:

Al Dr. Carlos J. Cobos, no solo por haber dirigido este trabajo de Tesis y por toda la experiencia profesional que me ha brindado, sino también por su paciencia, por su confianza y por darme la libertad necesaria para el desarrollo del trabajo.

A la Dra. Adela E. Croce, por darme la posibilidad de iniciarme en la investigación científica, por co-dirigirme en este trabajo de Tesis, por brindarme constantemente su conocimiento, orientación y apoyo.

Al Dr. Castellano y al Dr. Sicre, por su experiencia transmitida y los gratos momentos compartidos.

A mi esposo Andrés, a mis padres y a mi hermano, por su paciencia, apoyo, aliento y comprensión todos estos años.

A mis compañeras de trabajo María Paula Badenes y Norma Caballero, por su permanente predisposición para ayudarme y por su compañerismo.

A las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas y, en particular, a las del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), por haber accedido a que realizara mis actividades en esta Institución.

A la UNLP por la beca de Iniciación otorgada para realizar el doctorado.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), por la beca de Formación de Posgrado otorgada para continuar con las actividades del Doctorado.

A mis compañeros de trabajo del primer piso del INIFTA, Carlos, Adela, Paula B., Norma, Mario, Alberto, Ezequiel, Gustavo, Paula J., Juanita, Daniel, Mónica, Jorge, Sebastián, Laurita, Janina, Paula C., Verónica, Andrés, Carolina, Franco, por los gratos momentos compartidos y por el afecto recibido.

A todo el personal científico, técnico y administrativo del INIFTA, por su asistencia permanente.

A Dios, por todo.

Índice

Introducción y objetivos	1
 Parte I: Parte experimental	
 Capítulo I.1: Técnica experimental	5
 I.1.1. Fotólisis flash con láser. Espectroscopía de absorción	5
I.1.2. Equipamiento utilizado	6
I.1.3. Análisis de las señales obtenidas	13
I.1.4. Reactivos empleados	14
I.1.5. Referencias	15
 Capítulo I. 2:	
Fotólisis del sistema $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}/\text{O}_2/\text{CO}/\text{SF}_6$ a 193 nm.	
Recombinación del radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ con el radical $\text{FC}(\text{O})\text{O}$ y con CO	17
 I.2.1. Introducción y objetivos	17
I.2.2. Mecanismo y cinética de los experimentos	18
I.2.3. Tratamiento teórico	31
I.2.4. Conclusiones	33
I.2.5. Referencias	33
 Capítulo I.3:	
La cinética y el mecanismo de la fotólisis simultánea	
de peróxido de bisfluorosulfurilo, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$, y cloruro	
de oxalilo, $(\text{ClCO})_2$, a 193 nm	36
 I.3.1. Introducción y objetivos	36
I.3.2. Fotólisis de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ a 193 nm	36
I.3.3. Fotólisis de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$ a 193 nm en presencia de Cl_2	43
I.3.4. Fotólisis simultánea de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ y $(\text{ClCO})_2$ a 193 nm.	50
I.3.5. Conclusiones	61
I.3.6. Referencias	63

Capítulo I.4:

Recombinación del radical FSO_2 con el radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y con O_2 65

I.4.1. Introducción y objetivos 65

I.4.2. Mecanismo y cinética de los experimentos correspondientes a la fotólisis de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{O}_2)\text{SF}$ 66

I.4.3. Mecanismo y cinética de los experimentos en presencia de O_2 75

I.4.4. Tratamiento teórico 76

I.4.5. Conclusiones 77

I.4.6. Referencias 78

Parte II: Cálculos mecanocuánticos y análisis cinéticos teóricos

Capítulo II.1:

Introducción teórica 81

II.1.1. Cálculos mecanocuánticos 81

A. Teoría del funcional de la densidad (DFT) 82

B. Métodos *ab initio*. Teoría Gaussian-3. 83

II.1.2. Modelos cinéticos teóricos empleados 84

A. Teoría de reacciones unimoleculares a bajas presiones 88

B. Constante específica de velocidad para reacciones unimoleculares 94

C. Teoría de reacciones unimoleculares a altas presiones 96

D. Expresiones simples para las constantes de velocidad en el rango de fall-off. 101

II.1.3. Referencias 102

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 $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{CO}$ 105

II.2.1. Estudio teórico del peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ 106

A. Geometría y frecuencias vibracionales armónicas 106

B. Estudio teórico de las rotaciones internas del peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ 115

C. Análisis teórico de la energética de la reacción $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{FC}(\text{O})\text{O} \rightarrow$

FS(O ₂)OO(O)CF	121
D. Análisis cinético teórico de la reacción FS(O₂)O + FC(O)O → FS(O₂)OO(O)CF	123
II.2.2. Estudio teórico del radical FS(O₂)OCO	126
A. Geometría y frecuencias vibracionales armónicas	126
B. Estudio teórico de las rotaciones internas del radical FS(O₂)OCO	130
C. Análisis teórico de la energética de la reacción FS(O₂)O + CO	134
D. Cálculos cinéticos teóricos de la reacción FS(O₂)O + CO.	137
II.2.3. Conclusiones	138
II.2.4. Referencias	140
 Capítulo II.3:	
Cálculos termoquímicos y cinéticos relacionados con el sistema FS(O₂)OO(O₂)SF/(ClCO)₂/He	142
II.3.1. Análisis teórico de la energética de algunas reacciones relacionadas con este sistema	142
II.3.2. Análisis cinético teórico de la reacción Cl+FS(O₂)O+M→ FS(O₂)OCl+M	144
II.3.3. Análisis cinético teórico de la reacción ClCO*→Cl+CO	147
II.3.4. Referencias	148
 Capítulo II.4:	
Cálculos termoquímicos y cinéticos relacionados con el sistema FSO₂ +FS(O₂)O y FSO₂+O₂	149
II.4.1. Análisis teórico de la energética de algunas reacciones Relacionadas con este sistema	149
II.4.2. Análisis cinético teórico de la reacción FSO₂+FS(O₂)O→ FS(O₂)O(O₂)SF	150
II.4.3. Análisis teórico de la cinética de la reacción FSO₂+O₂→ FS(O₂)O₂	152
II.4.4. Referencias	153
 Apéndice A:	
Estudio teórico de las entalpías de formación estándar de especies de interés que contienen azufre, fluor y cloro	154

I. Cálculo de las entalpías de formación estándar de especies relacionadas con $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$	155
II. Cálculo de las entalpías de formación estándar de especies relacionadas con el análisis del sistema $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}/(\text{ClCO})_2/\text{He}$	167
III. Cálculos de las entalpías de formación estándar de especies de la forma F_2SO_x , FClSO_x , Cl_2SO_x y ClSO_x ($x=1,2$)	168
Referencias	174

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 $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ [5-7] y por otro lado, sobre la recombinación de los radicales fluoroformiloxilo $\text{FC}(\text{O})\text{O}$ [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 $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y $\text{FC}(\text{O})\text{O}$ para obtener el nuevo peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ a temperatura ambiente. De estos estudios se obtuvo también la constante de velocidad de la reacción entre $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ 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, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$, y cloruro de oxalilo, $(\text{ClCO})_2$, 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 $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ y el decaimiento por colisiones de los radicales fluorosulfato $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ excitados, producidos en la misma [12-16], como la formación de Cl , CO y radicales cloroformilo ClCO generados por fotólisis de $(\text{ClCO})_2$ [17,18]. Además, debido a la

presencia de Cl y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ 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, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl}$ [19].

Por otro lado, en los mecanismos de algunas de las reacciones estudiadas en este Instituto, en las que intervienen el peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ y el radical fluorosulfato $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ [6,20-22], se postula la existencia del radical FSO_2 [21], el cual ha sido detectado más recientemente por espectroscopía ESR [23]. Sin embargo, no existe ulterior información sobre la química del radical FSO_2 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 FSO_2 [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 FSO_2 y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$, ambos generados a partir de la fotodisociación a 193 nm del difluoruro de disulfurilo, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{O}_2)\text{SF}$. Así como la reacción de recombinación de los radicales FSO_2 con O_2 . 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.

Capítulo I.1

Técnica experimental

I.1.1. Fotólisis flash con láser. Espectroscopía de absorción

La técnica de fotólisis flash es una poderosa herramienta para el estudio cualitativo y cuantitativo de estados excitados e intermediarios de vida media corta (hasta 10^{-12} s) en procesos fotoquímicos [1]. Esta técnica consiste en irradiar el sistema con un pulso de luz de alta intensidad y corta duración. De esta manera es posible generar grandes concentraciones de intermediarios en un tiempo muy corto a partir de bajas concentraciones de precursor, y seguir luego su variación en el tiempo, por ejemplo por espectrofotometría [2,3]. Mediante esta técnica pueden aislarse diferentes procesos elementales dentro de un mecanismo de reacción generalmente complejo.

Las técnicas de detección varían de acuerdo a la naturaleza del sistema en estudio, pero en todos los casos el tiempo de resolución del método, y por lo tanto las reacciones a estudiar, están limitados por la duración del pulso de fotólisis inicial. Debido a la naturaleza de tiempo real de los experimentos de fotólisis flash, deben emplearse técnicas de detección con respuestas rápidas a los cambios de concentración. Además, esta técnica tiene la ventaja de que las especies se generan y se detectan en el centro de la celda de reacción, de manera que se evitan los procesos catalíticos que puedan ocurrir en las paredes de la misma [4].

Las fuentes de radiación convencionales son lámparas flash que emiten pulsos de entre 10^{-3} hasta 10^{-9} s de duración, dependiendo de sus características particulares [1]. Sin embargo, actualmente se emplean más comúnmente láseres, que generan pulsos de alta energía y de corta duración (10^{-9} s o menores), con alta velocidad de repetición, con un rango angosto y preciso de longitudes de onda [4]. Las longitudes de onda que caracterizan a las fuentes de radiación corresponden a energías comparables con energías de disociación de enlaces ($70\text{-}120\text{ kcal mol}^{-1}$), de manera que la absorción de esa radiación produce la ruptura de uno o más enlaces.

La espectroscopía de absorción es un buen método para medir la evolución temporal de la concentración de las especies generadas en la fotólisis. La radiación proveniente de una lámpara pasa a través de la celda de reacción y luego incide en la rendija de entrada de un monocromador. Por medio de un tubo fotomultiplicador se detecta la luz correspondiente a la longitud de onda seleccionada en el monocromador. La misma se elige teniendo en cuenta el espectro de absorción de la especie que se desea medir. Parte de la luz de esta longitud de onda es absorbida por los radicales generados en la fotólisis, de manera que la señal generada por el fotomultiplicador disminuirá a partir del pulso de fotólisis y luego retomará su nivel inicial a medida que los radicales reaccionen. Es decir, la señal de absorción del radical

aumentará instantáneamente debido a su generación por el pulso de fotólisis, y luego decaerá de acuerdo a como reaccione este radical [4]. La concentración, c , y la absorbancia, A , de esta especie a un cierto tiempo están vinculadas por la ley de Lambert-Beer, dada por

$$A = -\log(I/I_0) = \epsilon l c \quad (1)$$

donde I_0 es la intensidad de luz incidente en la celda de reacción antes del pulso de fotólisis, I es la intensidad de luz transmitida luego de recorrer la longitud de camino óptico de la celda l , y ϵ es el coeficiente de absorción característico de cada especie a una longitud de onda dada. Por otro lado, cambiando la longitud de onda de la luz de análisis puede seguirse la evolución temporal de la concentración de otros radicales o moléculas participantes en el sistema. En el caso que a una dada longitud de onda absorba mas de una especie del sistema, la absorbancia puede suponerse aditiva y aproximarse como $A = \sum A_i$, siendo A_i la absorbancia de cada especie dada por (1).

La corriente generada en el fotomultiplicador, proporcional al cambio en la intensidad de luz, se convierte en voltaje. Este último se mide con un osciloscopio que registra la señal en una serie de intervalos de tiempo y la almacena en forma digital. Cada vez que el láser se dispara se origina una nueva señal, entonces si se repite el proceso y se promedian las señales puede mejorarse notoriamente la relación señal-ruido en las trazas registradas. Este grupo de datos de diferencia de potencial en función del tiempo luego se pasa a una computadora para su análisis [4], mediante métodos numéricos apropiados para la integración del sistema de ecuaciones diferenciales correspondientes al mecanismo de reacción dado.

1.1.2. Equipamiento utilizado

Reactor y tren óptico

El reactor utilizado para llevar a cabo los experimentos consiste en una celda cilíndrica de cuarzo de 5 cm de diámetro y 5 cm de longitud. Esta posee una rendija rectangular de 1 cm de alto por 2,4 cm de ancho a través de la cual el haz de fotólisis incide sobre los reactivos. La radiación de fotólisis proviene de un láser de excímeros de ArF que emite pulsos de aproximadamente 20 nanosegundos de duración a 193 nm (Lambda Physics EMG 101 MSC). De esta manera se generan radicales que luego se detectan por espectroscopía de absorción utilizando la emisión continua de una lámpara de arco de xenón de alta presión (Hanovia, 150 W, 901C-1). Los haces de fotólisis y de análisis inciden en forma perpendicular sobre la celda, como se puede observar en el diagrama en bloques de la Figura 1. El haz de análisis penetra al reactor por una rendija de 0,3 cm de alto por 1 cm de ancho. De manera tal que el volumen irradiado por el láser (2,4 cm²) es bastante mayor al analizado (0,3 cm²) evitándose de esta manera pérdidas difusionales de las especies monitoreadas. El haz de análisis pasa por una lente condensadora de cuarzo y un obturador (Melles Griot) antes de incidir sobre la celda de reacción. Este haz recorre el volumen irradiado por el

láser a lo largo de un camino óptico es de $l=2,4$ cm. La luz transmitida pasa por una lente colimadora de cuarzo y se dirige hacia la rendija de entrada de un monocromador de doble prisma de cuarzo (Zeiss MM12). Posteriormente, se detecta la luz correspondiente a la longitud de onda seleccionada en el monocromador, con un tubo fotomultiplicador (RCA IP28) acoplado a un circuito amplificador conectado a dos osciloscopios digitales (Nicolet 2090 y LeCroy 9400). Con el primero de ellos se registra la intensidad de luz incidente en la celda antes del disparo del láser (I_0) y con el segundo la variación en la intensidad inmediatamente después de ocurrido el mismo ($I(t)$). Cada señal se genera al promediar con el osciloscopio (LeCroy 9400) la respuesta de aproximadamente 20 disparos del láser. La intensidad del pulso del láser que incide sobre el reactor se mide utilizando un detector piroeléctrico (Gentec ED-500) y un osciloscopio digital (Nicolet 2090). La sincronización entre el láser, los osciloscopios y el obturador se logra mediante un generador de pulsos de retardo (Stanford Research Systems, DG535). Luego las señales se transfirieren a una computadora para su posterior análisis.

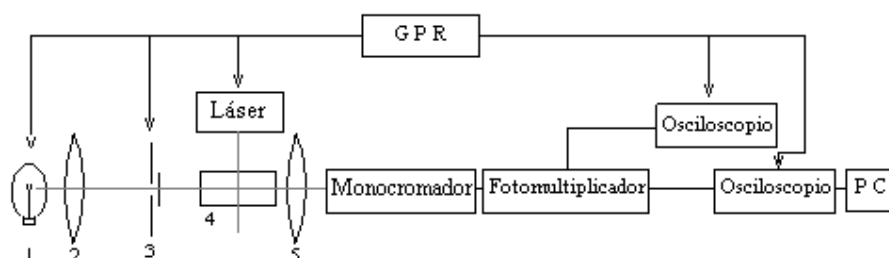


Figura 1: Esquema del tren óptico utilizado. 1: arco de xenón de alta presión, 2: lente condensadora; 3: obturador; 4: celda de reacción, 5: lente colimadora. G P R: Generador de pulsos de retardo.

A continuación se describen con más detalle las características del sistema utilizado.

Línea de vacío

Para manipular los gases e introducirlos en la celda de reacción se emplea un sistema de vacío convencional como el que se representa de manera esquemática en la Figura 2.

La celda de reacción 1 se conecta por medio de una llave al sistema de evacuación y al conjunto de balones y trampas que contienen los reactivos. Por otro lado, el reactor se une a un manómetro de mercurio 6 a través de un manómetro de espiral de cuarzo de Bodenstein 4 que se utiliza como instrumento de cero. Este es un manómetro de baja presión que depende de la medida de una deformación mecánica que sufre una espiral plana de cuarzo [5]. Esta tiene paredes muy delgadas, de manera que es sensible a pequeñas diferencias de presión. El sistema cuya presión se quiere medir (en este caso la celda de reacción) está conectado a la espiral, la cual posee una aguja delgada en el otro extremo y está inmerso en una cámara cuya presión se puede variar. Haciendo entrar aire con la llave 10 o haciendo vacío por 11

(ya que el balón 12 se evacua previamente) es posible igualar las presiones de la celda 1 y de la cámara de 4. Esto se evidencia al enfrentarse las agujas de 4 y se puede medir la presión con el manómetro de mercurio 6. Las presiones se miden también con un transductor de presión (MKS Baratron, 310CA). Este es un manómetro de capacitancia calibrado.

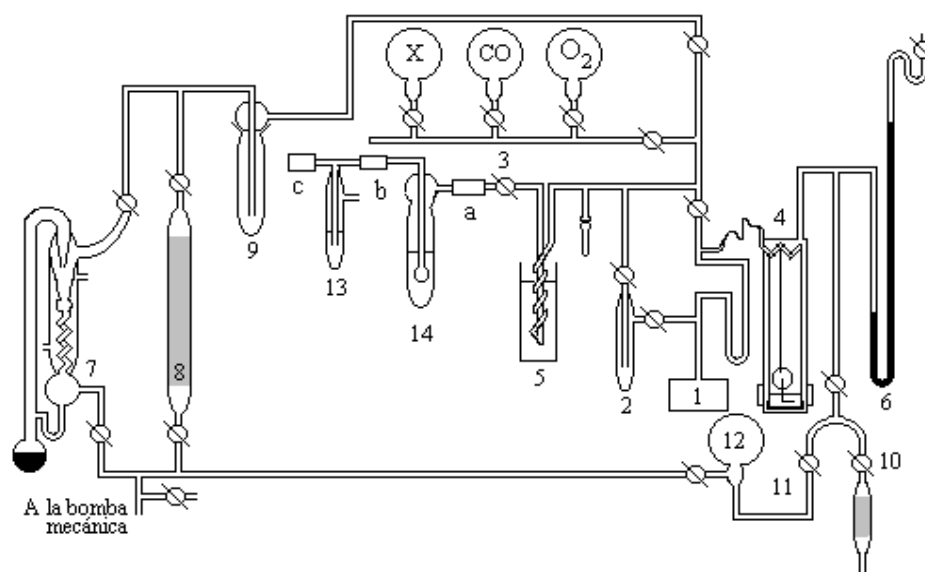


Figura 2: Esquema de la línea de vacío.

El sistema de evacuación consta de una bomba mecánica y de una bomba difusora de mercurio 7. Una trampa 9 enfriada con aire líquido ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ aproximadamente) y un absorbedor de cal sodada 8 se agregan al sistema con el fin de proteger a las bombas de los gases condensables y, además, estas trampas protegen al sistema de la eventual entrada de humedad y de vapor de mercurio proveniente de la bomba difusora. El sistema también consta de una serie de trampas por las cuales se hacen pasar los gases durante el proceso de carga de los balones. Estas trampas son: una de seguridad de mercurio 13, un burbujeador de ácido sulfúrico concentrado 14 (ambas conectadas al sistema en a) y una trampa en espiral, 5, refrigerada con un baño frío.

Los gases CO , O_2 , SF_6 , He , Cl_2 , N_2 y CF_4 se conservaron en balones, como los indicados en la Figura 2 para CO , O_2 y X , que se conectan al sistema por medio de llaves de vidrio Pyrex. En el caso de los reactivos $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ y $(\text{ClCO})_2$, estos se mantienen en trampas de vidrio Pyrex similares a la trampa 2. Los dos primeros reactivos se almacenan a la temperatura del aire líquido, mientras que el $(\text{ClCO})_2$ a temperatura ambiente. Todas las llaves del sistema están lubricadas con grasa Halocarbon, inerte a los gases halogenados.

Carga de reactivos

En primer lugar se cargan los balones del sistema de vacío con los gases correspondientes dependiendo del experimento (CO , O_2 , SF_6 , He , Cl_2 , N_2 y/o CF_4). El procedimiento para realizar esto se describe a continuación. Se cierra la llave que comunica la bomba mecánica con la atmósfera. Luego se enciende dicha bomba y se abren lentamente las llaves que conectan la bomba al sistema. Se evacua el sistema y se controla el vacío por medio de una bobina de Tesla. Una descarga de color violeta evidencia una baja presión de aire en el sistema. Una vez que se alcanza el prevacío necesario para conectar la bomba difusora de mercurio, se cierran las últimas llaves y se abren las que comunican a la bomba difusora. Esta bomba debe ponerse previamente en régimen. Para ello, se enciende el mechero y se espera hasta que con la bobina de Tesla se observa una descarga de coloración verdosa, característica de la presencia de los vapores de mercurio, en la parte superior de dicha bomba.

Posteriormente, se cargan los gases en los respectivos balones. Para ello se conectan las trampas en la posición a por medio de gomas según se esquematiza en la Figura 1: trampa en espiral 5, trampa con ácido sulfúrico concentrado 14 y trampa de seguridad de mercurio 13. Esta última se une al cilindro del gas correspondiente por la posición c. Es importante aclarar que esta última trampa está abierta a la atmósfera. La trampa 5, debe ser refrigerada con un baño frío, para retener la humedad e impurezas que pueda tener el gas a cargar. Para preparar dicho baño se emplea alcohol etílico y aire líquido. Se enfría un termo trasvasando aire líquido varias veces. Luego se coloca el alcohol y se lo trasvasa varias veces a termos fríos. Posteriormente, se agrega sobre el alcohol aire líquido en pequeñas porciones agitando con una varilla de vidrio. La temperatura del baño se controla con un termómetro hasta que llegue al valor deseado (para la carga de O_2 , He y SF_6 se usó un baño de alcohol a $-120\text{ }^\circ\text{C}$). Luego manteniendo cerrada la llave que conecta el sistema a las bombas de vacío y la llave 3, se abre el cilindro de gas y se permite un burbujeo suave en la trampa con mercurio. Esto indica que se está cargando a una presión igual a la presión atmosférica más la presión de la columna de mercurio. Posteriormente se abre lentamente la llave 3 para que el gas ingrese en el sistema manteniendo cerrada la llave del balón a llenar. Se continúa así hasta que cese el burbujeo en la trampa de ácido sulfúrico, lo cual indica que todo está a igual presión. Como la línea de vacío puede tener impurezas, antes de cargar el balón se procede a purgar el sistema. Se cierra entonces la llave de ingreso del gas (3) y se abre la que comunica a la bomba, se evacua el sistema y se procede a cargar nuevamente gas en la línea de la misma forma que se indicó anteriormente. Se repiten estas operaciones aproximadamente siete veces. Para realizar la carga del balón, se cierra la llave que conecta a la bomba, se llena la línea de vacío con el gas y se abre la llave del balón (previamente evacuado) para permitir el ingreso del gas en el mismo. Cuando no se observa más burbujeo en la trampa de ácido sulfúrico se cierra la llave del balón.

Para efectuar la carga de los reactivos en la celda de reacción, se cierra la llave de la línea que conecta con el sistema de evacuación, se abre la llave del balón conteniendo el reactivo deseado y luego, lentamente, se abre la llave que conecta al reactor. Por medio de la llave correspondiente se hace entrar

aire al manómetro de mercurio hasta enfrentar los punteros del manómetro de Bodenstein a la presión deseada. Posteriormente se cierra la llave que conecta al reactor y la llave del balón, y se mide la altura de las ramas de mercurio en el manómetro. Para controlar la presión de gas durante la carga de reactivos se utiliza también el transductor de presión calibrado.

Luego de cargar un reactivo se evacua la línea abriendo la llave que comunica con la bomba y a continuación se cierra dicha llave para cargar el siguiente reactivo.

Para cargar sustancias que se hallan almacenadas en trampas enfriadas con termos conteniendo aire líquido, es necesario conocer la dependencia de la presión de vapor de las mismas con la temperatura. En cada caso, se reemplaza el termo refrigerante por otro que posea un baño a una temperatura a la cual el reactivo tenga una presión ligeramente superior a la que se quiere cargar. Para cargar el $\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_6$ y el F_2SO_3 , ambos almacenados en trampas enfriadas con aire líquido, se emplean baños preparados con alcohol etílico y aire líquido de la manera indicada anteriormente, de entre -5 y -10 °C para el $\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_6$ y de entre -40 y -50 °C para F_2SO_3 . En el caso del $(\text{ClCO})_2$, el cual es líquido a temperatura ambiente, se carga en el sistema empleando un baño a -20 °C. Para la elección de las temperaturas de los baños se tuvieron en cuenta las expresiones de la presión de vapor que se indican en la sección llamada Reactivos empleados, de este capítulo.

Láser

El láser empleado es un láser de excímeros que emite pulsos de aproximadamente 20 nanosegundos de duración a distintas longitudes de onda dependiendo de la mezcla de gases utilizada. En particular para generar radiación láser a 193 nm, se emplea una mezcla de 350 mbar de Ar, 150 mbar de F_2 en He (5% de F_2 en He) y 1700 mbar de He [6]. Por medio de una descarga eléctrica a través de la mezcla anterior se generan los iones Ar^+ y F^- , estos se combinan para formar la especie ArF^* electrónicamente excitada (excímero). El gas He interviene en este proceso para disipar la energía por medio de colisiones y permitir la formación del ArF^* , es decir, $\text{Ar}^+ + \text{F}^- + \text{He} \rightarrow \text{ArF}^* + \text{He}$. Luego el ArF^* decae a su estado fundamental electrónico disociativo emitiendo radiación láser ultravioleta a 193 nm [4]. A partir de otras mezclas gaseosa es posible generar otras especies excitadas y por lo tanto producir radiación de otras longitudes de onda.

Lámpara

Como fuente de radiación de análisis se utilizó una lámpara de arco de xenón de alta presión, caracterizada por la radiación intensa y continua que emite entre 190 y 750 nm aproximadamente [7]. Para la elección de la misma se tuvo en cuenta la necesidad de poseer una fuente de luz intensa en el rango de longitudes de onda de interés, no sólo para lograr una señal apreciable en el tubo fotomultiplicador, sino también para reducir los efectos de la luz de fotólisis dispersada.

Este tipo de lámparas consiste en un bulbo de cuarzo cargado con Xe a presiones entre 50 y 70 atm y dos electrodos en su interior, entre los que se aplica una diferencia de voltaje para producir el arco.

Monocromador

Para descomponer la radiación policromática proveniente de la lámpara de análisis y separar la longitud de onda característica de la absorción de la especie que se desea analizar, se utilizó un monocromador de doble prisma. El mismo consta esencialmente de [10]:

- una rendija de entrada, que proporciona una imagen óptica de la fuente de radiación;
- una lente o espejo colimador, que hace paralela la radiación proveniente de la rendija de entrada;
- un doble prisma que actúa de elemento dispersante, por medio del cual la radiación policromática es descompuesta en una serie de haces de diferente longitud de onda;
- otro colimador para reformar las imágenes de la rendija de entrada y enfocarlas;
- una rendija de salida en el plano focal para aislar la banda espectral deseada, la cual puede enfocarse en la rendija de salida por medio del movimiento del prisma.

El poder de resolución cromático, $\lambda/\Delta\lambda$, donde λ es la longitud de onda media de un doblete apenas separado y $\Delta\lambda$ es la diferencia entre las longitudes de onda de las componentes, es la capacidad de cualquier monocromador para separar las longitudes de onda distintas. Este va a depender no solo de la longitud de onda sino también del elemento dispersante.

En este trabajo las longitudes de onda de análisis empleadas fueron 450 y 545 nm, con una resolución espectral en el monocromador de doble prisma Zeiss MM12 de entre 1,0 y 1,5 nm, cuando se emplea una rendija de entrada del monocromador de 1 ó 2 mm respectivamente.

Fotomultiplicador

El fotomultiplicador es un dispositivo de detección de la radiación que proviene de la rendija de salida del monocromador. El principio de funcionamiento es el efecto fotoeléctrico, proceso por el cual se liberan electrones de un material por acción de la radiación. El haz de luz incide en el fotocátodo y luego los electrones emitidos por la superficie son recogidos por el ánodo, mantenido a un potencial positivo respecto del emisor. La corriente fotoeléctrica pasa luego por una resistencia y se transforma en una señal de voltaje. La elección de la resistencia depende del tipo de señales requeridas en cada experimento [4]. Si la resistencia es grande se obtendrán señales grandes pero de baja resolución, mientras que si la resistencia es pequeña, las señales podrán dar mayor información de los procesos que ocurren a tiempos cortos, pero serán más pequeñas y ruidosas. En los experimentos correspondientes a este trabajo se emplearon resistencias de 5,6 y 22 k Ω .

Para la elección del tubo fotomultiplicador se tuvieron en cuenta las siguientes propiedades: que presente respuesta a la radiación en el rango de longitudes de onda de trabajo, que sea sensible a diferentes intensidades de radiación, que tenga respuesta rápida con bajo nivel de ruido y que genere una señal eléctrica capaz de amplificarse.

Osciloscopio

La corriente del fotomultiplicador, luego de ser convertida a voltaje, pasa a un osciloscopio LeCroy 9400 de 125 MHz que registra y almacena la señal en forma digital. En general las señales presentan ruido, el cual puede disminuirse considerablemente promediando las trazas obtenidas luego de un buen número de disparos del láser. Esto es así porque las señales correspondientes a la absorción de una dada especie son reproducibles, mientras que el ruido es una magnitud aleatoria. El promedio de las señales se realiza también con el osciloscopio.

Generador de pulsos de retardo

El generador de pulsos de retardo es un dispositivo que permite sincronizar distintos equipos para el desarrollo de un experimento. En este trabajo el generador de pulsos de retardo controla el tiempo de apertura del obturador, el inicio del registro de la señal en el osciloscopio (LeCroy 9400) (variación en la intensidad inmediatamente después de ocurrida la fotólisis, $I(t)$, la cual corresponde a la intensidad absorbida por el sistema) y el disparo del láser. El segundo osciloscopio del sistema (Nicolet 2090) registra el proceso global controlando la intensidad de luz que atraviesa la celda antes de la fotólisis (I_0). El mismo efectúa su registro en el período de tiempo que está abierto el obturador, el cual es suficientemente largo como para contemplar todo el proceso. En la Figura 4 se esquematiza la variación de la intensidad de luz y los registros de cada osciloscopio.

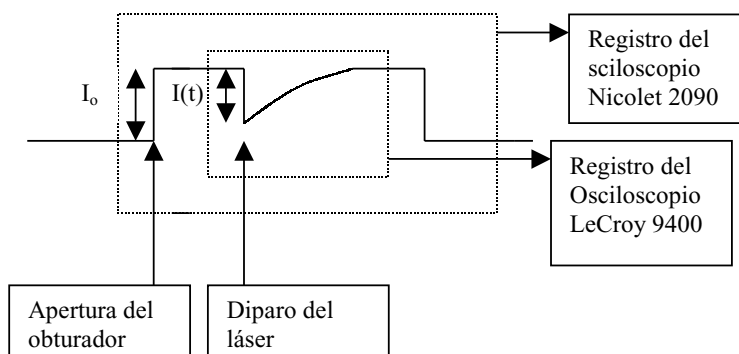


Figura 4. Esquema de la variación de la intensidad de luz registrada por cada osciloscopio. I_0 es la intensidad de luz que atraviesa la celda antes de la fotólisis e $I(t)$ es la variación en la intensidad inmediatamente después de ocurrida la fotólisis.

I.1.3. Análisis de las señales obtenidas

Como se mencionó anteriormente, luego de cada disparo del láser se obtiene una señal de voltaje en función del tiempo, que representa la intensidad de luz absorbida por el sistema ($I(t)$). Luego de promediar varias de estas señales con el osciloscopio, se las convierte en señales de absorbancia en función del tiempo. Para ello se debe considerar el valor de la intensidad de luz incidente I_0 (en unidades de voltaje) y la expresión (1): $A = -\log(I/I_0)$, donde I representa la intensidad de luz transmitida dada por $I_0 - I(t)$.

Para analizar las señales primeramente se plantea el mecanismo de reacción y sus respectivas ecuaciones diferenciales que representan la variación de la concentración de cada especie en el tiempo. Para el modelado se emplea el programa comercial Model Maker 3.0.2 [8]. Este requiere la introducción en el mismo de las ecuaciones diferenciales, los valores de las constantes de velocidad de cada reacción planteada en el mecanismo, los datos experimentales de absorbancia en función del tiempo, los coeficientes de absorción de las especies responsables de la señal de absorbancia y las concentraciones iniciales. Este programa permite determinar parámetros desconocidos como constantes de velocidad, coeficientes de absorción y/o concentraciones iniciales. Para ello se integran las ecuaciones diferenciales correspondientes al mecanismo de reacción dado con un método numérico apropiado, y los valores de los parámetros que surgen se ajustan sistemáticamente para obtener un buen acuerdo con los datos experimentales. Esta optimización se efectúa numéricamente en forma iterativa, por ejemplo con el algoritmo de Marquardt [8], de manera de minimizar la cantidad χ^2 que contempla la diferencia entre los valores que surgen del modelado, m , y los datos experimentales, d , con error e :

$$\chi^2 = \sum \frac{(m-d)^2}{(e)^2}$$

El programa Model Maker permite también la elección del método de integración numérica, para el cual es posible seleccionar el rango, el paso y la exactitud de integración.

En este trabajo se utilizó el método de Runge-Kutta de cuarto orden para la integración de las ecuaciones diferenciales. Este es un método muy eficiente [4], el cual considera que si $a(t)$ es la concentración dependiente del tiempo de una especie, la concentración a un tiempo posterior ($t + \delta t$) está dada por:

$$a(t + \delta t) = a(t) + 1/6(\alpha_0 + 2\alpha_1 + 2\alpha_2 + \alpha_3)$$

donde

$$\alpha_0 = f(a(t)) \delta t$$

$$\alpha_1 = f(a(t) + 1/2 \alpha_0) \delta t$$

$$\alpha_2 = f(a(t) + 1/2 \alpha_1) \delta t$$

$$\alpha_3 = f(a(t) + \alpha_2) \delta t$$

siendo $f(a)$ la ecuación diferencial que describe la variación de a en el tiempo, da/dt . Además $f(a)$ es una función de a y usualmente de la concentración de otras especies. De esta forma, si se conocen $a(t)$ y $f(a)$ es posible evaluar la concentración a un tiempo posterior $a(t + \delta t)$. Un análisis más detallado de este método se puede encontrar en la referencia [20].

Es importante resaltar que si bien el programa computacional empleado puede conducir a buenos ajustes de las señales, los resultados pueden ser incorrectos desde el punto de vista cinético. Por ejemplo, para un sistema dado no necesariamente el mecanismo con el mayor número de reacciones posibles es el más apropiado. Posiblemente los resultados del modelado sean más confiables si se incluyen en el mecanismo las reacciones que más relevantes [4]. Además, es importante que en las simulaciones no haya un número de variables de ajuste muy superior al de constantes, puesto que puede conducir a resultados irreales. Por otro lado, si se tienen en cuenta las consideraciones anteriores y se eligen adecuadamente las condiciones de integración y optimización, es posible obtener resultados confiables.

I.1.4. Reactivos empleados

El fluorosulfato de flúor $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$ y el peróxido de bisfluorosulfurilo $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ se prepararon por fotólisis de una mezcla de F_2 (de 98% de pureza, Air products) y trióxido de azufre SO_3 en un reactor fotoquímico Pyrex con una lámpara de arco de mercurio (Hanau Q700) [18]. El SO_3 se obtuvo a partir del calentamiento de óleum (SO_3 en H_2SO_4). Los productos de la reacción son $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$. Para la separación de los mismos se tuvieron en cuenta los puntos de fusión y de ebullición normal de estas especies, que son respectivamente: $-158,5^\circ\text{C}$ y $-31,3^\circ\text{C}$ para $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$, $-55,4^\circ\text{C}$ y $67,1^\circ\text{C}$ para $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ [19]. Así se condensaron a -78°C y luego se los separó por destilaciones trampa a trampa, como se explica mas adelante, correspondiendo el $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$ a la fracción volátil a -110°C . Ambos reactivos se conservan en trampas de vidrio Pyrex refrigeradas a la temperatura del aire líquido.

La pureza de ambos se analizó por espectroscopía IR. Para ello se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer 325 midiendo en el rango de 600 a 2000 cm^{-1} , y se compararon los espectros medidos con los conocidos de literatura.

Los otros gases empleados tienen los siguientes grados de pureza: O_2 , 99.99 % (La Oxígena); CO , 99.9 % (Matheson), SF_6 , 99.999 % (Matheson); $(\text{ClCO})_2$ puro (Fluka A, G. Alemania) purificado por destilación a bajas temperaturas; He , 99.999 % (Union Carbide); Cl_2 , 99.9 % (Matheson); CF_4 , 99.7 % (Matheson) y N_2 , 99.99 % (La Oxígena).

Para manipular estas sustancias en el sistema de vacío se tuvo en cuenta la dependencia de la presión de vapor de las mismas con la temperatura [19]:

$$\log P_{\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}}(\text{mm}) = 6,56476 - 6,2687 \times 10^2/T - 6,3906 \times 10^4/T^2$$

$$\log P_{\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_6}(\text{mm}) = 5,49916 - 1,2925 \times 10^2/T - 2,5921 \times 10^5/T^2$$

$$\log P_{\text{(ClCO)}_2}(\text{mm}) = 7,47 - 1,547 \times 10^3/T$$

Para efectuar las destilaciones trampa a trampa de una sustancia se utiliza una línea de vacío como la de la Figura 2 pero que incluya un arreglo de trampas como el que se muestra en la Figura 3. Además debe conocerse la dependencia de la presión con la temperatura de la sustancia a destilar. En la trampa 1 se tiene la sustancia que se quiere destilar refrigerada con aire líquido.

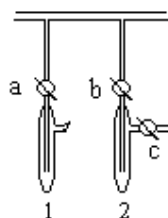


Figura 3. Trampas para la destilación de una sustancia.

Para comenzar la destilación se debe refrigerar la trampa 2 con aire líquido, y la trampa 1 con un baño de alcohol y aire líquido a una temperatura mayor elegida convenientemente. Luego se abren lentamente las llaves b y a, manteniendo cerrada la llave c, que conecta la trampa 2 con la bomba de vacío en funcionamiento. Si se observa condensación de gases en la trampa 2, se abre lentamente la llave c y se continúa con la destilación. De esta manera las sustancias que no son condensables a la temperatura del aire líquido son eliminadas del sistema, pues no son retenidas en la trampa 2. Mientras que en la trampa 1 solo quedan aquellas sustancias que son condensables a la temperatura del baño frío (temperatura que debe mantenerse constante en toda la operación). Se continúa así hasta no observar más condensación en la trampa 2. Posteriormente, se evacua el sistema y la sustancia retenida en 2 puede destilarse nuevamente en un rango de temperatura adecuado, procediendo de manera similar a la explicada anteriormente. Comúnmente se almacena la fracción media y se desechan las correspondientes al comienzo y final de la destilación.

I.1.5. Referencias

- [1] J.A Barltrop, J.D. Coyle, *Principles of photochemistry*, Wiley Inc. Gran Bretania (1978).
- [2] G.A. Porter, M.A. West, en G.G. Hammes (ed.), *Investigation of rates and mechanism of reactions*, Part II, cap. 10, 3rd. edition, Wiley Inc., New York (1974).

- [3] M.A. West en W.R. Ware (ed.), *Creation and detection of excited states*, Vol. 4, Dekker, New York (1976).
- [4] M.J. Pilling, P.W. Seakins, *Reaction kinetics*, Oxford University Press Inc., New York (1995).
- [5] S. Dushman, *Scientific foundations of vacuum technique*, Yohn Wiley & Sons, Inc. USA (1949).
- [6] Manual de instrucciones del Láser de excímeros EMG 101 E, Lambda Physik.
- [7] D.A. Skoog, D.M. West, *Análisis instrumental*, Nueva Editorial Interamericana, México D. F., (1986).
- [8] *Model Maker*, Desarrollado y publicado por Crewell Scientific Publishing Ltd. WWW.crewell.com.
- [9] R.E. Scraton, *Métodos numéricos básicos. Introducción a las matemáticas numéricas con base en la microcomputadora*, Mc Graw-Hill, México (1986).
- [10] F.W. Sears, *Optica*, Aguilar, España (1960).
- [18] M. Gambaruto, J.E. Sicre, H.J. Schumacher, *J. Fluor. Chem.*, 5 (1975) 175.
- [19] J.H. Simons (ed.), *Fluorine Chemistry*, Vol. V, Academic Press, New York, (1964).
- [20] W.T. Vetterling, S.A. Teukolsky, W.H. Press and B.P. Flannery, *Numerical Recipes. Example Book (Fortran)*, Second Edition, Cambridge University Press, 1992.

Capítulo I. 2.

Fotólisis del sistema $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}/\text{O}_2/\text{CO}/\text{SF}_6$ a 193 nm. Recombinación del radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ con el radical $\text{FC}(\text{O})\text{O}$ y con CO

I.2.1. Introducción y objetivos

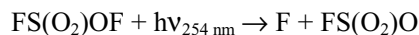
Los radicales del tipo FCO_n ($n=1-3$) se generan en la estratósfera por fotólisis de $\text{FC}(\text{O})\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{H}$) formados por oxidación de radicales metilo y etilo halogenados. El FCO y sus radicales derivados también se forman en la tropósfera a partir de la reacción entre el radical OH y el $\text{FC}(\text{O})\text{H}$. Este último es un producto de la degradación de compuestos hidrofluorocarbonados, los cuales constituyen una alternativa de los cuestionados compuestos clorofluorocarbonados (CFC). Por otra parte, se cree que los radicales FSO_n ($n=1-3$) podrían generarse por reacciones entre el radical CF_3O (formado por oxidación de los CFC) y el SO_2 (formado en la biósfera marina, en áreas industriales y de volcanes) en presencia de O_3 . Por lo tanto, en los estudios de los mecanismos de reacción en fase gaseosa relacionados con la química atmosférica resulta de particular interés el conocimiento cinético de las reacciones de los radicales FCO_n y FSO_n y de sus reacciones de interacción mutua.

Se encuentran en la literatura pocos datos cinéticos de la formación de peróxidos a partir de sus oxoradicales [1-4]. Existen estudios sobre la recombinación de los radicales fluorosulfato $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ [5-7] y por otro lado, sobre la recombinación de los radicales fluoroformiloxilo $\text{FC}(\text{O})\text{O}$ [8-11]; pero no hay estudios directos que vinculen a ambos radicales.

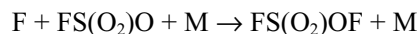
Uno de los objetivos de esta investigación fue el estudio de la reacción de recombinación de los radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y $\text{FC}(\text{O})\text{O}$ para obtener el nuevo peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ a temperatura ambiente [12,13]. Para ello se utilizó la técnica de fotólisis flash con un láser de excímeros (detallada en el Capítulo I.1.). De estos estudios se obtuvo también la constante de velocidad de la reacción entre $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y CO . Los estudios experimentales se complementaron con estudios teóricos de las geometrías, frecuencias vibracionales y rotaciones internas de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$, puesto que hasta el momento no hay datos experimentales disponibles. También se analizó la energética de ambas reacciones (Capítulo II.2.), para lo cual se estimaron las entalpías de formación estándar de las especies relevantes (Apéndice A). Además, se realizó un análisis de las constantes de velocidad utilizando el modelo de canales estadísticamente adiabáticos (SACM y SACM/CT) y la teoría del estado de transición empleando superficies de energía potencial calculadas mediante la teoría del funcional de la densidad y métodos *ab initio* (Capítulo II.2.).

I.2.2. Mecanismo y cinética de los experimentos

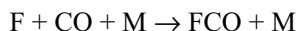
En un estudio pionero sobre la fotólisis de fluorosulfato de fluor, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$, a 254 nm se encontró que en este proceso se generan átomos de F y radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ con eficiencia cuántica unitaria [14]:



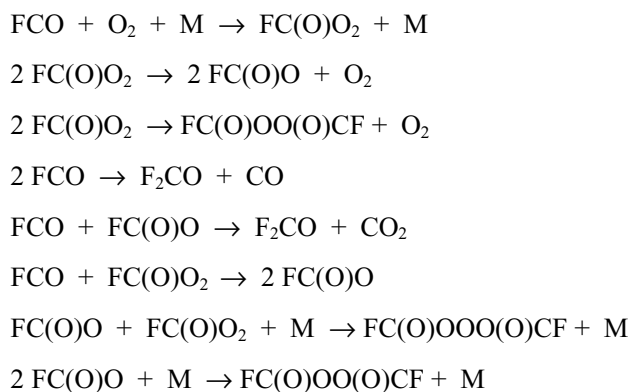
Un proceso similar se cree que ocurre a 193 nm [15]. Más recientemente se tuvo evidencia de que inicialmente a 193 nm se forma el radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{B}^2\text{E})$ [16]. Estos radicales se encuentran en el segundo estado electrónicamente excitado del radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ ($\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{X}^1\text{A}_1)$) y se ubican a una energía de 37,1 kcal mol⁻¹ por sobre la de éste [17], desexcitándose posteriormente por colisiones moleculares [16]. Se conoce que estos radicales, en ausencia de especies reactivas, se recombinan con los átomos de F de acuerdo con la reacción [18]:



Se indica aquí con M a una tercera especie molecular que estabiliza el aducto vibracionalmente excitado del $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$ formado inicialmente. Sin embargo, en el presente sistema debido al agregado deliberado de altas presiones de CO la reacción



predomina sobre la anterior [9]. Además, eligiendo apropiadamente la presión de O_2 de los experimentos se puede favorecer la formación del radical fluoroformilo, FCO, por sobre el radical fluoroperóxido, FO_2 , que se formaría por un proceso similar al anterior en exceso de O_2 [18]. En las condiciones experimentales de este trabajo, detalladas más adelante, empleando como mínimo presiones de CO aproximadamente siete veces más grandes que las de O_2 , se consiguió que la velocidad de la reacción de F con CO sea aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor que con O_2 [9,18]. Por consiguiente, los átomos de F se consumen cuantitativamente formando FCO. Antes de continuar describiendo el mecanismo de este sistema, consideraremos con más detalle la cinética de los radicales FCO_n . Así, en ausencia de otras reacciones que los consuman, posteriormente, estos radicales experimentan una serie de reacciones conocidas que conducen a la formación de los radicales $\text{FC}(\text{O})\text{O}$ que a su vez reaccionan con otras especies [8-11,19-22]:



De estudios cinéticos sobre la reacción del radical FCO con FC(O)O_2 y las reacciones de estos últimos con F y F_2 , realizadas en este grupo de trabajo [19,20], se encontró que a aproximadamente a los 200 μs prácticamente todos los radicales FCO y FC(O)O_2 se consumieron, mientras que una concentración importante de FC(O)O permanecen sin reaccionar. En la Figura 1a puede verse una señal perteneciente a estos estudios y que corresponde a la variación en el tiempo de la absorbancia de los radicales FC(O)O , junto con el ajuste realizado con el mecanismo indicado anteriormente [19]. En la Figura 1b se da la variación en el tiempo de las concentraciones de radicales FCO, FC(O)O_2 y FC(O)O provenientes del modelado.

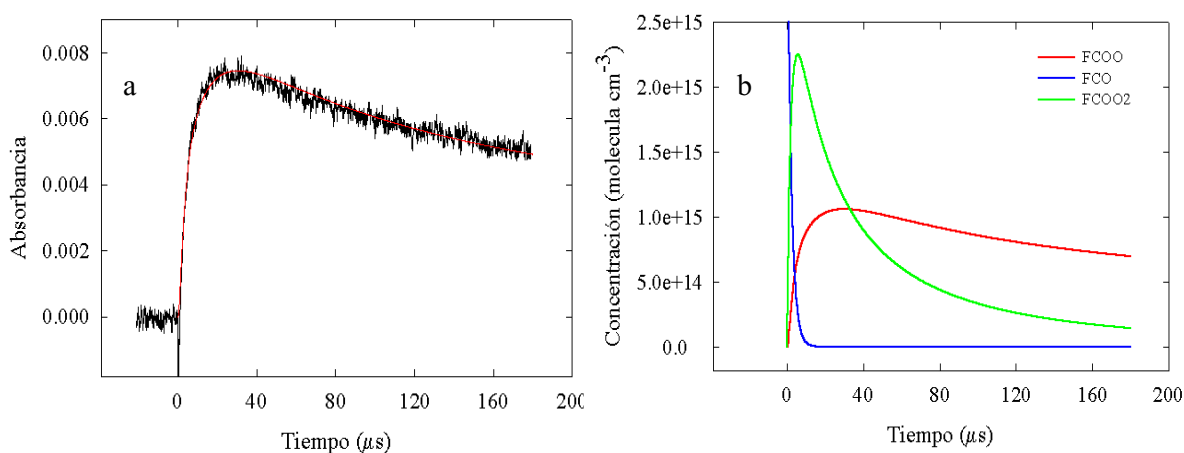


Figura 1. Absorbancia resuelta en el tiempo a 545 nm debida a los radicales FC(O)O provenientes de la fotólisis a 248 nm de una mezcla de 31,2 Torr de $(\text{FCO})_2$, 11,5 Torr de O_2 y 98,0 Torr de SF_6 .

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

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

El estudio cinético discutido aquí se realizó a una temperatura de 296 ± 2 K. Se irradiaron a 193 nm mezclas de 22-31 Torr de $\text{FS(O}_2\text{)OF}$, 99-230 Torr de CO , 9-11 Torr de O_2 y 0-670 Torr de SF_6 . Cada una de ellas se expuso a aproximadamente 30 disparos del láser, y en cada caso se registraron independientemente señales a 450 y 545 nm para cada mezcla de reacción. Luego, las correspondientes a cada longitud de onda, se promediaron en el osciloscopio LeCroy 9400. El procedimiento que se siguió en los experimentos y el análisis de las señales obtenidas corresponde a lo descrito en el Capítulo I.1.

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

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

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

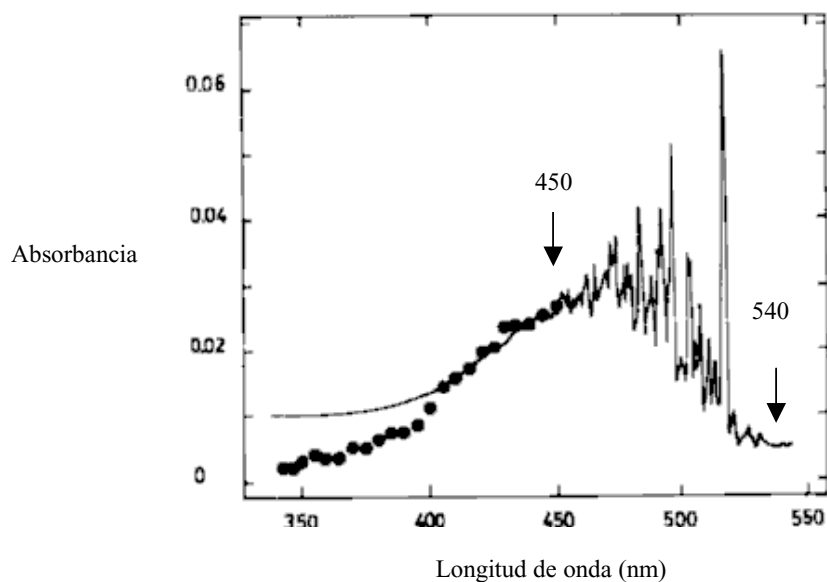


Figura 2. Espectro de absorción del radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ en la región 350-550 nm. Se señala la absorción a 450 y 545 nm. (Figura de la referencia [27]).

Por otro lado, en la Figura 3 se puede observar el espectro de absorción del radical $\text{FC}(\text{O})\text{O}$ en la región comprendida entre 480 y 600 nm, el cual se atribuye a la transición $\text{B}^2\text{A}_1 - \text{X}^2\text{B}_2$ [8,10]. A 545 nm el radical $\text{FC}(\text{O})\text{O}$ presenta una sección eficaz de absorción de $\sigma_{\text{FC}(\text{O})\text{O},545} = 2,8 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$ [8,10], la cual es mayor a la estimada a 450 nm de $\sigma_{\text{FC}(\text{O})\text{O},450} = 6 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$ [8,10].

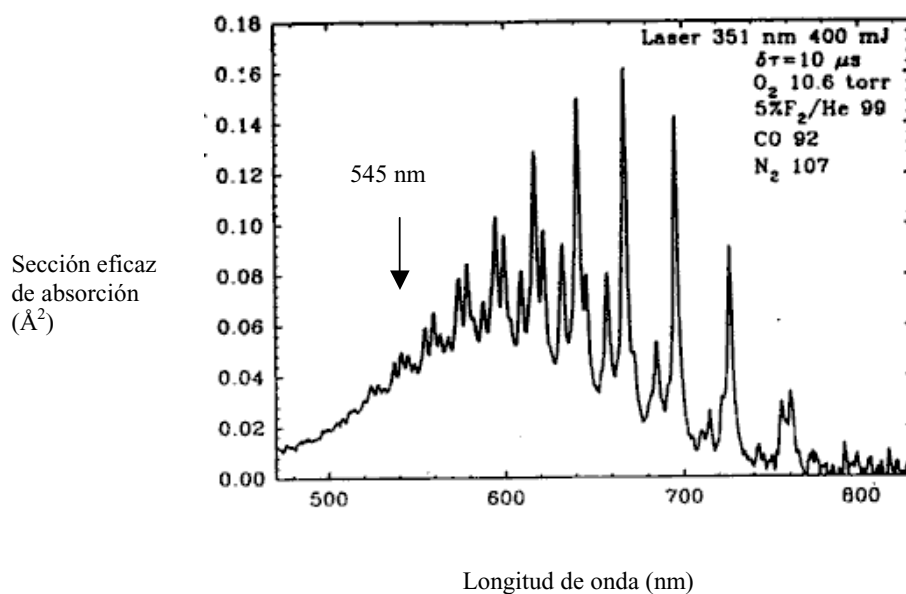


Figura 3. Espectro de absorción del radical FC(O)O en la región 480-600 nm. Se señala la absorción a 450 y 545 nm. (Figura referencia [8]).

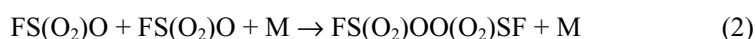
De esta información se infiere que el FS(O₂)O absorbe predominantemente a 450 nm y el FC(O)O a 545 nm. El FS(O₂)O absorbe unas cinco veces menos que el FC(O)O a 545 nm y a su vez el FC(O)O absorbe también unas cinco veces menos que el FS(O₂)O a 450 nm. Las longitudes de onda de análisis se eligieron teniendo en cuenta que a 450 nm el radical FS(O₂)O presenta máxima absorción en una región prácticamente continua del espectro. Por otra parte, la longitud de onda de 545 nm corresponde a una zona de absorción apreciable y sin estructura vibracional del espectro del radical FC(O)O. Si bien, como se mencionó, la absorción a 450 nm se debe principalmente a los radicales FS(O₂)O y a 545 nm a los radicales FC(O)O, como los espectros de ambos radicales se solapan a esas longitudes de onda, debió considerarse en los análisis cinéticos la contribución de cada especie a la absorción total. De manera que la absorbancia total a una longitud de onda dada (a 450 ó a 545 nm) se consideró como:

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

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

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

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



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

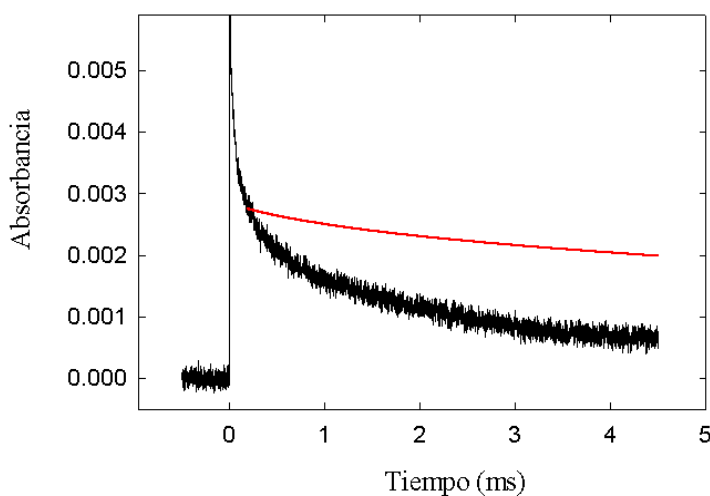


Figura 4. Absorbancia resuelta en el tiempo a 450 nm luego de la fotólisis a 193 nm de 21,5 Torr de $\text{FS(O}_2\text{)OF}$ en presencia de 99,3 Torr de CO , 10,7 de O_2 y 101,7 de SF_6 . Con la línea roja se indica la simulación a partir de los 200 μ s utilizando un mecanismo formado por solamente las reacciones (1) y (2), con una concentración inicial de $\text{FS(O}_2\text{)O}$ de $6,12 \times 10^{14}$ moléculas cm^3 y $k_{\infty,1}=5,5 \times 10^{-13}$ [10,11] y $k_{\infty,2}=4,5 \times 10^{-14}$ cm^3 molécula^{-1} s^{-1} [5-7].

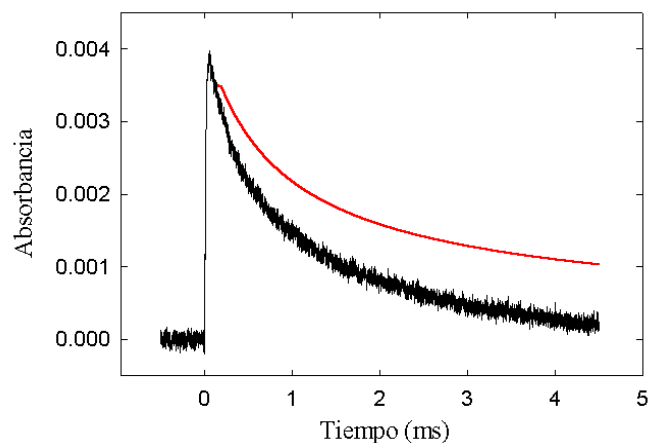
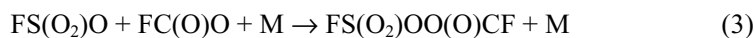


Figura 5. Absorbancia resuelta en el tiempo a 545 nm resultante de un experimento con una mezcla similar a la indicada en la Figura 4. Con la línea roja se indica la simulación a partir de los 200 μ s utilizando un mecanismo formado por solamente las reacciones (1) y (2), con una concentración inicial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

En ambos casos puede verse que el modelado predice una disminución de las concentraciones de FS(O₂)O y FC(O)O más lenta que la que realmente ocurre. Esto claramente indica que existe alguna otra reacción no considerada que consume más rápidamente los radicales monitoreados.

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



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

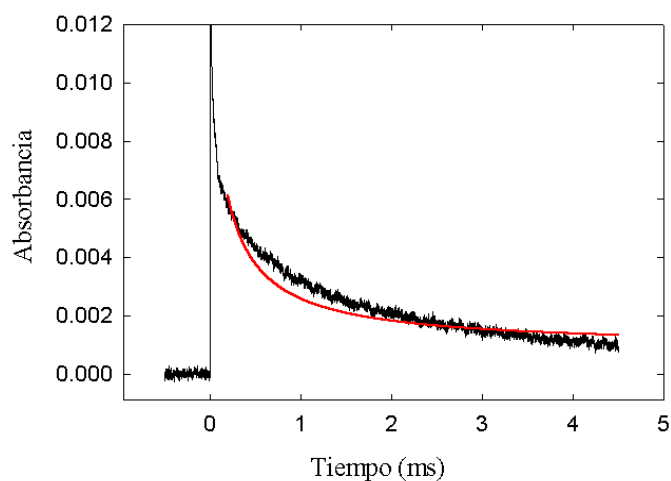


Figura 6. Absorbancia resuelta en el tiempo a 450 nm luego de la fotólisis a 193 nm de 22,4 Torr de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$ en presencia de 99,8 Torr de CO , 9,3 de O_2 y 514,3 de SF_6 . Con la línea roja se indica el ajuste realizado con el mecanismo formado por las reacciones (1) a (3), $k_{\infty,1}=5,5 \times 10^{-13}$ [10,11], $k_{\infty,2}=4,5 \times 10^{-14}$ [5-7] y $k_3=1,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

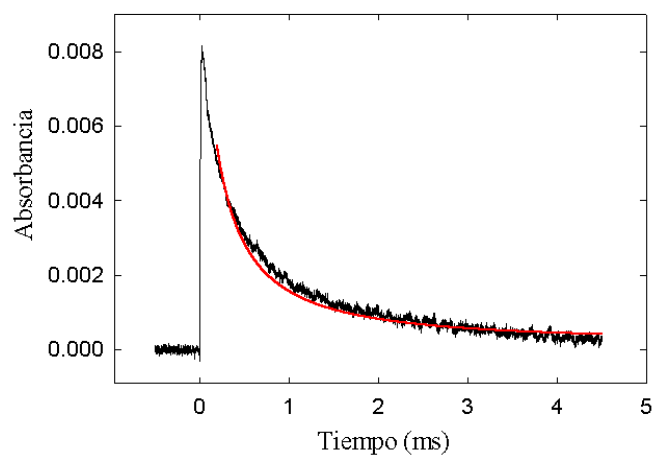


Figura 7. Absorbancia resuelta en el tiempo a 545 nm resultante de un experimento con una mezcla similar a la indicada en la Figura 6. similar al descrito en la Figura 6. Con la línea roja se indica el ajuste realizado con el mecanismo formado por las reacciones (1) a (3), $k_{\infty,1}=5,5 \times 10^{-13}$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

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



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

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

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

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

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

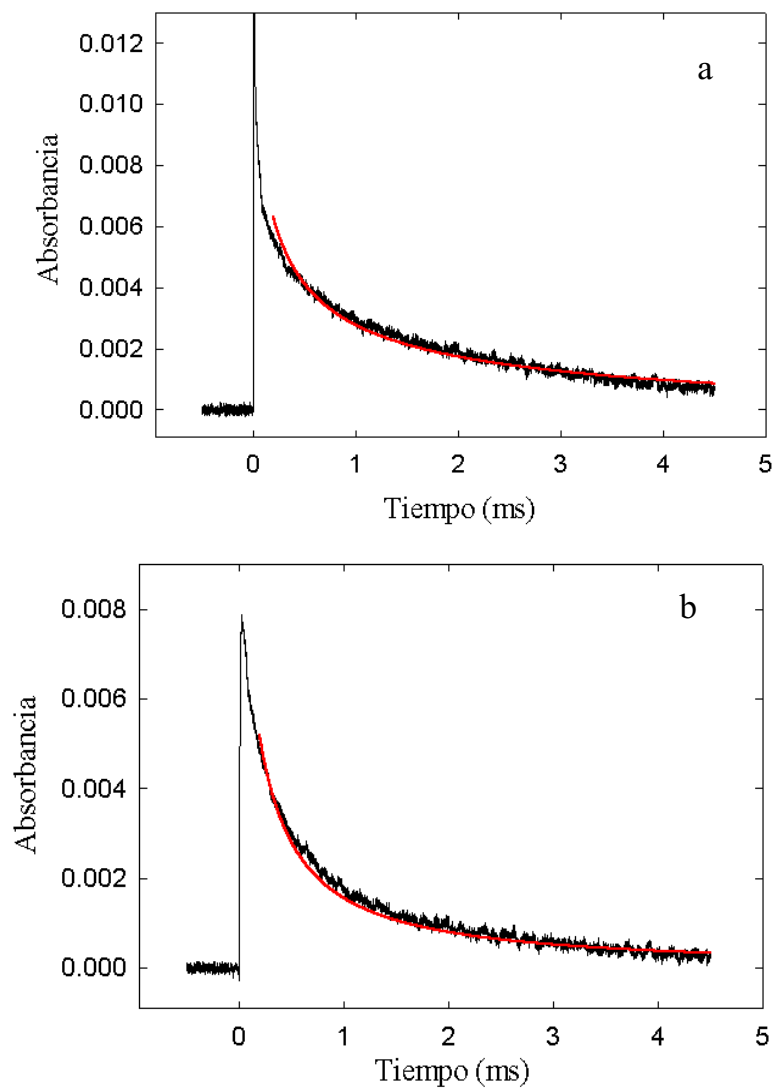


Figura 8. a) Absorbancia resuelta en el tiempo a 450 nm luego de la fotólisis a 193 nm de 22,4 Torr de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$ en presencia de 99,8 Torr de CO , 9,3 de O_2 y 303,0 de SF_6 . **b)** Absorbancia resuelta en el tiempo a 545 nm resultante de un experimento con una mezcla similar a la indicada en a). La línea roja indica el ajuste realizado en el presente estudio utilizando las reacciones (1) a (4), $k_3=1,0 \times 10^{-12}$ y $k_4=4,7 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

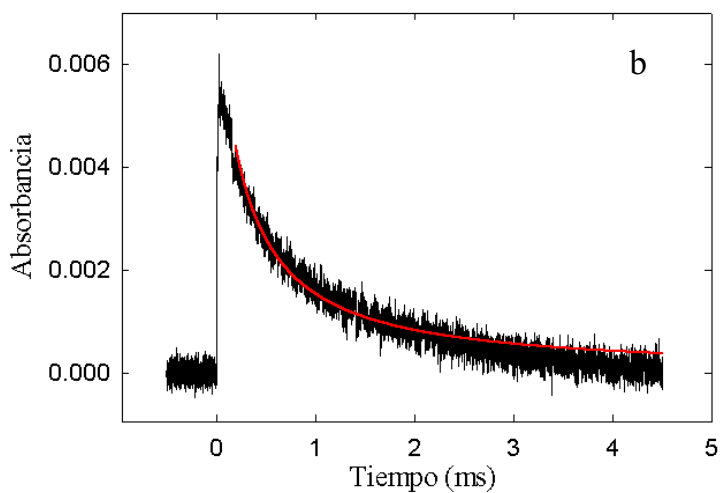
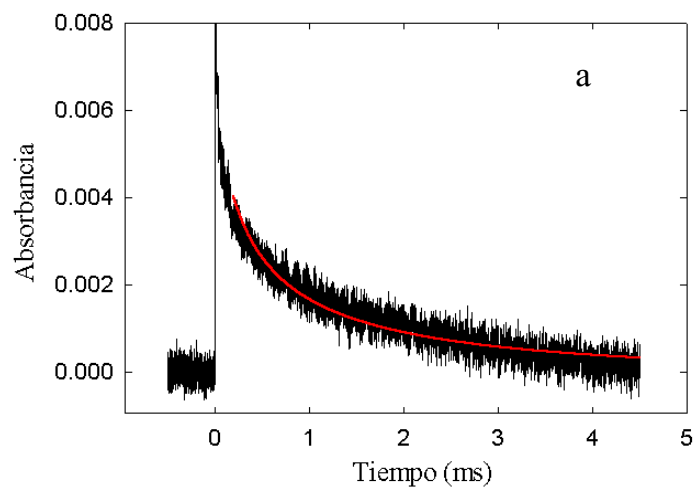


Figura 9. **a)** Absorbancia resuelta en el tiempo a 450 nm luego de la fotólisis a 193 nm de 30,8 Torr de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$ en presencia de 228,2 Torr de CO y 9,6 de O_2 . **b)** Absorbancia resuelta en el tiempo a 545 nm resultante de un experimento con una mezcla similar a la indicada en a). La línea roja indica el ajuste realizado en el presente estudio utilizando las reacciones (1) a (4), $k_3=1,5 \times 10^{-12}$ y $k_4=3,7 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Tabla 1. Resultados de la simulación numérica del mecanismo que incluye las reacciones (1)-(4) para el análisis de la fotólisis a 193 nm del sistema FS(O₂)OF/O₂/CO/SF₆. Se listan las presiones de los gases empleados (en Torr), junto con los resultados de las concentraciones iniciales de los radicales FS(O₂)O y FC(O)O (en molécula cm³) y las constantes de velocidad para las reacciones (3) y (4) (en cm³ molécula⁻¹ s⁻¹).

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

Puede verse que a pesar de las diferentes condiciones experimentales se logran buenos ajustes con valores de k₃ y k₄ similares. Además, las simulaciones indican que entre aproximadamente 130 y 797 Torr los coeficientes de velocidad para las reacciones (3) y (4) permanecen independientes de la presión total y, así pueden ser considerados como los valores en el límite de alta presión. En la Tabla 2 se dan los valores promedios hallados para las constantes de velocidad de las reacciones (3) y (4).

Tabla 2. Mecanismo de reacción y constantes de velocidad obtenidas del análisis de todos los experimentos. Los errores corresponden a 2σ .

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

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

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

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

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

I.2.3. Tratamiento teórico

Para este estudio teórico fue necesario calcular previamente la geometría del confórmero rotacional más estable del nuevo peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ y las frecuencias vibracionales, puesto que no se conocen experimentalmente. Además, se estudió la energética relacionada con los canales más importantes para la descomposición de este peróxido, para lo cual fue necesaria una estimación de las entalpías de formación estándar de especies relevantes en el sistema. También, se consideró la superficie de energía potencial para la disociación del peróxido a través del enlace O-O derivada de cálculos con la teoría del funcional de la densidad al nivel B3LYP/6-311+G(3d). Todos estos cálculos se detallan en el Capítulo II.2.. A continuación se describen brevemente los resultados del análisis cinético teórico con el fin de compararlos con los resultados experimentales.

Según se indicó en el Capítulo II.1., en el modelo SACM las constantes de velocidad dependen fuertemente de la relación α/β , entre el parámetro anisotrópico (de no rigidez), α , y el parámetro que caracteriza al potencial de Morse, β . El β se obtuvo de la parte radial de la superficie de energía potencial y el parámetro α se usó para ajustar el valor experimental de $k_{\infty,3}$. El mejor ajuste se logró empleando los valores de $\beta=4,99\text{\AA}^{-1}$ y $\alpha=2,00\text{\AA}^{-1}$. Así el valor obtenido para el cociente $\alpha/\beta=0,401$, resulta similar al valor promedio de $\alpha/\beta=0,46\pm0,09$ [30] empleado comúnmente para predecir satisfactoriamente constantes de velocidad desconocidas. Con $\alpha/\beta=0,46$, se obtuvo para $k_{3,\infty}$ un valor de $3,3\times10^{-12}\text{ cm}^3\text{ molécula}^{-1}\text{ s}^{-1}$ a 300 K que es próximo al experimental de $1,0\times10^{-12}\text{ cm}^3\text{ molécula}^{-1}\text{ s}^{-1}$. Esto nos indica que dentro de los errores esperados hay un razonable acuerdo entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas. Además, es interesante resaltar que los valores de α/β que reproducen las constantes de velocidad en el límite de alta presión para las reacciones (1) y (2) son, respectivamente: 0,44 [11] y 0,46[6], muy similares al valor promedio mencionado. Por otra parte, puesto que el rango de valores de k_{∞} de la literatura varía entre aproximadamente 3×10^{-14} y $3\times10^{-10}\text{ cm}^3\text{ molécula}^{-1}\text{ s}^{-1}$, resulta de utilidad práctica la predicción con el SACM con $\alpha/\beta=0,46$ [30].

Se calculó también el valor del factor de rigidez a temperatura ambiente para la reacción (3). Este está dado por $f_{\text{rigid}}=k_{\infty}/k_{\infty}^{\text{PST}}$ y tiene en cuenta la disminución de k_{∞} desde su valor máximo dado por la teoría del espacio de las fases, $k_{\infty}^{\text{PST}}=8,1\times10^{-11}\text{ cm}^3\text{ molécula}^{-1}\text{ s}^{-1}$. Con el potencial calculado al nivel B3LYP/6-311+G(3d) se obtuvo de esta manera $f_{\text{rigid}}=0,012$ con $\alpha/\beta=0,401$ y $f_{\text{rigid}}=0,040$ con $\alpha/\beta=0,46$.

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

Por otro lado, el valor pequeño de la constante de velocidad para la reacción (4), $(4,3 \pm 0,9) \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, sugiere la presencia de un proceso activado. Nuestros resultados se pueden comparar con los derivados del estudio de la reacción térmica entre $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ y CO en el rango de temperaturas comprendido entre 263 y 298 K [28]. En este estudio estacionario se encontró que los productos de la reacción son $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{O}_2)\text{SF}$ y CO_2 , y para explicar la cinética del sistema se propuso un mecanismo de reacción que considera la disociación reversible del peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ en radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y la reacción de estos con CO para formar los radicales excitados $(\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}'\text{CO})^*$. Estos radicales pueden disociarse para dar nuevamente $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y CO o transformarse en el intermediario $(\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}'\text{CO})'$. Para los dos procesos anteriores se asumieron energías de activación cercanas a cero. Los radicales $(\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}'\text{CO})'$ así formados pueden disociarse en FSO_2 y CO_2 o reaccionar con CO para dar $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y dos moléculas de CO . Luego por recombinación de los radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y FSO_2 se obtiene el producto $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{O}_2)\text{SF}$. El agregado de O_2 inhibe la formación de esta especie ya que la reacción del intermediario $(\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}'\text{CO})'$ con O_2 genera $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$, CO_2 y O_2 [31] a través de un mecanismo aun no bien conocido. Existe una correspondencia entre las especies propuestas en la Ref. [28] y las consideradas aquí: $(\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}'\text{CO})^*$ equivale al radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$ en un estado vibracionalmente excitado del nivel electrónico fundamental ($[\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}-\text{CO}]^\#$) y el intermediario $(\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}'\text{CO})'$ al radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$. Sin embargo, en el tiempo de escala de nuestros experimentos no es posible dilucidar el destino de los radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$ formados en la reacción (4). No obstante ello en el Capítulo II.2. se analizó la energética de la reacción en términos de la teoría del funcional de la densidad B3LYP/6-311+G(3df) y el método *ab initio* de alto nivel G3(MP2)B3, y se comparó con los resultados experimentales anteriormente mencionados [28]. Para ello previamente fue necesario calcular la geometría del confórmero más estable del radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$ y las frecuencias vibracionales correspondientes, puesto que no se dispone la información experimental al respecto.

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

6,9 kcal mol⁻¹ [28], resulta $k_{\infty,4}=1,6\times 10^{-17}$ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹, que es aproximadamente un factor 3 menor que la experimental.

I.2.4. Conclusiones

- Se estudió la fotólisis flash de mezclas de FS(O₂)OF/CO/O₂/SF₆ a 193 nm y 296 K. Se pudieron explicar todos los resultados experimentales utilizando un mecanismo simple que incluye cuatro reacciones. Dos de las cuales corresponden a las conocidas recombinaciones de los radicales FS(O₂)O y FC(O)O para dar, respectivamente FS(O₂)OO(O₂)SF y FC(O)OO(O)CF. Mientras que las reacciones restantes corresponden a la recombinación del radical FS(O₂)O con el FC(O)O y con CO.
- Las constantes de velocidad en el límite de alta presión para las reacciones FS(O₂)O+FC(O)O→FS(O₂)OO(O)CF y FS(O₂)O+CO→FS(O₂)OCO se determinaron aquí por primera vez. La constante de velocidad en el límite de alta presión para la formación del nuevo peróxido FS(O₂)OO(O)CF, presenta un valor de $(1,0\pm 0,1)\times 10^{-12}$ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹, que es normal para esta clase de reacciones de recombinación de radicales poliatómicos que no presentan barrera energética [1].
- Este último valor concuerda razonablemente bien con la predicción del modelo SACM, $3,3\times 10^{-12}$ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹, y mejor con la del SACM/CT, $8,8\times 10^{-13}$ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹, (Capítulo II.2.).
- La constante de velocidad en el límite de alta presión para la reacción FS(O₂)O+CO→FS(O₂)OCO obtenida es $(4,3\pm 0,9)\times 10^{-17}$ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹. Este valor pequeño sugiere la presencia de un proceso activado. Empleando la teoría del estado de transición con información molecular de reactivos y estados de transición derivada de cálculos *ab initio* se pudieron sistematizar aceptablemente los resultados experimentales.

I.2.5. Referencias

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

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

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

Capítulo I. 3

La cinética y el mecanismo de la fotólisis simultánea de peróxido de bisfluorosulfurilo, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$, y cloruro de oxalilo, $(\text{ClCO})_2$, a 193 nm.

I.3.1. Introducción y objetivos

Se estudió la cinética y el mecanismo de la fotólisis a 193 nm de mezclas de peróxido de bisfluorosulfurilo, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$, y cloruro de oxalilo, $(\text{ClCO})_2$, en presencia de He a 298 K por medio de la técnica de fotólisis flash con el láser de excímeros de ArF. Para el análisis del sistema se consideró tanto la naturaleza de la fotodisociación de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ y el decaimiento por colisiones de los radicales fluorosulfato $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ excitados, producidos en la misma [1-5], como la formación de Cl, CO y radicales cloroformilo ClCO generados por fotólisis de $(\text{ClCO})_2$ [6,7]. Además, debido a la presencia de Cl y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ 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, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl}$ [8].

Este sistema fue analizado por separado debido a su complejidad. En la Sección I.3.2. se analizarán los estudios correspondientes al decaimiento de los radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ excitados producidos en la fotólisis de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$, mientras que la Sección I.3.3. estará dedicada al estudio de las reacciones de los átomos de Cl con $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl}$, a partir del análisis de la fotólisis a 193 nm de mezclas de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$, Cl_2 y un tercer gas agregado como He, N_2 o CF_4 . Por último, en la Sección I.3.4., se detallará el estudio de la cinética de la fotólisis del sistema $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}/(\text{ClCO})_2/\text{He}$, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las dos secciones previas.

I. 3.2. Fotólisis de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ a 193 nm.

En general, las especies que se producen en la disociación fotoquímica de moléculas están vibracional o electrónicamente excitadas. La naturaleza y extensión de esta excitación depende de las características del proceso de fotodisociación. Las poblaciones de especies excitadas se modifican posteriormente por efecto de colisiones moleculares, reacciones químicas o por procesos fotofísicos. Otros estudios de fotólisis flash de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ realizados en este Instituto por una técnica experimental similar a la utilizada en este trabajo, mostraron que a 193 nm se generan dos radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ en un estado de alta excitación interna con rendimiento cuántico unitario [1-3]. La evolución temporal de estas especies detectadas a 450 nm, permitió estudiar la desexcitación de las mismas por

choques con He, N₂, O₂ y FS(O₂)OO(O₂)SF. Así se obtuvieron las constantes de velocidad de la desexcitación colisional de los radicales excitados FS(O₂)O a temperatura ambiente. En el presente estudio se repitieron algunos experimentos y se analizaron por una técnica numérica diferente a la empleada en los trabajos previos mencionados.

Se realizaron numerosos experimentos con mezclas de aproximadamente 1,0 Torr de FS(O₂)OO(O₂)SF y de 25-250 Torr de He a una temperatura de (295 ± 2) K. A la longitud de onda de fotólisis de 193 nm, la sección eficaz de absorción del peróxido FS(O₂)OO(O₂)SF es $4,14 \times 10^{-18}$ cm² molécula⁻¹ [9]. En estos experimentos se detectó la absorción del radical FS(O₂)O en distintos niveles de excitación interna a 450 nm en función del tiempo. Es conveniente señalar que a esta longitud de onda, la sección eficaz de absorción de los radicales FS(O₂)O es $\sigma = (3,64 \pm 0,32) \times 10^{-18}$ cm² molécula⁻¹ [9] mientras que el FS(O₂)OO(O₂)SF presenta una absorción mucho menor, $(7,64 \pm 0,08) \times 10^{-22}$ cm² molécula⁻¹ [9]. Una señal típica obtenida del promedio de quince señales individuales se muestra en la Figura 1.

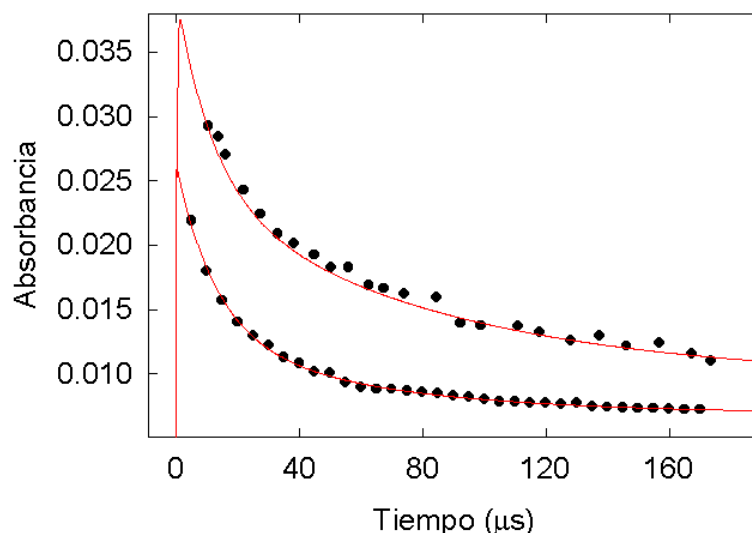
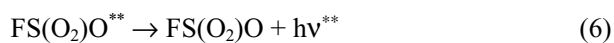
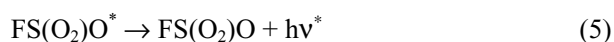
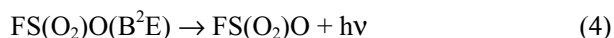
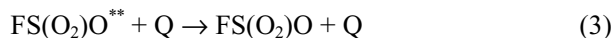
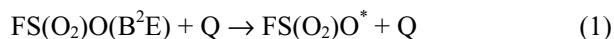


Figura 1. Absorbancia resuelta en el tiempo a 450 nm de los radicales FS(O₂)O provenientes de la fotólisis de FS(O₂)OO(O₂)SF/He a 193 nm. (A): 1,0 Torr de FS(O₂)OO(O₂)SF y 24,3 Torr de He; (B): 1,0 Torr de FS(O₂)OO(O₂)SF y 249,6 Torr de He. Las líneas rojas corresponden al ajuste indicado en el texto.

Un análisis detallado de las señales de absorbancia indica que las mismas presentan un decaimiento que puede ser descrito exactamente por dos funciones exponenciales. En las señales de la Figura 1 se observa que, luego de un decaimiento rápido atribuido a la desexcitación colisional de los radicales excitados por los átomos de He, se alcanza una concentración aproximadamente constante (principalmente la traza B) que corresponde a los radicales FS(O₂)O relajados [1,2]. Estos

radicales luego se recombinan para formar el peróxido $\text{FS(O}_2\text{)OO(O}_2\text{)SF}$ en una escala de tiempo de milisegundos [9-11]. Por lo tanto, no existe interferencia entre los procesos de desexcitación colisional y de reacción. Si bien el mecanismo detallado de la relajación de las especies excitadas es seguramente complejo, puede explicarse con el mecanismo global siguiente [1,2]:



Las reacciones (1) a (3) explican los procesos de desexcitación por choques con Q, la especie desexcitante, He en particular, mientras que los procesos (4) a (6) tienen en cuenta etapas radiativas que adquieren importancia en ausencia de colisiones. El radical $\text{FS(O}_2\text{)O(B}^2\text{E)}$ corresponde al segundo estado electrónicamente excitado y presenta una energía de aproximadamente 37 kcal mol^{-1} en exceso por sobre la energía del estado fundamental $\text{FS(O}_2\text{)O(X}^2\text{A}_2\text{)}$, más brevemente $\text{FS(O}_2\text{)O}$ [2]. La formación de $\text{FS(O}_2\text{)O(B}^2\text{E)}$ en el proceso fotoquímico primario se propuso a partir de la vida media radiativa medida para los productos de la fotólisis de $\text{FS(O}_2\text{)OO(O}_2\text{)SF}$, $(3,7 \pm 0,5) \mu\text{s}$ y su comparación con la experimental de $4,5 \mu\text{s}$ [2]. Otros estados electrónicamente excitados del $\text{FS(O}_2\text{)O}$ presentan vidas medias de $56 \mu\text{s}$ ($^2\text{A}_1$) y 80 ns (^2E) [2]. El decaimiento exponencial doble en los perfiles de absorbancia se atribuyó a las especies $\text{FS(O}_2\text{)O}^*$ (especie de vida corta) y $\text{FS(O}_2\text{)O}^{**}$ (especie de vida larga). Que corresponden a estados vibracionalmente excitados del estado electrónico fundamental. Probablemente cada uno de ellos no corresponda a un único estado cuántico sino a dos conjuntos de niveles vibracionales de alta y baja energía respectivamente. El decaimiento en las señales de absorción se asigna a la disminución de la población de estados vibracionalmente excitados durante la desexcitación por colisiones. Es interesante mencionar que experimentos de fotólisis flash de $\text{FS(O}_2\text{)OO(O}_2\text{)SF}$ realizados entre 415 y 525 K prueban indirectamente la participación de especies excitadas [11]. En efecto, el desplazamiento del equilibrio $\text{FS(O}_2\text{)OO(O}_2\text{)SF} \rightleftharpoons 2 \text{FS(O}_2\text{)O}$ inducido por el calentamiento (de 2 a 5 K) se atribuyó a la relajación de los radicales $\text{FS(O}_2\text{)O}$ vibracionalmente excitados.

En la fotólisis a 193 nm del sistema $\text{FS(O}_2\text{)OO(O}_2\text{)SF/ClCO}_2\text{/He}$ también contribuyen los procesos descriptos anteriormente. Se propuso, entonces, determinar las constantes de velocidad correspondientes a las desexcitaciones de las especies $\text{FS(O}_2\text{)O}^*$ y $\text{FS(O}_2\text{)O}^{**}$ por los gases

FS(O₂)OO(O₂)SF y He (reacciones (2) y (3)), así como las correspondientes a los procesos radiativos (5) y (6) y las secciones eficaces de absorción de éstas especies excitadas para compararlos con las investigaciones previas [1-3]. Esta comparación se fundamenta en las diferencias entre los métodos de análisis empleados en los trabajos citados y los más exactos del presente estudio. En efecto, según se explicó en el Capítulo I.1., el método empleado en este trabajo de tesis se basa en la resolución numérica de los sistemas de ecuaciones diferenciales que describen la evolución temporal de las concentraciones de cada reactivo, intermediario y producto del sistema. En la integración de estas ecuaciones se usa el algoritmo de Runge-Kutta de cuarto orden. El análisis realizado incluye, además de las reacciones (1)-(6), a la reacción (7) que tiene en cuenta el destino final de los radicales FS(O₂)O.



En la Tabla 1 se muestra el mecanismo empleado para el modelado del sistema. Se tuvo en cuenta que tanto los radicales FS(O₂)O como las especies excitadas FS(O₂)O* y FS(O₂)O** absorben a 450 nm. De manera que la absorbancia global detectada es la suma de las absorbancias de cada una de éstas especies

$$A = l \{ \sigma [\text{FS(O}_2\text{)O}] + \sigma^* [\text{FS(O}_2\text{)O}^*] + \sigma^{**} [\text{FS(O}_2\text{)O}^{**}] \}$$

Aquí $l = 2,4$ cm es la longitud del camino óptico de la celda de reacción, σ , σ^* y σ^{**} son las secciones eficaces de absorción y $[\text{FS(O}_2\text{)O}]$, $[\text{FS(O}_2\text{)O}^*]$ y $[\text{FS(O}_2\text{)O}^{**}]$ las concentraciones en función del tiempo de los radicales FS(O₂)O, FS(O₂)O* y FS(O₂)O** respectivamente. Para las constantes de velocidad de las reacciones (1) y (4) se tomaron los valores conocidos provenientes de la referencia [1], para el de la reacción (7) el valor de la referencia [9] y para la sección eficaz de absorción de los radicales FS(O₂)O el valor de $(3,64 \pm 0,32) \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$ [4,9]. Además, las constantes de velocidad fenomenológicas para las reacciones (1)-(3) están dadas por las relaciones

$$k_i = \sum k_{i,Q} [Q] [R], \quad i=1,2,3$$

Donde [Q] corresponde a las concentraciones de FS(O₂)OO(O₂)SF y He, [R] a las de FS(O₂)O, FS(O₂)O* y FS(O₂)O**, todas expresadas en unidades molécula cm⁻³. Además, de acuerdo con el mecanismo propuesto, se consideró que las concentraciones iniciales de radicales FS(O₂)O, FS(O₂)O* y FS(O₂)O** eran cero mientras que la del radical FS(O₂)O(B²E) fue un parámetro de ajuste. En la Figura 2 se muestran los resultados del cálculo de la variación de la absorbancia en función del tiempo de los diferentes radicales de acuerdo con este mecanismo. A tiempos muy cortos se observa que la

concentración de los radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{B}^2\text{E})$ disminuye rápidamente debido a la desexcitación por colisiones dando origen a los radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^*$. Luego, la concentración de estos disminuye mientras que la concentración de los radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^{**}$ comienza a crecer. A aproximadamente 30 μs , los radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^*$ prácticamente han desaparecido y la concentración de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^{**}$ ha alcanzado su valor máximo. A tiempos más largos ($\approx 150 \mu\text{s}$) la absorción se debe exclusivamente a los radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ relajados. En la Tabla 2 se dan los resultados del análisis de algunos experimentos representativos, mientras que en la Tabla 1 se muestran los resultados promedio obtenidos en un análisis de numerosos experimentos junto con los valores reportados previamente. En general puede observarse un acuerdo satisfactorio entre ellos, lo cual corrobora que el mecanismo de la fotólisis del peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ a 193 nm involucra las reacciones (1) a (7). Teniendo en cuenta que en este trabajo se ha analizado un número limitado de señales, en el estudio del sistema $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}/(\text{ClCO})_2/\text{He}$ (Sección I.3.4.) resulta conveniente emplear las constantes de velocidad y secciones eficaces de absorción determinados en las referencias [1-3,5].

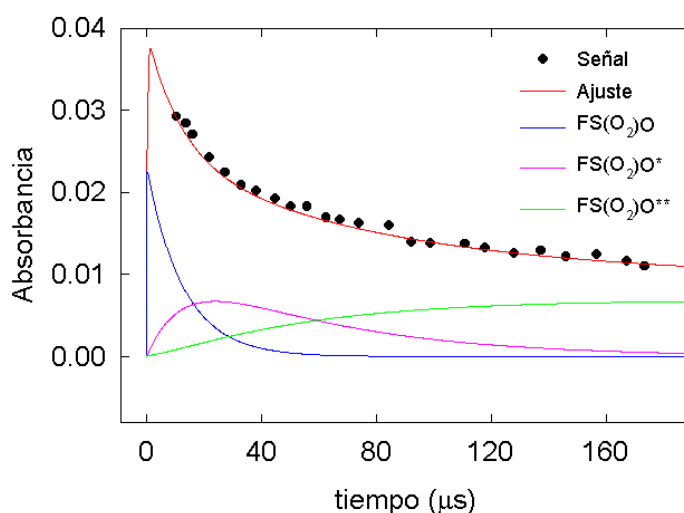


Figura 2. Absorbancia resuelta en el tiempo a 450 nm de los radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ provenientes de la fotólisis de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ /He a 193 nm de una mezcla de 1,0 Torr de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ y 24,3 Torr de He. Las líneas muestran las contribuciones individuales de las distintas especies indicadas a la absorbancia total.

Tabla 1. Mecanismo de reacción para la fotólisis de FS(O₂)OO(O₂)SF a 193 nm, constantes de velocidad para la desexcitación colisional de las especies excitadas y secciones eficaces de absorción de las mismas. ^a Referencia [1]. ^b Referencia [2]. ^c Referencia [3]. ^d Referencia [9]. ^e Referencia [4]. ^f Referencia [5]. Los números en negrita son los obtenidos en este trabajo. $k_{i,Q}$ (i=1,2,3) y k_7 se dan en cm³ molécula⁻¹ s⁻¹ y k_R en s⁻¹.

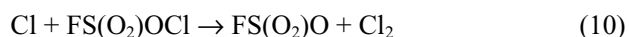
Reacción	$k_{i,Q}$ (i=1,2,3)		k_R	k
	FS(O ₂)OO(O ₂)SF	He		
(1) FS(O ₂)O(B ² E) + Q → FS(O ₂)O* + Q	(3,3±0,3)x10 ^{-11 a}	(3,0±0,3)x10 ^{-12 a}	---	---
(2) FS(O ₂)O* + Q → FS(O ₂)O** + Q	(1,1±0,8)x10⁻¹²	(1,4±1,3)x10⁻¹⁴	---	---
	(6,8±0,7)x10 ^{-13 c}	(5,8±0,8)x10 ^{-15 b}		
(3) FS(O ₂)O** + Q → FS(O ₂)O + Q	(1,9±0,9)x10⁻¹³	(1,7±0,7)x10⁻¹⁵	---	---
	(1,6±0,2)x10 ^{-13 b}	(1,5±0,2)x10 ^{-15 b}		
(4) FS(O ₂)O (B ² E) → FS(O ₂)O + hν	---	---	2,8x10 ^{5 a}	---
(5) FS(O ₂)O* → FS(O ₂)O + hν*	---	---	(1,1±0,5)x10⁴	---
			3,7x10 ^{4 b}	
(6) FS(O ₂)O** → FS(O ₂)O + hν**	---	---	(5,9±1,5)x10³	---
			4,8x10 ^{3 b, c}	
(7) 2 FS(O ₂)O → FS(O ₂)OO(O ₂)SF	---	---	---	4,6x10 ^{-14 d}
Sección eficaz de absorción a 450 nm (cm ² molécula ⁻¹)				
σ	---			
	(3,64±0,32)x10^{-18 d, e}			
σ*	(1,1±0,3)x10 ⁻¹⁷			
	1,2x10^{-17 f}			
σ**	(7,3±1,1)x10 ⁻¹⁸			
	6,2x10^{-18 f}			

Tabla 2. Parámetros obtenidos al ajustar algunas señales correspondientes a la fotólisis del sistema FS(O₂)OO(O₂)SF/He a 193 nm con el mecanismo de la Tabla 1. k_{2,Q} y k_{3,Q} son los coeficientes de velocidad de segundo orden, en cm³ molécula⁻¹ s⁻¹, para la desactivación de los radicales fluorosulfatos excitados por colisiones con otros gases (reacciones (2) y (3)); k₅ y k₆ son los coeficientes de velocidad para los procesos radiativos, en s⁻¹, (reacciones (5) y (6)); σ* y σ** son las secciones eficaces de absorción, en cm² molécula⁻¹, correspondientes a los radicales FS(O₂)O* y FS(O₂)O**, respectivamente. Se dan las presiones en Torr de FS(O₂)OO(O₂)SF y He presentes en cada experimento.

Presión	σ*	σ**	k _{2,Q}				k _{3,Q}				k ₅	k ₆
			Q=FS(O ₂)OO(O ₂)SF		Q=He		Q=FS(O ₂)OO(O ₂)SF		Q=He			
FS(O ₂)OO(O ₂)SF	He											
1,0	24,3	1,5x10 ⁻¹⁷	9,3x10 ⁻¹⁸	1,1x10 ⁻¹²	4,8x10 ⁻¹⁴	1,5x10 ⁻¹³	2,0x10 ⁻¹⁵	1,0x10 ⁻⁴	6,6x10 ³			
1,0	49,5	1,1x10 ⁻¹⁷	8,0x10 ⁻¹⁸	2,6x10 ⁻¹²	5,6x10 ⁻¹⁵	2,1x10 ⁻¹³	2,7x10 ⁻¹⁵	9,0x10 ³	6,9x10 ³			
1,0	73,3	1,1x10 ⁻¹⁷	7,6x10 ⁻¹⁸	2,0x10 ⁻¹²	2,1x10 ⁻¹⁴	1,8x10 ⁻¹³	2,0x10 ⁻¹⁵	1,0x10 ⁻⁴	6,1x10 ³			
1,0	98,0	1,1x10 ⁻¹⁷	6,7x10 ⁻¹⁸	1,7x10 ⁻¹²	7,2x10 ⁻¹⁵	1,6x10 ⁻¹³	2,3x10 ⁻¹⁵	4,0x10 ³	7,3x10 ³			
1,0	122,9	1,2x10 ⁻¹⁷	8,5x10 ⁻¹⁸	3,7x10 ⁻¹³	5,5x10 ⁻¹⁵	5,0x10 ⁻¹⁴	4,2x10 ⁻¹⁶	1,6x10 ⁻⁴	2,2x10 ³			
1,0	149,4	7,8x10 ⁻¹⁸	5,8x10 ⁻¹⁸	4,3x10 ⁻¹³	5,9x10 ⁻¹⁵	3,0x10 ⁻¹³	1,8x10 ⁻¹⁵	1,1x10 ⁻⁴	6,2x10 ³			
1,0	200,7	7,3x10 ⁻¹⁸	6,5x10 ⁻¹⁸	5,0x10 ⁻¹³	3,6x10 ⁻¹⁵	2,7x10 ⁻¹³	1,2x10 ⁻¹⁵	2,3x10 ⁻⁴	5,7x10 ³			
1,0	225,2	8,1x10 ⁻¹⁸	6,6x10 ⁻¹⁸	4,7x10 ⁻¹²	2,3x10 ⁻¹⁴	3,3x10 ⁻¹³	1,3x10 ⁻¹⁵	1,0x10 ⁻⁴	6,8x10 ³			
1,0	249,6	1,4x10 ⁻¹⁷	6,5x10 ⁻¹⁸	3,6x10 ⁻¹³	7,2x10 ⁻¹⁵	8,6x10 ⁻¹⁴	1,4x10 ⁻¹⁵	8,7x10 ³	4,9x10 ³			

I. 3. 3. Fótólisis de FS(O₂)OF a 193 nm en presencia de Cl₂.

Como se mencionó en la introducción de este capítulo, se espera que en la fotólisis simultánea de FS(O₂)OO(O₂)SF y (ClCO)₂ a 193 nm ocurran, además de otros procesos que se discutirán en la siguiente sección, reacciones en las que participen los radicales FS(O₂)O y los átomos de Cl formados a partir de estos precursores. Estas especies se recombinan formando el fluorosulfato de cloro, FS(O₂)OCl, y éste a su vez reacciona con Cl [8]. Estas investigaciones se realizaron en este Instituto empleando una técnica similar a la del presente trabajo de tesis. En ellas se fotolizó fluorosulfato de flúor, FS(O₂)OF, a 193 nm en presencia de Cl₂ y de los gases M=He ó CF₄ a (297 ± 2) K, y se detectaron los radicales FS(O₂)O por espectroscopía de absorción a 450 nm. Como se mencionó en el Capítulo I.2., la sección eficaz de absorción de FS(O₂)OF a 193 nm es de 1,57x10⁻¹⁸ cm² molécula⁻¹, mientras que a 450 nm ésta es menor que 1x10⁻²³ cm² molécula⁻¹ [12]. Así, dentro de los errores experimentales, la absorción a la longitud de onda de detección se debe exclusivamente al radical FS(O₂)O, el cual, junto con el átomo de F que lo acompaña, se genera con eficiencia cuántica unitaria en la fotodisociación de FS(O₂)OF [13,14]. En el presente sistema, los átomos de F luego reaccionan rápidamente (en la escala de tiempo de los nanosegundos) con las moléculas de Cl₂ formando átomos de Cl y ClF. Finalmente, los Cl se recombinan con los FS(O₂)O y a su vez reaccionan con el FS(O₂)OCl que se va formando durante la reacción. Es decir, el mecanismo que se propuso para explicar los resultados experimentales es el siguiente [8] :



La recombinación de los FS(O₂)O, reacción (7), transcurre en la escala de tiempo de los milisegundos, y, por consiguiente, no contribuye a las señales registradas. Dos señales típicas se muestran en las Figura 3.

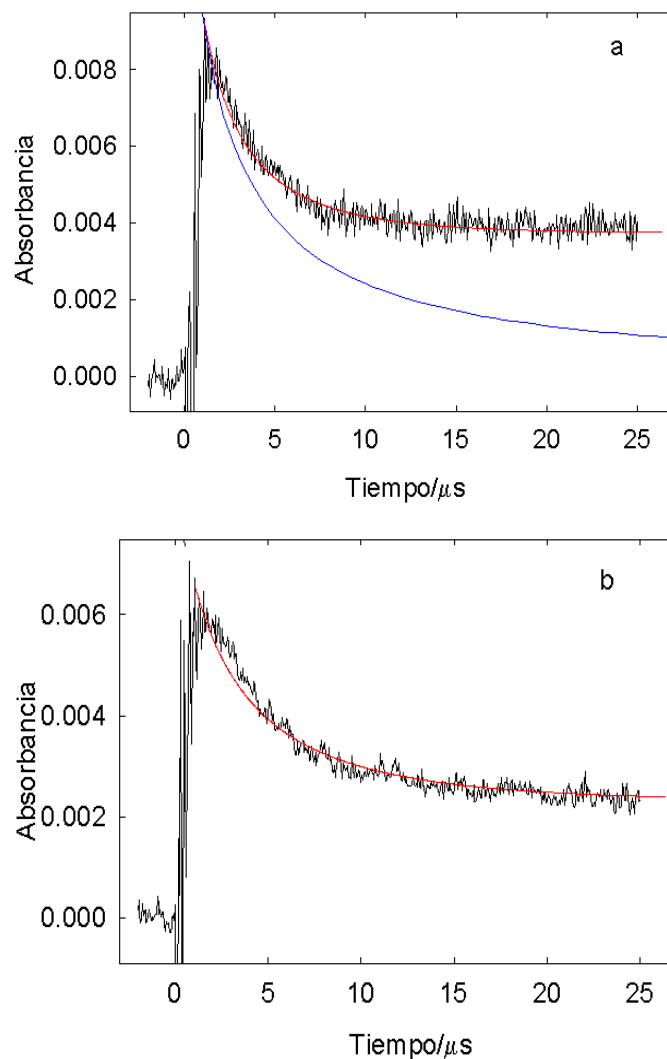


Figura 3. Absorbancia resuelta en el tiempo a 450 nm luego de la fotólisis a 193 nm de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$ en presencia de Cl_2 . (a): 4.9 Torr de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$, 5.0 Torr de Cl_2 y 50.8 Torr de CF_4 . (b): 5.4 Torr de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$, 5.3 Torr de Cl_2 y 702.9 Torr de He. Con la línea roja se indica el ajuste realizado en el presente estudio utilizando el mecanismo formado por las reacciones (8) a (10) mientras que con la línea azul se muestra el ajuste que se obtiene omitiendo de la misma la reacción (10).

Como se aprecia en la Figura 3, no es posible explicar la evolución temporal de los radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ con solamente la reacción (9) sino que debe también incluirse la (10) (exotérmica en 14,6 kcal mol^{-1} , Capítulo II.3.). Este último proceso es responsable del decaimiento más lento observado a partir de aproximadamente 20 μs, atribuido a la formación de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ en esta última reacción. Por otra parte, en el estudio de la descomposición térmica estacionaria de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ en presencia de Cl_2 se encontró

esencial la participación de la reacción (10) [15]. Por lo tanto, en las presentes condiciones, las reacciones mencionadas son las únicas que contribuyen a los perfiles de absorción. En efecto, otras posibles reacciones tales como $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl} + \text{Cl}$ y $\text{Cl} + \text{FS}(\text{O}_2)\text{OF} \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{ClF}$ no se consideraron. Para la primera de ellas se estimó una constante de velocidad de $1,3 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 297 K [8] mientras que la segunda (exotérmica en $1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$, Capítulo II.3.) debe probablemente tener una energía de activación significativa puesto que no contribuye en el mecanismo de reacción [8,15]. Esta conclusión se sustenta en la invariancia en los perfiles de absorción al cambiar la presión de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$ entre 0,5 y 5 Torr [8].

Las constantes de velocidad de las reacciones (9) y (10) se determinaron a partir del modelado de señales similares a las mostradas en la Figura 3 con el mecanismo indicado. Puesto que el trabajo de la referencia [8] fue previo a las investigaciones de desexcitación colisional de los radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^*$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^{**}$ mencionadas, estos procesos no se consideraron en el mecanismo. Sin embargo, debido a que los procesos fotofísicos y reactivos de los sistemas $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}/\text{He}/h\nu$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}/\text{Cl}_2/h\nu$ transcurren en una escala de tiempo comparable (microsegundos), es importante establecer la eventual importancia de los procesos de desexcitación colisional en el mecanismo de la fotólisis del sistema $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$ en presencia de Cl_2 . En el presente trabajo se realizaron nuevos experimentos de fotólisis flash a 193 nm y los resultados obtenidos se analizaron conjuntamente con los de la referencia [8] empleando la técnica de simulación numérica detallada en el Capítulo I.1.. En estos nuevos experimentos se emplearon mezclas de 2,3-5,4 Torr de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$; 2,3-6,2 Torr de Cl_2 y un tercer gas inerte agregado: 14,0-702,9 Torr de He ó 8,2-589,5 Torr de N_2 ó 11,8-708,4 Torr de CF_4 .

En la Figura 4 se muestra el modelado de una señal en la cual se han incluido las reacciones de desexcitación de las especies $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{B}^2\text{E})$, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^{**}$, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^*$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^{**}$ (reacciones (1) a (6)) al mecanismo formado por las reacciones (8) a (10).

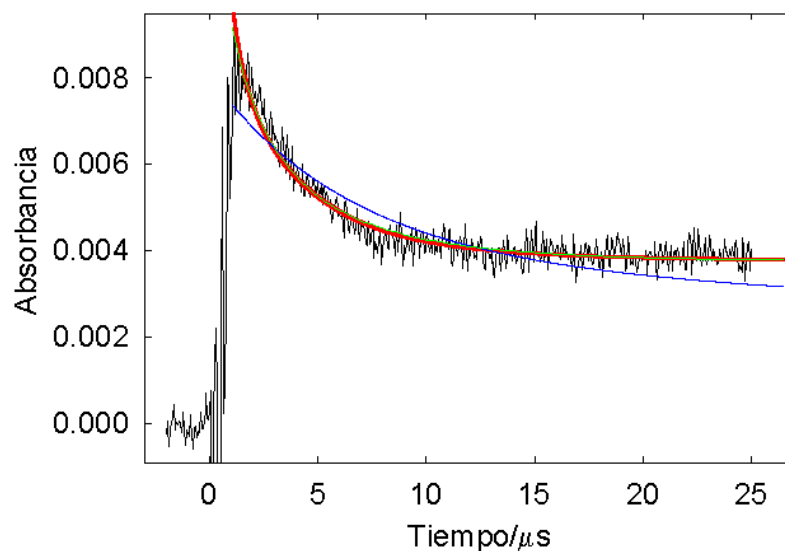


Figura 4: Absorbancia resuelta en el tiempo a 450 nm luego de la fotólisis de una mezcla de 4,9 Torr de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$; 5,0 Torr de Cl_2 y 50,8 Torr de CF_4 . Las líneas sólidas corresponden a ajustes considerando el mecanismo constituido por las reacciones (1) a (6) y (8) a (10). Línea azul: con los coeficientes de desexcitación de literatura ($k_{1,\text{F}_2\text{SO}_3}=1,8 \times 10^{-11}$ [1], $k_{1,\text{Cl}_2}=6,0 \times 10^{-12}$ [2], $k_{1,\text{CF}_4}=4,5 \times 10^{-12}$ [1], $k_{2,\text{F}_2\text{SO}_3} \cong k_{2,\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_6}=6,8 \times 10^{-13}$ [2], $k_{2,\text{Cl}_2} \cong k_{2,\text{CF}_4} \cong k_{2,\text{N}_2}=9,7 \times 10^{-15}$ [2], $k_{3,\text{F}_2\text{SO}_3} \cong k_{3,\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_6}=1,6 \times 10^{-13}$ [2], $k_{3,\text{Cl}_2} \cong k_{3,\text{CF}_4} \cong k_{3,\text{N}_2}=3,2 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [2], $k_4=2,8 \times 10^5$ [1], $k_5=3,7 \times 10^4$ [2] y $k_6=4,8 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ [2,3]), se obtiene: $k_9=1,3 \times 10^{-16}$ y $k_{10}=1,9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Línea roja: con valores de $k_{i,Q}$ ($i=2, 3$), k_5 y k_6 aumentados 10 veces con respecto a los anteriores, se obtiene: $k_9=6,6 \times 10^{-11}$ y $k_{10}=1,3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Línea verde: con valores de $k_{i,Q}$ ($i=2, 3$), k_5 y k_6 aumentados 100 veces con respecto a los de literatura, se obtiene: $k_9=1,1 \times 10^{-10}$ y $k_{10}=3,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. El ajuste óptimo con las reacciones (8) a (10) es $k_9=1,3 \times 10^{-10}$ y $k_{10}=2,3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

El mejor ajuste corresponde al obtenido con el mecanismo formado por las reacciones (8) a (10), mientras que los otros ajustes no son totalmente insatisfactorios. Sin embargo, los valores de $k_9=1,3 \times 10^{-16}$ y $k_{10}=1,9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ derivados a partir del mecanismo constituido por las reacciones (1) a (6) y (8) a (10) son claramente incorrectos. La constante de velocidad obtenida para la reacción (9) es varios ordenes de magnitud menor que los valores normales para este tipo de reacciones de asociación [21,22], por otra parte el valor resultante para la reacción de abstracción (10) está probablemente sobreestimado. Es importante mencionar que se conoce que k_9 y k_{10} son del mismo orden de magnitud. En efecto, el valor para el cociente k_{10}/k_9 extrapolado a temperatura ambiente de 0,20 [8,15] contrasta enormemente con el derivado con el mecanismo anterior.

Se conoce fehacientemente que en la fotólisis a 193 nm de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$ se forma el estado electrónicamente excitado B^2E del radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$, pero se desconoce totalmente la naturaleza de los estados vibracionales formados en tales procesos [1]. Puesto que las constantes de relajación vibracional dependen del estado cuántico de las especies excitadas, podría naturalmente suceder que los valores correspondientes a la fotólisis de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$ fueran diferentes a los de la de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$. Por tal motivo, se realizaron simulaciones con valores mayores para las constantes de velocidad de desexcitación de las especies $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^*$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^{**}$. En la Figura 4 también se muestran los resultados de estos ajustes. Cuando se aumentan diez veces los valores de las constantes de relajación vibracional, se obtiene un valor de k_9 razonable. Sin embargo, el cociente k_{10}/k_9 es aún diez veces mayor que el experimental [15]. Finalmente, un aumento en dos órdenes de magnitud en los valores de las constantes de velocidad de relajación conduce a valores razonables de k_9 y k_{10} y a un cociente $k_{10}/k_9=0,29$ que está mas de acuerdo con el experimental de 0,20 [15]. Si se considera un desacople total entre los procesos colisionales y reactivos, es decir si se considera que sólo contribuyen a las señales las reacciones (8) a (10), se obtiene un mejor ajuste y un cociente $k_{10}/k_9=0,18$.

Es importante mencionar que en todos los análisis se ha supuesto que solamente los radicales relajados $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ se asocian con Cl a través de la reacción (9) y, dado que la probabilidad de que lo hagan las especies vibracionalmente excitadas es considerablemente menor, no se ha tenido en cuenta. Esta suposición es razonable y se fundamenta en el aumento producido en las poblaciones de estados vibracionales de equilibrio del radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ como consecuencia de la contribución de las especies $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^*$ y/o $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^{**}$. Esto favorece los efectos de “recrossing” (retroceso) hacia la región de los reactivos, disminuyendo así notablemente la eficiencia del proceso de recombinación (constante de velocidad de captura) que está dominado por el potencial de interacción $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}-\text{Cl}$. Puesto que no se conoce la energía vibracional de estas especies excitadas, no es posible estimar este factor de “recrossing”. Por consiguiente, como se acepta normalmente, aquí se consideró que solamente los radicales desexcitados (“thermalized”) participan en la reacción de recombinación (9).

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, se modeló el sistema empleando, como en el trabajo original [8], las reacciones (8) a (10). Se consideraron como parámetros de ajuste la concentración inicial de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y Cl y las constantes de velocidad k_9 y k_{10} . En la Tabla 3 se muestran los resultados individuales de los ensayos. Las constantes de velocidad obtenidas presentan un error estimado de 15-20%.

Tabla 3. Condiciones experimentales y parámetros cinéticos correspondientes a la fotólisis a 193 nm de FS(O₂)OF a 298 K.

Presión (Torr)					k_9 (cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹)	k_{10} (cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹)
FS(O ₂)OF	Cl ₂	He	N ₂	CF ₄		
2,5	3,6	14,0	---	---	$7,7 \times 10^{-11}$	$2,8 \times 10^{-11}$
4,4	6,2	24,1	---	---	$1,1 \times 10^{-10}$	$1,5 \times 10^{-11}$
4,4	6,0	99,2	---	---	$1,4 \times 10^{-10}$	$1,2 \times 10^{-11}$
2,3	2,3	300,2	---	---	$9,3 \times 10^{-11}$	$3,7 \times 10^{-11}$
5,4	5,3	702,9	---	---	$1,3 \times 10^{-10}$	$2,1 \times 10^{-11}$
4,6	5,2	---	8,2	---	$8,9 \times 10^{-11}$	$1,9 \times 10^{-11}$
4,0	5,1	---	589,5	---	$9,2 \times 10^{-11}$	$2,7 \times 10^{-11}$
4,9	2,6	---	---	23,6	$1,5 \times 10^{-10}$	$1,6 \times 10^{-11}$
2,5	2,5	---	---	25,4	$1,1 \times 10^{-10}$	$3,8 \times 10^{-11}$
4,9	2,6	---	---	49,0	$1,4 \times 10^{-10}$	$2,0 \times 10^{-11}$
4,9	5,0	---	---	50,8	$1,3 \times 10^{-10}$	$2,4 \times 10^{-11}$
4,9	2,6	---	---	100,0	$1,4 \times 10^{-10}$	$1,6 \times 10^{-11}$
2,3	2,5	---	---	100,9	$1,5 \times 10^{-10}$	$3,1 \times 10^{-11}$
4,9	2,6	---	---	158,0	$1,6 \times 10^{-10}$	$1,7 \times 10^{-11}$
4,6	5,0	---	---	204,7	$1,4 \times 10^{-10}$	$1,8 \times 10^{-11}$
4,9	2,6	---	---	264,6	$1,3 \times 10^{-10}$	$6,9 \times 10^{-12}$
2,5	2,5	---	---	349,7	$1,6 \times 10^{-10}$	$1,0 \times 10^{-11}$
5,1	5,0	---	---	708,4	$1,3 \times 10^{-10}$	$1,5 \times 10^{-11}$

Los resultados finales obtenidos y su comparación con valores previos se presentan en la Tabla 4. La diferencia observada se atribuye principalmente al modelado más exacto realizado en el presente trabajo. El cociente encontrado $k_{10}/k_9=0,18 \pm 0,1$ está en excelente acuerdo con el derivado de los datos de la referencia [15] de 0,20.

Tabla 4. Mecanismo de reacción y constantes de velocidad.

Reacción	k (cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹)	Referencia
(8) F + Cl ₂ → ClF + Cl	1,6x10 ⁻¹⁰	[22]
(9) Cl + FS(O ₂)O → FS(O ₂)OCl	(1,3±0,3)x10⁻¹⁰	este trabajo
	(6,0±0,7)x10 ⁻¹¹	[8]
(10) Cl + FS(O ₂)OCl → FS(O ₂)O + Cl ₂	(2,1±0,9)x10⁻¹¹	este trabajo
	(1,3±0,2)x10 ⁻¹¹	[8]

De acuerdo con los resultados de la Tabla 3, no se observan cambios apreciables en los coeficientes de velocidad en el rango de presiones totales investigado. Esto indica que el valor obtenido de k_0 correspondería al coeficiente de velocidad en el límite de alta presión $k_{0,\infty}$. En la Figura 5 se muestra la dependencia de k_0 con la presión efectiva [M] y la curva de “fall-off” que predice la teoría de reacciones unimoleculares con información de la superficie de energía potencial calculada por métodos de orbitales moleculares *ab initio*. En el Capítulo II.3. se detallan estos cálculos.

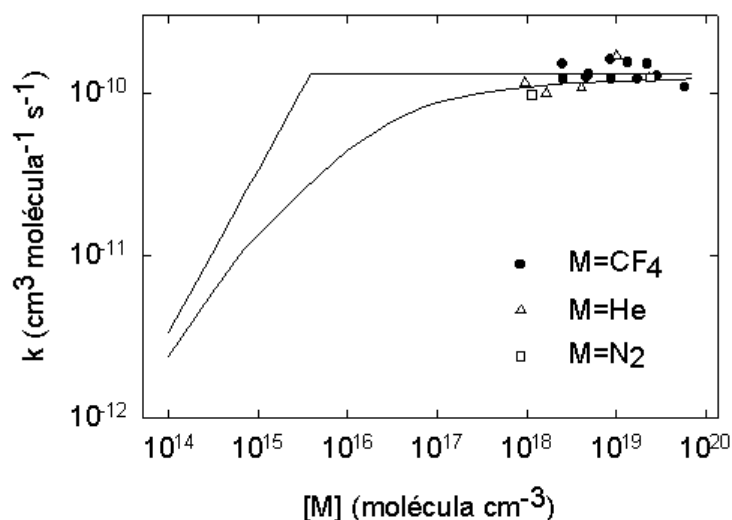


Figura 5. Curva de “fall-off” para la reacción $\text{Cl} + \text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl} + \text{M}$ a 298 K. $[\text{M}] = [\text{He}] + 2,5[\text{CF}_4] + 1,2[\text{N}_2] + 2,7[\text{F}_2\text{SO}_3] + 2,5[\text{Cl}_2]$ (ver Capítulo II.3.).

Este modelado predice para la constante de velocidad en el límite de baja presión el valor $k_{9,0}=3,4 \times 10^{-26} [\text{CF}_4] \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y el centro de la curva de “fall-off” localizado aproximadamente en 0,1 Torr ($3,2 \times 10^{15} \text{ molécula}^{-1} \text{ cm}^{-3}$). En la práctica, por encima de 50 Torr puede usarse el valor para k_9 listado en la Tabla 4.

I. 3. 4. Fotólisis simultánea de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ y $(\text{ClCO})_2$ a 193 nm.

A la longitud de onda de fotólisis, 193 nm, ambas especies fotolizadas absorben fuertemente. En efecto, como se mencionó, el $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ posee una sección eficaz de absorción de $\sigma_{\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_6}=4,14 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$ [9]. Por otra parte, el valor determinado para el $(\text{ClCO})_2$ a partir de la pendiente del gráfico de Lambert-Beer de la Figura 6 es $\sigma_{(\text{ClCO})_2}=3,7 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$. Este valor es próximo a uno recientemente publicado, $\sigma_{(\text{ClCO})_2}=3,83 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$ [7]. Estos resultados indican que ambos reactivos ellos absorben aproximadamente la misma cantidad de fotones de 193 nm en mezclas equimoleculares, suponiendo que las absorbancias de los componentes son aditivas.

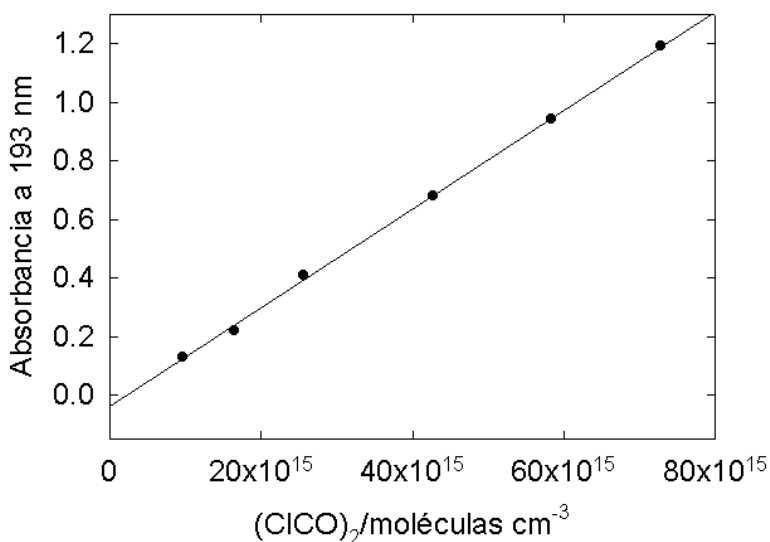


Figura 6. Gráfico de Lambert-Beer para $(\text{ClCO})_2$ a 193 nm. La ordenada al origen es $-0,039$, la pendiente de $1,68 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1}$ y con una longitud de camino óptico de 4,5 cm sección eficaz de absorción es $\sigma_{(\text{ClCO})_2}=3,7 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$.

En la Sección I.3.2. se discutió la naturaleza de los productos que se forman en la fotólisis de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$. En esta sección se analiza la fotodisociación de $(\text{ClCO})_2$ y se propone un mecanismo global basado en los resultados de las dos secciones previas de este Capítulo.

Estas investigaciones se realizaron irradiando mezclas de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ y $(\text{ClCO})_2$ a 193 nm diluidas en He a una temperatura de (298 ± 2) K. Se emplearon presiones de 1,0-2,2 Torr de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$, de 1,0-7,8 Torr de $(\text{ClCO})_2$ y de 9,9-281,8 Torr de He. Cada una de las señales detectadas corresponden al promedio de entre 7 y 15 disparos del láser. En la Figura 7 se puede observar una señal típica registrada a 450 nm.

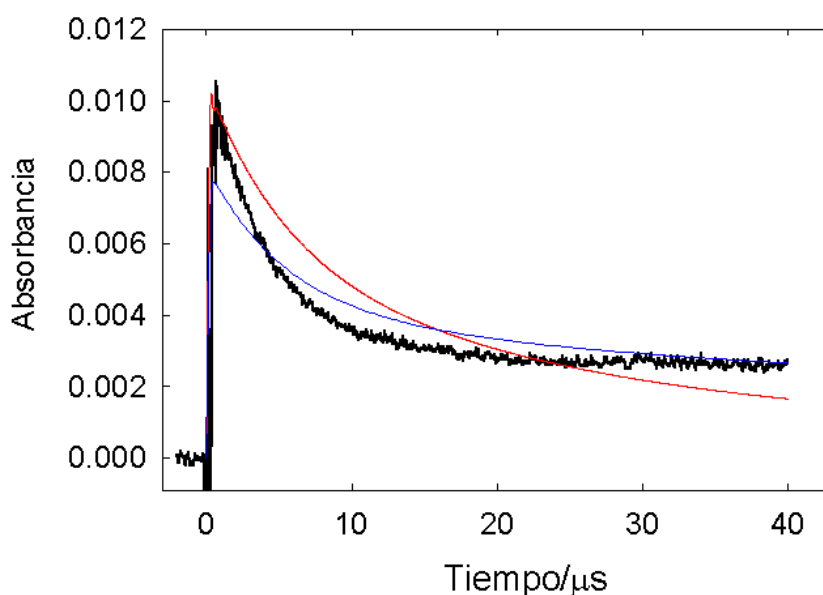


Figura 7. Absorbancia resuelta en el tiempo a 450 nm correspondiente a un experimento con una mezcla de 2,1 Torr de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$; 4,9 Torr de $(\text{ClCO})_2$ y 13,0 Torr de He. Línea roja: Suponiendo el proceso primario $(\text{ClCO})_2 + h\nu_{193 \text{ nm}} \rightarrow 2 \text{ Cl} + 2 \text{ CO}$ y el mecanismo formado por las reacciones (1) a (7), (9) y (10) con las constantes de velocidad de las Tablas 1 y 4. Línea azul: Suponiendo el proceso primario $(\text{ClCO})_2 + h\nu_{193 \text{ nm}} \rightarrow 2 \text{ ClCO}$ y el mecanismo formado por las reacciones (1) a (7) con las constantes de velocidad de la Tabla 1.

Esta señal presenta características similares a las observadas en la fotólisis de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$ en presencia de Cl_2 . Por lo tanto, como primera aproximación se la analizó con un mecanismo formado por las reacciones (1) a (7), (9) y (10), es decir, se supuso que en el proceso primario de la fotodisociación de $(\text{ClCO})_2$ se

forman sólo dos átomos de Cl y dos moléculas de CO, y que estas últimas no participan en la cinética (los detalles de los modelados se presentan más abajo). Como bien se observa, no es posible explicar de esta manera el comportamiento temporal de la traza de absorción de la Figura 7. Tampoco se obtienen ajustes satisfactorios cuando se supone que se generan a partir $(\text{ClCO})_2$ dos radicales cloroformilo, ClCO. En estas condiciones el mecanismo se reduce a las reacciones (1) a (7). Por consiguiente, ambos procesos podrían contribuir en la fotólisis y a su vez participar otras reacciones secundarias.

Existen recientes investigaciones de la fotólisis de $(\text{ClCO})_2$ puro, realizadas mediante la técnica de espectroscopía translacional de fotofragmentos [6]. Los espectros de tiempo de vuelo para las especies ionizadas para su análisis CO^+ , Cl^+ y ClCO^+ muestran un solo pico para el ClCO^+ , mientras que para CO^+ y Cl^+ aparece una distribución bimodal. Para las dos últimas especies se observa un pico a 55 μs con un hombro a aproximadamente 100 μs . Estas observaciones sugieren que en una primera etapa ocurre una disociación impulsiva en tres cuerpos dando las especies Cl, CO y ClCO (proceso (a)).



Los fragmentos Cl y CO detectados a tiempo mayores se atribuyen a una segunda etapa donde el ClCO vibracionalmente excitado (ClCO^*) que se forma en la fotólisis (proceso (b)) sufre posteriormente disociación de acuerdo a la reacción (11). Este proceso es más rápido que la estabilización por colisiones del radical excitado (ver abajo). Por otro lado, si se generaran solamente Cl y CO en el proceso primario (c) el espectro de tiempo de vuelo tendría un solo pico para estas especies en lugar de la distribución bimodal encontrada. Por lo tanto este proceso se descarta. De estas investigaciones surge que las eficiencias de formación de las especies ClCO y ClCO^* , son respectivamente, $\phi_{\text{ClCO}} = 0,18 \pm 0,30$ y $\phi_{\text{ClCO}^*} = 0,82 \pm 0,3$. En otro estudio de la fotólisis de $(\text{ClCO})_2$ a 193 nm, se analizó el Cl_2 formado por espectroscopía de absorción UV-Visible en un sistema de flujo de alta presión (1 a 100 bar) en la escala de tiempo de los milisegundos [7]. Este trabajo está de acuerdo con los estudios de la referencia [6] y da para el proceso global $(\text{ClCO})_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{ Cl} + 2 \text{ CO}$ un rendimiento cuántico de átomos de Cl aproximadamente igual a 2. En estas investigaciones se tuvo en cuenta la disociación térmica (12) y la reacción de recombinación (13) (naturalmente, la formación de las moléculas Cl_2 se forma en la recombinación termolecular de átomos de Cl)



De acuerdo con lo explicado anteriormente, en el modelado de este sistema se consideró que inicialmente se forman átomos de Cl, moléculas de CO y radicales ClCO; solamente una fracción de estos últimos, dada por $1-\phi_{\text{ClCO}}$, tienen suficiente energía (ClCO^*) como para descomponerse rápidamente por la reacción (11). La teoría de reacciones unimoleculares predice para la descomposición $\text{ClCO}^* \rightarrow \text{Cl} + \text{CO}$ un límite inferior de aproximadamente $5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ (ver detalles Capítulo II.3.). Este valor indica que la desexcitación por choques de ClCO^* es despreciable y por lo tanto para nuestros fines prácticos los procesos (b) y (11) son equivalentes a $(\text{ClCO})_2 + h\nu_{193 \text{ nm}} \rightarrow 2 \text{ Cl} + 2 \text{ CO}$. Si bien el valor de ϕ_{ClCO} dado en la referencia [6] es aproximadamente 0,18, aquí se consideró como un parámetro de ajuste.

Como se detalló en la Sección I.3.2 de este Capítulo, en la fotólisis a 193 nm de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ se forman dos radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{B}^2\text{E})$ electrónicamente excitados [9]. De manera que si b_o es la concentración de peróxido fotolizado, la concentración inicial de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{B}^2\text{E})$ será $2b_o$. Si c_o es la concentración de $(\text{ClCO})_2$ fotolizado, de acuerdo a los procesos (a) y (b), la concentración inicial de Cl y CO es c_o , la de ClCO es $c_o\phi_{\text{ClCO}}$ y la de ClCO^* es $c_o(1-\phi_{\text{ClCO}})$. Ambas concentraciones iniciales están relacionadas de la forma:

$$\frac{b_o}{c_o} = \frac{[\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}]_{\text{fotolizado}}}{[(\text{ClCO})_2]_{\text{fotolizado}}} = \frac{\sigma_{\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}} l [\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}]}{\sigma_{(\text{ClCO})_2} l [(\text{ClCO})_2]}$$

donde $l=2,4 \text{ cm}$ es la longitud del camino óptico de la celda de reacción. De esta forma, conociendo la presión de los reactivos en cada experimento, solo fue necesario el ajuste de una de las concentraciones iniciales.

Debido a la presencia de átomos de Cl y radicales ClCO se consideró también en el mecanismo la reacción de abstracción



En el análisis de las señales correspondientes a este sistema se tuvo en cuenta que tanto los radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ como las especies excitadas $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^*$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^{**}$ absorben a 450 nm. Las secciones eficaces de absorción utilizadas fueron, respectivamente, $\sigma=3,64 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$, $\sigma^*=6,2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$ y $\sigma^*=1,2 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$ [9,4,5]. Puesto que no existen datos del espectro de absorción del radical ClCO, se estimaron las fuerzas del oscilador del mismo en función de la longitud de onda mediante la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo. En particular se utilizó el funcional B3LYP/6-311+G(3df), empleando la geometría del radical optimizada también a este nivel de teoría. Se encontró que el radical absorbe suavemente por debajo de 360 nm, presentando una absorción

máxima a 220 nm aproximadamente. Por lo tanto no se consideró su absorción a la longitud de onda de detección de los experimentos aquí descritos. De manera que absorbancia total esta dada por

$$A = l \{ \sigma [\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}] + \sigma^* [\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^*] + \sigma^{**} [\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^{**}] \}$$

En la Figura 8 se presenta un ajuste realizado con el esquema de reacción indicado en la Tabla 5 (reacciones (1) a (7) y de (9) a (14) con los valores $\phi_{\text{CICO}}=0,18$ y $\phi_{\text{CICO}}=1,0$). Claramente, este mecanismo no permite reproducir los resultados experimentales.

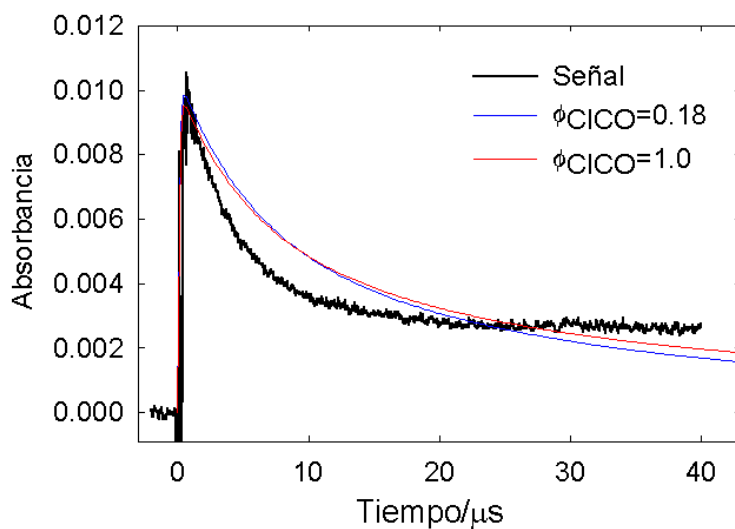


Figura 8. Absorbancia resuelta en el tiempo a 450 nm. Experimento con una mezcla de 2,1 Torr de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$; 4,9 Torr de $(\text{CICO})_2$ y 13,0 Torr de He. Modelado con las reacciones (1) a (7) y (9) a (14) y las constantes de velocidad de la Tabla 5, con diferentes valores de ϕ_{CICO} .

Tabla 5. Mecanismo de reacción y constantes de velocidad a 298 K. Los errores en las constantes de velocidad determinadas en este trabajo corresponden a la desviación estándar.

Reacción	Constante de velocidad	Referencia
(1) $\text{FS(O}_2\text{)O(B}^2\text{E)} + \text{Q} \rightarrow \text{FS(O}_2\text{)O}^* + \text{Q}$	$k_1 = \Sigma k_{1,Q} [\text{Q}] [\text{FS(O}_2\text{)O(B}^2\text{E)}]^a$ [1]	
(2) $\text{FS(O}_2\text{)O}^* + \text{Q} \rightarrow \text{FS(O}_2\text{)O}^{**} + \text{Q}$	$k_2 = \Sigma k_{2,Q} [\text{Q}] [\text{FS(O}_2\text{)O}^*]^a$	[2,3]
(3) $\text{FS(O}_2\text{)O}^{**} + \text{Q} \rightarrow \text{FS(O}_2\text{)O} + \text{Q}$	$k_3 = \Sigma k_{3,Q} [\text{Q}] [\text{FS(O}_2\text{)O}^{**}]^a$	[2]
(4) $\text{FS(O}_2\text{)O(B}^2\text{E)} \rightarrow \text{FS(O}_2\text{)O} + h\nu$	$2,8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	[1]
(5) $\text{FS(O}_2\text{)O}^* \rightarrow \text{FS(O}_2\text{)O} + h\nu^*$	$3,7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	[2]
(6) $\text{FS(O}_2\text{)O}^{**} \rightarrow \text{FS(O}_2\text{)O} + h\nu^{**}$	$4,8 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	[2,3]
(7) $\text{FS(O}_2\text{)O} + \text{FS(O}_2\text{)O} \rightarrow \text{FS(O}_2\text{)OO(O}_2\text{)SF}$	$4,6 \times 10^{-14}$	[9]
(9) $\text{Cl} + \text{FS(O}_2\text{)O} \rightarrow \text{FS(O}_2\text{)OCl}$	$(1,3 \pm 0,3) \times 10^{-10}$	este trabajo
(10) $\text{Cl} + \text{FS(O}_2\text{)OCl} \rightarrow \text{FS(O}_2\text{)O} + \text{Cl}_2$	$(2,1 \pm 0,9) \times 10^{-11}$	este trabajo
(11) $\text{ClCO}^* \rightarrow \text{CO} + \text{Cl}$	$5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1 \text{ b}}$	este trabajo
(12) $\text{ClCO} + \text{M} \rightarrow \text{CO} + \text{Cl} + \text{M}$	$2,0 \times 10^{-14} [\text{M}] \text{ s}^{-1 \text{ c}}$	[16]
(13) $\text{Cl} + \text{CO} \rightarrow \text{ClCO}$	$1,6 \times 10^{-33} [\text{M}] \text{ s}^{-1 \text{ d}}$	[16]
(14) $\text{Cl} + \text{ClCO} \rightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$	$7,9 \times 10^{-12}$	[17]
(15) $\text{FS(O}_2\text{)O}^* + (\text{ClCO})_2 \rightarrow \text{FS(O}_2\text{)OCl} + \text{ClCO} + \text{CO}$	$(7,4 \pm 2,3) \times 10^{-13}$	este trabajo
(16) $\text{ClCO} + \text{FS(O}_2\text{)OCl} \rightarrow \text{Cl}_2\text{CO} + \text{FS(O}_2\text{)O}$	$6,0 \times 10^{-11}$	este trabajo

^a $k_{i,Q}$ corresponde a las constantes de velocidad de segundo orden para la desexcitación de los radicales $\text{FS(O}_2\text{)O}$ excitados por colisiones con los gases $\text{Q} = \text{FS(O}_2\text{)OO(O}_2\text{)SF}$, He y $(\text{ClCO})_2$. Las respectivos constantes de velocidad para este último gas se consideraron iguales a las del $\text{FS(O}_2\text{)OO(O}_2\text{)SF}$. $[\text{Q}]$ corresponde a las presiones de cada gas expresadas en molécula cm^{-3} . Valores usados: $k_{1,Q}(\text{Q} = \text{FS(O}_2\text{)OO(O}_2\text{)SF}) = 3,3 \times 10^{-11 [1]}$; $k_{1,Q}(\text{Q} = \text{He}) = 3,0 \times 10^{-12 [1]}$; $k_{2,Q}(\text{Q} = \text{FS(O}_2\text{)OO(O}_2\text{)SF}) = 6,8 \times 10^{-13 [3]}$; $k_{2,Q}(\text{Q} = \text{He}) = 5,8 \times 10^{-15 [2]}$; $k_{3,Q}(\text{Q} = \text{FS(O}_2\text{)OO(O}_2\text{)SF}) = 1,6 \times 10^{-13 [2]}$; $k_{3,Q}(\text{Q} = \text{He}) = 1,5 \times 10^{-15 [2]}$.

^b Valor estimado con la teoría de reacciones unimoleculares. Este valor es mucho mayor que el estimado para la desexcitación colisional de $3\text{--}80 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. (ver Capítulo II.3.)

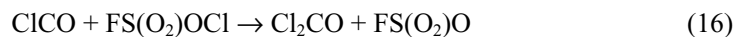
^c $k_{12} = 4,1 \times 10^{-10} \exp(-2960/T) [\text{M}] \text{ s}^{-1}$, siendo $[\text{M}]$ la presión total del sistema expresada en molécula cm^{-3} [16].

^d $k_{13} = 1,05 \times 10^{-34} \exp(810/T) [\text{N}_2] \text{ s}^{-1}$, donde $[\text{N}_2]$ se consideró como la presión total del sistema expresada en molécula cm^{-3} [16].

Los resultados de las simulaciones sugieren que debería contribuir al mecanismo otra reacción que consuma inicialmente alguna de las especies detectadas, con el objeto de aumentar el decaimiento de las señales a tiempos cortos. Por otra parte, puesto que los cálculos con el mecanismo formado por las reacciones (1) a (7) y (9) a (14) subestiman las señales a tiempos largos, sería necesario incorporar al esquema otra reacción que generara radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ en la región donde el decaimiento es mucho menos pronunciado. Un proceso probable que puede ayudar a explicar el comportamiento de las señales a tiempos menores que aproximadamente $15\ \mu\text{s}$ es la siguiente



Este efecto no se logra si se supone que el responsable de la abstracción de un átomo de Cl del $(\text{ClCO})_2$ es el radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$. Además, esta reacción resulta ser endotérmica en $31,8\ \text{kcal mol}^{-1}$, y por consiguiente no factible (ver Capítulo II.3.). Sin embargo, el radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^*$ podría tener un contenido de energía muy superior al $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$. En efecto, su generación a partir del $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{B}^2\text{E})$ le confiere un límite superior de energía de alrededor de $37\ \text{kcal mol}^{-1}$ [2] lo que hace a la reacción (15) exotérmica. Combinado la reacción (15) con la reacción (16) es posible obtener una interpretación cuantitativa del sistema



Esta es una reacción de abstracción, similar a la reacción (10), exotérmica en $32,5\ \text{kcal mol}^{-1}$ (ver Capítulo II.3.) y así factible desde el punto de vista termodinámico. La incorporación de este proceso afecta a las señales de absorción cuando sólo ya quedan en el sistema los radicales relajados (ver abajo). En la Figura 9 se muestran diferentes resultados de las simulaciones considerando en el mecanismo las reacciones (15) y (16) para valores de ϕ_{ClCO} de 0,18 y 1,0. Similares resultados se obtuvieron con todas las señales. En la Tabla 6 se muestran los resultados correspondientes a algunos experimentos representativos al ajustar simultáneamente la concentración inicial, k_{15} y ϕ_{ClCO} con k_{16} fijo en $6 \times 10^{-11}\ \text{cm}^3\ \text{molécula}^{-1}\ \text{s}^{-1}$. Los valores promedios hallados son: $k_{15} = (7,4 \pm 2,3) \times 10^{-13}\ \text{cm}^3\ \text{molécula}^{-1}\ \text{s}^{-1}$ y $\phi_{\text{ClCO}} = 0,9 \pm 0,1$.

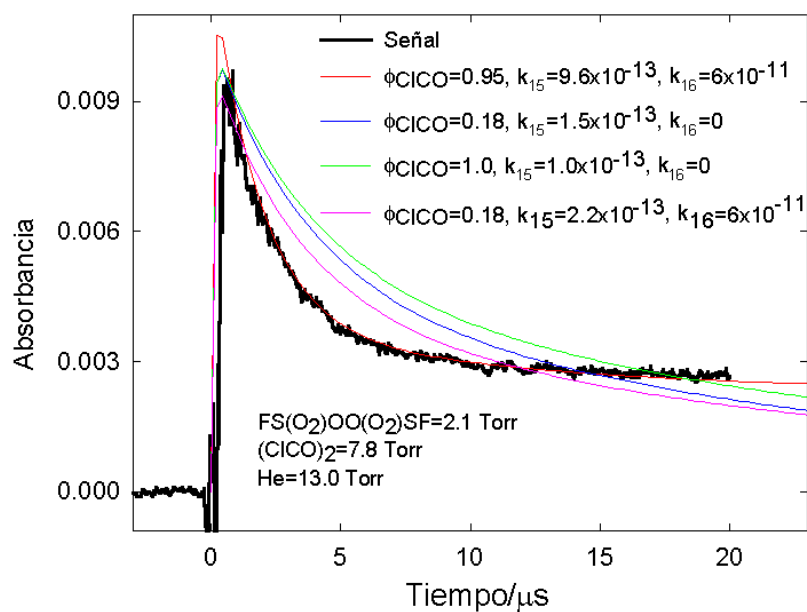
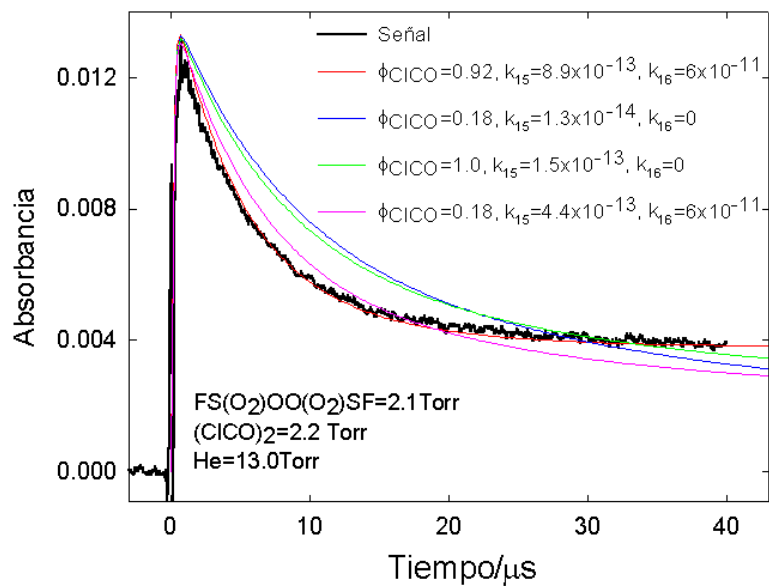


Figura 9. Absorbancia resuelta en el tiempo a 450 nm. Línea roja: ajustes con el mecanismo de la Tabla 5. Línea azul y verde: ajustes omitiendo la reacción (16). Línea rosa: ajustes con el mecanismo de la Tabla 5 y $\phi_{\text{ClCO}}=0,18$.

Tabla 6. Condiciones experimentales y constantes de velocidad (en $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) correspondientes a algunos experimentos representativos de la fotólisis a 193 nm del sistema $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}/(\text{ClCO})_2/\text{He}$ obtenidos por simulación numérica del mecanismo de la Tabla 5. En todos los casos k_{16} se fijó en $6 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Presión (Torr)			c_0	k_{15}	ϕ_{ClCO}	$k_{15} \text{ con } \phi_{\text{ClCO}}=0,4$
$\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_6 (\text{ClCO})_2$			He			
2,1	4,9	13,0	$1,1 \times 10^{15}$	$8,6 \times 10^{-13}$	0,74	$7,6 \times 10^{-13}$
2,1	2,2	13,0	$6,0 \times 10^{14}$	$8,9 \times 10^{-13}$	0,92	$7,1 \times 10^{-13}$
2,2	2,1	274,9	$3,7 \times 10^{14}$	$3,7 \times 10^{-13}$	1,00	$5,7 \times 10^{-13}$
2,1	7,8	13,0	$1,7 \times 10^{15}$	$9,6 \times 10^{-13}$	0,95	$8,0 \times 10^{-13}$
2,1	1,0	13,0	$3,5 \times 10^{14}$	$8,0 \times 10^{-13}$	1,00	$6,0 \times 10^{-13}$
2,1	3,7	13,0	$9,8 \times 10^{14}$	$8,3 \times 10^{-13}$	0,75	$6,5 \times 10^{-13}$
2,2	2,1	12,6	$5,0 \times 10^{14}$	$4,7 \times 10^{-13}$	0,81	$4,2 \times 10^{-13}$

A partir de este análisis se infiere que el ajuste a nuestros resultados sólo se pueden reconciliar considerando un valor de ϕ_{ClCO} mayor que 0,18 [6]. Es decir, considerando que el canal que conduce a radicales ClCO (reacción (a)) es más importante que lo que indican los resultados de la referencia [6]. Sin embargo, nuestros resultados no contradicen los de la referencia [7]. Las simulaciones son poco sensibles al valor de la constante k_{16} y resulta imposible obtener valores razonables de k_{16} y ϕ_{ClCO} simultáneamente. En la Figura 10 se muestra cómo depende la absorbancia calculada con el valor de k_{16} .

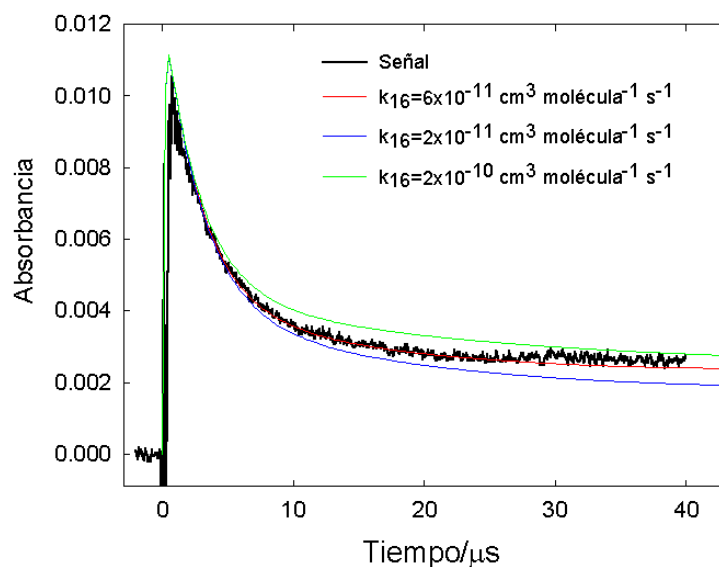


Figura 10. Absorbancia resuelta en el tiempo a 450 nm. Experimentos con una mezcla de 2,1 Torr de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$; 4,9 Torr de $(\text{ClCO})_2$ y 13,0 Torr de He. Modelado con las reacciones del mecanismo de la Tabla 5 con $\phi_{\text{ClCO}}=0,74$; $k_{15}=8,6 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y distintos valores de k_{16} .

Estos resultados muestran que la reacción (16) tiene una constante de velocidad del orden de magnitud a las de las reacciones entre Cl y $\text{FC}(\text{O})\text{OCl}$, $1,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [18] o Cl con $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl}$, $2,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Tabla 4). Una búsqueda exhaustiva muestra que las constantes de velocidad de procesos relacionados, activados eventualmente, pueden tener valores significativamente menores que las mencionadas arriba [19,17,22]. Sin embargo, tales valores no permiten ajustar las señales en este caso. El mejor valor compatible con una eficiencia promedio de $\phi_{\text{ClCO}}=(0,9 \pm 0,1)$ es $k_{16}=6,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. En las Figuras 9, 10 y 11a se muestran trazas ajustadas con éste valor de k_{16} .

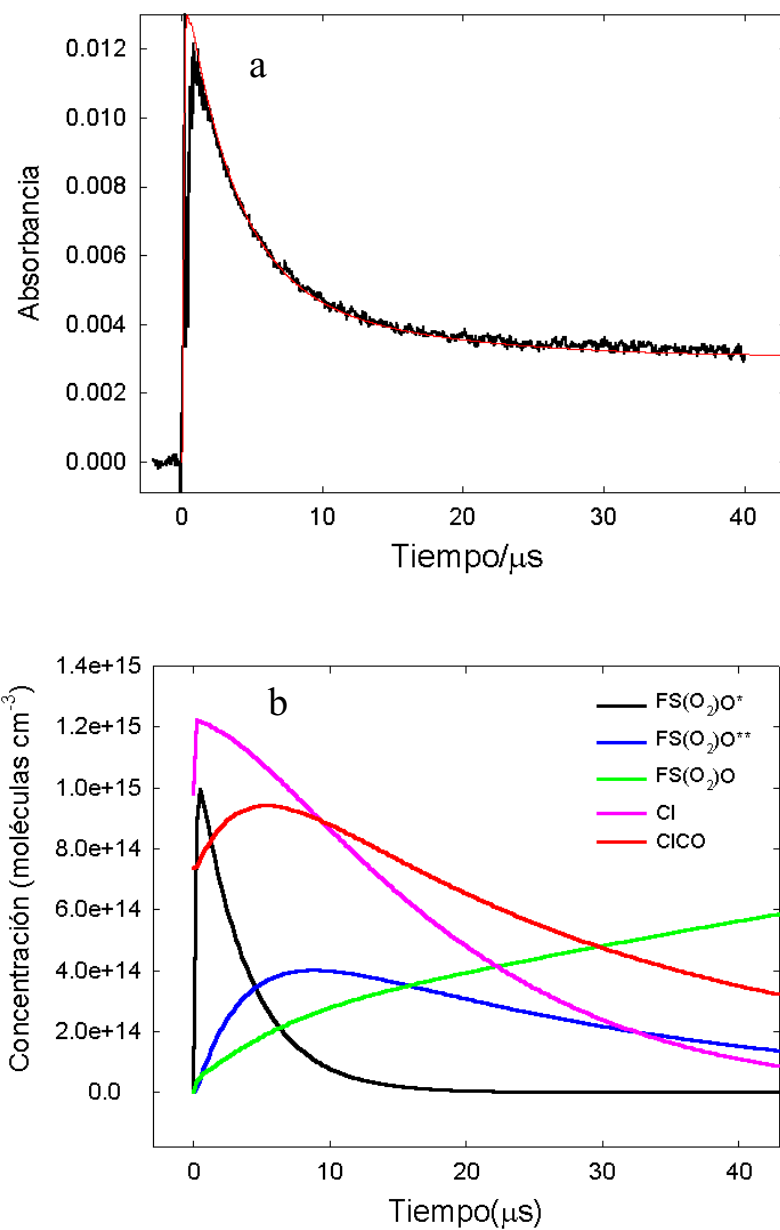


Figura 11. a) Absorbancia resuelta en el tiempo a 450 nm. Experimento con 2,1 Torr de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$, 3,7 Torr de $(\text{ClCO})_2$ y 13,0 Torr de He. Línea roja: ajuste con el mecanismo completo de la Tabla 5 con $\phi_{\text{ClCO}}=0,75$; $k_{15}=8,3 \times 10^{-13}$ y $k_{16}=6.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$. b) Variación de la concentración en el tiempo de diferentes especies.

Es interesante mencionar que el valor obtenido $\phi_{\text{CICO}}=0,9$ es similar al encontrado en la fotólisis de $(\text{FCO})_2$ a 193 nm de $\phi_{\text{FCO}}=1,0$ [20]. A 248 nm este valor es muy próximo a 2 [20].

En la Tabla 6 también se muestran los valores de k_{15} que se obtienen si se considera arbitrariamente que $\phi_{\text{CICO}}=0,4$ (el valor promedio de k_{15} obtenido es de $(6,4\pm 1,3)\times 10^{-13}$). Este valor sólo permite ajustar las trazas experimentales hasta aproximadamente 20 μs , y por lo tanto tales ajustes se consideran insatisfactorios. Sin embargo, los valores de k_{15} que se derivan con $\phi_{\text{CICO}}=0,4$ o $\phi_{\text{CICO}}=0,9$ son, dentro de los errores experimentales, similares. Es importante mencionar que los valores individuales de k_{15} que se obtienen variando la presión de $(\text{CICO})_2$ en un factor próximo a 8 no son muy diferentes (ver por ejemplo Figura 9). Esto parece indicar que la inclusión de la reacción (15) en el mecanismo de reacción es acertada. Por otra parte, el hecho de que las señales solo puedan ajustarse considerando la reacción (15) que involucra a los radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^*$ es otra evidencia de la formación de estas especies en la fotólisis a 193 nm del peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$. Con los resultados $k_{15}=(7,4\pm 2,3)\times 10^{-13}$, $k_{16}=6,0\times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $\phi_{\text{CICO}}=0,9\pm 0,1$ se pueden interpretar todas las señales, hasta un tiempo de 100 μs . A estos tiempos cobra relevancia la reacción de asociación (7).

Finalmente, se puede mencionar que si bien la reacción $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}+\text{CICO}\rightarrow\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl}+\text{CO}$ es exotérmica en aproximadamente 35 kcal mol⁻¹ (ver Capítulo II.3.), la misma no fue incluida en el esquema de reacción ya que no contribuía al ajuste de las señales experimentales. Sin embargo, no se puede descartar su participación.

A título ilustrativo se muestra en la Figura 11b la evolución temporal de las concentraciones de los diferentes intermediarios de reacción. En la escala indicada, la aparición de Cl formado en la reacción (b), la desaparición de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{B}^2\text{E})$ y la formación de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^*$ dadas por la reacción (1) son instantáneas.

I.3.5. Conclusiones

- Se repitieron experimentos correspondientes a la fotólisis del peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ a 193 nm, estudiada previamente en este Instituto empleando una técnica similar a la del presente trabajo de tesis [1-5]. Las señales se analizaron por una técnica numérica diferente a la empleada en los trabajos previos mencionados. En general pudo observarse un acuerdo satisfactorio entre ellos, lo cual corrobora que el mecanismo de la fotólisis del peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ a 193 nm involucra las reacciones (1) a (7) indicadas en este Capítulo. Teniendo en cuenta el número limitado de señales analizadas aquí, resulta conveniente emplear en el estudio del sistema $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}/(\text{CICO})_2/\text{He}$

(Sección I.3.4.) las constantes de velocidad y secciones eficaces de absorción determinados en las referencias [1-5].

- Se realizaron nuevos experimentos de fotólisis flash a 193 nm de FS(O₂)OF en presencia de Cl₂ y las señales se analizaron conjuntamente con las de la referencia [8], con el objeto de establecer la importancia eventual de los procesos de desexcitación colisional en el mecanismo (1)-(6). El mejor ajuste de las señales se obtiene con un mecanismo que incluye solamente las reacciones (8) a (10) y que no contiene los procesos (1) a (6), como en el trabajo original [8]. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que si bien en la fotólisis a 193 nm de FS(O₂)OO(O₂)SF y de FS(O₂)OF se forma el mismo estado electrónicamente excitado B²E del radical FS(O₂)O, se desconoce totalmente la naturaleza de los estados vibracionales formados en tales procesos [1]. Así, sería posible que los valores de constantes de relajación vibracional correspondientes al sistema FS(O₂)OF + hv fueran mayores que los del sistema FS(O₂)OO(O₂)SF + hv.
- Los valores promedio determinados para los coeficientes de velocidad de las reacciones Cl + FS(O₂)O → FS(O₂)OCl y Cl + FS(O₂)OCl → FS(O₂)O + Cl₂ son: $k_{9,\infty} = (1,3 \pm 0,3) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $k_{10,\infty} = (2,1 \pm 0,9) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. El cociente encontrado $k_{10}/k_9 = 0,18 \pm 0,1$ está en excelente acuerdo con el derivado de los datos de la referencia [15] de 0,20. No se observaron cambios apreciables de estas constantes de velocidad en el rango de presiones de los experimentos (18,0-718,5 Torr). Esto indica que el de k_9 podría corresponder al valor en el límite de alta presión k_∞ .
- Con la teoría de reacciones unimoleculares se predice un valor de $k_{9,0} = 3,4 \times 10^{-26} [\text{CF}_4] \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para el límite de baja presión y que el centro de la curva de “fall-off” está localizado a aproximadamente 0,1 Torr ($3,2 \times 10^{-15} \text{ molécula}^{-1} \text{ cm}^{-3}$) (Capítulo II.3.). Por lo tanto a presiones mayores que 50 Torr puede usarse el valor para $k_{9,\infty}$ encontrado en esta investigación.
- Se estudió la fotólisis a 193 nm de mezclas conteniendo FS(O₂)OO(O₂)SF y (ClCO)₂ en presencia de He. A partir de este análisis se infiere que la eficiencia de formación de las especies ClCO en la fotólisis a 193 nm de (ClCO)₂, ϕ_{ClCO} , es mayor que el valor de 0,18 de la referencia [6]. Sin embargo, los resultados del presente estudio no contradicen los de la referencia [7]. Además, fue indispensable la inclusión en el mecanismo de reacción de los procesos (15) FS(O₂)O* + (ClCO)₂ → FS(O₂)OCl + ClCO + CO y (16) ClCO + FS(O₂)OCl → Cl₂CO + FS(O₂)O. Si bien la reacción FS(O₂)O + (ClCO)₂ → FS(O₂)OCl + ClCO + CO es endotérmica ($\Delta H^\circ_{r,298} = 31,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ Capítulo II.3.), las especies

FS(O₂)O* podrían tener suficiente energía (≤ 37 kcal mol⁻¹ [2]) como para reaccionar con el (ClCO)₂ por la reacción (15). Por otro lado, la reacción (16) es exotérmica en 32,5 kcal mol⁻¹ Capítulo II.3., de modo que, desde el punto de vista termodinámico, puede ocurrir. Un ajuste completo de las señales entre 0 y 100 μ s se logra con el mecanismo de la Tabla 5 obteniéndose: $k_{15} = (7,4 \pm 2,3) \times 10^{-13}$ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹, $k_{16} = 6 \times 10^{-11}$ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹ y $\phi_{\text{ClCO}} = 0,9 \pm 0,1$.

- El hecho de que las señales solo puedan ajustarse considerando la reacción (15) que involucra a los radicales FS(O₂)O* es otra evidencia de la formación de estas especies en la fotólisis a 193 nm del peróxido FS(O₂)OO(O₂)SF.
- Si bien las simulaciones son poco sensibles al valor de la constante k_{16} los resultados muestran que la reacción (16) tiene una constante de velocidad del mismo orden de magnitud que otras reacciones similares de abstracción de átomos de Cl [19,17,22].
- El valor obtenido $\phi_{\text{ClCO}} = 0,9$ es similar al encontrado en la fotólisis de (FCO)₂ a 193 nm de $\phi_{\text{FCO}} = 1,0$ [20].
- Si bien la reacción FS(O₂)O+ClCO→FS(O₂)OCl+CO es exotérmica en aproximadamente 35 kcal mol⁻¹ (ver Capítulo II.3.), no fue incluida en el esquema de reacción ya que no contribuía al ajuste de las señales experimentales. Sin embargo, no se puede descartar su participación.

I.3.6. Referencias

- [1] C. J. Cobos, A. E. Croce and E. Castellano, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 59 (1991) 143.
- [2] A. E. Croce, C. J. Cobos and E. Castellano, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 55 (1990) 135.
- [3] A. E. Croce, C. J. Cobos and E. Castellano, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 64 (1992) 15.
- [4] C. J. Cobos, A. E. Croce and E. Castellano, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 84 (1994) 101.
- [5] C. J. Cobos, A. E. Croce and E. Castellano, *J. Fluor. Chem.*, 79 (1996) 157.
- [6] N. H. Hemmi and A. G. Suits, *J. Phys. Chem. A.*, 101 (1997) 6633.
- [7] A.V. Baklanov and L.N. Krasnoperov, *J. Phys. Chem. A.*, 105 (2001) 97-103.
- [8] A. E. Croce, C. J. Cobos and E. Castellano, *Chem. Phys. Lett.*, 158 (1989) 157.
- [9] C.J. Cobos, A.E. Croce de Cobos, H. Hippler and E. Castellano, *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 3089.
- [10] E. San Román, P. F. Aramendía and H. J. Schumacher, *An. Asoc. Quím. Argent.*, 70 (1982) 887.
- [11] C. J. Cobos, A. E. Croce and E. Castellano, *Int. J. Chem. Kinet.*, 22 (1990) 289.

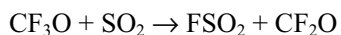
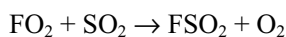
- [12] A.E. Croce, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 51 (1990) 293-299.
- [13] J. Czarnowski, E. Castellano and H. J. Schumacher, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 57 (1968) 249.
- [14] G. von Ellenrieder and H. J. Schumacher, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 60 (1968) 49.
- [15] E. Vasini and H. J. Schumacher, *Z. Physick. Chem. Neue Folge*, 65 (1968) 238.
- [16] J.M. Nicovich, K.D. Kreutter and P.H. Wine, *J. Chem. Phys.*, 92 (1990) 3539-3544.
- [17] D. L. Baulch, et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 10 (1981) Suppl. 1.
- [18] C.J. Cobos, A.E. Croce, E. Castellano, *Chem. Phys. Lett.* 266 (1997) 253.
- [19] NIST. *Chemical Kinetics Database on the web*. Public Beta Release 1.1.
<http://kinetics.nist.gov/index.php>.
- [20] C. J. Cobos, A. E. Croce, E. Castellano, *Chem. Phys. Lett.*, 239 (1995) 320.
- [21] 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, (1997).
- [22] E. H. Appelman and M.A. Clyne, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 71 (1975) 2072.

Capítulo I. 4.

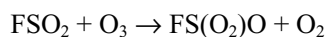
Recombinación del radical FSO₂ con el radical FS(O₂)O y con O₂.

I.4.1. Introducción y objetivos

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



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



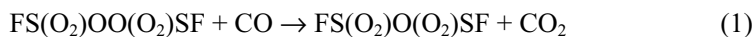
Se han realizado estudios teóricos de la estructura y de la energética del radical FSO₂ [6-9], pero aún es mucho lo que no se conoce de su comportamiento cinético.

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

transición empleando superficies de energía potencial calculadas mediante la teoría del funcional de la densidad y métodos *ab initio* (Capítulo II.4.).

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

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



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

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

nm de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{O}_2)\text{SF}$ se rompe un enlace S-O. La energía de disociación de los otros enlaces es mayor que $100 \text{ kcal mol}^{-1}$. Es decir que el proceso transcurre según



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

Para estudiar el comportamiento cinético del sistema se midió en función del tiempo la absorción de luz de 450 nm. Debido a que el espectro de absorción del radical FSO_2 se desconoce, se realizaron cálculos de las fuerzas del oscilador del mismo en función de la longitud de onda, mediante la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-B3LYP/6-311+G(3df)). Los resultados indican que el espectro de absorción del radical no se extiende a longitudes de onda mayores que 400 nm. Además, dado que el peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ no absorbe a 450 nm [12-14] es de esperar que el $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{O}_2)\text{SF}$ tampoco lo haga. De manera que los cambios de la intensidad de luz absorbida a 450 nm en función del tiempo, pueden atribuirse exclusivamente al radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$.

En la Figura 1 se muestra una secuencia de señales registradas a partir de una mezcla de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ y CO a temperatura ambiente. Cada una corresponde al registro luego de un solo pulso del láser. Puede apreciarse que al transcurrir el tiempo de reacción las señales cambian de aspecto. De acuerdo a lo discutido anteriormente, se pasa gradualmente de la típica señal proveniente de la fotólisis del $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ puro (Figura 1b) a la correspondiente a la fotólisis de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{O}_2)\text{SF}$ (Figura 1e), pasando por las situaciones intermedias (Figuras 1c y 1d) donde aún no se ha consumido todo el peróxido y se fotolizan las dos especies.

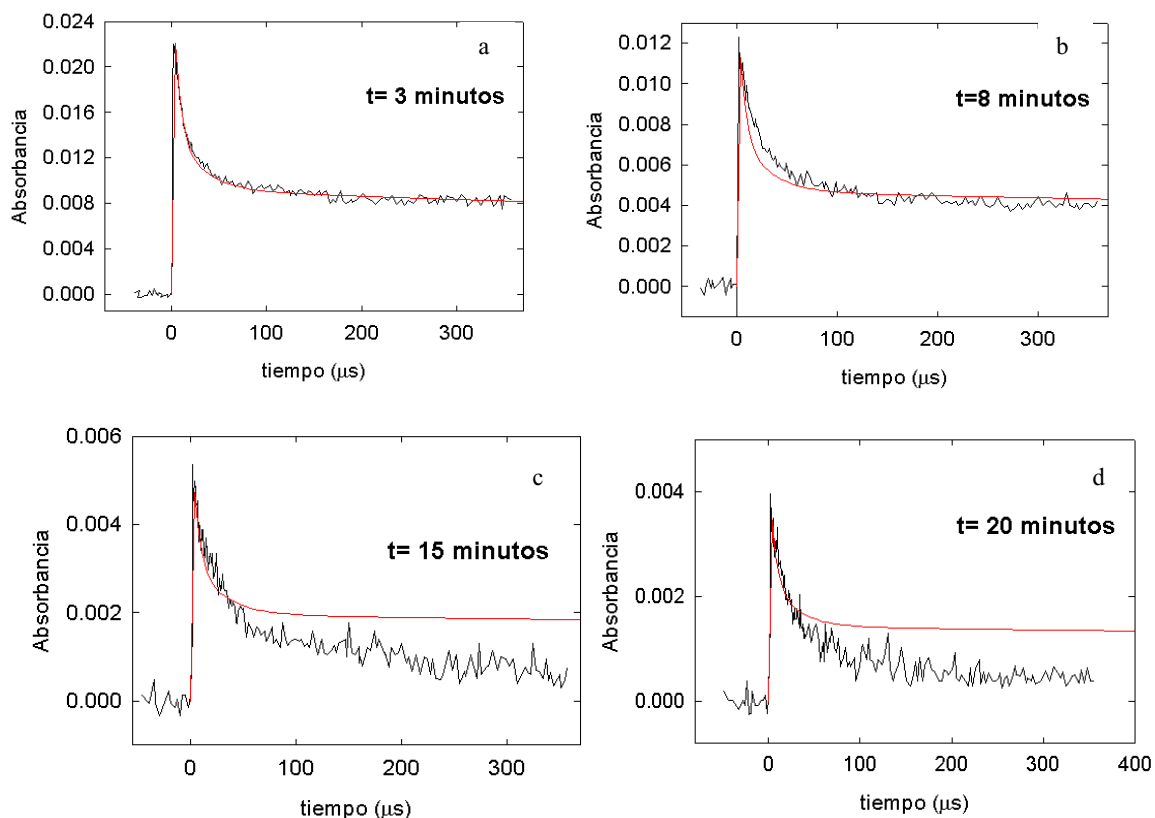
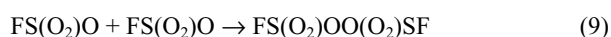
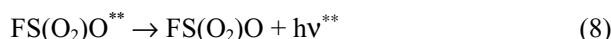
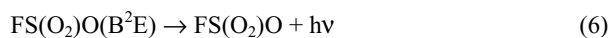
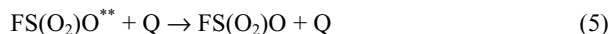
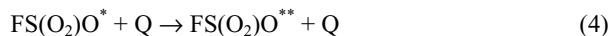
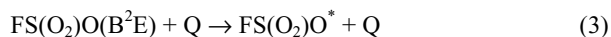


Figura 1. Absorbancia resuelta en el tiempo a 450 nm debida a los radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ provenientes de la fotólisis a 193 nm de una mezcla de 4,3 Torr de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ y 88,6 Torr de CO , registrada luego de un disparo del láser, a distintos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

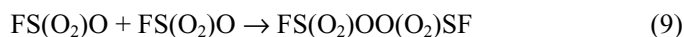
De la Figura 1 se observa que a medida que transcurre el tiempo la absorbancia de las señales disminuye y la velocidad de decaimiento de las mismas aumenta.

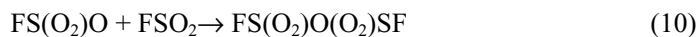
Por lo discutido la Sección I.3.1., acerca de los procesos que ocurren en la fotólisis de $\text{FS(O}_2\text{)OO(O}_2\text{)SF}$ a 193 nm, se espera que en ausencia o a suficientemente bajas concentraciones de $\text{FS(O}_2\text{)O(O}_2\text{)SF}$, las señales se ajusten con el mecanismo:



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

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





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

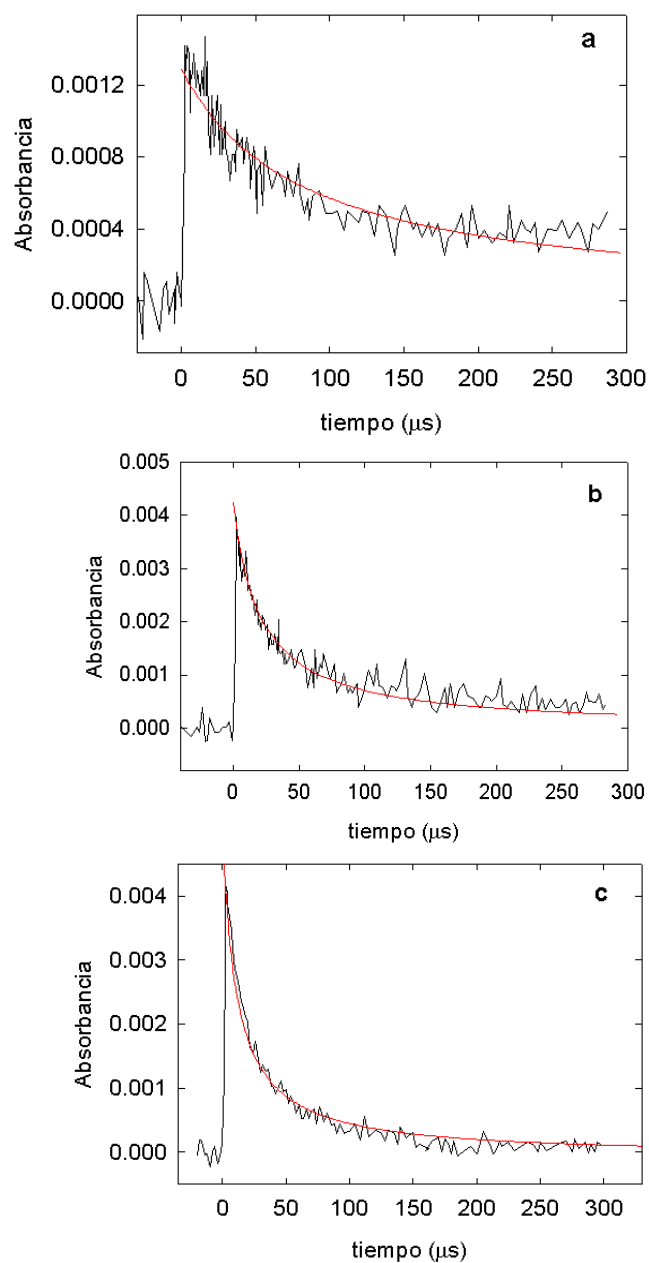


Figura 2. Absorbancia resuelta en el tiempo a 450 nm debida a los radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ provenientes de la fotólisis a 193 nm de tres mezclas con diferentes presiones de CO: a) 5,7 Torr de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ y 51,9 Torr de CO; b) 4,3 Torr de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$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

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

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

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

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

Reacción	Constante de velocidad (cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹)	Referencias
(9) FS(O ₂)O + FS(O ₂)O → FS(O ₂)OO(O ₂)SF	4,5 x 10 ⁻¹⁴	[4]
(10) FS(O ₂)O + FSO ₂ → FS(O ₂)O(O ₂)SF	(6,0 ± 1,4) x 10⁻¹¹	Este trabajo
(11) FS(O ₂)O + CO → FS(O ₂)OCO	(4,3 ± 0,9) x 10⁻¹⁷	Capítulo I.2.

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

Se evaluó también la influencia en el mecanismo de la reacción



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

Con respecto a la posible reacción entre los radicales FSO₂:



se advirtió su escasa influencia en el mecanismo. Si al mecanismo formado por las reacciones (9) a (11) se le incluye la reacción (13), con valores entre 0 y 1x10⁻¹² cm³ molécula⁻¹ s⁻¹ para su constante de velocidad, y se ajusta k_{10} , no se observan diferencias apreciables para esta constante de velocidad respecto a las de la Tabla 1, tampoco en los ajustes. Las diferencias aparecen para k_{13} del orden de 1x10⁻¹¹ cm³

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

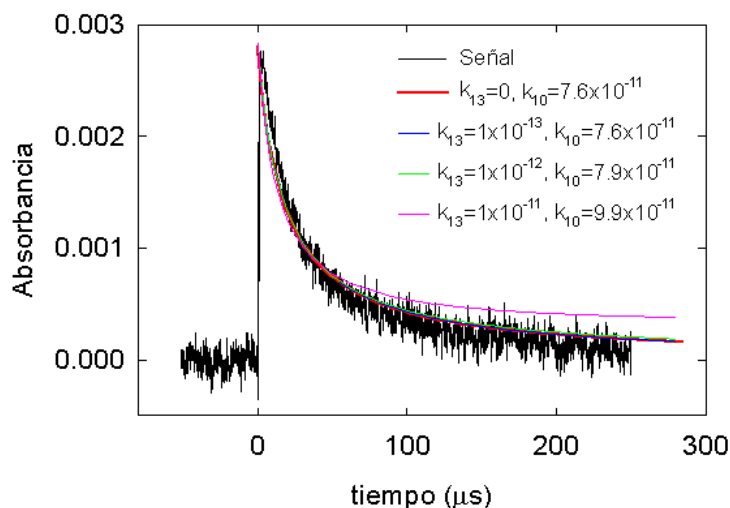


Figura 3. Absorbancia resuelta en el tiempo a 450 nm debida a los radicales FS(O₂)O provenientes de la fotólisis a 193 nm de una mezcla de 5,3 Torr de FS(O₂)OO(O₂)SF y 98,7 Torr de CO. La señal se registró luego de 15 minutos de la mezcla de los reactivos. Las líneas de colores corresponden a ajustes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

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

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

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

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

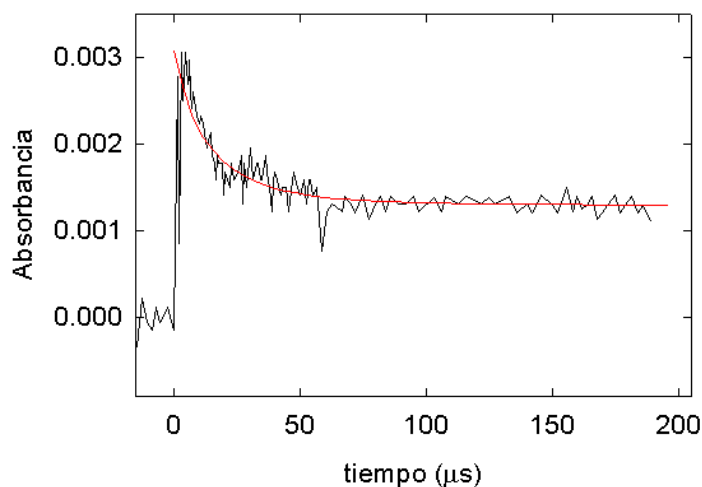
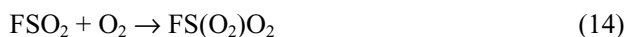


Figura 4. Absorbancia en función del tiempo registrada a 450 nm debida a los radicales FS(O₂)O originados en la fotólisis de 4,3 Torr de FS(O₂)OO(O₂)SF, 88,6 Torr de CO y 760 Torr de aire (159,6 Torr de O₂). El aire se incorporó al sistema luego de 25 minutos de la mezcla del peróxido y el CO. La línea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

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



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

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

I.4.4. Tratamiento teórico

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

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

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

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

I.4.5. Conclusiones

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

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

- La constante de velocidad en el límite de alta presión para la reacción $\text{FS(O}_2\text{)O} + \text{FSO}_2 \rightarrow \text{FS(O}_2\text{)O(O}_2\text{)SF}$ que se determinó aquí presenta un valor de $(6,0 \pm 1,4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- Este último valor concuerda razonablemente bien con la predicción del modelo $2,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, y con la del SACM/CT de $8,7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- Se estudió también la fotólisis del FS(O₂)O(O₂)SF a 193 nm y temperatura ambiente en presencia de O₂. Los experimentos se interpretaron con un mecanismo que incluye las tres reacciones que explican el comportamiento del sistema sin O₂ y la reacción de asociación de los radicales FSO₂ con el O₂.
- La constante de velocidad determinada para la reacción $\text{FSO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{FS(O}_2\text{)O}_2$ es de $(4,6 \pm 0,6) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- El valor pequeño de la constante de velocidad obtenido para la reacción anterior sugiere la presencia de un proceso activado. Empleando la teoría del estado de transición junto con información molecular de los reactivos y del estado de transición derivada de cálculos *ab initio* se estimaron valores de constantes de velocidad inferiores al resultado experimental.

I.4.6. Referencias

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

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

Capítulo II.1

Introducción teórica

II.1.1. Cálculos mecanocuánticos

La química computacional permite simular numéricamente estructuras moleculares y reacciones químicas, basándose total o parcialmente en las leyes fundamentales de la física. Algunos métodos pueden utilizarse no solo para modelar moléculas estables, sino también estados de transición o intermediarios de vida corta imposibles de observar experimentalmente. De manera que la química computacional resulta una herramienta muy útil como complemento de los estudios químicos experimentales.

La química computacional está compuesta por dos grandes áreas, dedicadas a las estructuras de las moléculas y a su reactividad, basadas en principios físicos diferentes [1]. Una de ellas es la **mecánica molecular** (MM) que se basa en la mecánica clásica. Por otro lado, están los **métodos de estructura electrónica** (MEE) que se basan en la aplicación de la mecánica cuántica a los sistemas atómicos y moleculares. Ambas permiten calcular un conjunto de propiedades moleculares, como por ejemplo: la **energía** de un determinado arreglo de átomos, la **geometría óptima** de un sistema molecular (es decir, el arreglo geométrico de los núcleos considerados que brinde la energía más baja con el método de cálculo empleado) y otras **propiedades moleculares** (no todas ellas para todos los métodos) como pueden ser las **frecuencias vibracionales** y el **momento dipolar**.

Existen distintos métodos de MM, cada uno caracterizado por su campo de fuerza, es decir por las ecuaciones que definen como varía la energía potencial de una molécula con la geometría, por el tipo de átomos que forman la molécula y por el conjunto de parámetros que ajustan las ecuaciones. La MM no trata explícitamente a los electrones, sino que sus efectos están incluidos en los campos de fuerza a través de la parametrización, de manera que estos métodos permiten estudiar sistemas con miles de átomos con un costo computacional bajo. Los MEE, como se dijo anteriormente, emplean la mecánica cuántica para estudiar el tratamiento de núcleos y electrones, que se consideran como partículas puntuales con carga y masa fijas e invariables, que interactúan según la ley de Coulomb. Los MEE se dividen en tres grupos: **ab initio**, **funcional de la densidad** y **semiempíricos**, en función de que no usen más que las constantes atómicas fundamentales (los dos primeros) o que empleen datos experimentales para parametrizar parte de los cálculos (semiempíricos). Todos los MEE se basan en el planteo y solución aproximada de la Ecuación de Schrödinger.

Los métodos semiempíricos son de bajo costo computacional y dan una buena descripción cualitativa de los sistemas moleculares. Para los sistemas que están parametrizados pueden obtenerse resultados cuantitativos aceptables. Por otro lado, los métodos *ab initio* dan predicciones de alta calidad y

cuantitativas, aunque con un costo computacional superior. Los métodos de los funcionales de la densidad (DFT) son similares a los métodos *ab initio* en algunos aspectos. Los DFT incluyen efectos de la correlación electrónica y dan resultados comparables con los mejores métodos *ab initio*, con un costo computacional menor que estos.

Los modelos químicos se caracterizan por la combinación de un procedimiento teórico para la resolución aproximada de la ecuación de Schrödinger y un conjunto de bases. Este último está relacionado con los orbitales moleculares. Estos pueden expresarse como combinaciones lineales de un grupo de funciones pre-definidas de un electrón, conocidas como funciones base. Estas últimas están compuestas por combinaciones lineales de funciones gaussianas, llamadas primitivas.

En este trabajo se utilizaron principalmente las bases 6-31G(d) y 6-311+G(3df). El primer caso corresponde al grupo de bases 6-31G [2-6] considerando orbitales d sobre los átomos que no son hidrógeno, resultando así grupos de bases polarizadas. En el caso de la base 6-311+G(3df), el signo + representa funciones difusas, lo cual indica que los orbitales ocuparían una mayor región del espacio. Además, esta nomenclatura indica que el grupo de bases considera tres funciones d y una f sobre los átomos pesados. En el caso de moléculas que presentan átomos de hidrógeno se utilizó generalmente la base 6-311++G(3df,3pd), la cual considera funciones difusas sobre los átomos pesados y los hidrógenos (++), tres funciones d y una f sobre los átomos pesados y tres funciones p y una d sobre los átomos de hidrógeno.

A. Teoría del funcional de la densidad (DFT)

En la teoría de Hartree-Fock, la energía tiene la forma:

$$E^{\text{HF}} = V + \langle hP \rangle + 1/2 \langle PJ(P) \rangle - 1/2 \langle PK(P) \rangle$$

Donde V corresponde a la energía de repulsión nuclear, P es la matriz densidad electrónica, $\langle hP \rangle$ es la energía (potencial y cinética) de un electrón, $1/2 \langle PJ(P) \rangle$ es la repulsión coulombica clásica de los electrones y $-1/2 \langle PK(P) \rangle$ es la energía de intercambio resultante de la naturaleza cuántica de los electrones (fermiones).

En la teoría del funcional de la densidad [7-10], el último término de la expresión anterior es reemplazado por otro más general, el funcional de intercambio y correlación, E^{xc} . Este considera la energía de intercambio y la correlación de los electrones, que eran omitidas en la teoría de Hartree-Fock:

$$E^{\text{KS}} = V + \langle hP \rangle + 1/2 \langle PJ(P) \rangle + E^{\text{x}}[P] + E^{\text{c}}[P]$$

donde $E^X[P]$ es el funcional de intercambio y $E^C[P]$ es el funcional de correlación. Los funcionales usados normalmente son integrales de alguna función de la densidad electrónica y posiblemente del gradiente de la misma:

$$E^X[P] = \int f(\rho\alpha(r), \rho\beta(r), \rho\alpha(r), \rho\beta(r)) dr$$

Los métodos DFT puros se definen combinando un funcional de intercambio con uno de correlación. Por ejemplo, el funcional BLYP combina el funcional de intercambio de Becke, B, [11] con el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr, LYP [12,13].

Además de los métodos DFT puros, existen los métodos híbridos en los que el funcional de intercambio es una combinación lineal del intercambio de Hartree-Fock, un funcional de intercambio de DFT y uno de correlación de DFT. Por ejemplo, el funcional híbrido B3LYP [14] utilizado principalmente en este trabajo, corresponde al funcional de intercambio de tres parámetros de Becke, B3, combinado con el funcional de correlación de LYP:

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_X \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_C (E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C)$$

Donde c_0 permite una mezcla entre los funcionales de intercambio de hartree-Fock y LDA, Además, la corrección del gradiente al intercambio de LDA se incluye en el parámetro de escala c_X . En forma similar, se usa el funcional de correlación local VWN3. Los parámetros tres fueron determinados por ajustes de las energías de atomización, potenciales de ionización, afinidades protónicas y energías atómicas del grupo de moléculas G1 [14 -16]. Estos valores son $c_0=0.80$, $c_X=0.72$ y $c_C=0.81$.

B. Métodos *ab initio*. Teoría Gaussian-3.

La teoría Gaussian-3 (G3) [17] es una técnica compuesta, en la cual se efectúan una secuencia de cálculos bien definidos de orbitales moleculares *ab initio* para determinar la energía total de una especie molecular dada. En este trabajo se utilizó principalmente el método G3(MP2)B3 [18] derivado del G3. Este método realiza una optimización de la geometría de la molécula al nivel de teoría B3LYP con la base 6-31G(d) (B3LYP/6-31G(d)) y la energía del punto cero, calculada con este mismo nivel de teoría, es escalada con el factor 0,96. Luego hay una serie de cálculos de la energía a distintos niveles de teoría: Interacción de configuraciones cuadrática con el grupo de bases 6-31G(d) (QCISD(T,FC)/6-31G(d)) y Møller-Plesset de segundo orden con una base extendida (MP2(FC)/G3MP2Large). La expresión de la energía a 0 K está dada por:

$$E_0 = \text{QCISD(T)/6-31G(d)} + E[\text{MP2/G3MP2Large}] - E[\text{MP2/6-31G(d)}] + \Delta E(\text{SO}) + E(\text{HLC}) + E(\text{ZPE})$$

Donde $\Delta E(\text{SO})$ es la corrección spín-órbita, $E(\text{HLC})$ es una corrección que considera las deficiencias en los cálculos de la energía y $E(\text{ZPE})$ es la energía del punto cero.

La geometría de la mayor parte de las moléculas estudiadas en este trabajo se calculó al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(3df,3pd), de manera que en el cálculo de la energía con el método G3(MP2)B3 se prefirió usar esta última en lugar de la que comúnmente se emplea (B3LYP/6-31G(d)). Puesto que la primera, por haber sido calculada con un conjunto de bases mayor, se aproxima mejor a la estructura real de la molécula. Por lo tanto se utilizaron las fórmulas anteriormente descriptas, pero con la energía del punto cero correspondiente al cálculo B3LYP/6-311++G(3df,3pd). La nomenclatura usada para describir este método es G3(MP2)//B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Otro método derivado del G3 que también se utilizó es el G3S(MP2) [19].

En este trabajo se empleó el programa computacional Gaussian 98 [20] para llevar a cabo todos los cálculos de las geometrías moleculares y estados de transición, frecuencias vibracionales, potenciales radiales y torsionales y espectros de absorción electrónica. Además, se utilizó el programa computacional HyperChem 4 para observar las estructuras de las moléculas y realizar la asignación aproximada de los modos vibracionales.

II.1.2. Modelos cinéticos teóricos empleados.

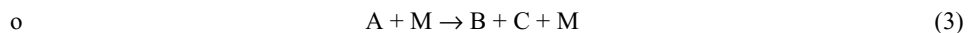
Teoría de reacciones unimoleculares.

En este Capítulo se presentan los fundamentos necesarios utilizados en los análisis cinéticos teóricos realizados. Se considera con cierto detalle la teoría de reacciones unimoleculares de disociación o isomerización. Las primeras vinculadas mediante el balance detallado con las reacciones inversas de recombinación o asociación. Estas reacciones tienen importancia en el campo de la cinética de reacciones en fase gaseosa, tanto a altas como a bajas temperaturas. Por ejemplo, los mecanismos de combustión o pirólisis a menudo se inician por la fisión unimolecular de un enlace y finalizan con la recombinación entre un átomo y un radical liberando gran parte del calor de la reacción. El balance de los radicales en los ciclos de la química atmosférica están gobernados principalmente por reacciones de asociación termomoleculares de radicales.

Particularmente en este capítulo se tratan brevemente las reacciones uni- y termomoleculares en condiciones de reacción térmica. Las reacciones de disociación térmica se inician por procesos intermoleculares de transferencia de energía dependientes de la presión, mientras que las reacciones de recombinación térmicas terminan por la desactivación por colisiones dependiente de la presión. Por lo tanto, las velocidades de reacción tienen una dependencia compleja tanto con la temperatura T como con la presión P .

Los efectos de la temperatura sobre la constante de velocidad de pseudo primer orden k_{uni} de una reacción térmica unimolecular

$$k_{\text{uni}} = -\frac{1}{[A]} \frac{d[A]}{dt} \quad (1)$$



y sobre el coeficiente de velocidad de pseudo segundo orden k_{rec} de una reacción térmica termolecular de recombinación

$$k_{\text{rec}} = -\frac{1}{[B][C]} \frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{[B][C]} \frac{d[C]}{dt} \quad (4)$$



pueden ilustrarse por medio de los diagramas de energía potencial de la Figura 1.

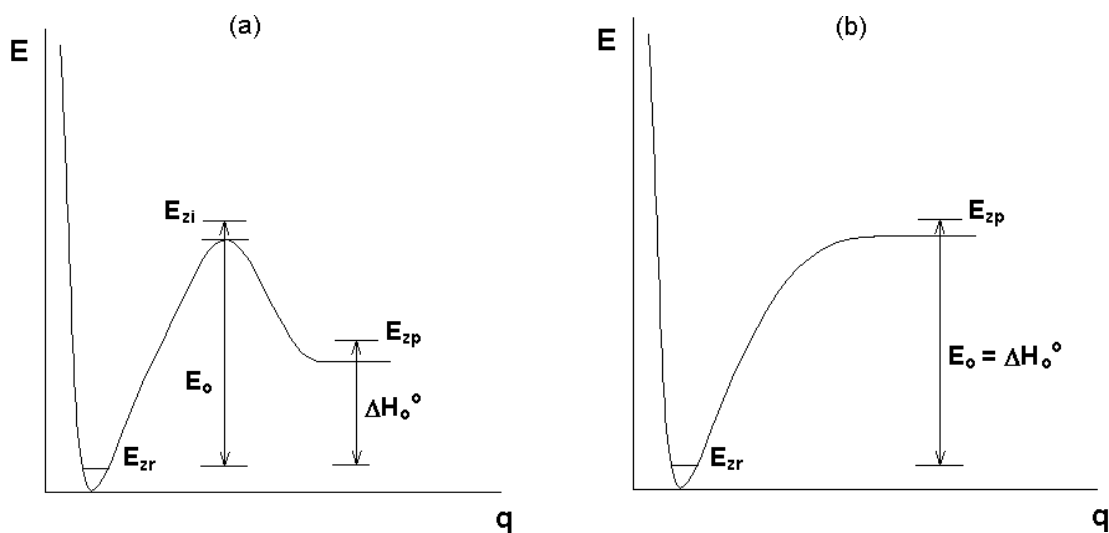


Figura 1. Diagramas de energía potencial para reacciones unimoleculares. E es la energía, q representa la coordenada de reacción y E_z corresponde a las energías vibracionales del punto cero. (a) Reacción compleja de eliminación o isomerización (“potencial rígido”); (b) reacción simple de fisión de enlace o recombinación (“potencial no rígido”).

La Figura 1(a) corresponde a reacciones unimoleculares de isomerización o de fisión compleja de un enlace o de eliminación, las cuales presentan barreras de energía pronunciadas en las direcciones directa e inversa de la reacción. La energía umbral a 0 K para la reacción directa está representada por E_0 y para la reacción inversa por $E_0 - \Delta H_0^0$. Estas diferencias de energía tienen en cuenta las energías vibracionales del punto cero de los reactivos (E_{zt}), de los productos (E_{zp}) y de las estructuras de transición (E_{zi}). La Figura 1(b) corresponde a reacciones unimoleculares de fisión simple de un enlace en la dirección directa y a reacciones de recombinación sin barrera en la dirección inversa. Existen también casos intermedios que presentan pequeñas barreras de energía para las recombinaciones a 0 K.

Las reacciones térmicas unimoleculares y termoleculares (reacciones (3) y (5)) son procesos complementarios que presentan las mismas etapas elementales. Por lo tanto estas reacciones se estudian conjuntamente. Bajo condiciones de estado estacionario y para el mismo gas agregado, las constantes de velocidad de pseudo primer orden, k_{uni} , y pseudo segundo orden, k_{rec} , están relacionados por la constante de equilibrio K_{eq}

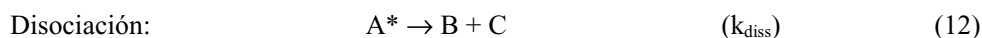
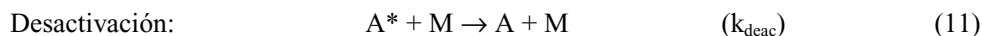
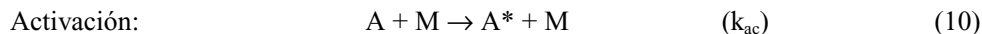
$$\frac{k_{uni}}{k_{rec}} = K_{eq} = \left(\frac{[B][C]}{[A]} \right)_{eq} \quad (8)$$

donde $[X]$ con $X=A, B$ y C representa las concentraciones de cada especie. Además

$$K_{eq} = \frac{Q_B Q_C}{Q_A} \exp\left(-\frac{\Delta H_0^0}{RT}\right) \quad (9)$$

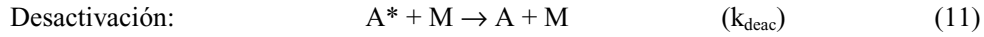
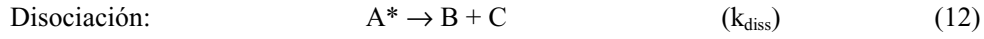
donde las funciones de partición Q_B , Q_C y Q_A por unidad de concentración se calculan relativas a las energías vibracionales del punto cero de B , C y A .

Como se mencionó anteriormente, las constantes de velocidad dependen de la temperatura T y de la concentración del gas agregado $[M]$. En una forma simple, el problema se puede aproximar con el modelo de Lindemann-Hinshelwood para reacciones unimoleculares [21]:



o para reacciones termoleculares:





En estado estacionario el mecanismo (10)- (12) conduce a una constante de velocidad de pseudo primer orden de la forma

$$k_{\text{uni}} = k_{\text{ac}} [M] \frac{k_{\text{diss}}}{k_{\text{diss}} + k_{\text{deac}} [M]} \quad (14)$$

En el límite de baja presión, donde $k_{\text{deac}} [M] \ll k_{\text{diss}}$,

$$k_{\text{uni},0} = k_{\text{ac}} [M] \quad (15)$$

y en el límite de alta presión, donde $k_{\text{deac}} [M] \gg k_{\text{diss}}$,

$$k_{\text{uni},\infty} = k_{\text{diss}} \frac{k_{\text{ac}}}{k_{\text{deac}}} \quad (16)$$

Es posible derivar expresiones análogas para las reacciones termomoleculares relacionando k_{uni} y k_{rec} por

$$\frac{k_{\text{uni}}}{k_{\text{rec}}} = K_{\text{eq}} = \frac{k_{\text{diss}} k_{\text{ac}}}{k_{\text{ass}} k_{\text{deac}}} \quad (17)$$

Debido a la compleja dependencia de la constante de velocidad con $[M]$ (ecuación (14)), la dependencia con la temperatura de k_{uni} o k_{rec} variará con $[M]$ entre las respectivas a k_0 y k_{∞} .

Un análisis de la dependencia con la temperatura de k , k_0 y k_{∞} requiere de un detallado análisis de las propiedades de transferencia de energía intermolecular, indicado formalmente por las constantes de velocidad aparentes k_{ac} y k_{deac} , y de la dinámica intramolecular, indicado por las constantes de velocidad aparentes k_{diss} y k_{ass} . Existen numerosas investigaciones al respecto, pero aun quedan algunos detalles sin ser conocidos. Se han desarrollado expresiones de gran utilidad práctica que permiten realizar predicciones cuantitativas a partir de parámetros moleculares conocidos y factores empíricos que incluyen

las partes desconocidas del sistema. En este capítulo se discutirá la teoría de reacciones unimoleculares en el marco del modelo estadístico de canales adiabáticos (SACM) [22].

A. Teoría de reacciones unimoleculares a bajas presiones

De acuerdo a las investigaciones realizadas por Troe [23,24] la constante de velocidad de una reacción unimolecular térmica en el rango de bajas presiones $k_{\text{uni},0}$ se puede expresar como el producto de una constante de velocidad para colisiones fuertes $k_{\text{uni},0}^{\text{SC}}$ y una eficiencia de colisión β_c

$$k_{\text{uni},0} = \beta_c k_{\text{uni},0}^{\text{SC}} \quad (18)$$

A su vez $k_{\text{uni},0}^{\text{SC}}$ puede expresarse como el producto de varios factores, de manera que resulta una expresión sencilla y de uso práctico. Se explicará aquí de manera breve la teoría desarrollada por Troe. Para más detalles se recomiendan principalmente las referencias [23,24-27].

Globalmente la constante de velocidad en el límite de baja presión puede expresarse como

$$k_{\text{uni},0}^{\text{SC}} = [M] Z_{\text{LJ}} \int_0^\infty dJ \int_{E_0(J)}^\infty f(E, J) dE \quad (21)$$

Donde E es la energía total, J es el momento angular total, $E_0(J)$ es la energía umbral de reacción dependiente del momento angular y Z_{LJ} es la frecuencia de colisión entre las moléculas de reactivo y del gas agregado M , los cuales interactúan bajo un potencial de Lennard-Jones.

La ecuación anterior se la expresa normalmente en forma factorizada en la forma

$$k_{\text{uni},0}^{\text{SC}} \cong [M] \beta_c Z_{\text{LJ}} \frac{\rho_{\text{vib,h}}(E_0) kT}{Q_{\text{vib}}} \exp\left(-\frac{\Delta H_0^\circ + \Delta E_{0Z}}{kT}\right) F_E F_{\text{anh}} F_{\text{rot}} F_{\text{rot int}} F_{\text{corr}} \quad (25)$$

Aquí $\rho_{\text{vib,h}}(E_0)$ es la densidad de estados vibracionales armónicos a la energía E_0 ; Q_{vib} es la función de partición vibracional de la molécula de reactivo; F_E tiene en cuenta la dependencia de $\rho_{\text{vib,h}}(E_0)$ con la energía; F_{anh} considera la anarmonicidad; F_{rot} considera los efectos de la rotación externa sobre la densidad de estados y la energía umbral; $F_{\text{rot int}}$ describe los rotores internos y F_{corr} es un factor de corrección que tiene en cuenta el acoplamiento entre los diferentes tipos de grados de libertad y,

usualmente, se toma como igual a uno. Debe tenerse en cuenta que para reacciones de fisión simple de un enlace con el potencial de la Figura 1 (b), donde $E_0 = \Delta H_0^0$ es la entalpía de la reacción a 0 K, la energía vibracional del punto cero de algunos osciladores desaparece “adiabáticamente” durante la reacción. Esto puede crear una pequeña barrera “adiabática” del punto cero, ΔE_{0Z} , la cual puede influir en la energía umbral a bajas temperaturas.

A continuación se describen los distintos factores de la ecuación (24). La frecuencia de colisión de Lennard-Jones está dada por las expresiones

$$Z_{LJ} = \pi \sigma_{A-M}^2 \sqrt{8kT / \pi \mu_{A-M}} \Omega_{A-M}^{(2,2)*} \quad (26)$$

donde $\mu_{A-M} = m_A m_M / (m_A + m_M)$ es la masa molar reducida de las moléculas de reactivo A y las del gas agregado M; $\sigma_{A-M} = (\sigma_A + \sigma_M) / 2$ es el diámetro de colisión de Lennard-Jones y $\Omega_{A-M}^{(2,2)*}$ es la integral reducida de colisión la cual puede ser aproximada por la expresión

$$\Omega_{A-M}^{(2,2)*} \cong [0,697 + 0,5185 \log(kT / \epsilon_{A-M})]^{-1} \quad (27)$$

donde $\epsilon_{A-M} = (\epsilon_{A-A} \epsilon_{M-M})^{1/2}$ es la profundidad del pozo del potencial de Lennard-Jones. Los valores de $\Omega_{A-M}^{(2,2)*}$, σ y ϵ pueden estimarse a partir de temperaturas de ebullición y constantes críticas (tabulados en las referencias [28,29]), sin embargo para la integral reducida de colisión una buena aproximación es la ecuación (27).

La densidad de estados vibracionales armónicos $\rho_{vib,h}(E_0)$ puede determinarse de manera exacta, por conteo directo empleando el algoritmo de Beyer-Swinehart-Stein-Rabinovitch [30]. No obstante, una excelente estimación se obtiene con la aproximación semiclásica dada por la ecuación (29).

$$\rho_{vib,h}(E_0) \cong \frac{[E_0 + a(E_0)E_Z]^{s-1}}{(s-1)! \prod_{i=1}^s (h\nu_i)} \quad (29)$$

Aquí h es la constante de Planck, E_Z es la energía del punto cero de s osciladores con frecuencias ν_i

$$E_Z = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s h\nu_i \quad (30)$$

y $a(E_0)$ es la corrección empírica de Whitten-Rabinovitch [31,32], la cual para $0,1 \leq E/E_Z$ está dada por

$$a(E) = 1 - \beta^* \omega \quad (31)$$

con

$$\log \omega = -1,0506(E/E_Z)^{0,25} \quad \text{a } E/E_Z \geq 1, \quad (32)$$

$$\omega^{-1} = 5(E/E_Z) + 2,73\sqrt{E/E_Z} + 3,51 \quad \text{a } 0,1 \leq E/E_Z \leq 1, \quad (33)$$

$$\beta^* = (s-1) \frac{(s+r/2 + [2,3]/2)}{s} \frac{\sum_{i=1}^s v_i^2}{\left(\sum_{i=1}^s v_i\right)^2} \quad (34)$$

La contribución de las rotaciones externas totalmente activas (no las barreras centrífugas) en $a(E)$ está contemplada en los corchetes de la ecuación (34), correspondiendo 2 para moléculas lineales y 3 para las no lineales; además r se refiere al número de rotaciones internas libres.

La función de partición vibracional es

$$Q_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^s [1 - \exp(-h\nu_i/kT)]^{-1} \quad (35)$$

Los efectos de anarmonicidad en la densidad de estados vibracionales están dados por el factor de anarmonicidad definido para m osciladores de Morse clásico acoplados a $s-m$ osciladores armónicos clásicos como

$$F_{\text{anh}} \cong \left[\frac{s-1}{s-3/2} \right]^m \quad (37)$$

m es el número de osciladores de Morse que desaparecen durante la reacción de disociación, y está dado por la diferencia entre el número de osciladores de los productos y los reactivos.

La dependencia con la energía de la densidad de estados armónicos se puede aproximar como

$$F_E \cong \sum_{i=0}^{s-1} \frac{(s-1)!}{(s-1-i)!} \left[\frac{kT}{E_0 + a(E_0)E_z} \right]^i \quad (40)$$

F_{rot} es el factor que considera la dependencia de la energía umbral y la densidad de estados vibracionales con el estado rotacional de la molécula. Este factor depende fuertemente de las características de la superficie de energía potencial. Está definido como

$$F_{\text{rot}} \cong \frac{1}{Q_{\text{rot}}} \int_0^{J_{\text{max}}} dJ \int_0^{\min(J, K_{\text{max}})} dK g(J, K) \times \exp \left(\frac{E_0(J) - E_0(J=0)}{kT} \right) \left[\frac{\rho_{\text{vib,h}}(E_0(J) - E_{\text{rot}}(J, K))}{\rho_{\text{vib,h}}(E_0(J=0))} \right] \quad (41)$$

Aquí la molécula es descripta por los números cuánticos rotacionales J y K con $g(J, K) \cong 2(2J+1)$. K_{max} indica el K más grande para el cual la energía rotacional $E_{\text{rot}}(J, K) \leq E_0(J)$; J_{max} es J más grande para el cual $E_{\text{rot}}(J, K=0) \leq E_0(J)$. La cantidad crucial en la ecuación (41) es la barrera centrífuga $E_0(J)$ que depende en gran medida del potencial entre los fragmentos, y por lo tanto, no es bien conocida. Por lo tanto, una vez que $E_0(J)$ es conocida, la evaluación de la ecuación (41) es directa, ya sea por resolución de la integral o por el uso de la siguiente aproximación

$$F_{\text{rot}} \cong F_{\text{rot max}} \left[\frac{I^+ / I}{I^+ / I - 1 + F_{\text{rot max}}} \right] \quad (42)$$

Este factor varía entre la unidad y $F_{\text{rot max}}$, el cual para una molécula lineal con s osciladores está dado por

$$F_{\text{rot max}} \cong \frac{1}{s} \left(\frac{E_0 + a(E_0)E_z}{kT} \right) \quad (43a)$$

y para una molécula no lineal con s osciladores por

$$F_{\text{rot max}} \cong \frac{(s-1)!}{(s+1/2)!} \left(\frac{E_0 + a(E_0)E_z}{kT} \right)^{3/2} \quad (43b)$$

La relación efectiva I^+/I de los momentos de inercia depende de los detalles de las barreras centrífugas $E_0(J)$ de la molécula. Para un potencial del tipo de la Figura 1 (a) (es decir, con una barrera alta para la reacción de recombinación), esta relación es simplemente el cociente entre el momento de inercia del estado de transición y el de la molécula de reactivo. De manera que para $I^+/I \ll F_{\text{rot max}}, F_{\text{rot}}$ es aproximadamente I^+/I . Para un potencial del tipo de la Figura 1 (b) (es decir, sin barrera para la reacción de recombinación) la barrera centrífuga $E_0(J)$ debe ser determinada explícitamente. En particular, para un potencial de van der Waals se tiene

$$I^+/I \cong 2,15 (E_0/kT)^{1/3} \quad (44)$$

Para una curva de energía potencial efectiva con un potencial de Morse de la forma

$$V(q, J) \cong D_e \{1 - \exp[\beta(q - q_e)]\}^2 + \Delta E_Z \exp[\alpha(q - q_e)] + \frac{B_e J(J+1)}{1 + a_1(q - q_e) + a_2(q - q_e)^2} + E_{ZP} \quad (45)$$

donde q es la distancia radial entre los fragmentos, q_e la distancia de equilibrio, E_{ZP} es la suma de las energías vibracionales del punto cero de los fragmentos, D_e es la energía de disociación y ΔE_{0Z} está dada por $\Delta E_Z = E_Z - E_{ZP} - \epsilon_{RC}/2$, donde ϵ_{RC} es la energía asociada con la coordenada de reacción. β es el parámetro de Morse, calculado por ejemplo con las propiedades espectroscópicas del equilibrio o por medio de ajuste con un potencial de tipo Morse del potencial radial calculado para la molécula de reactivo, y α es el parámetro del potencial angular el cual caracteriza la atenuación exponencial de las constantes de fuerza de deformación de los osciladores que desaparecen. $B_e = (B+C)/2$ es el valor medio de las dos constantes rotacionales más pequeñas de la molécula en el equilibrio, y a_1 y a_2 son parámetros que dependen de la geometría molecular y del potencial radial de la molécula. Estos pueden obtenerse del gráfico de $(B+C)/2$ en función de la distancia radial entre los fragmentos al ir estirando el enlace de la molécula de reactivo. La cantidad $E_0(J)$ corresponde al máximo del canal más bajo del potencial (45) para un dado J . De acuerdo a esto, la altura de la barrera centrífuga dependerá de los parámetros α , β , ΔE_Z , D_e , B_e , a_1 y a_2 . Estos parámetros pueden obtenerse mediante la determinación numérica de los máximos de $V(q, J)$ con la variación de $(q - q_e)$. De la expresión (45), como un resultado general resulta que la barrera centrífuga puede expresarse como

$$E_0(J) - E_0(J=0) \cong C_v [J(J+1)]^v \quad (46)$$

siendo C_v y v parámetros centrífugos asociados a la forma del potencial efectivo, estando v en el rango 1-1,5. Por lo tanto, los máximos centrífugos para dos valores de J permitirá la determinación de C_v y v . Esto

no solo es necesario aquí sino, como se verá más adelante, esto tiene importancia en el cálculo de constante de velocidad de reacciones térmicas unimoleculares en el límite de alta presión, $k_{uni,\infty}$.

Para una molécula lineal se tiene

$$I^+ / I \cong \frac{1}{Q'_{rot}} \frac{\Gamma(1/\nu)}{\nu} \left(\frac{kT}{C_v} \right)^{1/\nu} \quad (48)$$

y para una no lineal

$$I^+ / I \cong \frac{1}{Q'_{rot}} \frac{2\Gamma(3/2\nu)}{\nu} \left(\frac{kT}{C_v} \right)^{3/2\nu} \quad (49)$$

donde Q'_{rot} es la función de partición rotacional sin incluir el número de simetría. Cabe resaltar que a bajas temperaturas las mayores incertidumbres se deben a los factores rotacionales, en particular a los parámetros C_v y ν de las barreras centrífugas. Como describió Troe, estos parámetros deben ser derivados para una energía centrífuga poliatómica (no un modelo diatómico) y para un potencial molecular realista como el potencial de Morse. Las incertidumbres en este potencial pueden conducir a errores en un factor 2 en F_{rot} a bajas temperaturas, mientras que estas incertidumbres desaparecen a altas temperatura.

Por último, para una molécula de s osciladores y r rotaciones internas libres, el factor de corrección para la rotación interna está dado por

$$F_{rot \ int}^{free} = \frac{(s-1)!}{(s+r/2-1)!} \left(\frac{E_0 + a(E_0)E_z}{kT} \right)^{r/2} \quad (50)$$

Para una molécula de s osciladores y un rotor interno impedido con una barrera V_0 y n posiciones equivalentes del rotor, el factor está dado por

$$F_{rot \ int} = \frac{(s-1)!}{(s-1/2)!} \left(\frac{E_0 + a(E_0)E_z}{kT} \right)^{1/2} [1 - \exp(-E_0 / sV_0)] \times \left\{ [1 - \exp(-kT / V_0)]^{1/2} + \frac{\exp(-1,2kT / V_0)}{\sqrt{2\pi I_m kT / \hbar^2 (1 - \exp[-\sqrt{n^2 \hbar^2 V_0 / 2I_m (kT)^2}])}} \right\}^{-1} \quad (51)$$

donde I_m es el momento reducido de inercia para el movimiento torsional. Para el caso de r rotores impedidos, $F_{rot \ int}$ se obtiene por multiplicación de factores (51) reemplazando $(s-1)!/(s-1/2)!$ por $(s-1)!/(s+r/2-1)!$, y si los rotores están fuertemente impedidos $r/2$ es reemplazado por r . En algunos casos se pueden considerar a las rotaciones internas impedidas como osciladores torsionales con

$$F_{\text{rot int}}^{\text{tors}} = \frac{1}{S} \frac{[E_0 + a(E_0)E_z][1 - \exp(-h\nu_{\text{tors}}/kT)]}{h\nu_{\text{tors}}} \quad (52)$$

siendo ν_{tors} la frecuencia del oscilador torsional. En el caso de que la molécula no presente rotaciones internas ni torsiones $F_{\text{rot int}}=1$.

Como se mencionó al comienzo de este capítulo las reacciones térmicas unimoleculares y termoleculares son procesos complementarios que están relacionados por la constante de equilibrio K_{eq}

$$\frac{k_{\text{uni},0}}{k_{\text{rec},0}} = K_{\text{eq}} = \frac{Q_B Q_C}{Q_A} \exp\left(-\frac{\Delta H_0^0}{RT}\right) \quad (53)$$

donde las funciones de partición Q_B , Q_C y Q_A por unidad de concentración se calculan relativas a las energías del punto cero de B, C y A. De esta manera teniendo en cuenta la expresión (53) y la (24) es posible calcular la constante de velocidad de reacciones térmicas de recombinación termoleculares en el límite de baja presión.

Para representar la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura suelen emplearse expresiones de la forma

$$k_{\text{uni},0} \cong [M]A(T/300K)^n \exp(-E_0/kT) \quad (54)$$

Por otro lado, es importante mencionar que se ha demostrado que la eficiencia de colisión esta relacionada con la energía promedio transferida por colisión $\langle \Delta E \rangle$ de la siguiente manera

$$\frac{\beta_c}{1 - \sqrt{\beta_c}} \cong \frac{-\langle \Delta E \rangle}{F_E kT} \quad (55)$$

Para efectuar los cálculos de las constantes de velocidad en el límite de baja presión de las distintas reacciones que se estudian en este trabajo de tesis, con las expresiones descriptas en esta sección, se utilizó el programa DERIVE 5.

B. Constante específica de velocidad para reacciones unimoleculares

Se discutirá brevemente aquí el cálculo de la constante específica de velocidad para reacciones unimoleculares, $k(E, J)$, la cual depende de la energía E y del momento angular J . Esta corresponde a las

constantes de velocidad k_{diss} en la ecuación (12). Desde los años setenta se han realizado numerosos medidas directas de constantes específicas de velocidad para reacciones unimoleculares, las cuales están en buen acuerdo con los modelos estadísticos. La base de las teorías estadísticas de los procesos unimoleculares es la relación

$$k(E, J) = \frac{W(E, J)}{h\rho(E, J)} \quad (56)$$

donde $\rho(E, J)$ es la densidad de estados rotovibracionales y $W(E, J)$ es el número de canales abiertos o el número de estados del complejo activado por debajo de la energía E y el momento angular J . La expresión básica (56) está compuesta por constantes de velocidad de canales individuales

$$k_i(E, J) = \frac{1}{h\rho(E, J)} \quad \text{a } E \geq E_{0i} \quad (57)$$

y por el número de canales abiertos $W(E, J)$. Se supone que los diferentes canales de reacción no influyen unos a otros. La teoría estadística supone para el estado inicial de la reacción un fuerte acoplamiento no adiabático de los osciladores tales que, a una dada energía, todos los canales abiertos están poblados con igual peso. Por lo tanto es de gran importancia determinar cuantos canales tienen sus energías umbrales E_{0i} por debajo de una energía dada. La construcción de curvas de potencial de canales individuales y sus energías umbrales dependen de la forma de la superficie de energía potencial. Para calcular $W(E, J)$ el patrón de las energías umbrales de los canales individuales solo se requieren algunos detalles del potencial del canal individual. Por lo tanto, los modelos de potencial simples, como los usados por Quack y Troe [22] en el modelo estadístico de canales adiabáticos (SACM), pueden ser suficientes. Los estados del reactivo e y los estados de los productos ∞ se correlacionan vía canales de estados. Entonces sus energías, como una función de la distancia entre los fragmentos q , se conectan empíricamente por una relación del tipo energía del enlace-orden de enlace

$$E_i(q) = E_i(q_\infty) + [E_i(q_e) - E_i(q_\infty)] \exp[-\alpha(q - q_e)] \quad (58)$$

Por la combinación de la ecuación (58) con la superficie de energía potencial, por ejemplo de tipo Morse

$$V(q) = D_e \{1 - \exp[\beta(q - q_e)]\}^2 \quad (59)$$

se obtiene las curvas de potencial del canal. El número de canales abiertos $W(E, J)$ en la ecuación (56) está dado por el patrón de energía del máximo de la suma de $E_i(q)$ y $V(q)$, teniendo en cuenta la

dependencia de la energía centrífuga con J . Esto lleva a la determinación de constantes de velocidad específicas.

Mientras que SACM trata las constantes de velocidad específicas sobre las bases de propiedades detalladas de todos los canales individuales [33], a menudo para el patrón de energía umbral $W(E, J)$ son adecuadas expresiones más aproximadas. Para un potencial del tipo de la Figura 1 (a), con barrera en las direcciones directa e inversa de la reacción, los máximos de los canales individuales pueden localizarse arriba del máximo de la superficie de energía potencial. Entonces $W(E, J)$ corresponde al patrón de estados de un sistema de osciladores. En este caso es adecuado un proceso convencional de conteo de estados o se pueden emplear expresiones aproximadas como

$$W(E) \cong 1 + \frac{(E - E_0 + a^\# (E - E_0) E_Z^\#)^{s-1}}{(s-1)! \prod_{i=1}^{s-1} (h\nu_i^\#)} \quad (60)$$

donde $\#$ denota las propiedades del complejo activado sobre el máximo de la superficie de energía potencial. Para el caso de un potencial como el de la Figura 1 (b), sin barrera en la dirección de la reacción de recombinación, no es posible la localización del complejo activado sobre una barrera del potencial. En este caso tiene que usarse el SACM o una versión simplificada del mismo, como se detalla en otro trabajo de Troe [34] brevemente discutido en la siguiente sección. Así se obtuvo la siguiente representación empírica

$$W(E) \cong \left(\frac{E - E_0}{\varepsilon} \right)^x \quad (61)$$

donde el “cuanto” ε y el exponente x dependen de la relación α/β (ver ecuaciones (58) y (59)). Ambos parámetros son interpolados entre los valores extremos correspondientes a un oscilador armónico con $\varepsilon=h\nu$ y $x=1$ para $\alpha/\beta \rightarrow 0$, y los valores correspondientes a un rotor unidimensional con $\varepsilon=B$ y $x=1/2$ para $\alpha/\beta \geq 1$ (el cuanto de un oscilador $h\nu$ para $q=q_e$ y la constante rotacional B para $q=q_\infty$). Este modelo interpola entre la bien definida teoría convencional rígida de RRKM y la teoría del espacio de las fases no rígidas, como una función del parámetro α/β .

Para ver más detalladamente el cálculo de $k(E, J)$ es conveniente referirse a [35].

C. Teoría de reacciones unimoleculares a altas presiones

En las teorías estadísticas la constante de velocidad de una reacción unimolecular térmica en el rango de altas presiones se expresa como

$$k_{\text{uni},\infty} = \frac{kT}{h} \frac{Q^*}{Q} \exp(-E_0 / kT) \quad (62)$$

donde E_0 es la energía umbral del canal de reacción más bajo, Q es la función de partición de la molécula de reactivo y Q^* la función de partición del "complejo activado". Tanto Q como E_0 deben expresarse relativas al mismo nivel de energía cero. Q^* está dada por la función de pseudopartición de las energías umbrales E_{0i} de todos los canales individuales i :

$$Q^* = \sum_i \exp\left(-\frac{E_{0i} - E_0}{kT}\right) \quad (63)$$

La ecuación anterior puede expresarse en función de la energía total E y del momento angular total J

$$Q^* = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \int_0^{\infty} W^*(E, J) \exp\left(-\frac{E - E_0}{kT}\right) \frac{dE}{kT} \quad (64)$$

donde $W^*(E, J)$ corresponde al número de canales abiertos.

Las ecuaciones (63) y (64) ilustran el problema central de las teorías estadísticas: la determinación del patrón de las energías umbrales de los canales individuales E_{0i} . Para el caso de superficies de energía potencial que presentan una barrera de energía en ambas direcciones de la reacción (Figura 1 (a)), Q^* puede evaluarse directamente como lo indican la teoría rígida RRKM y la teoría del complejo activado, conocida esta última también como **teoría del estado de transición**:

$$Q_{\text{vib}}^* = \prod_{i=1}^{s-1} [1 - \exp(-h\nu_i^{\#} / kT)]^{-1} \quad (65)$$

donde el símbolo $\#$ denota las propiedades del complejo activado (o estado de transición) en el máximo de la superficie de energía potencial. Esta función de partición considera todos los osciladores presentes menos el correspondiente a la coordenada de reacción (el cual tiene una frecuencia negativa en el estado de transición).

Para el caso de superficies de energía potencial que no presentan barrera para la reacción de recombinación (Figura 1 (b)), la función de pseudopartición Q^* puede exceder a Q en varios órdenes de magnitud y diferir de la expresión (65) en varios aspectos. Troe desarrolló la versión canónica simplificada del modelo estadístico de canales adiabáticos (SACM) para reacciones unimoleculares de fisión simple de enlace y las reacciones inversas de recombinación de radicales [34]. Este formalismo consiste en separar las coordenadas en modos conservados y transicionales, logrando así que el costo

computacional sea más bajo que el requerido para un SACM detallado [22,36]. Los modos transicionales son aquellos que comprenden las vibraciones que se transforman en rotores o en movimientos orbitales a lo largo de la reacción de disociación. En dicho modelo el patrón de las energías umbrales E_{0i} de los canales individuales $W(E, J)$ se expresa en forma empírica (expresión (61)). Como se explicó anteriormente, esta teoría interpola entre las teorías del complejo activado rígido y no rígido en una forma simple, y además considera el acoplamiento del momento angular. El parámetro de interpolación es la relación α/β , entre el parámetro de Morse β y el parámetro de no rigidez α . Además, los autovalores del canal son interpolados por el uso de funciones de switching exponenciales simples $\exp[-\alpha(q-q_e)]$. Este análisis permite expresar una conexión entre la superficie de energía potencial y la constante de velocidad de una forma económica y transparente. También se tiene en cuenta el acoplamiento del momento angular de sus movimientos con los de la rotación global de la molécula (este efecto es considerado en la teoría del espacio de las fases pero se lo desprecia en la teoría rígida RRKM). Además se contempla la rotación global de la molécula en términos de la barrera centrífuga $E_0(J)$. De esta forma resulta la siguiente expresión para el coeficiente de velocidad en el límite de alta presión

$$k_{uni,\infty} = \frac{kT}{h} \frac{Q_{cent}^* F_{AM}^* \prod_{j=1}^r Q_j^* \prod_{m=1}^b Q_m^*}{\sigma^* Q_{vibrot}(A)} \exp\left(-\frac{\Delta E_{0Z}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_0^o}{kT}\right) \quad (66)$$

donde la función de partición centrífuga Q_{cent}^* está dada por

$$Q_{cent}^* \cong \Gamma\left(1 + \frac{1}{v}\right) \left(\frac{kT}{C_v}\right)^{1/v} \quad (67)$$

Para determinar los parámetros C_v y v , se procede de la manera explicada en la Sección correspondiente a correspondiente al cálculo de $k_{uni,0}$, es decir con la expresión (46). Las funciones de partición vibracionales de los r osciladores que se conservan tienen la forma

$$Q_j^* = [1 - \exp(-hv_j / kT)]^{-1} \quad (68)$$

y las pseudo-funciones de partición de las b coordenadas transicionales (es decir el número de osciladores o rotores internos que desaparecen y se transforman en movimientos orbitales o rotaciones de los fragmentos durante la disociación) están dadas por

$$Q_m^* \cong \Gamma(1 + x_m) [1 - \exp(-\epsilon_m / kT)]^{-x_m} \quad (69)$$

siendo x_m y ϵ_m los parámetros x y ϵ de la expresión (61) interpolados empíricamente entre los valores correspondientes al oscilador del reactivo y los rotores de los productos:

$$x = x_e \exp(-y - y^n) + x_\infty [1 - \exp(-y - y^n)]^n \quad (70)$$

con $x_e = 1$ y $x_\infty = 0,5$, y

$$y = C_2 \alpha / \beta \quad (71)$$

$$C_2 \cong 1,24 + 55 B_\infty / \epsilon_e \quad (72)$$

$$n \cong 2,25 + (5 \times 10^{-4}) \epsilon_e / B_\infty \quad (73)$$

$$\cong B_\infty + (\epsilon_e - B_\infty) \exp[-C_3 \alpha / \beta - C_4 (\alpha / \beta)^4] \quad (74)$$

$$C_3 \cong 4,00 - 1,29 \ln(\epsilon_e / D) \quad (75)$$

$$C_4 \cong 2,80 - 5,19 \ln(\epsilon_e / D) \quad (76)$$

siendo ϵ_e el promedio de las frecuencias vibracionales de los osciladores que desaparecen; B_∞ el promedio entre la constante rotacional más grande del reactivo y las de los osciladores que desaparecen; y D la energía de disociación electrónica, es decir $D = \Delta H^0 + E_{Zn} - E_{Zp}$. Además, el número de simetría efectivo σ^* de Q^* y el factor de corrección del momento angular F_{AM}^* , se interpolan entre los valores respectivos del reactivo y los productos:

$$\sigma^* \cong \sigma_1 \sigma_2 S_\infty + (\sigma S_e - \sigma_1 \sigma_2 S_\infty) \exp(-C_3 \alpha / \beta) \quad (77)$$

$$F_{AM}^* \cong F_{AM\infty}^* + (F_{AMe}^* - F_{AM\infty}^*) \exp(-C_3 \alpha / \beta) \quad (78)$$

Este factor es una corrección a la factorización de las coordenadas individuales en Q^* . En la expresión (66) $Q_{vib\ rot}(A)$ es la función de partición rotovibracional del reactivo, la cual incluye el número de simetría; ΔH^0 es la entalpía de reacción a 0 K y ΔE_{0Z} es la barrera adiabática de energía del punto cero del canal de reacción más bajo, debida a la disminución de la energía del punto cero de los osciladores que desaparecen durante la reacción. A menudo esta resulta despreciable. Según explica Troe [14] tanto las cantidades denotadas con * como ΔE_{0Z} , dependen de los parámetros α y β .

Las pseudo-funciones de partición correspondientes a los modos transicionales, Q_m , pueden calcularse directamente con la expresión

$$Q_m = \sum_{i=0}^{\infty} g \exp\left(-\frac{E_0(i) - E_0(i=0)}{kT}\right) \quad (79)$$

donde g es el factor de degeneración y $E_0(i)$ la energía umbral obtenida a partir del máximo del potencial adiabático rotovibracional

$$V_a(q) = D_e \{1 - \exp[\beta(q - q_e)]\}^2 + (v + 1/2) \nu_m \exp[-\alpha(q - q_e)] + j(j+1)B_f \{1 - \exp[-\alpha(q - q_e)]\} + B_{eff}(q)P(P+1) \quad (80)$$

$$\text{con} \quad P = \{1 - \exp[-\alpha(q - q_e)]\} \quad (81)$$

$$\text{y} \quad B_{eff}(q) = B_e / [1 + a_1(q - q_e) + a_2(q - q_e)^2] \quad (82)$$

con $v=j=0$. Aquí, q es la coordenada de reacción, v , j y m son los números cuánticos de los momentos angulares vibracional, rotacional y orbital respectivamente, ν_m es la frecuencia vibracional del modo transicional elegido y B_f es la constante rotacional de cada fragmento.

Para este último caso de potencial sin barrera resulta interesante conocer también el coeficiente de velocidad en el límite de alta presión para la reacción de recombinación. Si se considera la constante de equilibrio $K_{eq} = k_{uni}/k_{rec}$, dada por la ecuación (17) y la expresión (66) resulta

$$k_{rec,\infty} = \frac{kT}{h} \left(\frac{h^2}{2\pi\mu kT} \right)^{3/2} \frac{Q_{el}(A)}{Q_{el}(B)Q_{el}(C)} \frac{Q_{cent}^* F_{AM}^* \prod_{j=1}^r Q_j^* \prod_{m=1}^b Q_m^*}{\sigma^* Q_{vibrot}(B)Q_{vibrot}(C)} \exp\left(-\frac{\Delta E_{0Z}}{kT}\right) \quad (83)$$

donde $\mu = m_B m_C / m_A$ es la masa reducida para la reacción $A \leftrightarrow B + C$ y Q_{el} son las funciones de partición electrónica.

Las constantes de velocidad de reacciones de recombinación en el límite de alta presión pueden expresarse como la multiplicación entre la constante de velocidad en el límite del espacio de las fases $k_{rec,\infty}^{PST}$ y el "factor de rigidez" $f_{rec,\infty}^{rigid}$ de la siguiente manera [37]:

$$k_{rec,\infty} = f_{rec,\infty}^{rigid} k_{rec,\infty}^{PST} \quad (84)$$

$$\text{con} \quad f_{rec,\infty}^{rigid} = \frac{F_{AM}^* \prod_{j=1}^r Q_j^* \prod_{m=1}^b Q_m^*}{\sigma^* Q_{vibrot}(B)Q_{vibrot}(C)} \exp\left(-\frac{\Delta E_{0Z}}{kT}\right) \quad (85)$$

$$y \quad k_{\text{rec},\infty}^{\text{PST}} = \frac{kT}{h} \left(\frac{h^2}{2\pi\mu kT} \right)^{3/2} \frac{Q_{\text{el}}(A)Q_{\text{cent}}^*}{Q_{\text{el}}(B)Q_{\text{el}}(C)} \quad (86)$$

En general los factores de rigidez varían entre 2×10^{-3} y 1 dependiendo del tipo de reacción [37].

Para calcular los coeficientes de velocidad en el límite de alta presión para distintas reacciones estudiadas en este trabajo de tesis, se utilizó un programa en lenguaje Fortran que incluye las ecuaciones descriptas en esta sección.

Es posible también calcular $f_{\text{rec},\infty}^{\text{rigid}}$ por medio de expresiones analíticas simples que da el modelo estadístico de canales adiabáticos y cálculos de trayectoria (SACM/CT) [38,39]. En este modelo la combinación de dos rotores lineales para formar aductos lineales o no lineales, se trata utilizando potenciales de valencia estandarizados. De manera que si se puede asimilar la molécula en estudio como un aducto formado por dos rotores lineales, es posible determinar en forma sencilla $f_{\text{rec},\infty}^{\text{rigid}}$. Para ello es preciso conocer su geometría correctamente.

En este trabajo de tesis se empleó la formulación correspondiente a un aducto no lineal con rotores que forman un ángulo θ entre cada rotor y el eje que une los centros de masa [39]. El factor de rigidez en el límite de bajas temperaturas está representado por:

$$f_{\text{rigid}}(T \rightarrow 0) \approx (1 + 0,75 Z + Z^4)^{-1/4} \quad (87)$$

$$\text{con} \quad Z = C^n / \gamma \quad (88)$$

Para el caso de un aducto no lineal formado por dos rotores lineales las expresiones para C, n y γ son:

$$n = 1 - 0,5 \sin^2 \theta + \sin^4 \theta \quad (89)$$

$$\gamma = d^{-n} \quad (90)$$

$$d = c_1 + c_2 \sin^2 \theta + c_3 / \sin^2 \theta + (\chi_a^2 \chi_s^2)^{1/3} (c_4 + c_5 \sin^2 \theta + c_6 / \sin^2 \theta) + \chi_a^2 \cos^2 \theta (c_7 + c_8 \sin^2 \theta + c_9 / \sin^2 \theta) + \chi_s^2 \cos^2 \theta (c_{10} + c_{11} \sin^2 \theta + c_{12} / \sin^2 \theta) \quad (91)$$

con $\chi_a = \epsilon_a / \epsilon_t$ y $\chi_s = \epsilon_s / \epsilon_t$, siendo ϵ_a la frecuencia de una deformación asimétrica (“bending”) del aducto, ϵ_s la de una deformación (“bending”) simétrica y ϵ_t la correspondiente a la torsión (en cm^{-1}); $c_1=1,757$; $c_2=-1,337$; $c_3=-0,393$; $c_4=1,444$; $c_5=-0,509$; $c_6=-7,73 \times 10^{-2}$; $c_7=0,357$; $c_8=-0,557$; $c_9=0,247$; $c_{10}=-1,932$; $c_{11}=0,385$ y $c_{12}=1,529$.

$$\text{Si } \alpha/\beta=0,5 \quad C = \{2 \epsilon_s^2 \epsilon_a^2 \epsilon_t^2 / [B_1 B_2 (B_1+B_2)]\}^{1/3} / 2D \quad (92)$$

Con B_1 y B_2 las constantes rotacionales de cada rotor y D la energía de disociación de la molécula (en cm^{-1}).

Si $\alpha/\beta \neq 0,5$, en las expresiones anteriores se reemplaza C por

$$C_{\text{eff}} = C F (kT/D)^{2\alpha/\beta-1} \quad (93)$$

con $F = 1 + 0,4 (2\alpha/\beta - 1) + (2\alpha/\beta - 1)^2$.

La corrección por el efecto de la temperatura en para el f_{rigid} es:

$$f_{\text{rigid}} / f_{\text{rigid}} (T \rightarrow 0) \approx 1 - 2,3 C (\beta r_e)^{1/2} \exp(X/2,044) \quad (94)$$

donde r_e es la distancia entre los centros de masa de los dos rotores y $X = \ln(kT/D) - \beta r_e$.

D. Expresiones simples para las constantes de velocidad en el rango de fall-off.

Para determinar las constantes de velocidad en el rango de fall-off se utilizaron las expresiones simples que da Troe [25].

$$\log \left(\frac{k}{k_\infty} \right) \cong \log \left(\frac{k_0 / k_\infty}{1 + k_0 / k_\infty} \right) + \frac{\log F_{\text{cent}}}{1 + \left[\frac{\log \left(k_0 / k_\infty \right)}{N} \right]^2} \quad (95)$$

$$\text{con } N \cong 0,75 - 1,27 \log F_{\text{cent}} \quad (96)$$

$F_{\text{cent}} = F_{\text{cent}}^{SC}(S_K, B_K) F_{\text{cent}}^{WC}(\beta_c)$ como una función de la temperatura T y de la eficiencia de colisión contra el gas M (β_c).

Para aplicar la ecuación (95) se necesita k_0 como función de T y de M (es nuestra $k_{\text{rec}} [M]$), k_∞ como función de T y F_{cent} como función de M y de T .

$$F_{cent}^{SC}(S_K, B_K) \cong F_1(S_K) + F_2(S_K) \exp\left(-\frac{B_K}{19,5}\right) + \{1 - F_1(S_K) - F_2(S_K)\} \exp\left(-2,3 \left[\frac{B_K}{F_3(S_K)}\right]^{1,5}\right) \quad (97)$$

donde

$$F_1(S_K) = 1,32 \exp(-S_K/4,2) - 0,32 \exp(-S_K/1,4) \quad (97)$$

$$F_2(S_K) = 1 - \exp(-S_K/30) \quad (98)$$

$$F_3(S_K) = 7,5 + 0,43 S_K \quad (99)$$

con

$$S_K = 1 - \frac{k}{T} \frac{\partial \ln Q^\#}{\partial (1/T)} \quad (100)$$

$$B_K \cong \frac{S_K - 1}{S - 1} \left(\frac{E_0 + a(E_0)E_z}{kT} \right) \quad (101)$$

$$\log F_{cent}^{WC} \cong 0,14 \log \beta_c \quad (102)$$

Por lo tanto, si se conocen k_∞ , k_0 , β_c , B_K , $S_K = S_{eff} + n$ (con $n = 1, 3/2, 2$), se pueden calcular las curvas de fall-off.

II.1.3. Referencias

- [1] J.B. Foresman, A.Eleen Frisch, *Exploring chemistry with electronic structure methods*, Second Edidition, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA. USA (1996).
- [2] R. Ditchfield, W. J. Hehre and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 724.
- [3] W. J. Hehre, R. Ditchfield and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 2257.
- [4] P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Mol. Phys.* 27 (1974) 209.
- [5] M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* 76 (1980) 163.
- [6] P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Theo. Chim. Acta.* 28 (1973) 213.
- [7] D. R. Salahub and M. C. Zerner, Eds., *The Challenge of d and f Electrons*, ACS, Washington, D.C., (1989).
- [8] R. G. Parr and W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford Univ. Press, Oxford (1989).
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical Review* 136 (1964) B864.
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, *Physical Review* 140 (1965) A1133.
- [11] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 38 (1988) 3098.
- [12] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Physical Review B* 37 (1988) 785.

- [13] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll and H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* 157(1989) 200.
- [14] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [15] J. A. Pople, M. Head-Gordon, D. J. Fox, K. Raghavachari and L. A. Curtiss, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 5622.
- [16] L. A. Curtiss, C. Jones, G. W. Trucks, K. Raghavachari and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 2537.
- [17] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, V. Rassolov, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 109 (1998) 7764.
- [18] A.G. Baboul, L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, 110 (1999) 7650.
- [19] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, *Theor. Chem. Acc.*, 108 (2002) 61.
- [20] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, Gaussian 98, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- [21] P.J. Robinson, K.A. Holbrook, *Unimolecular Reactions*, Wiley, London, 1972.
- [22] M. Quack, J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 78 (1974) 240.
- [23] J. Troe, *J. Chem. Phys.*, 66 (1977) 4745.
- [24] J. Troe, *J. Chem. Phys.*, 66 (1977) 4758.
- [25] J. Troe, *J. Phys. Chem.*, 83 (1979) 114.
- [26] K. Luther, J. Troe, *Influence of Temperature on Unimolecular and Termolecular Reactions*, Capítulo 2 de *Reactions of Small Transient Species*, Academic Press, London, 1983.
- [27] C.J. Cobos, *Int. J. Chem. Kinetics*, 18 (1986) 459-472.
- [28] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*. Wiley, London, Segunda edición, (1963).
- [29] R.C. Reid, T.K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw Hill, New York, Segunda edición (1966).
- [30] S.E. Stein, B.S. Rabinovitch, *J. Chem. Phys.*, 58 (1973) 2438.
- [31] W. Forst, *Theory of Unimolecular Reactions*, Academic, New York, 1973.
- [32] G.Z. Whitten, B.S. Rabinovitch, *J. Chem. Phys.*, 38 (1963) 2466; 41 (1964) 1883.
- [33] M. Quack, J. Troe, *In Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives*, Vol 6B, (D. Henderson ed.), p 199, Academic Press, New York (1981).
- [34] J. Troe, *J. Chem. Phys.*, 75 (1981) 226.
- [35] J. Troe, *J. Chem. Phys.*, 79 (1983) 6017.
- [36] L. Brower, C.J. Cobos, J. Troe, H.R. Dübal and F.F. Crim, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 6171.
- [37] C.J. Cobos, J. Troe, *J. Chem. Phys.*, 83 (1985) 1010.
- [38] A.I. Maergoiz, E.E. Nikitin, J. Troe, V.G. Ushakov, *J. Chem. Phys.*, 108 (1998) 9987.
- [39] A.I. Maergoiz, E.E. Nikitin, J. Troe, V.G. Ushakov, *J. Chem. Phys.*, 117 (2002) 4201.

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 descriptas 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	Conformero 1	Conformero 2	Conformero 3	Conformero 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

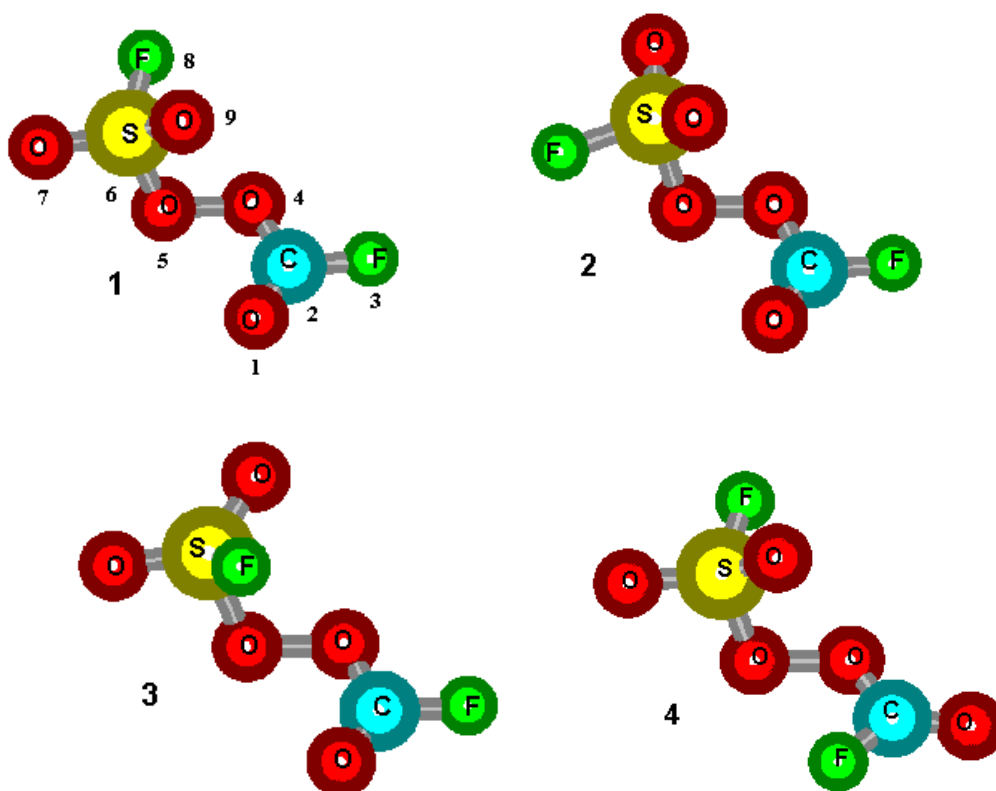


Figura 1. Estructuras de los conformeros del peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ y de los estados de transición rotacionales que los vinculan optimizadas al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df).

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 confórmer 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]
	1,410	1,555	1,654	---	---	111,0	99,0	---	---	^{a,b}
FS(O ₂)OH	1,412	1,540	1,518	---	---	---	100,7	---	---	[17,18]
FS(O ₂)OF	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 $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ son similares en todos los compuestos listados aquí que también poseen este grupo, como por ejemplo $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OH}$, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl}$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCH}_3$. En promedio, las longitudes de los enlaces y los ángulos obtenidos experimentalmente sólo difieren en $\pm 0,02 \text{ \AA}$ y $\pm 5^\circ$ de los calculados para el $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$. Por otro lado, el peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ puede compararse con $\text{FC}(\text{O})\text{OO}(\text{O})\text{CF}$, $\text{FC}(\text{O})\text{OONO}_2$ y $\text{FC}(\text{O})\text{ONO}$, ya que las tres especies poseen el grupo $\text{FC}(\text{O})\text{O}$. 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 $\pm 0,01 \text{ \AA}$. La mayor diferencia en estos parámetros se da con los valores calculados del $\text{FC}(\text{O})\text{ONO}$, 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 $\text{FC}(\text{O})\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$. Si se los compara con los valores experimentales respectivos puede apreciarse que las desviaciones medias en las longitudes de enlace y los ángulos en $\text{FC}(\text{O})\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ son solo de $\pm 0,008 \text{ \AA}$ y 2° , mientras que para $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ son de $\pm 0,01 \text{ \AA}$ 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 $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ 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 $\text{FC}(\text{O})\text{O}$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ de las especies dadas en la Tabla 7 con los del peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$, se observa que son similares. Por ejemplo, los estiramientos de los enlaces C=O, C-F y C-O del peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ (1960 , 1171 y 992 cm^{-1} , respectivamente) aparecen en la misma zona que en $\text{FC}(\text{O})\text{OO}(\text{O})\text{CF}$, $\text{FC}(\text{O})\text{OONO}_2$ y $\text{FC}(\text{O})\text{ONO}$. Además, para estos compuestos las frecuencias correspondientes a la deformación fuera del plano $\text{FC}(\text{O})$ 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 SO_2 , bending del SO_2 y estiramientos S-F y S-O del grupo $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ en el peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ al compararlas con las encontradas experimentalmente para $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OH}$, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl}$, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OOSF}_5$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$. Por último, si se examina el estiramiento O-O en los peróxidos simétricos y en el determinado en este trabajo, se encuentra que el $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ presenta un valor de 915 cm^{-1} que resulta mas cercano al valor de 1005 cm^{-1} [22] (914 cm^{-1} [23]) del $\text{FC}(\text{O})\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ que al valor de 795 cm^{-1} del $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ [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 $\text{CF}_3\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$. En este caso las frecuencias de este estiramiento son de 890 , 795 y 863 cm^{-1} para CF_3OOCF_3 [25], $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ [24] y $\text{CF}_3\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ [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 $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OOSF}_5$ [26] cuya frecuencia de estiramiento O-O es de 740 cm^{-1} , la cual es aun mas baja que la del SF_5OOSF_5 (751 cm^{-1}). Este podría ser el caso del peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ 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 $\text{FC}(\text{O})\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ 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 $\text{FC}(\text{O})\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ 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 $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ 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 $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ 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 $\text{FC}(\text{O})\underline{\text{O}}$	260	0,3		263	0,4		259	0,8	
345	0,3	rock $\text{FC}(\text{O})\text{O}$	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 $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ (o umbrellar $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$)	506	20		514	21		517	20	
547	56	bend $\text{FCO} + \text{bend OSO}$	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 $\text{FC}(\text{O})$	756	47		754	41		745	13	
764	82	est. $\text{F}(\text{O}_2)\text{S-O}$	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. $\text{F}(\text{O})\text{C-O}$	1012	13		994	34		930	33	
1171	529	est. C-F	1170	481		1172	600		1210	262	
1250	111	est. sim. $\text{O}=\text{S}=\text{O}$	1256	150		1253	113		1254	228	
1499	222	est. asim. $\text{O}=\text{S}=\text{O}$	1480	233		1500	217		1493	222	
1960	372	est. $\text{C}=\text{O}$	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 FS(O₂)OO(O)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]
FS(O ₂)OH	1960	1171	992	915	756	89	1499	1250	823	764	547 ^b	^c
FS(O ₂)OF	---	---	---	---	---	---	1486	1243	823 ^b	896 ^b	562 ^b	[17,18]
FS(O ₂)OC1	---	---	---	---	---	---	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				$\text{FS(O}_2\text{)OO(O}_2\text{)SF}$			
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. (Raman) ^{d,c}
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);

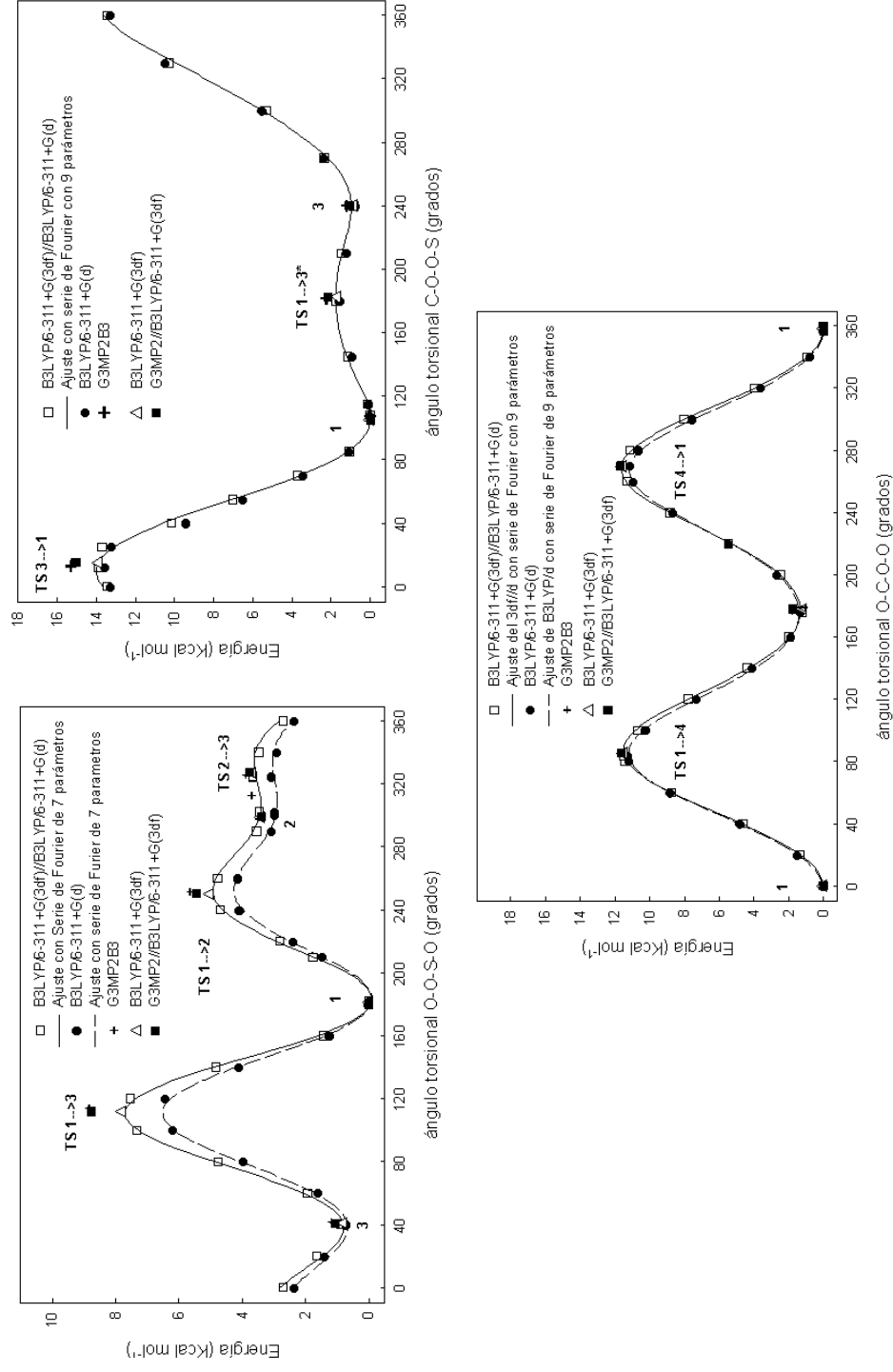


Figura 2. Energía potencial para las rotaciones internas alrededor de los enlaces OC-OO, CO-OS y OO-SO en el peróxido FS(O₂)OO(O)CF.

anti-anti (confórmero 2) ; anti-gauche (confórmero 3) y syn-gauche (confórmero 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 $E_{\text{térmica}} = \sum [h\nu_i / (\exp(h\nu_i/kT) - 1)] + (3/2)kT$, donde h es la constante de Planck, k la constante de Boltzmann y ν_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.

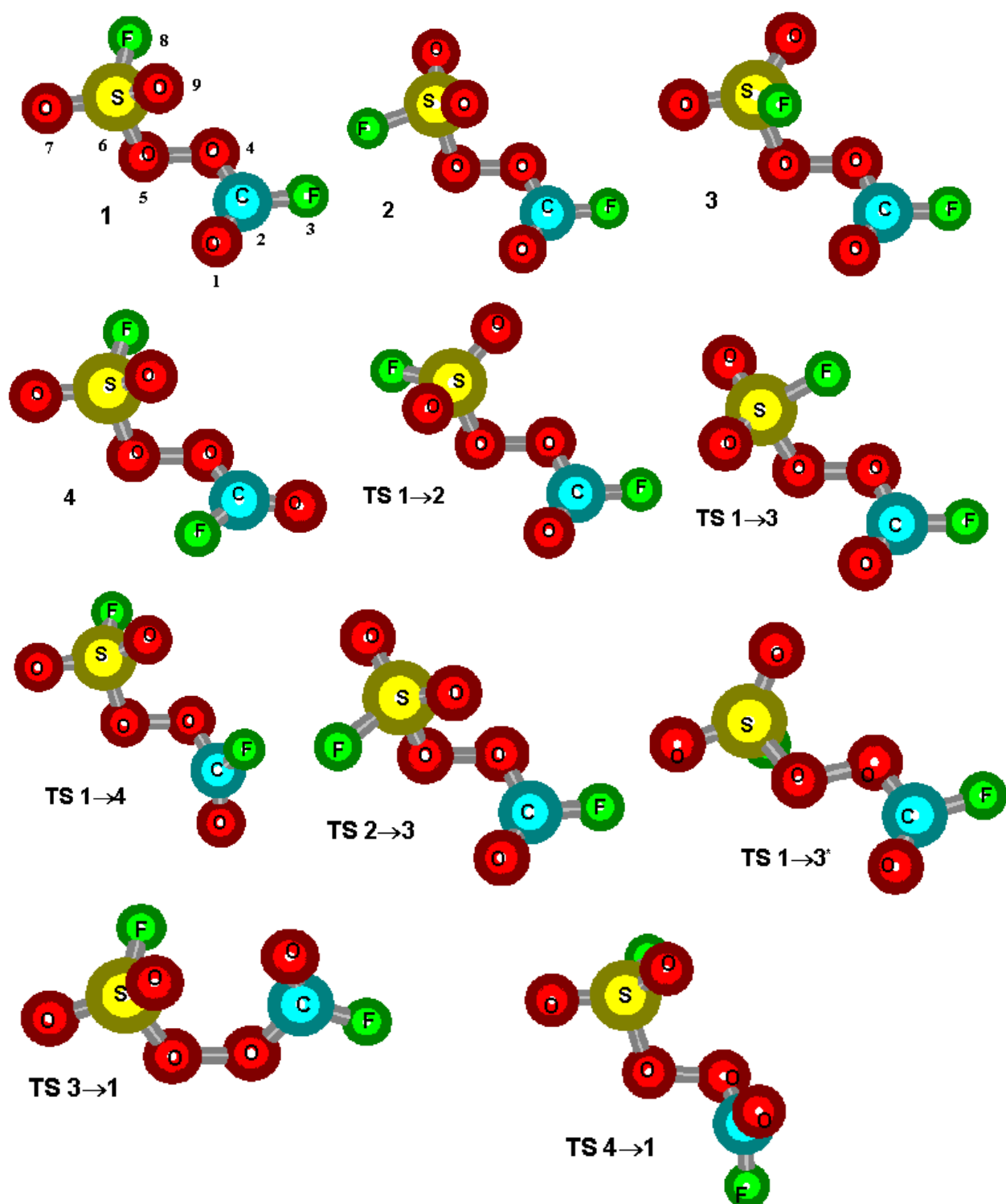


Figura 3. Estructuras de los conformeros del peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ y de los estados de transición rotacionales que los vinculan optimizadas al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df).

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

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

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 $\Delta H_{f,0}^o$ (FSO₂)=-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].

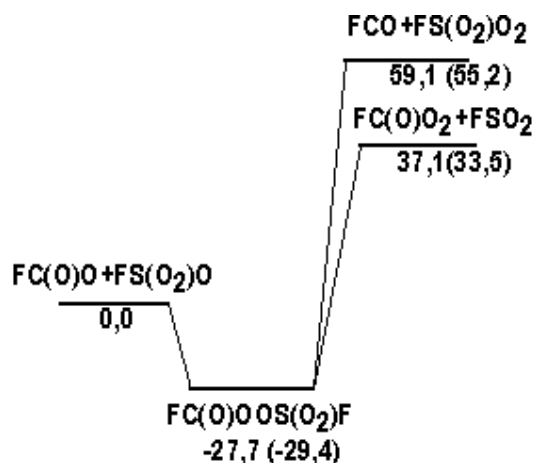


Figura 4. Diagrama esquemático de la superficie de energía potencial para la reacción entre $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y $\text{FC}(\text{O})\text{O}$ ($\Delta H_{\text{r},0}^\circ$ en kcal mol^{-1}), calculado con los $\Delta H_{\text{f},0}^\circ$ determinados a partir de reacciones isodésmicas 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 $\Delta H_{\text{r},298}^\circ = -19,8 \text{ kcal mol}^{-1}$, que surge de los $\Delta H_{\text{f},298}^\circ$ del Apéndice A y $\Delta H_{\text{f},298}^\circ(\text{CO}_2) = -94,05 \pm 0,03 \text{ kcal mol}^{-1}$ [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 $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y $\text{FC}(\text{O})\text{O}$ se recombinan exclusivamente de acuerdo a la reacción $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{FC}(\text{O})\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{OCF} + \text{M}$.

En la Tabla 11 se dan las entalpías de disociación para los peróxidos $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$, $\text{FC}(\text{O})\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ calculadas con las entalpías de formación del Apéndice A, y a partir de cálculos directos con las H°_{298} de cada especie. También se comparan estos resultados con los valores experimentales conocidos. Para el peróxido $\text{FC}(\text{O})\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ tanto el valor encontrado con las entalpías de formación de reacciones isodésmicas como el de cálculos directos (ambos con el modelo $\text{G3}(\text{MP2})//\text{B3LYP}/6\text{-}311++\text{G}(3\text{df},3\text{pd})$) están en muy buen acuerdo con el valor experimental de 31 ± 3 kcal mol⁻¹ [39]. No ocurre lo mismo para el peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$, 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 $\text{G3}(\text{MP2})//\text{B3LYP}/6\text{-}311++\text{G}(3\text{df},3\text{pd})$ y $\text{G3}/\text{B3LYP}/6\text{-}311++\text{G}(3\text{df},3\text{pd})$. 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 $\text{FC}(\text{O})\text{OO}(\text{O})\text{CF}$. Los resultados indican que luego de formarse, el peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ se estabiliza por colisiones. Sin embargo, como presenta una energía de disociación O–O menor que la del peróxido más estable $\text{FC}(\text{O})\text{OO}(\text{O})\text{CF}$, una muestra gaseosa de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ finalmente se degradará formándose el peróxido $\text{FC}(\text{O})\text{OO}(\text{O})\text{CF}$.

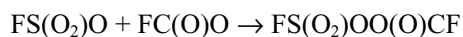
Tabla 11. Entalpías de disociación ($\Delta H^\circ_{\text{r},298}$ en kcal mol⁻¹) para los peróxidos $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$, $\text{FC}(\text{O})\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$.

Nivel de teoría	$\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF} \rightarrow$	$\text{FC}(\text{O})\text{OO}(\text{O})\text{CF} \rightarrow$	$\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF} \rightarrow$
	$\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{FC}(\text{O})\text{O}$	$2 \text{FC}(\text{O})\text{O}$	$2 \text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$
	$\Delta H^\circ_{\text{r},298}$	$\Delta H^\circ_{\text{r},298}$	$\Delta H^\circ_{\text{r},298}$
Con $\Delta H^\circ_{\text{f},298}$ de isod. Apéndice A ^a	28,0	28,2	26,1
$\text{G3}(\text{MP2})//\text{B3LYP}/6\text{-}311+\text{G}(3\text{df})$	29,7	28,8	---
Experimental	---	31 ± 3 [58]	22,1 [59]

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

D. Análisis cinético teórico de la reacción $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{FC}(\text{O})\text{O} \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$

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 $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ 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 $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ se emplearon las frecuencias experimentales de 1177,7 (2), 1055,5, 839,3, 604,1 (2), 533,5 y 369,4 (2) cm^{-1} [31], y las constantes rotacionales calculadas de 0,181, 0,171 y 0,171 cm^{-1} . Para el radical $\text{FC}(\text{O})\text{O}$ 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 $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ (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).

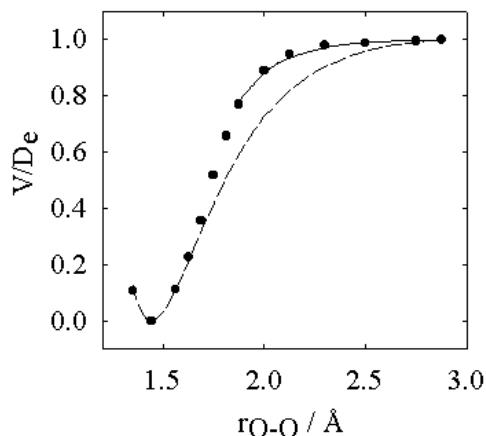


Figura 5. Dependencia del potencial electrónico del $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ con la distancia O-O. Los círculos corresponde a los cálculos al nivel B3LYP/6-311+G(3d), la línea sólida indica el ajuste con una función de Morse con $\beta=4.99 \text{ \AA}^{-1}$, y la línea de 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 $\alpha/\beta=0.46\pm0.09$ [41], empleado comúnmente para predecir satisfactoriamente constantes de velocidad desconocidas, se obtuvo $k_\infty=3.3\times10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 300 K. Este es próximo al experimental de $1.0\times10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 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 $8.1\times10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 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 rotovibracionales 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.

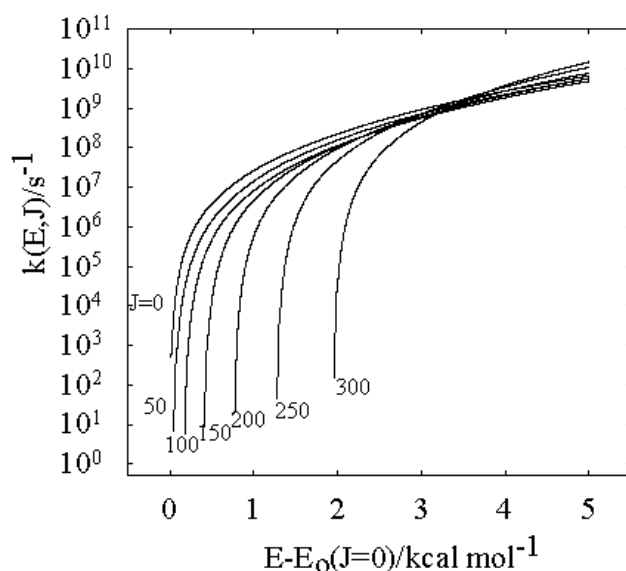


Figura 6. Constante específica de velocidad para la reacción $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF} \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{FC}(\text{O})\text{O}$ calculada con $\alpha/\beta=0,401$.

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

A. Geometría y frecuencias vibracionales 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.

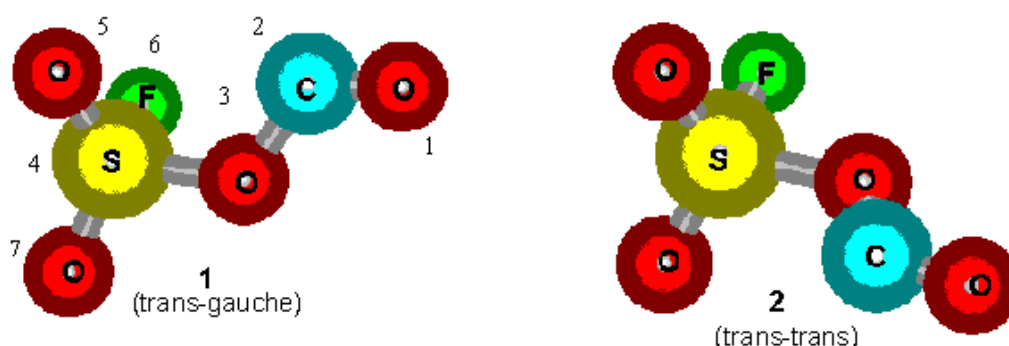


Figura 7. Estructuras de los conformeros del radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$ optimizadas al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df).

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 $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$, 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 ($\text{X}=\text{F}$, Cl) es la más estable [19]. Por otro lado, la conformación trans para la cadena $\text{O}=\text{C-O-S}$ del $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$ está de acuerdo con la encontrada para los radicales CF_3OCO (trans-trans con respecto a la cadena F-C-O-C=O , calculada al nivel de teoría B3LYP/6-311G(d,p) [42]) y CH_3OCO (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 mas de $\pm 0,02$ Å y $\pm 0,6^\circ$ respectivamente, de los valores encontrados con el funcional B3LYP.

Si se compara la geometría del conformero más estable del radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$ 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 $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ presentes en el radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$ son similares a los de otros compuestos que también poseen este grupo, como por ejemplo $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl}$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCH}_3$. En promedio, las longitudes de los enlaces y los ángulos sólo difieren en $\pm 0,02$ Å y $\pm 2,0^\circ$ con los estimados para el $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$. Por otra parte, el radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$ puede compararse con los radicales CF_3OCO y CH_3OCO . La longitud del enlace C2-O3 en el radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$ es de 1,385 Å, que es semejante a la distancia $r(\text{C-O})=1,372$ Å del radical CF_3OCO en su conformación más estable [42]. La especie CH_3OCO presenta un valor de $r(\text{C-O})=1,339$ Å, que resulta menor que los anteriores [43]. Por otro lado, el ángulo O-C=O es similar para $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$ y CF_3OCO , pero difieren en mas de 2 grados con el de CH_3OCO .

Tabla 13. Algunos parámetros geométricos del $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$ y compuestos relacionados (Longitudes de enlace en angstrom y ángulos en grados).

Especie	$r(\text{S=O})$	$r(\text{S-F})$	$r(\text{O-S})$	$r(\text{C-O})$	$r(\text{C=O})$	$\text{A}(\text{O-S=O})$	$\text{A}(\text{O-S-F})$	$\text{A}(\text{O-C=O})$	Ref.
$\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$	1,411	1,563	1,624	1,385	1,165	110,5	97,5	124,4	^{a,c}
$\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$	1,406	1,539	1,620	---	---	107,2	98,2	---	[4] ^e
$\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$	1,409	1,545	1,606	---	---	108,8	94,0	---	[19] ^c
$\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl}$	1,401	1,537	1,589	---	---	108,3	100,1	---	[19] ^c
$\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCH}_3$	1,410	1,545	1,558	1,420	---	109,5	96,8	---	[20] ^c
CF_3OCO	---	---	---	1,372	1,171	---	---	124,8	[42] ^c
CH_3OCO	---	---	---	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 $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$ 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 $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$ 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 $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$	433	3	bend $\text{O}=\text{S}=\text{O}$
514	13	rock FSO_2	514	22	rock FSO_2
523	15	umbrella $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$	518	11	umbrella $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$
606	138	wag $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$	605	144	wag $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$
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. $\text{O}=\text{S}=\text{O}$	1254	146	est. sim. $\text{O}=\text{S}=\text{O}$
1497	244	est. asim. $\text{O}=\text{S}=\text{O}$	1485	243	est. asim. $\text{O}=\text{S}=\text{O}$
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).

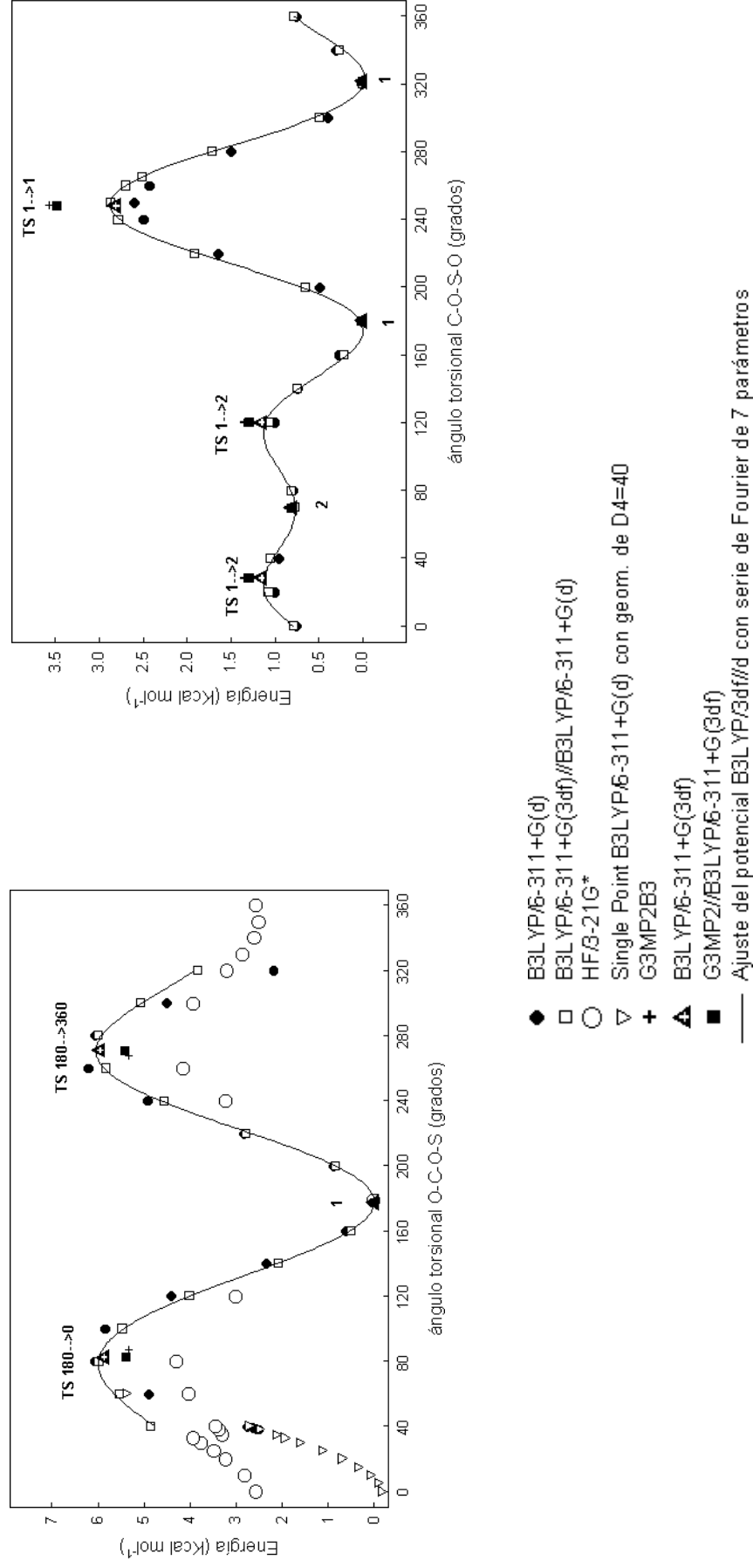


Figura 8. Energía potencial para las rotaciones internas alrededor de los enlaces CO-SO y OC-OS en el radical FS(O₂)OCO.

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.

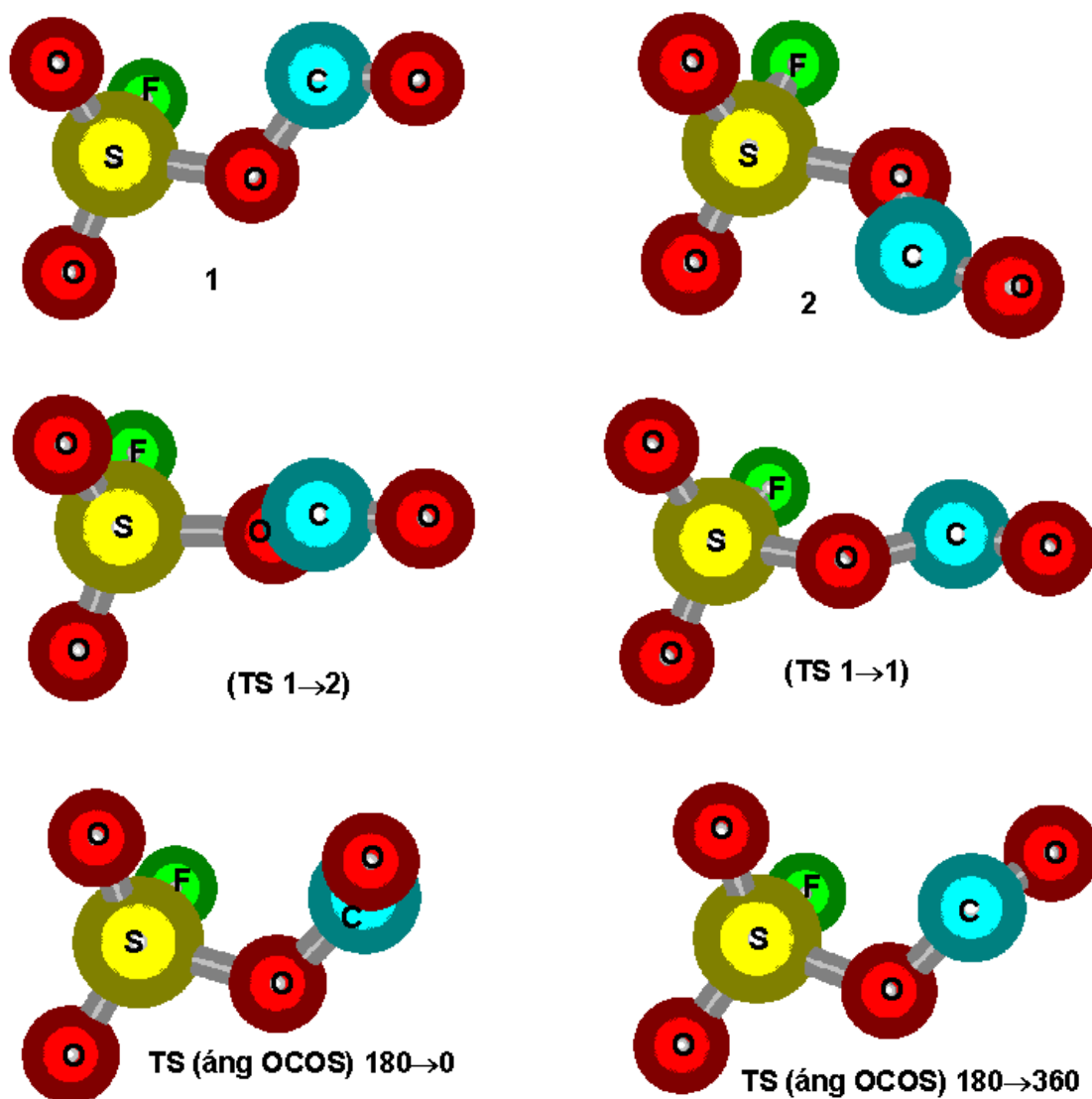


Figura 9. Estructuras de los conformeros del radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$ y de los estados de transición rotacionales que los vinculan optimizadas al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df).

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 $V_o=5,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, la frecuencia correspondiente a esa torsión es de $\nu_{\text{tors}} = 158 \text{ cm}^{-1}$ y el momento de inercia I_m , estimado a partir de la geometría B3LYP/6-311+G(3df) según se indicó anteriormente, es de $I_m = 14,1 \text{ amu } \text{\AA}^2$. 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 $V_o=3,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, la frecuencia correspondiente a la torsión S-O es de $\nu_{\text{tors}} = 78 \text{ cm}^{-1}$ e $I_m = 35,9 \text{ amu } \text{\AA}^2$. 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 $\text{FS(O}_2\text{)OCO}$ 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 $\text{FS(O}_2\text{)O} + \text{CO} \rightarrow \text{FS(O}_2\text{)OCO}$

Como se explicó en el Capítulo I.2. hemos estudiado mediante la técnica de fotólisis flash con láser las reacciones de recombinación de $\text{FS(O}_2\text{)O}$ 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 $(4,3 \pm 0,9) \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 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 $\text{FS(O}_2\text{)O} + \text{CO} \rightarrow \text{FS(O}_2\text{)OCO}$ 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 $\text{FS(O}_2\text{)OCO}$, los estados de transición $[\text{FS(O}_2\text{)O} \cdots \text{CO}]^\ddagger$ y $[\text{FS(O}_2) \cdots \text{OCO}]^\ddagger$ y el radical FSO_2 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 CO_2 [44], 2169,5 cm^{-1} para el CO y para el radical $\text{FS(O}_2\text{)O}$ 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 sobrepasar una barrera electrónica.

Tabla 17. Entalpías de reacción y barreras de activación (ΔH°_0 en kcal mol^{-1}) para la reacción $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}+\text{CO}$.

Nivel de teoría	FS(O ₂)O+CO→ FS(O ₂)OCO		FS(O ₂)OCO→ FSO ₂ +CO ₂		FS(O ₂)O+CO→ FSO ₂ +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 $\Delta H^\circ_{f,0}$	-5,3	---	-36,5	---	-41,8

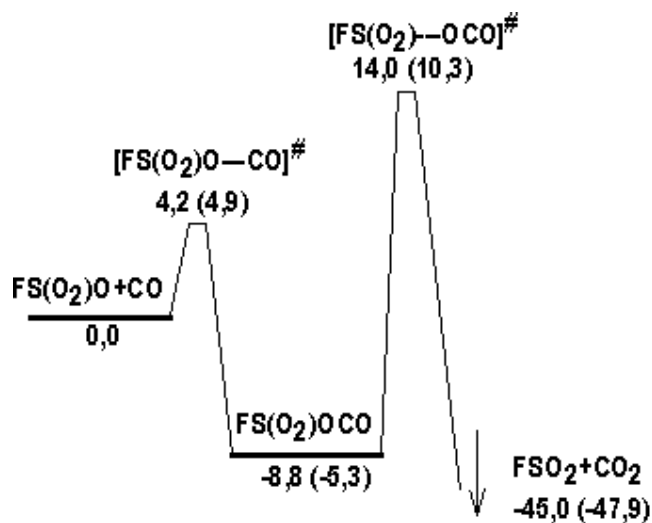
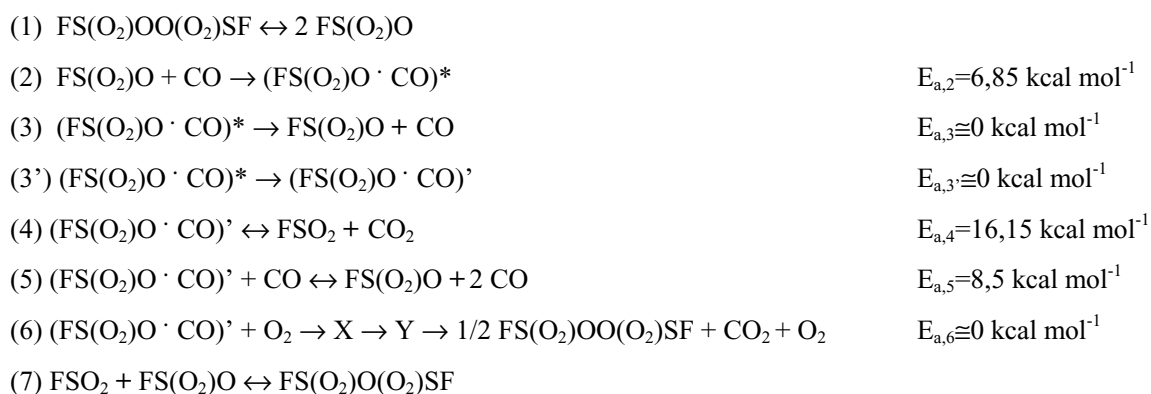


Figura 10. Diagrama esquemático de la superficie de energía potencial para la reacción entre $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y CO calculado con el modelo G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df). Entre paréntesis se dan los resultados con el funcional B3LYP/6-311+G(3df) (en kcal mol^{-1}).

Para la reacción $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$ los $\Delta H^\circ_{r,0}$ 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 $\Delta H^\circ_{r,0}$ 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 mas 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 $\Delta H^\circ_{r,0}$ a partir de las $\Delta H^\circ_{f,0}$ 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): $\Delta H^\circ_{f,0}(\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}) = -152,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (G3(MP2)//B3LYP/6-311++G(3df,3pd)); $\Delta H^\circ_{f,0}(\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}) = -120,0 \pm 3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (G3(MP2)//B3LYP/6-311++G(3df,3pd)) y $\Delta H^\circ_{f,0}(\text{FSO}_2) = -95,0 \pm 3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (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 ($\Delta H_0^\# = 4,2 \text{ kcal mol}^{-1}$) es de $E_{a,\infty} = \Delta H_0^\# + 2 \text{ RT} = 5,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, 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) ($\Delta H_0^\# = 4,9 \text{ kcal mol}^{-1}$) 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 $\Delta H_0^\# = 22,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ es de $23,4 \text{ kcal mol}^{-1}$. Asimismo, el valor obtenido con el funcional B3LYP/6-311+G(3df) partiendo de $\Delta H_0^\# = 15,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ 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 $\Delta H_0^\#$ 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 $4,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ para la barrera de esta reacción proveniente del cálculo G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df) se obtuvo un valor de $k_{\infty}=2,1 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ moléc.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y con la barrera de $4,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ del cálculo B3LYP/6-311+G(3df) un valor de $k_{\infty}=6,3 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ moléc.}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Este último valor solo difiere en un factor 1,5 de nuestro valor experimental de $4,3 \pm 0,9 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ moléc.}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Para reproducir este valor de k_{∞} se necesitaría una barrera electrónica de $5,1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Si se emplea la barrera de $5,67 \text{ kcal mol}^{-1}$, que surge de la energía de activación experimental de $6,85 \text{ kcal mol}^{-1}$, la k_{∞} que resulta es de $1,6 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ moléc.}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

En los cálculos anteriores de k_{∞} con la teoría del estado de transición fue necesario calcular las funciones de partición para $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$, CO y $[\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} \cdots \text{CO}]^{\ddagger}$, 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 $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$ se pueden considerar dos rotaciones internas correspondientes a los enlaces CO-SO y OC-OS . En el caso del estado de transición $[\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} \cdots \text{CO}]^{\ddagger}$ 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 $Q_{\text{rot int}}^{\text{free}} = 11,381(T/1000 \text{ K } I_{\text{m}}/\text{uma } \text{\AA}^2)^{1/2}$ 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 $57,7 \text{ uma } \text{\AA}^2$. 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 $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{CO}$: $2,1 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ moléc.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (con $\Delta H_0^{\ddagger} = 4,2 \text{ kcal mol}^{-1}$) y $6,4 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ moléc.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (con $\Delta H_0^{\ddagger} = 4,9 \text{ kcal mol}^{-1}$). 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 $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ y en el radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$, 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 $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ presenta una estructura anti-gauche⁺ respecto a los ángulos diedros F3-C2-O4-O5 y O4-O5-S6-F8 , siendo este último de $70,3^\circ$. La longitud del enlace O-O y el ángulo diedro C-O-O-S tienen valores intermedios a los

encontrados experimentalmente en los peróxidos $\text{FC}(\text{O})\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$. En el radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$ 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 $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$: 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. De estos resultados surge que a 298 K las rotaciones internas en el peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ están prácticamente restringidas y sólo en promedio el 5% de las moléculas podrían rotar libremente.
- El radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$ presenta 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} (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 $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ de 28,0 kcal mol^{-1} a 298 K (27,7 kcal mol^{-1} a 0 K). Esta es superior a la que presenta el $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$, pero es inferior a la del $\text{FC}(\text{O})\text{OO}(\text{O})\text{CF}$.
- 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 $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{FC}(\text{O})\text{O} \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ 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 $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$. Con un 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 una constante de velocidad de $2,1 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y con una barrera de 4,9 kcal mol^{-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. Przhivalskii, *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.

Capítulo II.3

Cálculos termoquímicos y cinéticos relacionados con el sistema $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}/(\text{ClCO})_2/\text{He}$

En el presente Capítulo se analiza la energética de algunas reacciones relacionadas con los procesos que podrían ocurrir durante la fotólisis de mezclas de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$, $(\text{ClCO})_2$ y He a 193 nm, estudiado experimentalmente en el Capítulo I.3. Se llevó a cabo también una interpretación teórica de la constante de velocidad de la reacción $\text{Cl} + \text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl} + \text{M}$ mediante la versión simplificada del modelo de canales estadísticamente adiabáticos (SACM) en la región de “fall-off”. Se utilizó para ello la superficie de energía potencial calculada por métodos de orbitales moleculares *ab initio*. Además, con la teoría de reacciones unimoleculares se predijo la constante de velocidad específica para la descomposición $\text{ClCO}^* \rightarrow \text{Cl} + \text{CO}$, discutida también en el Capítulo I.3.

II.3.1. Análisis teórico de la energética de algunas reacciones relacionadas con este sistema

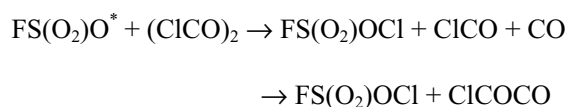
Resultó de interés determinar las entalpías a 298 K de algunas reacciones que están relacionadas con el mecanismo de reacción planteado para explicar la fotólisis simultánea a 193 nm de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ y $(\text{ClCO})_2$. Para ello se emplearon las entalpías de formación estándar determinadas en este trabajo para $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl}$, $(\text{ClCO})_2$ y ClCOCO . Como se detalla en el Apéndice A, los valores obtenidos a partir de reacciones isodésmicas al nivel de teoría $\text{G3}(\text{MP2})//\text{B3LYP}/6\text{-}311++\text{G}(3\text{df},3\text{pd})$ son: $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl}) = -136,4 \text{ kcal mol}^{-1}$; $\Delta H_{f,298}^\circ((\text{ClCO})_2) = -78,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{ClCOCO}) = -29,3 \text{ kcal mol}^{-1}$.

En la Tabla 1 se dan las entalpías a 298 K de algunas reacciones de interés relacionadas con los sistemas estudiados en el Capítulo I.3. , calculadas con las entalpías de formación mencionadas anteriormente, las entalpías de formación conocidas de las otras especies involucradas tomadas de la referencia [1] y el valor correspondiente al radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$, $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}) = -122,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, determinado también en este trabajo de tesis por reacciones isodésmicas, según se detalla en el Apéndice A. Asimismo, para comparar con los resultados anteriores, en la Tabla 1 se listan los valores de las entalpías de reacción calculadas directamente a partir de las entalpías a 298 K de cada especie a varios niveles de teoría.

Tabla 1. Entalpías de reacción, $\Delta H_{r,298}^{\circ}$. Los valores en letra cursiva corresponden a las entalpías determinadas a partir de las entalpías de formación de las especies. Para $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl}$, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$, $(\text{ClCO})_2$ y ClCOCO se emplean las entalpías de formación calculadas por medio de reacciones isodésmicas al nivel $\text{G3}(\text{MP2})//\text{B3LYP}/6\text{-}311++\text{G}(3\text{df},3\text{pd})$, mientras que para ClCO , Cl y CO se emplearon las entalpías de formación de la referencia [1]. También se presentan los valores correspondientes a cálculos directos con las entalpías a 298 K de cada especie a los niveles de teoría: $\text{B3LYP}/6\text{-}311++\text{G}(3\text{df},3\text{pd})$, $\text{G3}(\text{MP2})\text{B3}$ y $\text{G3}(\text{MP2})//\text{B3LYP}/6\text{-}311++\text{G}(3\text{df},3\text{pd})$. Todos los resultados en kcal mol^{-1} . Los números entre paréntesis corresponden a valores experimentales.

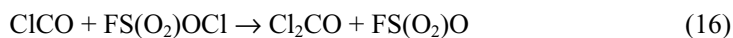
Reacción	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$			
	$\text{B3LYP}/6\text{-}311++\text{G}(3\text{df})$	$\text{G3}(\text{MP2})\text{B3}$	$\text{G3}(\text{MP2})//\text{B3LYP}/6\text{-}311++\text{G}(3\text{df})$	
$\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + (\text{ClCO})_2 \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl} + \text{ClCO} + \text{CO}$	36,5	29,5	<i>31,8</i>	29,7
$\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + (\text{ClCO})_2 \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl} + \text{ClCOCO}$	35,5	32,9	<i>34,8</i>	33,2
$\text{ClCO} + \text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl} \rightarrow \text{Cl}_2\text{CO} + \text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$	-36,0	-30,8	<i>-32,5</i>	-31,0
$\text{ClCOCO} \rightarrow \text{Cl} + 2 \text{CO}$	12,6	3,3	<i>5,5</i>	3,3
$\text{ClCOCO} \rightarrow \text{ClCO} + \text{CO}$	0,9	-3,3	<i>-3,0</i>	-3,5
$\text{ClCOCO} \rightarrow [\text{ClCO}--\text{CO}]^{\#}$	7,5	6,5	---	6,4
$\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl} \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{Cl}$	36,2	46,1	<i>43,4</i>	46,0
			(45±1,5 [2])	
$(\text{ClCO})_2 \rightarrow \text{ClCO} + \text{Cl} + \text{CO}$	72,6	75,7	<i>75,2</i>	75,7
$(\text{ClCO})_2 \rightarrow 2 \text{ClCO}$	61,0	69,0	<i>66,7</i>	68,9
$\text{ClCO} \rightarrow \text{Cl} + \text{CO}$	11,7	6,7	<i>8,5</i>	6,8
$\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{ClCO} \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl} + \text{CO}$	-24,5	-39,5	<i>-34,9</i>	-39,2

Para determinar cuales podrían ser los posibles productos de la reacción (15) del mecanismo propuesto en el capítulo I.3.3., es decir,



se estudió la energética de la especie ClCOCO . Se calculó el estado de transición al aumentar la longitud del enlace C-C en la especie ClCOCO , es decir, $\text{ClCOCO} \rightarrow [\text{ClCO}--\text{CO}]^{\#} \rightarrow \text{ClCO} + \text{CO}$. Los resultados de la Tabla 1 indican que la ruptura de este enlace es un procesos exotérmico en aproximadamente 3 kcal mol^{-1} con una barrera cercana a 6,5 kcal mol^{-1} . Por lo tanto es de esperar que los productos de la reacción (15) sean $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl}$, ClCO y CO , lo cual se tuvo en cuenta en el mecanismo de reacción propuesto.

Con respecto a las entalpías de las reacciones



a 298 K se obtuvieron respectivamente los valores de 31,8 y -32,5 kcal mol⁻¹ a partir de las entalpías de formación de cada especie involucrada. De acuerdo a estos resultados, la reacción (15a) es endotérmica, de manera que es baja la probabilidad de que ocurra. Sin embargo, según se conoce de las Referencias [3-5], las especies FS(O₂)O (B²E) tienen una energía mayor o igual a 37,1 kcal mol⁻¹, entonces las especies FS(O₂)O* podrían tener suficiente energía como para reaccionar con el (ClCO)₂ según la reacción (15) del mecanismo propuesto en la sección anterior.

Por otro lado, la reacción (16) es exotérmica, por lo tanto, desde el punto de vista termodinámico, puede ocurrir.

Por el contrario, si bien la reacción entre los radicales FS(O₂)O y ClCO para dar FS(O₂)OCl y CO es exotérmica en aproximadamente 34,9, esta no se incluyó en dicho mecanismo pues no contribuía al ajuste de las señales experimentales.

En la Tabla 1 se indica además la energética de la descomposición del cloruro de oxalilo (ClCO)₂, la cual está de acuerdo con lo encontrado experimentalmente en la fotólisis a 193 nm de esta molécula [6,7]. Según estas investigaciones la energía de fotólisis a esta longitud de onda (148 kcal mol⁻¹) es suficiente para que se disocie en Cl, CO y ClCO, y para que posteriormente estos últimos radicales se descompongan dando Cl y CO. Nuestros resultados de la Tabla 1 son consistentes con las observaciones experimentales, pues la entalpía hallada para el primer proceso es de 75,2 kcal mol⁻¹ y la energía necesaria para romper la débil unión Cl-C es de aproximadamente 8,5 kcal mol⁻¹.

Con respecto a la entalpía de la reacción FS(O₂)OCl → FS(O₂)O + Cl, tanto el valor hallado a partir de las entalpías de formación estimadas en este trabajo de tesis (43,4 kcal mol⁻¹), como los determinados directamente a partir de las entalpías a 298 K de cada especie (46,1 y 46,0 kcal mol⁻¹ a los niveles G3(MP2)B3 y G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df), respectivamente) están en buen acuerdo con el valor experimental de 45±1,5 [2].

II. 3. 2. Análisis cinético teórico de la reacción Cl+FS(O₂)O+M→FS(O₂)OCl+M

Para estudiar la reacción Cl+FS(O₂)O+M→FS(O₂)OCl+M en todo el intervalo de presiones, se calculó la constante de velocidad en el límite de baja presión (k_o) pues no se disponía de información experimental

al respecto. Para el cálculo k_0 y del comportamiento de la constante de velocidad con la presión (curvas de “falloff”), se utilizaron las expresiones dadas en el Capítulo II.1.

Para ello, se realizaron cálculos de la energía potencial a medida que aumenta la longitud del enlace $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}-\text{Cl}$ a los niveles de teoría $\text{G3}(\text{MP2})\text{B3}$ y $\text{G3S}(\text{MP2})$ (este último no pudo calcularse para $r > 2,7$ Å). Cada punto de este potencial se obtuvo fijando una longitud de enlace O-Cl y realizando la optimización completa del resto de los parámetros geométricos. En la Figura 1 se muestran las distintas curvas obtenidas.

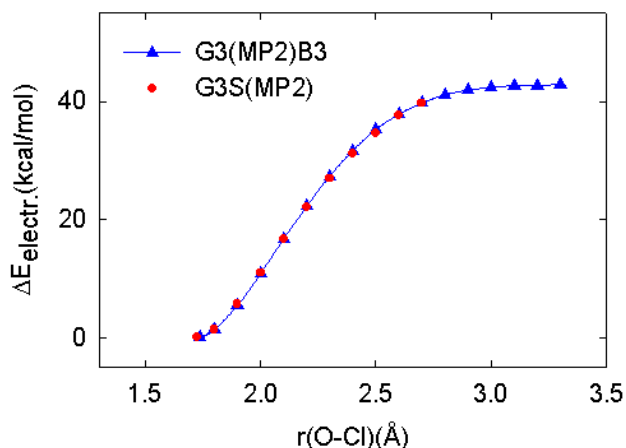


Figura 1. Dependencia del potencial electrónico del $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl}$ con la distancia O-Cl. Los círculos corresponden a los cálculos al nivel $\text{G3}(\text{MP2})\text{B3}$ y los cuadrados al $\text{G3S}(\text{MP2})$.

Puede observarse que el potencial radial no presenta ninguna barrera y que la energía de disociación está en acuerdo con el valor experimental de $45 \pm 1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ [2]. En la Tabla 1 se da la entalpía de disociación para $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl} \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{Cl}$ a 298 K, estimada tanto a partir de las entalpías de formación como de las entalpías de cada especie. En el primer caso se obtuvo un valor de $43,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($42,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ a 0 K). Mientras que en el segundo caso, se hallaron los valores de 46,1 ($45,8$ a 0 K) y 46,0 ($45,5$ a 0 K) kcal mol^{-1} , a los niveles de teoría $\text{G3}(\text{MP2})\text{B3}$ y $\text{G3}(\text{MP2})//\text{B3LYP}/6\text{-}311+\text{G}(3\text{df})$, respectivamente. En el cálculo de k_0 se empleó la entalpía a 0 K estimada en el primer caso ($E_0 = 42,9 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Fue necesario considerar las frecuencias vibracionales y las constantes rotacionales de todas las especies involucradas en la reacción. En los casos donde se disponía de datos experimentales, estos fueron considerados en los cálculos. Para la molécula de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl}$ las frecuencias experimentales usadas fueron: 1485, 1246, 855, 832, 704, 571, 530, 490, 387, 359, 208 y 95 cm^{-1} [8] (valores son muy similares a los obtenidos al nivel $\text{B3LYP}/6\text{-}311+\text{G}(3\text{df})$). Para el radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ se emplearon las frecuencias

experimentales conocidas de 1178 (2); 1056; 839; 604 (2); 534 y 369 (2) cm^{-1} [9]. Para ambas especies las constantes rotacionales consideradas fueron las resultantes de la optimización de las geometrías al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df): 0,163; 0,0580; 0,0575 cm^{-1} para $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl}$ y 0,181; 0,171; 0,171 cm^{-1} para $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$.

Otros datos que debieron emplearse para el cálculo de k_0 fueron los parámetros del potencial de Lennard-Jones para la molécula $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl}$ ($\sigma=5,3 \text{ \AA}$ y $\epsilon=385 \text{ K}$) y para el gas agregado M, que en este caso fue CF_4 ($\sigma_{\text{CF}_4}=4,49 \text{ \AA}$ y $\epsilon_{\text{CF}_4}=167 \text{ K}$). Por otro lado, en el factor F_{rot} del coeficiente k_0 , se tuvo en cuenta un potencial de van der Waals. Para el cálculo del factor $F_{\text{rot Int}}$, tuvo que considerarse la rotación interna alrededor del enlace O-Cl en la molécula de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl}$. De los cálculos del potencial torsional alrededor de este enlace, se estimó una barrera de $V_o=7 \text{ kcal mol}^{-1}$ al nivel de teoría CBS-q. Con esta barrera y con la frecuencia correspondiente a esta torsión ($\nu_t=95 \text{ cm}^{-1}$) se estimó el momento reducido de inercia para el movimiento torsional, I_m , requerido para el cálculo. Se empleó la expresión aproximada $h\nu_t/kT=(n/kT)(\frac{2V_o}{2I_m})^{1/2}$, siendo h la constante de Planck, k la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y π/\hbar ; de manera que el valor obtenido fue $I_m=4,57 \text{ uma \AA}^2$.

Puesto que $k_{\text{rec},0}=\beta_c k_{\text{rec},0}^{\text{SC}} [\text{M}]$ y considerando la eficiencia de colisión β_c del gas CF_4 igual a 0,5 se obtuvo el valor de $k_{\text{rec},0}=3,4 \times 10^{-26} [\text{CF}_4] \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 298 K. Este resultado, junto con el valor experimental de $k_{\text{rec},\infty}=(1,3 \pm 0,3) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, determinado en el Capítulo I.3., se emplearon para predecir el comportamiento del coeficiente de velocidad de esta reacción en función de la presión.

Para construir la curva de falloff se empleó la expresión detallada en el Capítulo I.1. En la Figura 5 del Capítulo I.3. puede observarse esta curva junto con las rectas correspondientes a $k_{\text{rec},\infty}$ y $k_{\text{rec},0}=3,4 \times 10^{-26} [\text{M}] \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Se incluyeron también, los resultados de los experimentos discutidos en dicho Capítulo, cuyo valor medio corresponde a $k_{\text{rec},\infty}$. Puede apreciarse que estos valores caen en la región donde el coeficiente de velocidad es independiente de la presión, lo cual corrobora que el promedio de los mismos corresponda a $k_{\text{rec},\infty}$. Además, el centro de la curva de falloff, dado por $k_{\text{rec},\infty}/k_{\text{rec},0}$ es de aproximadamente 0,1 Torr ($k_{\text{rec},\infty}/k_{\text{rec},0}^{\text{SC}}=0,06 \text{ Torr}$), de manera que a las presiones de los experimentos analizados en este trabajo no se espera una apreciable variación de la constante de velocidad con la presión.

Es importante aclarar que como en todos los experimentos no se empleó siempre el mismo gas agregado M, fue preciso considerar su concentración como

$$[\text{M}]=\sum_i \frac{\beta_{ci}}{\beta_{cR}} \frac{Z_{LJi}}{Z_{LJR}} [\text{M}_i] \quad (\text{A})$$

donde β_{ci} corresponde a la sección eficaz de colisión para el gas M_i y β_{cR} para el gas de referencia, Z_{Lji} es la frecuencia de colisión de Lennard Jones para el gas M_i y Z_{LJR} para el gas de referencia. Para el cálculo de los mismos se empleó la siguiente expresión (en $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$):

$$Z_{LJ} = \frac{8,87 \times 10^{-10} \left(\frac{T}{50\mu} \right)^{1/2} \left(\frac{\sigma_{\text{FSO}_3\text{Cl}} + \sigma_M}{10} \right)^2}{0,697 + 0,5185 \log \left(\frac{T}{\left(\left(\frac{\epsilon}{k} \right)_{\text{FSO}_3\text{Cl}} \left(\frac{\epsilon}{k} \right)_M \right)^{1/2}} \right)} \quad (\text{B})$$

donde μ es la masa reducida y σ y ϵ/k son los parámetros del potencial de Lennard Jones. Estos últimos parámetros correspondientes a las especies involucradas en este tratamiento, se extrajeron de la referencia [10]. De esta forma la concentración de M resultó $[M] = [\text{He}] + 2,52 [\text{CF}_4] + 1,21 [\text{N}_2] + 2,65 [\text{F}_2\text{SO}_3] + 2,45 [\text{Cl}_2]$. En la Tabla 2 se listan los valores empleados en este cálculo.

Tabla 2. Parámetros empleados en el cálculo de $[M]$ a partir de las expresiones (A) y (B).

especie	$\sigma(\text{\AA})$	ϵ/k (T K)	$Z_{LJ}(\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1})$	β_c	$\mu(\text{g})$
He	2,55	10	$5,87 \times 10^{-10}$	0,11	3,9
N ₂	3,74	82	$4,12 \times 10^{-10}$	0,19	23,2
Cl ₂	4,24	307	$3,96 \times 10^{-10}$	~0,4	46,5
CF ₄	4,49	167	$3,54 \times 10^{-10}$	0,46	53,2
FS(O ₂)OF	4,3	292	$3,42 \times 10^{-10}$	~0,5	62,9
FS(O ₂)OCl	5,3	385	$4,23 \times 10^{-10}$	~0,5	67,3

II. 3. 3. Análisis cinético teórico de la reacción $\text{ClCO}^* \rightarrow \text{Cl} + \text{CO}$

Para estimar el valor de la constante de velocidad $\text{ClCO}^* \rightarrow \text{Cl} + \text{CO}$, propuesta en el mecanismo que interpreta la fotólisis simultanea a 193 nm de $\text{FS(O}_2\text{)OO(O}_2\text{)SF}$ y $(\text{ClCO})_2$ dado en el Capítulo I.3., se calculó la constante específica de velocidad, $k(E, J)$. Esto se realizó según lo explicado en el Capítulo II.1. Puesto que no se conoce la energía de las especies ClCO^* , se consideró en el cálculo que la misma era igual a la energía de disociación a 0 K correspondiente a $\text{ClCO} \rightarrow \text{Cl} + \text{CO}$, de manera que el valor obtenido resulta a un límite inferior de la constante específica de velocidad.

Para los cálculos se emplearon las frecuencias del radical ClCO de 355, 593 y 1947 cm^{-1} , calculadas con el nivel B3LYP/6-311+G(3df). El valor utilizado como energía de disociación a 0 K fue de 7,6 kcal mol^{-1} , que corresponde al valor de 8,5 kcal mol^{-1} a 298 K dado en la Tabla 1. De esta forma se obtuvo un valor de $5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ para la constante específica de velocidad.

Por otro lado, de acuerdo a lo discutido en el Capítulo II.1., la constante de desactivación por colisiones está dada por

$$k_{\text{uni},0} \approx \beta_c Z_{\text{LJ}} [\text{M}]$$

De manera que para las presiones totales utilizadas en los experimentos descritos en el Capítulo I.3., de entre 10 y 290 Torr, se obtienen valores de constantes de desactivación por colisiones de entre 3×10^7 y $80 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, considerando la eficiencia de colisión y la frecuencia de colisión de Lennard-Jones típicas de $\beta_c \approx 0,3$ y $Z_{\text{LJ}} \approx 3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Estos resultados indican que la desexcitación por choques de ClCO* es despreciable comparada con la rápida disociación.

II.3.4. Referencias

- [1] *Chemical Kinetics and Photochemical Data for use in Atmospheric Studies*. JPL Publication No. 02-25 (Evaluation 14). (Updated February 24, 2003) <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/>.
- [2] E. Vasini and H. J. Schumacher, *Z. Physick. Chem. Neue Folge*, 65 (1968) 238.
- [3] G.W. King, D.P. Santry and C.H. Warren, *J. Mol. Spectrosc.*, 32 (1969) 108-120.
- [4] G.W. King, D.P. Santry and C.H. Warren, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 4565-4571.
- [5] M.E. Jacox, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17 (1988) 269.
- [6] N. H. Hemmi and A. G. Suits, *J. Phys. Chem. A.*, 101 (1997) 6633.
- [7] A.V. Baklanov and L.N. Krasnoperov, *J. Phys. Chem. A.*, 105 (2001) 97-103.
- [8] F. Aubke, B. Casper, H.S.P. Müller, H. Oberhammer and H. Willner. *J. Mol. Struct.*, 346 (1995) 111-120.
- [9] C.H. Warren, *Chem. Phys. Lett.*, 68 (1979) 407.
- [10] F. M. Mourits and F.H.A. Rummens, *Can. J. Chem.*, 55 (1977) 3007-3020.

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	$\text{FSO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{FS}(\text{O})\text{OCO}$	
	$\Delta H^\circ_{\text{r},0}$	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 $0,0291 \text{ cm}^{-1}$. 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 $369,4 (2) \text{ cm}^{-1}$ [3], y las constantes rotacionales calculadas de 0,181, 0,171 y $0,171 \text{ cm}^{-1}$. 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 $0,162 \text{ cm}^{-1}$. 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	\leftrightarrow	0,162
51	\leftrightarrow	0,171
80	\leftrightarrow	0,171
140	\leftrightarrow	0,181
272	\leftrightarrow	0,298
290	\leftrightarrow	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).

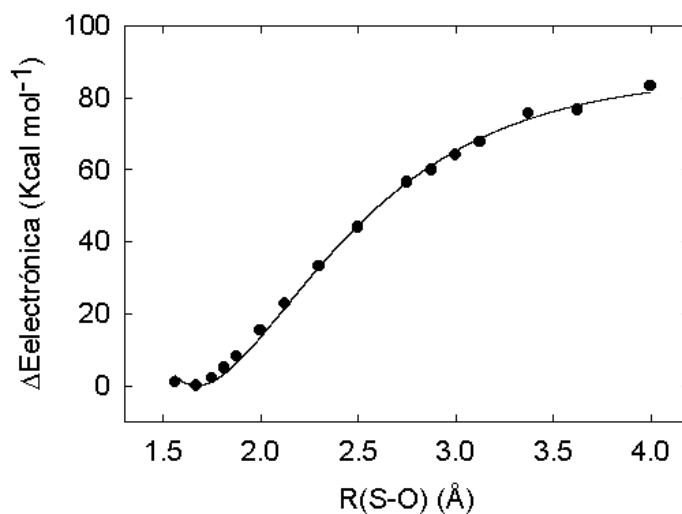


Figura 1. Dependencia del potencial electrónico del $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{O}_2)\text{SF}$ con la distancia S-O. Los círculos corresponde a los cálculos al nivel B3LYP/6-311+G(3df)//B3LYP/6-31G(d), la línea sólida indica el ajuste con una función de Morse con $\beta=1,53 \text{ \AA}^{-1}$ 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 $\alpha/\beta=0,46\pm0,09$ [4], empleado comúnmente para predecir satisfactoriamente constantes de velocidad desconocidas, se obtuvo $k_\infty=2,5\times10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 300 K. Este es próximo al experimental de $(6,0\pm1,4)\times10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 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 $1,9\times10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 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 rotores 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 rotores 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 rotores. 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 $8,7\times10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 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 $\text{FSO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{FS(O}_2\text{)O}_2$

Por medio de la teoría del estado de transición se calculó un límite superior de la constante de velocidad para la reacción $\text{FSO}_2 + \text{O}_2$ 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.

Apéndice A

Estudio teórico de las entalpías de formación estándar de especies de interés que contienen azufre, flúor y cloro

Cálculos de entalpías de formación estándar a partir de energías de atomización

Para calcular la entalpía de formación a 0 K, $\Delta H_{f,0}^\circ$, de una especie dada a partir de los valores de las energías de atomización calculadas, se procede de la siguiente manera: Se calcula la energía de atomización total ($A_x B_y C_z \rightarrow x A + y B + z C$) a 0 K, ΣD_0 , utilizando los valores de energía a 0 K que se obtiene del programa computacional Gaussian 98, y se le sustrae las entalpías de formación de los átomos aislados [1]. Posteriormente, para derivar las entalpías de formación a 298 K, $\Delta H_{f,298}^\circ$, se emplean las energías del punto cero E_z y las correcciones térmicas calculados a partir de las frecuencias vibracionales y las contribuciones $H^\circ(298,15 \text{ K}) - H^\circ(0 \text{ K})$ de los átomos F, S, O y C de 1,05; 1,05; 1,04 y 0,25 kcal mol⁻¹ [1], respectivamente. En los casos en donde se dispone de valores experimentales correspondientes a las frecuencias vibracionales, estas se utilizan para realizar las correcciones.

En todos los cálculos de este trabajo se emplearon las frecuencias vibracionales experimentales correspondientes al radical FS(O₂)O (1177,7 (2); 1055,5; 839,3; 604,1 (2); 533,5 y 369,4 (2) cm⁻¹ para [2]) y al radical FC(O)O (1475; 1098; 960; 735; 519 y 474 cm⁻¹ [3]).

Cálculos de entalpías de formación estándar a partir de reacciones isodésmicas

Las reacciones isodésmicas son reacciones generalmente hipotéticas que se caracterizan por conservar el número de enlaces de cada tipo en los reactivos y en los productos, de manera tal que los errores que se cometen en las energías calculadas debido a las limitaciones en las bases y en la energía de correlación electrónica prácticamente se cancelan [4]. Debido a esto, por este método se pueden derivar valores de entalpías de formación más exactos que los obtenidos por cálculos de la energía de atomización total. Las reacciones isodésmicas empleadas deben construirse con moléculas que presentan datos termoquímicos confiables, de manera que la única incógnita sea la entalpía de formación de la especie deseada. Los datos termoquímicos en general se extrajeron de Tablas [5-7]

Primeramente se calcula la entalpía de la reacción isodésmica planteada, $\Delta H_{r,298}^\circ$, a partir de las entalpías H_{298}° de cada especie calculadas con el programa Gaussian 98 al nivel de teoría deseado. Luego, teniendo en cuenta que la entalpía de reacción corresponde a la diferencia de las entalpías de formación

de los productos y los reactivos, $\Delta H_{f,298}^{\circ} = \Sigma[(\Delta H_{f,298}^{\circ})_P - (\Delta H_{f,298}^{\circ})_R]$, y conociendo las entalpías de formación de las otras especies intervinientes, es posible obtener la entalpía de formación de la especie deseada.

I. Cálculo de las entalpías de formación estándar de especies relacionadas con $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$.

Se realizaron cálculos con el funcional B3LYP/6-311+G(3df) y B3LYP/6-311+G(3df)//B3LYP/6-311+G(d) y con los modelos *ab initio* G3(MP2)B3 y G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df). Para algunas especies, las cuales tienen menor número de átomos y de electrones de valencia en ellos, fue posible hacer cálculos con los modelos G3B3 y G3//B3LYP/6-311+G(3df). En la Tabla 1 se muestran las energías de atomización y las entalpías de formación a 298 K determinadas para $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$, $\text{FC}(\text{O})\text{OO}(\text{O})\text{CF}$, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}_2$, FCO , $\text{FC}(\text{O})\text{O}_2$, $\text{FC}(\text{O})\text{O}$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$.

En general, el valor obtenido con el nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df)//B3LYP/6-311+G(d) es similar al derivado con B3LYP/6-311+G(3df). Se puede observar de la Tabla 1 que en las especies que no poseen átomos de azufre las diferencias entre ambos no superan las $0,1 \text{ kcal mol}^{-1}$, mientras que en los compuestos que contienen azufre estas diferencias van desde $1,3$ a $2,7 \text{ kcal mol}^{-1}$. Esto puede deberse a que en la optimización de la geometría el nivel B3LYP/6-311+G(d) se considera solo una función de polarización d- para los átomos pesados, mientras que el nivel B3LYP/6-311+G(3df) se utilizan 3 funciones d- y una f-, lo cual es mas adecuado para compuestos que contienen átomos de azufre y flúor.

En el caso del peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ con los modelos G3(MP2) y CBS-q se obtuvieron valores de entalpías de formación mas negativos que con el funcional B3LYP. En particular, se pueden apreciar las pequeñas diferencias entre los resultados del modelo G3(MP2)B3 con el CBS-q y el modelo G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df) con el CBS-q//B3LYP/6-311+G(3df). En el caso del peróxido $\text{FC}(\text{O})\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ se encontró que los resultados de los modelos G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df) y CBS-q//B3LYP/6-311+G(3df) son prácticamente coincidentes. Para el peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ no fue posible realizar los cálculos con el modelo G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df) debido a las memorias limitadas de las computadoras empleadas, por tal motivo el nivel de teoría CBS-q//B3LYP/6-311+G(3df) es el mas alto que se pudo alcanzar. Si se comparan las entalpías de formación de los tres peróxidos $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$, $\text{FC}(\text{O})\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ a los niveles de teoría mas altos puede apreciarse que para el peróxido mixto la entalpía de formación tiene un valor intermedio al de los otros dos.

Con respecto a los resultados obtenidos para las otras especies, estos serán discutidos detalladamente en la siguiente sección. En el caso de los radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y $\text{FC}(\text{O})\text{O}$ es conveniente hacer aquí un breve análisis de los resultados, puesto que estas dos especies son de gran interés en nuestros estudios cinéticos experimentales. En el cálculo de la energía de atomización total se emplearon

las frecuencias experimentales indicadas anteriormente, ya que en general las frecuencias vibracionales del radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ no pueden reproducirse bien por medio de los cálculos. Resultó interesante comparar las entalpías de formación halladas con las frecuencias experimentales y con las que resultan de usar las frecuencias calculadas al respectivo nivel de teoría. En la Tabla 1 se listan estos resultados junto con los correspondientes al radical $\text{FC}(\text{O})\text{O}$, el cual no presenta los inconvenientes que tiene el $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y posee un espectro vibracional reproducible por medio de cálculos. En el caso del $\text{FC}(\text{O})\text{O}$ las diferencias encontradas no superan las $0,3 \text{ kcal mol}^{-1}$, en cambio, para el radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ las diferencias son mayores. Para todos los niveles de teoría la diferencia no supera las $1,7 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Las entalpías de formación estándar de todas estas especies se determinaron también utilizando reacciones isodésmicas. Para las especies que intervienen en estas reacciones se emplearon las entalpías de formación estándar experimentales de las tablas [6], excepto el $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{HFSO}_3)$ que provienen de las referencias [5]. En estos cálculos están consideradas las frecuencias experimentales de los radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y $\text{FC}(\text{O})\text{O}$. Se realizaron cálculos con el funcional B3LYP con la base 6-311+G(3df) y también los modelos *ab initio* G3(MP2)B3, G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df) y, donde era posible, G3B3 y G3//B3LYP/6-311+G(3df). Para las moléculas que poseen átomos de H se utilizó la base 6-311++G(3df,3pd). Para comparar también se hicieron cálculos a los niveles B3LYP/6-311++G(3df,p) y B3LYP/6-311++G(3df,p)//B3LYP/6-311++G(d,p). En la Tabla 2 se dan las reacciones isodésmicas empleadas, las entalpías de éstas reacciones y entalpías de formación derivadas para $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}_2$, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$, FCO , $\text{FC}(\text{O})\text{O}$, $\text{FC}(\text{O})\text{O}_2$, $\text{FC}(\text{O})\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$. Además se dan los respectivos valores promedio a 298 y 0 K.

Como es de esperar, estos valores son en general, mas negativos que los determinados por medio de energías de atomización total. Si bien las reacciones isodésmicas planteadas para un dado compuesto presentan muy diferentes entalpías de reacción, se obtienen a partir de ellas entalpías de formación similares. Se encontró además, que los valores que resultan del empleo de reacciones isodésmicas para un determinado compuesto, presentan menores diferencias entre los distintos niveles de teoría que las derivados por energías de atomización. Por otro lado, de la Tabla 2 se observa también que las diferencias entre los resultados a partir de reacciones isodésmicas y los energías de atomización a cada nivel de teoría dependen del tipo de compuesto. Para todas las especies que contiene átomos de azufre las diferencias van desde valores mayores a 20 kcal mol^{-1} para los niveles de teoría mas bajos, hasta 7 kcal mol^{-1} para los mas altos. En cambio, para las especies que no contienen átomos de azufre estas diferencias son mucho menores. En general no superan las 3 kcal mol^{-1} , excepto para el $\text{FC}(\text{O})\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ al nivel G3(MP2)//B3LYP/6-311++G(3df,3pd) cuya diferencia es de $5,3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Esto nos confirma que la estimación de entalpías de formación a partir de energías de atomización es un método que no conduce a valores muy exactos para este tipo de compuestos.

Tabla 1. Energías de atomización total y entalpías de formación a 298 K calculadas para los peróxidos FS(O₂)OO(O)CF, FC(O)OO(O)CF y FS(O₂)OO(O₂)SF (kcal mol⁻¹).
(^a entre paréntesis se dan los valores derivados considerando las frecuencias calculadas). Datos termoquímicos de referencia [1].

Nivel de teoría	FS(O ₂)OO(O)CF			FC(O)OO(O)CF			FS(O ₂)OO(O ₂)SF			FS(O ₂)OF			FS(O ₂)O ₂		
	ΣD_0	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	ΣD_0	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	ΣD_0	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	ΣD_0	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	ΣD_0	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$
B3LYP/6-311+G(3df)//	780,3	-215,6		812,4	-201,3		744,7	-226,1		395,8	-118,3		411,8	-93,9	
B3LYP/6-311+G(d)															
B3LYP/6-311+G(3df)	781,4	-216,9		812,3	-201,2		747,1	-228,8		397,1	-119,7		413,8	-95,7	
G3(MP2)B3	792,6	-227,7		816,6	-205,4		---	---		404,1	-126,5		416,6	-98,8	
G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df)	793,9	-229,3		811,0	-199,9		---	---		405,8	-128,4		418,9	-100,8	
CBS-q	792,4	-227,8		810,7	-199,5		770,8	-252,5							
CBS-q//B3LYP/6-311+G(3df)	793,2	-228,6		811,1	-200,0		772,3	-254,0							

Nivel de teoría	FCO			FC(O)O ₂			FC(O)O			FS(O ₂)O			FS(O ₂)OCO		
	ΣD_0	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	ΣD_0	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	ΣD_0	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	ΣD_0	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	ΣD_0	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$
B3LYP/6-311+G(3df)//	292,1	-44,6		443,1	-78,8		398,8	-93,0	(-92,8)	-108,5	(-110,2)		626,4	-138,0	
B3LYP/6-311+G(d)															
B3LYP/6-311+G(3df)	292,1	-44,6		443,1	-78,8		398,9	-93,0	(-92,8)	-110,1	(-111,0)		627,6	-139,3	
G3(MP2)B3		-43,0		441,2	-76,8		393,9	-88,1	(-88,0)	-109,3	(-110,8)		635,2	-146,7	
G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df)	290,4	-42,9		440,8	-76,5		393,9	-88,1	(-87,9)	-111,6	(-112,5)		636,8	-148,5	
G3B3	290,2	-42,6		441,7	-77,3		394,4	-88,6	(-88,5)	-111,7	(-113,2)				
G3//B3LYP/6-311+G(3df)	290,1	-42,6		441,4	-77,1		394,4	-88,6	(-88,4)	-114,6	(-115,5)				

Con respecto a las entalpías de formación de los radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y $\text{FC}(\text{O})\text{O}$, a pesar de que se consideran más exactos los resultados que surgen a partir de reacciones isodésmicas considerando las frecuencias experimentales de ambos radicales, es necesario resaltar que las diferencias que se presentan con los resultados de usar las frecuencias calculadas (valores entre corchetes de la Tabla 2) están dentro de los errores que tiene este método de estimación de entalpías de formación ($\pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$). En particular, como puede verse de la Tabla 2, en el radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ estas diferencias no superan las $1,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ y en el $\text{FC}(\text{O})\text{O}$ las $0,3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Nos referiremos de ahora en adelante a los resultados derivados teniendo en cuenta las frecuencias vibracionales experimentales. Para el radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$, se encontró que los valores determinados por medio de reacciones isodésmicas presentan notables diferencias con los que surgen de energías de atomización total (de $14,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ al $\text{B3LYP/6-311++G(3df,p)}/\text{B3LYP/6-311++G(d,p)}$ hasta 5 kcal mol^{-1} para $\text{G3}/\text{B3LYP/6-311++G(3df,3pd)}$). No ocurre lo mismo para el radical $\text{FC}(\text{O})\text{O}$, donde hay un mayor acuerdo entre los resultados de los dos métodos (diferencias de hasta $1,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ para los resultados obtenidos con el funcional B3LYP y $0,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ para los modelos G3(MP2) y G3).

El valor obtenido a partir de las reacciones isodésmicas de la Tabla 2 para el $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}) = -119,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ es $7,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ menos estable que el propuesto por Benson de $-127 \pm 1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$, el cual se derivó de la entalpía del equilibrio $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF} \leftrightarrow 2 \text{ FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y el valor estimado de $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}) = -276 \pm 3 \text{ kcal mol}^{-1}$ [8]. Se registró además, un valor similar al de Benson determinado a partir de métodos de aditividad de enlaces [9]. Para verificar nuestro valor se calculó la entalpía de la reacción $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF} \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{F}$, utilizando el valor de $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}) = -136,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ (proveniente de las reacciones isodésmicas de la Tabla 2 calculadas al $\text{G3(MP2)}/\text{B3LYP/6-311++G(3df,3pd)}$) y el $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{F}) = 18,94 \text{ kcal mol}^{-1}$ [6]. Así se obtuvo un valor de $35,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ que es $2,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ mayor al valor experimental de $33,1 \pm 0,9 \text{ kcal mol}^{-1}$, determinado a partir de datos cinéticos de disociación [10,11] y recombinación [12]. Se consideró entonces más apropiado determinar la entalpía de formación correspondiente al radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ es a partir de la energía de disociación experimental $D_e(\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}-\text{F}) = 33,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ y del $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}) = -136,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, anteriormente mencionados. Así surge que $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}) = -122,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, que se recomendará para la entalpía de formación del radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ por no incluir la problemática de las frecuencias vibracionales del radical.

Tabla 2. Entalpías de las reacciones isodésmicas y entalpías de formación (kcal mol⁻¹). Valor promedio a 0 K entre paréntesis. Los datos termoquímicos se extrajeron de la referencia [6].

<i>FS(O₂)OO(O)CF</i>										
1) HF ₂ SO ₃ + H ₂ O ₂ + F ₂ CO + CH ₃ OH → FS(O ₂)OO(O)CF + CH ₃ F + 2 H ₂ O										
2) HF ₂ SO ₃ + CH ₃ O ₂ H + F ₂ CO → FS(O ₂)OO(O)CF + CH ₃ F + H ₂ O										
Reac.	B3LYP/ 6-311++G(d,p)	B3LYP/6-311++G(3df,p)// B3LYP/6-311++G(d,p)	B3LYP/ 6-311++G(3df,p)	B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)	G3(MP2)B3	G3(MP2)//B3LYP/6-311 ++G(3df,3pd)				
	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	
1	-2,4	-235,8	-0,23	-233,7	-1,4	-234,8	-1,6	-235,0	-3,9	-237,3
2	5,0	-238,9	7,0	-236,9	5,9	-238,0	5,8	-238,1	4,3	-239,6
Prom.		-237,4		-235,3		-236,4		-236,6		-238,5 (-235,6)
<i>FC(O)OO(O)CF</i>										
1) 2 CH ₃ OH + 2 F ₂ CO + H ₂ O ₂ → FC(O)OO(O)CF + 2 CH ₃ F + 2 H ₂ O										
2) 2 CH ₃ OH + 2 CH ₃ F + H ₂ O ₂ + H ₂ CO → FC(O)OO(O)CF + 4CH ₄ + 2 H ₂ O										
Reac.	B3LYP/ 6-311++G(d,p)	B3LYP/6-311++G(3df,p)// B3LYP/6-311++G(d,p)	B3LYP/ 6-311++G(3df,p)	B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)	G3(MP2)B3	G3(MP2)//B3LYP/6-311 ++G(3df,3pd)				
	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	
1	-13,6	-203,6	-13,7	-203,7	-13,4	-203,4	-13,8	-203,8	-15,4	-205,4
2	-90,3	-197,6	-94,2	-201,5	-94,2	-201,5	-93,7	-201,0	-97,6	-204,9
Prom.		-200,6		-202,6		-202,5		-202,4		-205,2 (-203,4)

Tabla 2. (Continuación)

<i>FS(O₂)OO(O₂)SF</i>												
1) 2 HFSO ₃ + H ₂ O ₂ → FS(O ₂)OO(O ₂)SF + 2 H ₂ O												
2) 2 HFSO ₃ + CH ₃ O ₂ H → FS(O ₂)OO(O ₂)SF + CH ₃ OH + H ₂ O												
Reac.	B3LYP/ 6-311++G(d,p)	B3LYP/6-311++G(3df,p)// B3LYP/6-311++G(d,p)	B3LYP/ 6-311++G(3df,p)	B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)	CBS-q	CBS-q//B3LYP/6-311 ++G(3df,3pd)						
	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{f,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{f,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{f,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{f,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{f,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{f,298}^\circ$
1	11,9	-265,0	16,8	-260,1	14,2	-262,7	14,2	-262,7	5,4	-271,5	8,04	-268,8
2	19,2	-268,2	24,0	-263,4	21,5	-265,9	21,6	-265,8	13,7	-273,7	16,1	-271,3
Prom.		-266,6		-261,8		-264,3		-264,3		-272,6		-270,1 (-266,2)

<i>FS(O₂)OF</i>									
1) 2 HF ₂ SO ₃ + F ₂ O → FS(O ₂)OF + H ₂ O									
2) HF ₂ SO ₃ + F ₂ O → FS(O ₂)OF + HOF									
React.	B3LYP/6-311++G(3df,p)// B3LYP/6-311++G(d,p)	B3LYP/ 6-311++G(3df,p)	B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)	G3(MP2)/B3 ++G(3df,3pd)	G3(MP2)//B3LYP/6-311				
	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	
1	26,2	-134,7	23,2	-136,2	23,2	-136,1	23,2	-136,2	
2	18,3	-134,5	16,8	-136,0	16,8	-136,0	16,7	-136,9	
Prom.		-134,6		-136,1		-136,1		-136,2 (-134,0)	

Tabla 2. (Continuación)

<i>FS(O₂)O₂</i>									
1) $\text{HFSO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$									
2) $\text{HFSO}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$									
Reac.	B3LYP/6-311++G(3df,p)// B3LYP/6-311++G(d,p)	B3LYP/ 6-311++G(3df,p)	B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)	G3(MP2)/B3LYP/6-311 ++G(3df,3pd)					
	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	
1	12,4	-106,5	10,6	-108,3	10,6	-108,3	11,0	-107,9	10,8
2	21,4	-108,4	19,7	-110,1	19,9	-109,9	20,6	-109,2	20,3
Prom.		-107,5		-109,2		-109,1		-108,6	
<i>FCO</i>									
1) $\text{CH}_3 + \text{F}_2\text{CO} \rightarrow \text{FCO} + \text{CH}_3\text{F}$									
2) $\text{CH}_3 + \text{F}_2\text{CO} + \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FCO} + \text{CH}_3\text{F} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$									
Reac.	B3LYP/6-311++G(3df,p)// B3LYP/6-311++G(d,p)	B3LYP/ 6-311++G(3df,p)	B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)	G3(MP2)/B3LYP/6-311 ++G(3df,3pd)					
	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	
1	9,91	-43,5	10,0	-43,5	9,84	-43,6	11,6	-41,9	11,6
2	26,1	-41,9	26,2	-41,8	26,1	-41,9	24,6	-43,4	25,1
Prom.		-42,7		-42,7		-42,8		-42,7	
Reac.	G3B3	G3//B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)							
	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$					
1	12,0	-41,5	12,1	-41,4					
2	25,3	-42,7	25,6	-42,4					
Prom.		-42,1		-41,9 (-42,0)					

Tabla 2. (Continuación)

FC(O)O₂

- 1) $\text{CH}_3 + \text{F}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{FC(O)O}_2 + \text{CH}_3\text{F} + \text{H}_2\text{O}$
 2) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{F}_2\text{CO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{FC(O)O}_2 + \text{CH}_3\text{F} + \text{H}_2\text{O}$

Reac.	B3LYP/6-311++G(3df,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)	B3LYP/6-311++G(3df,p)	B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	G3(MP2)B3	G3(MP2)/B3LYP/6-311++G(3df,3pd)
	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$
1	-17,0	-76,1	-16,8	-75,9	-18,7	-77,8
2	0,0144	-75,4	0,119	-75,3	-0,746	-76,2
Prom.		-75,8		-75,6		-76,8

Reac.	G3B3	G3//B3LYP/6-311++G(3df,3pd)
	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$
1	-18,6	-77,7
2	-0,820	-76,3
Prom.		-76,9 (-75,8)

Tabla 2. (Continuación). Los valores entre corchetes corresponden a los resultados con frecuencias calculadas.

<i>FC(O)O</i>									
1) CH ₃ O + F ₂ CO → FC(O)O + CH ₃ F									
2) CH ₃ O ₂ + F ₂ CO + H ₂ O → FC(O)O + CH ₃ F + H ₂ O ₂									
Reac.	B3LYP/6-311++G(3df,p)// B3LYP/6-311++G(d,p)	B3LYP/ 6-311++G(3df,p)	B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)	G3(MP2)B3	G3(MP2)//B3LYP/6-311 ++G(3df,3pd)				
						ΔH _{r,298}	ΔH° _{f,298}	ΔH _{r,298}	ΔH° _{f,298}
1	-6,1[-5,9]	-90,5[-90,3]	-6,0[-5,7]	-90,4[-90,1]	-6,1[-5,8]	-90,5[-90,2]	-3,9[-3,8]	-88,3[-88,2]	-3,6[-3,4]
2	20,0[20,2]	-91,7[-91,9]	20,0[20,3]	-91,7[-91,4]	20,1[20,4]	-91,6[-91,3]	23,5[23,6]	-88,2[-88,1]	23,5[23,7]
Prom.		-91,1[-90,9]		-91,1[-90,8]		-91,1[-90,8]		-88,3[-88,2]	
Reac.	G3B3	G3//B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)							
			ΔH _{r,298}	ΔH° _{f,298}	ΔH _{r,298}	ΔH° _{f,298}			
1	-4,1[-4,0]	-88,5[-88,4]	-4,0[-3,7]	-88,4[-88,1]					
2	23,2[23,3]	-88,5[-88,4]	23,1[23,4]	-88,6[-88,3]					
Prom.		-88,5[-88,4]		-88,5 (-87,9) [-88,2]					

Tabla 2. (Continuación). Los valores entre corchetes corresponden a los resultados con frecuencias calculadas.

<i>FS(O₂)O</i> 1) OH + HFSO ₃ → FS(O ₂)O + H ₂ O 2) CH ₃ O + HFSO ₃ → FS(O ₂)O + CH ₃ OH									
Reac.	B3LYP/6-311++G(3df,p)// B3LYP/6-311++G(d,p)	B3LYP/ 6-311++G(3df,p)	B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)	G3(MP2)B3	G3(MP2)//B3LYP/6-311 ++G(3df,3pd)				
	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	
1	-10,2[-11,8]	-123,5[-125,1]	-11,7[-12,6]	-125,0[-125,9]	-11,7[-12,6]	-125,0[-125,9]	-4,4[-5,9]	-117,7[-119,2]	-118,0[-118,9]
2	6,0[4,3]	-121,9[-123,6]	4,5[3,6]	-123,4[-124,3]	4,6[3,7]	-123,3[-124,2]	8,7[7,1]	-119,2[-120,8]	-119,1[-120,1]
Prom.		-122,7[-124,4]		-124,2[-125,1]		-124,2[-125,1]		-118,5[-120,0]	-118,6[-119,5]
Reac.	G3B3	G3//B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)							
	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$					
1	-5,4[-6,9]	-118,7[-120,2]	-5,7[-6,7]	-119,0[-120,0]					
2	7,8[6,3]	-120,1[-121,6]	7,8[6,8]	-120,1[-121,1]					
Prom.		-119,4[-120,9]		-119,6 (-117,6)[-120,6]					

Tabla 2. (Continuación)

FS(O₂)OCO

- 1) $\text{HFSO}_3 + \text{F}_2\text{CO} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO} + 2 \text{CH}_3\text{F} + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{HFSO}_3 + \text{H}_2\text{CO} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO} + 2 \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{HFSO}_3 + \text{F}_2\text{CO} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CHF}_2 \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO} + 2 \text{CH}_2\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Reac.	B3LYP/6-311++G(3df,3pd)				mPW/MPW91/6-311++G(3df,3pd)				B1LYP/6-311++G(3df,3pd)				B3PW91/6-311++G(3df,3pd)			
	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{f,298}^\circ$	$\Delta H_{f,0}^\circ$		$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{f,298}^\circ$	$\Delta H_{f,0}^\circ$		$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{f,298}^\circ$	$\Delta H_{f,0}^\circ$		$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{f,298}^\circ$	$\Delta H_{f,0}^\circ$	
1	11,2	-155,7			14,7	-152,2			11,6	-155,3			13,8	-153,1		
2	-28,7	-154,3			-28,3	-153,9			-27,8	-153,4			-28,8	-154,4		
3	3,8	-152,4			6,6	-149,6			3,8	-152,4			6,1	-150,1		
Prom.		-154,1	-152,3			-151,9	-150,1			-153,7	-151,9			-152,5	-150,7	

Reac.	PBE/MP2/6-311++G(3df,3pd)				G3(MP2)/B3LYP/6-311++G(3df,3pd)			
	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{f,298}^\circ$	$\Delta H_{f,0}^\circ$		$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{f,298}^\circ$	$\Delta H_{f,0}^\circ$	
1	15,0	-151,9			12,4	-154,5		
2	-28,9	-154,5			-28,4	-154,0		
3	6,8	-149,4			2,3	-153,9		
Prom.		-151,9	-150,1			-154,1	-152,5	

Reac.	B3LYP/6-311++G(d,p)				B3LYP/6-311++G(3df,p) // B3LYP/6-311++G(d,p)			
	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{f,298}^\circ$	$\Delta H_{f,0}^\circ$		$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{f,298}^\circ$	$\Delta H_{f,0}^\circ$	
1	9,3	-157,6			11,5	-155,4		
2	-29,1	-154,7			-28,9	-154,5		
3	1,8	-154,4			4,2	-152,0		
Prom.		-155,6	-153,9			-154,0	-152,2	

En la Tabla 3 se dan los valores de las entalpías de formación a 0 y 298 K recomendadas para cada una de las especies estudiadas en este capítulo. En general se consideraron como valores recomendables a las entalpías de formación derivadas a partir de reacciones isodésmicas a los niveles de teoría más altos (G3//B3LYP/6-311++G(3df,3pd) para las especies mas pequeñas, G3(MP2)//B3LYP/6-311++G(3df,3pd) para la mayoría de los compuestos que contienen azufre, excepto el $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ que se consideró el resultado al CBS-q//B3LYP/6-311++G(3df,3pd) por limitaciones computacionales). Para el radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ el valor sugerido proviene de considerar la entalpía de formación del $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$ y de la energía de disociación $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}-\text{F}$, como se explicó anteriormente. Se estima un error de ± 2 kcal mol⁻¹ en todas las propiedades termoquímicas derivadas en este trabajo.

La entalpía de formación de -41,9 kcal mol⁻¹ dada aquí para el FCO, está en razonable acuerdo con el valor de -44,6 \pm 2,0 kcal mol⁻¹ obtenido a partir de otro grupo de reacciones isodésmicas al nivel B3LYP/6-311++G(d,p) [13] y con el resultado de cálculos *ab initio* de alto nivel de -44,1 \pm 0,5 kcal mol⁻¹ [14]. Además, no es muy diferente al valor -38,5 \pm 2,0 kcal mol⁻¹ dado en tablas recientes de parámetros termoquímicos [6]. La entalpía de formación del radical $\text{FC}(\text{O})\text{O}$, de -88,5 kcal mol⁻¹, es intermedia entre los diferentes valores conocidos: -85,2 \pm 2,8 kcal mol⁻¹ determinado a partir de experimentos de afinidades electrónicas [15]; -86,0 kcal mol⁻¹ [16]; -90,9 calculado al nivel G2 [17]. El presente $\Delta H^\circ_{\text{f},298}(\text{FC}(\text{O})\text{O}_2) = -76,9$ kcal mol⁻¹ es similar a -76,1 \pm 4 kcal mol⁻¹ derivado previamente al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p) empleando reacciones isodésmicas [18]. Para las entalpías de formación de los peróxidos $\text{FC}(\text{O})\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ se conocen los siguientes valores: -202,9 \pm 4 kcal mol⁻¹, para el primero (a partir de otra serie de reacciones isodésmicas al nivel B3LYP/6-311++G(d,p) [18]) y -276 \pm 3 kcal mol⁻¹ [8], para el segundo. Estando este último en mayor desacuerdo con el valor de -270,1 kcal mol⁻¹ obtenido en este trabajo. Por otro lado, no tenemos conocimiento de que se hayan reportado datos de las entalpías de formación de las otras especies calculadas aquí.

Es importante señalar que si se conocieran datos termoquímicos más exactos para las moléculas que intervienen en las reacciones isodésmicas, sería posible reevaluar las entalpías de formación de las Tablas 2 y 3, teniendo en cuenta las respectivas entalpías de reacción listadas en la primera de ellas.

Tabla 3. Valores de entalpía de formación a 0 y 298 K (en kcal mol⁻¹) recomendados para FCO, FC(O)O, FC(O)O₂, FC(O)OO(O)CF, FS(O₂)O, FS(O₂)O₂, FS(O₂)OF, FS(O₂)OO(O)CF, FS(O₂)OCO y FS(O₂)OO(O₂)SF. El error estimado es de ±2 kcal mol⁻¹. ^a: realizado por este grupo de trabajo (referencia [19]).

Molécula	$\Delta H_{f,0}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$
FCO	-42,0	-41,9
FC(O)O	-87,9	-88,5
FC(O)O ₂	-75,8	-76,9
FC(O)OO(O)CF	-203,4	-205,2
FSO ₂ ^a	-95,0	-96,2
FS(O ₂)O	-120,0	-122,0
FS(O ₂)O ₂	-106,8	-108,8
FS(O ₂)OF	-134,0	-136,2
FS(O ₂)OO(O)CF	-235,6	-238,5
FS(O ₂)OO(O ₂)SF	-266,2	-270,1
FS(O ₂)CO	-152,5	-154,3

II. Cálculo de las entalpías de formación estándar de especies relacionadas con el análisis del sistema FS(O₂)OO(O₂)SF/(ClCO)₂/He

Se calcularon por medio de reacciones isodésmicas las entalpías de formación estándar de las especies FS(O₂)OCl, (ClCO)₂ y ClCOCO, necesarias para el estudio de la energética de varias reacciones propuestas en el mecanismo que explica la fotólisis a 193 nm de mezclas de FS(O₂)OO(O₂)SF/(ClCO)₂/He.

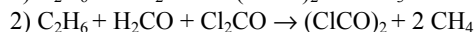
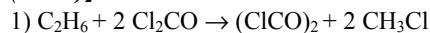
Tabla 4. Entalpías de las reacciones isodésmicas y entalpías de formación a 298 K para FS(O₂)OCl, (ClCO)₂ y ClCOCO expresadas en kcal mol⁻¹ a los niveles de teoría B3LYP/6-311++G(3df,3pd), G3(MP2)B3 y G3(MP2)//B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Entre paréntesis se dan los valores a 0 K y en negrita se dan los valores recomendados. Los datos termoquímicos empleados se extrajeron de la referencia [6].

FS(O₂)OCl

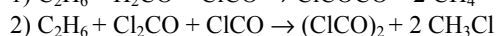
- 1) ClOH + HFSO₃ → FS(O₂)OCl + H₂O
- 2) Cl₂O + 2 HFSO₃ → 2 FS(O₂)OCl + H₂O

Reac.	B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)		G3(MP2)B3		G3(MP2)//B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)	
$\Delta H_{f,298}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	
1	5,1	-135,0	3,8	-136,3	3,6	-136,5
2	12,7	<u>-135,1</u>	10,8	<u>-136,0</u>	10,5	<u>-136,2</u>
Prom.		-135,1		-136,2		-136,4 (-134,3)

Tabla 4. (Continuación).

(ClCO)₂

Reac.	B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)		G3(MP2)B3		G3(MP2)//B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)	
	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}$
1		8,0		-78,4		7,8
2		-14,8		-78,0		-78,6
Prom.				-78,2		-78,4
						-78,5 (-78,0)

CiCOCO

Reac.	B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)		G3(MP2)B3		G3(MP2)//B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)	
	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}$
1		-15,3		-31,6		-12,9
2		7,4		-32,1		-29,2
Prom.				-31,9		-29,4
						-29,3 (-29,4)

III. Cálculo de las entalpías de formación estándar de especies de especies da la forma F_2SO_x , ClF_2SO_x , Cl_2SO_x y $ClSO_x$ (x=1, 2)

Se efectuaron cálculos para obtener las entalpías de formación a 298 K de las especies F_2SO , F_2SO_2 , $FCISO$, $FCISO_2$, Cl_2SO , Cl_2SO_2 , $ClSO$ y $ClSO_2$. Para ello se utilizaron las reacciones isodésmicas que se muestran en la Tabla 5. Los valores recomendados se dan en negrita. Las entalpías de formación así obtenidas pueden compararse con los valores obtenidos a partir de entalpías de disociación y energías de atomización que se dan en las Tablas 6 y 7. Los cálculos se realizaron mediante la teoría de los funcionales de la densidad, en particular con el funcional híbrido B3LYP con las bases 6-311++G(d,p) y 6-311++G(3df,p), y los métodos *ab initio* CBS-4M y CBS-q. Los valores de $\Delta H_{f,298}^\circ$ de las moléculas y átomos empleados en las reacciones isodésmicas y en las disociaciones y atomizaciones se extrajeron de la referencia [7], exceptuando los valores de $\Delta H_{f,298}^\circ(SF_2)=-71\text{kcal mol}^{-1}$ [8] y $\Delta H_{f,298}^\circ(HSO)=-4.4\text{ kcal mol}^{-1}$ [19].

Los resultados indican que las entalpías de formación encontradas a partir de reacciones isodésmicas son 3-5 kcal mol⁻¹ más bajas que las calculadas por medio de entalpías de disociación y energías de atomización. Esto es similar a lo hallado en un trabajo previo realizado en este laboratorio [19]. Por otro lado, los valores son más parecidos entre si a medida que aumenta el nivel de cálculo, como puede verse en los resultados de los métodos CBS-4M y CBS-q.

Tabla 5. Entalpías de las reacciones isodésimicas y entalpías de formación en kcal mol⁻¹ a 298 K de las especies F₂SO, F₂SO₂, FClSO, FClSO₂, Cl₂SO, Cl₂SO₂, ClSO y ClSO₂.

Reacciones Isodésimicas	B3LYP/ 6-311++G(d,p)		B3LYP/ 6-311++G(3df,p)		CBS-4M		CBS-q	
	$\Delta H^\circ_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$
F₂SO								
CF ₃ O+SH+2 SF ₂ +HFSO ₃ →2 F ₂ SO+SF+HSO+CF ₃ OH	-70.2	-142.9	-71.9	-143.8	-63.3	-139.4	-67.3	-141.5
CH ₃ O ₂ +SH+2 SF ₂ +HFSO ₃ →2 F ₂ SO+SF+HSO+CH ₃ O ₂ H	-35.7	-142.5	-38.0	-143.1	-35.7	-142.0	-35.7	-142.0
2 HO ₂ +SH ₂ +2 SF ₂ +H ₂ SO ₄ →2 F ₂ SO+2 HSO+2 H ₂ O ₂	-40.2	-141.7	-46.5	-144.9	-41.2	-142.2	-41.5	-142.4
HO ₂ +SH+4 SF ₂ +HFSO ₃ +FSO ₂ →4 F ₂ SO+HSO+2 SF+H ₂ O ₂	-79.1	-141.4	-84.0	-142.6	-77.9	-141.1	-81.4	-142.0
CH ₃ O ₂ +SH+4 SF ₂ +HFSO ₃ +FSO ₂ →4 F ₂ SO+HSO+2 SF+CH ₃ O ₂ H	-77.3	-141.0	-82.2	-142.2	-78.4	-141.3	-81.0	-141.9
		-142.0		-143.3		-141.2		-142.0
F₂SO₂								
2 HO ₂ +SH ₂ +SF ₂ +H ₂ SO ₄ →2 F ₂ SO ₂ +2 HSO+2 H ₂ O ₂	-40.0	-176.3	-13.2	-185.5	-11.7	-184.0	-11.4	-183.7
HO ₂ +SF ₂ +SH+HFSO ₃ →F ₂ SO ₂ +HSO+SF+H ₂ O ₂	-2.4	-179.6	-6.5	-183.7	-5.6	-182.8	-6.0	-183.2
CH ₃ O ₂ +SF ₂ +SH+HFSO ₃ →F ₂ SO ₂ +HSO+SF+CH ₃ O ₂ H	-0.6	-177.9	-4.7	-182.0	-6.2	-183.5	-5.6	-181.9
HO+SH+2 SF ₂ +HFSO ₃ +FSO ₂ →2 F ₂ SO ₂ +2 SF+HSO+H ₂ O	-39.2	-176.0	-50.5	-181.7	-46.0	-179.4	-52.1	-182.5
CF ₃ O+2 SF ₂ +SH+HFSO ₃ +FSO ₂ →2 F ₂ SO ₂ +2 SF+CF ₃ OH	-38.6	-175.3	-49.5	-180.8	-47.0	-179.5	-52.5	-182.3
		-177.0		-182.7		-181.8		-182.7
FClSO								
HO+SH+SF ₂ +SCl ₂ +HFSO ₃ →2 FClSO+HSO+SF+H ₂ O	-48.2	-99.0	-46.5	-98.1	-34.1	-91.9	-38.3	-94.0
HO ₂ +SH+SF ₂ +SCl ₂ +HFSO ₃ →2 FClSO+HSO+SF+H ₂ O ₂	-15.9	-98.7	-13.3	-97.4	-7.0	-94.2	-7.4	-94.4
2 HO ₂ +SH ₂ +SF ₂ +SCl ₂ +H ₂ SO ₄ →2 FClSO+2 HSO+2 H ₂ O ₂	-17.6	-97.0	-20.0	-98.3	-13.0	-94.8	-12.8	-94.7
HO+SH ₂ +SF ₂ +2 SCl ₂ +HFSO ₃ +FSO ₂ →4 FClSO+HSO+SH+H ₂ O	-62.8	-96.5	-62.2	-96.3	-47.3	-92.6	-52.9	-94.0
CH ₃ O+SH ₂ +SF ₂ +2 SCl ₂ +HFSO ₃ +FSO ₂ →4 FClSO+HSO+SH+CH ₃ OH	-46.9	-96.3	-46.0	-96.0	-35.9	-93.5	-40.8	-94.7
		-97.5		-97.2		-93.4		-94.4
FClSO₂								
2 HO ₂ +SH ₂ +SCl ₂ +2 HFSO ₃ →2 FClSO ₂ +2 HSO+2 H ₂ O ₂	22.2	-133.6	18.5	-135.5	19.4	-135.0	20.4	-134.5
2 CH ₃ O ₂ +SH ₂ +SCl ₂ +2 HFSO ₃ →2 FClSO ₂ +2 HSO+2 CH ₃ O ₂ H	25.9	-131.9	22.0	-133.8	18.5	-135.6	21.3	-134.2
4 HO ₂ +2 SH ₂ +SF ₂ +SCl ₂ +2 H ₂ SO ₄ →2 FClSO ₂ +4 HSO+4 H ₂ O ₂	15.5	-131.2	3.0	-137.4	6.1	-135.8	7.6	-135.1
HO+SH ₂ +SCl ₂ +HFSO ₃ +FSO ₂ →2 FClSO ₂ +HSO+SH+H ₂ O	-12.1	-130.1	-19.1	-133.6	-15.1	-131.6	-19.7	-133.9
HO ₂ +SH ₂ +SCl ₂ +HFSO ₃ +FSO ₂ →2 FClSO ₂ +HSO+SH+H ₂ O ₂	20.2	-129.8	14.0	-132.8	11.9	-133.9	11.2	-134.3
		-131.3		-134.6		-134.4		-134.4

<i>Cl₂SO</i>									
2 HO ₂ +SH ₂ +2 SCl ₂ +H ₂ SO ₄ →2 Cl ₂ SO+2 HSO+2 H ₂ O ₂	1.9	-53.9	2.6	-53.6	9.2	-50.3	12.1	-48.8	
HO ₂ +2 SCl ₂ +SH+HF ₂ SO ₃ →2 Cl ₂ SO+HSO+SF+ H ₂ O ₂	3.6	-55.5	9.3	-52.7	15.1	-49.7	17.6	-48.5	
CH ₃ O ₂ +SH+2 SCl ₂ +HF ₂ SO ₃ →2 Cl ₂ SO+HSO+SF+CH ₃ O ₂ H	5.4	-54.7	11.0	-51.8	14.7	-50.0	18.0	-48.4	
HO+SH+4 SCl ₂ +HF ₂ SO ₃ +F ₂ SO ₂ →4 Cl ₂ SO+2 SF+HSO+H ₂ O	-27.2	-53.7	-19.1	-51.7	-4.3	-48.0	-4.9	-48.2	
CH ₃ O+SH+4 SCl ₂ +HF ₂ SO ₃ +F ₂ SO ₂ →4 Cl ₂ SO+HSO+2 SF+CH ₃ OH	-11.3	-53.5	-2.9	-51.4	7.0	-48.9	7.2	-48.9	
		-54.3		-52.2		-49.4		-48.6	
<i>Cl₂SO₂</i>									
2 HO ₂ +SH ₂ +SCl ₂ +H ₂ SO ₄ →Cl ₂ SO ₂ +2 HSO+2 H ₂ O ₂	20.2	-85.3	16.0	-89.5	16.9	-88.7	19.7	-85.8	
HO ₂ +SCl ₂ +SH+HF ₂ SO ₃ →Cl ₂ SO ₂ +HSO+SF+ H ₂ O ₂	21.8	-88.6	22.7	-87.7	22.8	-87.6	25.1	-85.3	
CF ₃ O+SH+SCl ₂ +HF ₂ SO ₃ →Cl ₂ SO ₂ +HSO+SF+CF ₃ OH	-9.9	-87.7	-9.5	-87.3	-5.3	-83.1	-6.2	-84.0	
2 HO ₂ +SH ₂ +2 SCl ₂ +F ₂ SO ₂ +H ₂ SO ₄ →2 Cl ₂ SO ₂ +2 HSO+SF+2 H ₂ O ₂	39.9	-83.1	34.2	-86.0	32.1	-87.0	35.6	-85.3	
2 CH ₃ O+SH ₂ +2 SCl ₂ +F ₂ SO ₂ +H ₂ SO ₄ →2 Cl ₂ SO ₂ +2 HSO+SF+2 CH ₃ OH	7.1	-82.7	0.3	-86.1	0.7	-85.9	-2.1	-87.3	
		-85.5		-87.3		-86.5		-85.5	
<i>ClSO</i>									
CH ₃ O+SH+SF+SCl ₂ +HF ₂ SO ₃ →2 ClSO+SF ₂ +HSO+CH ₃ OH	-47.2	-34.7	-40.8	-31.5	-22.2	-22.2	-29.1	-25.7	
CH ₃ O ₂ +SH+SF+SCl ₂ +HF ₂ SO ₃ →2 ClSO+SF ₂ +HSO+CH ₃ O ₂ H	-29.6	-34.3	-22.1	-30.6	-7.0	-23.0	-9.9	-24.5	
HO ₂ +SH+SF+SCl ₂ +HF ₂ SO ₃ →2 ClSO+SF ₂ +HSO+H ₂ O ₂	-31.4	-35.2	-23.9	-31.4	-6.5	-22.7	-10.3	-24.6	
2 CH ₃ O ₂ +2 SH+SCl ₂ +H ₂ SO ₄ →2 ClSO+2 HSO+2 CH ₃ O ₂ H	-32.8	-32.6	-29.1	-30.7	-14.8	-23.6	-16.9	-24.7	
2 HO ₂ +2 SH+SCl ₂ +H ₂ SO ₄ →2 ClSO+2 HSO+2 H ₂ O ₂	-34.5	-34.3	-32.6	-32.4	-13.8	-23.0	-17.7	-25.0	
		-34.2		-31.3		-22.9		-24.9	
<i>ClSO₂</i>									
2 HO+2 SH+SCl ₂ +2 HF ₂ SO ₃ →2 ClSO ₂ +SF ₂ +2 HSO+2 H ₂ O	-49.7	-65.8	-43.0	-62.4	-23.7	-52.7	-27.8	-54.8	
2 HO ₂ +2 SH+SCl ₂ +2 HF ₂ SO ₃ →2 ClSO ₂ +SF ₂ +2 HSO+2 H ₂ O ₂	14.9	-65.2	23.3	-60.9	30.4	-57.4	34.0	-55.6	
2 CH ₃ O+2 SH+SCl ₂ +2 HF ₂ SO ₃ →2 ClSO ₂ +SF ₂ +2 HSO+2 CH ₃ OH	-18.0	-64.8	-10.6	-61.1	-1.1	-56.3	-3.7	-57.6	
2 CH ₃ O ₂ +2 SH+SCl ₂ +2 HF ₂ SO ₃ →2 ClSO ₂ +SF ₂ +2 HSO+2 CH ₃ O ₂ H	-18.5	-63.5	26.9	-59.3	29.5	-58.0	34.8	-55.3	
4 HO ₂ +SH ₂ +2 SH+SCl ₂ +2 H ₂ SO ₄ →2 ClSO ₂ +4 HSO+4 H ₂ O ₂	8.1	-62.7	7.9	-62.8	17.1	-58.2	21.1	-56.2	
		-64.4		-61.3		-56.5		-55.9	

Tabla 6. Entalpías de formación a 298 K a partir de entalpías de disociaciones y energías de atomización para las especies F_xCl_ySO y $F_xCl_ySO_2$ en kcal mol⁻¹.

Método	F₂SO				ClFSO				Cl₂SO			
	F₂SO→F+FSO		F₂SO→O+F₂S		ClFSO→Cl+FSO		Atomización		Cl₂SO→Cl+ClSO		Atomización	
	$\Delta H^\circ_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$
B3LYP/6-311+G(d)	74.8	-125.7	108.2	-119.6	-98.0	41.7	-82.7	-54.7	37.7	-43.4	-12.9	
B3LYP/6-311+G(3df)	87.9	-138.8	125.5	-136.9	-133.6	50.9	-91.9	-86.4	43.4	-49.7	-41.1	
CBS-4M	88.3	-139.2	129.6	-141.0	-135.0	53.5	-94.5	-90.0	55.7	-48.8	-48.0	
CBS-q	89.1	-140.0	130.8	-142.2	-135.6	52.0	-93.0	-88.4	50.4	-46.4	-43.0	

Método	F₂SO₂				ClFSO₂				Cl₂SO₂			
	F₂SO₂→F+FSO₂		Atomización		ClFSO₂→Cl+FSO₂		Atomización		Cl₂SO₂→Cl+ClSO₂		Atomización	
	$\Delta H^\circ_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$
B3LYP/6-311+G(d)	81.5	-158.7	-110.7		41.7	-82.7	-66.8	40.7	-75.5	-22.4		
B3LYP/6-311+G(3df)	97.6	-174.8	-166.3		50.9	-91.9	-117.6	51.9	-85.2	-69.2		
CBS-4M	100.5	-177.7	-175.6		53.5	-94.5	-130.0	59.0	-86.0	-85.3		

CBS-q	102.2	-179.4	-176.9	52.0	-93.0	-128.8	56.1	-83.5	-80.1
-------	-------	--------	--------	------	-------	--------	------	-------	-------

Tabla 7. Entalpías de formación a 298 K a partir de entalpías de disociaciones y energías de atomización para las especies ClSO₂ y ClSO en kcal mol⁻¹.

Método	ClSO ₂			ClSO		
	ClSO ₂ →Cl+SO ₂ ΔH ^o _{r,298}	Cl+SO ₂ ΔH ^o _{f,298}	Atomización ΔH ^o _{f,298}	ClSO→Cl+SO ΔH ^o _{r,298}	Cl+SO ΔH ^o _{f,298}	Atomización ΔH ^o _{f,298}
B3LYP/6-311+G(d)	6.0	-48.0	-10.6	44.2	-14.0	-4.2
B3LYP/6-311+G(3df)	12.0	-54.0	-46.3	52.6	-22.4	-23.8
CBS-4M	16.8	-58.9	-55.3	50.3	-20.1	-21.2
CBS-q	10.4	-52.5	-52.9	53.5	-23.3	-21.7

Referencias

- [1] L.A. Curtiss, P.C. Redfern, D.J. Frurip, in K.B. Lipkowitz and D.B. Boyd (Eds.), *Reviews in Computational Chemistry*, Vol 15, Wiley-VCH, New York, 2000, pp. 147-211.
- [2] C.H. Warren, *Chem. Phys. Lett.*, 68 (1979) 407.
- [3] G.A. Argüello, H. Grothe, M. Kronberg, H. Willner and H.G. Mack, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 17525.
- [4] W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer, J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
- [5] M.W. Chase, Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables, *J. Phys. Chem. Ref. Data* (1998), Fourth Edition., Monograph No. 9.
- [6] *Chemical Kinetics and Photochemical Data for use in Atmospheric Studies*. JPL Publication No. 02-25 (Evaluation 14). (Updated February 24, 2003) <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/>.
- [7] 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, 1997. <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/>.
- [8] S. W. Benson, *Chem. Rev.*, 78 (1978) 23.
- [9] M.A. Grela and A.J. Colussi, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 10150.
- [10] J. Czarnowski, E. Castellano and H.J. Schumacher, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 57 (1968) 249.
- [11] G. von Ellenrieder and H.J. Schumacher, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 60 (1968) 49.
- [12] A. E. Croce de Cobos, C. J. Cobos and E. Castellano, *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 274.
- [13] M. P. Badenes, E. Castellano, C. J. Cobos, A. E. Croce and M. E. Tucceri, *Chem. Phys.*, 253 (2000) 205-217.
- [14] D.A. Dixon and D. Feller *J. Phys. Chem. A*, 102 (1998) 8209.
- [15] D.W. Arnold, S.E. Bradforth, E. H. Kim and D.M. Neumark, *J. Chem. Phys.*, 102 (1995) 3493.
- [16] T.S. Dibble and J.S. Francisco, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 11694.
- [17] W.F. Schneider, M.M. Mariq and J.S. Francisco, *J. Phys. Chem.*, 103 (1995) 6601.
- [18] M. P. Badenes, E. Castellano, C. J. Cobos, A. E. Croce and M. E. Tucceri, *Chem. Phys. Lett.*, 303 (1999) 482.
- [19] M. P. Badenes, M. E. Tucceri, C.J. Cobos, *Z. Phys. Chem.*, 214 (2000) 1193.