



***UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA***

***FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS***

***DEPARTAMENTO DE QUÍMICA***

---

Trabajo de Tesis Doctoral

**ESTUDIOS TERMOQUÍMICOS, ESPECTROSCÓPICOS Y  
CINÉTICOS TEÓRICOS DE REACCIONES DE ESPECIES DE  
INTERÉS AMBIENTAL**

---

**Cristian Ignacio Buendía Atencio**

Director: **Dr. Carlos Jorge Cobos**

Codirector: **Dra. Adela E. Croce**

**2012**

**E**l presente trabajo de tesis se realizó en el Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Se presenta a consideración de la Autoridades de dicha Facultad para acceder al grado académico de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas.

*A mis padres, Ignacio y Luz Marina*

*A mis hermanos, Farid y Yeison*

*A mi querida esposa, Vaneza*

## ***AGRADECIMIENTOS***

Esta tesis doctoral, si bien ha requerido de esfuerzo y mucha dedicación, no hubiese sido posible su finalización sin la cooperación desinteresada de todas y cada una de las personas que me han acompañado en estos últimos años.

Primero y antes que nada, dar gracias a Dios, por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo este periodo de estudio.

Agradecer hoy y siempre a mi familia porque a través de la distancia siempre estuvieron dándome apoyo, ánimo y fortaleza para seguir adelante. A mis padres Ignacio y Luz Marina les dedico este nuevo triunfo en mi vida.

A mi esposa Vaneza, quien me ha acompañado a lo largo de este camino, por escucharme y ayudarme a levantar cuando sentía perder las fuerzas, que con su amor y apoyo han hecho de mí un hombre feliz.

A mi director Dr. Carlos Cobos, por su presencia incondicional, sus apreciados y relevantes aportes, comentarios y sugerencias durante el desarrollo de esta investigación.

A la Dra. Adela Croce, mi codirectora de tesis, por sus aportes, críticas y asistencia de manera generosa no solo a nivel académico sino también en lo personal.

A mis compañeros de trabajo María Paula Badenes, María Eugenia Tucceri, Larisa Bracco, Iván Cabanillas y Norma Caballero, por su permanente predisposición para ayudarme y su amistad.

A las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata y, en particular, a las del Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), por haber accedido a que realizara mis actividades en esta institución.

De manera muy especial a mis compañeros de trabajo del primer piso del INIFTA, Mario, Gustavo, Daniel, Mónica, Manuel, Marcela, Vero, Luciano, Sebastián, M. Laura, Janina, Andrea, Ulises 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 la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT), por la beca de nivel inicial de Postgrado otorgada para desarrollar el Doctorado.

Al Servicio Alemán de Intercambio Académico (DAAD), por la beca de corta duración otorgada en Friedrich-Schiller Universidad de Jena, Facultad de Química y Ciencias de la Tierra, Instituto de Química Física, Grupo de Química Teórica.

A la Profesora Dra. Leticia González por su apoyo incondicional en la realización de mi estancia en Alemania, de igual manera a mis compañeros de grupo Jesús González, Verónica Leyva, Guillermo Pérez, Daniel Escudero, Hartmu Preuß, Daniel Kinzel, Stephan Kupfer, Dirk Bender, Marta Łabuda, Mariana Aßmann, Martin Richter y Philipp Marquetand.

A mis amigos colombianos y argentinos Dafne, Catalina, Oscar, Jackeline, Miguel, Alberto, Matias en la ciudad de La Plata, de igual forma a mis queridos amigos latinoamericanos, españoles y alemanes en la ciudad de Jena Jorge, Martha, Ricardo, Pilar, Kiara, Javier, Sarahi, Antofñito, Emilio, Bea, Katrin, Antje, Hali, Philipp por su amistad y apoyo en todo momento.

A todos mis amigos y compañeros, de verdad *MUCHAS GRACIAS*.

*Cristian Buendía Atencio*

## *Índice*

<b>Introducción general</b>	v
<b>Capítulo 1. Modelos Teóricos de Cálculo</b>	
Introducción	1-2
1.1. Generalidades	1-3
1.2 Conjuntos de base	1-6
1.3 Modelos teóricos	1-8
1.3.1 Teoría del funcional de la densidad (DFT)	1-8
1.3.2 Métodos compuestos	1-10
1.3.2.1 Método G3	1-11
1.3.2.2 Métodos G3MP2B3 y G3B3	1-11
1.3.2.3 Métodos G4 y G4(MP2)	1-12
1.3.3 Métodos multiconfiguracionales	1-15
1.3.3.1 Método CASSCF	1-15
1.3.3.2 Método CASPT2	1-16
1.4 Métodos en termoquímica computacional	1-17
1.4.1 Energías de atomización totales	1-17
1.4.2 Correcciones de aditividad al enlace BAC-G3MP2B3 y BAC-G3B3	1-18
1.4.2.1 Introducción	1-18
1.4.2.2 Correcciones de energía electrónica BAC	1-18
1.4.2.3 Correcciones atómicas	1-19
1.4.2.4 Corrección molecular	1-19
1.4.2.5 Corrección de enlaces	1-20
1.4.2.6 Aplicación de las correcciones BAC a las propiedades termoquímicas	1-21
1.4.3 Metodologías a partir de esquemas de reacciones	1-22
1.4.3.1 Reacciones isodésmicas	1-22
1.4.3.2 Reacciones isogíricas	1-23
1.5 Modelos cinéticos teóricos	1-24
1.5.1 Teoría del estado de transición	1-24
1.5.2 Modelo de canales estadísticamente adiabático SACM	1-26
Referencias	1-31

## **Capítulo 2. Geometrías moleculares, termoquímica y cinética de compuestos de la serie SF<sub>x</sub>Cl (x=0-5)**

Introducción	2-2
2.1 Metodología	2-3
2.2 Geometrías moleculares y frecuencias vibracionales armónicas	2-4
2.3 Propiedades termoquímicas	2-8
2.3.1 Análisis de la energética de los compuestos de la serie SF <sub>x</sub> Cl (x=0-5)	2-8
2.3.2 Entalpías de formación a partir de energías de atomización totales	2-11
2.3.3 Entalpías de formación a partir de las correcciones BAC-G3MP2B3 y BAC-G3B3	2-12
2.3.4 Entalpías a partir de reacciones isodésmicas e isogíricas	2-13
2.4 Análisis teórico de la cinética de los radicales de la serie SF <sub>x</sub> Cl	2-17
2.4.1 Constante de velocidad en el límite de alta presión	2-21
2.5 Conclusiones	2-25
Referencias	2-26

## **Capítulo 3. Estudio teórico de las reacciones del radical SF<sub>5</sub> con F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> y el radical SF<sub>5</sub>**

Introducción	3-2
3.1 Metodología	3-4
3.2 Geometrías moleculares y frecuencias vibracionales armónicas de SF <sub>5</sub> y S <sub>2</sub> F <sub>10</sub>	3-5
3.3 Termoquímica y cálculos cinéticos	3-8
3.3.1 Entalpías de reacción	3-8
3.3.2 Estructuras y frecuencias vibracionales armónicas del complejo de transición TS <sub>1</sub>	3-8
3.3.3 Constantes de Velocidad	3-12
3.3.3.1 Reacciones SF <sub>5</sub> + F <sub>2</sub> → SF <sub>6</sub> + F y SF <sub>5</sub> + SF <sub>5</sub> → S <sub>2</sub> F <sub>10</sub>	3-12
3.3.3.2 Reacción SF <sub>5</sub> + Cl <sub>2</sub> → SF <sub>5</sub> Cl + Cl	3-16
3.4 Conclusiones	3-20
Referencias	3-21

## **Capítulo 4. Estudio teórico de algunas reacciones de los radicales SF<sub>5</sub>O<sub>n</sub> en la atmósfera, n= 1-3**

Introducción	4-2
4.1 Metodología	4-4
4.2 Geometrías moleculares	4-4
4.3 Energética de las reacciones atmosféricas de los radicales SF <sub>5</sub> O <sub>n</sub>	4-9
4.3.1 Reacciones de formación los SF <sub>5</sub> O <sub>n</sub>	4-10
4.3.2 Reacciones de los SF <sub>5</sub> O <sub>n</sub> con O <sub>x</sub>	4-11
4.3.3 Reacciones de derivados de los SF <sub>5</sub> O <sub>n</sub> en la atmosfera	4-13
4.4 Modelo atmosférico de las reacciones de los SF <sub>5</sub> O <sub>n</sub> en la atmosfera	4-17
4.5 Análisis de especies intermediarias en las reacciones de los radicales SF <sub>5</sub> O <sub>n</sub>	4-20
4.5.1 Reacción SF <sub>5</sub> O <sub>3</sub> + CO	4-20
4.5.2 Reacción SF <sub>5</sub> O <sub>2</sub> + CO	4-22
4.5.3 Reacción SF <sub>5</sub> O + OH	4-23
4.6 Conclusiones	4-24
Referencias	4-25

## **Capítulo 5. Termoquímica y estados excitados de peroxinitratos de alquilo**

Introducción	5-2
5.1 Metodología	5-4
5.2 Geometrías moleculares y frecuencias vibracionales	5-5
5.3 Propiedades termoquímicas	5-8
5.4 Espectro de excitación vertical	5-12
5.4.1 Métodos multiconfiguracionales CASSCF y CASPT2	5-12
5.4.2 Métodos monoconfiguracionales	5-18
5.5 Conclusiones	5-23
Referencias	5-24

## **Capítulo 6. Espectroscopía UV y termoquímica de compuestos los CF<sub>3</sub>C(O)SH y CF<sub>3</sub>C(O)SCF<sub>3</sub>.**

Introducción	6-2
6.1 Metodología	6-4
6.2 Geometrías moleculares y orbitales naturales de enlace	6-5

6.3 Espectroscopía UV	6-9
6.3.1 Métodos multiconfiguracionales CASSCF y NEVPT2	6-9
6.3.2 Métodos monoconfiguracionales	6-12
6.4 Propiedades termoquímicas	6-14
6.4.1 Entalpías de formación de $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$ y $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$ a partir de energías de atomización totales	6-14
6.4.2 Entalpías de formación de $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$ y $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$ a partir de las correcciones BAC-G3MP2B3 y BAC-G3B3	6-15
6.5 Conclusiones	6-16
Referencias	6-17
Epílogo	E-1
<b>Apéndice A. Valores de referencia empleados en el análisis termoquímico</b>	<b>A-1</b>
<b>Apéndice B. Energías y entalpías calculadas</b>	<b>B-1</b>

# ESTUDIOS TERMOQUÍMICOS, ESPECTROSCÓPICOS Y CINÉTICOS TEÓRICOS DE REACCIONES DE ESPECIES DE INTERÉS AMBIENTAL

## Introducción general

Una variedad de especies químicas reaccionan con otros compuestos o radicales en fases gaseosa, líquida o sólida en forma descontrolada causando la degradación de diferentes sistemas, como por ejemplo, la corrosión de metales expuestos a la intemperie<sup>1</sup>, la precipitación ácida a través de las lluvias<sup>2</sup> y el deterioro del ozono atmosférico.<sup>3</sup>

Muchas de estas especies constituyen contaminantes de origen antropogénico, que participan en reacciones difíciles de investigar a nivel de laboratorio. Es aquí donde la química cuántica en sus más de cuarenta años de desarrollo participa activamente proporcionando información sobre este tipo de procesos químicos a través de computadoras con gran capacidad de almacenamiento y potencia de cálculo.

Nuestra atmósfera terrestre en sus constantes procesos dinámicos está siempre absorbiendo todos los contaminantes que son liberados por el hombre, los cuales logran desequilibrar su composición natural alterando los principales recursos naturales en la tierra, el agua y el aire. Este último transporta sustancias químicas, principalmente en estado gaseoso, de la tropósfera hacia la estratósfera donde es alterada la concentración de ozono<sup>4</sup>. Los principales contaminantes conocidos son CO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, compuestos orgánicos volátiles (COV), clorofluorocarburos (CFC) y sus derivados y diferentes especies sulfurofluoradas de gran importancia en los últimos años como el SF<sub>6</sub><sup>5</sup> y SF<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>.<sup>6,7</sup>

En esta tesis doctoral se presentan los resultados de estudios teóricos en fase gaseosa de reacciones de compuestos de interés ambiental a partir de cálculos *ab initio* de última generación. Se han analizado las características estructurales, espectroscópicas, energéticas y cinéticas de varias especies de relevancia real o potencial en la química de la atmósfera empleando diversos métodos de la teoría del funcional de la densidad (DFT)<sup>8,9</sup> y métodos post Hartree-Fock (teorías  $Gn$ )<sup>10</sup>. Aquí principalmente se estudiaron especies derivadas del potente gas de efecto invernadero  $SF_6$ ,  $SF_5$ ,  $SF_xCl$  ( $x=1-5$ ) y  $SF_5O_n$  ( $n=1-3$ ), muchas de las cuales han sido de importancia en nuestro grupo a lo largo del tiempo. También se estudiaron algunos miembros de la familia de los peroxinitratos de alquilo y los tioésteres  $CF_3C(O)SH$  y  $CF_3C(O)SCF_3$  recientemente relacionados completa o parcialmente en procesos fotoquímicos en la alta atmósfera.

Las investigaciones desarrolladas se organizaron en seis capítulos y dos apéndices, cada uno de los cuales ha sido numerado de manera independiente. En el capítulo 1 se realiza una descripción breve de los modelos mecano-cuánticos y cinéticos empleados a lo largo de la tesis. En el capítulo 2 se presenta un extenso estudio de los compuestos de la serie  $SF_xCl$  ( $x=1-5$ ). Se analizaron sus estructuras moleculares, se estimaron sus entalpías de formación a partir de energías de atomización totales, reacciones isodésmicas y correcciones BAC<sup>11</sup> y finalmente se investigó la cinética de algunos procesos en los que participan átomos de F y Cl y alguno de los radicales de la serie. Posteriormente, en el capítulo 3 se estudió la energética y la cinética de las reacciones del radical  $SF_5$  con las moléculas diatómicas  $F_2$  y  $Cl_2$  y la reacción de recombinación de los radicales  $SF_5$ . Luego, en el capítulo 4 se comparan las propiedades estructurales de los radicales  $SF_5O_n$  con los datos recientemente publicados por Kronberg<sup>12</sup> y se explora la energética de las reacciones de estos radicales con diferentes especies reactivas tales como  $Ox$ ,  $COx$ ,  $NOx$ . Además se propone un mecanismo de interconversión y degradación de radicales  $SF_5O_n$  en la atmósfera. En el capítulo 5 se emplean métodos multiconfiguracionales para la estimación del espectro vertical de la familia de compuestos  $CH_3OONO_2$ ,  $C_2H_5OONO_2$  y  $C_3H_7OONO_2$ . Los resultados obtenidos ayudan a la correcta asignación de las transiciones electrónicas observadas experimentalmente por otros autores. Los peroxinitratos de alquilo se encuentran en la atmósfera contaminada y actúan como reservas de radicales  $RO_2$  y  $NO_x$ .<sup>13,14</sup> Finalmente en el capítulo 6 se estiman las entalpías de formación de las moléculas  $CF_3C(O)SH$  y  $CF_3C(O)SCF_3$ . Estos compuestos presentan interés atmosférico principalmente cuando tienen en su estructura grupos sustituyentes tales como halógenos,

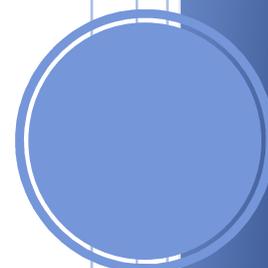
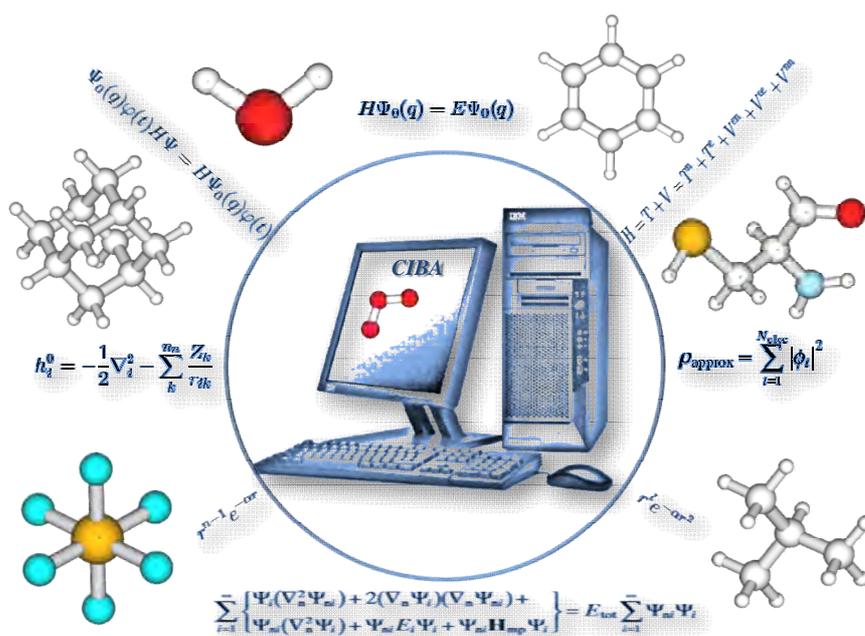
radicales  $\text{CF}_3$  y  $\text{NCO}$ .<sup>15,16</sup> Además se realizó un análisis de los orbitales moleculares de estas moléculas para explicar la preferencia de la conformación *syn* sobre la *anti* y una comparación entre los espectros UV-*vis* experimentales y teóricos.

## Referencias

- 
- <sup>1</sup> N. J. Wadsworth, J. Hutchings, *Philosophical Magazine*, 3 (1958) 1154.
  - <sup>2</sup> G. E. Likens, F. H. Bormann, N. M. Johnson, *Environment* 14 (1972) 33.
  - <sup>3</sup> S. C. Wofsy, M. B. McElroy, N. D. Sze, *Science* 187 (1975) 535.
  - <sup>4</sup> J. E. Figueruelo, M. M. Davila, En: *Química física del ambiente y de los procesos medioambientales*, Reverte, (2004).
  - <sup>5</sup> *Climate Change 1995, The Science of Climate Change: Summary for Policymakers and Technical Summary of the Working Group I Report*, page 22.
  - <sup>6</sup> W. T. Sturges, T. J. Wallington, M. D. Hurley, K. P. Shine, K. Sihra, A. Engel, D. E. Oram, S. A. Penkett, R. Mulvaney, C. A. M. Brenninkmeijer, *Science* 289 (2000), 611.
  - <sup>7</sup> World Meteorological Organization (WMO), *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002*, WMO, Geneva, Switzerland (2003).
  - <sup>8</sup> R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, in *International Series of Monographs on Chemistry*, Breslow, R., Goodenough, J.B., Halpern, J., and Rolinson, J., Eds., Oxford University Press, New York (1989).
  - <sup>9</sup> D. Joubert, Ed. *Density Functionals: Theory and Applications*, Springer-Verlag, Heidelberg, (1998).
  - <sup>10</sup> L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 1 (2011) 810.
  - <sup>11</sup> B. Anantharaman, C. F. Melius, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 1734.
  - <sup>12</sup> M. Kronberg, S. V. Ahsen, H. Willner, J. S. Francisco. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 253.
  - <sup>13</sup> J. A. Thornton, P. J. Wooldridge, R. C. Cohen, M. Martinez, H. Harder, W. H. Brune, E. J. Williams, J. M. Roberts, F. C. Fehsenfeld, S. R. Hall, R. E. Shetter, B. P. Wert, A. Fried, *J. Geophys. Res.* 107 (2002) 4146.
  - <sup>14</sup> F. Zabel, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2 (2002) S530.
  - <sup>15</sup> Z. Li, J. S. Francisco, *Chem. Phys. Lett.* 209 (1993) 151.
  - <sup>16</sup> D. J. Lary, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 4 (2004) 5381.

# Capítulo 1

## *Modelos teóricos de cálculo*



# Modelos Teóricos de Cálculo

## Introducción

La química computacional es actualmente conocida como una rama de la química que usa principios de la computación para ayudar a resolver problemas químicos. Utiliza fundamentos bien establecidos de la química teórica incorporados en eficientes programas de computación para la predicción de diferentes propiedades físicas y fisicoquímicas de sistemas moleculares. Aunque sus resultados normalmente complementan los obtenidos experimentalmente, la química computacional puede eventualmente conducir a predecir fenómenos o ser utilizada para estudiar sistemas de difícil o imposible acceso experimental. Dependiendo de la exactitud requerida y de la naturaleza compleja del sistema, hoy en día se encuentran disponibles una gran cantidad de programas específicos, metodologías y computadores de gran rendimiento que nos ayudan a resolver variados problema de interés químico.

Los cálculos teóricos permiten estudiar un número cada vez más amplio de propiedades moleculares sin necesidad de sintetizar las moléculas, así como entender los mecanismos de reacciones que tienen lugar en la atmósfera terrestre, planetaria e interestelar donde participan especies metaestables exóticas.

La química computacional abarca un amplio rango de métodos matemáticos, por simplicidad, a continuación se describen de forma breve los modelos teóricos utilizados en el desarrollo de esta tesis doctoral.

## 1.1 Generalidades

Una molécula puede ser considerada crudamente como un número de electrones que rodean a un conjunto de núcleos cargados positivamente. La atracción de Coulomb entre estos dos tipos de partículas es la base de átomos y moléculas. El potencial entre dos partículas con cargas  $q_i$  separadas por una distancia  $r_{ij}$  está dada por:

$$V_{ij} = V(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (1)$$

Además del potencial de interacción, una ecuación que también es necesaria para describir la dinámica del sistema, es decir, cómo evoluciona el sistema en función del tiempo, es la segunda ley de Newton

$$F = ma \quad (2)$$

$$-\frac{dV}{dr} = m \frac{d^2 r}{dt^2} \quad (3)$$

Donde, como es bien conocido,  $F$  es la fuerza,  $a$  es la aceleración,  $r$  es el vector de posición y  $m$  son las masas de las partículas. Los electrones son partículas muy ligeras y no pueden ser descritas por la mecánica clásica. Estos presentan propiedades de onda y partícula, los cuales deben ser descriptas en términos de la función de onda,  $\Psi$ . La ecuación de la mecánica cuántica que corresponde a la segunda ley de Newton es la famosa ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo ( $\hbar$  es la constante de Planck dividida por  $2\pi$ ).

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (4)$$

Si el operador Hamiltoniano,  $H$ , es independiente del tiempo, la dependencia temporal de la función de onda puede ser separada como se muestra a continuación:

$$H(r,t) = H(r) \quad (5)$$

$$\Psi(r,t) = \Psi(r)e^{-iEt/\hbar} \quad (6)$$

$$H(r)\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (7)$$

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo describe la dualidad onda-partícula, el cuadrado de la función de onda da la probabilidad de encontrar la partícula en una posición determinada.

Para un sistema general de  $N$ -partículas el operador Hamiltoniano contiene la energía cinética ( $T$ ) y la energía potencial ( $V$ ) para todas las partículas.

$$H = T + V \quad (8)$$

$$T = \sum_{i=1}^N T_i = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \quad (9)$$

$$\nabla_i^2 = \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \quad (10)$$

$$V = \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N V_{ij} \quad (11)$$

Donde el operador de la energía potencial es el potencial de Coulomb (ecuación 1). Como los núcleos son mucho más pesados que los electrones, sus velocidades son mucho más pequeñas. La ecuación de Schrödinger puede, con muy buena aproximación, ser separada en una parte que describe la función de onda nuclear y otra que contempla la parte electrónica. La energía de esta última desempeña el papel de la energía potencial. Esta separación se llama la aproximación de Born-Openheimer (BO).

La función de onda electrónica depende paramétricamente de las coordenadas nucleares y esta a su vez depende solo de la posición de los núcleos y no de sus momentos. Lo anterior ilustra que el movimiento de los núcleos ocurre sobre la superficie de energía potencial (SEP), el cual es una solución a la ecuación electrónica de Schrödinger. Denotando las coordenadas nucleares con  $R$  y subíndice  $n$ , y las coordenadas de los electrones con  $r$  y  $e$ , esto se puede expresar de la siguiente manera:

$$H_{\text{tot}}\Psi_{\text{tot}}(R,r) = E_{\text{tot}}\Psi_{\text{tot}}(R,r) \quad (12)$$

$$H_{\text{tot}} = H_e + T_n \quad (13)$$

$$H_e = T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (14)$$

$$\Psi_{\text{tot}}(R,r) = \Psi_n(R)\Psi_e(R,r) \quad (15)$$

$$H_e\Psi_e(R,r) = E_e\Psi_e(R,r) \quad (16)$$

$$(T_n + E_e(R))\Psi_n(R) = E_{\text{tot}}\Psi_n(R) \quad (17)$$

La aproximación BO usualmente produce buenos resultados para la molécula de hidrogeno, el error en la energía es del orden de  $10^{-4}$  Hartree y con núcleos más pesados la aproximación se hace aun mejor. Sólo es posible en algunos casos resolver la parte electrónica de la ecuación de Schrödinger con una precisión como la mencionada, es decir, la ausencia del acoplamiento núcleo-electrón es sólo un error menor en comparación con otros errores.

Una vez que la ecuación electrónica de Schrödinger ha sido resuelta para un gran número de geometrías nucleares (y posiblemente también para varios estados electrónicos), la SEP es conocida. Esta puede ser utilizada para resolver la parte nuclear de la ecuación de Schrödinger. Si hay  $N$  núcleos entonces habrá  $3N$  coordenadas que definen la geometría. Estas tres coordenadas describen la traslación total de la molécula, y la rotación total de la molécula con respecto a tres ejes. Para una molécula lineal, sólo dos coordenadas son necesarias para describir la rotación. Por lo que  $3n-5$  coordenadas describen el movimiento interno de los núcleos y las vibraciones ( $3n-6$  para moléculas no lineales). Cabe señalar que los núcleos son lo suficientemente pesados para los efectos cuánticos y a pesar de ser casi insignificantes también se comportan como partículas clásicas. En efecto, sin la presencia de los núcleos, el concepto de estructura molecular (es decir, distintas configuraciones y conformaciones) no tendría ningún sentido; los núcleos serían simples túneles a través de las barreras y terminarían en el mínimo global. Además, no sería posible hablar de una geometría molecular de equilibrio, ya que el principio de incertidumbre de Hisenberg no permitiría una medida de las posiciones nucleares con una precisión mucho menor que la dimensión molecular.

Los métodos que tienen por finalidad resolver la ecuación electrónica de Schrödinger son conocidos como “cálculos de estructura electrónica”. Una determinación precisa de la función de onda electrónica es muy exigente. Construir una completa SEP para

moléculas que contienen más de 3 o 4 átomos es prácticamente imposible. Consideremos por ejemplo la descripción de las fases de una SEP para calcular  $E_e$  por cada 0,1 Å dentro de un rango de 1,0 Å (una buena correlación). Con tres átomos hay tres coordenadas internas, dando  $10^3$  puntos a calcular. Para cuatro átomos produce seis coordenadas internas, dando  $10^6$  puntos, los cuales solo se pueden realizar con un esfuerzo muy grande. Por lo tanto, la construcción de una SEP global para moléculas pequeñas es imposible. Sin embargo, al restringir los cálculos en la parte químicamente interesante de la SEP es posible obtener información de mucha utilidad. La parte interesante de una SEP es usualmente el arreglo nuclear donde las energías son bajas. Por ejemplo, los movimientos nucleares cerca de un mínimo en la SEP que corresponden a una molécula estable son las vibraciones moleculares. Las reacciones químicas corresponden a largos movimientos y una simple aproximación puede describir la localización de la ruta de menor energía que va desde un mínimo en la SEP a otro.<sup>1,2</sup>

La energía electrónica para una determinada configuración nuclear se puede calcular mediante los siguientes métodos:

- a) Teoría del campo auto-consistente
- b) Métodos de campo de fuerzas
- c) Métodos semi-empíricos (ZDO, NDDO, INDO, CNDO, MINDO, AM1, PM3)
- d) Métodos de correlación electrónica (CI, MCSCF,  $MP_n$ , CC, CCSD,  $G_n$ , CBS, W1)
- e) Teoría funcional de la densidad (DFT)

Además de las limitaciones informáticas (hardware y software) debido a los altos costos económicos, uno de los principales problemas de la química computacional es la selección de un nivel adecuado de la teoría para un problema dado, y ser capaz de evaluar la calidad de los resultados obtenidos.

## 1.2 Conjuntos de base

Los métodos ab initio tratan de obtener información con la solución de la ecuación de Schrödinger sin parámetros de ajuste con datos experimentales. Sin embargo, los datos experimentales sirven de orientación para la selección del modelo computacional, en

lugar de entrar directamente en el procedimiento de cálculo. Una de las aproximaciones inherentes en prácticamente todos los métodos *ab initio* es la introducción del conjunto de funciones de base, el cual se utiliza para representar los orbitales moleculares.

Hay dos tipos de conjuntos de base utilizadas en los cálculos de estructura electrónica: funciones tipo Slater (STO) y funciones tipo Gaussianas (GTO).

Las funciones STO tienen la forma:

$$\chi_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\xi r} \quad (18)$$

Donde  $N$  es una constante de normalización,  $Y$  es una función armónica esférica y  $\xi$  es un parámetro que se puede determinar bien por las reglas de Slater de forma variacional. Estas funciones presentan una convergencia muy rápida, pero tienen la contrapartida de que no son ortogonales.

Las funciones GTO se pueden escribir como:

$$\chi_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-1}e^{-\xi r^2} \quad (19)$$

Aquí el parámetro  $\xi$  se determina variacionalmente. Estas funciones si son ortogonales, pero no son de tan rápida convergencia como lo son las funciones STO. Sin embargo, muestran unas características que hacen que su uso sea más simple y ventajoso a la hora de efectuar integrales multicéntricas.

Los conjuntos de base más utilizados en esta tesis doctoral son los conjuntos de base de valencia desdobladas de funciones tipo gaussianas contraídas de la serie 6-31G definida para los átomos comprendidos entre H y Zn: 6-31G( $d$ ), 6-31+G( $d,p$ ), 6-311( $d,p$ ), 6-311+G( $3df$ ) y 6-311++G( $3df,3pd$ ).

Estos corresponden a los conjuntos de base desarrollados por Pople y colaboradores<sup>3</sup> la cual denotan el número de funciones gaussianas usadas para describir la capa interna y la capa de valencia electrónica. Por ejemplo, 6-31G+( $d$ ) describe que cada orbital atómico de la capa interna está compuesta por una gaussiana contraída que es la combinación lineal de seis gaussianas primitivas y cada orbital atómico de la capa de valencia por una gaussiana contraída que resulta de la combinación lineal de tres gaussianas primitivas y una gaussiana primitiva no-contraída, además se incluye una

función difusa + (para los electrones que se encuentran lejos de los núcleos) y una función de polarización (para describir las distorsiones de la nube electrónica) sobre los orbitales  $d$  de los átomos pesados.<sup>4</sup>

Otros conjuntos de base utilizados en esta tesis doctoral son las  $cc-pVnZ$  desarrolladas por Dunning y colaboradores<sup>5,6</sup> y los conjuntos de base ANO<sup>7,8</sup> (*atomic natural orbital*). La primeras fueron diseñadas para su uso en los métodos de cálculos de correlación electrónica donde  $cc-pVnZ$  significa correlación consistente con funciones  $n$  zeta de valencia polarizada, donde  $n$  puede ser D para doble, T para triple y Q para cuádruple. Por ejemplo, la serie  $cc-pVDZ$  está restringida para la primera fila de átomos en la tabla periódica [3s2p1d]. Los conjuntos de base ANO para los átomos comprendidos entre el H-Zn, con exclusión de K y Ca, han sido desarrollados por el promedio de la matriz de densidad correspondientes a varios estados atómicos, los iones positivos y negativos y el átomo expuesto en un campo eléctrico externo. Las matrices de diferentes densidades se obtuvieron por correlación de las funciones de onda atómicas. La base ANO presentan variaciones que dependen de la cantidad de funciones primitivas incluidas, por ejemplo para el átomo de hidrogeno la base ANO-S (del inglés small) incluye hasta los orbitales activos [4s3p] mientras que la base ANO-L (del inglés large) se extiende hasta [6s4p3d].

### 1.3 Métodos Teóricos

#### 1.3.1 Teoría funcional de la densidad (DFT)

La teoría funcional de la densidad es un método de estructura electrónica relativamente reciente, que reemplaza en la función de onda  $N$ -electrónica su dependencia espacial  $3N$  y las variables  $N$  spin por una función más simple como lo es la densidad electrónica.

El funcional empleado por los actuales métodos DFT particionan la energía electrónica en varios términos según la ecuación de Kohn-Sham:<sup>9,10</sup>

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (20)$$

Donde  $E^T$  es el término de energía cinética (producido a partir del movimiento de los electrones),  $E^V$  es el término para la energía potencial que incluye las interacciones núcleo-electrón y núcleo-núcleo,  $E^J$  es el término para la atracción electrón-electrón y  $E^{XC}$  es el término para la correlación electrónica. Todos los términos excepto la

repulsión núcleo-núcleo son funciones de la densidad electrónica.  $E^T + E^V + E^J$  representan la energía clásica de la distribución electrónica, mientras que  $E^{XC}$  representa la energía de intercambio mecánico-cuántica, la cual involucra al espín electrónico y la energía de correlación dinámica debido al movimiento concertado de los electrones individuales.

Los métodos DFT mas utilizados en la mayoría de nuestros procedimientos son:

- B3LYP. Este es un típico funcional híbrido global que tiene aproximadamente un 20% de HF para la energía de intercambio, implementa los tres parámetros de Becke y Lee-Yang-Parr. La expresión de energía de intercambio mecánico-cuántica tiene la forma:  $E_{B3LYP}^{XC} = (1 - a)E_{LSD}^X + aE_{\lambda=0}^{XC} + bE_{\beta88}^X + cE_{LYP}^C + (1 - c)E_{LSD}^C$ .  
Donde valores de los coeficientes determinados por Becke para  $a$ ,  $b$  y  $c$  son 0,20, 0,72 y 0,81, respectivamente.<sup>11</sup>
- BMK. Este funcional híbrido tiene aproximadamente un 42% de HF para la energía de intercambio, esto permite predecir valores de barreras energéticas de reacción con alta precisión. La expresión de energía de intercambio mecánico-cuántica se puede expresar como:  $E_{BMK}^{XC} = E_{LSD}^X + E_{LSD}^C + aE_{HF}^X$ .<sup>12</sup>
- M06. Son funcionales desarrollados por Truhlar y Zhao para grupos principales aplicados al estudio de la termoquímica y cinética, interacciones no-covalentes, estados excitados y compuestos de transición. En total son cuatro funcionales: M06 (27% HF), M06-2X (54% de HF), M06-HF (100%HF) y M06-L (0% HF). Los tres primeros clasificados como funcionales híbridos meta-GGA y el funcional M06-L perteneciente a la familia de los funcionales puros. La energía híbrida de correlación de intercambio mecánocuántica se expresa según la ecuación:  $E_{XC}^{hyb} = \frac{X}{100}E_X^{HF} + \left(1 - \frac{X}{100}\right)E_X^{DFT} + E_C^{DFT}$ , donde X es el porcentaje de intercambio HF (Hartree-Fock) en el funcional híbrido,  $E_X^{HF}$  es la energía de intercambio no-local HF,  $E_X^{DFT}$  es la energía de intercambio local DFT y  $E_C^{DFT}$  es la energía de correlación local DFT.<sup>13</sup>

### 1.3.2 Métodos compuestos

En la actualidad el desarrollo de las tecnologías informáticas se mueve a un gran ritmo donde los programas específicos utilizan nuevos materiales con rendimientos optimizados sobre interfaces de alto rendimiento. Estos avances minimizan cada día más el costo computacional de cálculos de alto nivel, como CCSD(T), QCISD(T), CISDTQ, etc., con grandes conjuntos de bases. Esto nos acerca a la precisión química de  $\sim 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ , sin dejar a un lado la inversión de grandes costos económicos que se requieren para obtención de estos equipos de última tecnología.

Es así como hoy en día se han desarrollado métodos conformados por una serie de cálculos con diferentes funciones de base y niveles de teoría denominados *métodos compuestos*, los cuales permiten obtener resultados muy próximos al que se obtendría mediante un cálculo de alto nivel con un menor costo computacional.<sup>14</sup>

Los métodos compuestos más utilizados son: La serie de base completa (CBS) y las teorías Gaussian-*n*.

Los métodos CBS<sup>15</sup> involucran esencialmente siete u ocho pasos:

- 1) Una optimización de la geometría (a un nivel HF/3-21G\* o MP2/6-31G\*, dependiendo del método CBS en particular).
- 2) Un cálculo de las energías vibracionales del punto cero (ZPE) al nivel de optimización.
- 3) Un cálculo del punto simple HF con una gran base por ejemplo: 6-311+G(3d2f, 2df, p) o 6-311+G(3d2f, 2df, 2p), dependiendo del método CBS en particular.
- 4) Un cálculo de energía al nivel MP2 con una base que nuevamente dependerá del método CBS empleado.
- 5) Extrapolación orbital del par natural, la cual estima el error debido al uso de un conjunto de base finito.
- 6) Un cálculo de energía al nivel MP4.
- 7) Para algunos métodos CBS, un cálculo de energía QCISD(T)
- 8) Una o más correcciones empíricas.

A continuación se describirán los métodos compuestos Gaussian- $n$  utilizados en nuestros procedimientos.

### 1.3.2.1 Método G3

Este método llamado así por ser una mejora a los métodos G1<sup>16</sup> y G2<sup>17</sup>, es un procedimiento para calcular energías de moléculas que contienen átomos del primer, segundo y tercer periodo de la tabla periódica, basado en una serie de cálculos *ab initio*.

El método G3<sup>18</sup> consta de un cálculo de ZPE escalando las frecuencias obtenidas a un nivel HF/6-31G(d) con un factor de escala de 0,893. Una optimización de la geometría a partir de la teoría de perturbaciones de segundo orden Møller-Plesset MP2/6-31G(d). Cálculos subsiguientes de la energía  $E_0(\text{G3})$  a partir de un cálculo de energía a un nivel MP4/6-31G(d), seguida de varias correcciones obtenidas como las diferencias entre la energías a niveles MP4/6-31+G(d), MP4/6-31G(2df,p), QCISD(T)/6-31G(d) y MP2/G3Large (G3Large es una mejora a la base 6-311+G(3df,2p)), que permiten la inclusión de los efectos de funciones de bases difusas, funciones de base de polarización y elevados niveles de correlación electrónica. Lo anterior se representa mediante la siguiente expresión:

$$\begin{aligned}
 E_0(\text{G3}) = & E[\text{MP4}/6-31\text{G}(d)] + E[\text{QCISD}(T)/6-31\text{G}(d) - \text{MP4}/6-31\text{G}(d)] + \\
 & E[\text{MP4}/6-31+G(d) - \text{MP4}/6-31\text{G}(d)] + E[\text{MP4}/6-31\text{G}(2df, p) - \text{MP4}/6-31\text{G}(d)] + \\
 & E[\text{MP2}(FU)/G3Large - \text{MP2}/6-31\text{G}(2df, p) - \text{MP2}/6-31+G(d) - \text{MP2}/6-31\text{G}(d)] + \\
 & E(\text{SO}) + E(\text{HLC}) + E(\text{ZPE}) \quad (21)
 \end{aligned}$$

Donde el término  $E(\text{SO})$  corresponde a la corrección de espín-orbita para átomos, el término  $E(\text{HLC})$  la corrección de alto nivel y  $E(\text{ZPE})$  es la energía del punto cero corregida. La corrección de alto nivel (HLC) sirve para corregir el truncamiento de la base. Está dada por la expresión  $-An_\beta - B(n_\alpha - n_\beta)$ , donde  $n_\alpha$  y  $n_\beta$  son el número  $\alpha$  y  $\beta$  de electrones de valencia, con  $n_\alpha \geq n_\beta$ . Los términos A y B son parámetros empíricos en hartrees con  $A=6,386 \times 10^{-4}$  y  $B=2,977 \times 10^{-4}$  para moléculas y  $A=6,219 \times 10^{-4}$  y  $B=1,185 \times 10^{-4}$  para átomos.<sup>7,19</sup>

### 1.3.2.2 Métodos G3MP2B3 y G3B3

En este trabajo se emplearon ampliamente los métodos G3MP2B3 y G3B3, los cuales son una variación del método G3 descrito anteriormente.

Los métodos G3MP2B3<sup>20</sup> y G3B3<sup>21</sup> ofrecen resultados con una desviación media absoluta de 1,25 y 0,99 kcal mol<sup>-1</sup> respectivamente para 299 energías (entalpías de formación, potenciales de ionización, afinidades electrónicas y protónicas) evaluadas experimentalmente.

La variante de estos métodos consiste principalmente en que se realiza una optimización de la geometría de la molécula al nivel de teoría B3LYP/6-31G(d) y la energía del punto cero es escalada con el factor 0,96 en este mismo nivel de teoría. A continuación se presentan las expresiones para el cálculo de la energía de los diferentes modelos compuestos:

$$E_0(G3MP2B3) = E[QCISD(T)/6-31G(d)] - E[MP2/G3MP2Large - MP2/6-31G(d)] + E(SO) + E(HLC) + E(ZPE) \quad (22)$$

$$E_0(G3B3) = E[MP4/6-31G(d)] + E[MP4/6-31+G(d) - MP4/6-31G(d)] + E[MP4/6-31G(2df, p) - MP4/6-31G(d)] + E[QCISD(T)/6-31G(d) - MP4/6-31G(d)] + E[MP2(FU)/G3Large - MP2/6-31G(2df, p) - MP2/6-31+G(d) - MP2/6-31G(d)] + E(SO) + E(HLC) + E(ZPE) \quad (23)$$

La corrección de alto nivel (HLC) está dada por las expresiones  $-An_\beta - B(n_\alpha - n_\beta)$  para moléculas y  $-Cn_\beta - D(n_\alpha - n_\beta)$  para átomos (incluyendo iones). Los términos A, B, C y D en hartrees para el método G3MP2B3 son  $A=10,041 \times 10^{-3}$ ,  $B=4,995 \times 10^{-3}$ ,  $C=10,188 \times 10^{-3}$  y  $D=2,323 \times 10^{-3}$  y para el método G3B3 son  $A=6,760 \times 10^{-3}$ ,  $B=3,233 \times 10^{-3}$ ,  $C=6,786 \times 10^{-3}$  y  $D=1,269 \times 10^{-3}$ .

### 1.3.2.3 Métodos G4 y G4(MP2)

La teoría G4<sup>22</sup> es una de las más recientes formulaciones desarrolladas por Curtiss y colaboradores,<sup>23</sup> la cual presenta una desviación media absoluta de 0,83 kcal mol<sup>-1</sup> para 454 energías compuestas por entalpías de formación, potenciales de ionización, afinidades electrónicas, protónicas y energías de enlaces de hidrogeno evaluadas por G3/05.<sup>24</sup>

Las modificaciones incluidas en la teoría G4 son (1) un procedimiento de extrapolación obtenido a partir de un cálculo Hartree-Fock limite (HF) para su inclusión en el cálculo de la energía total, (2) un incremento en el conjunto de polarización de  $d$  a  $3d$  sobre los átomos de la primera fila y  $4d$  sobre los átomos de la segunda fila con re-optimización de los exponentes del conjunto para  $4d$ , (3) el reemplazo del método QCISD(T) por

CCSD(T), (4) las geometrías y la energía del punto cero son obtenidas al nivel de teoría B3LYP/6-31G(2df,p), y (5) dos nuevos parámetros para la corrección de alto nivel (HLC) que tienen en cuenta las deficiencias de los radicales y de especies con un solo par de electrones en la capa de valencia.

A continuación presentaremos la secuencia de pasos de cálculos *ab initio* para obtener la energía de especies moleculares:

1) Una optimización de la geometría de equilibrio a un nivel B3LYP/6-31G(2df,p), seguido de un cálculo de  $E(ZPE)$  escalando las frecuencias obtenidas a este nivel de teoría con un factor de escala de 0,9854, para obtener  $E_0$ .

2) Un cálculo de la energía Hartree-Fock limite es incluido  $E(HF/limit)$ , este nuevo paso usa una extrapolación lineal de dos puntos y un conjunto de bases de Dunning. La expresión para obtener esta energía es:

$$E(HF / limit) = \left[ \frac{(E_{HF/ aug-cc-pV5Z} - E_{HF/ aug-cc-pVQZ})e^{(-1.63)}}{1 - e^{(-1.63)}} \right] \quad (24)$$

3) Calculo de la energía  $E(combined)$ , la cual está definida como la energía a una nivel MP4/6-31G(d) más las correcciones de una serie de cálculos de energías de correlación del punto simple para incluir las correcciones a las funciones difusas, funciones de polarización, efectos de correlación mas allá de la teoría de cuarto orden de perturbación usando la teoría de clúster acoplados, una corrección para los efectos de largos conjuntos de base y para la no aditividad causada por la hipótesis de la separación de conjunto de bases extendidas por funciones difusas y altas funciones de polarización. A continuación se presenta la expresión para calcular  $E(combined)$ :

$$\begin{aligned} E_0(combined) = & E[MP4/6-31G(d)] + E[MP4/6-31+G(d) - MP4/6-31G(d)] + \\ & E[MP4/6-31G(2df,p) - MP4/6-31G(d)] + E[CCSD(T)/6-31G(d) - MP4/6-31G(d)] + \\ & E[MP2(full)/G3LargeXP - MP2/6-31G(2df,p) - MP2/6-31+G(d) + MP2/6-31G(d)] + \\ & E[HF/limit - HF/G3LargeXP] + E(SO) \quad (25) \end{aligned}$$

4) Finalmente a la energía obtenida anteriormente le adicionamos la corrección de alto nivel (HLC) y  $E(ZPE)$  corregida para obtener la energía  $E_0(G4)$ .

$$E_0(G4) = E(\text{combined}) + E(\text{HLC}) + E(\text{ZPE}) \quad (26)$$

La corrección de alto nivel (HLC) está dada por las expresiones  $-An_\beta$  para moléculas de capa cerradas,  $-A'n_\beta - B(n_\alpha - n_\beta)$  para sistemas de capa abierta y  $-Cn_\beta - D(n_\alpha - n_\beta)$  para átomos (incluyendo iones). Además se puede adicionar el parámetro  $E$ , este es correcto para las energías de pares de electrones en especies moleculares y atómicas las cuales sus electrones de valencia consisten de solo un par de electrones  $s$  (no incluye sistemas que tienen uno o más electrones  $1s$ ). Los términos  $A$ ,  $A'$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  y  $E$  en hartrees para el método G4 son  $A=6,947 \times 10^{-3}$ ,  $A'=7,128 \times 10^{-3}$ ,  $B=2,441 \times 10^{-3}$ ,  $C=7,116 \times 10^{-3}$ ,  $D=1,414 \times 10^{-3}$  y  $E=2,745 \times 10^{-3}$ .

El método G4(MP2)<sup>25</sup> es una modificación de la teoría G4 descrita anteriormente, en donde se logra obtener buenos resultados con menor costo computacional al reemplazar los cálculos de tercer y cuarto orden de la teoría de perturbaciones Moller-Plesset por cálculos de segundo orden con bases más largas. La desviación media absoluta de este método es de  $1,03 \text{ kcal mol}^{-1}$  para 454 energías calculadas, comparado con los  $0,83 \text{ kcal mol}^{-1}$  de la teoría G4.

El método G4(MP2) optimiza las geometrías y  $E(\text{ZPE})$  es obtenida escalando las frecuencias con un factor de 0,9854 al nivel de teoría B3LYP/6-31G(2df,p). El primer cálculo de energía se realiza a un nivel de teoría CCSD(T) con un conjunto de base 6-31G(d) (CCSD(T)/6-31G(d)), luego esta energía es modificada con una serie de correcciones de energía para obtener la energía total  $E_0$ , a continuación la expresión general para este método:

$$E_0[G4(MP2)] = CCSD(FC,T)/6-31G(d) + \Delta E_{MP2} + \Delta E_{HF} + \Delta E(SO) + E(HLC) + E(ZPE) \quad (27)$$

Donde FC denota *frozen core* y solo los electrones de valencia son correlacionados. La corrección de segundo orden de la teoría de perturbaciones Møller-Plesset (MP2) está dada por:

$$\Delta E_{MP2} = [E(\text{MP2(FC)}/G3MP2LargeXP)] - [E(\text{MP2(FC)}/6-31G(d))] \quad (28)$$

El conjunto de base G3MP2LargeXP es el mismo conjunto de base G3LargeXP usado en la teoría G4, excepto que las funciones de polarización del G3LargeXP han sido eliminadas porque el cálculo MP2 usa los orbitales FC.

El término  $\Delta E_{\text{HF}} = E[\text{HF/limit} - \text{HF/G3MP2LargeXP}]$  y las correcciones de alto nivel (HLC) han sido derivadas con un procedimiento similar al usado en la teoría G4. Los términos A, A', B, C, D y E en hartrees para el método G4(MP2) son  $A=9,472 \times 10^{-3}$ ,  $A'=9,769 \times 10^{-3}$ ,  $B=3,102 \times 10^{-3}$ ,  $C=9,741 \times 10^{-3}$ ,  $D=2,115 \times 10^{-3}$  y  $E=2,379 \times 10^{-3}$ .

### 1.3.3 Métodos multiconfiguracionales

La aproximación multiconfiguracional de campo auto-consistente (MCSCF Multiconfigurational Self-Consistent Field) es un tratamiento en la cual se incluyen varias configuraciones en el proceso SCF, llevándose a cabo la determinación variacional óptima tanto de los coeficientes de expansión como de los orbitales implicados en las mismas. Es uno de los métodos más comúnmente empleados en la actualidad y también conocido como CASSCF (*Complete Active Space SCF*). La función de onda CASSCF se forma mediante una combinación lineal de todas las configuraciones posibles que se pueden construir entre los orbitales activos y los electrones activos, consistentes con la simetría espacial y de espín requerida.

Una modificación de la aproximación CASSCF que incluye la correlación dinámica es el método CASPT2 (*Complete Active Space Second-order Perturbation Theory*). Este método perturbativo calcula la correlación dinámica de segundo orden a través de los estados de simple referencia CASSCF, las bases internamente contraídas y los términos no diagonales del Hamiltoniano de orden cero ( $H_0$ ).<sup>26,27</sup> El método CASPT2 ha tenido mucho éxito en la descripción de los espectros electrónicos de una amplia gama de sistemas moleculares.<sup>28</sup> En nuestros cálculos se utilizó la versión MS-CASPT2 (MS=*multistate*), la cual utiliza un estado de referencia multidimensional comprendido por dos o más estados promedios CASSCF (SA-CASSCF).<sup>29</sup>

#### 1.3.3.1 Método CASSCF

En este método, los orbitales se clasifican en tres tipos, dependiendo del papel que juegan en la construcción de la función de onda multielectrónica: orbitales inactivos, activos, y secundarios o virtuales. Los orbitales inactivos y activos están ocupados en la función de onda, mientras que los orbitales virtuales constituyen el resto del espacio orbital. En todas las configuraciones que se usan en la función CASSCF, los orbitales inactivos están doblemente ocupados. El resto de los electrones (llamados electrones activos), se distribuyen en el conjunto de orbitales activos.

La energía CASSCF es derivada a partir de la segunda cuantización en función de los operadores de excitación medios para el espín.<sup>30</sup>

$$\hat{F}_{ij} = \sum_{\sigma} \hat{a}_{i\sigma}^+ \hat{a}_{j\sigma} \quad (29)$$

En donde  $\hat{a}_{i\sigma}^+$  y  $\hat{a}_{j\sigma}$  son los operadores de creación y aniquilación, respectivamente con  $\sigma = \alpha, \beta$ .

Con lo anterior el Hamiltoniano se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$\hat{H} = \sum_{ij} h_{ij} \hat{F}_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} (ij|kl) \cdot (\hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il}) \quad (30)$$

Donde  $h_{ij}$  y  $(ij|kl)$  son las integrales mono y bi-electrónicas, respectivamente. Considerando una función de onda multiconfiguracional normalizada ( $\Psi$ ) la energía total del sistema se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{ij} h_{ij} D_{ij} + \sum_{ijkl} (ij|kl) \cdot P_{ijkl} \quad (31)$$

Siendo  $D_{ij}$  y  $P_{ijkl}$  las matrices de densidad reducida de primer y segundo orden:

$$D_{ij} = \langle \Psi | \hat{E}_{ij} | \Psi \rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n D_{ij}^{mn} \quad (32)$$

La expresión  $E_0$  evidencia claramente como las integrales mono y bi-electrónicas incluyen toda la información proporcionada por los orbitales moleculares, mientras que la información acerca de los coeficientes de la expansión CI está dada por las matrices  $D_{ij}$  y  $P_{ijkl}$ .

La elección del espacio activo es el punto determinante en la obtención de unos resultados precisos.<sup>31</sup> En nuestros cálculos se utilizó la versión SA-CASSCF (SA= *state averaged*) la cual emplea los estados promedios que pertenecen a una misma simetría dentro del espacio activo seleccionado.

### 1.3.3.2 Método CASPT2

La teoría multiconfiguracional de segundo orden CASPT2 es una extensión del método de segundo orden Møller–Plesset (MP2) para casos en donde la función de referencia es el espacio activo completo (CAS).<sup>32</sup> Este método incluye los efectos de correlación electrónica que no están incluidos en CASSCF.

Una expresión resumida de la función de onda corregida de forma perturbacional de primer orden es:  $|\Psi\rangle = c_0 |\Psi^{(0)}\rangle + c_1 |\Psi^{(1)}\rangle$ , la cual nos proporciona la energía de segundo orden. Los términos  $|\Psi^{(0)}\rangle$ ,  $|\Psi^{(1)}\rangle$ ,  $c_0$  y  $c_1$  son las funciones y los coeficientes de expansión de primer y segundo orden, respectivamente.

Este método utiliza el factor denominado “peso de la función de onda  $w$ ” ( $w = c_0^2$ ), el cual se utiliza como criterio de calidad del tratamiento perturbacional realizado. Para que los resultados obtenidos sean fiables  $w$  deber ser cercano a la unidad.<sup>30</sup> En esta tesis no fue inferior a 0,7.

## 1.4 Métodos en termoquímica computacional

### 1.4.1 Energías de atomización totales

Este método utilizado para calcular las entalpías de formación a 298 K  $\Delta H_{f,298}^\circ$  se basa en el cálculo de las energías de atomización totales<sup>33</sup>  $\Sigma D_0(M)$  la cual está definida como la energía necesaria para disociar totalmente una molécula en todos sus átomos constituyentes.

$$\sum D_0(M) = \sum_{atoms} xE_0(X) - E_0(M) - E_{ZPE}(M) \quad (33)$$

Donde  $E_0(X)$  y  $E_0(M)$  son las energías de los átomos constituyentes (X) y de la molécula en estudio (M), respectivamente, y  $E_{ZPE}(M)$  la energía del punto cero corregida. El valor de  $x$  representa el número de veces que participa un átomo en particular en la constitución de la molécula. Con el valor de la energía de  $\Sigma D_0(M)$  se procede a obtener las entalpías de formación a 0 K y a 298 K, como se muestra en las siguientes ecuaciones:

$$\Delta H_{f,0}^\circ(M) = \sum_{atoms} x\Delta H_{f,0}^\circ(X) - \sum D_0(M) \quad (34)$$

Donde  $\Delta H_{f,0}^\circ(X)$  son las entalpías de formación experimental a 0 K de los átomos.<sup>34,35</sup> Posteriormente, para derivar las entalpías de formación a 298 K,  $\Delta H_{f,298}^\circ$  se adicionan las respectivas correcciones térmicas:

$$\Delta H_{f,298}^\circ(M) = \Delta H_{f,0}^\circ(M) + (H_{M,298}^\circ - H_{M,0}^\circ) - \sum_{atoms} x(H_{X,298}^\circ - H_{X,0}^\circ) \quad (35)$$

Las correcciones térmicas empleadas para H, N, O, F y Cl son 1,01, 1,04, 1,04, 1,05 y 1,10 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente (ver Apéndice A).<sup>36</sup>

## 1.4.2 Correcciones de aditividad al enlace BAC-G3MP2B3 y BAC-G3B3

### 1.4.2.1 Introducción

Los procedimientos BAC son métodos empíricos desarrollados para mejorar la calidad de los valores de las entalpías de formación calculados a partir de otros métodos sencillos. Los procedimientos BAC involucran átomos, moléculas y correcciones al par enlazante para las entalpías de formación de moléculas estables, radicales e iones.

Las versiones BAC-G3MP2B3 y BAC-G3B3 han sido desarrolladas para ser aplicadas a los métodos G3MP2B3 y G3B3 basados en la teoría G3. Los métodos BAC-G3MP2B3 y BAC-G3B3 proveen mejores estimaciones termoquímicas para los compuestos conformados por los tres primeros periodos de la tabla periódica.

### 1.4.2.2 Correcciones de energía electrónica BAC

Para corregir los errores en el cálculo de la energía electrónica de una molécula se han desarrollado colectivamente un conjunto de expresiones empíricas que se llaman BAC:

$$E_{BAC-correction}(total) = E_{BAC-atom} + E_{BAC-molecule} + \sum_{ij} E_{BAC-bond}(A_i A_j) \quad (36)$$

Donde  $ij$  es la sumatoria de todos los enlaces químicos en la molécula. La corrección total consiste en tres términos: (i) una corrección atómica que implica todos los átomos que constituyen la molécula, (ii) una corrección molecular que trata a la molécula como un todo y (iii) correcciones de enlace debido a la totalidad de los enlaces en la molécula. Los términos de corrección están en función de parámetros BAC, los cuales son obtenidos al comparar las predicciones BAC de las entalpías de formación con un conjunto referenciado de valores experimentales.

Existen cuatro términos de parámetros BAC: (i)  $A_{atom}$  (corrección del átomo A), (ii)  $B_{atom}$  (corrección del átomo B), (iii)  $A_{ij}$  (corrección al enlace) y (iv)  $K_{elec-pair}$  (corrección del par electrónico). Los parámetros de corrección de átomo y enlace dependen del tipo de átomo, mientras que los parámetros de corrección del par electrónico dependen del estado de espín molecular. El sentido físico de estos parámetros y otras respectivas

contribuciones de términos de corrección de átomo, molécula y enlaces de la ecuación (1) son brevemente descritos en las siguientes subsecciones.

#### 1.4.2.3 Correcciones atómicas

La corrección atómica es la sumatoria de todos los átomos que componen a la molécula

$$E_{BAC-atom} = \sum_k A_k \quad (37)$$

La corrección atómica corrige los errores de la correlación electrónica intra-atómica, la cual es debido a las diferencias entre las configuraciones electrónicas atómicas, al acoplamiento de la carga espín-orbital, interacciones de valencia y otros efectos relativistas. Los parámetros atómicos mejoran la exactitud de las predicciones moleculares al cambiar algunos de los errores sistemáticos entre los cálculos de los elementos constituyentes.

#### 1.4.2.4 Corrección molecular

La corrección molecular (segundo término de la ecuación (38)), corrige los errores de todo el conjunto de la estructura electrónica de la molécula:

$$E_{BAC-molecule} = E_{BAC-elec-pair} + E_{BAC-S2} \quad (38)$$

$E_{BAC-elec-pair}$  es la diferencia de energía entre el espín de la molécula y la contribución individual de los átomos de la molécula.

$$E_{BAC-elec-pair} = K_{elec-pair} (S_{molecule} - \sum_k S_k) \quad (39)$$

$S_{molecule}$  y  $S_k$  son los números cuánticos de espín para la molécula y el subíndice  $k$  el número de átomos (los valores de  $S$  para singletes, dobletes, tripletes y cuartetos son 0; 0,5; 1 y 1,5 respectivamente).

Los errores debido a la interacción de electrones en átomos y moléculas son sistemáticos, y dependen del camino en el cual la correlación electrónica es representada durante el cálculo de las energías electrónicas de la molécula. El tamaño del error de correlación depende del estado del espín de la molécula, y los errores son mucho más grandes cuando los electrones están apareados que cuando están desapareados. Por lo tanto el término de corrección  $K_{elec-pair}$  describe el caso general de los electrones apareados (ver Tabla 1). Es necesario anotar que estos términos de

corrección molecular no coinciden con la gran consistencia que tiene los métodos de química cuántica. Por ejemplo, la sumatoria para los cálculos de energía de los átomos de H y O no son iguales a la energía del radical hidroxilo cuando estos están muy próximos entre sí.

El segundo termino en la ecuación (38), corresponde a  $E_{BAC-S2}$ , este depende de la contaminación del spin, que se presenta en la función de onda electrónica. Por ejemplo, un estado doblete puede tener un estado cuartete de spin contaminado. Los términos de corrección para la contaminación de spin, son para errores que surgen desde el inicio del conjunto de métodos no-restringidos Hartree-Fock. A causa de esto los métodos DFT tienden a no tener inestabilidad significativa, nosotros no incluimos la corrección de spin de la no-restricción de la función de onda.

Tabla 1. Parámetros usados en BAC-G3B3 y BAC-G3MP2B3 (kcal mol<sup>-1</sup>)

Átomos	BAC-G3MP2B3			BAC-G3B3		
	$K_{elecpair}= 0,286$			$K_{elecpair}= 0,318$		
	$A_{atom}$	$B_{atom}$	$A_{ii}$	$A_{atom}$	$B_{atom}$	$A_{ii}$
H	0,000	0,113	0,3259	0,021	0,060	1,1500
B	0,030	0,004	1,3241	0,050	0,010	1,1242
C	-0,230	0,002	0,0000	0,141	0,005	0,0000
N	0,092	0,081	2,2571	0,278	0,054	0,0000
O	0,000	0,031	68,4380	0,000	-0,024	45,8645
F	-0,080	0,110	59,0911	0,023	0,031	50,9352
Al	-0,575	-0,050	1,0000	-0,700	-0,050	2,0000
Si	-1,277	0,119	10,9056	0,003	0,058	22,3296
P	-0,675	0,031	467,4820	-0,337	0,049	609,9930
S	-1,622	0,064	519,0579	-0,064	0,063	503,9800
Cl	-0,496	0,133	1172,3986	0,146	0,046	1074,3082

#### 1.4.2.5 Corrección de enlaces

La corrección de enlaces trata los errores sistemáticos de los pares electrónicos no cubiertos por los términos de corrección molecular. Consideremos la conectividad atómica C-A-B-D en una molécula, la corrección para cada enlace A-B con los vecinos C y D es:

$$E_{BAC-bond}(AB) = A_{AB}e^{(-\alpha R_{AB})} + \sum_C B_{CA} + \sum_D B_{DB} \quad (40)$$

El primer término de corrección es una función de los parámetros de corrección de enlace ( $A_{AB}$ ), con exponente ( $\alpha=3$ ) y la distancia de enlace  $R_{AB}$ . El exponente negativo depende de la corrección y es más significativa para moléculas de distancias cortas de enlace, la cual es común para insaturados y enlaces hipervalentes. Este término es importante para enlaces entre átomos del segundo y tercer periodo. Ejemplos típicos son  $PF_5$  y  $SF_6$  donde elementos del bloque de orbitales  $p$  son atacados por elementos altamente electronegativos como los halógenos y el oxígeno. Por lo tanto, el parámetro de corrección de enlace juega un papel muy importante en la corrección de errores de compuestos hipervalentes.

Para los procedimientos BAC-G3B3 y BAC-G3MP2B3,  $A_{AB}$  es un conjunto de la media geométrica de los valores  $A_{ii}$  para los átomos A y B.

$$A_{AB} = (A_{ii,A} \times A_{ii,B})^{1/2} \quad (41)$$

$A_{ii}$  es dependiente del tipo de átomos y no del tipo de enlace, la dependencia del parámetro de corrección de enlace  $A_{AB}$  está dado por la media geométrica de los dos valores  $A_{ii}$ .

El segundo y tercer término ( $B_{CA}$  y  $B_{DB}$ ) en la ecuación (40) corrige los errores debido a los vecinos cercanos. Esta es la suma de las correcciones individuales de los átomos vecinos.

$$B_{CA} = B_C + B_A \quad (42)$$

Para  $B_{CA}$  y  $B_{DB}$  la corrección de enlace total es diferente de cero cuando las distancias de enlaces son infinitas.

#### 1.4.2.6 Aplicación de las correcciones BAC a las propiedades Termoquímicas

Habiendo obtenido los valores para las entalpías de formación a partir del método de atomización de energías totales, las correcciones BAC son restadas a la entalpía de formación no-correctado ( $\Delta H_{f,0}$ ) para obtener el valor corregido de la entalpía de formación a esta temperatura:

$$\Delta H_{f,0}(BAC) = \Delta H_{f,0} - E_{BAC-corrrection} \quad (43)$$

De igual forma este procedimiento se aplica a los valores de las entalpías de formación obtenidos a 298 K.<sup>37</sup>

#### 1.4.3 Metodologías a partir de esquemas de reacciones

La termoquímica en fase gaseosa es una de las principales aplicaciones de la química cuántica. Por definición, la entalpía estándar de formación de una molécula gaseosa es la entalpía para la reacción balanceada (44), donde los productos están a temperatura y presión estándar. En la práctica se usan cálculos para reacciones que involucran solo especies en fase gaseosa.<sup>38</sup>



Los esquemas de reacciones son las correcciones empíricas no sistemáticas más usadas, estos procedimientos están basados bajo la noción de que los cálculos teóricos de moléculas químicamente similares pueden tener similares errores sistemáticos. La estrategia es entonces, encontrar una molécula “similar” a la de interés en estudio y que sus datos termoquímicos estén disponibles y sean confiables.

Es importante tener en cuenta los efectos de correlación electrónica en la energética de las reacciones, estas involucran un cambio en el número de pares electrónicos, o equivalentemente en la multiplicidad del espín. Desafortunadamente, ningún cálculo práctico puede recuperar toda la energía de correlación, entonces las predicciones *ab initio* sufren errores sistemáticos para cada proceso.<sup>39</sup>

##### 1.4.3.1 Reacciones isodésmicas

Las reacciones isodésmicas son reacciones reales o hipotéticas en las cuales el número total de cada tipo de enlace es idéntico en reactivos y productos.<sup>40</sup> Por ejemplo para la reacción (45) hay seis enlaces aromáticos C-C, nueve enlaces C-H y un enlace C-Cl, tanto para reactivos como para productos.



Las reacciones isodésmicas fueron propuestas por Hehre Warren (1970) y ofrecen muy buenos resultados para la obtención de datos termoquímicos, debido a la cancelación de

errores sistemáticos inherentes del método de cálculo empleado.<sup>41</sup> Además las reacciones isodésmicas pueden ser usadas para predecir la entalpía de formación de un compuesto de interés, este procedimiento incluye calcular el  $\Delta H_r$  de reacción teórico para la reacción propuesta, continuando con el cálculo del  $\Delta H_r$  de formación de la especie de interés a partir de la misma reacción con la utilización de valores experimentales de las otras especies y el  $\Delta H_r$  de reacción teórico obtenido inicialmente.

Las reacciones isodésmicas sirven para estudiar muchos modelos de reacciones<sup>42</sup>. Sin embargo, este método posee limitaciones tales como:

- La disponibilidad de buenos datos termoquímicos experimentales de cada uno de los componentes de la reacción.
- Esta técnica no puede ser usada para calcular barreras de activación.
- Diferentes reacciones isodésmicas pueden predecir diferentes valores para la misma entalpía de formación. Esto debido a que esta técnica no es un modelo químico y no puede ser evaluada sistemática y cuantitativamente.

#### 1.4.3.2 Reacciones isogíricas

Las reacciones isogíricas son reacciones en la cual la multiplicidad de espín no cambia de reactivos a productos.<sup>39</sup> Por ejemplo para la reacción (46) observamos que las especies  $C_6H_5Cl$  y  $HCl$  presentan multiplicidad 1 junto con las especies  $H$  y  $C_6H_5$  que presentan multiplicidad 2 logrando así el balance de la reacción.



Una estrategia muy usual para conservación de la multiplicidad del espín consiste en adicionar átomos de Hidrogeno ( $H$ ) en los reactivos o en los productos, tal como se presenta en la ecuación (X).



Hay que tener en cuenta que las importantes “correcciones de alto nivel” (HLC= Higher-level correction) presentes en los métodos G2, G3, G4 y derivados fueron originadas considerando procesos como en la reacción (47); entonces cálculos explícitos para  $H$  y  $H_2$  son innecesarios; la energía (constante) para la reacción hipotética  $H \rightarrow \frac{1}{2} H_2$  es aplicada una vez para cada electrón desapareado en la molécula.<sup>43,44</sup>

## 1.5 Modelos cinéticos teóricos

Los modelos teóricos cinéticos de reacciones en fase gaseosa son fundamentales para la comprensión de los mecanismos de reacción involucrados en un sistema de reacción particular. Si los resultados experimentales están disponibles, el análisis teórico cinético puede llevarse a cabo para poner a prueba la credibilidad del mecanismo propuesto, por otra parte si se desconoce información relativa sobre el sistema de cierta reacción, la modelización teórica puede ayudar al experimentador en la predicción de un mecanismo de reacción razonable y a la selección de condiciones experimentales adecuadas para llevar a cabo la investigación. Esta interacción teórico-experimental conduce cada vez más a resultados más precisos.

El gran avance en los métodos de cálculo de estructura electrónica en la química cuántica ha facilitado el modelado de las reacciones en fase gaseosa debido a que producen información altamente confiable sobre la superficie de energía potencial (SEP) de un sistema de reacción. Consecuentemente, lo anterior pone a disposición datos sobre estructura química (reactivos, productos e intermediarios), estabilidad relativa, movimiento molecular y transferencia de energía, etc., que son elementos utilizados en cinética química para el modelado y la evaluación de la constantes de velocidad en una reacción química.

Las aproximaciones teóricas que se han implementado en este trabajo se describen a continuación.

### 1.5.1 Teoría del estado de transición

En el transcurso en el que una reacción evoluciona de reactivos a productos, el sistema molecular sufre cambios en los parámetros moleculares tales como las distancias interatómicas y ángulos de enlace. Estos procesos pueden ser representados a través de la *coordenada de reacción*, en donde la energía potencial crece hasta un máximo denominado el *estado de transición (TS)* el cual hace referencia a la estructura en la que el sistema reaccionante ha llegado a tal grado de proximidad y de distorsión que cualquier otra pequeña perturbación lo conducirá hacia los productos, el grupo de

átomos que corresponde a la región cercana al TS es llamada *complejo activado*. Subsecuentemente se observa un decrecimiento en la energía potencial hasta llegar al valor característico de los productos, como se representa en la Figura 1.

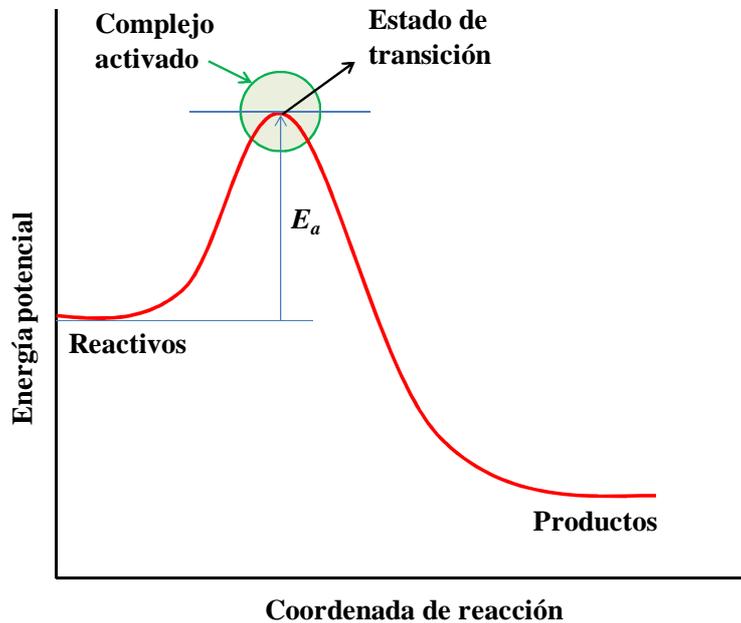


Figura 1. Perfil de la energía potencial para una reacción exotérmica. La altura de la barrera entre los reactivos y los productos es la energía de activación ( $E_a$ ) de la reacción.

Teniendo en cuenta lo anterior, en 1935 Eyring y Polanyi postularon la teoría del estado de transición convencional (TST, *transition state theory*) la cual utiliza los conceptos de la termodinámica estadística para el cálculo de la magnitud de la constante de velocidad a partir de los eventos que se producen durante la reacción.

Para una reacción entre A y B se forma un complejo activado ( $C^\ddagger$ ) en un preequilibrio rápido (48).



$$K^\ddagger = \frac{p_{C^\ddagger} p^\ominus}{p_A p_B} \quad (49)$$

Expresando lo anterior en función de las presiones parciales,  $p_J = RT[J]$ , tenemos que:

$$[C^\ddagger] = \frac{RT}{p^\ominus} K^\ddagger [A][B] \quad (50)$$

En el siguiente proceso el complejo activado desaparece por descomposición unimolecular en los productos P, con una constante de velocidad  $k^\ddagger$ :



$$v = k^\ddagger [C^\ddagger] \quad (52)$$

$$v = k_2 [A][B] \quad (53)$$

$$k_2 = \frac{RT}{p^\theta} k^\ddagger K^\ddagger \quad (54)$$

Luego, suponiendo que la velocidad de pasaje del complejo a través del estado de transición es proporcional a la frecuencia vibracional a lo largo de la coordenada de reacción, y considerando que la constante de equilibrio del complejo activado  $\bar{K}_C^\ddagger$  esta expresada en términos de las funciones de partición de A, B y  $C^\ddagger$  con el siguiente termino (sin incluir la frecuencia de transición).

$$\bar{K}^\ddagger = \frac{N_A q_{C^\ddagger}^\theta}{q_A^\theta q_B^\theta} e^{-\Delta E_0/RT} \quad (55)$$

Tenemos que la constante de velocidad  $k_2$  conocida como la *ecuación de Eyring* tiene la forma:

$$k_2 = \kappa \frac{kT}{h} \bar{K}_C^\ddagger \quad \text{Ecuación de Eyring} \quad (56)$$

$$\bar{K}_C^\ddagger = \frac{RT}{p^\theta} \bar{K}^\ddagger \quad (57)$$

En donde  $\kappa$  es el coeficiente de transmisión. La expresión  $k_2$  es la constante de velocidad de segundo orden de una reacción bimolecular según los parámetros moleculares de los reactivos y el complejo activado.

Entre las aproximaciones fundamentales de la TST podemos mencionar: *a)* que solo trata reacciones elementales en las que los productos no pueden regresar a formar moléculas de reaccionantes nuevamente, *b)* la TST asume que aun cuando todo el sistema no está en equilibrio, la concentración de los complejos activados que van a convertirse en productos puede ser calculada a partir de la teoría de equilibrio, *c)* las reacciones químicas son tratadas en términos de movimientos clásicos y *d)* las moléculas de los reactivos se distribuyen en sus estados energéticos según la distribución de Maxwell-Boltzmann.<sup>45</sup>

### 1.5.2 Modelo de canales estadísticamente adiabático SACM

Los conceptos básicos sobre la teorías estadísticas para el cálculo de la constante específica de velocidad  $k(E,J)$  asumen que hay una única dependencia de la energía total  $E$  y el momento angular  $J$ , según la expresión

$$k(E, J) = \frac{W(E, J)}{h\rho(E, J)} \quad (58),$$

donde  $W(E, J)^{46,47}$  es el número de canales abiertos o el número de estados del complejo activado por debajo de  $E, J$  y  $\rho(E, J)$  es la densidad de estados rotovibracionales. Una excepción del concepto anterior lo constituye el modelo de canales estadísticamente adiabáticos, SACM.<sup>48,49</sup> Esta teoría asume que el sistema reaccionante permanece al mismo nivel cuántico rotovibracional a medida que se avanza a lo largo del camino de reacción, lo anterior produce una curva de energía potencial adiabática como se muestra en la Figura 2 para una reacción unimolecular. SACM asume que las moléculas energizadas están distribuidas estadísticamente en el conjunto de números cuánticos, además en lugar de determinar la curva de energía de potencial adiabática real, SACM construye la curva de potencial suponiendo que los números cuánticos se conservan al pasar de reactivos a productos.

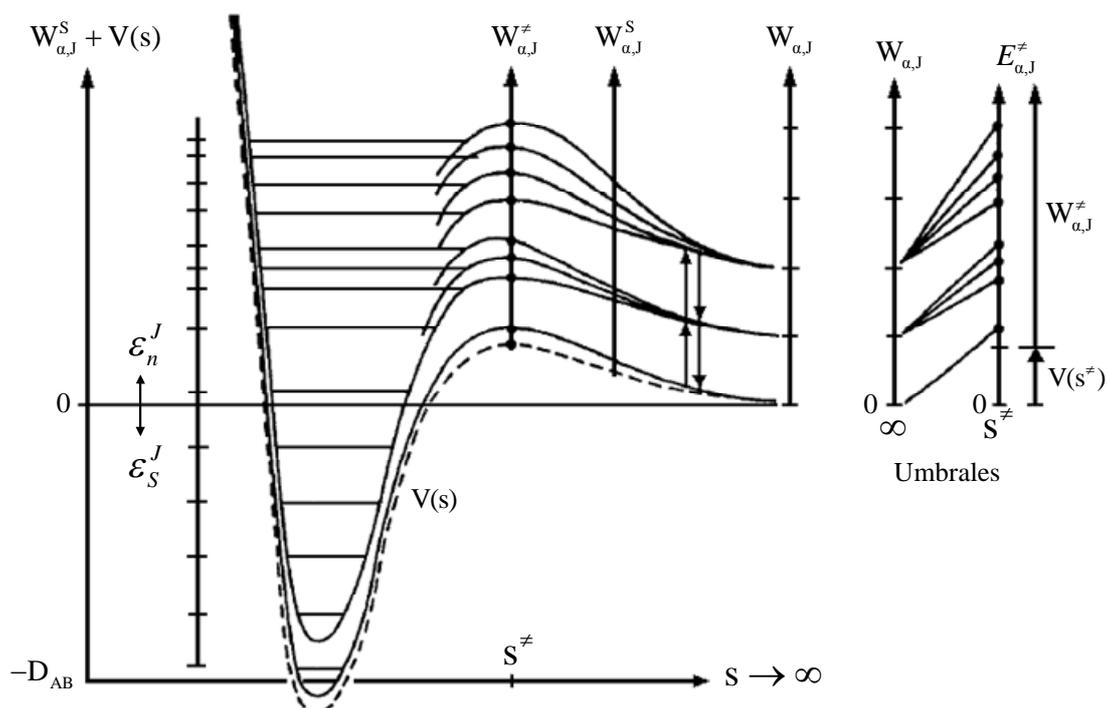


Figura 2. Canales adiabáticos en el modelo de canales estadísticamente adiabáticos (SACM) en función de la coordenada de reacción  $S$ .  $\epsilon_n^J$  y  $\epsilon_s^J$  son los niveles de energía continuos y discontinuos de la molécula, respectivamente.  $W_{\alpha,J}$  son las energías del producto final cuando  $S = \infty$ . Los estados finales degenerados son adiabáticamente relacionados con las diversas barreras a  $S^\ddagger$ . (Fig. tomada de ref. 46)

Si la curva adiabática se eleva por encima de la energía total (p. e., el estado diabático), la velocidad de ese estado molecular es cero. La constante de velocidad específica está dada por la expresión

$$k(E, \nu, J) = \frac{1}{h\rho(E, J)} \quad (59),$$

donde  $\nu$  corresponde a los números cuánticos vibracionales para una curva adiabática y  $h$  es la constante de Planck.

Uno de los principales aportes de la teoría SACM a la teoría de disociación unimolecular es que los estados del reactivo  $e$  y los productos  $\infty$  se correlacionan vía canales adiabáticos. Entonces sus energías como una función de la distancia entre los fragmentos  $q$  se conectan empíricamente por una función de interpolación exponencial según la expresión:

$$E_i(q) = E_i(q_\infty) + [E_i(q_e) - E_i(q_\infty)] \exp[-\alpha(q - q_e)] \quad (60)$$

Combinando esta última ecuación con la superficie de energía potencial del tipo Morse según la expresión

$$V(q) = D_e \{1 - \exp[\beta(q - q_e)]\}^2 \quad (61)$$

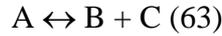
se obtienen las curvas del potencial de cada canal. En la ecuación (58)  $W(E, J)$  corresponde a la energía máxima de la suma de  $E_i(q)$  y  $V(q)$  con la relación existente entre la energía centrífuga y  $J$ , conduciendo a la determinación de las constantes de velocidad específica. Para reacciones donde la curva de energía potencial de reactivos a productos no presenta una barrera debido a la difícil determinación o no existencia de un complejo de transición se emplea SACM o una versión simplificada del mismo.<sup>50</sup>

En las teorías estadísticas la constante de velocidad de una reacción unimolecular en el rango de altas presiones se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$k_{uni,\infty} = \frac{kT}{h} \frac{Q_{cent}^* F_{AM}^* \prod_{j=1}^r Q_j^* \prod_{m=1}^b Q_m^*}{\sigma^* Q_{vibrot}(A)} \exp\left(-\frac{\Delta E_{0Z}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_0^0}{kT}\right) \quad (62)$$

En donde  $Q_{cent}^*$  es la función de partición centrífuga,  $F_{AM}^*$  es el factor de corrección del momento angular,  $Q_j$ ,  $Q_m$  y  $Q_{vibrot}$  son las funciones de partición de los  $r$  osciladores que se conservan, las pseudo-funciones de partición de las  $b$  coordenadas transicionales y la función de partición rotovibracional del reactivo, respectivamente.  $\sigma^*$  es el número de simetría efectivo y  $\Delta E_{0Z}$  es la barrera adiabática de energía del punto cero del canal de reacción más bajo.

Sí consideramos en el límite de alta presión la reacción de recombinación y el hecho de que la curva de energía potencial no presente barrera en una reacción del tipo:



$$K_{eq} = k_{uni}/k_{rec} \quad (64)$$

y adicionalmente conociendo  $K_{eq}$ , la constante de velocidad de recombinación  $k_{rec}$ , se puede expresar como:

$$k_{rec,\infty} = \frac{kT}{h} \left( \frac{h^2}{2\pi\mu kT} \right)^{3/2} \frac{Q_{el}(A)}{Q_{el}(B)Q_{el}(C)} \frac{Q_{cent}^* F_{AM}^* \prod_{j=1}^r Q_j^* \prod_{m=1}^b Q_m^*}{\sigma^* Q_{vibrot}(B)Q_{vibrot}(C)} \exp\left(-\frac{\Delta E_{0Z}}{kT}\right) \quad (65)$$

$$\mu = m_B m_C / m_A \quad (66)$$

Donde  $\mu$  es la masa reducida y  $Q_{el}$  son las funciones de partición electrónica.

En el límite de alta presión  $k_{rec}$  (ecuación 67) puede expresarse como el producto entre la constante de velocidad en el límite del espacio de las fases  $k_{rec,\infty}^{PST}$  (ecuación 68) y el "factor de rigidez"  $f_{rec,\infty}^{rigid}$  que tiene en cuenta la anisotropía de la superficie de energía potencial (ecuación 69):<sup>50</sup>

$$k_{rec,\infty} = k_{rec,\infty}^{PST} f_{rec,\infty}^{rigid} \quad (67)$$

$$k_{rec,\infty}^{PST} = \frac{kT}{h} \left( \frac{h^2}{2\pi\mu kT} \right)^{3/2} \frac{Q_{el}(A)Q_{cent}^*}{Q_{el}(B)Q_{el}(C)} \quad (68)$$

$$f_{\text{rec},\infty}^{\text{rigid}} = \frac{F_{\text{AM}}^* \prod_{j=1}^r Q_j^* \prod_{m=1}^b Q_m^*}{\sigma^* Q_{\text{vibrot}}^* (\text{B}) Q_{\text{vibrot}}^* (\text{C})} \exp\left(-\frac{\Delta E_{0Z}}{kT}\right) \quad (69)$$

En general los factores de rigidez varían entre  $2 \times 10^{-3}$  y 1 dependiendo del tipo de reacción.<sup>51</sup>

Una modificación del modelo SACM el cual incluye cálculos de trayectoria SACM/CT desarrollado por Troe y colaboradores,<sup>52,53</sup> nos permite calcular  $f_{\text{rec},\infty}^{\text{rigid}}$  por medio de expresiones analíticas simples. Este modelo, que emplea potenciales de valencia estandarizados, se emplea principalmente para el estudio reacciones entre átomos y moléculas lineales que forman aductos lineales o no lineales. Para poder utilizar el modelo, se debe considerar que la molécula que reacciona está formada por dos rotores lineales o cuasi lineales, por lo cual es necesario conocer su geometría.

SACM/CT presenta el factor de rigidez en el límite de bajas temperaturas para un aducto no lineal según la expresión

$$f_{\text{rigid}}(T \rightarrow 0) \approx (1 + Z^2 + Z^8)^{-1/8} \quad (70),$$

$$Z = (C/3 \text{ sen}^2 \gamma_e)^n / \gamma_1 \quad (71)$$

En esta última ecuación,  $\gamma_e$  corresponde al ángulo formado entre el eje del rotor lineal o cuasi lineal y la línea que une los centros de masa de los dos fragmentos y C tiene en cuenta los efectos de anisotropía. Si  $\alpha/\beta \approx 0,5$  ( $\alpha$  el parámetro de anisotropía, y  $\beta$  el parámetro de Morse), entonces:

$$C = [\varepsilon(r_e)]^2 / 2BD_e \quad (72),$$

donde  $\varepsilon(r_e)$  es la frecuencia vibracional del aducto que corresponde al modo transicional, B es la constante rotacional del fragmento y  $D_e$  es la energía de disociación de la molécula.

Cabe destacar que n y  $\gamma_1$  son parámetros dependientes de  $\gamma_e$ , los cuales se expresan mediante las expresiones (73) - (74),

$$\gamma_1 = \frac{\sqrt{2} - 3,3(q/2)^6 + (\sqrt{2} + 7/q)(q/2)^8}{1 + (q/2)^8 q} \quad (73)$$

$$n = \frac{1}{1 + \frac{1,1}{q} + \frac{1800}{q^6}} + \frac{10}{20 + q^3} \quad (74)$$

Siendo  $q = 3 \cos \gamma_e$ . En los casos en los cuales la relación  $\alpha/\beta$  es diferente a 0,5 no se puede esperar que  $f_{\text{rigid}}(T \rightarrow 0)$  sea independiente de la temperatura. En particular, si  $\alpha/\beta > 0,5$  se observa que  $f_{\text{rigid}}(T \rightarrow 0)$  disminuye al aumentar la temperatura.<sup>54</sup> La desviación de  $f_{\text{rigid}}(T \rightarrow 0)$  en (70) se puede representar analíticamente reemplazando a C por un parámetro efectivo, que se relaciona con  $\alpha/\beta$  a través de la ecuación:

$$C_{\text{eff}} = CF(k_B T/D_e)^{2\alpha/\beta - 1} \quad (75)$$

Donde F se determina mediante la ecuación:

$$F = 1 + 0,9 (2\alpha/\beta - 1)^2 - 0,8 (2\alpha/\beta - 1)^3 \quad (76).$$

Para calcular el factor de rigidez a temperaturas diferentes de 0 K, se debe realizar la siguiente corrección

$$f_{\text{rigid}}/f_{\text{rigid}}(T \rightarrow 0) \approx 1 - 2,3C(\beta r_e)^{1/2} e^{(X/2,044)} \quad (77),$$

$r_e$  es la distancia entre los centros de masa de los dos rotors y  $X = \ln(k_B T/D_e) - \beta r_e$ . (78)

Un programa desarrollado de lenguaje Fortran y el programa para cálculos matemáticos Derive v 6.0 se emplearon para el cálculo de los coeficientes de velocidad en el límite de alta presión realizados en este trabajo de tesis, los cuales incluyeron las ecuaciones descriptas en esta sección.

## Referencias

- <sup>1</sup> A. F. Jalbout, F. Nazari, L. Turker, *J. Mol. Struct. Theochem*, 671 (2004) 1.
- <sup>2</sup> F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, New York (1999).
- <sup>3</sup> W. J. Hehre, L. Radom, P.v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Molecular Orbital Theory*; Wiley: New York. 1986.
- <sup>4</sup> H. Dorsett, A. White, *Overview of molecular modeling and ab initio molecular orbital methods suitable for use with energetic materials*, Aeronautical and Maritime Research Laboratory, Salisbury (2000).
- <sup>5</sup> T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1007.

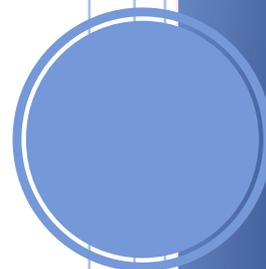
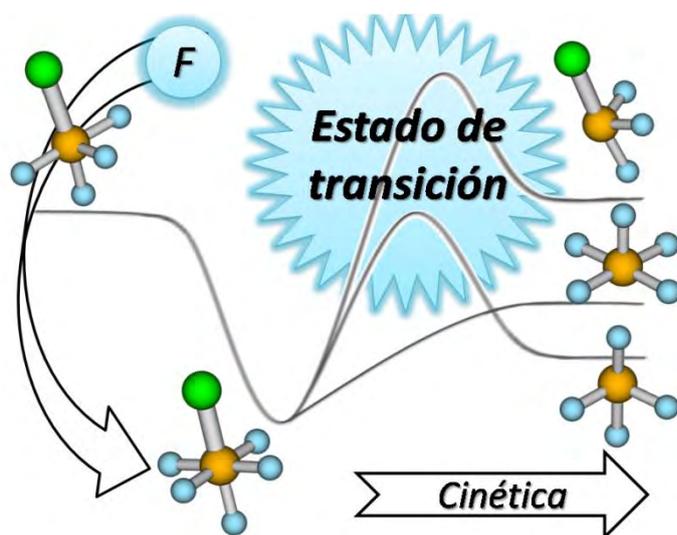
- 
- <sup>6</sup> D. E. Woon, T.H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1358.
- <sup>7</sup> J. Almlöf, P.R. Taylor, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 4070.
- <sup>8</sup> P.-O. Widmark, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta* 77, (1990) 291.
- <sup>9</sup> R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, in International Series of Monographs on Chemistry, Breslow, R., Goodenough, J.B., Halpern, J., and Rolinson, J., Eds., Oxford University Press, New York (1989).
- <sup>10</sup> D. Joubert, Ed. *Density Functionals: Theory and Applications*, Springer-Verlag, Heidelberg, (1998).
- <sup>11</sup> a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785; c) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- <sup>12</sup> A. D. Boese, J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.*, 121 (2004) 3405.
- <sup>13</sup> Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Account.* 120 (2008) 215.
- <sup>14</sup> Ira N. Levine, *Química Cuántica*, Prentice Hall, 2001.
- <sup>15</sup> E. Lewars, *Computational chemistry: introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*, Kuwer academic publishers, (2004).
- <sup>16</sup> L. A. Curtiss, C. Jones, G. W. Trucks, K. Raghavachari, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 2537.
- <sup>17</sup> L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 94 (1991) 7221.
- <sup>18</sup> L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 109 (1998) 7764.
- <sup>19</sup> L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 1125.
- <sup>20</sup> L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, V. Rassolov, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 110 (1999) 4703.
- <sup>21</sup> A. G. Baboul, L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, 110 (1999) 7650.
- <sup>22</sup> L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, 126 (2007) 084108.
- <sup>23</sup> L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, 126 (2007) 084108.
- <sup>24</sup> L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, 123 (2005) 124107.
- <sup>25</sup> L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, 127 (2007) 124105.

- 
- <sup>26</sup> K. Andersson, P.-A. Malmqvist, B.O. Roos, A.J. Sadlej, K. Wolinski, *J. Phys. Chem.* 94 (1990), 5483.
- <sup>27</sup> K. Andersson, P.-A. Malmqvist, B.O. Roos, *J. Chem. Phys.*, 96 (1992), 1218.
- <sup>28</sup> B.O. Roos, K. Andersson, M.P. Fülcher, P.-A. Malmqvist, L. Serrano-Andrés, K. Pierloot, M. Merchán, Multiconfigurational perturbation theory: Applications in electronic spectroscopy, in: I. Prigogine, S.A. Rice (Eds.), *Advances in Chemical Physics: New Methods in Computational Quantum Mechanics*, vol. XCIII, Wiley, New York, 1996, p.219.
- <sup>29</sup> R. W. Bowen, N. Hilal, M. Jain, R. W. Lovitt, A. O. Sharif, C. J. Wright, J. Finley, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, L. Serrano-Andres, *Chem. Phys. Lett.*, 288 (1998) 299.
- <sup>30</sup> J. J. Peiró García: Estudio teórico de reacciones del ozono con diferentes radicales de interés en química Atmosférica (2005), Universidad de Valencia.
- <sup>31</sup> M. Olivucci, *Computational Photochemistry*, Elsevier B.V. (Amsterdam) 2005.
- <sup>32</sup> Z. Azizi, B. O. Roos, V. Veryazov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 (2006) 2727.
- <sup>33</sup> J. W. Ochterski, Thermochemistry in Gaussian  
([http://www.gaussian.com/g\\_whitepap/thermo.htm](http://www.gaussian.com/g_whitepap/thermo.htm))
- <sup>34</sup> L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 1063.
- <sup>35</sup> M. W. Chase, NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition, *J. Phys. Chem. Ref. Data* (1998), Monograph 9, AIP, New York.
- <sup>36</sup> L. A. Curtiss, P. C. Redfern, D. J. Frurip, *Rev. Comput. Chem.* 12 (2000) 147.
- <sup>37</sup> B. Anantharaman, C. F. Melius, *J. Phys. Chem. A*, 109 (2005) 1734.
- <sup>38</sup> P. Hassanzadeh, K. K. Irikura, *J. Phys. Chem. A*, 101 (1997) 1580.
- <sup>39</sup> K. K. Irikura, D. J. Frurid, *Computacional thermochemistry: prediction and estimation of molecular thermodynamics*, ACS Symposium series, (1996).
- <sup>40</sup> IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd Edition, ed. A. D. McNaught and A. Wilkinson, Blackwell Science, (1997).
- <sup>41</sup> D. W. Rogers, *Computational chemistry using the PC*, ed. John Wiley & Sons (2003).
- <sup>42</sup> J. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Second Edition, Gaussian Inc., (1995).
- <sup>43</sup> J. A. Pople, B. T. Luke, M. J. Frisch, J. S. Binkley, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 2198.
- <sup>44</sup> J. A. Pople, M. Head-Gordon, D. J. Fox, K. Raghavachari, L. A. Curtiss, *J. Chem. Phys.*, 90 (1989) 5622.

- 
- <sup>45</sup> P. W. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 8th ed., New York: Oxford University Press, (2006).
- <sup>46</sup> T. Baer, W. L. Hase, *Unimolecular reaction dynamics: theory and experiments*, Oxford University Press, Inc., capítulo 7, (1996).
- <sup>47</sup> J. Troe, *J. Chem. Phys.*, 79 (1983) 6017.
- <sup>48</sup> M. Quack, J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 78, (1974) 240.
- <sup>49</sup> M. Quack, J. Troe, *Int. Rev. Phys. Chem.* 1, (1981) 97.
- <sup>50</sup> J. Troe, *J. Chem. Phys.*, 75 (1981) 226.
- <sup>51</sup> C. J. Cobos, J. Troe, *J. Chem. Phys.*, 83 (1985) 1010
- <sup>52</sup> A. I. Maergoiz, E.E. Nikitin, J. Troe, V.G. Ushakov, *J. Chem. Phys.*, 108 (1998) 5265.
- <sup>53</sup> A. I. Maergoiz, E.E. Nikitin, J. Troe, V.G. Ushakov, *J. Chem. Phys.*, 108 (1998) 9987.
- <sup>54</sup> J. Troe, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93 (1997) 885.

# Capítulo 2

*Geometrías moleculares, termoquímica y cinética de compuestos de la serie  $SF_xCl$  ( $x=0-5$ )*



## Geometrías moleculares, termoquímica y cinética de compuestos de la serie SF<sub>x</sub>Cl (x=0-5)

### Introducción

Muchos de los compuestos conocidos que contienen enlaces azufre-halógeno son de considerable interés en química atmosférica<sup>1,2</sup> y en la tecnología de los semiconductores.<sup>3</sup> Sin embargo, algunos de los pocos datos termoquímicos experimentales conocidos, o estimados a partir de compuestos relacionados, son claramente inexactos. Las propiedades termoquímicas de compuestos formados solo por enlaces S-F son las mejores establecidas, como es el caso de las series SF<sub>x</sub> (x=0-6)<sup>4,5</sup> y S<sub>2</sub>F<sub>x</sub> (x=0-10)<sup>6,7</sup> las cuales han sido estudiadas experimentalmente en detalle y mediante la aplicación de avanzados métodos de química cuántica. En contraste con lo anterior, las propiedades termoquímicas de la serie de compuestos SF<sub>x</sub>Cl (x=0-5) no han sido prácticamente estudiadas. Un caso especial lo constituye el radical SCl y el compuesto SF<sub>5</sub>Cl. El primero de ellos participa en algunos mecanismos de reacciones fotoquímicas de la atmósfera iónica y está presente en emisiones volcánicas.<sup>8</sup> Para esta especie se acepta una entalpía de formación, estimada a partir de la energía de disociación de SCl<sub>2</sub>, de  $\Delta H_{f,298} = 37,4 \pm 4,0$  kcal mol<sup>-1</sup>.<sup>9</sup> Este valor presenta una gran discrepancia con los valores teóricos recientemente estimados por Ponomarev<sup>10</sup> de 32,0 kcal mol<sup>-1</sup> y por Van Doren<sup>11</sup> de 29,1 kcal mol<sup>-1</sup>. El miembro más complejo de la serie, SF<sub>5</sub>Cl, se utiliza por su estabilidad química y fotoquímica como donador del grupo SF<sub>5</sub> a diferentes derivados aromáticos en tecnologías de pantallas de cristal líquido (LCD).<sup>3</sup> Sin embargo, no existen datos experimentales directos de su entalpía de formación. El valor recomendado en las Tablas NIST-JANAF basado en mediciones relativamente indirectas, es  $\Delta H_{f,298} = -248,3 \pm 2,5$  kcal mol<sup>-1</sup>.<sup>9</sup> Este valor es mucho menor que los derivados con el modelo G3 a partir de energías totales de atomización, -238,5 kcal mol<sup>-1</sup>, y de la energética de la reacción SF<sub>5</sub>Cl + HF → SF<sub>6</sub> + HCl, -231,8 kcal mol<sup>-1</sup>.<sup>11</sup>

Los valores teóricos reportados para las entalpías de formación a 298 K de los otros compuestos de la serie, y para los cuales no hay datos experimentales para comparar, son -33,8 (SFCl), -62,0 (SF<sub>2</sub>Cl), -139,9 (SF<sub>3</sub>Cl isómero 1), -147,3 (SF<sub>3</sub>Cl isómero 2) y -155,3 kcal mol<sup>-1</sup> (SF<sub>4</sub>Cl).<sup>11</sup>

Ante la poca disponibilidad de datos termoquímicos experimentales directos y las discrepancias expuestas anteriormente, se presenta en este capítulo un detallado análisis teórico de las entalpías de formación de la serie SF<sub>x</sub>Cl (x=0-5) empleando diferentes aproximaciones DFT y en métodos ab initio de alto nivel.

Por otra parte, en este capítulo se discuten resultados obtenidos para la cinética de algunas reacciones de especies de la serie SF<sub>x</sub>Cl (x=0-5) con átomos de F y Cl.

## 2.1 Metodología

Para llevar a cabo la mencionada investigación se estudiaron las estructuras moleculares de equilibrio de los compuestos SCl, SFCl, SF<sub>2</sub>Cl, SF<sub>3</sub>Cl, SF<sub>4</sub>Cl, SF<sub>5</sub>Cl y la de sus respectivos isómeros con el propósito de determinar las conformaciones más estables. Para esto se emplearon los niveles de teoría B3LYP y MP2 combinados con el extenso conjunto de base 6-311+G(3df). Además se calcularon las frecuencias vibracionales armónicas para verificar que la estructura encontrada es un mínimo local en la superficie de energía potencial. Las frecuencias vibracionales encontradas no se escalan debido a que los modelos B3LYP y MP2 en combinación con el conjunto de base seleccionado tiene un factor cercano a la unidad.<sup>12,13</sup> Estos cálculos se describen en la sección 2.2.

Las entalpías de formación se estimaron a 298 K empleando tres métodos diferentes: energías de atomización totales, energías de atomización totales con correcciones de aditividad de enlaces BAC y esquemas de reacciones isodésmicas. Con el fin de obtener las entalpías de formación con el menor error posible, se aplicaron los métodos ab initio compuestos G3MP2B3, G3B3<sup>14</sup>, G4MP2<sup>15</sup>, G4<sup>16</sup>, CBS-QB3<sup>17</sup>, W1U<sup>18</sup> y W1BD.<sup>19,20</sup>

Las barreras energéticas para la conversión de los diferentes isómeros encontrados fueron calculadas con el funcional híbrido M06-2X, recientemente desarrollado por Truhlar y col.<sup>21</sup> recomendado para la estimación de barreras electrónicas de reacciones químicas.

Las constantes de velocidad para algunas reacciones entre los radicales de la serie  $SF_xCl$  y átomos de F y Cl se estimaron usando el modelo de canales estadísticamente adiabáticos, SACM combinado con trayectorias clásicas, SACM/CT<sup>22</sup> formulado para la captura de átomos por rotores lineales sobre potenciales de valencia estándar.

## 2.2 Geometrías moleculares y frecuencias vibracionales armónicas

Como se mencionó en la sección 2.1 las geometrías de equilibrio para los compuestos:  $SF_5Cl$ ,  $SF_4Cl$ ,  $SF_3Cl$ ,  $SF_2Cl$ ,  $SFCl$  y  $SCl$  fueron optimizadas a los niveles de teoría B3LYP/6-311+G(3df) y MP2/6-311+G(3df). Las longitudes y ángulos de enlace para los compuestos de la serie  $SF_xCl$  ( $x=0-5$ ) se presentan en la Tabla 1. Un total de nueve compuestos fueron estudiados:  $SF_5Cl$  ( $C_{4v}$ ),  $SF_4Cl$  ( $C_{4v}$ ),  $SF_4Cl$  ( $C_s$ ),  $SF_3Cl$  ( $C_1$ ),  $SF_3Cl$  ( $C_s$ ),  $SF_2Cl$  ( $C_1$ ),  $SF_2Cl$  ( $C_s$ ),  $SFCl$  ( $C_s$ ) y  $SCl$  ( $C_{\infty v}$ ). Las estructuras optimizadas se muestran en la Figura 1.

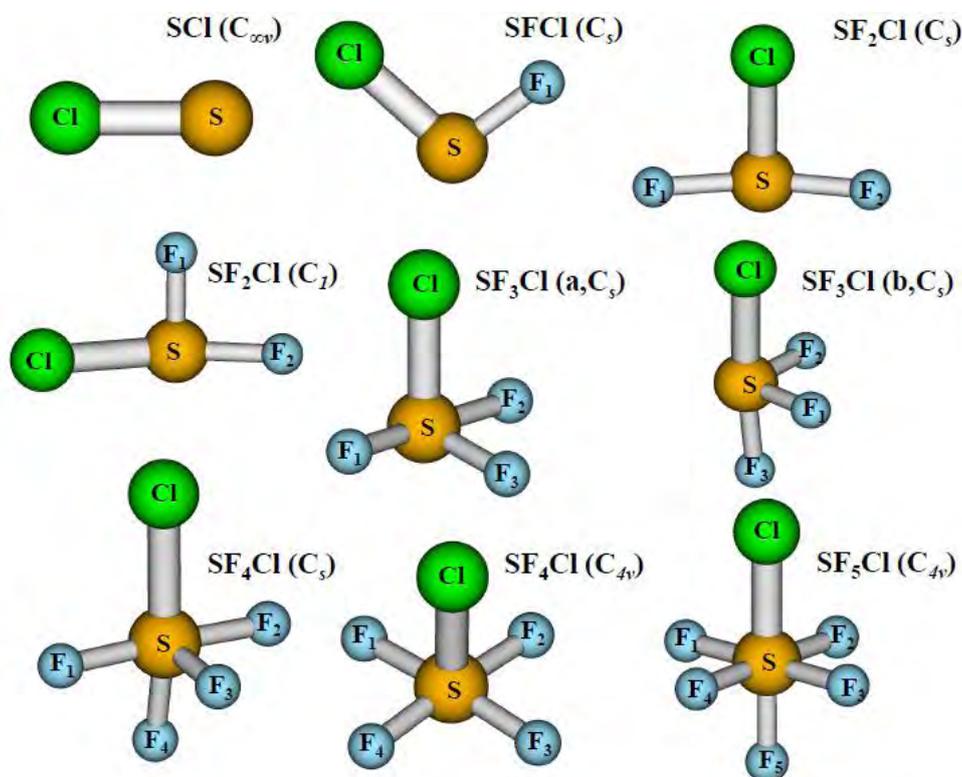


Figura 1. Parámetros geométricos y simetría de los compuestos de la serie  $SF_xCl$  ( $x=0-5$ ) obtenidos al nivel de teoría MP2/6-311+G(3df).

Tabla 1. Parámetros geométricos de los compuestos de la serie SF<sub>x</sub>Cl (x=0-5) calculados al nivel MP2/6-311+G(3df). Las longitudes de enlaces están expresadas en Å y los ángulos en grados. Los valores experimentales se indican entre paréntesis.

	SCl (C <sub>∞v</sub> )	SFCl (C <sub>s</sub> )	SF <sub>2</sub> Cl (C <sub>s</sub> )	SF <sub>2</sub> Cl (C <sub>i</sub> )	SF <sub>3</sub> Cl (a <sub>2</sub> C <sub>s</sub> )	SF <sub>3</sub> Cl (b <sub>2</sub> C <sub>s</sub> )	SF <sub>4</sub> Cl (C <sub>s</sub> )	SF <sub>4</sub> Cl (C <sub>4v</sub> )	SF <sub>5</sub> Cl (C <sub>4v</sub> )
r(S-Cl)	1,973 (1,975) <sup>a</sup>	1,992 (1,994) <sup>b</sup>	1,985	2,115	1,996	2,161	2,090	2,005	2,043 (2,047) <sup>c</sup>
r(S-F <sub>1</sub> )		1,616 (1,606) <sup>b</sup>	1,690	1,579	1,671	1,554	1,612	1,612	1,575 (1,588) <sup>c</sup>
r(S-F <sub>2</sub> )			1,690	1,665	1,671	1,554	1,612	1,612	1,575
r(S-F <sub>3</sub> )					1,566	1,655	1,550	1,612	1,575
r(S-F <sub>4</sub> )							1,593	1,612	1,575
r(S-F <sub>5</sub> )									1,570 (1,566) <sup>c</sup>
∠(CISF <sub>1</sub> )		100,7 (100,7) <sup>b</sup>	90,1	90,3	89,1	89,1	91,1	92,7	90,7 (90,7) <sup>c</sup>
∠(CISF <sub>2</sub> )			90,0	153,7	89,1	89,1	91,1	92,7	90,7
∠(CISF <sub>3</sub> )					103,8	175,3	94,4	92,7	90,7
∠(CISF <sub>4</sub> )							172,5	92,7	90,7
∠(CISF <sub>5</sub> )									180,0
∠(F <sub>1</sub> SF <sub>2</sub> )			164,8	88,5	172,9	101,5	177,5	89,9	90,0 (90,0) <sup>c</sup>
∠(F <sub>1</sub> SF <sub>3</sub> )					86,9	87,4	90,6	174,6	178,6
∠(F <sub>1</sub> SF <sub>4</sub> )							88,8	89,9	90,0
∠(F <sub>1</sub> SF <sub>5</sub> )									89,3

Valores tomados de <sup>a</sup> Ref. 23, <sup>b</sup> Ref. 25 y <sup>c</sup> Ref. 26.

Para el radical SCl la estructura de equilibrio obtenida presenta una distancia S-Cl de 1,973 Å, lo que está en excelente acuerdo con el valor medido por Yamada y colaboradores de 1,975 Å.<sup>23</sup> La frecuencia correspondiente al estiramiento (*stretching*) del enlace S-Cl obtenida con los métodos B3LYP y MP2 con la base 6-311+G(3df) fueron 561,6 y de 591,1 cm<sup>-1</sup>. Estos valores son algo mayores a los estimados en la referencia 9 con la regla de Badger de 536 cm<sup>-1</sup>. La expresión empírica de Badger relaciona la constante de fuerza de moléculas diatómicas X-Y con su estiramiento X-Y y la distancia de equilibrio  $r_e$ .<sup>24</sup> La expresión de Badger utilizada para el radical SCl fue  $w_e^2 = 3,159 \times 10^6 / u(r_e - d_{ij})$ , donde  $w_e$  = frecuencia,  $u$  = constante de fuerza,  $d_{ij}$  = distancia de núcleos cercanos, la cual es constante para todas las moléculas diatómicas formadas por un elemento de la fila i-ésima y uno en la fila j-ésima de la tabla periódica. Los valores para  $u$  y  $d_{ij}$  fueron obtenidos por analogía con los valores determinados para SiCl.<sup>9</sup>

Las longitudes de enlace S-Cl y S-F de 1,992 Å y 1,616 Å obtenidas para la molécula SFCl son 0,002 y 0,01 Å menores respecto de las reportadas por Preusser y

colaboradores.<sup>25</sup> En general los valores de las distancia S-Cl y S-F obtenidos están dentro de los valores típicos para estos enlaces. Para la molécula SFCl se predice conformación angular con  $\angle\text{ClSF}=100,7^\circ$  y grupo puntual C<sub>s</sub>.

Dos isómeros estables con grupos puntuales C<sub>1</sub> y C<sub>s</sub> fueron encontrados para el radical SF<sub>2</sub>Cl, lo cual está de acuerdo con lo reportado por Van Doren y colaboradores. En la Figura 1 se presentan la estructura de estos compuestos. Podemos observar que la distancia S-Cl es ligeramente mayor y las distancias S-F son un poco menores en SF<sub>2</sub>Cl (C<sub>1</sub>) que en SF<sub>2</sub>Cl (C<sub>s</sub>) ver Tabla 1. Los ángulos de enlace  $\angle\text{ClSF}_2$  de  $153,7^\circ$  para SF<sub>2</sub>Cl (C<sub>1</sub>) y el ángulo de enlace  $\angle\text{F}_1\text{SF}_2$  de  $164,8^\circ$  para SF<sub>2</sub>Cl (C<sub>s</sub>) obtenidos a partir del método MP2 están en buen acuerdo con los reportados al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df) en la Ref. 11.

El compuesto SF<sub>3</sub>Cl presenta dos geometrías de simetría C<sub>s</sub>. Como se ilustran en la Figura 1, estas se han diferenciado como (a, C<sub>s</sub>) y (b, C<sub>s</sub>). Van Doren y colaboradores solo consideran el compuesto SF<sub>3</sub>Cl con grupo puntual (a,C<sub>s</sub>), debido a que es el compuesto más estable de ambos. En la sección 2.3 se discutirá con mayor detalle la estabilidad de las moléculas estudiadas aquí. La longitud de enlace S-Cl de 1,996 Å para el compuesto de simetría (a,C<sub>s</sub>) es 0,04 Å menor que la publicada en la Ref. 11, mientras que las longitudes de enlace S-F y los ángulos de enlace  $\angle\text{ClSF}_1$  y  $\angle\text{F}_1\text{SF}_2$  obtenidas son ligeramente mayores. El SF<sub>3</sub>Cl (b,C<sub>s</sub>) presenta una longitud de enlace S-Cl de 2,161 Å, la cual es 0,17 Å mayor que la del compuesto de simetría (a,C<sub>s</sub>).

Los valores obtenidos para los parámetros estructurales de los isómeros de simetría C<sub>4v</sub> y C<sub>s</sub> correspondientes al radical SF<sub>4</sub>Cl se resumen en la Tabla 1. Ambos conformeros presentan estructura piramidal de base cuadrada, siendo las distancias S-Cl, S-F<sub>1</sub> y S-F<sub>2</sub> muy parecidas en ambos. Los parámetros geométricos obtenidos al nivel de teoría MP2/6-311+G(3df) son ligeramente menores que los obtenidos por Van Doren y colaboradores a los niveles B3LYP/6-311+G(3df) y MP2/6-31G(d).

La geometría de equilibrio calculada para el SF<sub>5</sub>Cl (C<sub>4v</sub>) es la mejor conocida. Los valores calculados para los enlaces S-Cl, S-F<sub>1</sub> y S-F<sub>5</sub> de 2,043, 1,575 y 1,570 Å están en buena concordancia con los experimentales de Marsden y colaboradores<sup>26</sup> de 2,047, 1,588 y 1,566 Å, respectivamente. Por otra parte, los ángulos de enlace  $\angle\text{ClSF}_1$  y  $\angle\text{F}_1\text{SF}_2$  fueron excelentemente estimados al nivel de teoría MP2/6-311+G(3df).

Tabla 2. Frecuencias vibracionales armónicas (en cm<sup>-1</sup>) obtenidas al nivel MP2/6-311+G(3df) para SCl, SFCl, SF<sub>3</sub>Cl (a,C<sub>s</sub>), SF<sub>3</sub>Cl (b,C<sub>s</sub>) y SF<sub>5</sub>Cl. Los valores experimentales se indican entre corchetes.

Asignación	Frecuencia	Asignación	Frecuencia	Asignación	Frecuencia
<b>SCl</b>		<b>SFCl</b>		<b>SF<sub>5</sub>Cl</b>	
SCl str.	591,1 [536]	F-S-Cl ben.	276 [276] <sup>a</sup>	S-F <sub>2,4,5</sub> op-deform.	273 [271] <sup>c</sup>
		S-Cl str.	568 [548] <sup>a</sup>	S-F <sub>1,3,5</sub> op-deform.	273 [271] <sup>c</sup>
		S-F str.	787 [780] <sup>a</sup>	S-F <sub>1-4</sub> op-deform	345 [397] <sup>c</sup>
				S-Cl str.	415 [402] <sup>c</sup>
				S-F <sub>1-3</sub> ip-deform.	446 [441] <sup>c</sup>
<b>SF<sub>3</sub>Cl (a,C<sub>s</sub>)</b>		<b>SF<sub>3</sub>Cl (b,C<sub>s</sub>)</b>		S-F <sub>2-4</sub> ip-deform.	446 [441] <sup>c</sup>
Cl-SF <sub>3</sub> bend	190	Cl-SF <sub>3</sub> bend	193	S-F <sub>1-4</sub> ip-deform.	506 [505] <sup>c</sup>
Cl-SF <sub>1,2</sub> bend	326	Cl-SF <sub>1,2</sub> bend	249	S-F <sub>1-3</sub> wag.	584 [597] <sup>c</sup>
S-F <sub>1-2</sub> op-deform.	332	SCl str.	346	S-F <sub>2-4</sub> wag.	584 [597] <sup>c</sup>
S-F <sub>1-2</sub> ip-deform.	433	S-F <sub>1-2</sub> bend	425	S-F <sub>1-4</sub> op-deform.	609 [602] <sup>c</sup>
F <sub>3</sub> -S-F <sub>1,2</sub> bend	493	S-F <sub>1-2</sub> bend	438	S-F <sub>1-4</sub> asym. str.	631 [625] <sup>c</sup>
S-F <sub>1-2</sub> sym. str.	514 [506] <sup>b</sup>	F <sub>3</sub> -S-F <sub>1,2</sub> bend	523	S-F <sub>1-4</sub> sym. str.	716 [707] <sup>c</sup>
SCl str.	626 [606] <sup>b</sup>	SF <sub>3</sub> str.	654	S-F <sub>5</sub> str.	862 [855] <sup>c</sup>
S-F <sub>1-2</sub> asym. str.	699 [668] <sup>b</sup>	S-F <sub>1-2</sub> sym. str.	860	S-F <sub>1-3</sub> def. str.	923 [909] <sup>c</sup>
SF <sub>3</sub> str.	845 [841] <sup>b</sup>	S-F <sub>1-2</sub> asym. str.	863	S-F <sub>2-4</sub> def. str.	923 [909] <sup>c</sup>

Valores tomados de <sup>a</sup> Ref. 25, <sup>b</sup> Ref. 27 y <sup>c</sup> Ref. 28.

Las frecuencias vibracionales para las moléculas SFCl, SF<sub>3</sub>Cl y SF<sub>5</sub>Cl han sido determinadas experimentalmente (Ref. 25, 27 y 28). En la Tabla 2 presentamos los valores obtenidos con el método MP2/6-311+G(3df) y los valores reportados en la literatura. Como puede apreciarse, hay una excelente concordancia entre los valores experimentales y los teóricos. Las desviaciones medias se calcularon con la expresión  $\delta_v = \frac{1}{n v_i} \sum_{i=1}^n |v_i^{calc} - v_i^{exp}|$ . Aquí  $n$  es el número total de frecuencias mientras que  $v_i^{calc}$  y  $v_i^{exp}$  denotan las frecuencias calculadas y experimentales, respectivamente. Las desviaciones estimadas para SFCl, SF<sub>3</sub>Cl (a,C<sub>s</sub>) y SF<sub>5</sub>Cl son 10, 16 y 11 cm<sup>-1</sup> al nivel teórico MP2, mientras que valores algo mayores de 21, 29 y 25 cm<sup>-1</sup> se obtienen al nivel B3LYP/6-311+G(3df). Al comparar las frecuencias vibracionales teóricas obtenidas para el isómero SF<sub>3</sub>Cl (b,C<sub>s</sub>) de 523, 654, 860 y 863 cm<sup>-1</sup> con los valores experimentales de 506, 606, 668 y 841 cm<sup>-1</sup> <sup>27</sup> podemos apreciar que se tiene poca concordancia en relación a las obtenidas para el isómero SF<sub>3</sub>Cl (a,C<sub>s</sub>) de 514, 626, 699 y 845 cm<sup>-1</sup>. Esto parece indicar que el isómero SF<sub>3</sub>Cl (a,C<sub>s</sub>) es probablemente el observado por Minkwitz y colaboradores<sup>27</sup> en sus experimentos a bajas temperaturas.

En la Tabla 3 se presentan las frecuencias vibracionales armónicas para los radicales  $SF_2Cl$  y  $SF_4Cl$  y las distintas conformaciones isoméricas obtenidas al nivel de teoría MP2/6-311+G(3df). No existen datos experimentales ni teóricos para su comparación.

Tabla 3. Frecuencias vibracionales armónicas teóricas obtenidas al nivel MP2/6-311+G(3df) (en  $cm^{-1}$ ) para  $SF_2Cl$  ( $C_s$ ),  $SF_2Cl$  ( $C_1$ ),  $SF_4Cl$  ( $C_s$ ) y  $SF_4Cl$  ( $C_{4v}$ )

Asignación	Frecuencia	Asignación	Frecuencia
<b><math>SF_2Cl</math> (<math>C_s</math>)</b>		<b><math>SF_2Cl</math> (<math>C_1</math>)</b>	
S-F <sub>1-2</sub> bend	173	Cl-S-F <sub>2</sub> bend	170
Cl-S-F <sub>1</sub> bend	316	Cl-S-F <sub>1</sub> bend	273
S-F <sub>1-2</sub> bend	320	S-Cl str. + S-F <sub>1-2</sub> bend	402
S-Cl str.	505	S-Cl str. + S-F <sub>1-2</sub> bend	445
S-F <sub>1-2</sub> sym. str.	622	S-F <sub>2</sub> str.	640
S-F <sub>1-2</sub> asym. str.	670	S-F <sub>1</sub> str.	829
<b><math>SF_4Cl</math> (<math>C_s</math>)</b>		<b><math>SF_4Cl</math> (<math>C_{4v}</math>)</b>	
S-F <sub>1,2,4</sub> op-deform.	193	S-F <sub>1-4</sub> op-deform.	241
Cl-S-F <sub>1</sub> bend	269	Cl-S-F <sub>1</sub> bend	285
S-F <sub>3-4</sub> bend	319	Cl-S-F <sub>2</sub> bend	285
S-Cl str.	375	S-Cl str.	429
S-F <sub>1-4</sub> op-deform.	435	S-F <sub>1-4</sub> ip-deform.	444
S-F <sub>1-4</sub> op-deform.	486	S-F <sub>1-4</sub> ip-deform.	444
S-F <sub>1-2</sub> bend	522	S-F <sub>1-4</sub> bend	451
S-F <sub>3-4</sub> bend	550	S-F <sub>1-4</sub> asym. str.	582
S-F <sub>1-2</sub> sym. str.	606	S-F <sub>1-4</sub> sym. str.	598
S-F <sub>4</sub> str.	788	S-F <sub>1-4</sub> sym. str.	703
S-F <sub>1-2</sub> asym. str.	813	S-F <sub>1-3</sub> asym. str.	829
S-F <sub>3</sub> str.	866	S-F <sub>2-4</sub> asym. str.	829

## 2.3 Propiedades termoquímicas

### 2.3.1 Análisis de la energética de los compuestos de la serie $SF_xCl$ ( $x=0-5$ )

La entalpía de formación estándar de un compuesto es una medida de su estabilidad. Cuanto mayor es la energía liberada en su formación ( $\Delta H_f^\circ < 0$ ) mayor será la estabilidad del mismo, puesto que se necesitará más energía para descomponerlo. En el presente estudio se calcularon las entalpías de formación de los miembros de la serie  $SF_xCl$  ( $x=0-5$ ) mostrados en la Figura 1. Para ello se empleó el recientemente desarrollado funcional M06-2X<sup>21</sup> con el conjunto de base 6-311+G(3df) y los métodos compuestos  $Gn^{14-16}$ . El M06-2X forma parte de la serie de funcionales meta híbridos (de correlación e intercambio) M06. Este funcional se recomienda para cálculos termoquímicos de compuestos formados por elementos de los grupos principales, para

cinética química, para interacciones no covalentes, para estados excitados y en general para elementos de transición.<sup>21</sup>

En la Tabla 4 se presentan las energías totales obtenidas para todos los compuestos estudiados. Se observa que, para un compuesto dado, la energía total es diferente a los diferentes niveles de cálculo, por ejemplo, si se compara el valor de la energía total para el radical SCl entre los modelos G4MP2 y G4 se observa que este último conduce a una energía menor que el primero de 0,6128 hartrees ( $\cong 384,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Esto indica que no deben combinarse resultados obtenidos con diferentes modelos ó bases. También se aprecia que todos los modelos predicen un aumento de la estabilidad con el número de átomos de flúor.

Tabla 4. Energía electrónica total (en hartrees) calculada a 0 K para los compuestos de la serie SF<sub>x</sub>Cl (x=0-5).

Especie	Energía electrónica total				
	M06-2X/ 6-311+G(3df)	G3MP2B3	G3B3	G4MP2	G4
SCl (C <sub>∞v</sub> )	-858,339890	-857,461349	-858,058147	-857,487373	-858,100161
SFCl (C <sub>s</sub> )	-958,196921	-957,232662	-957,872488	-957,277507	-957,936052
SF <sub>2</sub> Cl (C <sub>s</sub> )	-1057,997925	-1056,949279	-1057,631904	-1057,012944	-1057,716187
SF <sub>2</sub> Cl (C <sub>i</sub> )	-1057,997926	-1056,949734	-1057,631565	-1057,014100	-1057,716428
SF <sub>3</sub> Cl (a,C <sub>s</sub> )	-1157,861509	-1156,729571	-1157,455150	-1156,810656	-1157,560132
SF <sub>3</sub> Cl (b,C <sub>s</sub> )	-1157,859908	-1156,727825	-1157,452698	-1156,809752	-1157,558382
SF <sub>4</sub> Cl (C <sub>s</sub> )	-1257,657415	-1256,436155	-1257,205252	-1256,541720	-1257,335115
SF <sub>4</sub> Cl (C <sub>4v</sub> )	-1257,642811	-1256,425474	-1257,194101	-1256,528000	-1257,321397
SF <sub>5</sub> Cl (C <sub>4v</sub> )	-1357,533628	-1356,231394	-1357,043699	-1356,348404	-1357,189460

La estabilidad de los compuestos que presentan isomería estructural se estimó a partir de los valores de energía calculados a 0 K.<sup>29</sup> En la Tabla 5 se presenta la energética derivada para los diferentes conformeros. La estabilidad de las especies SF<sub>2</sub>Cl(C<sub>i</sub>) y SF<sub>2</sub>Cl(C<sub>s</sub>) es similar, la diferencia de energía entre ellos no es superior a 1 kcal mol<sup>-1</sup>, sin embargo, la Figura 3 muestra que estos están separados por una barrera electrónica de 17,7, 12,7, 12,7, 13,6 y 13,6 kcal mol<sup>-1</sup>, según los resultados obtenidos a los niveles de teoría M06-2X/6-311+(3df), G3MP2B3, G3B3, G4MP2 y G4, respectivamente. Similarmente los isómeros de SF<sub>3</sub>Cl tienen una diferencia de energía de aproximadamente 1 kcal mol<sup>-1</sup> y están separados por una barrera energética mayor que la de los isómeros del compuesto SF<sub>2</sub>Cl. Por otra parte, el isómero SF<sub>4</sub>Cl(C<sub>s</sub>) es

notablemente más estable que el SF<sub>4</sub>Cl(C<sub>4v</sub>) y la barrera para el proceso SF<sub>4</sub>Cl(C<sub>s</sub>) → SF<sub>4</sub>Cl(C<sub>4v</sub>) es del orden de 30 kcal mol<sup>-1</sup>.

Tabla 5. Diferencia de energía total (kcal mol<sup>-1</sup>) a 0 K entre los diferentes isómeros de la serie SF<sub>x</sub>Cl (x=0-5).

	ΔE		
	SF <sub>2</sub> Cl(C <sub>s</sub> ) - SF <sub>2</sub> Cl(C <sub>i</sub> )	SF <sub>3</sub> Cl(b,C <sub>s</sub> ) - SF <sub>3</sub> Cl(a,C <sub>s</sub> )	SF <sub>4</sub> Cl(C <sub>4v</sub> ) - SF <sub>4</sub> Cl(C <sub>s</sub> )
M06-2X/ 6-311+G(3df)	6,3x10 <sup>-4</sup>	1,0	9,2
G3MP2B3	0,3	1,1	6,7
G3B3	-0,2	1,5	7,0
G4MP2	0,7	0,6	8,6
G4	0,2	1,1	8,6

Los altos valores para las barreras energéticas obtenidas para los isómeros estudiados indica que la interconversión entre ellos SF<sub>2</sub>Cl(C<sub>i</sub>) > SF<sub>2</sub>Cl(C<sub>s</sub>), SF<sub>3</sub>Cl(a,C<sub>s</sub>) > SF<sub>3</sub>Cl(b,C<sub>s</sub>) y SF<sub>4</sub>Cl(C<sub>s</sub>) > SF<sub>4</sub>Cl(C<sub>4v</sub>) está altamente obstaculizada, y se espera que, en condiciones normales, no ocurra.<sup>29</sup> Por consiguiente, solamente se analizarán las entalpías de formación de las moléculas SF<sub>2</sub>Cl(C<sub>i</sub>), SF<sub>3</sub>Cl(a,C<sub>s</sub>) y SF<sub>4</sub>Cl(C<sub>s</sub>).

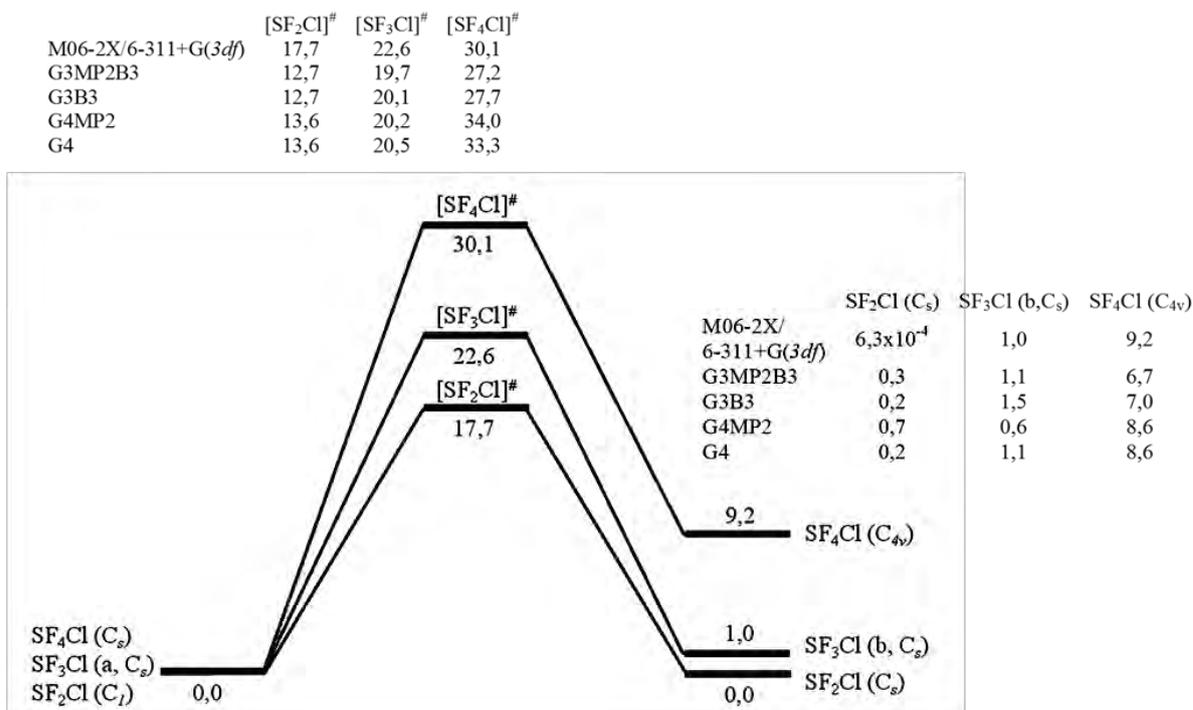


Figura 3. Valores para las barreras electrónicas calculadas (en kcal mol<sup>-1</sup>) para la conversión entre las especies isoméricas SF<sub>2</sub>Cl, SF<sub>3</sub>Cl y SF<sub>4</sub>Cl a 0 K.

## 2.3.2 Entalpías de formación calculadas a partir de energías de atomización totales

Como se mencionó en la metodología las energías de atomización totales se utilizaron para calcular las entalpías de formación de SCl, SFCl, SF<sub>2</sub>Cl, SF<sub>3</sub>Cl, SF<sub>4</sub>Cl y SF<sub>5</sub>Cl. Para ello se usaron para los átomos S, F y Cl los siguientes valores para las entalpías de formación a 0 K: 65,66±0,06, 18,47±0,07 y 28,59±0,001 kcal mol<sup>-1</sup>,<sup>30</sup> y para transformar las  $\Delta H_{f,0}$  a  $\Delta H_{f,298}$  se emplearon las correcciones térmicas ( $H^{\circ}_{298}-H^{\circ}_0$ )= 1,05, 1,05 y 1,10 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente.<sup>31</sup>

Tabla 6. Entalpías de formación (kcal mol<sup>-1</sup>) calculadas a 298 K para la serie SF<sub>x</sub>Cl (x=0-5) a partir de energías de atomización totales.

Nivel de teoría	SCl	SFCl	SF <sub>2</sub> Cl	SF <sub>3</sub> Cl	SF <sub>4</sub> Cl	SF <sub>5</sub> Cl
B3LYP/6-31G(d)	36,0	-20,4	-53,6	-107,5	-135,0	-195,4
B3LYP/6-311+G(3df)	29,4	-31,1	-64,1	-125,8	-150,0	-213,3
G3MP2B3	28,3	-33,7	-61,4	-129,0	-150,1	-227,9
G3B3	29,7	-32,8	-60,4	-128,9	-150,8	-229,3
BAC-G3MP2B3	27,7	-34,3	-63,2	-133,2	-156,3	-238,5
BAC-G3B3	29,0	-35,0	-63,7	-133,8	-157,2	-238,5
G4MP2	27,0	-36,7	-66,8	-134,9	-161,6	-236,5
G4	28,4	-35,6	-64,7	-134,0	-159,8	-236,2
CBS-QB3	27,1	-36,5	-65,7	-133,3	-159,2	-236,2
W1U	28,6	-35,9				
W1BD	28,6	-35,9				
	37,4±4,0 <sup>a</sup>					-248,3±2,5 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Valor experimental de Ref.9.

En la Tabla 6 se presentan los valores obtenidos para las entalpías de formación de los compuestos más estables de la serie SF<sub>x</sub>Cl (x=0-5). El valor experimental aceptado para el radical SCl a 298 K es 37,4±4,0 kcal mol<sup>-1</sup>.<sup>9</sup> Más recientemente, Van doren y colaboradores<sup>11</sup> obtuvieron un  $\Delta H_{f,298}$  de 29,1 kcal mol<sup>-1</sup> utilizando energías de atomización calculadas con el modelo compuesto G3. Como se indica en la Tabla 6, la  $\Delta H_{f,298}$  que se obtiene con el método B3LYP combinado con el conjunto de funciones de base 6-31G(d) es similar al experimental. Sin embargo, esta coincidencia es totalmente fortuita ya que al aumentar la calidad de la base la entalpía de formación que se deriva es notablemente menor. En efecto, como se observa en la Tabla 6, si se considera una base de calidad triple zeta con funciones difusas y de polarización incorporadas, como la 6-311+G(3df), el valor de  $\Delta H_{f,298}$  se reduce en 6,6 kcal mol<sup>-1</sup>, coincidiendo ahora con el estimado por Van Doren y colaboradores<sup>11</sup> y con los obtenidos mediante los otros modelos listados en la Tabla 6. Es interesante mencionar

que los modelos compuestos W1D<sup>32</sup> y W1BD<sup>33</sup> tienen un error medio asignado para las entalpías de formación de compuestos constituidos por elementos del segundo periodo de la tabla periódica de solamente  $\pm 0,4$  kcal mol<sup>-1</sup>. Como contrapartida, estos modelos son de alto costo computacional. Por tal motivo, solamente se han estudiado en esta tesis con estos modelos los compuestos más simples.

En general, las entalpías de formación de las moléculas de la serie SF<sub>x</sub>Cl tienden a ser menores a medida que aumenta el número de átomos de flúor. Como se observa en la Tabla 7, esta tendencia también se observa en los compuestos de la serie SF<sub>n</sub>.

Tabla 7. Entalpías de formación (kcal mol<sup>-1</sup>) para la serie SF<sub>n</sub>.

	Irikura <sup>a</sup>	Bauschlicher <sup>b</sup>		
	$\Delta H_{f,0}^{\circ}$	$\Sigma D_0$	$\Delta H_{f,0}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$
SF	1,7	83,2	0,8	0,7
SF <sub>2</sub>	-69,1	173,3	-69,8	-70,6
SF <sub>3</sub>	-104,9	226,8	-104,5	-105,6
SF <sub>4</sub>	-181,6	323,0	-181,9	-183,7
SF <sub>5</sub>	-201,1	360,0	-200,0	-202,3
SF <sub>6</sub>		467,2	-288,4	-291,7

<sup>a</sup> Valor medio entre los métodos compuestos G2(MP2) y G2. Ref. 4.

<sup>b</sup> Nivel de teoría CCSD(T)/aug-cc-pVTZ+d y MP2(CBS)//MP2/aug-cc-pVTZ+d. Ref. 5.

### 2.3.3 Entalpías de formación a partir de las correcciones BAC-G3MP2B3 Y BAC-G3B3

Se conoce que los modelos G3MP2B3 y G3B3 presentan frecuentemente errores sistemáticos que aumentan con la complejidad molecular de las sustancias investigadas. Melius y colaboradores han desarrollado una serie de correcciones empíricas para subsanar estos problemas. Estas correcciones conocidas como correcciones por aditividad de enlaces, BAC, han sido desarrolladas para mejorar los siguientes modelos: BAC-MP4<sup>34,35</sup>, BAC-MP2<sup>36,37</sup>, BAC-G2<sup>38</sup>, BAC-G3MP2B3 y BAC-G3B3.<sup>39</sup> En esta tesis se han empleado las versiones BAC-G3MP2B3 y BAC-G3B3 para corregir las entalpías de formación derivadas con los modelos G3MP2B3 y G3B3.

Las diferentes correcciones para las moléculas en estudio se presentan en la Tabla 8. El parámetro E<sub>BAC-atom</sub> considera los errores de la correlación electrónica intra-atómica de los átomos S y Cl. La contribución para BAC-G3MP2B3 y BAC-G3B3 del átomo de flúor es de -0,080 y 0,023 kcal mol<sup>-1</sup>. La corrección molecular E<sub>BAC-molecule</sub> esta

definida por el término  $E_{\text{BAC-elec-pair}}$ . El otro término contribuyente a esta corrección,  $E_{\text{BAC-S2}}$ , normalmente se desprecia ya que los métodos DFT proporcionan buenas aproximaciones para la contaminación de spin. Las constantes  $K_{\text{elec-pair}}$  para BAC-G3MP2B3 y BAC-G3B3 son 0,286 y 0,318, respectivamente. La contribución más importante de los procedimientos BAC es la corrección de enlace  $E_{\text{BAC-bond}}$ . Se puede apreciar la directa proporcionalidad entre la complejidad molecular y este parámetro, el cual es capaz de estabilizar entre 14 y 11 kcal mol<sup>-1</sup> los valores para las entalpías de formación obtenidas para el compuesto SF<sub>5</sub>Cl con los métodos compuestos G3MP2B3 y G3B3. En la Tabla 6 están registrados los valores para las entalpías de formación con las correcciones BAC-G3MP2B3 y BAC-G3B3 para todas las especies de la serie SF<sub>x</sub>Cl.

Se observa que a medida que aumenta el número de elementos en los compuestos de la serie SF<sub>x</sub>Cl (x=0-5) la corrección se incrementa llegando a los valores de 10,6 y 9,2 kcal mol<sup>-1</sup> para los métodos compuestos G3MP2B3 y G3B3, respectivamente. Con estas modificaciones en las entalpías de formación, el acuerdo entre los resultados obtenidos con estos modelos y los resultados hallados a los niveles CBS-QB3, G4MP2, G4, W1U y W1BD (Tabla 6) mejora significativamente.

Tabla 8. Contribuciones de aditividad (kcal mol<sup>-1</sup>) calculadas para los compuestos de la serie SF<sub>x</sub>Cl.

SF <sub>x</sub> Cl	Parámetros BAC-G3MP2B3				Parámetros BAC-G3B3			
	$E_{\text{BAC-atom}}$	$E_{\text{BAC-molecule}}$	$E_{\text{BAC-bond}}$	$E_{\text{BAC-correction}}$	$E_{\text{BAC-atom}}$	$E_{\text{BAC-molecule}}$	$E_{\text{BAC-bond}}$	$E_{\text{BAC-correction}}$
SCl	-2,118	-0,286	3,003	0,599	-0,518	-0,318	1,539	0,703
SFCl	-2,198	-0,572	3,327	0,557	-0,495	-0,636	3,331	2,200
SF <sub>2</sub> Cl	-2,278	-0,572	4,607	1,757	-0,472	-0,636	4,411	3,303
SF <sub>3</sub> Cl	-2,358	-0,858	7,382	4,166	-0,449	-0,954	6,310	4,907
SF <sub>4</sub> Cl	-2,438	-0,858	9,542	6,246	-0,426	-0,954	7,790	6,410
SF <sub>5</sub> Cl	-2,518	-1,144	14,260	10,598	-0,403	-1,273	10,876	9,200

#### 2.3.4 Entalpías a partir de reacciones isodésmicas e isogíricas

La estrategia de las reacciones isodésmicas, propuesta por Hehre<sup>40</sup> discutida ampliamente en capítulo 1, es comúnmente utilizada para estimar entalpías de formación. Este método proporciona muy buenos resultados debido al efecto favorable de cancelación de errores sistemáticos inherentes a los métodos de cálculo. La limitación está principalmente centrada en el conocimiento de datos termoquímicos

precisos de las especies que participan en la reacción. En la Tabla 9 se presentan las reacciones isodésmicas e isogéricas (sin cambio en la multiplicidad del espín), con excepción de la reacción  $\text{SCl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{HS}$ , que han sido diseñadas para calcular las entalpías de formación de los compuestos SF<sub>x</sub>Cl. Para tal fin hemos empleado los siguientes valores para las especies químicas que las conforman:  $\text{SCl}_2 = -4,2 \pm 0,8$ ;  $\text{SF}_6 = -291,7$ ;  $\text{SF}_5 = -202,3$ ;  $\text{SF}_4 = -183,7$ ;  $\text{SF}_3 = -105,6$ ;  $\text{SF}_2 = -70,6$ ;  $\text{SF} = 0,7$  kcal mol<sup>-1</sup> (valores tomados de Ref. 9).

De los resultados presentados en la Tabla 9 se aprecia la muy buena concordancia entre los  $\Delta H_{f,298}$  obtenidos por las dos reacciones isodésmicas utilizadas para cada compuesto. Además, se puede apreciar claramente que a pesar de que todos los valores calculados para las entalpías de reacción  $\Delta H_{r,298}$  (reacciones (1) y (2)) difieren entre sí en rango de 2,0 a 28,4 kcal mol<sup>-1</sup>, esta diferencia no se manifiesta en los  $\Delta H_{f,298}$  debido a la mencionada cancelación de errores.<sup>29</sup> Al comparar los valores obtenidos de las entalpías de formación a partir de las energías de atomización total y los obtenidos por esquemas de reacciones isodésmicas, se puede observar que esta última metodología produce valores para  $\Delta H_{f,298}$  al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df) que están en mejor concordancia con los valores obtenidos con los métodos compuestos G<sub>n</sub>.

En la Tabla 10 se presentan los valores promedios para las entalpías de formación obtenidas para todas las especies de la serie SF<sub>x</sub>Cl (x=0-5) derivados a partir de las energías de atomización total y esquemas de reacciones isodésmicas. Allí se evidencia el muy buen acuerdo obtenido entre las  $\Delta H_{f,298}$  derivadas por ambas técnicas. Por otra parte, los valores encontrados son ligeramente menores a los obtenidos por Van Doren y colaboradores utilizando el método compuesto G3. En la Tabla 10 se han incluido los mejores valores obtenidos para las entalpías de formación de los compuestos SCl, SFCl, SF<sub>2</sub>Cl, SF<sub>3</sub>Cl, SF<sub>4</sub>Cl y SF<sub>5</sub>Cl derivados a partir del promedio de todos los resultados.

Cabe destacar que nuestros valores recomendados para las entalpías de formación del radical SCl de 28,0 y el compuesto SF<sub>5</sub>Cl de -237,1 kcal mol<sup>-1</sup> difieren marcadamente con los valores experimentales aceptados obtenidos indirectamente de 37,4 y -248,3 kcal mol<sup>-1</sup>.<sup>9</sup>

Tabla 9. Reacciones isodésmicas y entalpías de formación ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) para la serie  $SF_xCl$  ( $x=0-5$ ).

Reacción	B3LYP/6-311+G(3df)		G3MP2B3		G3B3		G4MP2		G4	
	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{f,298}^\circ$								
<i>SCl</i>										
(1) $2SCl + SF_2 \rightarrow 2SF + SCl_2$	12,4	27,7	11,0	28,4	11,2	28,3	11,6	28,1	11,7	28,1
(2) $SCl + H_2 \rightarrow HCl + HS$	-13,0	25,1	-16,6	28,7	-17,2	29,3	-15,0	27,1	-15,7	27,8
<i>SFCl</i>										
(1) $SFCl + SF \rightarrow SF_2 + SCl$	-6,8	-36,1	-6,8	-36,1	-6,6	-36,2	-7,1	-35,7	-7,0	-35,9
(2) $2SFCl \rightarrow SF_2 + SCl_2$	-1,2	-36,8	-2,5	-36,1	-2,2	-36,3	-2,6	-36,1	-2,3	-36,2
<i>SF<sub>2</sub>Cl</i>										
(1) $SF_2Cl + SF \rightarrow SF_3 + SCl$	-14,4	-63,5	-14,5	-63,4	-13,9	-64,0	-15,3	-62,6	-14,7	-63,2
(2) $2SF_2Cl + SF_2 \rightarrow 2SF_3 + SCl_2$	-16,4	-64,2	-17,9	-63,4	-16,6	-64,1	-19,0	-62,9	-17,6	-63,6
<i>SF<sub>3</sub>Cl</i>										
(1) $SF_3Cl + SF \rightarrow SF_4 + SCl$	-20,7	-135,3	-21,3	-134,7	-20,5	-135,4	-22,6	-133,4	-21,8	-134,2
(2) $2SF_3Cl + SF_2 \rightarrow 2SF_4 + SCl_2$	-28,9	-136,0	-31,5	-134,7	-29,9	-135,5	-33,6	-133,7	-31,9	-134,5
<i>SF<sub>4</sub>Cl</i>										
(1) $SF_4Cl + SF \rightarrow SF_5 + SCl$	-15,6	-159,0	-18,6	-159,0	-17,4	-157,2	-18,4	-156,2	-17,5	-157,2
(2) $2SF_4Cl + SF_2 \rightarrow 2SF_5 + SCl_2$	-18,9	-159,7	-26,2	-156,0	-23,7	-157,2	-25,3	-156,5	-23,3	-157,5
<i>SF<sub>5</sub>Cl</i>										
(1) $SF_5Cl + SF \rightarrow SF_6 + SCl$	-26,6	-237,4	-26,9	-237,1	-26,1	-237,9	-28,5	-235,6	-27,5	-236,5
(2) $2SF_5Cl + SF_2 \rightarrow 2SF_6 + SCl_2$	-40,8	-238,1	-42,8	-237,1	-41,0	-238,0	-45,3	-235,9	-43,3	-236,8

La muy buena concordancia encontrada entre los diferentes métodos empleados dan confiabilidad a los valores recomendados. Una determinación experimental directa de la entalpía de formación es altamente deseable, sin embargo las limitaciones experimentales permiten que los cálculos químico-cuánticos constituyan una herramienta confiable para estimar propiedades fisicoquímicas de sistemas moleculares de tamaño moderado con muy buena exactitud.

Tabla 10. Valores calculados y recomendados para las entalpías de formación a 298 K (kcal mol<sup>-1</sup>) para la serie SF<sub>x</sub>Cl (x=0-5).

SF <sub>x</sub> Cl	Atomización		Isodésmicas		Valores recomendados
	Ref. 11 <sup>a</sup>	Este trabajo	Ref. 11 <sup>a</sup>	Este trabajo	
SCl	29,1	28,1±0,8		27,9±1,1	28,0±1,1
SFCl	-33,8	-35,7±0,8		-36,2±0,3	-36,0±0,8
SF <sub>2</sub> Cl	-62,0	-64,8±1,5		-63,5±0,5	-64,2±1,5
SF <sub>3</sub> Cl	-130,9	-133,8±0,7		-134,7±0,8	-134,3±0,8
SF <sub>4</sub> Cl	-155,3	-158,8±2,1		-157,6±1,3	-158,2±2,1
SF <sub>5</sub> Cl	-231,8	-237,2±1,2	-238,5	-237,0±0,9	-237,1±1,2

<sup>a</sup> Valores obtenidos con el modelo G3.

En la Tabla 11 se presentan los resultados para las entalpías de disociación de enlace para diversas reacciones de eliminación de átomos de F o Cl en los compuestos SFCl, SF<sub>2</sub>Cl, SF<sub>3</sub>Cl, SF<sub>4</sub>Cl y SF<sub>5</sub>Cl empleando los *mejores valores* listados en la Tabla 10 y valores calculados directamente a partir de las energías totales obtenidas a los niveles M06-2X/6-311+G(3df) y G4. Las energías al nivel G3 han sido tomadas de los valores reportados por Van Doren y colaboradores en Ref. 11. Los valores obtenidos con las aproximaciones M06-2X/6-311+G(3df) y G4 producen valores comparables con los obtenidos a partir de los *mejores valores*, por otra parte el método G3 muestra una mayor dispersión para las entalpías de disociación de las reacciones SF<sub>4</sub>Cl (C<sub>s</sub>) → SF<sub>4</sub> + Cl y SF<sub>5</sub>Cl → SF<sub>5</sub> + Cl. También estos resultados muestran que la fuerza de enlace S-F es mucho mayor que la fuerza de enlace S-Cl. Este hecho sugiere que reacciones bimoleculares rápidas entre algunos radicales de la serie SF<sub>x</sub>Cl y átomos de F y Cl podrían participar, e inclusive ser importantes, en el modelado de algunos procesos industriales.<sup>1-3</sup>

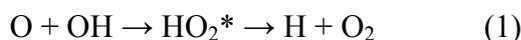
Tabla 11. Entalpías de disociación de enlaces (kcal mol<sup>-1</sup>) para reacciones de eliminación de átomos de flúor y de cloro en algunos compuestos de la serie SF<sub>x</sub>Cl (x=1-5).

Reacciones	M06-2X/ 6-311+G(3df)	G3 <sup>a</sup>	G4	Mejores valores
SFCl → SCl + F	82,6	81,8	83,0	82,9
SFCl → SF + Cl	67,3	63,5	65,4	65,7
SF <sub>2</sub> Cl (C <sub>7</sub> ) → SFCl + F	47,3	47,1	48,0	47,1
SF <sub>2</sub> Cl (C <sub>7</sub> ) → SF <sub>2</sub> + Cl	25,1	20,4	23,5	22,6
SF <sub>3</sub> Cl (a, C <sub>s</sub> ) → SF <sub>2</sub> Cl + F	87,0	87,7	88,2	89,0
SF <sub>3</sub> Cl (a, C <sub>s</sub> ) → SF <sub>3</sub> + Cl	57,1	54,2	56,1	57,7
SF <sub>4</sub> Cl (C <sub>s</sub> ) → SF <sub>3</sub> Cl + F	44,2	43,1	44,7	42,8
SF <sub>4</sub> Cl (C <sub>s</sub> ) → SF <sub>4</sub> + Cl	6,7	0,3	5,4	3,5
SF <sub>5</sub> Cl → SF <sub>4</sub> Cl + F	95,3	95,6	95,3	97,8
SF <sub>5</sub> Cl → SF <sub>5</sub> + Cl	61,7	58,4	60,3	63,8

<sup>a</sup> Valores de la Ref. 11.

#### 2.4 Análisis teórico de la cinética de los radicales de la serie SF<sub>x</sub>Cl

De manera similar a otras reacciones bimoleculares que forman complejos de colisión, como por ejemplo los procesos<sup>41,42</sup>:



Reacciones como las esquematizadas en la Figura 5 podrían proceder a través de una configuración correspondiente a un complejo SF<sub>x+1</sub>Cl\* vibracionalmente excitado ( $k_c$ , constante de velocidad de captura) que permite una distribución aleatoria de energía. Una vez formados, estos intermediarios podrían luego ser colisionalmente estabilizados por cualquier gas inerte presente en el sistema M ( $k_d$ , constante de velocidad de desactivación) para formar especies termalizadas SF<sub>x+1</sub>Cl o generar los productos SF<sub>x+1</sub> y Cl ( $k(E)$ , constante de velocidad específica). En este esquema, la constante de velocidad para el proceso que conduce nuevamente a los reactivos de partida se denota  $k_{-c}$ .

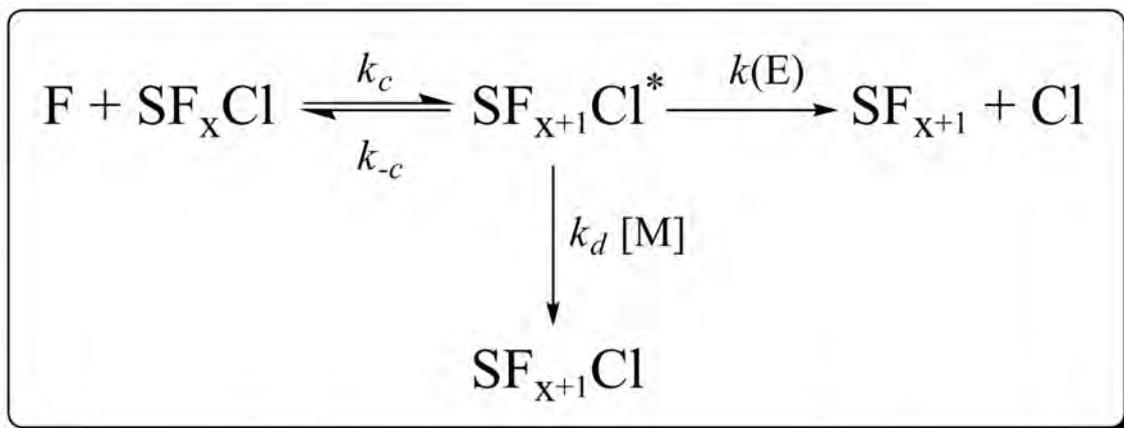


Figura 5. Mecanismo para las reacciones bimoleculares de los radicales de la serie  $SF_xCl$  ( $x=0-4$ ).

Los resultados de los cálculos al nivel de teoría M06-2X/6-311+G(3df), indican que el paso inicial de las reacciones entre el átomo de F y los radicales SCl,  $SF_2Cl$  y  $SF_4Cl$  son procesos de asociación sin barrera que conducen a la formación de los compuestos  $SFCl$ ,  $SF_3Cl$  y  $SF_5Cl$ . Contrariamente, las reacciones entre los átomos de F con las moléculas  $SFCl$  y  $SF_3Cl$  presentan pequeñas barreras electrónicas en los canales de entrada y en consecuencia se espera que tengan constantes de velocidad bastante pequeñas. En la Figura 6 se presenta el diagrama de energía potencial (energía crítica a 0 K,  $E_0$ ) para los procesos cinéticos estudiados al nivel de teoría M06-2X/6-311+G(3df). Además, se indican los estados de transición para las reacciones de eliminación de las moléculas  $ClF$  y  $F_2$  a partir de diferentes aductos altamente excitados.

Como se desprende de los valores consignados en la Fig. 6, los procesos que conducen a los productos  $SF_{x+1} + Cl$  se encuentran comprendidos en un intervalo de exotermicidad que varía entre 15 y 33 kcal mol<sup>-1</sup>. Este extenso intervalo de energías sugiere que los valores correspondientes a las constantes de velocidad específica  $k(E)$  son para estos caminos de reacción, también grandes. Debido al hecho de que el destino final de las especies intermediarias energizadas depende de la competencia establecida entre los procesos reactivos y colisionales, se realizaron cálculos de  $k(E)$  y  $k_d$  para cuantificar su importancia.

La constante  $k(E)$  puede ser convenientemente estimada utilizando la expresión  $k(E)=A_\infty\rho(E-E_\infty)/\rho(E)$  que resulta de aplicar la transformada inversa de Laplace a la

ecuación de Arrhenius en el límite de alta presión:  $k_\infty = A_\infty \exp(-E_\infty/RT)$ . En  $k(E)$ ,  $E$  es la energía total de la molécula y  $\rho$  es la densidad de estados vibracionales a la energía indicada.<sup>43</sup>

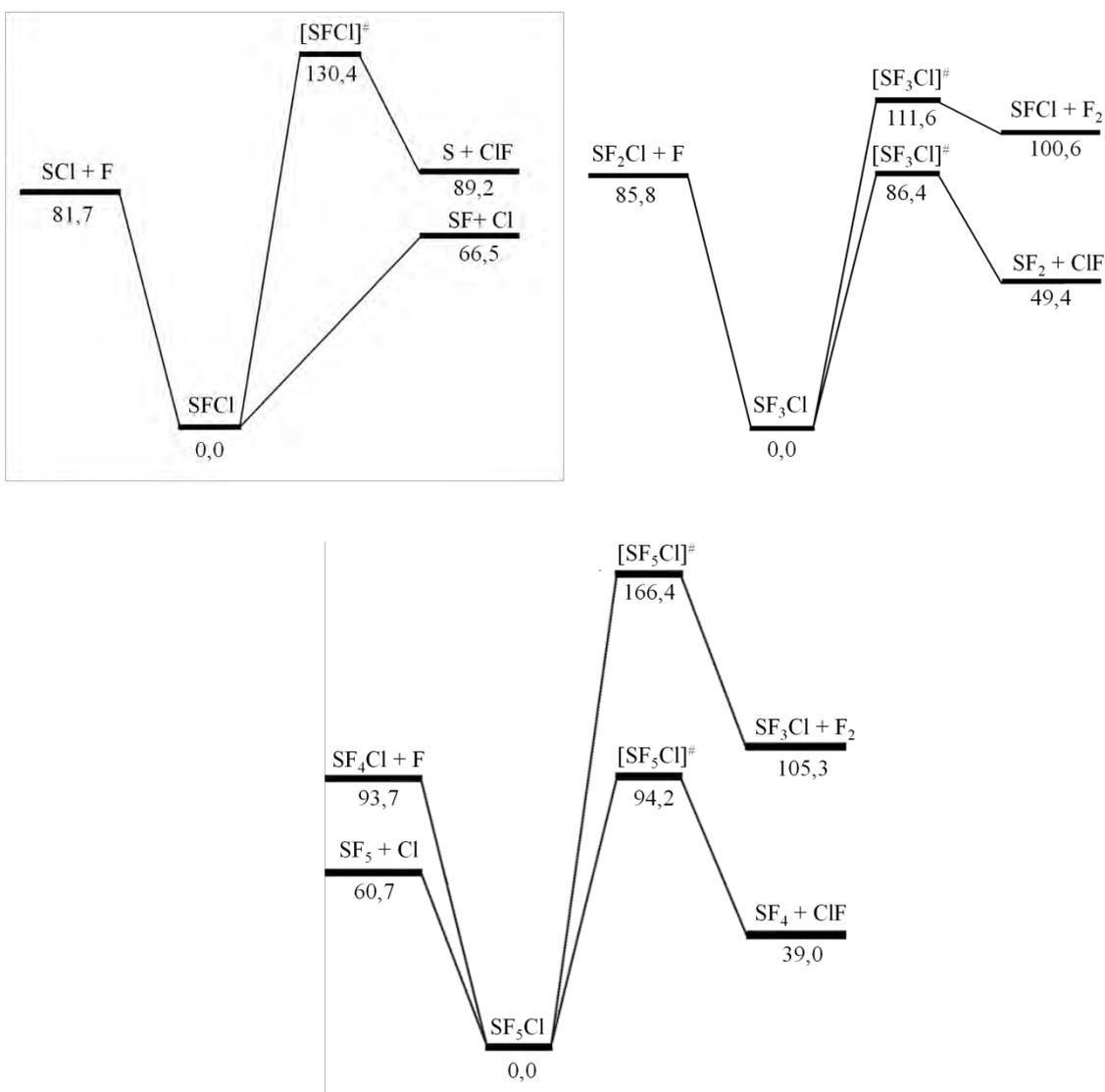


Figura 6. Diagrama esquemático de la superficie de energía potencial (en kcal mol<sup>-1</sup>) para las reacciones de los radicales  $SCl$ ,  $SF_2Cl$  y  $SF_4Cl$  con el átomo de  $F$  calculados al nivel  $M06-2X/6-311+G(3df)$  a 0 K.

Esta aproximación es útil y razonablemente exacta cuando no se conocen precisamente las propiedades de los estados de transición.<sup>44</sup> La expresión anterior se transforma a  $k(E) = A_\infty [(E - E_\infty + a(E - E_\infty)E_Z) / (E + a(E)E_Z)]^{s-1}$  utilizando la aproximación de Whitten-Rabinovitch para las densidades vibracionales,<sup>45</sup> donde  $a(E - E_\infty)$  y  $a(E)$  son factores de corrección (cerca de la unidad) para la energía vibracional del punto cero  $E_Z$  de la

molécula disociada y  $s$  es su número de osciladores. Las  $k(E)$  para las reacciones sin barrera  $SFCl^* \rightarrow SF + Cl$ ,  $SF_3Cl^* \rightarrow SF_3 + Cl$  y  $SF_5Cl^* \rightarrow SF_5 + Cl$  fueron obtenidas usando las energías de excitación  $E$  dadas en la Figura 6 y Tabla 11 (81,7-66,5=15,2 kcal mol<sup>-1</sup>, 85,8-56,1=29,7 kcal mol<sup>-1</sup> y 93,7-60,7=33,0 kcal mol<sup>-1</sup>) y las frecuencias vibracionales dadas en la Tabla 2. Para estas simples reacciones de ruptura de un enlace el valor típico para  $A_\infty$  de  $10^{15}$  s<sup>-1</sup> fue asumido. De esta manera, los valores para las constantes de velocidad microcanónicas de  $k(E) = 4 \times 10^{13}$ ,  $5 \times 10^{11}$  y  $5 \times 10^9$  s<sup>-1</sup> fueron derivados para la descomposición de los aductos  $SF_2Cl^*$ ,  $SF_3Cl^*$  y  $SF_5Cl^*$ , respectivamente.

Por otra parte, la constante de velocidad de desactivación colisional fue calculada con la expresión  $k_d \approx \beta_c Z_{LJ}$ . Para este caso, a una presión de 100 mbar ( $M=Ar$ ) y usando los valores típicos de 0,2 y  $3,0 \times 10^{-10}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> para los términos de la eficiencia colisional  $\beta_c$  y para la frecuencia colisional de Lennard-Jones  $Z_{LJ}$  a 300 K, respectivamente, la constante colisional estimada es  $k_d[Ar] \approx 2 \times 10^8$  s<sup>-1</sup>. Estos resultados indican que bajo las condiciones consideradas anteriormente, la velocidad de disociación predomina sobre la velocidad de estabilización ( $k(E) \gg k_d[Ar]$ ). Por lo tanto, los procesos reactivos de la formación de los intermediarios  $SFCl^*$ ,  $SF_2Cl^*$  y  $SF_3Cl^*$  determinan el camino de reacción. Sin embargo, se puede observar claramente que la estabilización de las dos últimas especies está condicionada a altas presiones. De este hecho, la constante de velocidad global para el mecanismo presentado en la Figura 5 puede ser formalmente expresado como  $k \approx k_c [k_d[M] + k(E)] / [k_d[M] + k(E) + k_c]$ . De esta manera, a presiones lo suficientemente altas ( $k_d[M] \gg k(E) + k_c$ ) la reacción es controlada por la asociación y  $k$  se aproxima a la constante de velocidad de recombinación a alta presión  $k \approx k_c = k_\infty$ . De forma contraria, a muy bajas presiones ( $k_d[M] \ll k(E) + k_c$ ), la constante de velocidad global está dada por  $k \approx k_\infty [k(E)] / [k(E) + k_c]$ .

En la mayoría de los casos la energía disponible para la reacción inversa es muy pequeña, por consiguiente, la constante de velocidad microscópica  $k_c$  es mucho menor que  $k(E)$ , y por lo tanto, el factor de re-disociación  $[k(E)] / [k(E) + k_c]$  se aproxima a uno.<sup>41</sup> Para el primer caso, las moléculas  $SF_{x+1}Cl$  se estabilizan, mientras que los productos  $SF_{x+1}$  y  $Cl$  se forman en el segundo caso.

Por otro lado, reacciones de abstracción de átomos de cloro por parte de los átomos de flúor han sido calculadas, es decir  $F + SF_xCl \rightarrow [SF_{x+1}Cl]^\ddagger \rightarrow SF_x + ClF$ . Para estas, todos los cálculos condujeron a estados de transición con estructuras tetraédricas deformadas. En particular, al nivel M06-2X/6-311+G(3df), la reacción  $F + SF_2Cl \rightarrow [SF_3Cl]^\ddagger \rightarrow SF_2 + ClF$  presenta un estado de transición con una configuración de tres centros formado por la interacción entre los átomos de F, S y Cl presentes en el SF<sub>2</sub>Cl, con distancias de enlace S-F=2,411, S-Cl=2,249, F-Cl=1,948 Å y ángulo de enlace FSCl de 49,3°. Este cálculo muestra claramente que el estado de transición [SF<sub>3</sub>Cl]<sup>‡</sup> conecta el aducto SF<sub>3</sub>Cl con los productos SF<sub>2</sub> y ClF. Por lo tanto, estas reacciones pueden ser interpretadas empleando un mecanismo similar al presentado en la Figura 5.

Las reacciones  $F + SF_2Cl \rightarrow [SF_3Cl]^\ddagger \rightarrow SF_2 + ClF$  y  $F + SF_4Cl \rightarrow [SF_5Cl]^\ddagger \rightarrow SF_4 + ClF$  transcurren a través de la formación de complejos rígidos y son ligeramente activadas siendo seguramente bastante más lentas que las arriba mencionadas. Como consecuencia, la participación de las reacciones de eliminación de ClF de la Figura 6 es probablemente de menor importancia.

#### 2.4.1 Constante de velocidad en el límite de alta presión

Las reacciones sin barrera electrónica del tipo  $F + SF_xCl \rightarrow SF_{x+1}Cl$  (x=0, 2 y 4) implican superficies de energía potencial con una suave transición entre los estados cuánticos de los reactivos (a largas elongaciones) y los productos, pasando por una región dominada por algunos modos vibracionales que determinan las propiedades de los estados de transición. Dentro del modelo de canales estadísticamente adiabáticos, SACM, las constantes de velocidad dependen del cociente  $\alpha/\beta$ , en el cual  $\alpha$  es el parámetro de anisotropía del potencial y  $\beta$  es el parámetro de Morse correspondiente al enlace que se forma durante el proceso asociativo. Así la cinética está dominada principalmente por la interrelación establecida a lo largo de la coordenada de reacción entre la disminución de la energía potencial electrónica correspondiente al enlace F-S y el aumento de la energía vibracional de los osciladores que aparecen (modos transicionales) y evolucionan generando finalmente el producto de recombinación.

El modelo SACM, específico para las reacciones mencionadas, define la constante de velocidad de recombinación a alta presión como<sup>49</sup>

$$k_{\infty} = f_{rigid} k_{\infty}^{PST} \quad (3)$$

Donde  $k_{\infty}^{PST}$  es la constante de velocidad teórica en el límite del espacio de las fases la cual depende exclusivamente del potencial radial isotrópico. Esta constante establece un límite superior de  $k_{\infty}$ . La constante de velocidad  $k_{\infty}^{PST}$  se calcula según

$$k_{\infty}^{PST} = (k_B T/h) (h^2/2\pi\mu k_B T)^{3/2} f_e Q_{cent} \quad (4)$$

Aquí,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $h$  es la constante Planck,  $T$  es la temperatura absoluta,  $\mu$  denota la masa reducida del sistema,  $f_{el}$  es el factor de degeneración electrónica de la reacción y  $Q_{cent}$  es la función de partición centrífuga.

Las restricciones del espacio de las fases debido a la anisotropía propia de los potenciales electrónicos se tiene en cuenta mediante el factor  $f_{rigid}$ . Este factor llamado frecuentemente factor de rigidez del potencial anisotrópico fue propuesto originalmente por Cobos y Troe<sup>49</sup> y ha sido modificado por Troe y colaboradores en varios modelos posteriores.

En particular para reacciones entre átomos y especies diatómicas el modelo SACM/CT<sup>22</sup> es la versión más reciente del SACM. Este modelo combina cálculos SACM con cálculos de trayectorias clásicas y tiene en cuenta efectos no estadísticos no contemplados en modelos anteriores.

A título de ejemplo, para la reacción más simple de la serie,  $F + SCl \rightarrow FSCl^* \rightarrow SF + Cl$ , se calculó un parámetro de Morse  $\beta$  de  $2,67 \text{ \AA}^{-1}$  empleando la expresión

$$\beta = 2\pi c\omega(\mu/2De)^{1/2} \quad (5)$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz,  $\omega$  es la frecuencia del estiramiento para la unión F-SCl,  $\mu$  es la masa reducida y  $De$  es la energía de disociación ( $De = \Delta H_0^0 + \Delta E_{ZPE} = 82,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Para el cálculo de  $k_{\infty}^{PST}$  se consideró  $f_{el} = Q_{el}(FSCl)/(Q_{el}(F) \cdot Q_{el}(SCl))$  siendo  $Q_{el}(FSCl)=1$ ,  $Q_{el}(F)=4+2e^{(-581,4/T)}$  y  $Q_{el}(SCl)=2+2e^{(-575,5/T)}$  las funciones de partición electrónica para FSCl, F y SCl, respectivamente.

Continuando con el procedimiento para obtener  $k_{\infty}$  para la reacción  $F + SCl$ , el cálculo de  $f_{rigid}$  se llevo a cabo mediante el modelo SACM/CT<sup>22</sup>. Este modelo emplea potenciales de valencia estándar y fue desarrollado para estudiar reacciones entre átomos y moléculas lineales que forman aductos lineales y no lineales. Para la reacción

F + SCl, se consideró al radical angular FSCl como un rotor cuasi lineal, tomando el eje de simetría  $\sigma_h$  como el eje  $C_{\infty v}$  de un rotor lineal. De acuerdo al modelo SACM/CT,  $f_{\text{rigid}}$  en el límite de bajas temperaturas está bien descrito por la ecuación

$$f_{\text{rigid}}(T \rightarrow 0) \approx (1 + Z^2 + Z^8)^{-1/8} \quad (6),$$

la descripción de este modelo se detalla en el Capítulo 1. Sin embargo, por claridad algunas de las expresiones son nuevamente recordadas aquí. El cálculo de

$$Z = (C/3 \text{ sen}^2 \gamma_e)^n / \gamma_1 \quad (7)$$

incluye a  $\gamma_e$ , que es el ángulo formado entre el eje del rotor cuasi lineal y la línea que une los centros de masa de los dos fragmentos. Adicionalmente la ecuación anterior tiene en cuenta los efectos de anisotropía mediante el factor

$$C = [\varepsilon(r_e)]^2 / 2BD_e \quad (8)$$

Donde,  $\varepsilon(r_e)$  es la frecuencia vibracional del aducto que corresponde al modo transicional, B es la constante rotacional del fragmento y  $D_e$  es la energía de disociación de la molécula.

Por otro lado, n y  $\gamma_1$  son parámetros dependientes de  $\gamma_e$  que, para el caso considerado, tienen la forma

$$\gamma_1 = \frac{\sqrt{2} - 3,3(q/2)^6 + (\sqrt{2} + 7/q)(q/2)^8}{1 + (q/2)^8 q} \quad (9)$$

$$n = \frac{1}{1 + \frac{1,1}{q} + \frac{1800}{q^6}} + \frac{10}{20 + q^3} \quad (10)$$

Con  $q = 3 \cos \gamma_e$ . En el cálculo siguiente se considera que la relación entre el parámetro de anisotropía,  $\alpha$ , y el parámetro de Morse,  $\beta$ , posee un valor de  $0,5^{22,49}$ . Como se mencionó anteriormente,  $D_e = 82,9 \text{ kcal mol}^{-1}$  y  $B = 0,259 \text{ cm}^{-1}$ . Además, a partir de la estructura de FSCl se empleó el valor de  $49,5^\circ$  para  $\gamma_e$ . De esta manera, se obtuvieron los valores  $C = 5,053$ ,  $n = 0,394$  y  $\gamma_1 = 1,029$ , con lo cual resulta el siguiente valor para el factor de anisotropía  $f_{\text{rigid}}(T \rightarrow 0) \approx 0,66$ . Posteriormente, se realizó la corrección por el efecto de temperatura utilizando la expresión

$$f_{\text{rigid}}/f_{\text{rigid}}(T \rightarrow 0) = 1 - 0,41e^{(X/2,359)} \quad (11)$$

donde  $X = \ln(k_B T / D_e) - \beta r_e$  y  $r_e$  es la distancia entre los centros de masa de los reactivos. Finalmente el cálculo de  $k_\infty$  se determinó usando la ecuación (3). Los valores calculados de  $k_\infty^{PST}$ ,  $f_{rigid}$  y  $k_\infty$  para las reacciones bimoleculares  $F + SCl \rightarrow SF + Cl$ ,  $F + SF_2Cl \rightarrow SF_3 + Cl$  y  $F + SF_4Cl \rightarrow SF_5 + Cl$  se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12. Constantes de velocidad  $k_\infty^{PST}$  y  $k$  calculadas (en  $\text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) y valores  $f_{rigid}$  para las reacciones  $F + SCl \rightarrow SF + Cl$ ,  $F + SF_2Cl \rightarrow SF_3 + Cl$  y  $F + SF_4Cl \rightarrow SF_5 + Cl$ .

T	F + SCl			F + SF <sub>2</sub> Cl			F + SF <sub>4</sub> Cl		
	$k_\infty^{PST}$	$f_{rigid}$	$k_\infty$	$k_\infty^{PST}$	$f_{rigid}$	$k_\infty$	$k_\infty^{PST}$	$f_{rigid}$	$k_\infty$
200	$5,34 \times 10^{-11}$	0,647	$3,47 \times 10^{-11}$	$4,84 \times 10^{-11}$	0,539	$2,61 \times 10^{-11}$	$3,76 \times 10^{-11}$	0,176	$6,60 \times 10^{-12}$
300	$5,42 \times 10^{-11}$	0,647	$3,51 \times 10^{-11}$	$5,33 \times 10^{-11}$	0,537	$2,86 \times 10^{-11}$	$4,12 \times 10^{-11}$	0,175	$7,20 \times 10^{-12}$
400	$5,32 \times 10^{-11}$	0,644	$3,43 \times 10^{-11}$	$5,63 \times 10^{-11}$	0,535	$3,01 \times 10^{-11}$	$4,35 \times 10^{-11}$	0,174	$7,56 \times 10^{-12}$
500	$5,20 \times 10^{-11}$	0,642	$3,34 \times 10^{-11}$	$5,86 \times 10^{-11}$	0,533	$3,12 \times 10^{-11}$	$4,51 \times 10^{-11}$	0,173	$7,81 \times 10^{-12}$

Los factores  $f_{rigid}$  calculados están en el rango normal de los valores esperados para las reacciones de átomo + radical poliatómico y exhiben pequeñas dependencias con la temperatura.<sup>22,46,47,49</sup> La reducción observada en el factor de rigidez a medida que la complejidad del radical aumenta se debe a la interacción establecida a lo largo de la coordenada de reacción entre el incremento de la energía vibro-rotacional adiabática de los canales de transición y la disminución de la energía potencial electrónica.<sup>22,48</sup> Para la reacción  $F + SCl$ , la frecuencia de bending representa el modo transicional, mientras que para  $F + SF_2Cl$  hay dos modos transicionales: las flexiones (*bends*) Cl-S-F<sub>3</sub> y F<sub>3</sub>-S-F<sub>1,2</sub>. Finalmente, para el proceso  $F + SF_4Cl$  la cinética de la reacción está determinada esencialmente por la evolución de los modos de flexiones simétricas (*wagging*) degenerados S-F<sub>1-3</sub> y S-F<sub>2-4</sub>. En general, las reacciones de radicales voluminosos con pequeñas constantes rotacionales y modos transicionales con valores grandes exhiben las constantes de velocidad pequeñas.<sup>49</sup>

En cuanto a los otros sistemas, se aproximaron los radicales poliatómicos a rotores cuasi-lineales.<sup>50,51</sup> En ausencia de potenciales *ab initio* exactos, se usaron funciones de Morse para los potenciales isotrópicos y se empleó valor estándar  $\alpha/\beta=0,5 \pm 0,1$ .<sup>22,49</sup>

Finalmente se analizó la cinética de las reacciones  $Cl + SF \rightarrow SFCl$ ,  $Cl + SF_3 \rightarrow SF_3Cl$  y  $Cl + SF_5 \rightarrow SF_5Cl$  (ver Figura 6) en el límite de alta presión.

Para la reacción más simple Cl + SF se calcularon los valores  $\beta=2,63 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $q=1,315$  (con  $\gamma_e=64^\circ$ ),  $n=0,412$ ,  $\gamma_1=1,322$ ,  $C=3,041$  (con  $\varepsilon(r_e)_{\text{FSCl}}=275,5 \text{ cm}^{-1}$  y  $B_{\text{SCl}}=0,543 \text{ cm}^{-1}$ ),  $Z=0,838$  y  $f_{\text{rigid}}(T \rightarrow 0) \approx 0,920$ , empleando las ecuaciones anteriormente descriptas.

Los resultados encontrados para todas las reacciones estudiadas se presentan en la Tabla 13. Características similares a las observadas en las reacciones F + SF<sub>x</sub>Cl discutidas anteriormente se evidencian también para este conjunto de reacciones. Las constantes de velocidad estimadas para las reacciones Cl + SF<sub>x</sub> son algo más grandes que las calculadas para las reacciones F + SF<sub>x</sub>Cl. Además, el valor derivado para la constante  $k_\infty$  correspondiente a la reacción Cl + SF<sub>5</sub> → SF<sub>5</sub>Cl es muy parecido al medido para la reacción relacionada F + SF<sub>5</sub> → SF<sub>6</sub>.<sup>52</sup> Los resultados obtenidos siguieren que las reacciones investigadas podrían, en principio, ser utilizadas para preparar eficientemente las moléculas SFCl, SF<sub>3</sub>Cl y SF<sub>5</sub>Cl. Todos los resultados para las constante de velocidad están dentro del rango de los valores experimentales encontrados para otras reacciones de asociación de átomos de F con radicales FS(O<sub>2</sub>)O,<sup>53</sup> FCO,<sup>54</sup> FC(O)O<sup>48</sup> y FC(O)O<sub>2</sub><sup>55</sup> y reacciones de átomo de Cl con radicales FS(O)O<sub>2</sub><sup>49</sup> y FC(O)O.<sup>56</sup>

Tabla 13. Constantes de velocidad  $k_\infty^{PST}$  y  $k$  calculadas (en cm<sup>3</sup> molecu<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) y valores  $f_{\text{rigid}}$  para las reacciones Cl + SF → SFCl, Cl + SF<sub>3</sub> → SF<sub>3</sub>Cl y Cl + SF<sub>5</sub> → SF<sub>5</sub>Cl.

T	Cl + SF			Cl + SF <sub>3</sub>			Cl + SF <sub>5</sub>		
	$k_\infty^{PST}$	$f_{\text{rigid}}$	$k_\infty$	$k_\infty^{PST}$	$f_{\text{rigid}}$	$k_\infty$	$k_\infty^{PST}$	$f_{\text{rigid}}$	$k_\infty$
200	4,78 x10 <sup>-11</sup>	0,900	4,30 x10 <sup>-11</sup>	4,29 x10 <sup>-11</sup>	0,670	2,87 x10 <sup>-11</sup>	7,05 x10 <sup>-11</sup>	0,101	7,10 x10 <sup>-12</sup>
300	5,02 x10 <sup>-11</sup>	0,896	4,50 x10 <sup>-11</sup>	4,90 x10 <sup>-11</sup>	0,668	3,27 x10 <sup>-11</sup>	7,98 x10 <sup>-11</sup>	0,101	8,02 x10 <sup>-12</sup>
400	5,06 x10 <sup>-11</sup>	0,893	4,52 x10 <sup>-11</sup>	5,33 x10 <sup>-11</sup>	0,665	3,46 x10 <sup>-11</sup>	8,61 x10 <sup>-11</sup>	0,100	8,64 x10 <sup>-12</sup>
500	5,04 x10 <sup>-11</sup>	0,890	4,48 x10 <sup>-11</sup>	5,65 x10 <sup>-11</sup>	0,663	3,75 x10 <sup>-11</sup>	9,06 x10 <sup>-11</sup>	0,100	9,08 x10 <sup>-12</sup>

## 2.5 Conclusiones

La teoría del funcional de la densidad y modelos químicos de altos nivel han sido utilizados para determinar las estructuras de equilibrio y entalpías de formación estándar a 298 K de compuestos sulfo-halógenados con estructura general SF<sub>x</sub>Cl (x=0-5). Nuestros mejores valores obtenidos para las moléculas SCl (C<sub>∞v</sub>), SFCl (C<sub>s</sub>), SF<sub>2</sub>Cl (C<sub>1</sub>), SF<sub>3</sub>Cl (C<sub>s</sub>), SF<sub>4</sub>Cl (C<sub>s</sub>) y SF<sub>5</sub>Cl (C<sub>4v</sub>) son 28,0; -36,0; -64,2; -134,3; -158,2 y -237,1 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente.

El análisis cinético realizado con el modelo SACM/CT indica que las reacciones bimoleculares estudiadas entre diversos radicales seleccionados y átomos de F y Cl son rápidas, y podrían ser empleadas para generar eficientemente otras moléculas y radicales de la serie.

## Referencias

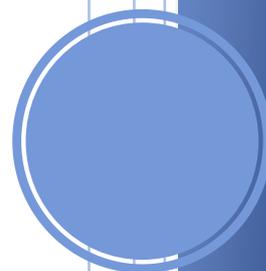
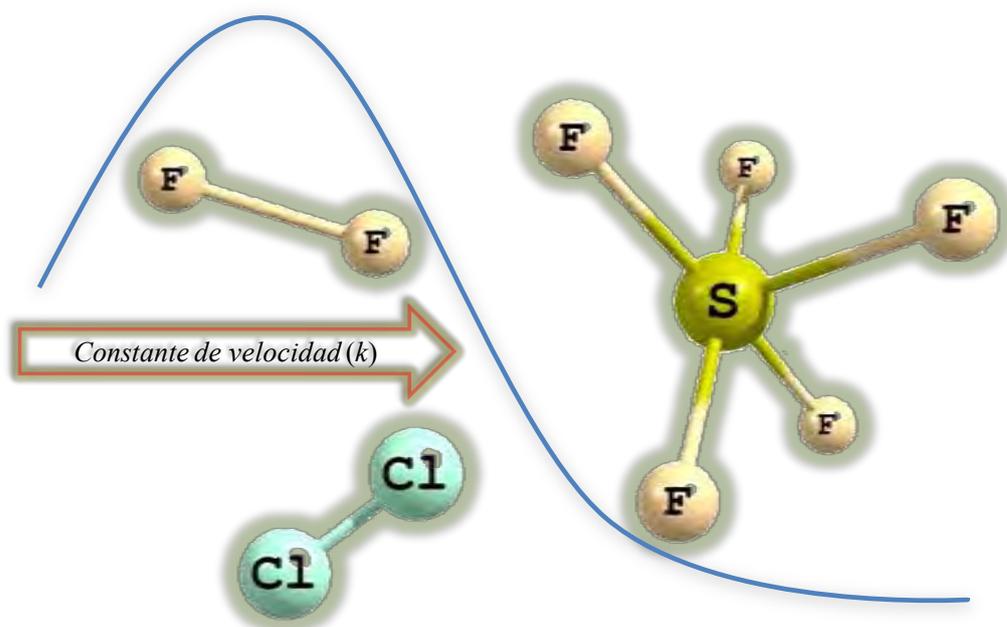
- 
- <sup>1</sup> H. B. Singh, L. Salas, H. Shigeishi, A. Crawford, *Atmos. Environ.* 11 (1977) 819.
  - <sup>2</sup> L. Huang, L. Zhu, X. Pan, J. Zhang, B. Ouyang, H. Hou, *Atmos. Environ.* 39 (2005) 1641.
  - <sup>3</sup> Y. F. Wang, M. Shih, C. H. Tsai, P. J. Tsai, *Chemosphere* 62 (2006) 1681.
  - <sup>4</sup> K. K. Irikura, *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 5337.
  - <sup>5</sup> C. W. Bauschlincher, A. Ricca, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 4722.
  - <sup>6</sup> J. T. Herron, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 16 (1987) 1.
  - <sup>7</sup> J. T. Herron, *Int. J. Chem. Kinet.* 19 (1987) 129.
  - <sup>8</sup> J. I. Moses, M.Y. Zolotov, B. Fegley, *Icarus* 156 (2002) 107.
  - <sup>9</sup> M. C. Chase, Jr., *NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph No 9, American Chemical Society, (1998).
  - <sup>10</sup> D. Ponomarev, V. Takhistov, S. Slayden, J. Liebman, *J. Mol. Struct.* 876 (2008) 15.
  - <sup>11</sup> J. M. Van Doren, T. M. Miller, A. A. Viggiano, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 094310.
  - <sup>12</sup> A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 16502.
  - <sup>13</sup> I. Bytheway, M.W. Wong, *Chem. Phys. Lett.* 282 (1998) 219
  - <sup>14</sup> A. G. Baboul, L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 7650.
  - <sup>15</sup> L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 124105.
  - <sup>16</sup> L. A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 84108.
  - <sup>17</sup> J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 2822.
  - <sup>18</sup> J. M. L. Martin, G. de Oliveira, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 1843.
  - <sup>19</sup> S. Parthiban, J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 6014.

- <sup>20</sup> E. C. Barnes, G. A. Petersson, J. A. Montgomery Jr., M. J. Frisch, J. M. L. Martin, J. Chem. Theor. Comput. 5 (2009) 2687.
- <sup>21</sup> Y. Zhao, D. G. Truhlar, Theor. Chem. Account. 120 (2008) 215.
- <sup>22</sup> A. I. Maergoiz, E. E. Nikitin, J. Troe, V. G. Ushakov, J. Chem. Phys. 108 (1998) 5265.
- <sup>23</sup> C. Yamada, J. E. Butler, K. Kawaguchi, H. Kanamori, E. Hirota, J. Mol. Spectr. 116 (1980) 108.
- <sup>24</sup> R. M. Badger. J. Chem. Phys. 2 (1934) 128.
- <sup>25</sup> J. Preusser, M. C. L. Gerry, J. Chem. Phys. 106, (1997) 10037.
- <sup>26</sup> C. J. Marsden, L. S. Bartell, Inorg. Chem. 15 (1976) 3004.
- <sup>27</sup> Y. R. Minkwitz, U. Nass, J. Sawatzki, J. Fluorine Chem. 31, (1986) 175.
- <sup>28</sup> J. E. Griffiths, Spectrochim. Acta 23A (1967) 2145.
- <sup>29</sup> C. Buendía-Atencio, C. J. Cobos, J. Fluorine Chem. 132 (2010) 474.
- <sup>30</sup> L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, J. A. Pople, J. Chem. Phys. 106 (1997) 1063.
- <sup>31</sup> L. A. Curtiss, P. C. Redfern, D. J. Frurip, Reviews in Computational Chemistry, Wiley-VCH, New York, (2000).
- <sup>32</sup> S. Parthiban, J. M. L. Martin, J. Chem. Phys., 114 (2001) 6014.
- <sup>33</sup> E. C. Barnes, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, Jr., M. J. Frisch, J. M. L. Martin, J. Chem. Theory. Comput. 5 (2009) 2687.
- <sup>34</sup> P. Ho, C. F. Melius, J. Phys. Chem. 94 (1990) 5120.
- <sup>35</sup> C. F. Melius, In Chemistry and Physics of Energetic Materials; Bulusu, S. N., Ed.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, (1990).
- <sup>36</sup> M. R. Zachariah, C. F. Melius, J. Phys. Chem. 101 (1997) 913.
- <sup>37</sup> B. C. Garrett, M. L. Koszykowski, C. F. Melius, M. Page, J. Phys. Chem. 94 (1990) 7096.
- <sup>38</sup> C. F. Melius, M. D. Allendorf, J. Phys. Chem. 104 (2000) 2168.
- <sup>39</sup> B. Anantharaman, C. F. Melius J. Phys. Chem. A, 109 (2005) 1734.
- <sup>40</sup> W. J. Hehre, R. Ditchfield, L. Radom, J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 4796.
- <sup>41</sup> J. Troe, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90 (1994) 2303.

- 
- <sup>42</sup> J. Troe, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 99 (1995) 341.
- <sup>43</sup> W. Forst, J. Phys. Chem. 76 (1972) 342.
- <sup>44</sup> J. R. Barker, N. F. Ortiz, Int. J. Chem. Kinet. 33 (2001) 246.
- <sup>45</sup> G. Z. Whitten, B. S. Rabinovitch, J. Chem. Phys. 38 (1963) 2466.
- <sup>46</sup> M. P. Badenes, A. E. Croce, C. J. Cobos, Phys. Chem. Chem. Phys. 6 (2004) 747.
- <sup>47</sup> M. P. Badenes, A. E. Croce, C. J. Cobos, J. Phys. Chem. A 110 (2006) 3186.
- <sup>48</sup> C. J. Cobos, J. Chem. Phys. 85 (1986) 5644.
- <sup>49</sup> C. J. Cobos, A. E. Croce, H. Hippler, E. Castellano, J. Phys. Chem. 93 (1989) 3089.
- <sup>50</sup> C. J. Cobos, J. Troe, J. Chem. Phys. 83 (1985) 1010.
- <sup>51</sup> L. B. Harding, A. I. Maergoiz, J. Troe, V. G. Ushakov, J. Chem. Phys. 113 (2000) 11019.
- <sup>52</sup> W. Tsang, J. T. Herron, J. Chem. Phys. 96 (1992) 4272.
- <sup>53</sup> A. E. Croce de Cobos, C. J. Cobos, E. Castellano, J. Phys. Chem. 93 (1989) 274.
- <sup>54</sup> C. J. Cobos, A. E. Croce, E. Castellano, Chem. Phys. Lett. 239 (1995) 320.
- <sup>55</sup> M. P. Badenes, E. Castellano, C. J. Cobos, A. E. Croce, M. E. Tucceri, Chem. Phys. 253 (2000) 205.
- <sup>56</sup> A. E. Croce, C. J. Cobos, E. Castellano, Chem. Phys. Lett. 158 (1989) 157.

# Capítulo 3

*Estudio cinético teórico de las reacciones del radical  $SF_5$  con  $F_2$ ,  $Cl_2$  y  $SF_5$*



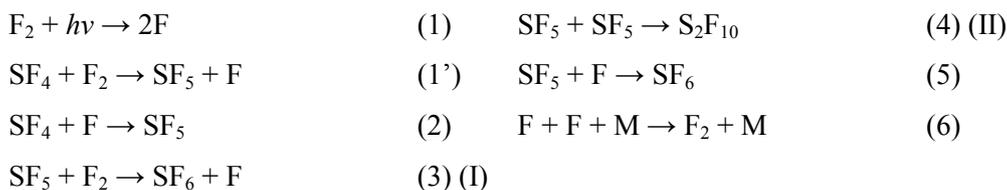
## Estudio cinético teórico de las reacciones del radical SF<sub>5</sub> con F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> y SF<sub>5</sub>

### Introducción

El SF<sub>6</sub> es un gas incoloro, inodoro y no inflamable que presenta características únicas tales como toxicidad relativamente baja, inercia extrema, estabilidad térmica y una alta rigidez dieléctrica. Ha sido ampliamente utilizado en una gran variedad de procesos industriales, investigaciones científicas, productos comerciales y en tecnologías de pantallas de cristal líquido (LCD).<sup>1,2,3</sup> Además, es importante destacar que a nivel ambiental este compuesto no es deseable debido a que es uno de los más potentes gases que generan el efecto invernadero. En efecto, el SF<sub>6</sub> posee un índice de potencial de calentamiento global (GWP= global warming potencial) de 23.900 para 100 años (zona horaria Arizona).<sup>4</sup> El SF<sub>6</sub> exhibe una entalpía de formación experimental de  $\Delta H_{f,298} = -288,36 \text{ kcal mol}^{-1}$ . El mejor valor teórico,  $\Delta H_{f,298} = -291,70 \text{ kcal mol}^{-1}$ , ha sido calculado por Bauschlicher y Ricca al nivel CCSD(T) con diferentes conjuntos de base.<sup>5,6</sup>

La descomposición térmica y fotoquímica del SF<sub>6</sub> da lugar a una variedad de productos, entre los que se encuentran predominantemente el tetrafluoruro de azufre SF<sub>4</sub> y el radical pentafluorosulfonilo SF<sub>5</sub>. Esta última especie ha despertado gran interés en el área ambiental debido a que podría asociarse con el radical CF<sub>3</sub> para formar el gas de invernadero SF<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>. Esta molécula fue detectada por primera vez en la atmósfera en 1999 por Sturges y colaboradores<sup>7</sup> y tiene un alto valor de GWP (17.500 para 100 años).<sup>8</sup> Respecto a la reactividad química del radical SF<sub>5</sub>, este puede recombinarse para formar S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> o reaccionar con flúor, cloro, agentes oxidantes o reductores que se encuentran presentes en la atmósfera.

Tait y Howard<sup>9</sup> estudiaron en 1975 la reacción de recombinación de los radicales SF<sub>5</sub> (SF<sub>5</sub> + SF<sub>5</sub> → S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>) en fase líquida en los solventes isopentano, ciclopropano y CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en el rango de temperatura 153-233 K. Esta reacción simple de segundo orden transcurrió sin complicaciones solo en ciclopropano y CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, habiéndose medido en el mencionado intervalo de temperatura la siguiente expresión es reportada para su constante de velocidad  $k_{II} \approx 2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecu}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a 200 K. Schumacher y colaboradores estudiaron algunas reacciones tales como la formación y descomposición térmica de SF<sub>5</sub>O<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>, SF<sub>5</sub>O<sub>3</sub>SF<sub>5</sub>, de los radicales SF<sub>5</sub>O<sub>2</sub> y SF<sub>5</sub>O. En todas ellas el radical SF<sub>5</sub> aparece como un importante intermediario de reacción.<sup>10,11,12</sup> De igual forma, en la reacción fotoquímica de F<sub>2</sub> en presencia de SF<sub>4</sub> estudiada por Aramendía y Schumacher<sup>13</sup> a 365 nm en un rango de temperatura comprendido entre 213 y 244 K, el producto principal observado fue el SF<sub>6</sub> y pequeñas cantidades de S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> con una relevante participación del SF<sub>5</sub>. Todos sus resultados experimentales fueron muy bien reproducidos con el siguiente mecanismo de reacción:



La constante de velocidad determinada para la reacción (1') entre 213 y 244 K fue  $k_{1'} = 2,62 \times 10^{-11} e^{-(14,6 \text{ kcal/mol}/RT)} \text{ cm}^3 \text{ molecu}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Se encontró también en este trabajo la siguiente relación entre las constantes de velocidad de las reacciones SF<sub>5</sub> + F<sub>2</sub> → SF<sub>6</sub> + F (I) y SF<sub>5</sub> + SF<sub>5</sub> → S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> (II):

$$k_a = \frac{k_1}{k_{II}^{1/2}} = 1 \times 10^{4,18 \pm 0,01} e^{\left(\frac{-4,0 \pm 0,2 \text{ kcal mol}^{-1}}{RT}\right)} \text{ M}^{-1/2} \text{ s}^{-1/2} \quad (7)$$

Esta relación ha sido utilizada por Herron<sup>14</sup> para estimar en el mencionado intervalo de temperaturas la constante de velocidad  $k_1 = 2,62 \times 10^{-12} e^{-(4,8 \text{ kcal/mol}/RT)} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  sobre la base de los valores de  $k_{II}$  de Tait y Howard.<sup>9</sup>

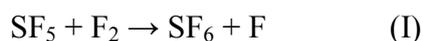
No han sido reportados estudios cinéticos de reacciones del radical SF<sub>5</sub> con otros halógenos. Los estudios de Price y Ratajczak<sup>15</sup> son la única evidencia experimental

para la reacción SF<sub>5</sub>Cl + Cl → SF<sub>5</sub> + Cl<sub>2</sub> (III'). La constante de velocidad medida a una temperatura incierta (ver abajo) es  $k_{III'} = 1,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .<sup>15</sup>

El objetivo de este capítulo es estudiar la cinética de las reacciones del radical SF<sub>5</sub> con SF<sub>5</sub>, F<sub>2</sub> y Cl<sub>2</sub> para las cuales no existen datos experimentales directos en fase gaseosa y estimar las constantes de velocidad  $k_I$ ,  $k_{II}$  y  $k_{III}$  en diferentes rangos de temperatura. Existen marcadas diferencias entre el valor medido de  $k_{II}$  en solventes no polares<sup>9</sup>,  $9,6 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , y el estimado en fase gaseosa a temperatura ambiente,  $k_{II} < 1,7 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .<sup>13</sup> En el presente estudio se pretende dilucidar estas discrepancias y estimar por vez primera valores para las constantes de velocidad de estas reacciones.

### 3.1 Metodología

Inicialmente se estudiaron las propiedades estructurales y las frecuencias vibracionales del radical SF<sub>5</sub> y el compuesto S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> con los funcionales híbridos BMK<sup>16</sup>, BB1K<sup>17</sup>, MPW1K<sup>18</sup>, MPWB1K<sup>19</sup>, M06-2X<sup>20</sup> y el bien conocido B3LYP. También se emplearon estos modelos para calcular las barreras electrónicas y la energética de los reactivos y productos de las reacciones I-III.



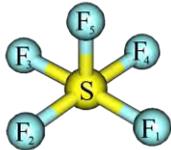
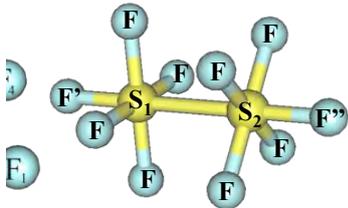
Es importante mencionar que estas recientes formulaciones han sido especialmente diseñadas para estimar este tipo de propiedades cinéticas con errores promedio estimados del orden de 1 kcal mol<sup>-1</sup>. Los cálculos se realizaron con los conjuntos de bases 6-31+G(*d,p*) y 6-311+G(3*df*). El cálculo de las frecuencias vibracionales armónicas ayudó a verificar que las estructuras encontradas correspondían a mínimos locales en la superficie de energía potencial correspondientes.

Para analizar la cinética de las reacciones se empleó la teoría del estado de transición (TST) y el modelo de canales estadísticamente adiabáticos (SACM/CT).<sup>21</sup> La termoquímica de las reacciones fue estudiada con los métodos compuestos G3MP2B3<sup>22</sup>, G3B3<sup>23</sup>, G4MP2<sup>24</sup>, G4<sup>25</sup> y CBS-QB3<sup>26</sup>.

### 3.2 Geometrías moleculares y frecuencias vibracionales armónicas de SF<sub>5</sub> y S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>

El radical SF<sub>5</sub>, generado por fotólisis o descomposición térmica de SF<sub>5</sub>Cl, ha sido empleado considerablemente en la síntesis de variados compuestos orgánicos conteniendo este grupo.<sup>27</sup> Las propiedades estructurales del SF<sub>5</sub> han sido obtenidas a partir de su generación mediante métodos indirectos tales como la reacción de abstracción de un átomo de F o Cl de los compuestos SF<sub>6</sub> y SF<sub>5</sub>Cl, respectivamente.<sup>5,28</sup> En la Tabla 1 se presentan los parámetros geométricos calculados para las moléculas SF<sub>5</sub> y S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> con diferentes funcionales.

Tabla 1. Geometrías calculadas para el SF<sub>5</sub> y el S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> con los funcionales indicados combinadas con el conjunto de base 6-311+G(3df). Las longitudes de enlaces están expresadas en Å y los ángulos en grados.

SF <sub>5</sub> (C <sub>4v</sub> )		B3LYP	BMK	BB1K	MPWB1K	M06-2X	MP2	Exp.
	<i>r</i> (S-F)	1,623	1,595	1,647	1,646	1,595	1,623	1,580
	<i>r</i> (S-F <sup>o</sup> )	1,554	1,536	1,573	1,572	1,541	1,577	1,510
	∠(FSF)	89,9	90,0	89,9	89,9	90,0	90,0	90,0
	∠(FSF <sup>o</sup> )	91,8	91,3	91,8	91,8	91,3	91,4	90,0
S <sub>2</sub> F <sub>10</sub> (D <sub>4h</sub> )		B3LYP	BMK	BB1K	MPWB1K	M06-2X	MP2	Exp.
	<i>r</i> (S-F)	1,593	1,568	1,612	1,611	1,572	1,608	1,574
	<i>r</i> (S-F <sup>o</sup> )	1,575	1,555	1,590	1,589	1,558	1,592	1,547
	<i>r</i> (S-S)	2,327	2,272	2,337	2,332	2,249	2,252	2,274
	∠(FSF)	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
	∠(FSF <sup>o</sup> )	89,8	89,8	90,1	90,1	89,8	89,8	89,8
	∠(FSS)	90,2	90,2	89,9	89,9	90,2	90,2	90,2
	<i>D</i> (FSSF <sup>o</sup> )	45,0	45,1	44,7	44,9	45,0	45,0	45,0

Se puede observar claramente que los valores obtenidos con la mayoría de los métodos DFT son ligeramente mayores que los experimentales. Los funcionales BB1K y MPW1K predicen los valores más altos. Los mejores valores estimados para las distancias de enlaces se obtuvieron con los funcionales BMK/6-311+G(3df) y M06-2X/6-311+G(3df), siendo la diferencia máxima con los experimentales de 0,039Å. En particular para la distancia S-S en el S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>, los métodos B3LYP, BB1K y MPW1K sobrestiman este enlace, mientras que los métodos BMK, M06-2X y MP2, como el MP2/6-31G(d)<sup>29</sup>, lo subestiman. El mejor valor para este parámetro lo predice el

funcional BMK. Los ángulos de enlace y los diedros fueron estimados satisfactoriamente por todos los funcionales utilizados.

Los espectros de infrarrojo del radical SF<sub>5</sub> y el compuesto S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> han sido ampliamente estudiados experimentalmente.<sup>30, 31, 32</sup> Las frecuencias vibracionales del radical SF<sub>5</sub> obtenidas por los métodos B3LYP, BMK, BB1K, MPWB1K y M06-2X con la base 6-311+G(3df) se encuentran listadas en la Tabla 2. Las asignaciones fueron obtenidas a partir de la visualización del movimiento de los modos fundamentales utilizando el programa MOLDEN<sup>33</sup> en su versión 5.0.

Tabla 2. Frecuencias vibracionales del radical SF<sub>5</sub> (cm<sup>-1</sup>) calculadas con distintos métodos DFT en combinación con el conjunto de base 6-311+G(3df).

Asignación	Radical SF <sub>5</sub>						Exp.
	B3LYP	BMK	BB1K	MPWB1K	M06-2X	HF/6-31G* <sup>a</sup>	
S-F <sub>1-4</sub> op-deform.	226	247	205	207	245	235	
S-F <sub>1,3</sub> ip-deform.	338 (2)	365 (2)	312 (2)	314 (2)	365 (2)	345 (2)	
S-F <sub>2,4</sub> ip-deform.							
S-F <sub>1-2</sub> bend	436	468	402	403	468	446	
S-F <sub>1,5</sub> bend							
S-F <sub>2,5</sub> bend	494 (2)	536 (2)	453 (2)	454 (2)	535 (2)	505 (2)	552 <sup>b</sup>
S-F <sub>1-4</sub> wag.	522	569	467	471	566	541	
S-F <sub>1-4</sub> asym. str.	552	601	517	519	606	616	
S-F <sub>1-4</sub> sym. str.	601	657	566	568	660	649	
S-F <sub>1,3</sub> asym. str.							
S-F <sub>2,4</sub> asym. str.	778 (2)	849 (2)	732 (2)	734 (2)	855 (2)	875 (2)	812 <sup>b</sup>
S-F <sub>5</sub> str.	862	927	815	817	927	895	885 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Ref. 27, frecuencias escaladas con el factor 0,893. <sup>b</sup> Ref. 28. <sup>c</sup> Ref. 29.

Se puede apreciar una buena concordancia entre los valores teóricos y los experimentales. Las desviaciones medias calculadas para el radical SF<sub>5</sub> por la expresión  $\delta_v = \frac{1}{nv_i} \sum_{i=1}^n |v_i^{calc} - v_i^{exp}|$  donde  $n$  es el número total de frecuencias mientras que  $v_i^{calc}$  y  $v_i^{exp}$  son las frecuencias calculadas y experimentales, respectivamente, a partir de los funcionales B3LYP, BMK, BB1K, MPWB1K y M06-2X son 38, 32, 83, 81 y 34,0 cm<sup>-1</sup> respectivamente.

Las frecuencias vibracionales obtenidas para el S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> con los diferentes funcionales se presentan en la Tabla 3. Se observa que cuatro frecuencias correspondientes a las deformaciones fuera (op-deform.) y en el plano (ip-deform.) de los enlaces S-F se

encuentran en la región comprendida entre 300 y 400 cm<sup>-1</sup>. Estos modos tienen intensidades bajas, lo que dificulta su determinación experimental.

Tabla 3. Frecuencias vibracionales (cm<sup>-1</sup>) obtenidas por distintos métodos DFT en combinación con el conjunto de base 6-311+G(3df) para el compuesto S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>.

Asignaciones teóricas	S <sub>2</sub> F <sub>10</sub>					Exp.
	B3LYP	BMK	BB1K	MPWB1K	M06-2X	
FSF bend	93	121	120	122	119	115
S <sub>1</sub> F' y S <sub>2</sub> F'' sym. bend	171 (2)	205 (2)	185 (2)	186 (2)	202 (2)	185 (2)
S <sub>1</sub> F' y S <sub>2</sub> F'' asym. bend	223	273	237	240	270	246
S-S str.	238 (2)	295 (2)	240 (2)	243 (2)	276 (2)	248 (2)
F-S-F op-deform.	323	352	315	315	357	
F-S-F op-deform.	326	376	319	321	361	
F-S-F ip-deform.	395 (2)	435 (2)	377 (2)	378 (2)	427 (2)	
S <sub>1</sub> F' y S <sub>2</sub> F'' op-deform.	406 (2)	436 (2)	381 (2)	382 (2)	432 (2)	414 (2)
FS <sub>1</sub> F y FS <sub>2</sub> F bend	482 (2)	514 (2)	454 (2)	455 (2)	510 (2)	427 (2)
S <sub>1</sub> F' y S <sub>2</sub> F'' sym. str.	518	554	488	490	551	507
F-S-F ip-deform.	547 (2)	584 (2)	511 (2)	511 (2)	578 (2)	543
F-S-F op-deform.	556 (2)	594 (2)	520 (2)	521 (2)	589 (2)	573 (2)
S <sub>1</sub> F' asym. str.	597	649	567	568	647	590
S <sub>2</sub> F' asym. str.	598	650	568	570	651	628 (2)
S-F sym. str.	610	662	579	580	657	638
S-F asym. str.	651	709	609	610	707	684
S-F sym. str.	660	731	623	625	726	695
S <sub>1</sub> F' y S <sub>2</sub> F'' asym. str.	794	854	762	764	862	825
S-S astr. bend	830 (2)	903 (2)	782 (2)	783 (2)	902 (2)	865 (2)
S-S str.	889	968	849	851	971	917
S-S str. bend	903 (2)	984 (2)	863 (2)	864 (2)	980 (2)	938 (2)

Las desviaciones medias computadas con los métodos B3LYP, BMK, BB1K, MPWB1K y M06-2X son: 24, 36, 42, 41 y 33 cm<sup>-1</sup>. Estos valores indican que las predicciones están en razonable acuerdo con los datos experimentales.

### 3.3 Termoquímica y cálculos cinéticos

#### 3.3.1 Entalpías de reacción

A continuación presentamos los valores calculados para las entalpías de reacción ( $\Delta H_{r,298}$ ) de las reacciones I-III obtenidas utilizando diferentes métodos compuestos de la química-cuántica. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Entalpías de reacción a 298 K obtenidas con diversos métodos compuestos

Reacciones	$\Delta H_{r,298}$ (en kcal mol <sup>-1</sup> )					
	G3MP2B3	G3B3	G4MP2	G4	CBS-QB3	Exp.
SF <sub>5</sub> + F <sub>2</sub> → SF <sub>6</sub> + F (I)	-68,7	-69,4	-67,0	-68,3	-68,0	-55,6±4 <sup>a</sup>
SF <sub>5</sub> + SF <sub>5</sub> → S <sub>2</sub> F <sub>10</sub> (II)	-47,3	-50,5	-37,8	-42,6	-46,7	-28,0±6 <sup>b</sup>
SF <sub>5</sub> + Cl <sub>2</sub> → SF <sub>5</sub> Cl + Cl (III)	-4,8	-6,6	-0,3	-2,9	-4,0	-2,2±4 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ref. 5. <sup>b</sup> Ref. 13.

Se puede apreciar que todas las reacciones son exotérmicas. Para la reacción I los métodos compuestos (desviación media promedio ~1-2 kcal mol<sup>-1</sup>) dan valores de  $\Delta H_{r,298}$  similares, los cuales son unas 13 kcal mol<sup>-1</sup> menores que el que resulta de usar las entalpías de formación recomendadas de la Ref. 5.

Los métodos compuestos G3MP2B3 y G3B3 estiman valores similares entre sí para las entalpías de reacción. Además, se puede observar que los métodos compuestos de última generación G4MP2 y G4 predicen valores menores que los estimados por los métodos anteriormente mencionados. Esto podría atribuirse al irregular desempeño de los métodos de la serie G3 en la determinación de entalpías de las moléculas con átomos de azufre hexavalente debido a errores inherentes en el manejo de grandes cambios en el estado de valencia molecular en comparación con sus estados atómicos.<sup>24</sup> La inclusión de la extrapolación en los cálculos Hartree-Fock incluida en los métodos de la serie G4 han logrado mejorar este problema. De esta manera, los valores más confiables podrían ser los obtenidos al nivel G4.

#### 3.3.2 Estructura y frecuencias vibracionales armónicas del complejo de transición TS<sub>I</sub>

La estructura del estado de transición (TS) para la reacción I fue caracterizada teóricamente a distintos niveles de teoría. Los parámetros estructurales obtenidos para TS<sub>I</sub> se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Parámetros estructurales para TS<sub>I</sub> y de SF<sub>7</sub> calculados con diferentes funcionales con el conjunto de base 6-311+G(3df). Las longitudes de enlaces están expresadas en Å y los ángulos en grados.

	TS <sub>I</sub>					SF <sub>7</sub>			Ref. 32
	B3LYP	BMK	BB1K	MPWB1K	M06-2X	B3LYP	BMK	M06-2X	
$r(\text{S-F})$	1,610	1,581	1,569	1,567	1,580	1,577	1,555	1,558	1,567
$r(\text{S-F}')$	1,552	1,534	1,526	1,524	1,538	1,577	1,555	1,558	1,565
$r(\text{S-F}'')$	2,475	2,349	2,328	2,326	2,234	1,580	1,558	1,562	1,584
$r(\text{F-F})$	1,451	1,447	1,435	1,430	1,459	2,819	2,567	2,605	2,185
$\angle(\text{FSF}')$	92,1	91,8	91,8	91,7	92,0	90,1	90,1	90,1	90,4
$\angle(\text{FSF}'')$	87,9	88,2	88,2	88,3	88,0	90,0	89,9	89,9	

Este complejo tiene simetría  $C_{4v}$  (ver Figura 1) y una frecuencia vibracional imaginaria (ver Tabla 6) correspondiente a un estiramiento S-F'' en el eje  $\text{F}'\text{-S-F}''\text{-F}$ . Esta estructura tiene la misma conformación que el aducto metaestable SF<sub>7</sub> reportado por Gutsev<sup>34</sup> sobre la base de la aproximación de densidad de espín local (LSDA). En la Tabla 5 se presenta una comparación entre los parámetros estructurales de TS<sub>I</sub> y SF<sub>7</sub>.

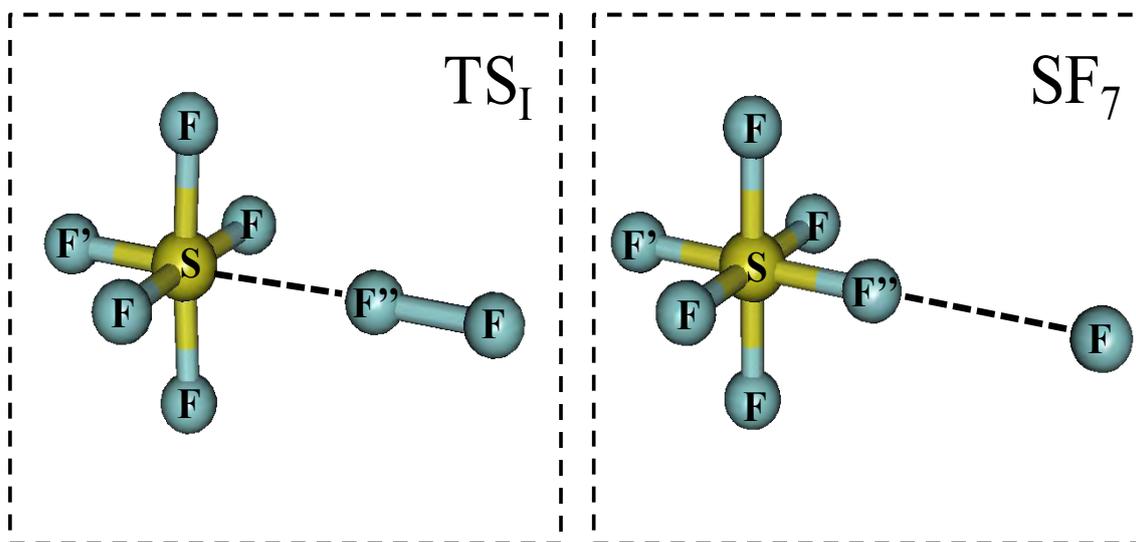


Figura 1. Geometría molecular obtenida para TS<sub>I</sub> y SF<sub>7</sub>.

Se puede apreciar claramente que el TS<sub>I</sub> es un complejo que precede la formación del aducto SF<sub>7</sub>, la distancia S-F'' promedio obtenida para el TS<sub>I</sub> es de 2,342 Å, mientras que la distancia S-F'' promedio en el SF<sub>7</sub> es de 1,571 Å. Todas las distancias S-F obtenidas para el aducto SF<sub>7</sub> son comparables entre sí.

En la Tabla 6 se encuentran listados los valores de las frecuencias vibracionales estimadas para el complejo de transición TS<sub>I</sub> a diferentes niveles de teoría. Estas exhiben valores imaginarios comprendidos en el rango  $\nu^{\#} = 454i - 710i \text{ cm}^{-1}$ . Valores menores se obtuvieron con el funcional B3LYP (160i y 241i  $\text{cm}^{-1}$ ). De manera general se puede apreciar que el conjunto de base 6-31+G(*d,p*) produce valores ligeramente mayores a los obtenidos con el conjunto de base 6-311+G(3*df*).

Tabla 6. Frecuencias vibracionales armónicas (en  $\text{cm}^{-1}$ ) para el TS<sub>I</sub> calculadas con diferentes funcionales con los conjuntos de base 6-31+G(*d,p*) y 6-311+G(3*df*).

Frecuencias Vibracionales para TS <sub>I</sub> [SF <sub>6</sub> —F] <sup>‡</sup>		
Nivel de teoría	6-31+G( <i>d,p</i> )	6-311+G(3 <i>df</i> )
B3LYP	<b>241i</b> , 72, 72, 133, 133, 215, 331, 331, 419, 424, 473, 473, 491, 566, 664, 799, 800, 848.	<b>160i</b> , 64, 64, 133, 133, 234, 353, 354, 454, 479, 508, 508, 538, 570, 698, 806, 806, 865.
BMK	<b>520i</b> , 57, 57, 145, 145, 238, 311, 359, 359, 457, 514, 514, 540, 617, 687, 877, 877, 919.	<b>454i</b> , 70, 70, 167, 167, 261, 328, 384, 384, 488, 550, 550, 582, 620, 708, 885, 885, 933.
BB1K	<b>570i</b> , 75, 75, 167, 167, 244, 310, 364, 364, 461, 522, 522, 548, 635, 699, 909, 909, 928.	<b>522i</b> , 75, 75, 178, 187, 265, 326, 390, 390, 496, 559, 559, 588, 641, 723, 916, 916, 941.
MPWB1K	<b>572i</b> , 75, 75, 168, 168, 246, 312, 365, 365, 464, 525, 525, 552, 640, 703, 915, 915, 934.	<b>520i</b> , 76, 76, 178, 198, 267, 330, 392, 392, 498, 562, 562, 592, 646, 728, 922, 922, 947.
M06-2X	<b>710i</b> , 82, 82, 189, 189, 242, 326, 364, 364, 461, 516, 516, 541, 623, 699, 892, 892, 927.	<b>694i</b> , 90, 90, 211, 211, 262, 326, 388, 388, 492, 550, 550, 575, 629, 721, 902, 902, 934.

El análisis del modo vibracional correspondiente a la frecuencia imaginaria es consistente con la formación del hexafluoruro de azufre y el átomo de azufre. Debido a la alta simetría del complejo, los cálculos fueron realizados bajo la condición “sin simetría” la cual desactiva el uso de simetría a lo largo de los cálculos. Este procedimiento permitió encontrar el estado de transición con la frecuencia imaginaria correspondiente y evitar que los movimientos de flexión S-F” obtenidos en cálculos preliminares presentaran valores imaginarios como se ilustra en la Figura 2.

Adicionalmente, se efectuaron cálculos IRC<sup>35,36</sup> (intrinsic reaction coordinate) sobre el estado de transición TS<sub>I</sub> obtenido al nivel M06-2X/6-311+G(3df). Este análisis indica claramente que la reacción entre el SF<sub>5</sub> y el F<sub>2</sub> tiene como destino la formación de SF<sub>6</sub> y el átomo de F.

Se emplearon los funcionales B3LYP, BMK y M06-2X combinados con el extenso conjunto de base 6-311+ G(3df) para evaluar los canales de disociación del aducto SF<sub>7</sub> y comparar los resultados encontrados con los obtenidos por Gutsev<sup>34</sup> (ver Tabla 7).

Tabla 7. Energías (en kcal mol<sup>-1</sup>) para los diferentes canales disociativos hipotéticos del radical SF<sub>7</sub> calculados con los funcionales B3LYP, BMK y M06-2X con el conjunto de base 6-311+G(3df).

	B3LYP	BMK	M06-2X	LSDA <sup>a</sup>	LSDA/NL <sup>a</sup>
SF <sub>7</sub> → SF <sub>6</sub> + F	0,1	0,1	0,5	3,5	1,2
SF <sub>7</sub> → SF <sub>5</sub> + F <sub>2</sub>	57,5	72,3	73,8	45,9	19,4
SF <sub>7</sub> → SF <sub>4</sub> + F <sub>3</sub>	94,4	110,1	112,1	92,5	53,7
SF <sub>7</sub> → SF <sub>3</sub> + 2F <sub>2</sub>	146,2	170,8	174,6	149,0	90,6
SF <sub>7</sub> → SF <sub>2</sub> + F <sub>3</sub> + F <sub>2</sub>	204,8	226,8	227,8	220,0	142,1
SF <sub>7</sub> → SF + 2F <sub>3</sub>	290,1	316,0	315,4	316,4	231,3

<sup>a</sup> Datos obtenidos en referencia 34.

Se puede apreciar que el SF<sub>7</sub> es débilmente estable frente al canal de disociación SF<sub>6</sub> + F y que nuestros valores obtenidos son ligeramente menores y comparables con el obtenido al nivel teórico LSDA/NL.

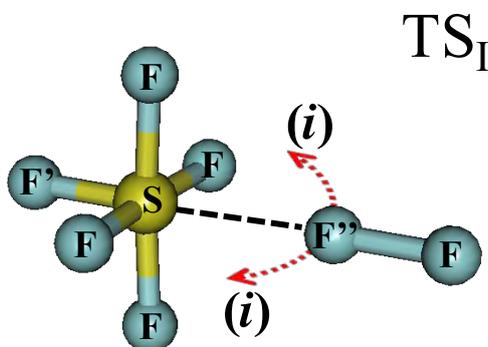


Figura 2. Frecuencias imaginarias (*i*) obtenidas para el complejo TS<sub>I</sub>.

### 3.3.3 Constantes de Velocidad

#### 3.3.3.1 Reacciones SF<sub>5</sub> + F<sub>2</sub> → SF<sub>6</sub> + F y SF<sub>5</sub> + SF<sub>5</sub> → S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>

Como se describió en la sección 3.3.1 las reacciones SF<sub>5</sub> + F<sub>2</sub> → SF<sub>6</sub> + F y SF<sub>5</sub> + SF<sub>5</sub> → S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> son de naturaleza exotérmica, lo que indica que el canal dominante para la reacción (I) en el complejo de transición energizado es la vía disociativa, mientras que para (II) es la formación de una especie estable a través de la recombinación radicalaria. El mecanismo de reacción planteado para el sistema (I) es similar al sugerido para las reacciones de las especies SF<sub>x</sub>Cl tratadas en el capítulo 2 y similar a muchos otros procesos bimoleculares que forman complejos de colisión, como por ejemplo las reacciones O + OH → H + O<sub>2</sub> y OH + CO.<sup>37,38</sup>

La Figura 3 muestra la evolución de la energía electrónica total a lo largo de la coordenada de la reacción obtenida para (I) con los funcionales B3LYP, BMK, BB1K, MPWB1K y M06-2X.

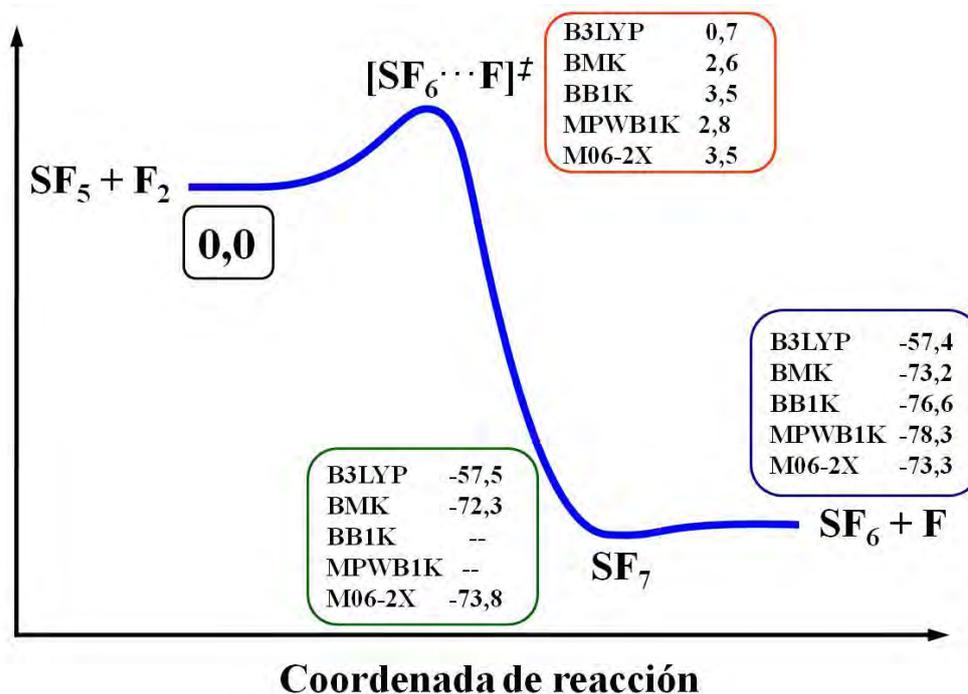


Figura 3. Esquema de la coordenada de reacción (en kcal mol<sup>-1</sup>) para la reacción SF<sub>5</sub> + F<sub>2</sub> → TS<sub>I</sub> → SF<sub>6</sub> + F obtenida con diversos funcionales y el conjunto de base 6-311+G(3df).

Se puede apreciar que el funcional híbrido B3LYP predice un valor pequeño para la barrera electrónica, mientras que los otros funcionales conducen a valores comprendidos entre 2,6 y 3,5 kcal mol<sup>-1</sup>. Con respecto al aducto SF<sub>7</sub>, solamente los funcionales BB1K y MPWB1K no convergieron a una estructura de equilibrio, mientras que los otros modelos dieron geometrías con parámetros moleculares muy similares a los reportados por Gutsev<sup>32</sup> (ver Tabla 5). La energía de reacción promedio obtenida de los resultados generados por los modelos BMK, BB1K, MPWB1K y M06-2X es -75,4 kcal mol<sup>-1</sup>. Solamente se han empleado los resultados aportados por estos funcionales en los cálculos cinéticos que se detallan a continuación.

El estudio cinético de la reacción (I) se realizó utilizando la teoría convencional del estado de transición (TST) descrita en el capítulo 1. Para ello se empleó la información molecular aportada por las formulaciones mecano-cuánticas descritas anteriormente. Estos parámetros moleculares son las frecuencias vibracionales y las constantes rotacionales de las especies intervinientes en la reacción (SF<sub>5</sub> y F<sub>2</sub>) y las entalpías de activación,  $\Delta H_0^{\ddagger}$ . En la Tabla 8 se muestran los valores obtenidos para  $k_1$  a las temperaturas empleadas en los experimentos de la Ref. 13.

Tabla 8. Constantes de velocidad  $k_1$  (en cm<sup>3</sup> molecu-la<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) obtenidas empleando la teoría del estado de transición.

DFT	Conjunto de base										
	6-31+G(d)				6-311+G(3df)						
	213,3 K		225,2 K		243,9 K		213,3 K		225,2 K		243,9 K
$\Delta H_0^{\ddagger}$	$k_1$	$k_1$	$k_1$	$\Delta H_0^{\ddagger}$	$k_1$	$k_1$	$k_1$	$k_1$	$k_1$	$k_1$	$k_1$
BMK	3,7	1,2 x10 <sup>-16</sup>	2,0 x10 <sup>-16</sup>	4,5 x10 <sup>-16</sup>	2,6	1,2 x10 <sup>-15</sup>	1,7 x10 <sup>-15</sup>	3,1 x10 <sup>-15</sup>			
BB1K	4,5	9,8 x10 <sup>-18</sup>	1,9 x10 <sup>-17</sup>	4,6 x10 <sup>-17</sup>	3,5	1,1 x10 <sup>-16</sup>	1,8 x10 <sup>-16</sup>	3,6 x10 <sup>-16</sup>			
MPWB1K	3,7	6,4 x10 <sup>-17</sup>	1,1 x10 <sup>-16</sup>	2,4 x10 <sup>-16</sup>	2,8	5,9 x10 <sup>-16</sup>	9,0 x10 <sup>-16</sup>	1,6 x10 <sup>-15</sup>			
M06-2X	4,3	1,2 x10 <sup>-17</sup>	2,2 x10 <sup>-17</sup>	5,0 x10 <sup>-17</sup>	3,5	7,2 x10 <sup>-17</sup>	1,2 x10 <sup>-16</sup>	2,4 x10 <sup>-16</sup>			

En la Figura 4 se muestran los gráficos de Arrhenius derivados a partir de las constantes de velocidad calculadas. Como se observa, al aumentar el tamaño del conjunto de base desde 6-31+G(d) a 6-311+G(3df) aumenta el valor del punto de intersección a 1/T=0 y disminuye levemente la pendiente.

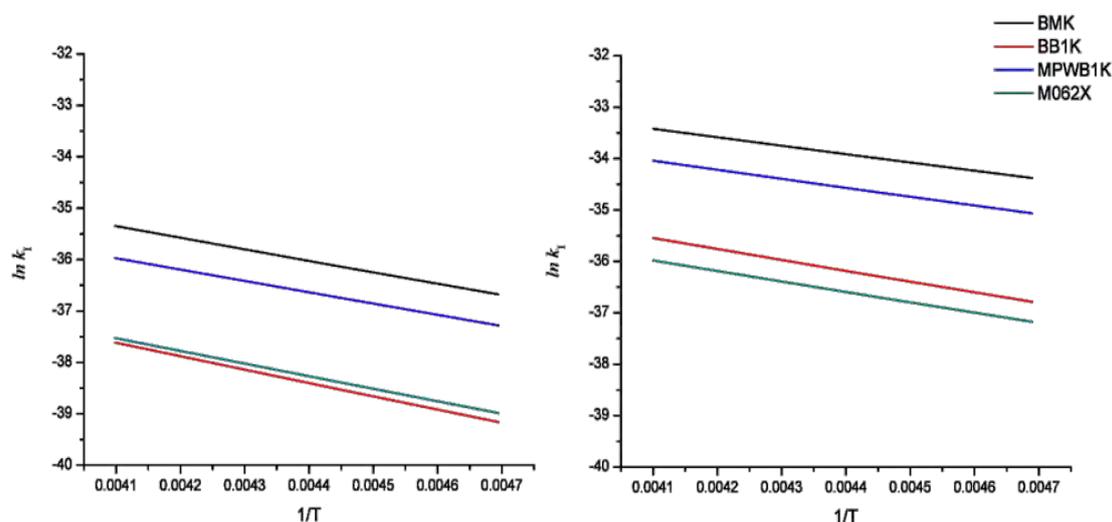


Figura 4. Gráficos de Arrhenius obtenidos para la reacción SF<sub>5</sub> + F<sub>2</sub> → SF<sub>6</sub> + F a partir de cálculos DFT con las bases 6-31+G(d) (izquierda) y 6-311+G(3df) (derecha).

Como era de esperar, la contribución debida a la permeabilidad de las barreras electrónicas (efecto tunel) es despreciable para la reacción en estudio. En la Tabla 9 se presentan los valores estimados con la simple aproximación de Wigner,  $\kappa \approx 1 + 1/24(hcv^\ddagger/k_bT)^2$ , en función de la temperatura.

Tabla 9. Valores de  $\kappa$  calculados usando diferentes funcionales y conjuntos de base.

Temp.	6-31+G(d,p)					6-311+G(3df)				
	B3LYP	BMK	BB1K	MPWB1K	M06-2X	B3LYP	BMK	BB1K	MPWB1K	M06-2X
213,3	1,068	1,146	1,160	1,161	1,200	1,045	1,128	1,147	1,146	1,195
225,2	1,064	1,139	1,152	1,152	1,189	1,043	1,121	1,139	1,139	1,185
243,9	1,059	1,128	1,140	1,141	1,175	1,039	1,112	1,128	1,128	1,171

A partir de los valores obtenidos para la constante de velocidad de la reacción (I) (Tabla 8) se derivaron los parámetros de Arrhenius dados en la Tabla 10.

Los valores obtenidos para las energías de activación con los diferentes métodos son comparables con el valor derivado por Herron de 4,8 kcal mol<sup>-1</sup>.<sup>14</sup> El mejor acuerdo se obtiene con el valor promedio calculado con la base menor, 6-31+G(d), 4,7 kcal mol<sup>-1</sup>. Sin embargo, el valor estimado con la base más extensa es solamente 1 kcal mol<sup>-1</sup> menor que el anterior y está dentro de los errores estimados para los modelos DFT utilizados. Con respecto al factor pre-exponencial los valores promedio obtenidos con los dos

conjuntos de base están en muy buen acuerdo con la propuesta por Herron,<sup>14</sup>  $2,4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Tabla 10. Parámetros de Arrhenius A (en  $\text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) y  $E_a$  ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) obtenidos para la reacción SF<sub>5</sub> + F<sub>2</sub>.

DFT	6-31+G(d,p)		6-311+G(3df)	
	A	$E_a$	A	$E_a$
BMK	$4,2 \times 10^{-12}$	4,4	$2,4 \times 10^{-12}$	3,2
BB1K	$1,9 \times 10^{-12}$	5,2	$2,0 \times 10^{-12}$	4,2
MPWB1K	$2,0 \times 10^{-12}$	4,4	$2,0 \times 10^{-12}$	3,4
M06-2X	$1,1 \times 10^{-12}$	4,8	$9,3 \times 10^{-13}$	4,0
Valor teórico promedio	$2,3 \times 10^{-12}$	4,7	$1,8 \times 10^{-12}$	3,7

Nuestra ecuación de Arrhenius promedio  $k_I = 2,1 \times 10^{-12} e^{(-4,2 \pm 0,7 \text{ kcal/mol/RT})} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  es muy similar a la obtenida por Herron<sup>14</sup>  $k_I = 2,62 \times 10^{-12} e^{(-4,8 \text{ kcal/mol/RT})} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  sobre la base de los valores de  $k_{II}$  de Tait y Howard.<sup>9</sup>

Como se mencionó en la Introducción, Aramendía y Schumacher<sup>13</sup> determinaron para el cociente de constantes  $k_I/k_{II}^{1/2}$  los valores 1,18, 2,05 y 3,85  $\text{M}^{-1/2} \text{ s}^{-1/2}$  a 213,3, 225,2 y 243,9 K respectivamente. Empleando los cocientes  $k_I/k_{II}^{1/2}$  y el presente valor promedio  $k_I = 2,1 \times 10^{-12} e^{(-4,2 \pm 0,7 \text{ kcal/mol/RT})} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  se obtienen los siguientes valores de  $k_{II}$ :  $4,7 \times 10^{-12}$ ,  $4,5 \times 10^{-12}$  y  $5,4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a 213,3, 225,2 y 243,9 K respectivamente. Estos valores son mayores a los que pueden ser calculados usando la expresión derivada por Herron<sup>14</sup> ( $k_{II} = 1,7 \times 10^{-11} e^{(-1,72 \pm 0,5 \text{ kcal/mol/RT})} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) de  $k_{II}$ :  $3,1 \times 10^{-13}$ ,  $3,8 \times 10^{-13}$  y  $5,1 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a 213,3, 225,2 y 243,9 K.

La constante de recombinación del radical SF<sub>5</sub> fue analizada por el SACM/CT a 225 K utilizando parámetros estándar para los potenciales radiales y angulares de la superficie de energía potencial:  $\alpha/\beta=0,5$ . El valor estimado para la constante en el límite del espacio de las fases (límite superior de  $k_{II}$ ) es de  $2,8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , esta se reduce considerablemente cuando se considera apropiadamente en el tratamiento la anisotropía debida a los modos transicionales. En efecto usando un valor para el parámetro de anisotropía de  $f_{\text{rigid}}=0,026$  derivado con el parámetro del potencial  $\alpha/\beta=0,5$  se obtiene para la reacción de recombinación (II) el valor  $7,3 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a 225,2 K. Este valor está entre el recomendado por Herron<sup>14</sup> y el obtenido a partir de los

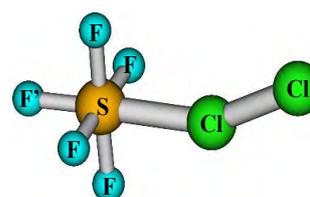
cálculos mecanocuánticos presentes. Una mejor coincidencia entre nuestra estimación y los valores de Herron<sup>14</sup> y SACM/CT se puede obtener usando una energía de activación de 4,9 kcal mol<sup>-1</sup>, es decir el límite superior estimado para este parámetro cinético. El valor resultante ahora a 225,2 K es 2,0x10<sup>-13</sup> cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

### 3.3.3.2 Reacción SF<sub>5</sub> + Cl<sub>2</sub> → SF<sub>5</sub>Cl + Cl

Los valores para la entalpía de reacción ΔH<sub>r</sub> entre el radical SF<sub>5</sub> y la molécula diatómica Cl<sub>2</sub> estimados por diferentes métodos compuestos fueron oportunamente presentados en la Tabla 4. La reacción inversa, SF<sub>5</sub>Cl + Cl → SF<sub>5</sub> + Cl<sub>2</sub> (III'), fue estudiada por Price y Ratajczak en 1978 mediante técnicas de fotólisis flash combinada con espectrometría de masas. El valor encontrado para la constante de velocidad del proceso III' es k<sub>III'</sub> = 1,2x10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> a una temperatura no claramente definida. En efecto, los autores estimaron que debido a las bajas presiones totales requeridas por la técnica experimental, aproximadamente 0,6 Torr de Cl<sub>2</sub>/SF<sub>5</sub>Cl/Kr, el calentamiento adiabático estimado es de unas 130 K sobre la temperatura ambiente.<sup>15</sup> Los parámetros estructurales obtenidos para el estado de transición (TS<sub>III</sub>) se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Parámetros estructurales para el TS<sub>III</sub> calculados con diferentes funcionales y el conjunto de base 6-311+G(3df). Las longitudes de enlaces están expresadas en Å y los ángulos en grados.

	TS <sub>III</sub>				
	B3LYP	BMK	M05-2X	M06-2X	mPW1PW91
r(S-F) <sub>prom</sub>	1,604	1,579	1,586	1,581	1,588
r(S-F')	1,565	1,544	1,551	1,547	1,552
r(S-Cl)	2,365	2,367	2,341	2,353	2,368
r(Cl-Cl)	2,202	2,126	2,156	2,142	2,133
∠(SClCl)	149,3	153,1	153,1	153,7	151,9



Para este complejo los modelos BB1K y MPWB1K no condujeron a ninguna estructura de transición, por lo que adicionalmente se emplearon los funcionales M05-2X<sup>39</sup> y mPW1PW91.<sup>40</sup> Estos tienen una fracción de energía de Hartree-Fock de intercambio de 0,56 y 0,25, respectivamente. TS<sub>III</sub> presenta una simetría C<sub>s</sub> con un ángulo S-Cl-Cl de 153°. Este parámetro reduce su simetría en comparación con el ángulo de 180° conformado por los átomos S-F-F en TS<sub>I</sub> de simetría C<sub>4v</sub>. Las distancias de enlace S-F del plano ecuatorial son ligeramente mayores respecto a la distancia S-F'. Las distancias

S-Cl y Cl-Cl en el complejo TS<sub>III</sub> son 0,3-0,4 Å mayores que las reportadas para las moléculas SF<sub>5</sub>Cl y Cl<sub>2</sub>.

Las frecuencias vibracionales armónicas obtenidas para TS<sub>III</sub> se consignan en la Tabla 12, la frecuencia imaginaria obtenida entre 245-336 cm<sup>-1</sup> corresponde a un estiramiento que involucra a los enlaces S-Cl y Cl-Cl consistente con la separación del átomo de cloro unido al azufre y la formación de la molécula Cl<sub>2</sub>. Las otras frecuencias vibracionales corresponden a los modos normales de vibración comparables a los de la molécula SF<sub>5</sub>Cl estudiada ampliamente en el capítulo anterior.

Tabla 12. Frecuencias vibracionales armónicas (en cm<sup>-1</sup>) para el TS<sub>III</sub> calculadas con diferentes funcionales y el conjunto de base 6-311+G(3df).

Frecuencias Vibracionales para TS <sub>III</sub> [SF <sub>5</sub> Cl—Cl] <sup>‡</sup>	
B3LYP	<b>246i</b> , 24, 76, 175, 179, 244, 283, 374, 376, 461, 527, 530, 540, 578, 614, 825, 826, 827.
BMK	<b>258i</b> , 20, 78, 172, 191, 284, 299, 398, 399, 492, 562, 565, 575, 627, 672, 893, 895, 899.
M05-2X	<b>320i</b> , 31, 82, 181, 193, 259, 299, 399, 399, 491, 559, 561, 571, 627, 671, 892, 895, 897.
M06-2X	<b>336i</b> , 18, 72, 173, 187, 258, 298, 396, 398, 490, 558, 561, 571, 630, 674, 894, 899, 902.
mPW1PW91	<b>245i</b> , 10, 81, 167, 188, 264, 288, 384, 387, 477, 544, 547, 555, 606, 648, 860, 868, 869.

Para realizar los cálculos cinéticos de la constante de velocidad de la reacción III se estimó la energía de la barrera energética con diferentes funcionales de la densidad y diferentes métodos compuestos, los valores se encuentran presentados en la Tabla 13.

Se puede apreciar que al ampliar el conjunto de base en los cálculos con los funcionales B3LYP y BMK se obtiene una reducción de aproximadamente 3,5 kcal mol<sup>-1</sup> en el valor de  $\Delta H_0^{\ddagger}$ , siendo los valores obtenidos con la base más extensa comparables con los proporcionados por los métodos compuestos. El mejor valor resulta del promedio obtenido a partir de los diferentes niveles de cálculo,  $\Delta H_0^{\ddagger} = 6,3 \pm 1,2$  kcal mol<sup>-1</sup>.

Tabla 13. Valores para  $\Delta H_0^{\ddagger}$  (en kcal mol<sup>-1</sup>) obtenidos a diferentes niveles de cálculo.

DFT	$\Delta H_0^{\ddagger}$	Métodos compuestos	$\Delta H_0^{\ddagger}$
B3LYP/6-31+G( <i>d,p</i> )	10,9	G3B3	5,1
B3LYP/6-311+G(3 <i>df</i> )	7,7	G3MP2B3	6,8
BMK/6-31+G( <i>d,p</i> )	11,4	G4	5,9
BMK/6-311+G(3 <i>df</i> )	7,6	G4MP2	6,7
M05-2X/6-311+G(3 <i>df</i> )	5,7	CBS-QB3	4,4
M06-2X/6-311+G(3 <i>df</i> )	6,2	Valor promedio	6,3
mPW1PW91/6-311+G(3 <i>df</i> )	6,5		

En la Figura 6 se muestra una representación esquemática de la superficie de energía potencial para la reacción III.

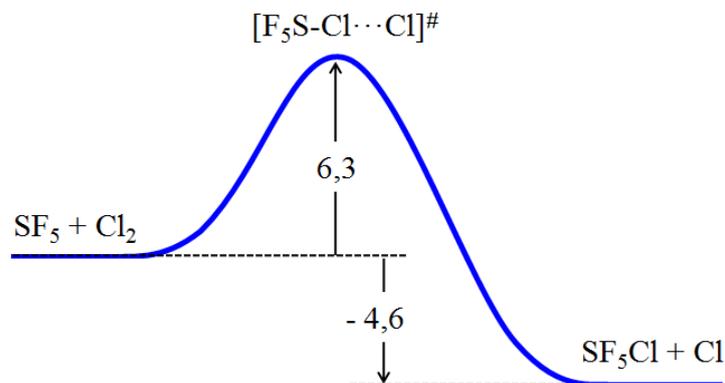


Figura 6. Coordenada de reacción para la reacción SF<sub>5</sub> + Cl<sub>2</sub> → TS<sub>III</sub> → SF<sub>5</sub>Cl + Cl, las energías están dadas en kcal mol<sup>-1</sup>.

Las constantes de velocidad obtenidas a diferentes temperaturas empleando la teoría convencional del estado de transición se presentan en la Tabla 14.

A 500 K los funcionales M06-2X y mPW1PW91 y los métodos compuestos G3B3, G4, G4MP2 y CBS-QB3 presentan constantes de velocidad de dos a tres órdenes de magnitud mayores que a temperatura ambiente. Un gráfico de Arrhenius se presenta en la Figura 7.

Tabla 14. Constantes de velocidad  $k_{III}$  (cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) obtenidas con diferentes funcionales DFT/6-311+G(3df) y métodos compuestos empleando TST.

Métodos	$k_{III}$ Reacción SF <sub>5</sub> + Cl <sub>2</sub> (III)			
	298,0 K	370,0 K	430,0 K	500,0 K
B3LYP	3,7x10 <sup>-17</sup>	4,1x10 <sup>-16</sup>	1,7x10 <sup>-15</sup>	6,7x10 <sup>-15</sup>
BMK	4,3x10 <sup>-17</sup>	4,9x10 <sup>-16</sup>	2,1x10 <sup>-15</sup>	8,0x10 <sup>-15</sup>
M05-2X	2,6x10 <sup>-17</sup>	3,0x10 <sup>-16</sup>	1,3x10 <sup>-15</sup>	4,7x10 <sup>-15</sup>
M06-2X	5,4x10 <sup>-17</sup>	6,2x10 <sup>-16</sup>	2,7x10 <sup>-15</sup>	1,0x10 <sup>-14</sup>
mPW1PW91	6,1x10 <sup>-17</sup>	7,6x10 <sup>-16</sup>	3,4x10 <sup>-15</sup>	1,6x10 <sup>-14</sup>
G3B3	3,0x10 <sup>-16</sup>	2,3x10 <sup>-15</sup>	8,1x10 <sup>-15</sup>	2,5x10 <sup>-14</sup>
G3MP2B3	1,7x10 <sup>-17</sup>	2,3x10 <sup>-16</sup>	1,1x10 <sup>-15</sup>	4,5x10 <sup>-15</sup>
G4	1,6x10 <sup>-16</sup>	1,6x10 <sup>-15</sup>	6,4x10 <sup>-15</sup>	2,2x10 <sup>-14</sup>
G4MP2	4,3x10 <sup>-17</sup>	5,3x10 <sup>-16</sup>	2,5x10 <sup>-15</sup>	1,0x10 <sup>-14</sup>
CBS-QB3	6,7x10 <sup>-16</sup>	4,0x10 <sup>-15</sup>	1,2x10 <sup>-14</sup>	3,1x10 <sup>-14</sup>

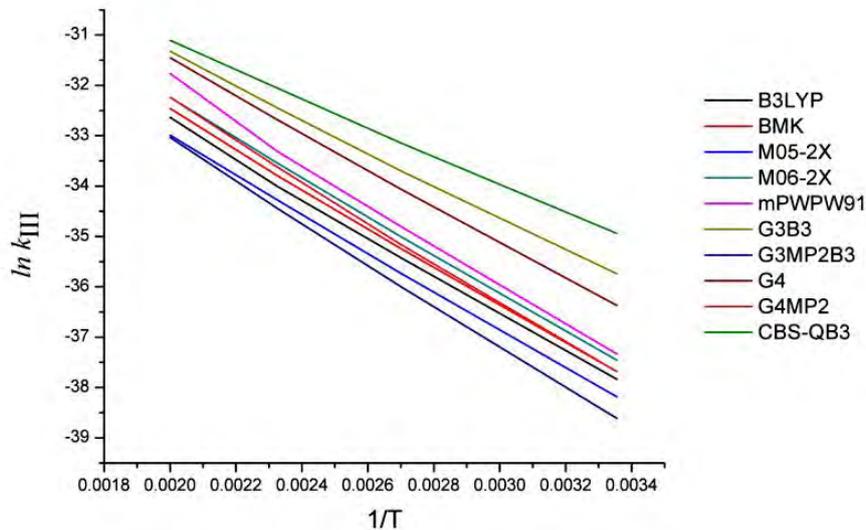


Figura 7. Representación de Arrhenius de la reacción SF<sub>5</sub> + Cl<sub>2</sub> → SF<sub>5</sub>Cl + Cl.

En la Tabla 15 se presentan los parámetros de Arrhenius derivados para la reacción bimolecular entre el radical SF<sub>5</sub> y el Cl<sub>2</sub>.

Tabla 15. Parámetros de Arrhenius A (cm<sup>3</sup> molecu<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) y E<sub>a</sub> (kcal mol<sup>-1</sup>) para la reacción SF<sub>5</sub> + Cl<sub>2</sub> → SF<sub>5</sub>Cl + Cl

DFT	6-311+G(3df)		Métodos compuestos		
	A	E <sub>a</sub>	A	E <sub>a</sub>	
B3LYP	1,3x10 <sup>-11</sup>	7,6	G3B3	1,6x10 <sup>-11</sup>	6,5
BMK	1,7x10 <sup>-11</sup>	7,6	G3MP2B3	1,6x10 <sup>-11</sup>	8,2
M05-2X	9,7 x10 <sup>-12</sup>	7,6	G4	3,0x10 <sup>-11</sup>	7,2
M06-2X	2,1 x10 <sup>-11</sup>	7,6	G4MP2	2,9x10 <sup>-11</sup>	8,0
mPW1PW91	4,9 x10 <sup>-11</sup>	8,1	CBS-QB3	8,7 x10 <sup>-12</sup>	5,6
Valor promedio	2,1±1,2 x10 <sup>-11</sup>	7,4 ± 0,8			

Se puede apreciar una muy buena concordancia para E<sub>a</sub> a partir de las estimaciones obtenidas con la teoría funcional de la densidad. Por otra parte, los métodos *ab initio* tienen diferencias entre ellos de hasta 2,6 kcal mol<sup>-1</sup>. El valor de E<sub>a</sub> promedio obtenido con todos los métodos empleados es de 7,4 ± 0,8 kcal mol<sup>-1</sup>. Desgraciadamente no existen datos experimentales para confrontar nuestros parámetros cinéticos.

Por otra parte, la constante de velocidad medida para el proceso inverso, SF<sub>5</sub>Cl + Cl → SF<sub>5</sub> + Cl<sub>2</sub> a la temperatura estimada de 430 K (130 de calentamiento adiabático, ver arriba) indica que este proceso debería ser solo muy levemente activado. Sin embargo, el valor estimado aquí para la energía de activación (ver Figura 6), ~ 11 kcal mol<sup>-1</sup>, indica que la constante de velocidad de esta reacción debería ser mucho menor al valor reportado en la Ref. 15. Es importante notar que en el mismo trabajo se estudió la reacción NOCl + Cl → NO + Cl<sub>2</sub> para la cual se estimó un calentamiento adiabático en la región de reacción de alrededor de 750 K. Esto sugiere que tal vez el salto de temperatura en la reacción aquí estudiada teóricamente sea bastante mayor al estimado por Price y Ratajczak.<sup>15</sup>

### 3.4 Conclusiones

Se realizó un estudio teórico detallado de las reacciones del radical SF<sub>5</sub> con F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> y SF<sub>5</sub> utilizando diversas metodologías de la química cuántica y la cinética. Se estimaron estructuras y frecuencias vibracionales para las especies participantes en las reacciones SF<sub>5</sub> + F<sub>2</sub> → SF<sub>6</sub> + F y SF<sub>5</sub> + Cl<sub>2</sub> → SF<sub>5</sub>Cl + Cl. También se caracterizó la termoquímica de los tres mencionados sistemas.

La expresión para la constante de velocidad estimada para la reacción SF<sub>5</sub> + F<sub>2</sub> → SF<sub>6</sub> + F,  $k_I = 2,1 \times 10^{-12} e^{(-4,2 \pm 0,7 \text{ kcal/mol/RT})}$  está en buen acuerdo con la recomendada por NIST.

Sobre la base de resultados cinéticos de Aramendía y Schumacher<sup>13</sup> se derivaron constantes de velocidad para el proceso asociativo SF<sub>5</sub> + SF<sub>5</sub> → S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> en el límite de alta presión. El valor resultante está comprendido entre el recomendado por Herron en su compilación de reacciones de compuestos fluorosulfurados<sup>14</sup> y el estimado a partir del modelo SACM/CT.

Para la reacción SF<sub>5</sub> + Cl<sub>2</sub> → SF<sub>5</sub>Cl + Cl se determinó la constante de velocidad  $k_{III} = (2,1 \pm 1,2) \times 10^{-11} e^{(-7,4 \pm 0,8 \text{ kcal/mol/RT})}$ , que es mucho menor que la estimada a partir de la reacción inversa medida por Price y Ratajczak ( $1,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a 430 K).<sup>15</sup> Nuestro análisis sugiere que estos experimentos están perturbados por procesos adiabáticos no controlados que no permiten cuantificar apropiadamente la temperatura efectiva en la región de reacción.

## Referencias

- <sup>1</sup> M. K. W. Ko, N. D. Sze, W. C. Wang, G. Shia, A. Goldman, F. J. Murcray, D. G. Murcray, C. P. Rinsland, *J. Geophys. Res.* 98 (1993), 10499.
- <sup>2</sup> M. Maiss, C. A. Brenninkmeijer, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998), 3077.
- <sup>3</sup> H. Kitabayashi, H. Fujii, T. Ooishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) 2964.
- <sup>4</sup> Climate Change 1995, The Science of Climate Change: Summary for Policymakers and Technical Summary of the Working Group I Report, page 22.
- <sup>5</sup> M. C. Chase, Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph No 9, American Chemical Society, 1998.
- <sup>6</sup> C. W. Bauschlincher, A. Ricca, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 4722.
- <sup>7</sup> W. T. Sturges, T. J. Wallington, M. D. Hurley, K. P. Shine, K. Sihra, A. Engel, D. E. Oram, S. A. Penkett, R. Mulvaney, C. A. M. Brenninkmeijer, *Science* 289 (2000), 611.
- <sup>8</sup> World Meteorological Organization (WMO), Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002, WMO, Geneva, Switzerland (2003).
- <sup>9</sup> J. C. Tait, J. A. Howard, *Can. J. Chem.* 53 (1975) 2361.
- <sup>10</sup> J. Czarnowski, H. J. Schumacher, *Int. J. Chem. Kinet.*, 11 (1979) 1089.
- <sup>11</sup> J. Czarnowski, H. J. Schumacher, *Int. J. Chem. Kinet.*, 11 (1979) 613.

- 
- <sup>12</sup> J. Czarnowski, H. J. Schumacher, *J. Fluorine Chem.*, 12 (1978) 497.
- <sup>13</sup> P. F. Aramendía, H. J. Schumacher, *J. Photochem.*, 28 (1985) 491.
- <sup>14</sup> J. T. Herron, *Int. J. Chem. Kinet.* 19 (1987) 129.
- <sup>15</sup> D. Price, E. Ratajczak, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.* 27 (1979), 195.
- <sup>16</sup> A. D. Boese, J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.*, 121 (2004) 3405.
- <sup>17</sup> Y. Zhao, B. J. Lynch, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 2715.
- <sup>18</sup> B. J. Lynch, P. L. Fast, M. Harris, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 4811.
- <sup>19</sup> Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* 1 (2005), 415.
- <sup>20</sup> Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Account.* 120 (2008) 215.
- <sup>21</sup> A. I. Maergoiz, E. E. Nikitin, J. Troe, V. G. Ushakov, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 9987.
- <sup>22</sup> A. G. Baboul, L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 7650.
- <sup>23</sup> A. G. Baboul, L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 7650-57.
- <sup>24</sup> L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 124105.
- <sup>25</sup> L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 84108.
- <sup>26</sup> J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 2822.
- <sup>27</sup> J. R. Case, N. H. Ray, H. L. Roberts, *J. Chem. Soc.* (1961) 2066.
- <sup>28</sup> A. R. Gregory, *Chem. Phys. Lett.* 28 (1974) 552.
- <sup>29</sup> K. K. Irikura, *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 5357.
- <sup>30</sup> R. R. Smardzewski, W. B. Fox, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 2309.
- <sup>31</sup> P. Hassanzadeh, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 79.
- <sup>32</sup> L. H. Jones, S. A. Ekberg, *Spectrochim. Acta A* 36 (1980) 761.
- <sup>33</sup> G. Schaftenaar, J. H. Noordik, *J. Comput.-Aided Mol. Design* 14 (2000) 123.
- <sup>34</sup> G. L. Gutsev, *Chem. Phys. Lett.* 184 (1991) 93.
- <sup>35</sup> K. Fukui, *Acc. Chem. Res.*, 14 (1981) 363.
- <sup>36</sup> H. P. Hratchian, H. B. Schlegel, in *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First 40 Years*, Ed. C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, and G. Scuseria (Elsevier, Amsterdam, 2005) 195.
- <sup>37</sup> J. Troe, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90 (1994) 2303.

---

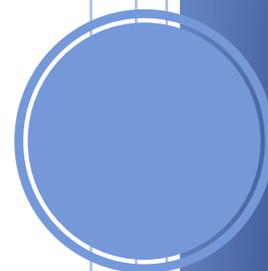
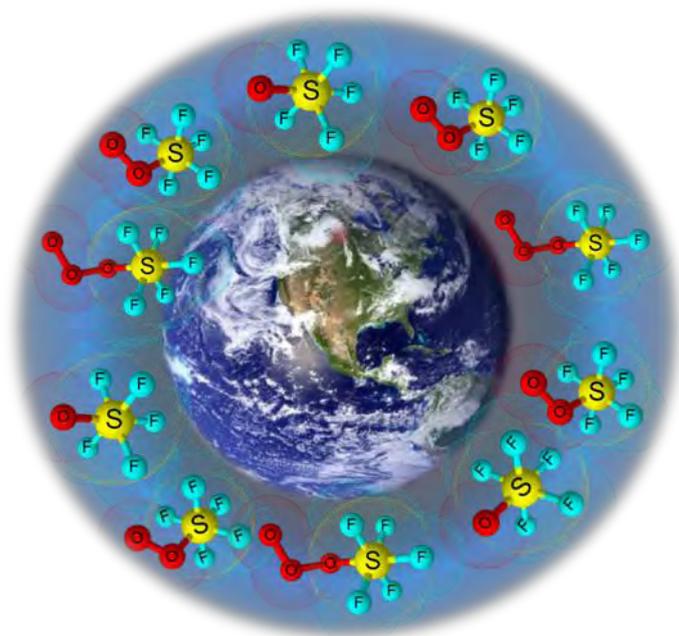
<sup>38</sup> J. Troe, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 99 (1995) 341.

<sup>39</sup> Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, J. Chem. Theory and Comput. 2 (2006) 364.

<sup>40</sup> C. Adamo, V. Barone, J. Chem. Phys. 108 (1998) 664.

# Capítulo 4

*Estudio teórico de algunas reacciones de los radicales  $SF_5O_n$  en la atmósfera,  $n=1-3$*



## Estudio teórico de algunas reacciones de los radicales SF<sub>5</sub>O<sub>n</sub> en la atmósfera, n=1-3

### Introducción

El hexafluoruro de azufre ha sido muy utilizado como un dieléctrico gaseoso en equipos eléctricos de alto voltaje y en cajas de conmutación.<sup>1,2</sup> Es una excelente fuente de átomos de flúor, a altas excitaciones, sin contenido de carbón.<sup>3,4,5</sup> Las consecuencias ambientales de su amplio uso en las actividades humanas ha sido el incremento de su abundancia en la atmósfera.<sup>6</sup>

Como se ha venido mencionando en el transcurso del desarrollo de esta tesis doctoral, uno de los productos más importantes de la reacción de descomposición del SF<sub>6</sub> es el radical SF<sub>5</sub>. La reacción de oxidación de este radical es la principal fuente de formación de los radicales SF<sub>5</sub>O<sub>n</sub>. El más simple de ellos, el SF<sub>5</sub>O fue propuesto inicialmente en 1961 por Merrill y Cady<sup>7</sup> para explicar sus estudios de la descomposición térmica del peróxido SF<sub>5</sub>OOSF<sub>5</sub>. Su existencia fue confirmada por Czarnowski y Schumacher en 1978<sup>8,9</sup> quienes postularon un mecanismo de reacción para el mencionado sistema. Posteriormente, ellos postularon por primera vez la existencia del segundo miembro de esta familia de radicales, el SF<sub>5</sub>OO. Este se genera en la descomposición del trióxido SF<sub>5</sub>OOOSF<sub>5</sub>.<sup>8,9</sup>

Debido a su inestabilidad, existen muy pocos datos del radical trióxido, SF<sub>5</sub>OOO. Sin embargo, recientemente en el grupo Willner,<sup>10</sup> lo aislaron e identificaron mediante técnicas de infrarrojo en matrices enfriadas a 16 K. Además propusieron un esquema simplificado de reacciones para la interconversión de estas especies en la atmósfera terrestre. Como se muestra en la Figura 1, el mecanismo se iniciaría a partir de la emisión del SF<sub>6</sub> por las actividades humanas y luego se fotolizaría en la alta atmósfera

(arriba de la capa de ozono) con radiación solar UV de alta energía generando  $SF_5$ . Posteriormente, a través de una serie de variados procesos con diversas especies atmosféricas, tales como  $O_x$ ,  $NO_x$ ,  $CO_x$  y  $H_2O$ , Willner y colaboradores propusieron que se generaría  $H_2SO_4$ , especie que se depositaría finalmente en la superficie terrestre dando lugar a la llamada lluvia ácida.

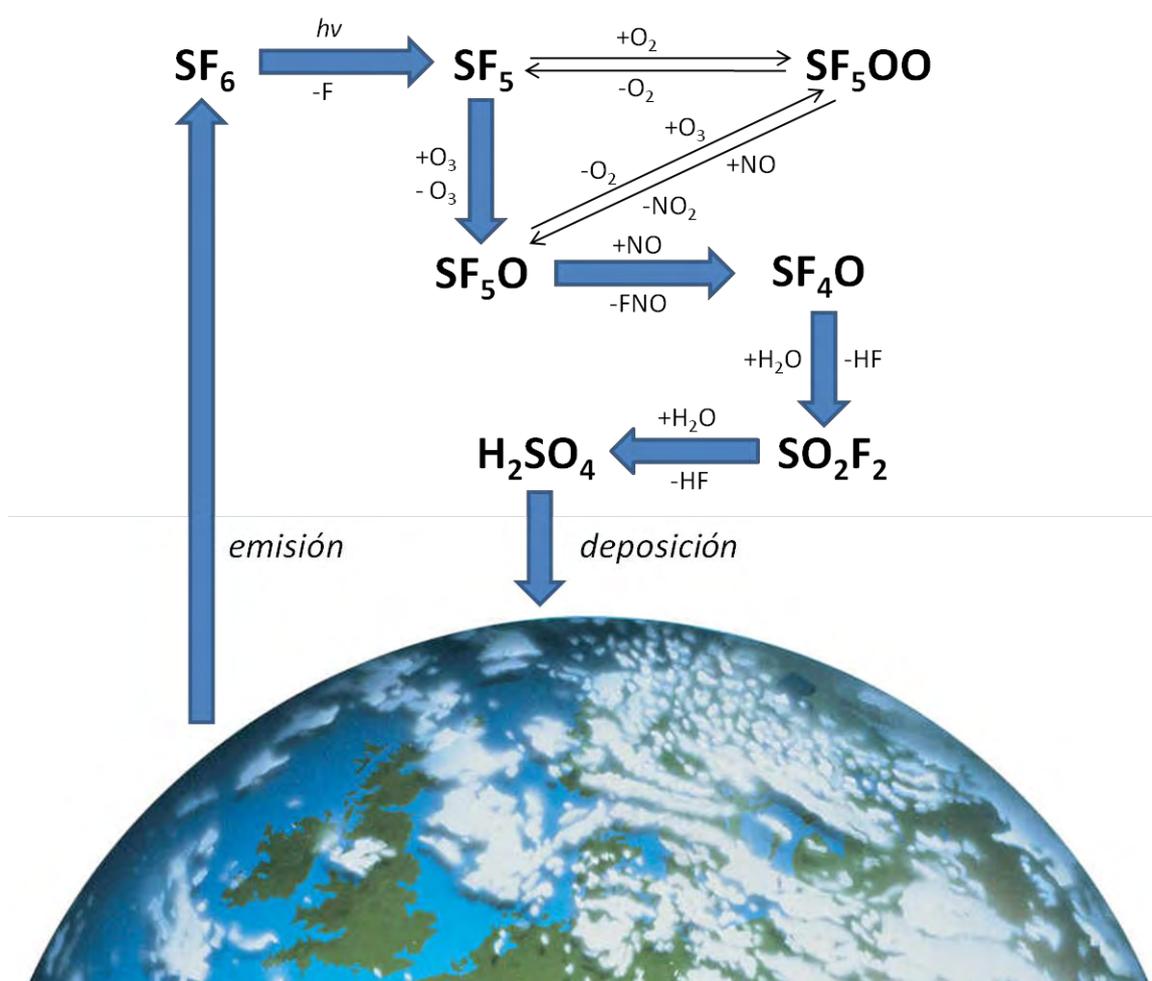


Figura 1. Esquema propuesto para las reacciones de los radicales  $SF_5O_n$  en la atmósfera.<sup>10</sup>

El objetivo del presente estudio es generar datos estructurales e investigar la energética de una serie de reacciones de los radicales  $SF_5O_n$  con especies reactivas atmosféricas. Además, se propone comparar el esquema de reacciones propuesto en la literatura con un nuevo mecanismo basado en cálculos teóricos *ab initio* de alto nivel y de última generación.

#### 4.1 Metodología

En el presente estudio se emplearon los funcionales híbridos B3LYP<sup>11,12</sup>, BMK<sup>13</sup> y M06-2X<sup>14</sup> y otros que se mencionarán oportunamente, con el extenso conjunto de base 6-311++G(3df,3pd)<sup>15</sup>. Se estimaron con esta metodología estructuras de equilibrio y frecuencias vibracionales de los compuestos de la serie  $\text{SF}_5\text{O}_n$  con  $n=1-3$ , especies intermediarias relacionadas y conformaciones de transición. Con el fin de obtener entalpías de reacción  $\Delta H_r$  y barreras energéticas a 0 y 298 K, con el menor error posible, se emplearon los métodos compuestos G3MP2B3, G3B3<sup>16</sup>, G4MP2<sup>17</sup>, G4<sup>18</sup>.

#### 4.2 Geometrías moleculares

Las geometrías de equilibrio para los compuestos:  $\text{SF}_5\text{O}$ ,  $\text{SF}_5\text{OO}$  y  $\text{SF}_5\text{OOO}$  (ver Figura 2) fueron optimizadas a los niveles de teoría B3LYP/6-311+G(3df), BMK/6-311+G(3df) y M06-2X/6-311+G(3df). En la Tabla 1 se presentan las principales longitudes y ángulos de enlace para estos radicales.

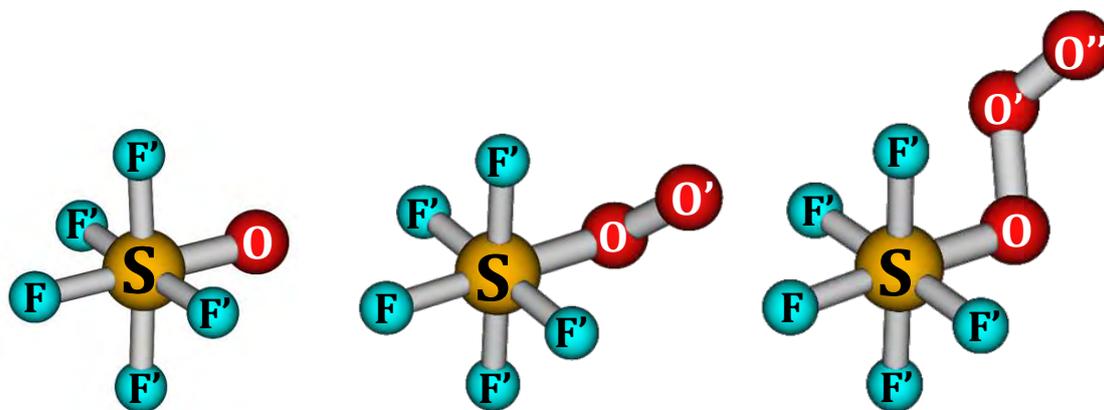


Figura 2. Estructuras moleculares obtenidas para los radicales  $\text{SF}_5\text{O}_n$  al nivel de teoría M06-2X/6-311+G(3df).

El radical  $\text{SF}_5\text{O}$  presenta una distribución octaédrica deformada ( $\text{AX}_5\text{E}$ ) y simetría  $\text{C}_{2v}$  ( ${}^2\text{B}_2$ ), esta configuración es consistente con la obtenida por Kropberg<sup>10</sup> y Xu<sup>19</sup> a los niveles de teoría B3LYP/6-311+G(3df) y B3LYP, B3PW91, B3P86, BHLYP y el conjunto de base DZP++, respectivamente. Para la distancia S-F se obtuvieron valores entre 1,557 y 1,579 Å, mientras que las distancias S-F' promedio arrojaron valores ligeramente mayores, 1,564-1,588 Å (correspondientes a los átomos de flúor en

posición ecuatorial). Se puede apreciar que el funcional B3LYP predijo valores ligeramente mayores en relación con los funcionales BMK y M06-2X. Esta tendencia del funcional B3LYP también se observa en los resultados obtenidos por Xu<sup>19</sup> para las geometrías de equilibrio de todos los radicales  $SF_5O_n$  al compararlo con los funcionales B3PW91, B3P86 y BHLYP. El análisis de las frecuencias vibracionales de los radicales  $SF_5O_n$  es consistente con las asignaciones publicadas en las Refs. 10 y 19.

Tabla 1. Parámetros estructurales de los radicales  $SF_5O_n$  calculados con los funcionales B3LYP, BMK y M06-2X con el conjunto de base 6-311+G(3df). Las longitudes de enlaces están expresadas en Å y los ángulos en grados.

	$SF_5O$			$SF_5OO$			$SF_5OOO$	
	B3LYP	BMK	M06-2X	B3LYP	BMK	M06-2X	B3LYP	M06-2X
$r(S-F)$	1,579	1,557	1,560	1,567	1,549	1,552	1,585	1,564
$r(S-F')^a$	1,588	1,564	1,567	1,586	1,558	1,561	1,591	1,567
$r(S-O)$	1,611	1,596	1,611	1,805	1,727	1,721	1,605	1,633
$r(O-O')$				1,276	1,289	1,281	2,363	1,529
$r(O'-O'')$							1,192	1,212
$\angle(FSF')$	92,1	92,0	91,8	90,8	90,6	90,7	91,1	89,5
$\angle(SOO')$				114,5	114,7	114,1	120,3	111,1
$\angle(OOO)$							107,4	109,7
$D(FSOO')$				180,0	180,0	180,0	180,0	177,6

<sup>a</sup> Valor promedio obtenido a partir de todas las distancias S-F'

El radical  $SF_5OO$  presenta una simetría  $C_s(^2A'')$  igual que la reportada por Kronberg<sup>10</sup> y Xu<sup>19</sup>. Las distancias para el enlace S-F de 1,549 y 1,552 Å obtenidas por los funcionales BMK y M06-2X, respectivamente, son ligeramente menores que las obtenidas por el funcional B3LYP (1,567 Å) y los funcionales B3PW91 (1,579 Å), B3P86 (1,576 Å) y BHLYP (1,562 Å) empleados por Xu.<sup>19</sup> Por otra parte, los valores para la distancia del enlace peroxídico O-O' de 1,289 y 1,281 Å obtenidas con los funcionales BMK y M06-2X son ligeramente mayores que las obtenidas con los funcionales B3LYP (1,276 Å), B3PW91 (1,269 Å) y B3P86 (1,271 Å). Las frecuencias vibracionales estimadas para el radical  $SF_5OO$  son consistentes con las reportadas en las Refs. 10 y 19.

El radical trióxido  $SF_5OOO$ <sup>10</sup> y su similar  $CF_3OOO$ <sup>20</sup> han sido aislados por Willner en una matriz de oxígeno. Sus resultados teóricos al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df) predicen una estructura de equilibrio de simetría  $C_1$  muy cercana a  $C_s$ . Estos resultados contrastan con los de Xu y colaboradores calculados con los modelos B3PW91, B3P86 y BHLYP y la base DZP++.<sup>19</sup> Estos indican que el radical tiene simetría  $C_s(^2A'')$ .

Nuestros resultados al mismo nivel de teoría, B3LYP/6-311+G(3df), empleado por Kronberg<sup>10</sup> conducen a una estructura similar, pero con simetría C<sub>s</sub>. Por otra parte, con el funcional BMK no se obtuvo convergencia hacia una estructura de equilibrio. Este resultado no resulta extraño debido a que muchos estudios teóricos con funcionales híbridos con un alto porcentaje de energía exacta de intercambio de Hartree-Fock (HF), entre 40-50% (BMK 42% de (HF)), pueden estimar con buena precisión valores para las barreras energéticas, pero su rendimiento para la predicción de otras propiedades es algo menor. La estructura de equilibrio obtenida con el funcional M06-2X exhibe distancias O-O' más cortas que reordenan al radical SF<sub>5</sub>OOO hacia una conformación sin simetría C<sub>1</sub>. A modo de comparar las geometrías de equilibrio obtenidas anteriormente por los funcionales B3LYP y M06-2X, se emplearon otros funcionales para calcular la geometría de equilibrio del radical SF<sub>5</sub>OOO. Las geometrías obtenidas con los funcionales híbridos PBE, TPSS, BLYP, MPWPW91, B3PW91, BHLYP, B2PLYP y B98 en combinación con el conjunto de base 6-311+G(3df) muestran tres diferentes conformaciones de equilibrio y simetrías según se muestran en la Tabla 2 y Figura 3.

Tabla 2. Parámetros estructurales del radical SF<sub>5</sub>OOO calculados con diferentes funcionales y el conjunto de base 6-311+G(3df). Las longitudes de enlaces están expresadas en Å y los ángulos en grados.

	C <sub>1</sub>		C <sub>s</sub>		C <sub>s</sub> '			
	B2PLYP	BHLYP	B3PW91	B98	PBE	TPSS	BLYP	MPWPW91
r(S-F)	1,577	1,560	1,577	1,576	1,609	1,603	1,624	1,610
r(S-F') <sup>a</sup>	1,582	1,557	1,583	1,582	1,615	1,608	1,630	1,615
r(S-O)	1,636	1,568	1,598	1,603	1,614	1,611	1,626	1,614
r(O-O')	1,553	1,647	2,444	2,486	1,798	1,798	1,843	1,803
r(O'-O'')	1,214	1,155	1,188	1,195	1,195	1,196	1,204	1,195
∠(FSF')	89,5	90,0	91,3	92,0	88,5	88,5	88,5	88,5
∠(SOO')	111,7	112,4	121,9	120,6	112,1	111,6	113,0	112,4
∠(OOO)	108,3	108,1	107,5	108,1	108,7	108,7	108,6	108,7
D(FSOO')	173,2	143,8	180	180	180,0	180,0	178,0	180,0

<sup>a</sup> Valor promedio obtenido a partir de todas las distancias S-F'

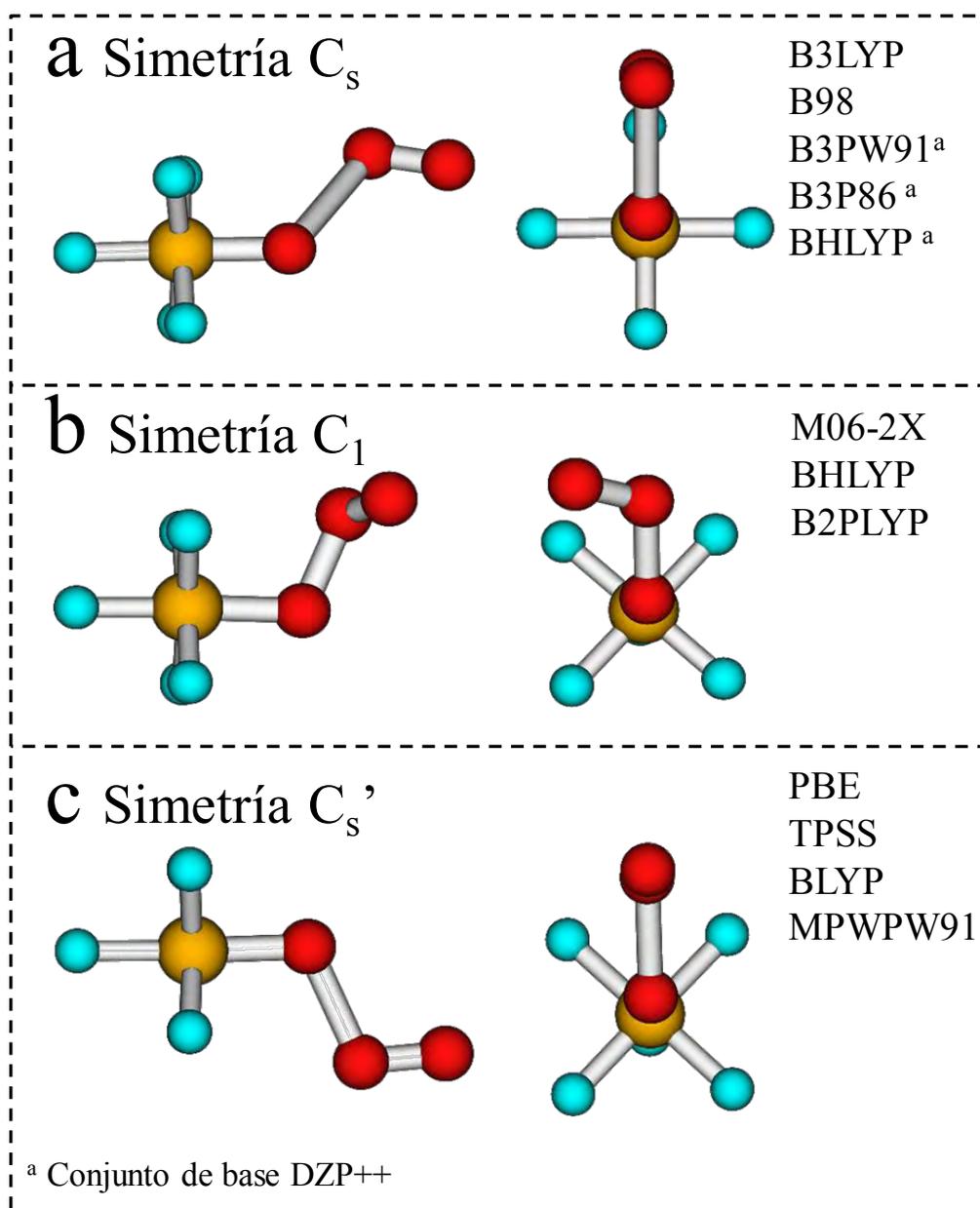


Figura 3. a) Simetría  $C_s$  para el radical  $SF_5OOO$  obtenida a los niveles de teoría B3LYP y B98 con el conjunto de base 6-311+G(3df). b) Simetría  $C_1$  para el radical  $SF_5OOO$  obtenida a los niveles de teoría M06-2X, BHLYP y B2PLYP con el conjunto de base 6-311+G(3df); c) Simetría  $C_s'$  para el radical  $SF_5OOO$  obtenida a los niveles de teoría PBE, TPSS, BLYP y MPWPW91 con el conjunto de base 6-311+G(3df).

La simetría  $C_s$  obtenida con los funcionales B3LYP, B3PW91 y B98 con el conjunto de base 6-311+G(3df) presenta valores similares para los parámetros estructurales a los obtenidos por Xu con los funcionales B3LYP, B3PW91, B3PB6 y BHLYP con el conjunto de base DZP++ para el radical  $SF_5OOO$ .<sup>19</sup> Este radical presenta un plano

formado por dos átomos de flúor colineales y todos los átomos de oxígeno orientados en el plano con un ángulo de  $0^\circ$  (Figura 3a). Esta estructura de equilibrio tiene distancias de enlaces O-O' comprendidas entre 2,3 y 2,9 Å. La simetría  $C_1$  obtenida por los funcionales M06-2X, BHLYP y B2PLYP con el conjunto de base 6-311+G(3df) exhibe distancias O-O' cortas, entre 1,5 y 1,6 Å (Figura 3b). Una última conformación de equilibrio con simetría  $C_s$ ' (Figura 3c) se obtiene usando los funcionales puros PBE, TPSS, BLYP y MPWPW91 con el conjunto con la base 6-311+G(3df). Esta simetría presenta un plano formado entre dos átomos de flúor vecinales en posición ecuatorial y todos los átomos de oxígeno. Esta conformación presenta distancias de enlaces O-O' de aproximadamente 1,8 Å (ver Tabla 2). La Figura 3 muestra como el plano conformado por los átomos de flúor en posición ecuatorial en la simetría  $C_s$ ' está perfectamente alineado mientras que en  $C_1$  y  $C_s$  se encuentran ligeramente distorsionados.

De los resultados expuestos, se observa como el funcional BHLYP y B2PLYP con el extenso conjunto de base 6-311+G(3df) ([5s4p3d1f] para los átomos de F, O y [7s6p3d1f] para el átomo de S) conducen a geometrías de equilibrio con simetría  $C_1$ . El resultado obtenido con el funcional BHLYP contrasta con la simetría  $C_s$  reportada por Xu<sup>19</sup> y colaboradores con este mismo funcional y el conjunto de base DPZ++ (contraído [5s3p1d] para los átomos de F, O y [7s5p1d] para el átomo de S). Las simetrías  $C_s$  y  $C_s$ ' son consistentes con la formación de un complejo entre el radical  $\text{SF}_5\text{O}$  y la molécula de  $\text{O}_2$ , al igual como se ha reportado para el radical trióxido  $\text{CF}_3\text{O-OO}$  empleando estudios teóricos.<sup>21</sup> Los resultados anteriores nos muestran la diversidad de información que se puede obtener con la implementación de diferentes funcionales de la densidad en combinación con diferentes conjuntos de base de mediano y gran tamaño sobre una misma geometría de equilibrio en particular.

Las frecuencias vibracionales correspondientes al radical  $\text{SF}_5\text{OOO}$  se presentan en la Tabla 3. Se puede apreciar como la principal frecuencia  $\nu_1$  asignada al  $\nu(\text{OO})$  de los oxígenos terminales O'-O'', bajo la simetría  $C_s$ ', está muy bien estimada por todos los funcionales. Los valores obtenidos para  $\nu_1$  son subestimados para la conformación  $C_1$  y de forma contraria los valores de  $\nu_1$  son sobrestimados para la conformación  $C_s$ . Se pueden apreciar en la Tabla 3 los valores para las otras frecuencias armónicas de radical trióxido.

Tabla 3. Frecuencias vibracionales armónicas (en  $\text{cm}^{-1}$ ) para el radical  $\text{SF}_5\text{OOO}$  obtenida con diferentes funcionales combinados con el conjunto de base 6-311+G(3df).

	$C_{s'}$			$C_1$			$C_s$				Exp. <sup>a</sup>
	PBE	TPSS	BLYP	MPWPW91	M062X	BHLYP	B2PLYP	B3LYP	B98	B3PW91	
$\nu_1$	1548	1531	1492	1542	1429	1338	1472	1637	1659	1674	1513
$\nu_2$	849	859	806	844	968	988	1363	891	916	917	899
$\nu_3$	826	842	786	822	962	980	910	876	901	900	897
$\nu_4$	824	841	785	820	931	947	904	869	893	892	884
$\nu_5$	706	776	672	702	791	805	874	726	745	745	755
$\nu_6$	660	659	627	657	731	776	779	612	629	628	
$\nu_7$	580	581	558	578	655	688	683	592	607	607	614
$\nu_8$	558	571	532	556	652	667	614	585	598	594	
$\nu_9$	550	558	529	549	626	647	597	579	592	588	600
$\nu_{10}$	541	545	526	541	603	621	586	558	566	563	592

Los valores calculados para las entalpías de formación a 0 K del radical  $\text{SF}_5\text{OOO}$  derivadas por atomización se presentan en la Tabla 4. Estos resultados muestran que el conformero de simetría  $C_{s'}$  es el más estable, seguido por el conformero  $C_s$  y por último por el  $C_1$ . A pesar, de que los valores calculados con los distintos funcionales difieran significativamente, la tendencia de estabilidad arriba mencionada es evidente.

Tabla 4. Energías de atomización ( $\Sigma D_0$ ) y entalpías de formación ( $\Delta H_{f,0}^\circ$ ) para el radical  $\text{SF}_5\text{OOO}$  (en  $\text{kcal mol}^{-1}$ ).

$\text{SF}_5\text{OOO}$ ( $C_{s'}$ )	$\Sigma D_0$	$\Delta H_{f,0}^\circ$	$\text{SF}_5\text{OOO}$ ( $C_1$ )	$\Sigma D_0$	$\Delta H_{f,0}^\circ$	$\text{SF}_5\text{OOO}$ ( $C_s$ )	$\Sigma D_0$	$\Delta H_{f,0}^\circ$
PBE	625,3	-290,3	M06-2X	544,0	-209,0	B3LYP	538,7	-203,7
TPSS	573,0	-238,1	BHLYP	335,9	-113,9	B98	551,7	-216,7
BLYP	576,9	-241,9	B2PLYP	533,3	-198,4	B3PW91	548,6	-213,6
MPWPW91	609,3	-274,4						

### 4.3 Energética de las reacciones atmosféricas de los radicales $\text{SF}_5\text{O}_n$

Como se mencionó anteriormente las especies radicalarias estudiadas pueden reaccionar con otras especies atmosféricas tales como los  $\text{O}_x$ ,  $\text{NO}_x$  y los  $\text{CO}_x$ . Se presenta a continuación el estudio de la reactividad de los radicales  $\text{SF}_5\text{O}_n$ .

### 4.3.1 Reacciones de formación los SF<sub>5</sub>O<sub>n</sub>

El radical SF<sub>5</sub> se puede generar a partir de los procesos tales como la reacción de abstracción de un átomo de flúor del SF<sub>6</sub> o de un átomo de cloro del SF<sub>5</sub>Cl o a partir de la disociación del enlace S-C en el gas de invernadero SF<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>. Esta especie puede reaccionar con las especies O(<sup>3</sup>P), O<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> para generar los radicales SF<sub>5</sub>O<sub>n</sub>



Las energías de este conjunto de reacciones fueron estudiadas con los métodos B3LYP, BMK y M06-2X con el conjunto de base 6-311+G(3df). Adicionalmente se emplearon los métodos compuestos Gn (G3B3, G3MP2B3, G4 y G4MP2).

Se puede observar en la Tabla 5 que todos los procesos de oxidación en los cuales puede estar involucrado el radical SF<sub>5</sub> son, a excepción de la reacción (2), de naturaleza exotérmica.

Tabla 5. Entalpías de reacción (en kcal mol<sup>-1</sup>) para los radicales SF<sub>5</sub>O<sub>n</sub>.

Reacciones	DFT			Gn			
	B3LYP	BMK	M06-2X	G3B3	G3MP2B3	G4	G4MP2
	$\Delta H_{r,0}$						
(1) SF <sub>5</sub> + O → SF <sub>5</sub> O	-64,6	-73,5	-73,5	-73,7	-72,9	-73,7	-73,5
(2) SF <sub>5</sub> + O <sub>2</sub> → SF <sub>5</sub> O + O	57,1	45,6	46,3	44,4	44,7	44,0	43,3
(3) SF <sub>5</sub> + O <sub>3</sub> → SF <sub>5</sub> O + O <sub>2</sub>	-49,6	-63,2	-66,2	-49,7	-49,6	-49,4	-49,2
(4) SF <sub>5</sub> + O <sub>2</sub> → SF <sub>5</sub> OO	-3,6	-12,6	-13,6	-13,6	-12,7	-14,9	-15,1
(5) SF <sub>5</sub> + O <sub>3</sub> → SF <sub>5</sub> OOO	-50,0	-	-58,0	-	-	-	-

Dada la formación del radical SF<sub>5</sub> a través de los procesos mencionados anteriormente, la formación del SF<sub>5</sub>O está energéticamente favorecida a través de dos vías (reacciones (1) y (3)). La primera a partir de la reacción del radical SF<sub>5</sub> con el átomo de oxígeno O(<sup>3</sup>P<sub>2</sub>) con una energía promedio de -73,5 kcal mol<sup>-1</sup> y la segunda a través de la reacción entre el radical SF<sub>5</sub> y la molécula de ozono con una energía promedio de -49,3 kcal mol<sup>-1</sup>. Este último valor presenta una diferencia notable entre valores estimados por los funcionales BMK y M06-2X de más de 10 kcal mol<sup>-1</sup> es cual es atribuido al difícil

tratamiento de los efectos de correlación electrónica de la molécula ozono<sup>22,23</sup> y los cuales son corregidos en los métodos compuestos empleados. Además, se puede apreciar en la Tabla 5 que la reacción del radical SF<sub>5</sub> con el ozono puede estar en competencia y obtenerse diferentes productos (reacciones (3) y (5)). Sin embargo el funcional M06-2X nos muestra que, desde el punto de vista termodinámico, la formación del radical SF<sub>5</sub>O es favorecida (3). Desafortunadamente, no se pudieron obtener valores para la energía de reacción del proceso (5) que estima la formación de SF<sub>5</sub>OOO a partir de los métodos compuestos debido a limitaciones computacionales. Otras reacciones que generan el radical trióxido SF<sub>5</sub>OOO se discutirán posteriormente. Por último, se investigó la reacción de formación del radical SF<sub>5</sub>OO (4) (o de disociación en el sentido inverso) el cual tiene un valor promedio de -13,8 kcal mol<sup>-1</sup>, este valor es comparable con el valor estimado experimentalmente por Czarnowski y Schumacher<sup>8,9</sup> de -13,1 kcal mol<sup>-1</sup>. Nosotros notamos que el valor de  $\Delta H_{r,0} = -3,6$  ( $\Delta H_{r,298} = -4,6$ ) kcal mol<sup>-1</sup> obtenido al nivel teórico B3LYP/6-311+G(3df) es erróneamente subestimado en más de 10 kcal mol<sup>-1</sup>. Un valor similar ha sido reportado por Kronberg y colaboradores.<sup>10</sup>

#### 4.3.2 Reacciones de los SF<sub>5</sub>O<sub>n</sub> con O<sub>x</sub>

Siguiendo con el estudio de los radicales SF<sub>5</sub>O<sub>n</sub>, el más simple de toda la familia, el radical SF<sub>5</sub>O, se forma por reacción del radical SF<sub>5</sub> y el átomo de oxígeno O(<sup>3</sup>P<sub>2</sub>) o la molécula de ozono. En la Tabla 6 se listan los valores correspondientes a la energética de las reacciones del SF<sub>5</sub>O con las especies atmosféricas O, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO y CO.

Los resultados muestran nuevamente que las especies reactivas O(<sup>3</sup>P<sub>2</sub>) y O<sub>3</sub> tienen una importante participación en la reactividad de los compuestos sulfoxo-fluorados en la atmósfera dando como resultados reacciones de naturaleza exotérmica, de forma contraria valores endotérmicos son obtenidos para las reacciones entre el radical SF<sub>5</sub>O y las especies O<sub>2</sub>, NO, CO. Con el fin de conducir nuestro estudio a la postulación de los diferentes procesos reactivos posibles de las especies SF<sub>5</sub>O<sub>n</sub>, consideraremos las reacciones exotérmicas (6), (7) y (12) la cuales, a los mejores niveles, poseen un  $\Delta H_{r,0}$  promedio de -1,7, -3,2 y -34,2 kcal mol<sup>-1</sup>. Sin embargo cabe resaltar que la reacción (9) es energéticamente más favorable que la reacción (6).

Tabla 6. Energética (en kcal mol<sup>-1</sup>) de reacciones del radical SF<sub>5</sub>O con especies de interés. El conjunto de base utilizado para los métodos DFT es 6-311+G(3df).

Reacciones	DFT			Gn			
	B3LYP	BMK	M06-2X	G3B3	G3MP2B3	G4	G4MP2
	$\Delta H_{r,0}$						
(6) SF <sub>5</sub> O + O → SF <sub>4</sub> O + FO	-8,3	-0,9	-2,0	-1,9	-2,6	-1,0	-0,3
(7) SF <sub>5</sub> O + OH → SF <sub>4</sub> O + FOH	-0,1	-5,6	-6,0	-2,6	-2,7	-3,1	-4,3
(8) SF <sub>5</sub> O + Cl → SF <sub>4</sub> O + ClF	13,9	10,5	9,2	9,8	10,1	10,6	9,7
(9) SF <sub>5</sub> O + O → SF <sub>5</sub> OO	-60,7	-58,2	-59,9	-58,0	-57,3	-58,9	-58,4
(10) SF <sub>5</sub> O + O <sub>2</sub> → SF <sub>4</sub> O + FOO	34,5	46,5	50,8	38,1	37,8	38,1	38,3
(11) SF <sub>5</sub> O + O <sub>3</sub> → SF <sub>4</sub> O + FO + O <sub>2</sub>	6,7	9,3	9,4	22,1	20,7	23,4	24,0
(12) SF <sub>5</sub> O + O <sub>3</sub> → SF <sub>5</sub> OO + O <sub>2</sub>	-45,7	-47,9	-52,6	-34,0	-34,0	-34,5	-34,2
(13) SF <sub>5</sub> O + NO → SF <sub>4</sub> O + FNO	144,1	152,8	153,0	151,1	151,4	151,8	153,5
(14) SF <sub>5</sub> O + CO → SF <sub>4</sub> O + FCO	36,0	44,6	48,2	47,3	47,4	48,4	49,6

Las reacciones del segundo miembro de la familia, el radical SF<sub>5</sub>OO, se presentan en la Tabla 7. Las reacciones (16) y (18) son muy endotérmicas y por consiguiente, muy poco probables en la química de la atmósfera.

Tabla 7. Energética (en kcal mol<sup>-1</sup>) de reacciones del radical SF<sub>5</sub>OO con especies de interés. El conjunto de base utilizado para los métodos DFT es 6-311+G(3df)

Reacciones del SF <sub>5</sub> OO	DFT			Métodos compuestos Gn			
	B3LYP	BMK	M06-2X	G3B3	G3MP2B3	G4	G4MP2
	$\Delta H_{r,0}$	$\Delta H_{r,0}$	$\Delta H_{r,0}$	$\Delta H_{r,0}$	$\Delta H_{r,0}$	$\Delta H_{r,0}$	$\Delta H_{r,0}$
(15) SF <sub>5</sub> OO + O → SF <sub>5</sub> O + O <sub>2</sub>	-61,0	-60,9	-59,9	-60,1	-60,2	-58,9	-58,3
(16) SF <sub>5</sub> OO + O <sub>2</sub> → SF <sub>5</sub> O + O <sub>3</sub>	45,7	47,9	52,6	34,0	34,0	34,5	34,2
(17) SF <sub>5</sub> OO + O <sub>3</sub> → SF <sub>5</sub> O + 2O <sub>2</sub>	-46,0	-50,6	-52,6	-36,2	-36,9	-34,5	-34,1
(18) SF <sub>5</sub> OO + NO → SF <sub>5</sub> O + NO <sub>2</sub>	22,3	24,7	25,9	25,0	25,5	26,2	26,7
(19) SF <sub>5</sub> OO + CO → SF <sub>5</sub> O + CO <sub>2</sub>	-68,6	-71,8	-67,5	-68,9	-68,4	-66,8	-66,2

Las reacciones más exotérmicas que involucran al radical SF<sub>5</sub>OO son la (15), (17) y (19) las cuales presentan, a los mejores niveles, valores de  $\Delta H_{r,0}$  promedio de -60,0, -35,4 y -68,3 kcal mol<sup>-1</sup>. Las entalpías calculadas con los métodos DFT convergen, en general, con las derivadas con los métodos compuestos.

Las reacciones que involucran la participación del radical trióxido SF<sub>5</sub>OOO como producto o reactivo se presentan en la Tabla 8. Excepto su reacción con NO, las demás son la naturaleza exotérmica.

Tabla 8. Energética (en kcal mol<sup>-1</sup>) de reacciones del radical  $SF_5OOO$  con especies de interés. El conjunto de base utilizado es 6-311+G(3df)

Reacciones	PBE	TPSS	BLYP	MPWPW91
<i>Reacciones de formación del <math>SF_5OOO</math></i>				
(20) $SF_5 + O_3 \rightarrow SF_5OOO$	$\Delta H_{r,0}$ -42,7	$\Delta H_{r,0}$ -44,9	$\Delta H_{r,0}$ -36,7	$\Delta H_{r,0}$ -41,3
(21) $SF_5O + O_2 \rightarrow SF_5OOO$	-10,3	-5,7	-7,1	-8,7
(22) $SF_5OO + O \rightarrow SF_5OOO$	-72,3	-63,9	-65,2	-69,8
(23) $SF_5OO + O_3 \rightarrow SF_5OOO + O_2$	-32,8	-36,9	-32,2	-33,0
<i>Reacciones del radical <math>SF_5OOO</math></i>				
(24) $SF_5OOO + O \rightarrow SF_5OO + O_2$	-69,5	-61,1	-68,7	-68,6
(25) $SF_5OOO + O_3 \rightarrow SF_5OO + 2O_2$	-29,9	-34,1	-35,7	-31,9
(26) $SF_5OOO + NO \rightarrow SF_5OO + NO_2$	14,1	18,7	16,0	14,3
(27) $SF_5OOO + CO \rightarrow SF_5OO + CO_2$	-72,1	-68,1	-69,8	-72,2

Como se mencionó anteriormente, la alta complejidad molecular del radical  $SF_5OOO$  y el alto consumo de recursos computacionales fueron los impedimentos por el cuales no pudieron emplearse los métodos  $Gn$  en el estudio de la reactividad del radical trióxido.

#### 4.3.3 Reacciones de derivados de los $SF_5O_n$ en la atmósfera

Al analizar las reacciones de los  $SF_5O_n$  se puede apreciar la aparición de productos secundarios los cuales pueden llegar a ser finalmente degradados en la atmósfera. Kronberg y colaboradores<sup>10</sup> consideran los compuestos  $SF_4O$ ,  $SO_2F_2$  y  $H_2SO_4$  como derivados principales (ver Figura 1).

A continuación se presentan las propiedades moleculares y las reacciones de los derivados  $SF_4O$  y  $SO_2F_2$ . En la Tabla 9 se muestran los parámetros geométricos derivados para estos compuestos.

Nuestros resultados indican que el  $SF_4O$  presenta una conformación bipiramidal trigonal ( $AX_4Y$ ) con simetría de equilibrio  $C_{2v}$ . Las distancias y ángulos obtenidos con los funcionales B3LYP, BMK y M06-2X para el  $SF_4O$  son comparables con los datos experimentales obtenidos por Kimura y colaboradores<sup>24</sup> y similares a los teóricos de Grant y colaboradores<sup>25</sup> calculados al nivel CCSD(T)/aV(T+d)Z (ver Tabla 9). En efecto, solo diferencias de aproximadamente  $\pm 0,02$  Å y  $\pm 1,1^\circ$  han sido observadas. En el año 1978 Benson<sup>26</sup> revisó la termoquímica de moléculas que contienen azufre y

estimó indirectamente un valor de  $-226,0 \pm 4,0$  kcal mol<sup>-1</sup> para la entalpía de formación del SF<sub>4</sub>O a 298 K. Mucho más recientemente, Grant y colaboradores<sup>25</sup> propusieron el valor  $\Delta H_f^\circ$  de  $-215,4$  kcal mol<sup>-1</sup> a partir de resultados obtenidos con métodos teóricos de alto nivel y costo computacional.

Tabla 9. Parámetros estructurales del SF<sub>4</sub>O y SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> calculados con diferentes funcionales y el conjunto de base 6-311+G(3df). Las longitudes de enlaces están expresadas en Å y los ángulos en grados

SF <sub>4</sub> O (C <sub>2v</sub> )	B3LYP	BMK	M06-2X	Exp. <sup>b</sup>	Ref. <sup>c</sup>
r(S-F)	1,615	1,591	1,594	1,602	1,605
r(S-F') <sup>a</sup>	1,559	1,535	1,539	1,539	1,548
r(S-O)	1,412	1,401	1,405	1,422	1,416
∠(OSF)	97,9	97,7	97,7		97,8
∠(OSF') <sup>a</sup>	123,6	123,9	123,9	122,8	123,8
∠(OSO)					
SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (C <sub>2v</sub> )				Ref. <sup>d</sup>	Ref. <sup>e</sup>
r(S-F)	1,555	1,531	1,534	1,530	1,593
r(S-O)	1,408	1,397	1,399	1,405	1,428
∠(FSF)	95,3	95,4	95,3	96,1	
∠(OSO)	125,0	124,8	124,8	124,0	126,0

<sup>a</sup> Valores promedio para las distancias y ángulos de los átomos F';

<sup>b</sup> Valores experimentales de Ref. 24;

<sup>c</sup> Valores CCSD(T)/aV(T+d)Z de Ref. 25;

<sup>d</sup> Valores experimentales de Ref. 30;

<sup>e</sup> Valores MP2/6-31++G(d,p) de Ref. 31.

El SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>27,28</sup> es un compuesto muy conocido y de importancia atmosférica debido a su alto potencial de calentamiento global (GWP).<sup>29</sup> Una comparación entre nuestra geometría propuesta y otros datos DFT y experimentales<sup>30</sup> se muestra en la Tabla 9. Se aprecia que los funcionales BMK y M06-2X estiman valores para la distancia S-F que están en buen acuerdo con el experimental de 1,530 Å, Contrariamente, el funcional B3LYP y el modelo *ab initio* MP2/6-31++G(d,p)<sup>31</sup> conducen a valores de S-F ligeramente mayores. La distancia S-O y los ángulos de enlaces estimados por todos los funcionales B3LYP, BMK y M06-2X están en buen acuerdo con los valores experimentales reportados en las Tablas NIST-JANAF.

En la Tabla 10 se presentan las entalpías de reacción a 0 K para las reacciones del SF<sub>4</sub>O y SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> con agua, según el esquema propuesto por Kronberg y colaboradores<sup>10</sup>.

Tabla 10. Energética (en kcal mol<sup>-1</sup>) de las reacciones del  $\text{SF}_4\text{O}$  y  $\text{SO}_2\text{F}_2$  con agua. El conjunto de base utilizado en los cálculos DFT es 6-311+G(3df).

Reacciones	DFT			Gn			
	B3LYP	BMK	M06-2X	G3B3	G3MP2B3	G4	G4MP2
	$\Delta H_{r,0}$						
(28) $\text{SF}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_2\text{F}_2 + 2\text{HF}$	-63,7	-66,7	-62,9	-68,8	-68,9	-67,4	-67,1
(29) $\text{SO}_2\text{F}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HF}$	-4,7	-7,0	-7,9	-8,5	-8,4	-6,6	-6,1

La reacción de hidrólisis del  $\text{SF}_4\text{O}$  (28) es altamente exotérmica, mientras que la reacción de hidrólisis del  $\text{SO}_2\text{F}_2$  (29) presenta una entalpía promedio de -7,4 kcal mol<sup>-1</sup>. Esta es comparable con la reacción  $\text{SO}_2\text{F}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{SO}_3\text{F} + \text{HF}$  (30) investigada por Papadimitriou y colaboradores,<sup>31</sup> para la cual calcularon una entalpía de -6,2 kcal mol<sup>-1</sup> al nivel CCSD(T). Sin embargo, probablemente la reacción (29) es un proceso global y no uno elemental.

En Tabla 11 se pueden observar otras reacciones estudiadas para el compuesto  $\text{SO}_2\text{F}_2$  a los niveles de teoría CCSD(T)/IB+dDT, CCSD(T)/IBa+dDT y B3PW91/aug-cc-pV(T+d)Z. La mayor parte de estos procesos son endotérmicos y por ende muy lentos en la gran mayoría de los casos prácticos.

Tabla 11. Energética (en kcal mol<sup>-1</sup>) de reacciones del  $\text{SO}_2\text{F}_2$  con HO y Cl (Ref. 31)

Reacciones de $\text{SO}_2\text{F}_2$	B3P86	CCSD(T)	
	aug-cc-pV(T+d)Z	IB+dDT	IBa+dDT
(30) $\text{SO}_2\text{F}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{SO}_3\text{F} + \text{HF}$	-10,5	-6,1	-6,3
(31) $\text{SO}_2\text{F}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{SO}_2\text{F} + \text{HOF}$	53,3	58,7	58,1
(32) $\text{SO}_2\text{F}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{SOF}_2 + \text{HO}_2$	28,2	36,3	34,9
(33) $\text{SO}_2\text{F}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{SO}_2\text{FOH} + \text{F}$	14,3	11,8	12,6
(34) $\text{SO}_2\text{F}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{SO}_2\text{F} + \text{ClF}$	41,1	48,9	47,4
(35) $\text{SO}_2\text{F}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{SOF}_2 + \text{ClO}$	30,2	39,0	37,2

Otro tipo de reacciones investigadas por Papadimitriou<sup>31</sup> y colaboradores involucran la reacción del  $\text{SO}_2\text{F}_2$  y el oxígeno atómico excitado en su primer nivel,  $\text{O}(^1\text{D})$ . A pesar de que este proceso es altamente exotérmico ninguno de los productos postulados teóricamente han sido detectados en sus experimentos. La baja reactividad química del compuesto  $\text{SO}_2\text{F}_2$  demostrada experimental y teóricamente es consistente con un largo tiempo de vida atmosférica para este compuesto de efecto invernadero.

En la Figura 4 se muestra un esquema termodinámico para la coordenada de reacción basado en las energías promedio estimadas para los posibles procesos que podrían participar en la química de los radicales  $SF_5O_n$  en la atmósfera. Esta figura contiene parte de la información contenida en las Tablas 5-8 y 10. Debe notarse que no se indican las energías de activación de los procesos indicados. Sin embargo, es bien sabido que muchas reacciones altamente exotérmicas, como varias de las presentes, son solo débilmente activadas. Esto constituye el llamado principio de Evans-Polanyi el cual establece que, en general, los productos más estables que se forman en un dado proceso transcurren a través de estados de transición con energías menores.

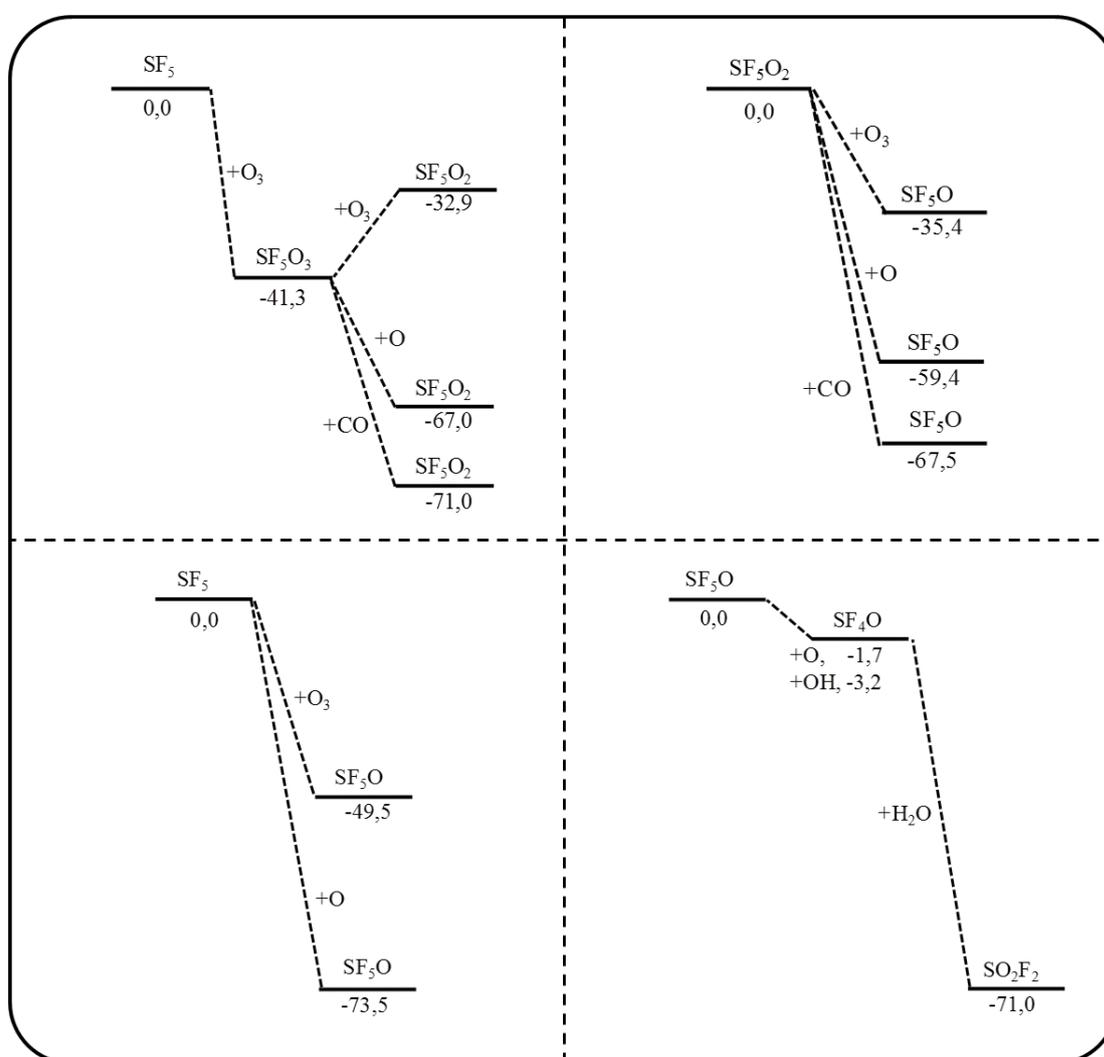


Figura 4. Diagrama esquemático de la coordenada termodinámica de reacción (en kcal mol<sup>-1</sup>) para algunos procesos de los radicales  $SF_5O_n$ .

Como se puede observar en el gráfico anterior las reacciones de los radicales  $SF_5O_n$  con las especies  $O(^3P_2)$ ,  $O_3$  son normalmente altamente exotérmicas, y son además, por lo arriba expuesto, los canales de entrada más probables. Considerando la reacción entre el radical  $SF_5$  y el  $O_3$  para formar el radical trióxido  $SF_5OOO$ , se aprecia un par de reacciones que conducen a la formación del radical  $SF_5OO$ . Estos son procesos muy exotérmicos, especialmente los del radical trióxido y las especies  $CO$  y  $O(^3P_2)$  con valores para  $\Delta H_{r,0}$  de  $-71,0$  y  $-67,0$  kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Subsecuentemente, las especies  $O_3$ ,  $CO$  y  $O(^3P_2)$  reaccionan con el radical peróxido  $SF_5OO$  para convertirlo en el radical óxido  $SF_5O$ .

En nuestro análisis notamos la presencia de una serie de reacciones que involucran al par reactivo  $O(^3P_2)/O_3$  y los radicales  $SF_5O_n$ . Por lo anterior es de esperar que puedan ocurrir reacciones competitivas tales como las series de reacciones de competencia como las reacciones (9) y (22) en los procesos reactivos de los radicales  $SF_5O_n$ . Aunque las reacciones anteriores sean energéticamente más favorables hacia la formación del trióxido  $SF_5OOO$ , otros agentes como el  $CO$  conducen el modelo hacia los productos de oxidación propuestos en la Figura 4.

Las reacciones expuestas en el gráfico de la coordenada de reacción para los procesos reactivos de los radicales  $SF_5O_n$  (ver Fig. 4) son nuestras reacciones consideradas para proponer un modelo atmosférico de las reacciones de los  $SF_5O_n$  en la atmósfera y compararlo con el modelo propuesto por Kronberg y colaboradores<sup>10</sup> el cual presentaremos a continuación.

#### 4.4 Modelo atmosférico de las reacciones de los $SF_5O_n$ en la atmósfera

La existencia de algunos radicales de la serie  $SF_5O_n$  ha sido demostrada por Kronberg y colaboradores.<sup>10</sup> Ellos aislaron y caracterizaron experimentalmente al radical  $SF_5OOO$  y propusieron un mecanismo de interconversión. El conjunto de reacciones que participan de los complicados mecanismos atmosféricos están relativamente bien conocidas. Por lo que se supone que los radicales  $SF_5O_n$  solo podrían tener un papel secundario, pero que sin embargo es importante cuantificar.

A partir de cálculos computacionales de alto nivel, los cuales fueron descritos en la metodología, ha sido investigada la energética de una serie de reacciones propuestas



reacciona con las especies  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{O}({}^3\text{P}_2)$  para formar los radicales  $\text{SF}_5\text{O}_3$ ,  $\text{SF}_5\text{O}_2$  y  $\text{SF}_5\text{O}$ , respectivamente. Aquí se incluyen el ciclo de reacciones de los radicales  $\text{SF}_5\text{O}_n$  y  $\text{O}({}^3\text{P}_2)/\text{O}_3$ , y las reacciones de reducción, por parte del CO, hasta llegar a la formación del radical  $\text{SF}_5\text{O}$ .

El modelo de Kronberg<sup>10</sup> igualmente considera la formación de los radicales  $\text{SF}_5\text{O}_n$  con las correspondientes reacciones de equilibrio  $\text{SF}_5 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{SF}_5\text{O}_2$  y  $\text{SF}_5 + \text{O}_3 \leftrightarrow \text{SF}_5\text{O}_3 \leftrightarrow \text{SF}_5\text{O} + \text{O}_2$ , (no mostrados en la Figura 1) en donde el radical trióxido es un producto intermediario que es fotolizado rápidamente a  $\text{SF}_5\text{O}$ . Además se incluye en nuestro modelo las reacciones que involucran a los agentes reductores NO, CO y  $\text{O}_3$ . Nuestros cálculos teóricos descartan la participación de las reacciones entre los radicales  $\text{SF}_5\text{O}_n$  y el NO debido a la naturaleza endotérmica de las reacciones entre estas moléculas (ver Tablas 6 a 8). Esto contrasta con el mecanismo de formación de  $\text{SF}_4\text{O}$  propuesto por Kronberg<sup>10</sup> que supone que esta molécula se forma a través de trazas de NO. En efecto, precisamente la reacción clave según Kronberg<sup>10</sup> es  $\text{SF}_5\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{SF}_4\text{O} + \text{FNO}$ , la cual según nuestros cálculos es más de  $150 \text{ kcal mol}^{-1}$  endotérmica. Luego de estudiar la energética de las reacciones del  $\text{SF}_5\text{O}$  con diferentes especies ( $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , NO, CO, Cl, etc.) se encontró que los radicales  $\text{O}({}^3\text{P}_2)$  y OH son los principales candidatos para la formación de  $\text{SF}_4\text{O}$  *via*  $\text{SF}_5\text{O}$ .

Kronberg<sup>10</sup> propone que el  $\text{SF}_4\text{O}$  se difunde desde regiones altas de la estratósfera hacia regiones más bajas donde se encuentra una mayor concentración de aire húmedo. De esta manera se forma el  $\text{SO}_2\text{F}_2$  por hidrólisis del  $\text{SF}_4\text{O}$ . Posteriormente el  $\text{SO}_2\text{F}_2$  es hidrolizado lentamente para ser convertido finalmente en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , el cual es depositado en la atmósfera por diferentes procesos naturales. Nuestro modelo considera también la reacción de hidrólisis del  $\text{SF}_4\text{O}$  para formar el  $\text{SO}_2\text{F}_2$  debido a su alta exotermicidad (Tabla 10). Sin embargo, sugerir la formación del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  supone la participación de una serie de reacciones complejas, las cuales están siendo investigadas en nuestro laboratorio.

Papadimitriou<sup>31</sup> ha propuesto que el  $\text{SO}_2\text{F}_2$  puede reaccionar con el radical OH y producir el  $\text{SO}_3\text{F}$  (30). Nuestros cálculos indican que la reacción  $\text{SO}_2\text{F}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{SO}_3\text{F} + \text{HF}$  es unas  $6 \text{ kcal mol}^{-1}$  más exotérmica, mientras que otros canales de la misma naturaleza son lo suficientemente endotérmicos para hacerlos despreciables respecto al

anterior. Por otra parte, la experiencia ganada en años de trabajar con los radicales  $\text{SO}_3\text{F}$  (el cual está en un rango amplio de temperaturas en equilibrio con su dímero, el peróxido  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ ) nos ha enseñado que este sistema es muy sensible a trazas de  $\text{H}_2\text{O}$  y que su presencia conduce a la formación final de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Es importante mencionar que aunque el mecanismo da valiosa información termodinámica de los varios procesos químicos de los radicales  $\text{SF}_5\text{O}_n$ , una más precisa confirmación requiere el cálculo de barreras electrónicas y propiedades de los estados de transición involucrados. Este es un tema complicado que será considerado a continuación y, que adelantamos, está todavía abierto y sujeto a estudios posteriores que se siguen realizando en nuestro grupo.

#### 4.5 Análisis de especies intermediarias en las reacciones de los radicales $\text{SF}_5\text{O}_n$

En el estudio de las reacciones de los radicales  $\text{SF}_5\text{O}_n$  con las especies reactivas  $\text{O}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_x$ ,  $\text{OH}$ , halógenos, etc., también se investigaron configuraciones intermedias tales como complejos de transición y aductos energéticamente estables los cuales podrían tener participación importante en los procesos mecanísticos. Para las reacciones en las que participan los  $\text{O}_x$  y los radicales  $\text{SF}_5\text{O}_n$  fue imposible identificar alguna estructura intermedia, aún implementando diferentes niveles de teoría. Sin embargo algunas especies intermediarias encontradas para las reacciones entre los radicales óxidos y otras especies, presentan características estructurales que ilustran los procesos reactivos estudiados aquí. A continuación se presentan diferentes configuraciones intermedias tales como aductos y/o complejos de transición encontrados en el análisis de las reacciones de los radicales  $\text{SF}_5\text{O}_n$ . Es importante mencionar que no fue posible encontrar varios de los estados de transición indicando que las barreras electrónicas de tales procesos son pequeñas o inexistentes. Por consiguiente, la exotermicidad de estos procesos dan un indicio de su reactividad. A continuación detallamos los sistemas que se caracterizaron.

##### 4.5.1 Reacción $\text{SF}_5\text{O}_3 + \text{CO}$

Como se describió anteriormente, el radical  $\text{SF}_5\text{OOO}$  puede ser considerado como un complejo formado entre el radical  $\text{SF}_5\text{O}$  y la molécula de  $\text{O}_2$ . Este radical trióxido al reaccionar con el  $\text{CO}$  forma un nuevo complejo compuesto por el radical  $\text{SF}_5$ , la

molécula del oxígeno y el dióxido de carbono. La Figura 6 ilustra un esquema de la superficie de energía potencial (SEP).

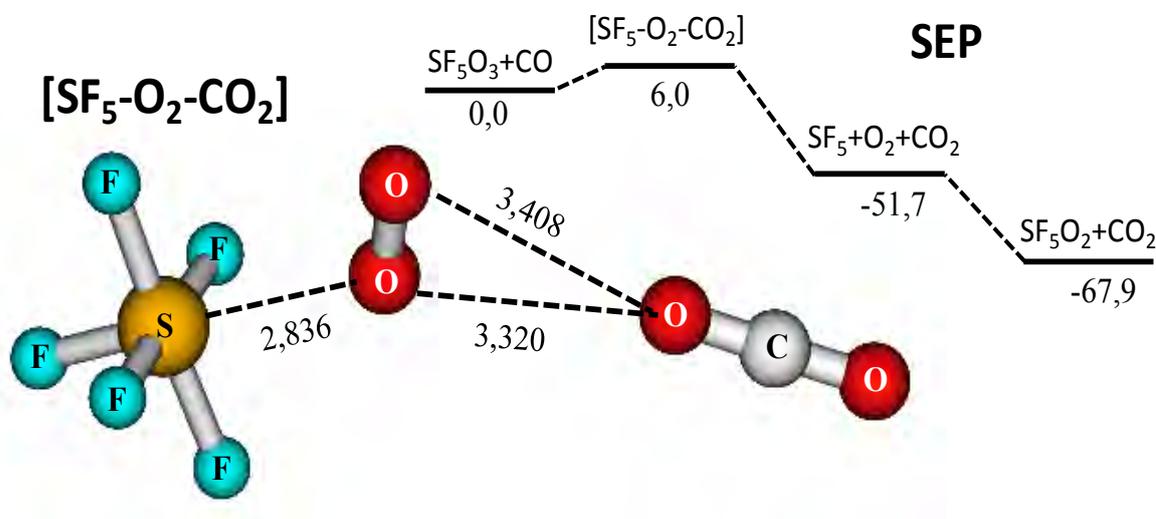


Figura 6. Aducto  $[SF_5-O_2-CO_2]$  estimado para la reacción  $SF_5O_3 + CO$  al nivel B3LYP/6-311+G(3df). Distancias en Å y energías en  $kcal\ mol^{-1}$ .

La estructura anterior calculada al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(3df,3pd) presenta una distancia S-O de 2,836 Å la cual es 1,0 Å mayor a la estimada para el radical peróxido  $SF_5OO$  al mismo nivel de teoría. La distancia O-O correspondiente a la molécula de oxígeno es de 1,202 Å, la cual es similar a la distancia experimental en el  $O_2$ . También se puede observar la interacción entre la molécula  $O_2$  y el  $CO_2$  a 3,320 Å. Las distancias S-F y C-O son comparables a las calculadas para los compuestos  $SF_5$  y  $CO_2$ . Este aducto sugiere una configuración cuasi-lineal entre todos los reactivos, donde el CO captura un átomo de oxígeno del radical trióxido produciéndose en primera instancia el complejo  $[SF_5-O_2-CO_2]$ . Posteriormente el complejo evoluciona formando el radical peróxido  $SF_5OO$  a partir de la interacción directa entre el radical  $SF_5$  y la molécula de oxígeno, como se observa en la SEP mostrada en la Figura 6. Aunque el aducto  $[SF_5-O_2-CO_2]$  se encuentre por encima de los reactivos, el valor varía ligeramente, según el funcional empleado. Las frecuencias armónicas se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12. Frecuencias vibracionales armónicas ( $cm^{-1}$ ) para las especies intermedias obtenidas al nivel teórico B3LYP/6-311++G(3df,3pd).

	Frecuencias vibracionales ( $cm^{-1}$ )
$[SF_5O_2-CO_2]$	8, 11, 17, 20, 23, 24, 43, 56, 59, 163, 208, 306, 397, 450, 451, 457, 512, 544, 668, 668,710, 800, 1373, 1624, 2420.
$[SF_5O-CO_2]$	4, 11, 17, 25, 44, 271, 325, 390, 484, 503, 537, 538, 564, 667, 667, 830, 836, 859, 1373, 2418.
$SF_5OOH$	97, 222, 259, 310, 349, 367, 427, 450, 458, 505, 524, 548, 567, 603, 617 (610) <sup>a</sup> , 796 (725) <sup>a</sup> , 832, 843 (880) <sup>a</sup> , 957 (920) <sup>a</sup> , 1432 (1385) <sup>a</sup> , 3711 (3560) <sup>a</sup> .
$[SF_5OOH]^*$	667i, 27, 230, 236, 254, 264, 341, 367, 397, 483, 520, 523, 538, 542, 555, 668, 769, 791, 923, 1070, 3672.
$[SF_4O-FOH]$	4, 20, 29, 45, 47, 54, 165, 243, 500, 503, 510, 532, 579, 703, 752, 816, 947, 1328, 1399, 3729.

<sup>a</sup> Valores experimentales de Ref. 32.

#### 4.5.2 Reacción $SF_5O_2 + CO$

El aducto encontrado para la reacción  $SF_5O_2 + CO$  se presenta en la Figura 7. Se puede observar una distancia O-O de 3,085 Å, la cual sugiere la captura de un átomo de oxígeno por parte del CO para formar el óxido  $SF_5O$ .

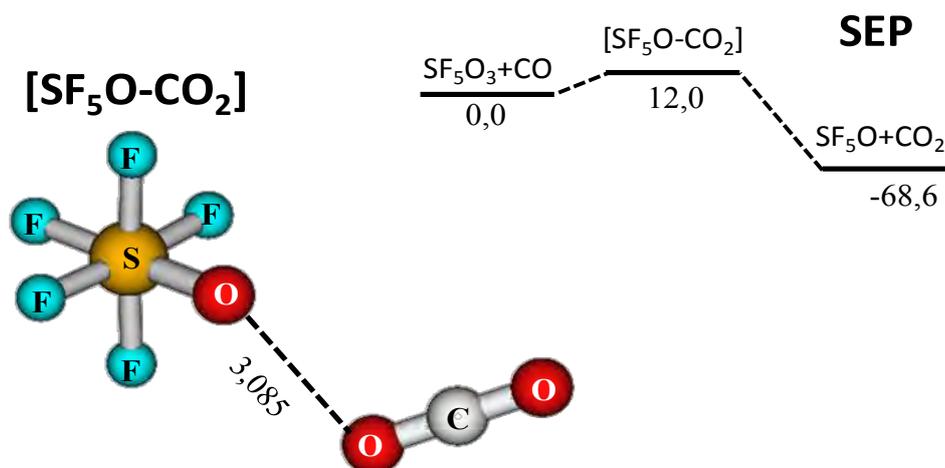


Figura 7. Aducto  $[SF_5O-CO_2]$  estimado para la reacción  $SF_5O_2 + CO$  al nivel B3LYP/6-311++G(3df). Distancias en Å y energías en  $kcal\ mol^{-1}$ .

Las distancias S-F, S-O y C-O obtenidas son parecidas a las estimadas para los compuestos  $\text{SF}_5\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df). Las frecuencias vibracionales armónicas para el aducto  $[\text{SF}_5\text{O-CO}_2]$  se enlistan en la Tabla 12.

#### 4.5.3 Reacción $\text{SF}_5\text{O} + \text{OH}$

Los cálculos B3LYP/6-311+G(3df) realizados para la reacción entre el  $\text{SF}_5\text{O}$  y OH conducen a la formación del peróxido  $\text{SF}_5\text{OOH}$ . Este compuesto fue sintetizado por primera vez por Darryl DesMarteau<sup>33</sup> en 1972 a partir de la reacción  $\text{SF}_5\text{OOC}(\text{O})\text{F} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SF}_5\text{OOH} + \text{CO}_2 + \text{HF}$  y su identificación fue realizada por espectroscopía IR,  $^{19}\text{F}$ -NMR y de masas. Sin embargo, no existen datos de sus propiedades estructurales. Nuestros resultados estiman una distancia promedio para el enlace S-F de 1,622 Å, para los átomos de flúor en posición ecuatorial, y de 1,612 Å la distancia S-F. Las distancias S-O, O-O y OH calculadas son 1,718, 1,415 y 0,972 Å. Las frecuencias vibracionales armónicas experimentales y teóricas se enlistan en la Tabla 12. La asignación de algunas de las frecuencias se realizó mediante la animación de los modos vibracionales fundamentales. Los valores y la descripción aproximada de los modos es la siguiente: 3711 (estiramiento O-H), 1432 (bending O-H), 956 (estiramiento O-O), 843 (deformación dentro del plano  $\text{SF}_5\text{O}$ ), 831 (deformación fuera del plano  $\text{SF}_5\text{O}$ ) y 616  $\text{cm}^{-1}$  (deformación dentro del plano  $\text{SF}_5\text{O}$ ). Las anteriores asignaciones están en buen acuerdo con las realizadas por DesMarteau<sup>33</sup>. DesMarteau encontró dificultades para la asignación de la señal correspondiente al estiramiento O-O por lo que tentativamente a partir de un espectro Raman le asignó el valor observado de 735  $\text{cm}^{-1}$ . En la Figura 8 se observa la superficie de energía potencial para la reacción  $\text{SF}_5\text{O} + \text{OH}$ , en ella se puede observar la naturaleza endotérmica de la formación del  $\text{SF}_5\text{OOH}$ .

El estado de transición encontrado  $[\text{SF}_5\text{OOH}]^*$  presenta una frecuencia imaginaria de 667  $\text{cm}^{-1}$ , la cual corresponde al bending del fragmento FOH que se separa del  $\text{SF}_4\text{O}$ . Las distancias de enlaces S-F y S-O calculadas son 1,635 y 1,524 Å, respectivamente. Además se encontró una estructura intermedia  $[\text{SF}_4\text{O-FOH}]$  que muestra al compuesto FOH interaccionando con el  $\text{SF}_4\text{O}$ . Las frecuencias vibracionales de ambas especies se presentan en la Tabla 12. De acuerdo a la energética obtenida, es evidente que la reacción (7) es imposible que ocurra.

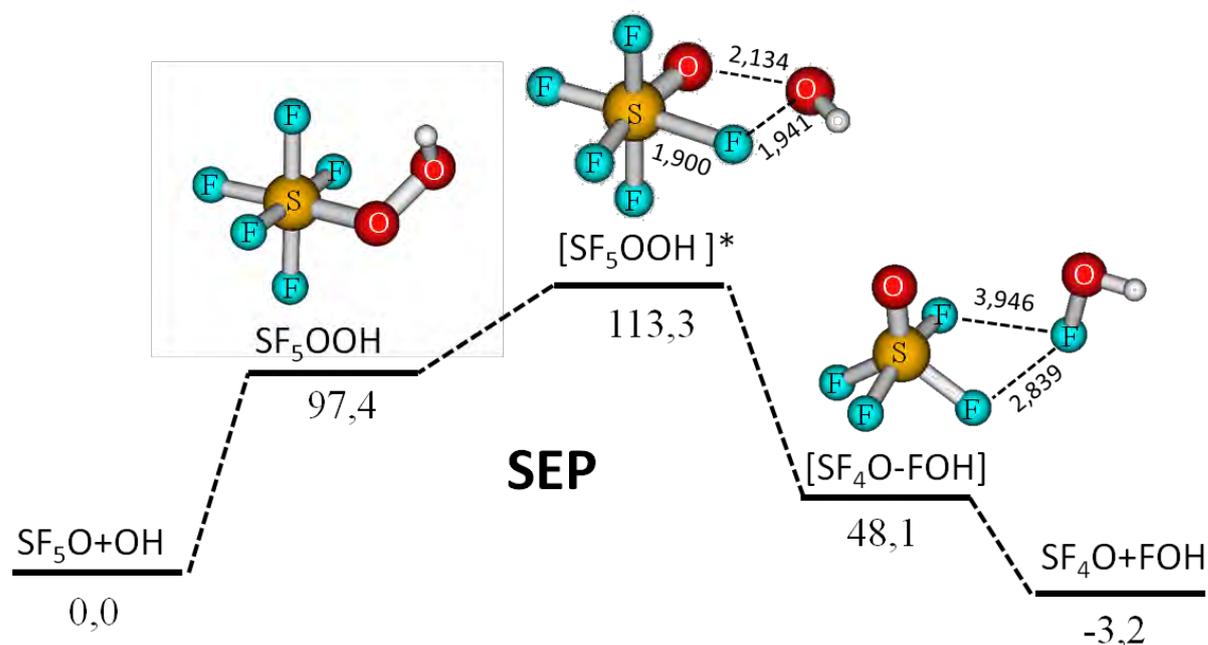


Figura 8. Esquema de la Superficie de energía potencial para la reacción  $SF_5O + OH$  estimada al nivel B3LYP/6-311+G(3df). Distancias en Å y energías en  $\text{kcal mol}^{-1}$ .

#### 4.6 Conclusiones

Se emplearon diversas aproximaciones de la teoría del funcional de la densidad y métodos post Hartree-Fock para estudiar las conformaciones moleculares, frecuencias vibracionales y la energética de diversos procesos químicos en los que participan los radicales de la serie  $SF_5O_n$  ( $n=1,3$ ). Las propiedades estructurales de los radicales  $SF_5O$  y  $SF_5O_2$  fueron estimadas correctamente, acorde con los datos experimentales disponibles en la literatura. Por otra parte, el radical  $SF_5O_3$  presenta diferentes isómeros estructurales  $C_1$ ,  $C_s$  y  $C_s'$ , cuya estabilidad depende sensiblemente del funcional y el conjunto de funciones de base empleado. De acuerdo con nuestro análisis, el conformero  $C_s'$  sería el más estable.

Nuestros cálculos indican que las reacciones de los radicales  $SF_5$ ,  $SF_5O$ ,  $SF_5O_2$  y  $SF_5O_3$  con las especies reactivas  $O(^3P_2)$ ,  $O_2$ ,  $O_3$  y  $CO$  son altamente exotérmicas. Contrariamente, las reacciones de éstos radicales con  $NO$  son endotérmicas y, por consiguiente, poco probable de que ocurran.

Esto nos ha llevado a postular un mecanismo que podría ayudar a comprender el papel que juegan los radicales  $SF_5O_n$  en la química de la atmósfera. El modelo predice la formación de  $H_2SO_4$  a partir de las especies  $SO_4F$  y  $SO_2F_2$  generadas en el esquema de reacciones propuesto. El mecanismo, modifica y amplía el propuesto por Kronberg y colaboradores.<sup>10</sup>

Por otra parte, se estudiaron los canales de reacción y se caracterizaron los estados de transición y las especies intermediarias que participan de las reacciones de los radicales  $SF_5O$  y  $SF_5O_2$  con CO y del  $SF_5O$  con el radical OH.

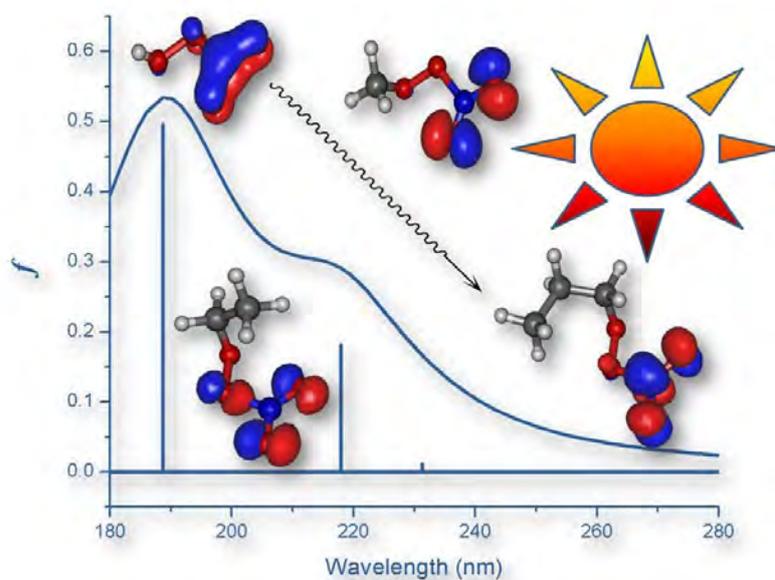
## Referencias

- <sup>1</sup> V. N. Maller, M. S. Naidu, High Voltage Insulation and Arc Interruption in  $SF_6$  and Vacuum, Pergamon, Oxford, 1981.
- <sup>2</sup> D. M. Manos, D. L. Flamm, Plasma Etching: An Introduction, Academic Press, Boston, 1989.
- <sup>3</sup> A. Picard, G. Turban, B. Grolleau, J. Phys. D 19 (1986) 991.
- <sup>4</sup> R. Pinto, K. W. Ramonathan, R. S. Baba, J. Electrochem. Soc. 134 (1987) 165.
- <sup>5</sup> M. Maiss, C. A. M. Brenninkmeijer, Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 3077.
- <sup>6</sup> W. T. Sturges, T. J. Wallington, M. D. Hurley, K. P. Shine, K. Sihra, A. Engel, D. E. Oram, S. A. Penkett, R. Mulvaney, C. A. M. Brenninkmeijer, Science 289 (2000) 611.
- <sup>7</sup> C. I. Merrill, G. H. Cady, J. Am. Chem. Soc. 83 (1961) 298.
- <sup>8</sup> J. Czarnowski, H. J. Schumacher, J. Fluorine Chem. 12 (1978) 497.
- <sup>9</sup> J. Czarnowski, H. J. Schumacher, Int. J. Chem. Kinet. 10 (1978) 111.
- <sup>10</sup> M. Kronberg, S. V. Ahsen, H. Willner, J. S. Francisco. Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 253.
- <sup>11</sup> A. D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648.
- <sup>12</sup> C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B. 37 (1998) 785.
- <sup>13</sup> A. D. Boese and J. M. L. Martin, J. Chem. Phys. 121 (2004) 3405.
- <sup>14</sup> Y. Zhao, D. G. Truhlar, Theor. Chem. Account. 120 (2008) 215.
- <sup>15</sup> W. J. Hehre, L. Radom, P.v. R. Schleyer, J. A. Pople, Molecular Orbital Theory; Wiley: New York. 1986.

- 
- <sup>16</sup> A. G. Baboul, L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 7650.
- <sup>17</sup> L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 124105.
- <sup>18</sup> L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 84108.
- <sup>19</sup> W. Xu, S. Cheng, S. X. Lu, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* 900 (2009) 77.
- <sup>20</sup> S. von Ahsen, H. Willner, J. S. Francisco, *Angew. Chem.* 115 (2003) 4838.
- <sup>21</sup> S. von Ahsen, H. Willner, J. S. Francisco, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 4690.
- <sup>22</sup> J. M. Seminario, P.-O. Lowden, J. R. Sabin, M. C. Zerner, *Advances in Density Functional Theory*, Elsevier, 1998.
- <sup>23</sup> A. Tarnopolsky, A. Karton, R. Sertchook, D. Vuzman, and J.M.L. Martin, *The Journal of Physical Chemistry. A* 112 (2008) 3.
- <sup>24</sup> K. Kimura, S. H. Bauer, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 3172.
- <sup>25</sup> D. J. Grant, M. H. Matus, J. R. Switzer, D. A. Dixon, J. S. Francisco, K. O. Christe, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 3145.
- <sup>26</sup> S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1978) 23.
- <sup>27</sup> P. J. Crutzen, *Geophys. Res. Lett.* 3 (1976) 73.
- <sup>28</sup> T. J. Dillon, A. Horowitz, J. N. Crowley, *Atmos. Chem. Phys.* 8 (2008) 1547.
- <sup>29</sup> V. C. Papadimitriou, R. K. Talukdar, R. W. Portmann, A. R. Ravishankara, J. B. Burkholder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 808.
- <sup>30</sup> M.C. Chase, Jr., *NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph No 9, American Chemical Society, 1998.
- <sup>31</sup> V. C. Papadimitriou, R. W. Portmann, D. W. Fahey, J. Mühle, R. F. Weiss, J. B. Burkholder, *J. Phys. Chem. A*, 112 (2008) 12657.
- <sup>32</sup> R. Y. L. Chim, R. A. Kennedy, R. P. Tuckett, W. Zhou, G. K. Jarvis, D. J. Collins, P. A. Hatherly, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 8403.
- <sup>33</sup> D. D. DesMarteau, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 8933.

# Capítulo 5

## *Termoquímica y estados excitados de peroxinitratos de alquilo*



## Termoquímica y estados excitados de peroxinitratos de alquilo

### Introducción

El estudio del ácido pernítrico (PNA),  $\text{HO}_2\text{NO}_2$  y los peroxinitratos de alquilo,  $\text{R-O}_2\text{NO}_2$ , es de gran interés en la química atmosférica debido a que estos compuestos son fuentes de radicales hidroxilos ( $\text{HO}_x$ ) y óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ),<sup>1,2</sup> reacciones (1) y (2).



En particular, para el PNA, la fotodisociación con luz de 1230 nm induce el proceso (1), mientras que a mayores energías, a 725 nm, se produce la apertura del canal (2).<sup>3</sup> Los óxidos de nitrógeno son importantes en numerosos procesos atmosféricos concernientes al mantenimiento de la producción de ozono en la troposfera y estratosfera.<sup>4</sup> Sin embargo, ellos también tienen activa participación en la contaminación del aire y formación de ácidos.<sup>5</sup> Por ejemplo, durante la noche los  $\text{NO}_x$  son oxidados a  $\text{NO}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}_5$ , los cuales al reaccionar con el vapor de agua favorecen la producción de ácido nítrico, ( $\text{HNO}_3$ ) en la atmosfera.<sup>6</sup>

Varias técnicas experimentales como fluorescencia inducida por laser<sup>7</sup> y espectroscopía *cavity ring-down* han sido empleadas para determinar concentraciones de  $\text{NO}_3$  atmosférico.<sup>8</sup> Medidas *in situ* de concentraciones de peroxinitratos (en mezclas de PNA y peroxinitrato de metilo ( $\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ , MPN)) en la troposfera han sido reportadas a diferentes temperaturas.<sup>9</sup> Estas medidas han ayudado a determinar las propiedades de diversos precursores, algunos nitratos orgánicos, usando modelos atmosféricos.<sup>10</sup>

A pesar de la importancia de estos compuestos, pocos estudios sobre la fotoquímica de peroxinitratos de alquilo se encuentran disponibles. Las moléculas PNA y  $\text{O}_3$  han sido

detectados durante la fotólisis del ácido nítrico en matrices a bajas temperaturas.<sup>11</sup> El espectro de absorción UV-*vis* para el PNA ha sido determinado durante la radiólisis pulsada de soluciones de nitritos y de nitratos.<sup>12</sup> El espectro del MPN ha sido medido por Morel y colaboradores,<sup>13</sup> a baja resolución, entre 210 y 280 nm.

Desde el punto de vista teórico, Saxon y Liu estudiaron la geometría de equilibrio y los estados excitados del PNA en 1985.<sup>14</sup> Más recientemente, métodos multiconfiguracionales tales como el CASPT2/CASSCF<sup>15</sup> y el MRCI/CASSCF<sup>16</sup> han sido utilizados para explorar el espectro UV-*vis* de esta molécula.

Solamente se han realizado cálculos teóricos para el PNA, sorprendentemente, no se han estudiado hasta ahora los espectros para los peroxinitratos R-O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> más simples (R= CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>). Estas moléculas tienen actividad atmosférica y contribuyen al conocimiento de los procesos fotoquímicos que se usan actualmente para modelarla.

Los peroxinitratos de alquilo son compuestos inestables con tiempos de vida del orden de segundos a temperatura y presión ambiente.<sup>17</sup> Debido a esto, estas especies no se pueden aislar fácilmente en el laboratorio y son difíciles de observar en la atmósfera.<sup>18</sup> Ravelo y Francisco han calculado las afinidades protónicas del MPN.<sup>19</sup>

En este capítulo, se estudiaron las entalpías de formación  $\Delta H_{f,298}^{\circ}$  de los peroxinitratos de alquilo. El valor para el PNA está bien determinado experimentalmente<sup>20</sup>, los valores aceptados para algunos otros peroxinitratos han sido recopilados por la IUPAC.<sup>21</sup> Para el MPN, diferentes valores han medidos. Zabel y colaboradores<sup>17</sup> reportaron el valor  $-10,3 \pm 2,6$  kcal mol<sup>-1</sup>. Bridier y colaboradores<sup>18</sup> derivaron el valor  $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -22,2 \pm 0,5$  kcal mol<sup>-1</sup>. Curiosamente, la IUPAC<sup>21</sup> recomienda el valor  $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -10,5$  kcal mol<sup>-1</sup> propuesto por Patrick y Golden.<sup>22</sup> En vista de las dificultades en obtener estimaciones fiables de las entalpías de formación y la falta de datos termoquímicos para este tipo de moléculas, revisamos teóricamente algunos de estos compuestos. Además, en este capítulo presentaremos, las estructuras de equilibrio, las frecuencias vibracionales armónicas y anarmónicas obtenidas a partir cálculos *ab initio* de alto nivel para la familia de peroxinitratos R-O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (R= H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>). Finalmente, se exploró la naturaleza y el espectro de absorción electrónico de algunos peroxinitratos.

## 5.1 Metodología

Las estructuras de equilibrio de los compuestos PNA, MPN, peroxinitrato de etilo ( $C_2H_5O_2NO_2$ , EPN) y peroxinitrato de propilo ( $C_3H_8O_2NO_2$ , PPN) fueron optimizadas bajo la simetría  $C_1$  utilizando el método perturbativo de segundo orden Møller-Plesset (MP2) y el conjunto funciones de base 6-311(*d,p*).<sup>23</sup> Las frecuencias vibracionales armónicas fueron escaladas por el factor 0,9496.<sup>24</sup> Las entalpías de formación a 298 K ( $\Delta H_{f,298}^\circ$ ) fueron obtenidas a partir de las energías de atomización totales y reacciones isodésmicas con los métodos compuestos G3, G3B3, G3MP2B3, G4 y G4MP2.<sup>25,26,27</sup>

Los espectros de absorción vertical para los compuestos PNA, MPN, EPN y PPN han sido calculados a partir de los métodos multiconfiguracionales SA-CASSCF<sup>28</sup> (*State-Average Complete Active Space Self-Consistent-Field*) corregido con la teoría de perturbación de segundo orden en su versión MS-CASPT2<sup>29</sup> (*Multi-State Complete Active Space Perturbation Theory*) usando las geometrías obtenidas al nivel MP2/6-311G(*d,p*). Los cálculos MS-CASPT2/CASSCF fueron llevados a cabo empleando el conjunto de base ANO-L (*Atomic Natural Orbital Large*).<sup>30</sup> En este orden, tres espacios activos diferentes (*Active Space, AS*) fueron examinados para las moléculas estudiadas.

Los espectros de absorción obtenidos al nivel MS-CASPT2/CASSCF fueron comparados con métodos más económicos tales como la teoría funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT)<sup>31</sup> y la aproximación *coupled-cluster* de segundo orden (CC2).<sup>32</sup> Los cálculos TD-DFT fueron llevados a cabo usando el funcional B3LYP combinado con tres diferentes conjunto de bases de Pople: 6-31G(d), 6-31+G(*d,p*) y 6-311++G(3*df*,3*pd*).<sup>23</sup> Las energías de excitaciones al nivel CC2 fueron obtenidas usando el conjunto de base TZVP<sup>33</sup> en combinación con aproximación de resolución de identidad<sup>34</sup> (RI), la cual transforma cuatro integrales electrónicas de dos centros en una de tres centros, dando lugar a importantes ahorros de costo computacional.

Las optimizaciones de las geometrías, los cálculos termoquímicos y las energías de excitaciones electrónicas con TD-DFT fueron obtenidos con el programa GAUSSIAN-09.<sup>35</sup> Los espectros al nivel RI-CC2 se realizaron con el programa TURBOMOLE 6.1.<sup>36</sup>

Finalmente, los cálculos MS-CASPT2/CASSCF fueron obtenidos con el programa MOLCAS 7.2.<sup>37</sup>

## 5.2 Geometrías moleculares y frecuencias vibracionales

Como se mencionó en la sección 5.2 las estructuras de equilibrio para los compuestos PNA, MPN, EPN y PPN fueron optimizadas al nivel de teoría MP2/6-311(*d,p*). En la Figura 1 se presentan las estructuras simplificadas de los compuestos peroxídicos investigados.

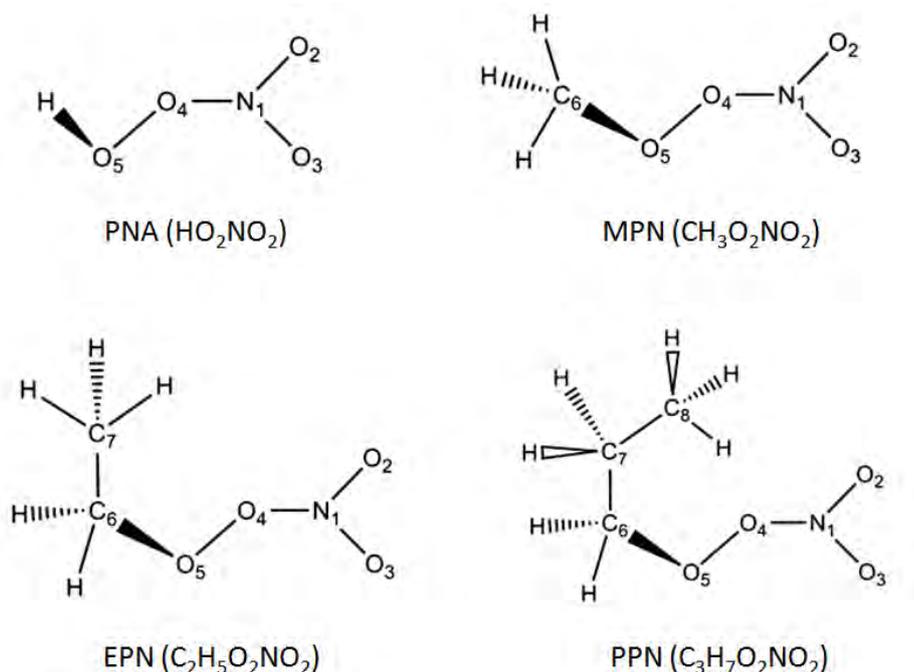


Figura 1. Geometrías de los peroxinitratos de alquilo estudiados.

Las longitudes de enlace, los ángulos de enlace y ángulos diedros de las cuatro moléculas estudiadas se presentan en la Tabla 1. Además, también se presentan valores experimentales de algunos compuestos relacionados los cuales nos han permitido comparar nuestros resultados. Cabe destacar que aunque en todas las moléculas el grupo  $\text{O}_2\text{NO}_2$  es casi plano, el sistema no presenta simetría debido a que el hidrógeno y los radicales alquílicos son casi perpendiculares al plano.

Los parámetros geométricos para el PNA han sido calculados teóricamente a los niveles HF/6-311++G(*d,p*), B3LYP/6-311++G(*d,p*), QCISD/6-31G(*d,p*), MP2/6-311++G(2*df*,2*pd*)<sup>15</sup> y CCSD(T)/cc-pVDZ,<sup>16</sup> Por otra parte, para el MPN fue empleado el método de interacción de configuraciones cuadráticas con simple, dobles y triples

excitaciones QCISD(T) con los conjuntos de base 6-311++G(2d,2p), 6-311++G(2df,2p) y 6-311++G(3df,3pd).<sup>20</sup>

Tabla 1. Parámetros geométricos para las moléculas PNA, MPN, EPN y PPN al nivel MP2/6-311G(*d,p*). Distancias en Å y ángulos en grados.

	PNA	MPN	EPN	PPN	Valores experimentales		
					CH <sub>3</sub> ONO <sub>2</sub> <sup>c</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ONO <sub>2</sub> <sup>d</sup>	
<i>r</i> (N-O <sub>2</sub> )	1,195	1,195	1,192	1,192	HNO <sub>3</sub> :1,211 <sup>a</sup>	1,205	1,215
<i>r</i> (N-O <sub>3</sub> )	1,193	1,193	1,197	1,195	HNO <sub>3</sub> :1,199 <sup>a</sup>	1,208	1,215
<i>r</i> (N-O <sub>4</sub> )	1,531	1,531	1,523	1,539	HNO <sub>3</sub> :1,406 <sup>a</sup>	1,402	1,407
<i>r</i> (O-O)	1,398	1,397	1,402	1,398	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :1,335 <sup>a</sup>	1,408 <sup>e</sup>	
<i>r</i> (O-H)	0,966				H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :0,977 <sup>a</sup>		
<i>r</i> (C-O)		1,424	1,433	1,434		1,437	1,430
<i>r</i> (C-C)			1,518	1,520		1,519	1,528
<i>r</i> (C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub> )				1,529			
∠(O <sub>2</sub> NO <sub>4</sub> )	109,3	109,3	116,6	116,1	HNO <sub>3</sub> :113,8 <sup>a</sup>	118,1	118,0
∠(O <sub>3</sub> NO <sub>4</sub> )	116,0	116,2	109,0	109,2	HNO <sub>3</sub> :115,9 <sup>a</sup>	112,4	111,0
∠(NO <sub>4</sub> O <sub>5</sub> )	108,3	108,2	108,5	107,8	102,9 <sup>b</sup>	108,6	109,9
∠(HO <sub>4</sub> O <sub>5</sub> )	102,2				H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :104,1 <sup>a</sup>		
∠(COO)		107,6	107,7	108,8			
∠(CCO)			114,0	113,4			106,6
∠(CCC)				114,7			
<i>D</i> (OONO <sub>2</sub> )	170,9	176,3	-0,9	4,2			
<i>D</i> (OONO <sub>3</sub> )	-10,3	-3,6	-179,7	-175,9			
<i>D</i> (HOON)	88,5				72,8 <sup>b</sup>		
<i>D</i> (COON)		93,5	-105,0	-94,5			
<i>D</i> (CCOO)			67,8	-79,4			
<i>D</i> (CCCO)				68,1			

<sup>a</sup>Valores tomados de Ref. 41; <sup>b</sup>Ref. 38; <sup>c</sup>Ref. 39; <sup>d</sup>Ref. 40; <sup>e</sup>Ref. 42.

Los cálculos con el método MP2 produce valores razonablemente comparables con los obtenidos por los métodos teóricos mencionados anteriormente (para comparar ver referencias citadas) y con datos experimentales como se puede observar en la Tabla 1. De modo que, estamos seguros de que las geometrías obtenidas para EPN y PPN son lo suficientemente precisas para extraer tendencias generales. Se puede notar que las longitudes de enlace N-O<sub>2</sub> y N-O<sub>3</sub> no varían de forma apreciable al aumentar la cadena alquílica, las cuales son aproximadamente entre 0,01-0,02 Å más cortas que en el HNO<sub>3</sub>, peroxinitrato de metilo y peroxinitrato etilo. A su vez, el enlace interno N-O<sub>4</sub> es aproximadamente 0,1 Å más largo que el correspondiente al HNO<sub>3</sub>.<sup>41</sup> Para el enlace

peróxido O-O los valores 1,398, 1,397, 1,402 y 1,398 Å han sido obtenidos para PNA, MPN, EPN y PPN, respectivamente. Estos valores son muy cercanos al valor experimental de 1,408 Å obtenido a partir de experimentos de microondas y difracción electrónica del peroxinitrato de trifluoroacetilo<sup>42</sup>, y al valor aceptado para el HO-OH de 1,456 Å.<sup>43</sup>

Los ángulos ONO obtenidos para el EPN y PPN son comparables a los ángulos análogos en los compuestos CH<sub>3</sub>ONO<sub>2</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONO<sub>2</sub>. Las estructuras de equilibrio para los compuestos PNA y MPN presentan conformación *cis* en relación a los átomos de oxígeno O<sub>3</sub> y O<sub>5</sub> (ver Figura 2). Se puede notar que debido al aumento del tamaño de la cadena alquílica, los compuestos EPN y PPN presentan conformación *trans*, esto se puede notar con los valores para el ángulo diedro  $D(\text{OONO}_3)$  de 10,3°, 3,6°, 179,7° y 175,9° para PNA, MPN, EPN, y PPN, respectivamente.

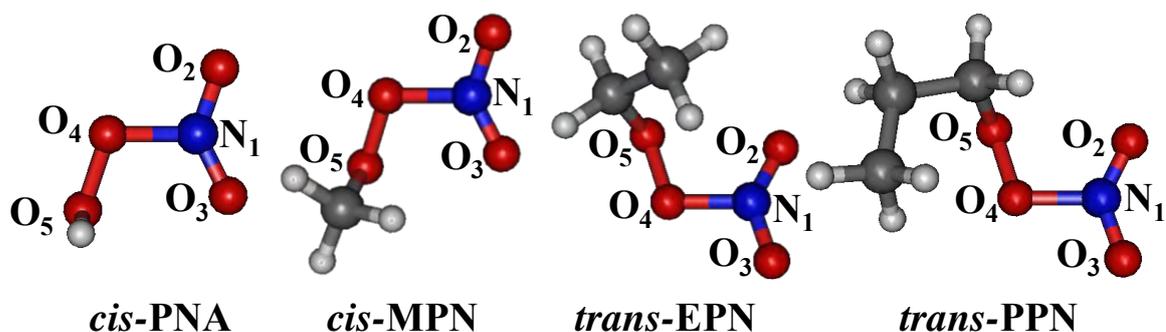


Figura 2. Conformaciones *cis* y *trans* de los compuestos R-O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (R= H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>).

En la Tabla 2 se presentan las más relevantes frecuencias vibracionales armónicas, anarmónicas, las asignaciones y los valores experimentales disponibles de los alquil peroxinitratos.<sup>18</sup> Los valores calculados con los métodos B3LYP y MP2 con largos conjuntos de base han sido reportados por *Chen y Hamilton*,<sup>15</sup> estos resultados son muy similares a los obtenidos por nosotros a excepción de la asignación correspondiente al modo vibracional a 722 cm<sup>-1</sup> en el compuesto PNA, para la cual nosotros hemos asignado como un wagging NO<sub>2</sub>, coincidiendo con lo reportado por *Appelman y Gostzola*<sup>41</sup>. El modo vibracional a 803 cm<sup>-1</sup> que presentaron todos los compuestos ha sido asignado a un stretching NO, el cual está en acuerdo a lo propuesto en Ref. 15.

En general, los valores experimentales se reproducen muy bien con nuestros cálculos, siendo estos subestimados en menos de 7%. Observamos que en todas las series, las frecuencias para el grupo O-ONO<sub>2</sub> son muy similares. Las diferencias más notables

entre los compuestos MPN, EPN y PPN se encuentran en las vibraciones de estiramiento CH (stretching) de la parte alquílica.

Tabla 2. Frecuencias vibracionales armónicas y anarmónicas (en corchetes) (en  $\text{cm}^{-1}$ ) para el PNA, MPN, EPN y PPN al nivel de teoría MP2/6-311G(*d,p*). Valores experimentales entre paréntesis.

	PNA	MPN	EPN	PPN
NO <sub>2</sub> wag	696 [716] (722) <sup>a</sup>	684 [703] (716) <sup>d</sup>	684 [707]	681 [698]
NO str.	761 [790] (803) <sup>b</sup>	754 [788] (821) <sup>d</sup>	752 [789]	749 [778]
OO str.	938 [955] (945) <sup>a</sup>	892 [916] (880) <sup>d,e</sup>	906 [927]	962 [926]
CO str.		1008 [1027] (988) <sup>d</sup>	1032 [1055]	987 [985]
sym. NO <sub>2</sub> str.	1270 [1323] (1304) <sup>c</sup>	1265 [1319] (1299) <sup>d</sup>	1259 [1306]	1261 [1304]
OOH bend	1354 [1391] (1397) <sup>c</sup>			
asym. NO <sub>2</sub> str.	1866 [1941] (1728) <sup>c</sup>	1860 [1936] (1724) <sup>d</sup>	1859 [1933]	1862 [1936]
OH str.	3623 [3623] (3540) <sup>c</sup>			
sym. C-H str.		2926 [3029] (2951) <sup>d</sup>	2933 [3001]	2924 [2961]
asym. C-H str.		3017 [3037] (3040) <sup>d</sup>	3017 [3042]	3004 [3028]

<sup>a</sup> Valores tomados de Ref. 47, <sup>b</sup> Ref. 44 y <sup>d</sup> Ref.18. <sup>e</sup> Los valores corresponden a CF<sub>3</sub>OONO<sub>2</sub> en Ref.48.

### 5.3 Termoquímica

Como se menciona en la sección 5.2, las entalpías de formación a 298 K para PNA, MPN, EPN y PPN fueron estimadas a partir de energías de atomización totales y esquemas de reacciones isodésmicas. Los resultados obtenidos a partir de primer método se encuentran listados en la Tabla 3.

Se puede observar que todos los métodos compuestos *Gn* conducen a valores similares para todos los compuestos estudiados. Para el PNA, el valor experimental<sup>3</sup> aceptado de  $-12,6 \pm 1,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>23</sup> está en excelente acuerdo con el valor obtenido al nivel de teoría G3 ( $-12,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Sin embargo, es evidente que cualquiera de los valores G3B3,

G3MP2B3, G4 y G4MP2 también están acordes, puesto que están dentro del error experimental, y como tales, son igualmente válidos. Dada la precisión química obtenida para el  $\Delta H_{f,298}^{\circ}$  de PNA, esperamos que los valores calculados sean de similar precisión para el resto de los peroxinitratos de alquilo.

Tabla 3. Energías de atomización  $\Sigma D_0$  y entalpías de formación  $\Delta H_{f,298}^{\circ}$  (en kcal mol<sup>-1</sup>) para PNA, MPN, EPN y PPN.

Nivel de teoría	PNA		MPN		EPN		PPN	
	$\Sigma D_0$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$						
G3	409,6	-12,2	684,1	-15,9	966,0	-24,6	1238,2	-25,3
G3B3	411,2	-13,6	683,0	-13,6	962,6	-21,5	1239,4	-26,3
G3MP2B3	409,2	-11,6	680,6	-11,2	960,2	-19,0	1237,0	-23,9
G4	410,9	-13,3	682,5	-13,2	961,9	-20,8	1238,4	-25,5
G4MP2	408,9	-11,3	680,1	-10,8	959,3	-18,3	1235,9	-22,9

Para el MPN, los valores obtenidos de  $\Delta H_{f,298}^{\circ}$  son -15,9, -13,6, -11,2, -13,2 y -10,8 kcal mol<sup>-1</sup> a los niveles de teoría G3, G3B3, G3MP2B3, G4 y G4MP2, respectivamente. Es interesante notar que el valor aceptado por la IUPAC, es el obtenido por Patrick y Golden<sup>22</sup> (-10,5 kcal mol<sup>-1</sup>) por métodos indirectos el cual difiere en 0,3-5,0 kcal mol<sup>-1</sup> respecto a nuestros valores.

En el caso del EPN, el valor aceptado experimentalmente<sup>21</sup> es  $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -15,1$  kcal mol<sup>-1</sup> y nuestros valores estimados a los niveles G3, G3B3, G3MP2B3, G4 y G4MP2 son de -24,6, -21,5, -19,0, -20,8 y -18,3 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Estas entalpías difieren notablemente del valor experimental arriba mencionado.

Para el compuesto PPN no existe un valor experimental con el cual comparar. Nuestros resultados teóricos obtenidos a los niveles G3, G3B3, G3MP2B3, G4 y G4MP2, son -25,3, -26,3, -23,9, -25,5 y 22,9 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente.

El uso de reacciones isodésmicas usualmente producen valores para las entalpías de formación muy buenos, especialmente cuando este método es usado en combinación con los niveles compuestos  $G_n$ .<sup>45</sup> Diferentes tipos de reacciones isodésmicas son posibles para un determinado conjunto de moléculas en combinación con valores experimentales de otras especies las cuales presentamos en la Tabla 4.

Tabla 4. Entalpías de formación experimentales a 298 K (en kcal mol<sup>-1</sup>)<sup>46</sup>

Especies	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	Especies	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$
H <sub>2</sub> O	-57,8±0,0	HNO <sub>3</sub>	-32,1±0,1
HOF	-23,5±1,0	FNO <sub>3</sub>	2,5±0,5
HOCl	-17,9±0,3	ClNO <sub>3</sub>	5,5±0,5
CH <sub>3</sub> OH	-48,0±0,1	CH <sub>4</sub>	-17,8±0,1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-32,5±0,1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-20,0±0,1
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H	-33,2±1,9	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-25,0±0,1

Las reacciones isodésmicas ofrecen muy buenos resultados para la obtención de datos termoquímicos debido a la cancelación de errores sistemáticos inherentes del método de cálculo empleado. En la Tabla 5, se puede observar la convergencia de los valores obtenidos para las entalpías de formación de los peroxinitratos estudiados a través de las distintas reacciones isodésmicas propuestas. Se puede apreciar claramente que a pesar de que los valores calculados para las entalpías de reacción de todas las reacciones difieren aproximadamente entre 0,1-10,0 kcal mol<sup>-1</sup>, esta diferencia tan amplia no se manifiesta en los  $\Delta H_{f,298}$  debido a la mencionada cancelación de errores.

Tomando el promedio de los valores obtenidos a los niveles de teoría G3, G3B3, G3MP2B3, G4 y G4MP2, nosotros estimamos las entalpías de formación de -12,4 ±1,4, -14,6 ±2,2, -22,6 ±2,5 y -26,6 ±1,5 kcal mol<sup>-1</sup> para PNA, MPN, EPN y PPN respectivamente.

El límite de error está determinado por la incertidumbre de los valores termoquímicos experimentales de las especies de la Tabla 4 y sobre la dispersión de los valores calculados en la Tabla 5. Es gratificante ver que los valores obtenidos a partir de esta metodología están acorde con los resultados obtenidos por el método de atomización de energías totales. En la Tabla 6 se han incluido los *mejores valores* recomendados para las entalpías de formación de los compuestos peroxinitratos de alquilo a partir del promedio de todos los resultados. Cabe destacar que nuestros valores recomendados para las entalpías de formación del MPN de -13,8 y el EPN de -21,7 kcal mol<sup>-1</sup> difieren marcadamente con los valores experimentales aceptados de -10,5 y -15,1 kcal mol<sup>-1</sup>. Por otra parte, nuestro mejor valor estimado de -12,4 para el PNA es casi exactamente el valor experimental. En vista de las dificultades experimentales para obtener las entalpías de formación, nosotros recomendamos tomar estos valores como una nueva referencia de los compuestos estudiados aquí.

Tabla 5. Reacciones isodérmicas, entalpías de reacción  $\Delta H_{r,298}$  y entalpías de formación  $\Delta H_{f,298}^{\circ}$  (en kcal mol<sup>-1</sup>) para PNA, MPN, EPN y PPN.

Reacciones isodérmicas	G3		G3B3		G3MP2B3		G4		G4MP2	
	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$								
<i>PNA (HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>)</i>										
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HNO <sub>3</sub> → HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	-6,6	-13,3	-6,5	-13,2	-6,5	-13,3	-6,2	-12,9	-6,2	-13,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + FNO <sub>3</sub> → HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> + HOF	-4,4	-10,9	-4,0	-10,5	-4,0	-10,5	-3,9	-10,4	-3,9	-10,4
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + ClNO <sub>3</sub> → HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> + HOCl	-4,3	-13,5	-4,2	-13,3	-4,4	-13,5	-4,3	-13,4	-4,5	-13,6
<i>MPN (CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>)</i>										
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H + HNO <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	-11,6	-19,0	-7,8	-15,2	-7,8	-15,3	-7,3	-14,7	-7,3	-14,8
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H + FNO <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> + HOF	-9,4	-16,6	-5,3	-12,5	-5,3	-12,5	-5,0	-12,2	-5,0	-12,2
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H + ClNO <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> + HOCl	-9,3	-19,1	-5,5	-15,3	-5,7	-15,5	-5,4	-15,2	-5,7	-15,5
CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HNO <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	-19,7	-16,7	-15,9	-12,8	-15,9	-12,9	-15,4	-12,3	-15,4	-12,4
<i>EPN (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>)</i>										
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + HNO <sub>3</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	-18,0	-27,7	-13,5	-23,1	-13,3	-23,0	-12,8	-22,5	-12,6	-22,3
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + FNO <sub>3</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub> + HOF	-15,8	-25,2	-11,0	-20,4	-10,8	-20,2	-10,5	-19,9	-10,4	-19,8
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + ClNO <sub>3</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub> + HOCl	-15,8	-27,8	-11,2	-23,3	-11,2	-23,3	-10,9	-23,0	-11,0	-23,1
CH <sub>3</sub> OH + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HNO <sub>3</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	-26,2	-25,3	-21,5	-20,7	-21,4	-20,6	-20,8	-20,0	-20,7	-19,9
<i>PPN (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>)</i>										
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + HNO <sub>3</sub> → C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	-13,8	-28,4	-13,5	-28,1	-13,3	-27,9	-12,6	-27,2	-12,4	-27,0
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + FNO <sub>3</sub> → C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub> + HOF	-11,6	-26,0	-11,0	-25,4	-10,8	-25,2	-10,3	-24,7	-10,0	-24,4
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + ClNO <sub>3</sub> → C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub> + HOCl	-11,6	-28,6	-11,2	-28,2	-11,2	-28,2	-10,7	-27,7	-10,7	-27,7
CH <sub>3</sub> OH + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HNO <sub>3</sub> → C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	-22,0	-26,1	-21,5	-25,7	-21,4	-25,5	-20,6	-24,8	-20,4	-24,5

Tabla 6. Mejores valores para las entalpías de formación (en kcal mol<sup>-1</sup>) de los peroxinitratos de alquilo estudiados.

Molécula	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$			Mejores valores
	*Ref.	Atomización	Isodésmicas	
		Valores promedios	Valores promedios	
(PNA) HOONO <sub>2</sub>	-12,6±1,9	-12,4±1,0	-12,4 ±1,4	-12,4±1,4
(MPN) CH <sub>3</sub> OONO <sub>2</sub>	-10,5	-12,9±2,0	-14,6 ±2,2	-13,8±2,2
(EPN) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OONO <sub>2</sub>	-15,1	-20,8±2,5	-22,6 ±2,5	-21,7±2,5
(PPN) C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OONO <sub>2</sub>	--	-24,8±1,4	-26,6 ±1,5	-25,7±1,5

\*Valores referencias 22, 23 y 24.

## 5.4 Espectro de excitación vertical

### 5.4.1 Métodos multiconfiguracionales CASSCF y CASPT2

La selección del espacio activo es crucial en los métodos multireferenciales. En este estudio se seleccionaron 3 espacios activos diferentes para estudiar los estados excitados de los compuestos alquil peroxinitratos.

El primer espacio activo AS1 (AS= *active space*) está compuesto por 10 electrones en 6 orbitales, (10,6). Estos orbitales incluyen: los orbitales enlazantes y antienlazantes ( $\pi_{\text{NO}_2}/\pi^*_{\text{NO}_2}$ ) del grupo nitro NO<sub>2</sub>, el orbital no-enlazante P<sub>NO<sub>2</sub></sub> (con nodo sobre el átomo de nitrógeno), dos pares libres de los átomos de oxígeno del grupo nitro (n<sub>O<sub>2</sub></sub> o ln<sub>O<sub>2</sub></sub> del inglés *lone pairs*) y un orbital tipo  $\pi$  correspondiente al enlace peroxídico O-O, P<sub>OO</sub>.

El AS2, (10,7) el cual está conformado por el AS1 más un orbital virtual, con este AS se estimó si el aumento del número de orbitales virtuales tiene algún efecto sobre la energía. Finalmente, se analizó el extenso AS3, (12,7), que incluye los orbitales del AS1(10,6) más un par libre adicional de los átomos de oxígeno y un orbital virtual.

Con el fin de obtener funciones de onda balanceadas, cinco raíces del mismo peso se estimaron para los cálculos SA-CASSCF para los espacios activos AS1 y AS2, mientras que seis raíces fueron necesarias para el AS3. Para evitar los estados intrusos se utilizó un factor de 0.3 a.u. en los cálculos MS-CASPT2.<sup>47</sup>

El espectro UV-*vis* para el PNA y MPN fue medido por Morel y colaboradores<sup>13</sup> (ver Figura 3) en un rango comprendido entre 200-280 nm.

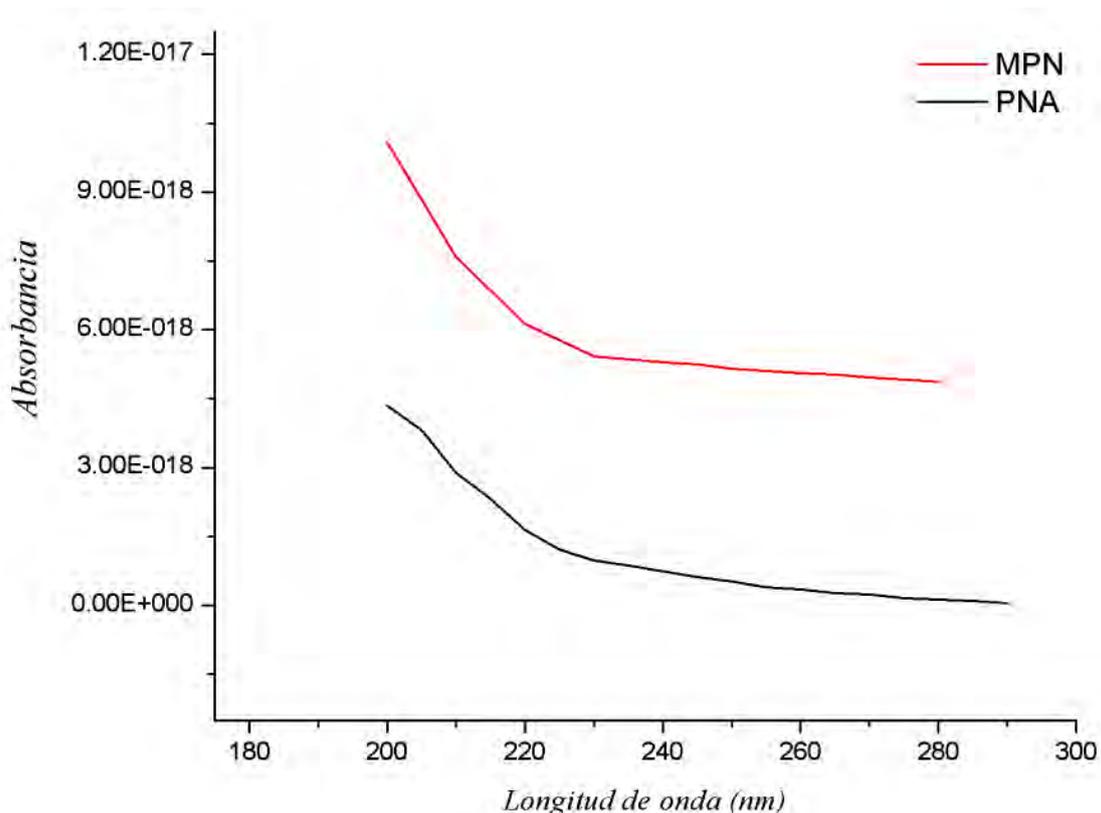


Figura 3. Espectro de Absorción experimental de los compuestos PNA y MPN. (Datos tomados de [http://www.atmosphere.mpg.de/enid/Spectra/Impressum\\_4mz.html](http://www.atmosphere.mpg.de/enid/Spectra/Impressum_4mz.html))

Los autores asignaron el primer hombro centrado que aparece en el espectro entre 255-265 nm a una transición  $n\pi^*$  y al hombro máximo ubicado por debajo de 200 nm (que no se pudo obtener con mejor resolución debido a las limitaciones experimentales) a una transición  $\pi\pi^*$ . Esta última asignación es un poco más intensa en el PNA que para el MPN, aunque las diferencias entre ambas especies no son considerables.<sup>13</sup> En la Tabla 7 se presentan los resultados para los estados excitados con sus respectivas energías, asignaciones y fuerzas del oscilador para los peroxinitratos PNA, MPN, EPN y PPN a los niveles de teoría SA-CASSCF y MS-CASPT2.

Se puede observar, que independientemente del espacio activo, la sección del espectro de absorción de menor energía de todos los compuestos se caracteriza por dos transiciones débiles  $n\pi^*$  en el grupo  $\text{NO}_2$  (ver estados  $S_1$  y  $S_2$  en Tabla 7).

Tabla 7. Energías de excitación vertical  $\Delta E$  (en eV) para SA-CASSCF y MS-CASPT2 (nm entre paréntesis) y fuerzas del oscilador  $f$  de los más bajos estados singletes del PNA, MPN EPN y PPN obtenidos con los diferentes espacios activos AS1, AS2 y AS3.

Estados	Asignación	PNA				MPN			
		SA-CASSCF		MS-CASPT2		SA-CASSCF		MS-CASPT2	
		$\Delta E$	$f$						
AS1(10,6)									
S <sub>1</sub>	$n_{\text{NO}_2}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	5,14 (241)	$0,6 \times 10^{-05}$	4,93 (251)	$0,2 \times 10^{-04}$	5,15 (241)	$0,6 \times 10^{-05}$	4,96 (251)	$0,8 \times 10^{-04}$
S <sub>2</sub>	$n'_{\text{NO}_2}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	5,58 (222)	$0,1 \times 10^{-03}$	5,42 (229)	$0,1 \times 10^{-02}$	5,53 (225)	$0,1 \times 10^{-03}$	5,36 (232)	$0,1 \times 10^{-01}$
S <sub>3</sub>	$P_{\text{O-O}}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	8,75 (142)	0,5	5,90 (210)	0,2	8,76 (142)	0,4	5,69 (218)	0,2
S <sub>4</sub>	$P_{\text{NO}_2}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	9,04 (137)	0,3	6,59 (188)	0,5	9,04 (137)	0,5	6,57 (189)	0,5
AS2(10,7)									
S <sub>1</sub>	$n_{\text{NO}_2}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	4,89 (254)	$0,3 \times 10^{-05}$	5,13 (242)	$0,5 \times 10^{-05}$	4,90 (253)	$0,4 \times 10^{-05}$	5,13 (241)	$0,1 \times 10^{-04}$
S <sub>2</sub>	$n'_{\text{NO}_2}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	5,57 (223)	$0,2 \times 10^{-03}$	5,65 (220)	$0,2 \times 10^{-03}$	5,53 (224)	$0,2 \times 10^{-03}$	5,60 (221)	$0,2 \times 10^{-03}$
S <sub>3</sub>	$P_{\text{O-O}}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	6,93 (178)	$0,3 \times 10^{-01}$	6,86 (181)	$0,3 \times 10^{-01}$	6,99 (177)	$0,4 \times 10^{-01}$	6,87 (181)	$0,4 \times 10^{-01}$
S <sub>4</sub>	$P_{\text{O-O}}-\sigma^*_{\text{N-O4}}$	7,64 (162)	$0,3 \times 10^{-04}$	8,03 (154)	$0,2 \times 10^{-04}$	7,72 (161)	$0,6 \times 10^{-03}$	8,09 (153)	$0,5 \times 10^{-04}$
AS3(12,7)									
S <sub>1</sub>	$n_{\text{NO}_2}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	5,10 (244)	$0,3 \times 10^{-04}$	4,79 (259)	$0,6 \times 10^{-03}$	5,10 (243)	$0,2 \times 10^{-04}$	4,65 (267)	$0,2 \times 10^{-02}$
S <sub>2</sub>	$(n_{\text{NO}_2}+n_{\text{O-O}})-\pi^*_{\text{NO}_2}$	5,48 (226)	$0,2 \times 10^{-03}$	5,08 (244)	$0,1 \times 10^{-02}$	5,42 (229)	$0,2 \times 10^{-03}$	5,03 (247)	$0,2 \times 10^{-02}$
S <sub>3</sub>	$P_{\text{O-O}}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	8,36 (148)	0,2	5,78 (215)	0,2	8,16 (152)	0,2	5,56 (223)	0,2
S <sub>4</sub>	$P_{\text{NO}_2}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	8,88 (140)	0,6	6,80 (182)	0,5	8,78 (142)	0,3	6,44 (193)	0,5
S <sub>5</sub>	$n'_{\text{NO}_2}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	9,53 (130)	$0,3 \times 10^{-02}$	7,54 (164)	$0,1 \times 10^{-02}$	8,92 (139)	0,3	6,74 (184)	$0,2 \times 10^{-01}$

Continuación Tabla 7.

Estados	Asignación	EPN				PPN			
		<i>SA-CASSCF</i>		<i>MS-CASPT2</i>		<i>SA-CASSCF</i>		<i>MS-CASPT2</i>	
		$\Delta E$	$f$						
AS1(10,6)									
S <sub>1</sub>	$n_{NO_2}-\pi^*_{NO_2}$	5,13 (242)	$0,9 \times 10^{-04}$	4,90 (253)	$0,9 \times 10^{-02}$	5,17 (240)	$0,6 \times 10^{-05}$	4,93 (251)	$0,3 \times 10^{-03}$
S <sub>2</sub>	$n'_{NO_2}-\pi^*_{NO_2}$	5,55 (224)	$0,9 \times 10^{-03}$	5,25 (236)	$0,7 \times 10^{-01}$	5,50 (226)	$0,4 \times 10^{-04}$	5,33 (233)	$0,2 \times 10^{-02}$
S <sub>3</sub>	$P_{O-O}-\pi^*_{NO_2}$	8,61 (144)	0,3	5,67 (219)	0,1	8,56 (145)	0,3	5,58 (222)	0,2
S <sub>4</sub>	$P_{NO_2}-\pi^*_{NO_2}$	8,90 (139)	0,5	6,56 (190)	0,5	8,91 (139)	0,6	6,71 (185)	0,5
AS2(10,7)									
S <sub>1</sub>	$n_{NO_2}-\pi^*_{NO_2}$	5,03 (247)	$0,7 \times 10^{-04}$	5,46 (227)	$0,6 \times 10^{-04}$	4,91 (252)	$0,4 \times 10^{-05}$	5,15 (241)	$0,1 \times 10^{-04}$
S <sub>2</sub>	$n'_{NO_2}-\pi^*_{NO_2}$	5,32 (233)	$0,1 \times 10^{-03}$	5,65 (220)	$0,6 \times 10^{-03}$	5,52 (225)	$0,2 \times 10^{-03}$	5,57 (222)	$0,2 \times 10^{-03}$
S <sub>3</sub>	$P_{O-O}-\pi^*_{NO_2}$	6,43 (193)	$0,8 \times 10^{-02}$	6,11 (203)	$0,1 \times 10^{-01}$	6,96 (178)	$0,3 \times 10^{-01}$	6,86 (181)	$0,3 \times 10^{-01}$
S <sub>4</sub>	$P_{O-O}-\sigma^*_{N-O4}$	7,29 (170)	$0,6 \times 10^{-03}$	7,04 (176)	$0,5 \times 10^{-03}$	7,67 (162)	$0,6 \times 10^{-03}$	8,05 (154)	$0,5 \times 10^{-04}$
AS3(12,7)									
S <sub>1</sub>	$n_{NO_2}-\pi^*_{NO_2}$	5,10 (243)	$0,3 \times 10^{-03}$	4,63 (268)	$0,2 \times 10^{-01}$	5,11 (242)	$0,9 \times 10^{-05}$	4,61 (269)	$0,4 \times 10^{-03}$
S <sub>2</sub>	$(n_{NO_2}+n_{O-O})-\pi^*_{NO_2}$	5,43 (228)	$0,1 \times 10^{-02}$	5,00 (248)	$0,8 \times 10^{-02}$	5,38 (230)	$0,9 \times 10^{-04}$	5,03 (247)	$0,2 \times 10^{-02}$
S <sub>3</sub>	$P_{O-O}-\pi^*_{NO_2}$	8,04 (154)	0,2	5,46 (227)	0,1	8,04 (154)	0,2	5,40 (229)	0,2
S <sub>4</sub>	$P_{NO_2}-\pi^*_{NO_2}$	8,77 (141)	$0,8 \times 10^{-01}$	6,58 (188)	0,5	8,65 (143)	0,3	6,32 (187)	0,3
	$n'_{NO_2}-\pi^*_{NO_2}$								
S <sub>5</sub>	$P_{NO_2}-\pi^*_{NO_2}$	8,83 (140)	0,6	6,72 (184)	$0,8 \times 10^{-02}$	8,87 (140)	0,6	6,78 (183)	0,2
	$n'_{NO_2}-\pi^*_{NO_2}$								

Cabe destacar que los orbitales correspondientes a los grupos alquílicos en los sistemas estudiados no participan en las excitaciones verticales, entonces por razones de simplicidad y de manera ilustrativa solo se presentaran los orbitales correspondientes al compuesto MPN. Los orbitales del espacio activo seleccionado se muestran en Fig. 4.

La banda siguiente a la transición  $n\pi^*$  es una banda fuerte de carácter  $\pi\pi^*$  compuesta por dos picos con valores altos de fuerza osciladora ( $f$ ), en el AS1, por ejemplo al nivel CASPT2 estos son 5,90 y 6,59 eV para el PNA, 5,69 y 6,57 eV para el MPN. Específicamente las transiciones  $\pi\pi^*$  son excitaciones del orbital  $P_{NO_2}$  y el orbital  $P_{O-O}$  hacia el orbital anti-enlazante  $\pi^*_{NO_2}$  del grupo nitro (ver Fig. 4). Como era de esperar, todos los valores CASSCF son valores sobrestimados en relación a los valores CASPT2, pero en menor medida para las transiciones  $n\pi^*$  (aproximadamente 0.4 eV) y de forma más sustancial para las transiciones  $\pi\pi^*$  (aproximadamente 2 eV).

Cualitativamente, se puede observar que las asignaciones  $n\pi^*$  y  $\pi\pi^*$  del espectro aparecen para todos los espacios activos aún con la inclusión de orbitales adicionales (AS2 y AS3), pero la presencia de orbitales  $\sigma^*$  introduce transiciones  $\pi\sigma^*$  (ver  $S_4$  en AS2) y mezclas en las funciones de onda (ver  $S_4$  y  $S_5$  en AS3). Las energías obtenidas son similares con todos los espacios activos, especialmente para los estados  $n\pi^*$  (las cuales son las menos afectados), pero varían más en los estados superiores a  $S_3$  (donde las transiciones  $\pi\pi^*$  son predichas), ya que las funciones de onda asociadas obtenidas no son las mismas. Vale la pena mencionar la presencia de un estado  $n\pi^*$  adicional ( $S_4$  y  $S_5$ ) con el espacio activo más extenso AS3 el cual no está presente en los otros espacios activos (AS1 y AS2). Es de esperar que espacios activos más largos (AS2 y AS3) proporcionen resultados más precisos, sin embargo una inspección cuidadosa de la función de onda revela que el AS1 proporciona la mejor función de onda balanceada, en la Tabla 8 se presentan los pesos de referencia de la función de onda Hartree-Fock, basada en la partición Møller-Plesset del Hamiltoniano y los orbitales canónicos.

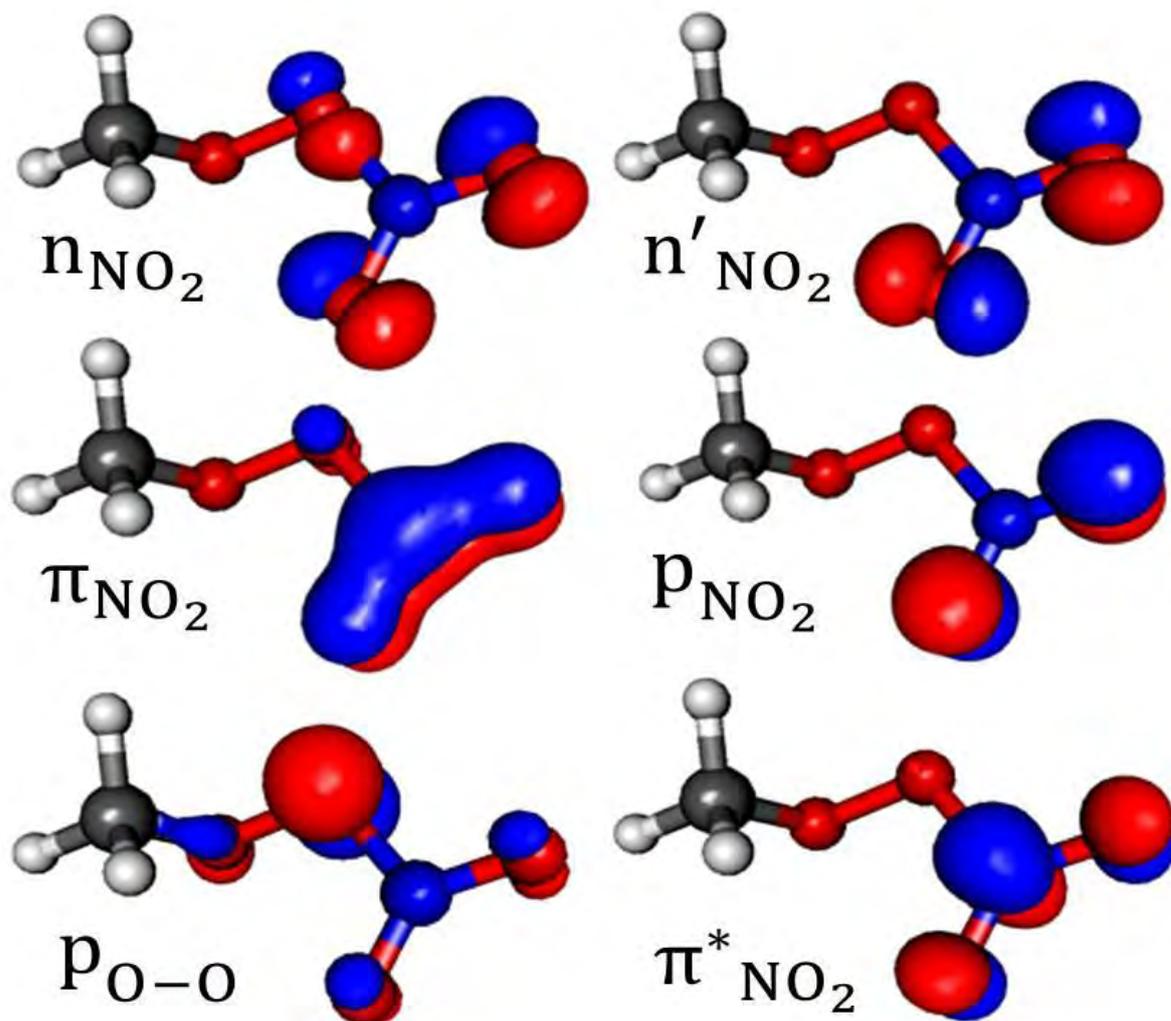


Figura 4. Orbitales activos incluidos en el espacio activo (10,6) para el MPN.

El AS1 no describe algunos estados altamente energéticos  $n\pi^*$  y  $\pi\sigma^*$ , pero las transiciones espectroscópicamente  $\pi\pi^*$  de mayor importancia son excelentemente reproducidas con este espacio activo (AS1). A diferencia de lo anterior los AS2 y AS3, gracias a su extra flexibilidad proporcionan un largo número de estados  $n\pi^*$  y  $\pi\sigma^*$ , sin perder la fuerte transición  $P_{NO_2}\pi_{NO_2}^*$ . Por las razones mencionadas, el espacio activo (10,6) fue considerado el más adecuado para describir las transiciones electrónicas que ocurren en el ácido pernítrico y los peroxinitratos de alquilo.

Usando el AS1 y los valores obtenidos con la aproximación MS-CASPT2 el espectro UV-*vis* de todos los compuestos estudiados han sido modelados (ver Figura 5). Como se puede ver, el espectro obtenido está en buen acuerdo con el experimental (Fig. 3). La

banda fuerte a 190 nm ( $S_4$ ) y el hombro a 220 nm ( $S_3$ ) se pueden asignar directamente al máximo experimental ubicado por debajo de 200 nm de  $\pi\pi^*$  carácter, y la cola que se extiende más allá de 230 nm es el resultado de las dos transiciones débiles  $n\pi^*$  a 232 y 251 nm ( $S_2$  y  $S_1$ ) asignados experimentalmente en el rango  $\lambda \approx 255$ -265 nm.<sup>13</sup>

Tabla 8. Pesos de referencia al nivel CASPT2 con un factor de corrimiento de 0,3

Estados	Pesos de referencias											
	PNA			MPN			EPN			PPN		
	AS1	AS2	AS3	AS1	AS2	AS3	AS1	AS2	AS3	AS1	AS2	AS3
$S_1$	0,82	0,80	0,80	0,80	0,80	0,77	0,76	0,75	0,75	0,74	0,72	0,72
$S_2$	0,82	0,80	0,80	0,79	0,80	0,77	0,76	0,75	0,75	0,74	0,73	0,72
$S_3$	0,81	0,77	0,77	0,78	0,77	0,74	0,76	0,72	0,72	0,74	0,70	0,70
$S_4$	0,82	0,76	0,77	0,79	0,76	0,74	0,76	0,72	0,72	0,74	0,70	0,70
$S_5$			0,77			0,74			0,72			0,70

Como es de esperarse, las bandas de los espectros son muy similares, ya que las excitaciones son del mismo tipo dentro de la serie  $R = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7$ . Los espectros obtenidos también son similares a los reportados para el  $CF_3O_2NO_2$ <sup>48</sup> y los nitratos de alquilo  $RONO_2$ , los cuales exhiben bandas de absorción de baja y alta intensidad asignadas a transiciones  $n\pi^*$  y  $\pi\pi^*$ .<sup>49</sup> Para el PNA el estado  $n\pi^*$  fue estimado a 4,93 y 5,42 eV, estos valores están en buen acuerdo con el calculado por Chen y Hamilton<sup>15</sup> (4,90 y 5,17 eV) usando CASPT2/CASSCF(10,10) y al estimado por Roehl y colaboradores<sup>16</sup> (5,05 y 5,52 eV) al nivel teórico MRCI/CASSCF(8,11). Nuestros cálculos para PNA también predicen un estado  $\pi\pi^*$  brillante a 5,90 y 6,59 eV (*bright*  $\pi\pi^*$ ), este estado también fue estimado por otros autores usando otros niveles de teoría.<sup>14-16</sup>

#### 5.4.2 Métodos monoconfiguracionales

A modo de comparar los resultados obtenidos anteriormente, los espectros de absorción también fueron calculados a partir de los métodos monoconfiguracionales TD-DFT/B3LYP y RI-CC2. El funcional híbrido B3LYP incluye los tres parámetros de intercambio no-local de Becke<sup>50</sup> con la función de correlación no-local de Lee, Yang y Parr.<sup>51</sup> Como puede apreciarse en la Tabla 9, la variación en los valores de las energías obtenidas para el MPN, no es demasiado considerable (aproximadamente 0,1 eV) con el aumento de la base, la inclusión de funciones difusas y el incremento de las funciones

de polarización. Sin embargo, se puede observar que una mejor descripción del orbital molecular en el sistema produce una alteración entre los estados  $S_4$  y  $S_5$ . Estas transiciones las cuales son mezclas de la función de onda (ver coeficiente) también se pudieron observar con los cálculos CASSCF con los espacios activos AS2 y AS3. Este comportamiento se manifiesta en todos los peroxinitratos de alquilo, en este capítulo solo presentaremos los resultados TD-B3LYP con los tres conjuntos de base calculados para el  $\text{CH}_3\text{OONO}_2$  (MPN). Los resultados obtenidos para los otros compuestos estudiados aquí al nivel mejor de teoría TD-B3LYP/6-311++G(3df,3pd)//MP2/6-311G(d,p) se presentan en la Tabla 10.

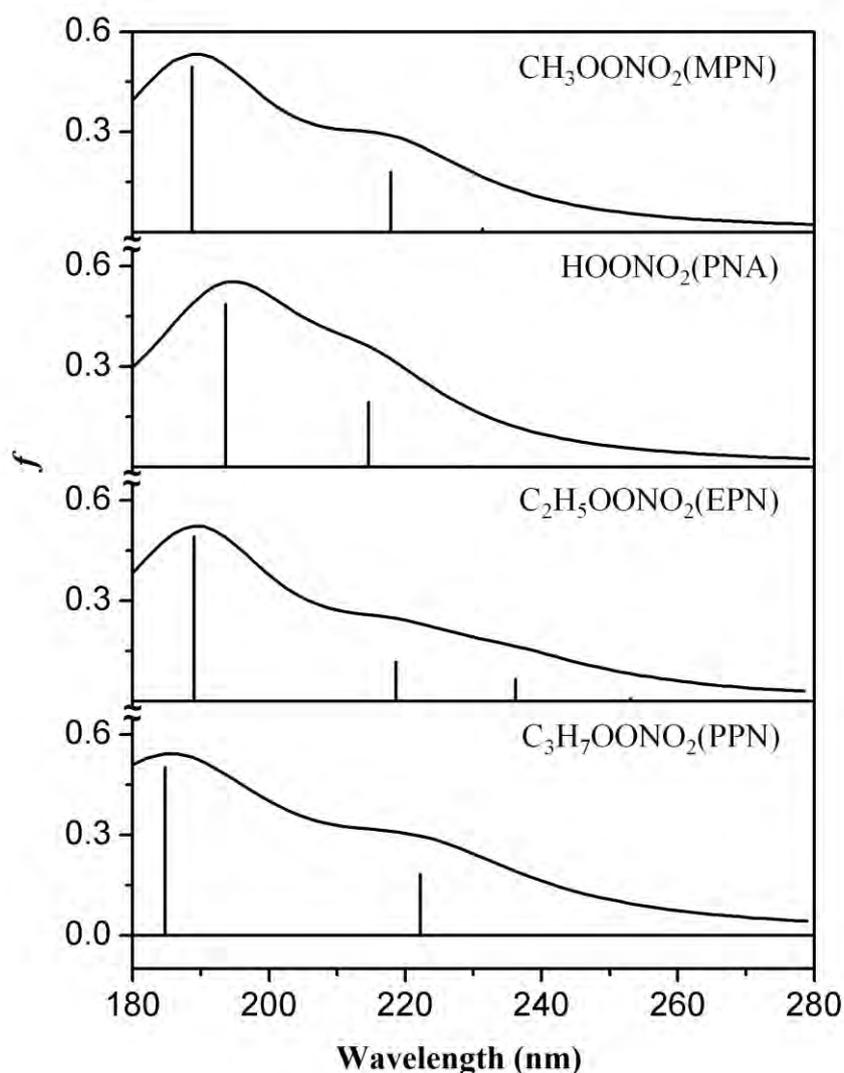


Figure 5. Espectro de absorción UV-vis de MPN, PNA, EPN y PPN, obtenido a partir de los cálculos MS-CASPT2/CASSCF(10,6). Una curva Lorentziana con un ancho de banda de 15 nm se utilizó para la convolución.

Tabla 9. Energías de excitación vertical  $\Delta E$  (en eV) y fuerzas del oscilador  $f$  calculadas con la teoría funcional de la densidad dependiente del tiempo y el funcional B3LYP con los conjuntos de base 6-31G( $d$ ), 6-31+G( $d,p$ ) y 6-311++G(3df,3pd) para el MPN. Valores de energías dados en eV y nm en paréntesis.

		TD-B3LYP						
		6-31G( $d$ )			6-31+G( $d,p$ )		6-311++G(3df,3pd)	
	Asign.	$\Delta E$	Coef.	Asign.	$\Delta E$	Coef.	$\Delta E$	Coef.
S <sub>1</sub>	$n_{\text{NO}_2}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	4,74 (262)	0,68	$n_{\text{NO}_2}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	4,67 (266)	0,68	4,70 (264)	0,68
S <sub>2</sub>	$n'_{\text{NO}_2}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	5,29 (234)	0,69	$n'_{\text{NO}_2}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	5,22 (237)	0,69	5,24 (237)	0,69
S <sub>3</sub>	$\pi_{\text{NO}_2}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	5,75 (216)	0,65	$\pi_{\text{NO}_2}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	5,65 (219)	0,65	5,69 (218)	0,65
S <sub>4</sub>	$n_{\text{NO}_2}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	6,49 (191)	0,66	$P_{\text{O-O}}-\sigma^*_{\text{N-O4}}$	6,39 (194)	0,66	6,41 (194)	0,66
S <sub>5</sub>	$P_{\text{O-O}}-\sigma^*_{\text{N-O4}}$	6,84 (181)	0,61	$n_{\text{NO}_2}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	6,65 (186)	-0,43	6,70 (185)	0,45
				$n'_{\text{NO}_2}-\pi^*_{\text{NO}_2}$		0,43		-0,39

El modulo RI-CC2 corresponde a una combinación del modelo *coupled-cluster* de segundo orden con la aproximación de resolución de identidad<sup>35</sup> (RI), la cual nos permite obtener resultados con una mayor correlación electrónica y con menor costo computacional. En la Tabla 11 se encuentran listados los resultados RI-CC2/TZVP//MP2/6-311G( $d,p$ ) para todos los compuestos estudiados.

Con ambos métodos, los dos primeros estados excitados para todos los compuestos corresponden a transiciones de carácter  $n\pi^*$  con un valor de fuerza osciladora despreciable, las cuales están en buen acuerdo con los resultados CASSCF. Posteriormente, el estado S<sub>3</sub> corresponde a una excitación de transferencia de carga tipo  $\pi\pi^*$  que va desde el orbital tipo  $\pi$  no-enlazante del enlace del grupo NO<sub>2</sub> hacia el orbital anti-enlazante  $\pi^*_{\text{NO}_2}$ , como ocurre en CASSCF, pero con una fuerza de oscilador más bien débil. El estado S<sub>4</sub> tiene un carácter  $\pi\sigma^*$  con el método TD-DFT. Este estado es reproducido con CASSCF con los AS2 y AS3. El estado de más alta excitación S<sub>5</sub> calculado al nivel de teoría TD-DFT surge como una mezcla de transiciones  $n\pi^*$  en un rango de aproximadamente 6,4-6,9 eV para todos los compuestos, mientras que este mismo estado S<sub>5</sub> en conjunto con S<sub>4</sub> al nivel teórico RI-CC2 aparecen como una mezcla de transiciones  $n\pi^*$  y  $n\sigma^*$ .

En resumen, los métodos TD-DFT y RI-CC2 pueden predecir un espectro similar a MS-CASPT2 con una cola de carácter  $n\pi^*$ , pero con un solo estado  $\pi\pi^*$  procedentes del grupo NO<sub>2</sub>.

Tabla 10. Energías de excitación vertical  $\Delta E$  y fuerzas del oscilador  $f$  calculadas para de los más bajos estados singletes del PNA, MPN EPN y PPN, al nivel TD-B3LYP/6-311++G(3df,3pd)//MP2/6-311G(d,p). Valores de energías dados en eV y nm.

Estado	Asignación	PNA			MPN				
		<i>Coef.</i>	$\Delta E$	$f$	<i>Coef.</i>	$\Delta E$	$f$		
			eV	nm		eV	nm		
S <sub>1</sub>	$n_{NO_2}-\pi^*_{NO_2}$	0,66	4,94	251	$1,0 \times 10^{-04}$	0,68	4,70	264	$1,0 \times 10^{-04}$
S <sub>2</sub>	$n'_{NO_2}-\pi^*_{NO_2}$	0,63	5,34	232	$1,0 \times 10^{-04}$	0,69	5,24	237	$1,0 \times 10^{-04}$
S <sub>3</sub>	$\pi_{NO_2}-\pi^*_{NO_2}$	0,62	5,83	213	$7,0 \times 10^{-03}$	0,65	5,69	218	$7,3 \times 10^{-03}$
S <sub>4</sub>	$P_{O-O}-\sigma^*_{N-O4}$	0,60	6,73	184	$4,3 \times 10^{-04}$	0,66	6,41	194	$4,0 \times 10^{-04}$
S <sub>5</sub>	$n_{NO_2}-\pi^*_{NO_2}$	0,38	6,92	179	$2,1 \times 10^{-02}$	0,44	6,70	185	$3,9 \times 10^{-02}$
	$n'_{NO_2}-\pi^*_{NO_2}$	-0,36				0,38			
Estado	Asignación	EPN			PPN				
		<i>Coef.</i>	$\Delta E$	$f$	<i>Coef.</i>	$\Delta E$	$f$		
			eV	nm		eV	nm		
S <sub>1</sub>	$n_{NO_2}-\pi^*_{NO_2}$	0,67	4,65	267	$1,8 \times 10^{-04}$	0,68	4,59	270	0,0
S <sub>2</sub>	$n'_{NO_2}-\pi^*_{NO_2}$	0,68	5,24	237	$6,0 \times 10^{-04}$	0,67	5,25	236	$1,0 \times 10^{-04}$
S <sub>3</sub>	$\pi_{NO_2}-\pi^*_{NO_2}$	0,63	5,67	219	$5,6 \times 10^{-02}$	0,66	5,51	213	$7,2 \times 10^{-02}$
S <sub>4</sub>	$P_{O-O}-\sigma^*_{N-O4}$	0,57	6,22	199	$3,5 \times 10^{-02}$	0,60	6,26	184	$2,0 \times 10^{-04}$
S <sub>5</sub>	$n_{NO_2}-\pi^*_{NO_2}$	0,46	6,35	195	$3,2 \times 10^{-01}$	0,48	6,49	179	$2,8 \times 10^{-02}$
	$n'_{NO_2}-\pi^*_{NO_2}$	0,38				0,38			

Tabla 11. Energías de excitación vertical  $\Delta E$  y fuerzas del oscilador  $f$  al nivel RI-CC2/TZVP//MP2/6-311G(*d,p*) de los más bajos estados singletes del PNA, MPN EPN y PPN. Valores de energías dados en eV y nm.

Estado	Asignación	PNA			MPN				
		<i>Coef.</i>	$\Delta E$	$f$	<i>Coef.</i>	$\Delta E$	$f$		
			eV	nm		eV	nm		
S <sub>1</sub>	$n_{\text{NO}_2}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	0,83	5,30	233	$5,3 \times 10^{-5}$	0,77	5,33	233	$1,3 \times 10^{-4}$
	$n'_{\text{NO}_2}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	-0,42				0,51			
S <sub>2</sub>	$n'_{\text{NO}_2}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	0,74	5,75	216	$1,9 \times 10^{-3}$	0,72	5,66	219	$2,7 \times 10^{-3}$
	$n_{\text{NO}_2}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	0,75				-0,60			
S <sub>3</sub>	$\pi_{\text{NO}_2}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	0,81	5,92	209	$2,8 \times 10^{-2}$	0,81	5,92	210	0,1
S <sub>4</sub>	$n_{\text{NO}_2}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	0,73	6,64	188	$9,2 \times 10^{-3}$	0,58	6,78	183	$7,1 \times 10^{-2}$
	$n'_{\text{NO}_2}-(\pi^*_{\text{NO}_2}+\sigma^*_{\text{N-O4}})$	-0,38				0,56			
S <sub>5</sub>	$n'_{\text{NO}_2}-(\pi^*_{\text{NO}_2}+\sigma^*_{\text{N-O4}})$	0,77	7,10	175	$6,1 \times 10^{-3}$	-0,55	7,16	173	$5,1 \times 10^{-2}$
	$n_{\text{NO}_2}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	0,37				0,48			
Estado	Asignación	EPN			PPN				
		<i>Coef.</i>	$\Delta E$	$f$	<i>Coef.</i>	$\Delta E$	$f$		
			eV	nm		eV	nm		
S <sub>1</sub>	$n_{\text{NO}_2}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	0,72	5,15	241	$5,9 \times 10^{-3}$	0,65	5,17	240	$1,0 \times 10^{-5}$
	$n'_{\text{NO}_2}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	-0,54				0,48			
S <sub>2</sub>	$n'_{\text{NO}_2}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	0,73	5,50	226	$8,1 \times 10^{-3}$	0,48	5,52	225	$7,9 \times 10^{-3}$
	$n_{\text{NO}_2}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	-0,40				0,46			
S <sub>3</sub>	$\pi_{\text{NO}_2}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	0,77	5,78	215	$2,8 \times 10^{-2}$	0,69	5,59	222	0,1
S <sub>4</sub>	$n_{\text{NO}_2}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	0,42	6,41	194	$8,8 \times 10^{-2}$	0,55	6,48	192	$5,3 \times 10^{-2}$
	$n'_{\text{NO}_2}-(\pi^*_{\text{NO}_2}+\sigma^*_{\text{N-O4}})$	-0,42				0,54			
S <sub>5</sub>	$n'_{\text{NO}_2}-(\pi^*_{\text{NO}_2}+\sigma^*_{\text{N-O4}})$	-0,39	6,86	181	$8,3 \times 10^{-3}$	-0,52	6,85	181	$7,2 \times 10^{-2}$
	$n_{\text{NO}_2}-\pi^*_{\text{NO}_2}$	0,36				0,42			

## 5.5 Conclusiones

Se han empleado altos niveles de cálculos *ab initio* para estudiar algunos compuestos peroxídicos tales como el ácido pernítrico HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (PNA) y los tres primeros miembros de la familia de los peroxinitratos de alquilo CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (MPN), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (EPN) y C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (PPN).

Las estructuras de equilibrio y las frecuencias vibracionales obtenidas al nivel de teoría MP2 son consistentes con los datos experimentales disponibles para estos compuestos y con valores de sistemas relacionados encontrados en la literatura. Nuestros resultados muestran que el grupo sustituyente alquilo afecta principalmente el ángulo diedro O-ON-O, este ángulo cambia la estructura de conformación *cis* para los más simples PNA y MPN a conformación *trans* para los más voluminosos peroxinitratos de alquilo EPN y PPN.

Los valores para las entalpías de formación a 298 K han sido calculados usando diferentes niveles de teoría Gaussian-*n* en combinación con las metodologías de energías de atomización y esquemas de reacciones isodésmicas. Nuestros valores recomendados para los compuestos PNA, MPN, EPN y PPN son -12,5, -15,0, -23,1 y -26,5 kcal mol<sup>-1</sup>. Dadas las dificultades conocidas para medir las entalpías de formación de estos compuestos, sugerimos como referencia los valores estimados en este trabajo para las especies MPN, EPN y PPN.

Los espectros de absorción UV-*vis* de los peroxinitratos de alquilo han sido calculados con los métodos multiconfiguracionales MS-CASPT2/CASSCF y con las aproximaciones TD-B3LYP y RI-CC2. De acuerdo con los espectros de absorción experimentales UV-*vis* de los compuestos nitro, todos los métodos muestran que la parte más baja de energía del espectro está caracterizada por dos transiciones  $n\pi^*$  en el grupo NO<sub>2</sub>, con una fuerza osciladora despreciable, localizadas cerca de 250 nm. Por otro lado, los detalles de la asignación de la parte superior del espectro (las transiciones y las fuerzas del oscilador) varían de acuerdo con el método y el espacio activo utilizado. Por ejemplo, para el MPN el mejor acuerdo se obtiene mediante MS-CASPT2/CASSCF (10,6), donde dos picos fuertes de carácter  $\pi\pi^*$  aparecen a 220 nm y 190 nm, lo cual coincide con la banda principal que se encuentra en tales compuestos en este rango de energía. Los espectros del resto de los peroxinitratos de alquilo son muy similares al del MPN, mostrando el mismo patrón de las transiciones.

## Referencias

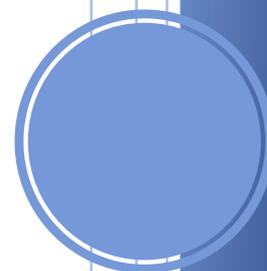
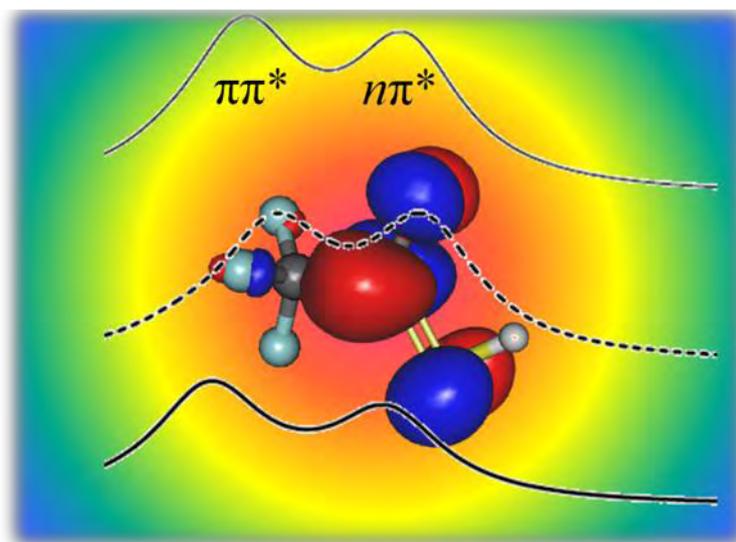
- <sup>1</sup> J. A. Thornton, P. J. Wooldridge, R. C. Cohen, M. Martinez, H. Harder, W. H. Brune, E. J. Williams, J. M. Roberts, F. C. Fehsenfeld, S. R. Hall, R. E. Shetter, B. P. Wert, A. Fried, *J. Geophys. Res.* 107 (2002) 4146
- <sup>2</sup> F. Zabel, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2 (2002) S530.
- <sup>3</sup> 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; Jet Propulsion Laboratory: California Institute of Technology.* 1997.
- <sup>4</sup> J. M. Roberts, *Atmos. Env. Part A.* 24 (1990) 243.
- <sup>5</sup> J. Matsumoto, K. Imagawa, H. Imai, N. Kosugi, M. Ideguchi, S. Kato, Y. Kajii, *Atmos. Env.* 40 (2006) 6294.
- <sup>6</sup> Li. Suwen, L. Wenqing, X. Pinua, L. Ang, Q. Min, P. Fumin, Z. Yanwu, *J. Env. Sci.* 20 (2008) 45.
- <sup>7</sup> P. J. Wooldridge, T. Albrecht, E. C. Wood, J. H. Freese, R. C. Cohen, *Environ. Sci. Technol.* 24 (2003) 5732.
- <sup>8</sup> M. D. King, E. M. Dick, W. R. Simpson, *Atmos. Environ.* 34 (2000) 685.
- <sup>9</sup> J. G. Murphy, J. A. Thornton, P. J. Wooldridge, D. A. Day, R. S. Rosen, C. Cantrell,; R. E. Shetter, B. Lefer, R. C. Cohen, *Atmos. Chem. Phys.* 4 (2004) 377.
- <sup>10</sup> M. Dobrijevic, I. Dutour, *Planet. Space Sci.* 55 (2007) 2128.
- <sup>11</sup> T. G. Koch, J. R. Sodeau, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 10824.
- <sup>12</sup> T. Loegager, K. Sehested, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 10047.
- <sup>13</sup> O. Morel, R. Simonaitis, L. Heicklen, *J. Chem. Phys. Lett.* 73 (1980) 38.
- <sup>14</sup> R. P. Saxon, B. Liu, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 1227.
- <sup>15</sup> Z. Chen, P. Hamilton, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 15731.
- <sup>16</sup> C. M. Roehl, T. L. Mazely, R. R. Friedl, Y. Li, J. S. Francisco, S. P. Sander, *J. Phys. Chem. A.* 105 (2001) 1592.
- <sup>17</sup> F. Kirchner, L. P. Thüner, I. Barnes, K. H. Becker, B. Donner, F. Zabel, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 1801.
- <sup>18</sup> I. Bridier, R. Lesclaux, B. Veyret, *Chem. Phys. Lett.* 191 (1992) 259.
- <sup>19</sup> R. M. Ravelo, J. S. Francisco, *J. Phys. Chem. A.* 112 (2008) 1981.
- <sup>20</sup> S. P. Sander, M. Peterson, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 1566.

- <sup>21</sup> R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, J. Troe, *Atmos. Chem. Phys.* 4 (2004) 1461.
- <sup>22</sup> R. Patrick, D. M. Golden, *Int. J. Chem. Kinet.* 15 (1983) 1189.
- <sup>23</sup> W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Molecular Orbital Theory*; Wiley: New York. 1986.
- <sup>24</sup> J. P. Merrick, D. Moran, L. Radom, *J. Phys. Chem. A.* 111 (2007) 11683.
- <sup>25</sup> L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 7764.
- <sup>26</sup> A. G. Baboul, L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 7650.
- <sup>27</sup> L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 084108-1.
- <sup>28</sup> B. O. Roos, K. P. Lawley, *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry-II*, Wiley, Chichester, 1987.
- <sup>29</sup> J. Finley, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, L. Serrano-Andrés, *Chem. Phys. Lett.* 288 (1998) 299.
- <sup>30</sup> P. -O. Widmark, P. -A. Malmqvist, B. O. Roos, *Theor. chim. Acta.* 77 (1990) 291.
- <sup>31</sup> E. K. U. Gross, W. Kohn, *Adv. Quantum Chem.* 21 (1990) 255.
- <sup>32</sup> O. Christiansen, H. Koch, P. Jorgensen, *Chem. Phys. Lett.* 243 (1995) 409.
- <sup>33</sup> A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 5829.
- <sup>34</sup> C. Hättig, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 5154.
- <sup>35</sup> M. J. Frisch, et al. Wallingford CT. Gaussian 09, Revision A.1 2009.
- <sup>36</sup> R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kömel, *Chem. Phys. Lett.* 162 (1989) 165.
- <sup>37</sup> G. Karlström, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady, L. Seijo, *Comput. Mater. Sci.* 28 (2003) 222.
- <sup>38</sup> R. D. Suenram, F. J. Lovas, H. M. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.* 116 (1986) 406.
- <sup>39</sup> A. P. Cox, S. Waring, *Trans. Faraday Soc.* 67 (1971) 3441.
- <sup>40</sup> J. R. Durig, T. G. Sheehan, *J. Raman Spect.* 21 (1990) 635.
- <sup>41</sup> E. H. Appelman, D. J. Gosztola, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 787.
- <sup>42</sup> A. Hermann, J. Niemeyer, H. G. Mack, R. Kopitzky, M. Beuleke, H. Willner, D. Christen, M. Schäfer, A. Bauder, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 1672.

- <sup>43</sup> M. D. Harmony, V. W. Laurie, R. L. Kuczkowski, R. H. Schwendeman, D. A. Ramsay, F. J. Lovas, W. J. Lafferty, A. G. Maki, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 8 (1979) 619.
- <sup>44</sup> H. Niki, P. D. Maker, C. M. Savage, L. P. Breitenbach, *Chem. Phys. Lett.* 45 (1977) 564.
- <sup>45</sup> K. Raghavachari, L. A. Curtiss, *Quantum Mechanical Prediction of Thermochemical Data*, Chapter 3, ed. Jerzy Cioslowski, *Understanding Chemical Reactivity*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands. 22 (2001) 67.
- <sup>46</sup> S. P. Sander, R. R. Friedl, D. M. Golden, M. J. Kurylo, G. K. Moortgat, P. H. Wine, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, M. J. Molina, B. J. Finlayson-Pitts, R. E. Huie, V. L. Orkin, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies; NASA/JPL Data Evaluation*, JPL Publication 06-2 Evaluation No. 15; NASA, Pasadena, CA, November 20, 2006. (<http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/>).
- <sup>47</sup> B. O. Roos, K. Anderson, *Chem. Phys. Lett.* 245 (1995) 215.
- <sup>48</sup> F. E. Malanca, M. S. Chiappero, G. A. Argüello, T. J. Wallington, *Atmos. Environ.* 39 (2005) 5051.
- <sup>49</sup> M. P. Turberg, D. M. Giolando, C. Tilt, T. S. Soper, M. Davies, P. Klingensmith, G. A. Takacs, *J. Photochem. Photobio. A* 51 (1990) 281.
- <sup>50</sup> A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- <sup>51</sup> C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* 37 (1998) 785.

# Capítulo 6

*Espectroscopía UV y termoquímica de los compuestos  $CF_3C(O)SH$  y  $CF_3C(O)SCF_3$*



## Espectroscopía UV y termoquímica de los compuestos $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$ y $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$

### Introducción

Por más de cuarenta años la familia de compuestos  $\text{XC}(\text{O})\text{SY}$  han sido sintetizados en fase gaseosa y aislados mediante técnicas de matrices criogénicas.<sup>1,2,3,4,5,6,7</sup> Estos compuestos presentan algunas características generales en común, tales como conformaciones isoméricas *syn* y *anti* los cuales dependen de la orientación espacial entre el grupo carbonilo y los grupos sustituyentes X y Y. En la Figura 1 se ilustran las distintas conformaciones para los compuestos  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$  y  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$ . La familia de compuestos  $\text{XC}(\text{O})\text{SY}$  son de interés atmosférico, principalmente cuando los grupos sustituyentes X y Y son halógenos, radicales  $\text{CF}_3$  y  $\text{NCO}$ .<sup>8,9</sup>

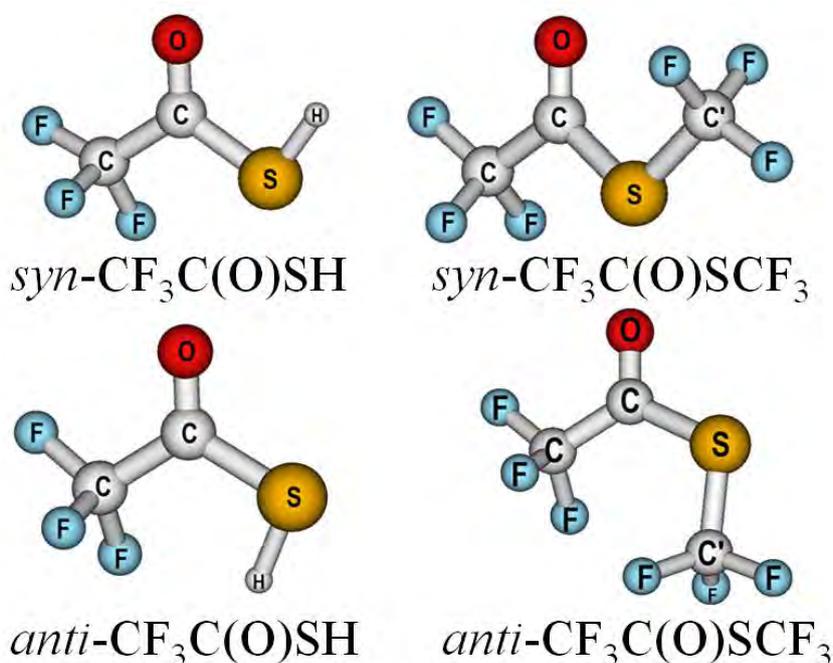
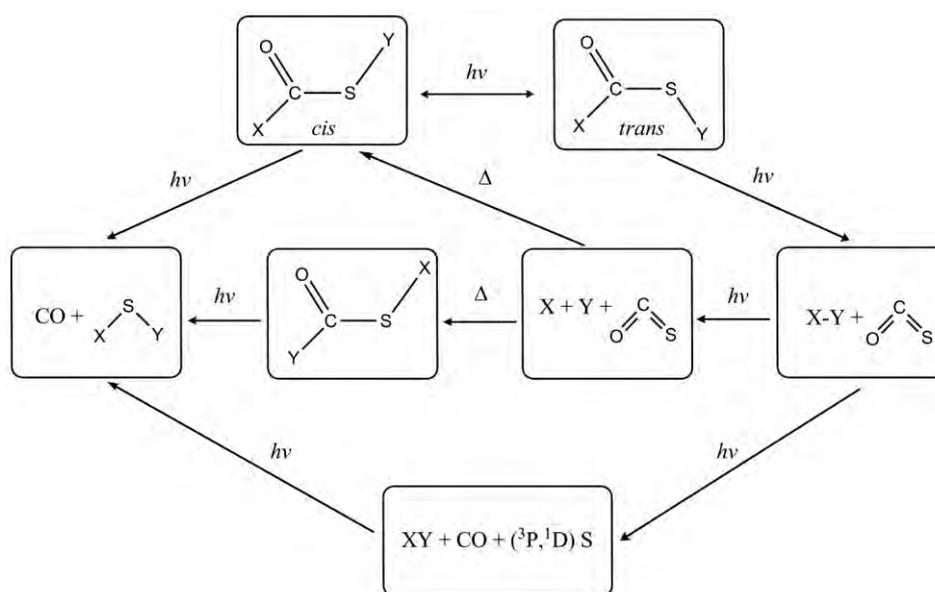


Figura 1. Estructuras moleculares de los conformeros *syn* y *anti* de las moléculas  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$  y  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$ .

Se han realizado algunos estudios combinados de fotoquímica y espectroscopía IR de los compuestos  $\text{XC}(\text{O})\text{SY}$ . Como se muestra en el Esquema 1, en estos estudios se proponen diferentes canales de reacción para la formación de los fotoproductos.<sup>7,10</sup> Estos canales incluyen procesos como interconversión *syn-anti*, formación de  $\text{CO} + \text{XSY}$  y  $\text{SCO} + \text{XY}$ , entre otros productos.<sup>5,11</sup> En el Esquema 1 se muestra que los posibles productos generados en la fotoquímica de  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$  y  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$  son  $\text{CF}_3\text{SH}$ ,  $\text{CF}_3\text{H}$ ,  $\text{CF}_3\text{SCF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ , y radicales  $\text{CF}_3$ ,  $\text{H}$ . Algunas de estas especies son muy conocidas y consideradas contaminantes atmosféricos.<sup>12,13,14</sup>



Esquema 1. Reacciones o posibles procesos que ocurren en la fotoquímica de compuestos  $\text{XC}(\text{O})\text{SY}$ .

Por lo anterior, se espera que investigaciones teóricas detalladas podrían ayudar a entender más profundamente la fotoquímica de esta familia de compuestos. En la actualidad existen diversos métodos en la química cuántica que nos permiten realizar estudios de estados excitados. Entre estos se encuentran los siguientes: CASSCF,<sup>15</sup> CASPT2,<sup>16</sup> SAC/SAC-CI,<sup>17,18,19</sup> TD-DFT.<sup>20</sup> Por ejemplo, Lin y colaboradores<sup>21</sup> estimaron los estados excitados del compuesto  $\text{ClC}(\text{O})\text{SCl}$  en la región UV-*vis* al nivel de teoría CASSCF(10,8)/cc-pVDZ. En este sistema el primer estado excitado ( $S_0$ - $S_1$ ) corresponde a una transición  $n$ - $\sigma^*$  a 4,3eV (89,7 kcal mol<sup>-1</sup>) y el segundo ( $S_0$ - $S_2$ ) corresponde a una transición  $n$ - $\pi^*$  a 5,8 eV (134,7 kcal mol<sup>-1</sup>). Esta información es importante para entender los procesos fotodisociativos del  $\text{ClC}(\text{O})\text{SCl}$ .

Los espectros de absorción UV-*vis* de los compuestos  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$  y  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$  fueron obtenidos Rochart<sup>22</sup> y Ulic.<sup>23</sup> Estos espectros presentan una banda en la región comprendida entre 200 y 240 nm, la cual se atribuye a una única transición  $\pi\text{-}\pi^*$  existente en el grupo  $\text{C}(\text{O})\text{S}$ .

En este capítulo se presentará un estudio teórico detallado sobre los estados excitados en la región UV-*vis* de los compuestos  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$  y  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$  a partir de métodos mono y multiconfiguracionales de optimización de los orbitales moleculares de las configuraciones electrónicas. De esta manera se podrán contrastar los valores experimentales y los resultados teóricos. Además, se estimarán propiedades termoquímicas de estos compuestos empleando avanzados métodos *ab initio* de orbitales moleculares.

### 6.1 Metodología

Las estructuras de equilibrio de las configuraciones *syn* y *anti* de los compuestos  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$  y  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$  fueron optimizadas con el funcional B3LYP y el método MP2, ambos combinados con el conjunto de base 6-311(*d,p*).<sup>24</sup>

Se determinaron los espectros de absorción vertical de los compuestos  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$  y  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$  a partir de cálculos realizados con los métodos multiconfiguracionales SA-CASSCF<sup>25</sup> (*State-Average Complete Active Space Self-Consistent-Field*) corregido con la teoría de perturbación *n*-electrónica del estado de valencia de segundo orden SC-NEVPT2<sup>26,27</sup> en su versión fuertemente contraída (*strongly-contracted n-electron valence state perturbation theory*) empleando las geometrías moleculares optimizadas al nivel MP2/6-311G(*d,p*). Los cálculos SC-NEVPT2/CASSCF fueron llevados a cabo empleando el conjunto de base cc-pVDZ.<sup>28,29</sup> Un extenso espacio activo (*Active Space, AS*) conformado por 12 electrones distribuidos en 9 orbitales se empleó para estudiar la espectroscopía UV-*vis* de las moléculas mencionadas.

De forma similar a la metodología empleada en el capítulo 5, los espectros de absorción obtenidos al nivel SC-NEVPT2/CASSCF fueron contrastados con los resultados obtenidos a partir la teoría funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT).<sup>30</sup> Los cálculos TD-DFT fueron llevados a cabo usando los funcionales B3LYP y PBE0 combinado con el conjunto de base cc-pVDZ.

Las entalpías de formación a 298 K fueron obtenidas a partir de las energías de atomización totales con los métodos compuestos G3,<sup>31</sup> G3B3, G3MP2B3<sup>32</sup> y G4MP2.<sup>33</sup> Además, se emplearon las correcciones de aditividad de enlace BAC-G3B3 y BAC-G3MP2B3<sup>34</sup> a los modelos químicos G3B3 y G3MP2B3.

Las optimizaciones de las geometrías, los cálculos termoquímicos y las energías de excitaciones electrónicas con TD-DFT fueron obtenidos con el programa GAUSSIAN09<sup>35</sup>. Los cálculos CASSCF y NEVPT2 fueron realizados con el programa ORCA versión 2.8.0.<sup>36</sup>

## 6.2 Geometrías moleculares y orbitales naturales de enlace

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos para las geometrías moleculares y los ángulos de enlace de los conformeros *syn* y *anti* de los compuestos  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$  y  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$ . Las estructuras optimizadas a los niveles de teoría B3LYP/6-311G(*d,p*) y MP2/6-311G(*d,p*) son muy similares a las experimentales obtenidas con la técnica GED y a otras estimadas teóricamente por Gobbato y Ulic.<sup>4,23</sup> Los cálculos B3LYP y MP2 predicen que las estructuras de equilibrio presentan una orientación escalonada y eclipsada del grupo  $\text{CF}_3$  respecto al grupo  $\text{C}=\text{O}$  en la forma *syn* y *anti*. Nuestros cálculos B3LYP y MP2 predicen valores para las distancias de enlace son ligeramente más largas que las reportadas experimentalmente. Por ejemplo, con los métodos mencionados anteriormente las longitudes de enlaces C-S para el compuesto *syn*- $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$  son 1,794 y 1,770 Å, respectivamente, mientras que el experimental es 1,738 Å. Para el compuesto *syn*- $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$  las distancias C-S estimadas por el funcional B3LYP y el método MP2 son 1,806 y 1,783 Å, respectivamente y la experimental es 1,774 Å. Son bien conocidas las limitaciones experimentales para estudiar con precisión la longitud y posición de los enlaces de hidrógenos mediante técnicas GED,<sup>37</sup> por lo que comúnmente se emplean cálculos teóricos para esta determinación. Los modelos B3LYP y MP2 conducen a longitudes de enlace S-H de 1,349 y 1,336 Å para el conformero *syn*- $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$ . Estos valores están en buen acuerdo con el valor experimental de 1,335 Å reportado para el compuesto relacionado  $\text{CH}_3\text{SH}$ .<sup>38</sup> Los valores para los ángulos de enlace y diedros obtenidos están en buen acuerdo con los valores experimentales disponibles en la literatura.

Por lo expuesto, confiamos que las estructuras optimizadas obtenidas son precisas y satisfactorias para emplearlas en nuestros cálculos posteriores.

Tabla 1. Parámetros geométricos para los conformeros *syn* y *anti* de CF<sub>3</sub>C(O)SH y CF<sub>3</sub>C(O)SCF<sub>3</sub> a los niveles teóricos B3LYP y MP2 con el conjunto de base 6-311G(*d,p*). Distancias en Å y ángulos en grados.

	<i>syn</i> -CF <sub>3</sub> C(O)SH			<i>anti</i> -CF <sub>3</sub> C(O)SH		<i>syn</i> -CF <sub>3</sub> C(O)SCF <sub>3</sub>			<i>anti</i> -CF <sub>3</sub> C(O)SCF <sub>3</sub>	
	B3LYP	MP2	Exp. <sup>a</sup>	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	Exp. <sup>b</sup>	B3LYP	MP2
$r(\text{C-F})_{\text{prom.}}$	1,340	1,335	1,340	1,340	1,335	1,337	1,333	1,327	1,336	1,332
$r(\text{C-C})$	1,555	1,546	1,524	1,560	1,550	1,556	1,549	1,525	1,559	1,551
$r(\text{C-O})$	1,194	1,206	1,217	1,193	1,205	1,190	1,202	1,202	1,192	1,205
$r(\text{C-S})$	1,794	1,770	1,738	1,791	1,768	1,806	1,783	1,774	1,812	1,789
$r(\text{S-H})$	1,349	1,336	1,335 <sup>c</sup>	1,348	1,335					
$r(\text{S-C}')$						1,846	1,821	1,824	1,848	1,823
$\angle(\text{CCO})$	120,3	119,8	116,7	120,7	120,7	121,1	121,8	118,7	120,3	119,7
$\angle(\text{CCS})$	113,7	114,0	115,7	116,9	116,6	112,4	111,6	114,2	122,8	123,0
$\angle(\text{CSH})$	92,3	91,7	96,5 <sup>c</sup>	97,0	96,3					
$\angle(\text{CSC}')$						98,3	97,6	99,8	109,7	97,0
D(CCSH)	-177,5	-175,3		5,3	0,0					
D(CCSC')						-175,4	-180,0		8,7	14,8

<sup>a</sup> Ref. 4. <sup>b</sup> Ref. 23. <sup>c</sup> Ref. 38.

Para realizar la investigación espectroscópica que se describe a continuación, se inspeccionaron previamente los orbitales naturales de enlace (NBO) y los orbitales naturales híbridos (NHO) de los compuestos en estudio. En la Tabla 2 se muestran estos resultados obtenidos al nivel MP2/6-311G(*d,p*) para los conformeros *syn* y *anti* de CF<sub>3</sub>C(O)SH y CF<sub>3</sub>C(O)SCF<sub>3</sub>. En la Tabla 2 se presenta además la etiqueta para el tipo de orbital según la nomenclatura NBO (BD para un orbital enlazante de 2 centros, CR para un orbital coraza de 1 centro, *lp* para orbitales de pares solitarios de 1 centro, RY\* para orbitales Rydberg de 1 centro y BD\* para orbitales anti-enlazante de 2 centros) y se indican entre paréntesis la cantidad de enlaces entre el par de átomos involucrados.

Los NHO se presentan en función de la composición de los NBO, proporcionando el coeficiente de polarización y el carácter de la hibridación de cada átomo. De manera general, se puede apreciar que los orbitales correspondientes a los conformeros *syn* y *anti* de CF<sub>3</sub>C(O)SH son dos orbitales pares solitarios correspondientes al átomo de azufre  $n_S$ , dos orbitales pares solitarios correspondientes al átomo de oxígeno  $n_O$ , tres orbitales de pares solitarios correspondientes al átomo de flúor  $n_F$ , tres orbitales enlazantes correspondientes a cada enlace C-F, un orbital enlazante correspondiente al

enlace C-C, un orbital enlazante correspondiente al enlace C-S, un orbital enlazante correspondiente al enlace S-H y finalmente un par de orbitales enlazante y anti-enlazante correspondientes al doble enlace C=O.

Tabla 2. Análisis de los orbitales naturales de enlace (NBO) y los orbitales naturales híbridos (NHO) al nivel de teoría MP2/6-311G(*d,p*).

tipo NBO*		Orbitales Naturales Híbridos	
		<i>syn</i> - $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$	<i>anti</i> - $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$
C-F	BD (1)	$0,52(\text{sp}^{3,40})\text{C} + 0,85(\text{sp}^{2,60})\text{F}$	$0,52(\text{sp}^{3,44})\text{C} + 0,86(\text{sp}^{2,59})\text{F}$
	BD (1)	$0,52(\text{sp}^{3,31})\text{C} + 0,85(\text{sp}^{2,55})\text{F}$	$0,52(\text{sp}^{3,24})\text{C} + 0,85(\text{sp}^{2,49})\text{F}$
	BD (1)	$0,52(\text{sp}^{3,42})\text{C} + 0,86(\text{sp}^{2,57})\text{F}$	$0,52(\text{sp}^{3,44})\text{C} + 0,86(\text{sp}^{2,59})\text{F}$
C-C	BD (1)	$0,70(\text{sp}^{2,05})\text{C} + 0,71(\text{sp}^{2,13})\text{C}$	$0,70(\text{sp}^{2,00})\text{C} + 0,71(\text{sp}^{2,15})\text{C}$
C=O	BD (2)	$0,57(\text{sp}^{99,99}\text{d}^{30,97})\text{C} + 0,82(\text{sp}^{99,99}\text{d}^{3,49})\text{O}$	$0,57(\text{sp}^{1,00})\text{C} + 0,82(\text{sp}^{1,00})\text{O}$
C-O	BD (1)	$0,58(\text{sp}^{1,83})\text{C} + 0,81(\text{sp}^{1,31})\text{O}$	$0,58(\text{sp}^{1,85})\text{C} + 0,81(\text{sp}^{1,30})\text{O}$
C-S	BD (1)	$0,72(\text{sp}^{2,12})\text{C} + 0,69(\text{sp}^{4,41})\text{S}$	$0,72(\text{sp}^{2,15})\text{C} + 0,69(\text{sp}^{4,31})\text{S}$
S-H	BD (1)	$0,75(\text{sp}^{5,78})\text{S} + 0,66(\text{sp})\text{H}$	$0,74(\text{sp}^{5,85})\text{S} + 0,67(\text{sp})\text{H}$
$n_S$	<i>lp</i> (2 orb.)	$\text{sp}^{0,49}$ y $\text{sp}^{1,00}$	$\text{sp}^{0,49}$ y $\text{sp}^{1,00}$
$n_O$	<i>lp</i> (2 orb.)	$\text{sp}^{0,77}$ y $\text{sp}^{99,99}\text{d}^{0,45}$	$\text{sp}^{0,77}$ y $\text{sp}^{99,99}\text{d}^{1,39}$
$n_F$	<i>lp</i> (9 orb.)	$3 \text{sp}^{0,39}$ , $2 \text{sp}^{99,99}\text{d}^{0,13}$ , $3 \text{sp}^{1,00}$ y $\text{sp}^{99,99}\text{d}^{1,85}$	$3 \text{sp}^{0,39}$ , $2 \text{sp}^{99,99}\text{d}^{0,21}$ , $3 \text{sp}^{1,00}$ y $\text{sp}^{99,99}\text{d}^{0,29}$
C=O	BD* (2)	$0,82(\text{sp}^{99,99}\text{d}^{30,97})\text{C} - 0,57(\text{sp}^{99,99}\text{d}^{3,49})\text{O}$	$0,82(\text{sp}^{1,00})\text{C} - 0,57(\text{sp}^{1,00})\text{O}$
		<i>syn</i> - $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$	<i>anti</i> - $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$
C-F	BD (1)	$0,52(\text{sp}^{3,42})\text{C} + 0,85(\text{sp}^{2,62})\text{F}$	$0,52(\text{sp}^{3,35})\text{C} + 0,85(\text{sp}^{2,60})\text{F}$
	BD (1)	$0,52(\text{sp}^{3,22})\text{C} + 0,85(\text{sp}^{2,51})\text{F}$	$0,52(\text{sp}^{3,24})\text{C} + 0,85(\text{sp}^{2,53})\text{F}$
	BD (1)	$0,52(\text{sp}^{3,42})\text{C} + 0,85(\text{sp}^{2,62})\text{F}$	$0,52(\text{sp}^{3,35})\text{C} + 0,85(\text{sp}^{2,58})\text{F}$
	BD (1)	$0,52(\text{sp}^{3,04})\text{C} + 0,85(\text{sp}^{2,44})\text{F}$	$0,52(\text{sp}^{3,07})\text{C} + 0,85(\text{sp}^{2,44})\text{F}$
C'-F	BD (1)	$0,52(\text{sp}^{3,20})\text{C} + 0,85(\text{sp}^{2,45})\text{F}$	$0,52(\text{sp}^{3,19})\text{C} + 0,85(\text{sp}^{2,48})\text{F}$
	BD (1)	$0,52(\text{sp}^{3,04})\text{C} + 0,85(\text{sp}^{2,44})\text{F}$	$0,52(\text{sp}^{3,06})\text{C} + 0,85(\text{sp}^{2,45})\text{F}$
C-C	BD (1)	$0,71(\text{sp}^{1,99})\text{C} + 0,71(\text{sp}^{2,18})\text{C}$	$0,71(\text{sp}^{1,88})\text{C} + 0,71(\text{sp}^{2,23})\text{C}$
C=O	BD (2)	$0,57(\text{sp}^{1,00})\text{C} + 0,82(\text{sp}^{1,00})\text{O}$	$0,57(\text{sp}^{99,99}\text{d}^{8,34})\text{C} + 0,82(\text{sp}^{99,99}\text{d}^{0,93})\text{O}$
C-O	BD (1)	$0,58(\text{sp}^{1,80})\text{C} + 0,81(\text{sp}^{1,30})\text{O}$	$0,58(\text{sp}^{1,88})\text{C} + 0,81(\text{sp}^{1,33})\text{O}$
C-S	BD (1)	$0,72(\text{sp}^{2,22})\text{C} + 0,69(\text{sp}^{4,65})\text{S}$	$0,72(\text{sp}^{2,27})\text{C} + 0,69(\text{sp}^{4,50})\text{S}$
	BD (1)	$0,72(\text{sp}^{2,63})\text{C} + 0,69(\text{sp}^{5,50})\text{S}$	$0,72(\text{sp}^{2,59})\text{C} + 0,69(\text{sp}^{5,49})\text{S}$
$n_S$	<i>lp</i> (2 orb.)	$\text{sp}^{0,48}$ y $\text{sp}^{1,00}$	$\text{sp}^{0,49}$ y $\text{sp}^{99,99}\text{d}^{0,61}$
$n_O$	<i>lp</i> (2 orb.)	$\text{sp}^{0,77}$ y $\text{sp}^{99,99}$	$\text{sp}^{0,76}$ y $\text{sp}^{99,99}\text{d}^{1,07}$
$n_F$	<i>lp</i> (18 orb.)	$6 \text{sp}^{0,40}$ , $8 \text{sp}^{99,99}$ y $4 \text{sp}^{1,00}$	$6 \text{sp}^{0,40}$ , $8 \text{sp}^{99,99}$ y $4 \text{sp}^{1,00}$
C=O	BD* (2)	$0,82(\text{sp}^{1,00})\text{C} - 0,58(\text{sp}^{1,00})\text{O}$	$0,82(\text{sp}^{99,99}\text{d}^{8,34})\text{C} - 0,58(\text{sp}^{99,99}\text{d}^{0,93})\text{O}$

Para los confórmers *syn* y *anti* de  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$  los orbitales correspondientes son dos orbitales de los pares solitarios del átomo de azufre  $n_S$ , dos orbitales de los pares solitarios correspondientes al átomo de oxígeno  $n_O$ , tres orbitales pares solitarios correspondientes a cada átomo de flúor  $n_F$ , seis orbitales enlazantes correspondientes a cada enlace C-F, un orbital enlazante correspondiente al enlace C-C, dos orbitales enlazantes correspondientes a los enlaces C-S y un par de orbitales enlazante y anti-enlazante correspondientes al enlace doble C=O. Cabe notar que, para todos los

conformeros estudiados, nuestros resultados muestran la presencia de un orbital enlazante correspondiente a un enlace C-O. Este orbital molecular está relacionado con la parcial hibridación  $sp$  del grupo carbonilo debido a su corta longitud de enlace (aproximadamente  $1,2 \text{ \AA}$ , ver Tabla 1). Este comportamiento es característico de casi todos los haluros de acilo.

Se ha propuesto que la estabilidad y preferencia del conformero *syn* sobre el *anti* del  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$  proviene de, además de razones energéticas, la interacción entre los orbitales de los pares libres del átomo de azufre ( $n_S$ ) y el orbital anti-enlazante vecinal del grupo carbonilo ( $\sigma_{\text{CO}}^*$ ).<sup>23</sup> Nuestro análisis NBO sugiere que la interacción repulsiva entre los orbitales de los pares libres del átomo de oxígeno ( $n_O$ ) y el orbital anti-enlazante del átomo de azufre vecinal ( $\sigma_{\text{SX}}^*$ ) es la causante de la preferencia estructural del conformero *syn*. La diferencia de energía para la interacción  $n_O-\sigma_{\text{SC}'}^*$  es de  $81,4 \text{ kcal mol}^{-1}$  en el conformero *syn* y de  $76,3 \text{ kcal mol}^{-1}$  para el conformero *anti*. Para los conformeros *syn* y *anti* del  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$ , las  $\Delta E$  para la interacción  $n_O-\sigma_{\text{SH}}^*$  son de  $35,9$  y de  $18,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ , respectivamente. En la Figura 2 se ilustra los orbitales involucrados en el efecto anomérico descrito.

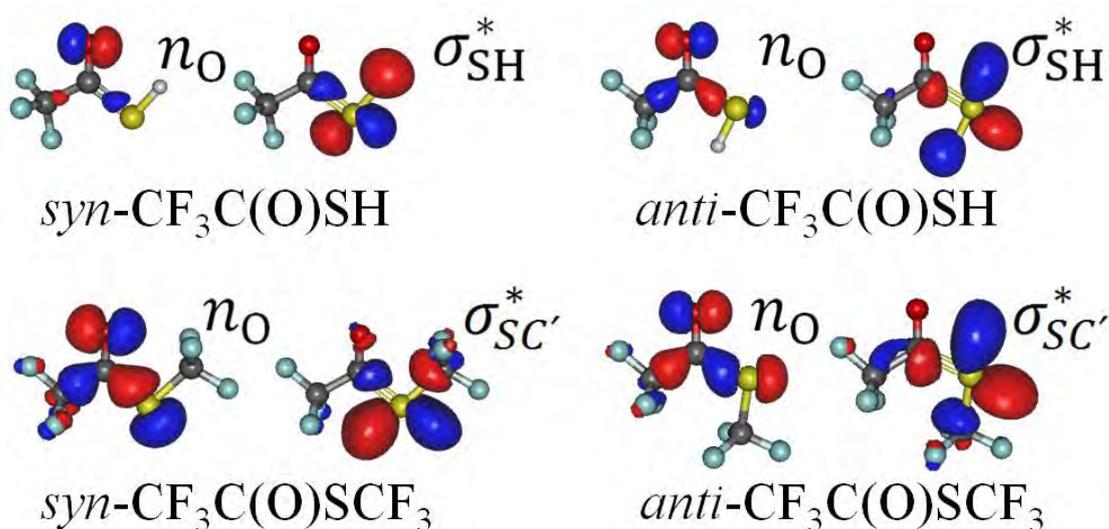
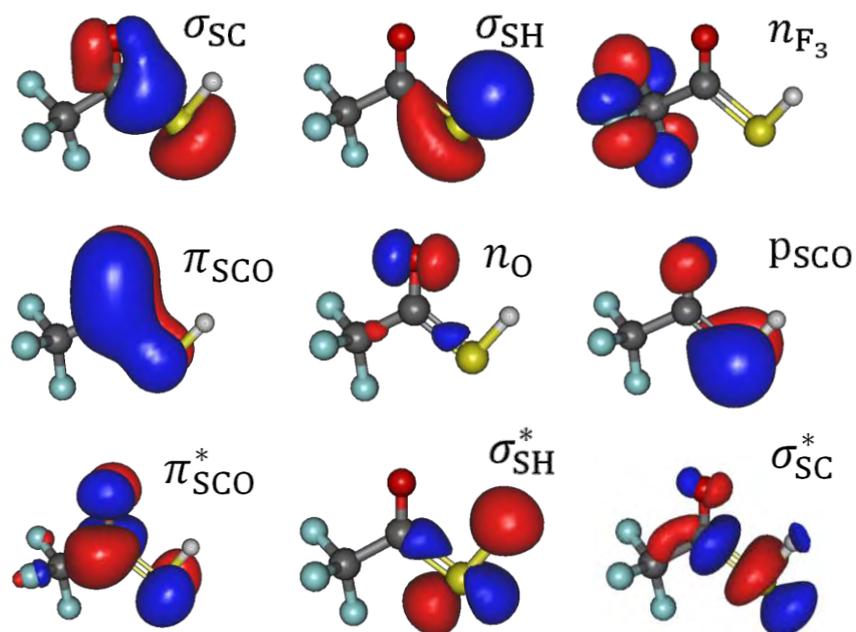


Figura 2. Interacción entre los orbitales del par solitario del átomo del oxígeno del grupo carbonilo ( $n_O$ ) y el orbital anti-enlazante vecinal del átomo de azufre ( $\sigma_{\text{SX}}^*$ ) en los compuestos  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SX}$ ,  $\text{X} = \text{H}, \text{CF}_3$ .

### 6.3 Espectroscopía UV

## 6.3.1 Métodos multiconfiguracionales CASSCF y NEVPT2

Como se mencionó en el capítulo anterior, la elección del espacio activo es muy importante en los métodos multireferenciales. En este estudio se seleccionó un extenso espacio activo para estudiar los estados excitados de los compuestos  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SX}$ ,  $\text{X}=\text{H}, \text{CF}_3$ . El espacio activo AS (AS= *active space*) seleccionado está compuesto por 12 electrones en 9 orbitales, (12,9). El AS(12,9) para el  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$  incluye: los orbitales enlazantes y antienlazantes ( $\pi_{\text{SCO}}/\pi^*_{\text{SCO}}$ ) del grupo  $\text{C}(\text{O})\text{S}$ , el orbital no-enlazante  $p_{\text{SCO}}$  (con nodo sobre el átomo de carbono), un par solitario del átomo de oxígeno del grupo carbonilo ( $n_{\text{O}}$  o  $ln_{\text{O}}$ ), un par solitario del átomo de oxígeno del grupo carbonilo ( $n_{\text{O}}$  o  $ln_{\text{O}}$ ), un par solitario que comprende a todos los átomos de flúor del grupo  $\text{CF}_3$  ( $n_{\text{F}_3}$ ) y por último, dos pares de orbitales enlazantes y antienlazantes del enlace S-C ( $\sigma_{\text{SC}}/\sigma^*_{\text{SC}}$ ) y del enlace S-H ( $\sigma_{\text{SH}}/\sigma^*_{\text{SH}}$ ). Del mismo modo el AS(12,9) para el  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$  está compuesto por los mismos orbitales cambiando el par  $\sigma_{\text{SH}}/\sigma^*_{\text{SH}}$  por el par de orbitales enlazantes y antienlazantes  $\sigma_{\text{SC}'}/\sigma^*_{\text{SC}'}$  sobre el enlace C-S-C'. Para ilustrar lo anterior, la Figura 3 muestra los orbitales del AS seleccionado en nuestro estudio para el  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$ . Para describir los estados excitados de interés y obtener funciones de onda balanceadas, seis raíces del mismo peso se estimaron para los cálculos SA-CASSCF y SC-NEVPT2.


 Figura 3. Orbitales activos incluidos en el AS(12,9) para el  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$

El espectro UV-*vis* para el  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$  obtenido por Rochart y Gard<sup>22</sup> muestra una banda simple a  $\lambda_{\text{max}}=230$  nm asignada a una transición tipo  $\pi\pi^*$  del grupo  $\text{C}(\text{O})\text{S}$ . De igual forma, esta transición es asignada para el espectro UV-*vis* del  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$ , el cual muestra una banda simple a  $\lambda_{\text{max}}=226$  nm (sección eficaz de absorción  $\sigma_{\text{max}}=1,23 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ ).<sup>23</sup>

En la Tabla 2 se presentan los resultados CASSCF y NEVPT2 obtenidos para los estados excitados de los conformeros estables *syn* de los compuestos  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$  y  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$ . Se puede apreciar que la zona de menor energía en los espectros de absorción de  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$  y  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$  muestran una transición del tipo  $n\pi^*$  de el par solitario del átomo de oxígeno hacia el orbital anti-enlazante del grupo  $\text{C}(\text{O})\text{S}$ . Estas transiciones son estimadas a 4,86 eV (255 nm) y 4,88 eV (254 nm) al nivel de teoría SC-NEVPT2 para  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$  y  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$ , respectivamente. En ambos casos la transición  $n\pi^*$  presenta una fuerza del oscilador ( $f$ ) despreciable, lo cual está relacionado con la ausencia de esta transición en el espectro experimental.

Tabla 2. Energías de excitación vertical  $\Delta E$  para SA-CASSCF y SC-NEVPT2 y fuerzas del oscilador  $f$  de los más bajos estados singletes de los compuestos  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$  y  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$ . Energías en eV y longitud de onda, entre paréntesis, en nm.

<i>Estados</i>	AS (12,9)		SA-CASSCF		SC-NEVPT2	
	<i>Coef.</i>	<i>Asignación</i>	$\Delta E$	$f$	$\Delta E$	$f$
$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$						
S <sub>1</sub>	0,91	$n_{\text{O}} - \pi^*_{\text{SCO}}$	4,56 (272)	0,0	4,86 (255)	0,0
S <sub>2</sub>	0,56	$p_{\text{SCO}} - \pi^*_{\text{SCO}}$	6,65 (187)	$4,1 \times 10^{-2}$	6,19 (200)	$3,8 \times 10^{-2}$
S <sub>3</sub>	0,84	$p_{\text{SCO}} - \sigma^*_{\text{SH}}$	6,80 (182)	$1,9 \times 10^{-3}$	6,85 (181)	$2,0 \times 10^{-3}$
S <sub>4</sub>	0,66	$n_{\text{O}} - \sigma^*_{\text{SH}}$	7,93 (156)	$5,1 \times 10^{-2}$	7,70 (161)	$5,0 \times 10^{-2}$
S <sub>5</sub>	0,83	$p_{\text{SCO}} - \sigma^*_{\text{SC}}$	9,10 (136)	$1,6 \times 10^{-3}$	8,97 (138)	$1,6 \times 10^{-3}$
$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$						
S <sub>1</sub>	0,91	$n_{\text{O}} - \pi^*_{\text{SCO}}$	4,61 (269)	0,0	4,88 (254)	0,0
S <sub>2</sub>	0,50	$p_{\text{SCO}} - \pi^*_{\text{SCO}}$	6,71 (185)	$2,1 \times 10^{-2}$	6,27 (198)	$2,0 \times 10^{-2}$
S <sub>3</sub>	0,86	$p_{\text{SCO}} - \sigma^*_{\text{SC}'}$	6,76 (184)	$7,0 \times 10^{-4}$	6,76 (183)	$7,0 \times 10^{-4}$
S <sub>4</sub>	0,51	$n_{\text{O}} - \sigma^*_{\text{SC}'}$	8,44 (147)	$1,2 \times 10^{-1}$	7,89 (157)	$1,1 \times 10^{-1}$
S <sub>5</sub>	0,80	$p_{\text{SCO}} - \sigma^*_{\text{SC}}$	9,75 (127)	$1,5 \times 10^{-2}$	9,57 (130)	$1,5 \times 10^{-2}$

La siguiente transición es una fuerte banda de carácter  $\pi\pi^*$  compuesto por un hombro con un alto valor de la fuerza del oscilador de 6,19 eV (200 nm) y 6,27 eV (198 nm) para  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$  y  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$ , respectivamente. Esta transición  $\pi\pi^*$  corresponde a una excitación desde el orbital  $p_{\text{SCO}}$  hacia el orbital anti-enlazante  $\pi^*_{\text{SCO}}$  (ver Fig. 3).

Como es de esperar, los valores de las energías obtenidas al nivel de teoría CASSCF están subestimadas en relación a los valores estimados por NEVPT2, a excepción de los valores para la transición  $n\pi^*$  los cuales son aproximadamente 0,3 eV mayores para el CASSCF que para el NEVPT2. Los estados S<sub>3</sub> y S<sub>5</sub> corresponden a transiciones del tipo  $\pi\sigma^*$  del orbital no-enlazante  $\pi$  con nodo en el grupo C(O)S hacia los orbitales anti-enlazantes  $\sigma^*_{SH}$  y  $\sigma^*_{SC}$  para el CF<sub>3</sub>C(O)SH y  $\sigma^*_{SC}$  y  $\sigma^*_{SC}$  en CF<sub>3</sub>C(O)SCF<sub>3</sub>, respectivamente (ver Tabla 3).

Tabla 3. Energías de excitación vertical ( $\Delta E$ ) y fuerzas osciladoras ( $f$ ) calculados a partir de TD-B3LYP y TD-PBE0 con el conjunto de base cc-pVDZ. Valores de energías dados en eV y nm en paréntesis.

<i>Estados</i>	<i>Asignación</i>	TD-B3LYP		TD-PBE0	
		$\Delta E$	$f$	$\Delta E$	$f$
CF <sub>3</sub> C(O)SH					
S <sub>1</sub>	$n_O - \pi^*_{SCO}$	4,51 (275)	0,0	4,54 (273)	0,0
S <sub>2</sub>	$p_{SCO} - \pi^*_{SCO}$	5,95 (208)	$5,6 \times 10^{-2}$	6,07 (204)	$6,2 \times 10^{-2}$
S <sub>3</sub>	$p_{SCO} - \sigma^*_{SH}$	6,54 (189)	$1,3 \times 10^{-3}$	6,65 (187)	$1,0 \times 10^{-3}$
S <sub>4</sub>	$n_O - \sigma^*_{SH}$	7,07 (175)	$5,4 \times 10^{-2}$	7,35 (169)	$6,8 \times 10^{-2}$
S <sub>5</sub>	$\sigma_{SH} - \pi^*_{SCO}$	8,01 (155)	$6,3 \times 10^{-3}$	8,14 (152)	$6,0 \times 10^{-3}$
CF <sub>3</sub> C(O)SCF <sub>3</sub>					
S <sub>1</sub>	$n_O - \pi^*_{SCO}$	4,53 (274)	0,0	4,56 (272)	0,0
S <sub>2</sub>	$p_{SCO} - \pi^*_{SCO}$	5,79 (214)	$4,5 \times 10^{-2}$	5,92 (209)	$4,8 \times 10^{-2}$
S <sub>3</sub>	$p_{SCO} - \sigma^*_{SC}$	6,31 (196)	$1,0 \times 10^{-5}$	6,38 (194)	$1,0 \times 10^{-5}$
S <sub>4</sub>	$n_O - \sigma^*_{SC}$	7,02 (177)	$9,6 \times 10^{-2}$	7,23 (172)	$1,0 \times 10^{-1}$
S <sub>5</sub>	$\sigma_{SC} - \pi^*_{SCO}$	7,27 (171)	$6,0 \times 10^{-4}$	7,50 (166)	$7,0 \times 10^{-4}$

El estado S<sub>4</sub> describe una fuerte banda de carácter  $n\sigma^*$  para ambas moléculas correspondiente a la transición del orbital del par solitario del oxígeno hacia  $\sigma^*_{SH}$  a 7,70 eV (161 nm) en CF<sub>3</sub>C(O)SH y al orbital  $\sigma^*_{SC}$  a 7,89 eV (157 nm) en CF<sub>3</sub>C(O)SCF<sub>3</sub>. Los estados S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub> y S<sub>5</sub> involucran altas energías, las cuales están asociadas a diferentes procesos tales como la isomerización, disociación, transiciones Rydberg, etc. Algunos de estos procesos para moléculas relacionadas han sido descritos por Lin y colaboradores.<sup>21</sup>

El largo AS(12,9) predice que los estados S<sub>1</sub> ( $n\pi^*$ ) y S<sub>2</sub> ( $\pi\pi^*$ ) para las moléculas estudiadas son activos en la región del ultravioleta cercano (200 – 400 nm). En la Figura 4 se han simulado los espectros UV-*vis* para CF<sub>3</sub>C(O)SH y CF<sub>3</sub>C(O)SCF<sub>3</sub>, usando los valores estimados al nivel de teoría SC-NEVPT2/CASSCF. La fuerte banda a 200 nm

( $S_2$ ) puede ser asociada directamente a la transición experimental  $\pi\pi^*$  cuya banda aparece a 230 nm y 226 nm para los compuestos  $\text{CF}_3\text{C(O)SH}$  y  $\text{CF}_3\text{C(O)SCF}_3$ , respectivamente. La cola que se extiende después de los 200 nm es el resultado de la transición  $n\pi^*$  para ambos compuestos.

### 6.3.2 Métodos monoconfiguracionales

Los espectros UV-*vis* de  $\text{CF}_3\text{C(O)SH}$  y  $\text{CF}_3\text{C(O)SCF}_3$  también fueron estudiados al nivel TD-DFT. Para estos cálculos se emplearon los funcionales híbridos globales (GH) B3LYP<sup>39,40</sup> y PBE0<sup>41,42</sup> los cuales proveen de buenos resultados en la estimación de transiciones electrónicas con un pequeño error absoluto de 0,25 eV al compararlos con los valores experimentales.<sup>43</sup> En la Tabla 3 se presentan los resultados de los cálculos TD-DFT. Se puede apreciar que con ambos funcionales los primeros cuatro estados excitados se corresponden con los asignados con los métodos multiconfiguracionales. La transición  $n\pi^*$  para el estado  $S_1$  en  $\text{CF}_3\text{C(O)SH}$  aparece a 4,51 y 4,54 eV con TD-B3LYP y TD-PBE0, respectivamente. Estos valores son comparables con los obtenidos por CASSCF y ocurre de manera similar con los valores TD-DFT estimados para el  $\text{CF}_3\text{C(O)SCF}_3$ .

El estado  $S_2$  está localizado a 5,95 eV (TD-B3LYP) y 6,07 eV (TD-PBE0) para el  $\text{CF}_3\text{C(O)SH}$  y a 5,79 eV (TD-B3LYP) y 5,92 eV (TD-PBE0) para  $\text{CF}_3\text{C(O)SCF}_3$ . Esta excitación local ocurre principalmente desde el orbital no-enlazante  $p_{\text{sco}}$  hacia el orbital anti-enlazante  $\pi^*_{\text{sco}}$  de igual forma como fue estimado en CASSCF pero con una fuerza osciladora ligeramente mayor en TD-DFT. Los estados  $S_3$  y  $S_4$  tienen carácter  $\pi\sigma^*$  y  $n\sigma^*$ , respectivamente, los cuales son estimados a 6,54 y 7,07 eV (TD-B3LYP) y 6,65 y 7,35 eV (TD-PBE0) para el  $\text{CF}_3\text{C(O)SH}$ . Los valores para los estados  $S_3$  y  $S_4$  de  $\text{CF}_3\text{C(O)SCF}_3$  son estimados a 6,31 y 6,38 eV (TD-B3LYP) y 7,02 y 7,23 eV (TD-PBE0). El valor de energía para el estado excitado  $S_5$  con los métodos TD-DFT son sobreestimados en comparación con los valores CASSCF para  $\text{CF}_3\text{C(O)SH}$  y  $\text{CF}_3\text{C(O)SCF}_3$ . Esta excitación se produce desde los orbitales enlazantes  $\sigma_{\text{SH}}$  ( $\text{CF}_3\text{C(O)SH}$ ) y  $\sigma_{\text{SC}}$  ( $\text{CF}_3\text{C(O)SCF}_3$ ) hacia el orbital anti-enlazante del  $\pi^*_{\text{sco}}$  del grupo C(O)S, el cual difiere con la transición  $S_5$  estimada en los cálculos CASSCF. El estado  $S_5$  es obtenido a 8,01 eV (TD-B3LYP) y 8,14 eV (TD-PBE0) para el  $\text{CF}_3\text{C(O)SH}$  y para  $\text{CF}_3\text{C(O)SCF}_3$  este estado aparece a 7,27 eV (TD-B3LYP) y 7,50 eV (TD-PBE0).

En resumen, los cálculos TD-B3LYP y TD-PBE0 estimaron de forma similar el espectro UV-*vis* al obtenido a partir de SC-NEVPT2, en donde las transiciones  $\pi\pi^*$  y  $\pi\pi^*$  provienen de la actividad del grupo C(O)S.

Particularmente la transición  $\pi\pi^*$  asignada experimentalmente para el  $\text{CF}_3\text{C(O)SH}$  a 5,39 (230 nm) difiere en 0,8, 0,6 y 0,7 eV con los valores obtenidos a los niveles de teoría NEVPT2, B3LYP y PBE0, respectivamente. Para el  $\text{CF}_3\text{C(O)SCF}_3$  las diferencias entre el valor experimental de 5,49 eV (226 nm) y el obtenido por los modelos NEVPT2, TD-B3LYP y TD-PBE0 son 0,8, 0,3 y 0,4 eV, respectivamente.

Los espectros simulados son muy similares al obtenido para el compuesto *syn*-CIC(O)SNCO, el cual exhibe dos bandas, una ubicada a 200 y otra a 298 nm. Estas son debidas a dos transiciones electrónicas de carácter  $\pi\pi^*$  en el grupo cromóforo C(O)S y otra relacionada con el grupo NSO.<sup>44</sup>

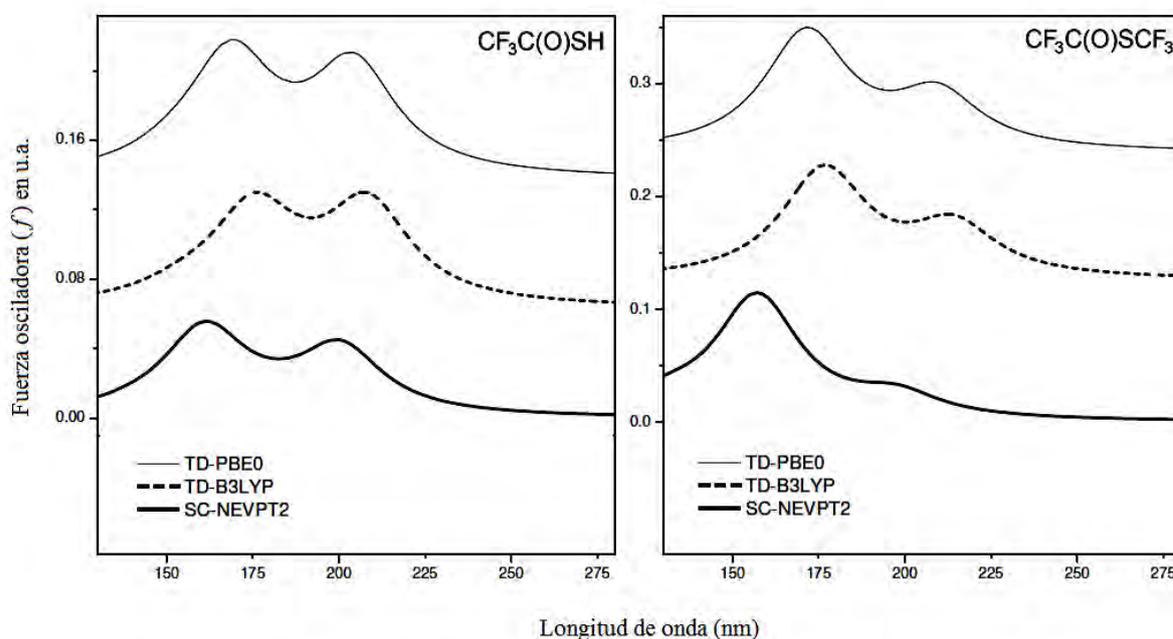


Figura 4. Espectro de absorción UV-*vis* de  $\text{CF}_3\text{C(O)SH}$  y  $\text{CF}_3\text{C(O)SCF}_3$  obtenido a partir de los cálculos MS-NEVPT2/CASSCF(12,9) y TD-DFT. Una curva lorentziana con un ancho de banda de 15 nm se utilizó para la convolución.

## 6.4 Propiedades termoquímicas

6.4.1 Entalpías de formación de  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$  y  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$  a partir de energías de atomización totales

Las entalpías de formación estimadas para los compuestos  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$  y  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$  se presentan en la Tabla 4. Los valores consignados han sido estimados, como se mencionó en el capítulo 1, a partir de los valores calculados de las energías de atomización totales de estas moléculas. Los datos experimentales necesarios para calcular las entalpías se presentan en el Apéndice A. Se puede apreciar que los valores de  $\Delta H_{f,298}^\circ$  obtenidos con los diferentes métodos compuestos son, dentro de los errores teóricos estimados, similares.

Tabla 4. Energías de atomización  $\Sigma D_0$  y entalpías de formación  $\Delta H_{f,298}^\circ$  para los conformeros *syn* y *anti* de  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$  y  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$  (en  $\text{kcal mol}^{-1}$ ).

<i>conformeros syn</i>	$\Sigma D_0$	$\Delta H_{f,0}^\circ$	$\Delta H_{f,298}^\circ$	<i>anti-conformeros</i>	$\Sigma D_0$	$\Delta H_{f,0}^\circ$	$\Delta H_{f,298}^\circ$
<b><math>\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}</math></b>				<b><math>\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}</math></b>			
G3B3	757,5	-185,9	-188,2	G3B3	757,2	-185,6	-187,8
G3MP2B3	757,9	-186,3	-188,6	G3MP2B3	757,7	-186,1	-188,3
G4MP2	756,7	-185,1	-187,5	G4MP2	756,3	-184,6	-187,0
<b><math>\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3</math></b>				<b><math>\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3</math></b>			
G3B3	1081,1	-335,7	-337,5	G3B3	1077,2	-331,8	-333,7
G3MP2B3	1080,8	-335,4	-337,2	G3MP2B3	1076,7	-331,3	-333,1
G4MP2	1077,9	-332,5	-334,9	G4MP2	1073,7	-328,3	-330,2

Los resultados obtenidos confirman la mayor estabilidad química de los conformeros *syn* sobre los *anti* en el  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$  pero predicen que ambos conformeros son fácilmente interconvertibles en el  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$ .

Para el *syn*- $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$ , los valores estimados para  $\Delta H_{f,298}^\circ$  son  $-188,2$ ,  $-188,6$  y  $-187,5$   $\text{kcal mol}^{-1}$  con los métodos compuestos G3B3, G3MP2B3 y G4MP2, respectivamente. Como es de esperar, al incrementar la complejidad molecular en el grupo sustituyente R en  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SR}$  también incrementa los valores para la entalpía de formación. Para el *syn*- $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$  los valores estimados de  $\Delta H_{f,298}^\circ$  son  $-335,7$ ,  $-337,2$  y  $-334,9$   $\text{kcal mol}^{-1}$  al nivel teórico G3B3, G3MP2B3 y G4MP2, respectivamente.

#### 6.4.2 Entalpías de formación de $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$ y $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$ a partir de las correcciones BAC-G3MP2B3 y BAC-G3B3

Como se mencionó anteriormente es conocido que los modelos G3MP2B3 y G3B3 presentan errores sistemáticos que aumentan con la complejidad molecular de las sustancias investigadas. Las correcciones empíricas de Melius y colaboradores denominadas BAC han demostrado mejorar estos problemas.<sup>45,46,47</sup> A continuación se presentan en la Tabla 5 las correcciones BAC-G3MP2B3 y BAC-G3B3<sup>34</sup> para corregir las entalpías de formación derivadas con los modelos G3MP2B3 y G3B3.

Tabla 5. Contribuciones de aditividad ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) calculadas para los compuestos  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$  y  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$

Corrección	$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$		$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$	
	BAC-G3B3	BAC-G3MP2B3	BAC-G3B3	BAC-G3MP2B3
$E_{\text{BAC-Atom}}$	-0,293	-2,322	-0,103	-2,322
$E_{\text{BAC-Molecule}}$	-1,903	-1,716	-2,544	-2,288
$E_{\text{BAC-Bond}}$	1,084	2,935	1,106	2,552
$E_{\text{BAC-Total}}$	-1,112	-1,103	-1,541	-2,058

Se puede apreciar que la contribución total de los procedimientos BAC ( $E_{\text{BAC-Total}}$ ) es comparable en ambos métodos compuestos G3B3 y G3MP2B3 para las moléculas estudiadas. Al aplicar las correcciones BAC obtenidas, las entalpías de formación aumentan. En la Tabla 6 están registrados los valores para las entalpías de formación con las correcciones BAC-G3MP2B3 y BAC-G3B3 para  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$  y  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$ .

Tabla 6. Entalpías de formación (en  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) con las correcciones BAC-G3MP2B3 y BAC-G3B3 para  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$  y  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$ .

	<i>syn-conformeros</i>				<i>anti-conformeros</i>			
	BAC-G3B3		BAC-G3MP2B3		BAC-G3B3		BAC-G3MP2B3	
	$\Delta H_{f,0}^\circ$	$\Delta H_{f,298}^\circ$	$\Delta H_{f,0}^\circ$	$\Delta H_{f,298}^\circ$	$\Delta H_{f,0}^\circ$	$\Delta H_{f,298}^\circ$	$\Delta H_{f,0}^\circ$	$\Delta H_{f,298}^\circ$
$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$	-184,8	-187,1	-185,2	-187,5	-184,5	-186,7	-185,0	-187,2
$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$	-334,2	-336,0	-333,3	-335,1	-330,3	-332,2	-329,2	-331,0

Es gratificante observar que las correcciones BAC obtenidas no superaron las  $2,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ , ya que como se observó en el capítulo 2 moléculas con alta complejidad molecular pueden tener correcciones con valores superiores a las  $10,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

A partir de los resultados calculados con las energías totales de atomización y las correcciones BAC para las entalpías de formación a 298 K, nosotros consideramos los mejores valores a partir de los valores promedios obtenidos con los métodos G3B3, G3MP2B3, BAC-G3B3, BAC-G3MP2B3 y G4MP2 para los conformeros *syn* y *anti* del  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$  de -187,8 y -187,4 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente, y de -336,1 y 332,0 kcal mol<sup>-1</sup> para los conformeros *syn* y *anti* del  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$ , respectivamente. Valores experimentales para las entalpías de formación de compuestos relacionados son escasamente encontrados en la literatura, sin embargo nuestros valores obtenidos son del mismo orden de magnitud a los valores experimentales para  $\Delta H_{f,298}^\circ$  de -244,3 y -343,0 kcal mol<sup>-1</sup> estimados para los compuestos  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  y  $\text{CF}_3\text{OOCF}_3$ , respectivamente.

## 6.5 Conclusiones

Altos niveles de cálculos *ab initio* (SC-NEVPT2/CASSCF, TD-B3LYP y TD-PBE0) han sido empleados para estudiar los conformeros *syn* y *anti* de las moléculas  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$  y  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$ . Las estructuras de equilibrio obtenidas al nivel de teoría MP2 son consistentes con los datos experimentales disponibles.

Los espectros de absorción UV-*vis* obtenidos muestran dos transiciones localizadas en la parte más baja de energía del espectro. Estas transiciones han sido asociadas al grupo C(O)S y son de carácter  $n\pi^*$  ( $S_1$ ) y  $\pi\pi^*$  ( $S_2$ ).  $S_1$  posee una fuerza del oscilador despreciable y está localizada en aproximadamente 250 nm, mientras que  $S_2$  tiene una alta fuerza del oscilador y está de acuerdo con la banda experimental de 200 nm. Por otro lado, la asignación de la parte superior del espectro varía de acuerdo con el método empleado.

Las entalpías de formación a 298 K han sido calculadas a partir de energías de atomización y energías de atomización modificadas con correcciones BAC. En todos los casos se emplearon los modelos Gaussian-*n*. Nuestros valores recomendados para los conformeros *syn* y *anti* del  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$  son -187,8 y -187,4 kcal mol<sup>-1</sup> y -336,1 y 332,0 kcal mol<sup>-1</sup> para los conformeros *syn* y *anti* del  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$ . Dadas las dificultades para medir entalpías de formación para estos compuestos, sugerimos los valores anteriores como valores termoquímicos de referencia.

## Referencias

---

- <sup>1</sup> A. Haas, H. Reinke, *Angew. Chem. Int.* 6 (1967) 705.
- <sup>2</sup> W. H. Hocking, G. Winnewisser, *Z. Naturforsch. A* 31 (1976) 995.
- <sup>3</sup> C. O. Della Védova, R. M. Romano, H. Oberhammer, *J. Org. Chem.* 69 (2004) 5395.
- <sup>4</sup> K. I. Gobbato, C. O. Della Védova, H. G. Mack, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 6152.
- <sup>5</sup> R. M. Romano, C. O. Della Védova, A. J. Downs, T. M. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 5794.
- <sup>6</sup> K. I. Gobbato, S. E. Ulic, C. O. Della Védova, H. -G. Mack, H. Oberhammer, *Chem. Phys. Lett.* 266 (1997) 527.
- <sup>7</sup> K. I. Gobbato, H. -G. Mack, H. Oberhammer, S. E. Ulic, C. O. Della Védova, H. Willner, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 2173.
- <sup>8</sup> Z. Li, J. S. Francisco, *Chem. Phys. Lett.* 209 (1993) 151.
- <sup>9</sup> D. J. Lary, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 4 (2004) 5381.
- <sup>10</sup> S. E. Ulic, A. Hermann, C. O. Della Védova, *J. Mol. Struct.* 641 (2002) 233.
- <sup>11</sup> R. M. Romano, C. O. Della Védova, A. J. Downs, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 7235.
- <sup>12</sup> R. M. Romano, C. O. Della Védova, A. J. Downs, T. M. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 5794.
- <sup>13</sup> D. R. Worton, W. T. Sturges, L. K. Gohar, K. P. Shine, P. Martinerie, D. E. Oram, S. P. Humphrey, P. Begley, L. Gunn, J. -M. Barnola, J. Schwander, R. Mulvaney, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 2184.
- <sup>14</sup> M. Aslam, K. Khalil, R. A. Rasmussen, J. A. Culbertson, J. M. Prins, E. P. Grimsrud, M. J. Shearer, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 4358.
- <sup>15</sup> J. A. Culbertson, J. M. Prins, E. P. Grimsrud, *J. Chromatog. A* 903 (2000) 261.
- <sup>16</sup> B. O. Roos, K. P. Lawley, Editor, *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry-II*, Wiley, Chichester 1987.
- <sup>17</sup> J. Finley, P.-A. Malmqvist, B.O. Roos, L. Serrano-Andrés, *Chem. Phys. Lett.* 288 (1998) 299.
- <sup>18</sup> H. Nakatsuji, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 2053.
- <sup>19</sup> H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* 67 (1979) 329.
- <sup>20</sup> E. K. U. Gross, W. Kohn, *Adv. Quantum Chem.* 21 (1990) 255.

- 
- <sup>21</sup> L. Lin, W.-J. Ding, W.-H. Fang, R.-Z. Liu, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 8744.
- <sup>22</sup> W. V. Rochart, G. L. Gard, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 4173.
- <sup>23</sup> S.E. Ulic, C.O. Della Védova, A. Hermann, H.-G. Mack, H. Oberhammer, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 6211.
- <sup>24</sup> Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P.v. R.; Pople, J. A. *Molecular Orbital Theory*; Wiley: New York. 1986.
- <sup>25</sup> Roos, B.O. ; Lawley, K.P. Editor, *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry-II*, Wiley, Chichester 1987, 399.
- <sup>26</sup> R. W. A. Havenith, P. R. Taylor, C. Angeli, R. Cimiraglia, K. Ruud, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 4619.
- <sup>27</sup> C. Angeli, M. Pastore, C. Cimiraglia, *Theor. Chem. Acc.* 117 (2007) 743.
- <sup>28</sup> T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1007.
- <sup>29</sup> D. E. Woon, T.H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1358.
- <sup>30</sup> E. K. U. Gross, W. Kohn, *Adv. Quantum Chem.* 21 (1990) 255.
- <sup>31</sup> L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 7764.
- <sup>32</sup> A. G. Baboul, L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 7650.
- <sup>33</sup> L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 084108.
- <sup>34</sup> B. Anantharaman, C. F. Melius, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 1734.
- <sup>35</sup> M. J. Frisch, et al. Wallingford CT. Gaussian 09, Revision A.1 2009.
- <sup>36</sup> F. Neese, ORCA: An Ab Initio, Density Functional and Semiempirical Program Package, v. 2.8, Universität Bonn, Bonn, Germany, 2007.
- <sup>37</sup> R. Greatrex, N. N. Greenwood, D. W. Rankin, H. E. Robertson, *Polyhedron* 6 (1987) 1849.
- <sup>38</sup> T. Kojima, *J. Phys. Soc. Jnp.* 15 (1960) 1284.
- <sup>39</sup> A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- <sup>40</sup> C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B.* 37 (1998) 785.
- <sup>41</sup> C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6158.
- <sup>42</sup> M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 5029.

- <sup>43</sup> D. Jacquemin, V. Wathelet, E. A. Perpète, C. Adamo, *J. Chem. Theory Comput.* 5 (2009) 2420.
- <sup>44</sup> C. O. Della Védova, *J. Mol Struct.* 274 (1992) 9.
- <sup>45</sup> P. Ho, C. F. Melius, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 5120.
- <sup>46</sup> M. R. Zachariah, C. F. Melius, *J. Phys. Chem.* 101 (1997) 913.
- <sup>47</sup> C. F. Melius, M. D. Allendorf, *J. Phys. Chem.* 104 (2000) 2168.

## Epílogo

En este trabajo de tesis se estudió la termoquímica, las propiedades espectroscópicas y cinéticas de algunos compuestos y radicales de interés ambiental en fase gaseosa. Principalmente nuestros estudios se concentraron en sistemas en los que participan compuestos y radicales sulfofluorados del tipo  $SF_xCl$ ,  $SF_5$  y  $SF_5O_n$  ( $x=1-5$  y  $n=1-3$ ), peroxinitratos de alquilo  $R-O_2NO_2$  ( $R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7$ ) y los tioésteres  $CF_3C(O)SH$  y  $CF_3C(O)SCF_3$ . Si bien los resultados obtenidos se discutieron a lo largo del trabajo, a continuación presentamos los resultados más destacados.

Las entalpías de formación para los compuestos  $SF_xCl$  ( $x=1-5$ ) se estimaron a partir de diferentes métodos de la teoría funcional de la densidad y *ab initio* de alto nivel. Nuestros resultados indican que el valor normalmente aceptado para el miembro menor de esta serie,  $SCl$ , está sobreestimado en unas  $9 \text{ kcal mol}^{-1}$  mientras que el mayor  $SF_5Cl$  está subestimado en aproximadamente  $11 \text{ kcal mol}^{-1}$ . El análisis cinético realizado para algunas reacciones bimoleculares entre los átomos F y Cl y los radicales  $SF_xCl$  ( $x=0, 2$  y  $4$ ) utilizando el modelo SACM/CT, indica que estos son procesos rápidos y podrían ser empleados para generar cuantitativamente otras moléculas y radicales de la serie.

Las conformaciones estructurales obtenidas para los radicales  $SF_5O_n$  ( $n=1-3$ ) comparan favorablemente con las encontradas por otros autores, con la excepción del radical trióxido  $SF_5O_3$ . Para esta última especie reportamos una nueva variación estructural dentro del grupo puntual  $C_s$ , que presenta un plano conformado por los átomos de flúor en posición ecuatorial perfectamente alineados, mientras que en otras conformaciones  $C_1$  y  $C_s$  menos estables este se encuentra ligeramente distorsionado. Las reacciones de los radicales  $SF_5O_n$  ( $n=1-3$ ) con las especies  $O_x$ ,  $CO_x$  y  $OH$  de importancia ambiental, real o potencial, son altamente exotérmicas, mientras que las reacciones con el  $NO$  son bastante endotérmicas y por ende despreciables. Además se propone un esquema de reacciones atmosféricas para los radicales  $SF_5O_n$  ( $n=1-3$ ) basado en las estimaciones energéticas de las reacciones estudiadas.

Se obtuvieron para las entalpías de formación de los peroxinitratos de alquilo  $\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{NO}_2$  y  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{NO}_2$  los siguientes valores:  $-13,8 \pm 2,2$ ,  $-21,7 \pm 2,5$  y  $-25,7 \pm 1,5$  kcal mol<sup>-1</sup>. Solo se conocía la entalpía del primero de ellos. De manera similar, se estimaron para los tioésteres de conformación *syn*  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$  y  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$  los valores  $-187,8$  y  $-336,1$  kcal mol<sup>-1</sup>. Para los peroxinitratos de alquilo y los tioésteres mencionados se calcularon los espectros electrónicos verticales empleando métodos de la teoría del funcional dependiente del tiempo y métodos multiconfiguracionales CASSCF. Se demostró que las bandas predominantes observadas en los espectros UV-*vis* de estos compuestos son inequívocamente de carácter  $n\pi^*$  y  $\pi\pi^*$ .

## Apéndice A

## Valores de referencia empleados en el análisis termoquímico

A continuación se presentan los valores de referencia más importantes empleados en los cálculos termoquímicos de las especies estudiadas a lo largo de la presente tesis. Los datos de las entalpías a 298 K para los átomos y moléculas de las Tablas A1 y A2 se extrajeron de las Referencias 1 y 2 a menos que se indique lo contrario. La mayoría de ellos son valores experimentales, sin embargo también hay algunos casos en los que se listan valores calculados o estimados. Para los átomos se presentan los valores de las entalpías de formación a 0 K junto con sus correcciones térmicas y de entropía a 298 K. Estas correcciones térmicas a la entalpía,  $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ , se utilizan para convertir las entalpías de formación de 0 K a 298 K.

Tabla A1. Valores de entalpías de formación a 0 K, correcciones térmicas de átomos y entropía a 298K, en kcal mol<sup>-1</sup>.

Elemento	$\Delta H_{f,0}^{\circ}$	$H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$	$S_{298}^{\circ}$
H	51,63±0,001	1,01	27,418±0,004
C	169,98±0,100	0,25	37,787±0,210
N	112,53±0,020	1,04	36,640±0,010
O	88,99±0,020	1,04	38,494±0,005
F	18,47±0,070	1,05	37,942±0,001
S	65,66±0,060	1,05	40,112±0,008
Cl	28,59±0,001	1,10	39,481±0,001

Tabla A2. Valores de entalpías de formación en kcal mol<sup>-1</sup> a 298 K

Especie	$\Delta H_{f,0}^{\circ}$	Especie	$\Delta H_{f,0}^{\circ}$
H	52,103±0,001	HONO	-18,75±0,2
O( <sup>3</sup> P)	59,56±0,02	HOONO <sub>2</sub>	-12,7±0,6
O <sub>2</sub>	0,00	C	171,29±0,11
OH	8,89±0,09	CH <sub>3</sub>	35,05±0,07
HO <sub>2</sub>	3,3±0,8	CH <sub>4</sub>	-17,80±0,10
H <sub>2</sub> O	-57,798±0,010	CO	-26,42±0,04
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-32,48±0,05	CO <sub>2</sub>	-94,05±0,03
N( <sup>4</sup> S)	112,973±0,10	H <sub>2</sub> CO	-25,98±0,01

Continuación Tabla A2.

Especie	$\Delta H_{f,0}^{\circ}$	Especie	$\Delta H_{f,0}^{\circ}$
N <sub>2</sub>	0,00	HC(O)OH	-90,54±0,1
NO	21,82±0,04	CH <sub>3</sub> O	4,1±0,9
NO <sub>2</sub>	8,17±0,1	CH <sub>3</sub> OO	2,15±1,2
NO <sub>3</sub>	17,6±0,3	CH <sub>3</sub> OH	-48,04±0,14
CH <sub>3</sub> OOH	-33,2±1,9	CH <sub>3</sub> CHO	39,7±0,1
F	18,94±0,07	Cl	28,992±0,002
F <sub>2</sub>	0,00	Cl <sub>2</sub>	0,00
HOF	-20,46±0,55	ClO	24,29±0,03
OF	26±3	ClOCl	30,5±0,7
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	28,9±0,4	HOCl	-17,9±0,3

Factores de conversión:

1 hartree = 627,5095 kcal mol<sup>-1</sup> = 27,2114 eV = 219474,63 cm<sup>-1</sup> (vibrational freq. au).

1 Electron volt (eV) = 23,06055 kcal mol<sup>-1</sup> = 1,60217649x10<sup>-19</sup> Joules.

## Referencias

<sup>1</sup> J.W. Ochterski, *Thermochemistry in Gaussian*, Gaussian Inc. 2000 (extraído de la página [www.gaussian.com/thermo.htm](http://www.gaussian.com/thermo.htm)).

<sup>2</sup> S.P. Sander, R.R. Friedl, D.M. Golden, M.J. Kurylo, R.E. Huie, V.L. Orkin, G.K. Moortgat, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb, M.J. Molina and B.J. Finlayson-Pitts, *NASA/JPL Data Evaluation, JPL Publication 02-25, Evaluation No. 14*, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA, 2003. <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/>.

## Apéndice B

## Energías y entalpías calculadas

A continuación se presentan en unidades Hartree las energías a 0 K ( $E^{0K}$ ) de átomos y entalpías a 0 K ( $E^{0K}$ ) y 298 K ( $H^{298}$ ) de compuestos y radicales calculadas con los principales métodos compuestos  $G_n$  utilizando el programa Gaussian 09.<sup>1</sup>

Tabla B1. Energías a 0 K ( $E^{0K}$ ) de átomos

	H	C	N	O	F	S	Cl
G3MP2B3	-0,5021	-37,7908	-54,5269	-74,9921	-99,6438	-397,6661	-459,6901
G3B3	-0,5011	-37,8285	-54,5652	-75,0323	-99,6860	-397,9624	-459,9927
G4MP2	-0,5021	-37,7942	-54,5328	-75,0025	-99,6597	-397,6765	-459,7037
G4	-0,5014	-37,8342	-54,5737	-75,0455	-99,7050	-397,9802	-460,0151

Tabla B2. Serie  $SF_n$  ( $n=1-6$ )

	SF		SF <sub>2</sub>		SF <sub>3</sub>	
	$E^{0K}$	$H^{298}$	$E^{0K}$	$H^{298}$	$E^{0K}$	$H^{298}$
G3MP2B3	-497,4405	-497,4372	-597,2226	-597,2182	-696,9512	-696,9458
G3B3	-497,7788	-497,7754	-597,6036	-597,5993	-697,3744	-697,3689
G4MP2	-497,4696	-497,4662	-597,2710	-597,2666	-697,0193	-697,0139
G4	-497,8179	-497,8145	-597,6648	-597,6605	-697,4570	-697,4516
	SF <sub>4</sub>		SF <sub>5</sub>		SF <sub>6</sub>	
	$E^{0K}$	$H^{298}$	$E^{0K}$	$H^{298}$	$E^{0K}$	$H^{298}$
G3MP2B3	-796,7422	-796,7363	-896,4440	-896,4372	-996,2530	-996,2460
G3B3	-797,2081	-797,2022	-896,9527	-896,9459	-996,8053	-996,7984
G4MP2	-796,8285	-796,8227	-896,5526	-896,5460	-996,3754	-996,3688
G4	-797,3122	-797,3064	-897,0799	-897,0734	-996,9505	-996,9438

Tabla B3. Serie  $SF_xCl$  ( $x=0-5$ )

	SCl		SFCl		SF <sub>2</sub> Cl (C <sub>1</sub> )	
	$E^{0K}$	$H^{298}$	$E^{0K}$	$H^{298}$	$E^{0K}$	$H^{298}$
G3MP2B3	-857,4613	-857,4578	-957,2327	-957,2281	-1056,9497	-1056,9438
G3B3	-858,0581	-858,0546	-957,8725	-957,8679	-1057,6316	-1057,6256
G4MP2	-857,4874	-857,4839	-957,2775	-957,2730	-1057,0141	-1057,0083
G4	-858,1002	-858,0967	-957,9361	-957,9315	-1057,7164	-1057,7106
	SF <sub>3</sub> Cl (C <sub>3</sub> )		SF <sub>4</sub> Cl (C <sub>3</sub> )		SF <sub>5</sub> Cl	
	$E^{0K}$	$H^{298}$	$E^{0K}$	$H^{298}$	$E^{0K}$	$H^{298}$
G3MP2B3	-1156,7296	-1156,7231	-1256,4362	-1256,4282	-1356,2314	-1356,2238
G3B3	-1157,4552	-1157,4487	-1257,2053	-1257,1973	-1357,0437	-1357,0361
G4MP2	-1156,8107	-1156,8043	-1256,5417	-1256,5343	-1356,3484	-1356,3411
G4	-1157,5601	-1157,5538	-1257,3351	-1257,3277	-1357,1895	-1357,1822

Tabla B4. Radicales SF<sub>5</sub>O<sub>n</sub> y SF<sub>4</sub>O

	SF <sub>5</sub> O		SF <sub>5</sub> O <sub>2</sub>		SF <sub>4</sub> O	
	E <sup>0K</sup>	H <sup>298</sup>	E <sup>0K</sup>	H <sup>298</sup>	E <sup>0K</sup>	H <sup>298</sup>
G3B3	-972,1024	-972,0952	-1047,2271	-1047,2184	-872,3381	-872,3312
G3MP2B3	-971,5523	-971,5451	-1046,6357	-1046,6270	-871,8310	-871,8242
G4	-972,2430	-972,2361	-1047,3823	-1047,3740	-872,4586	-872,4518
G4MP2	-971,6721	-971,6653	-1046,7677	-1046,7594	-871,9318	-871,9250

Tabla B5. O<sub>x</sub>

	O <sub>2</sub>		O <sub>3</sub>	
	E <sup>0K</sup>	H <sup>298</sup>	E <sup>0K</sup>	H <sup>298</sup>
G3B3	-150,252734	-150,249426	-225,323185	-225,319265
G3MP2B3	-150,171469	-150,168161	-225,200666	-225,196745
G4	-150,278656	-150,275349	-225,362950	-225,359048
G4MP2	-150,190987	-150,187680	-225,232107	-225,228206

Tabla B6. CO<sub>x</sub>

	CO		CO <sub>2</sub>	
	E <sup>0K</sup>	H <sup>298</sup>	E <sup>0K</sup>	H <sup>298</sup>
G3B3	-113,269969	-113,266664	-188,504351	188,500732
G3MP2B3	-113,193289	-113,189984	-188,385798	188,382178
G4	-113,289426	-113,286121	-188,535267	188,531709
G4MP2	-113,207665	-113,204360	-188,408753	188,405196

Tabla B7. NO<sub>x</sub>

	NO		NO <sub>2</sub>	
	E <sup>0K</sup>	H <sup>298</sup>	E <sup>0K</sup>	H <sup>298</sup>
G3B3	-129,836250	-129,832945	-204,921055	-204,917479
G3MP2B3	-129,758098	-129,754792	-204,800832	-204,797256
G4	-129,858597	-129,855292	-204,956214	-204,952666
G4MP2	-129,774807	-129,771502	-204,827761	-204,824212

Tabla B8. H<sub>2</sub>O y FNO

	H <sub>2</sub> O		FNO	
	E <sup>0K</sup>	H <sup>298</sup>	E <sup>0K</sup>	H <sup>298</sup>
G3B3	-76,3837	-76,3799	-229,3598	-229,3560
G3MP2B3	-76,3456	-76,3419	-229,2380	-229,2342
G4	-76,3972	-76,3935	-229,4011	-229,3974
G4MP2	-76,3558	-76,3521	-229,2705	-229,2667

Tabla B9. Alquil Peroxinitratos XOONO<sub>2</sub> (X= H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)

	HOONO <sub>2</sub>		CH <sub>3</sub> OONO <sub>2</sub>	
	E <sup>0K</sup>	H <sup>298</sup>	E <sup>0K</sup>	H <sup>298</sup>
G3	-355.842127	-355.836462	-395.109208	-395.103975
G3B3	-355.850694	-355.844795	-395.114463	-395.107252
G4	-355.911891	-355.906083	-395.181801	-395.174709
G4MP2	-355.696429	-355.690621	-394.927062	-394.919970
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OONO <sub>2</sub>		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OONO <sub>2</sub>	
	E <sup>0K</sup>	H <sup>298</sup>	E <sup>0K</sup>	H <sup>298</sup>
G3	-434.388185	-434.379359	-473.651642	-473.642054
G3B3	-434.390745	-434.382263	-473.662364	-473.652467
G4	-434.463988	-434.455644	-473.526866	-473.515864
G4MP2	-434.170448	-434.162104	-473.409497	-473.399763

Tabla B10. CF<sub>3</sub>C(O)SH

	<i>syn</i>		<i>anti</i>	
	E <sup>0K</sup>	H <sup>298</sup>	E <sup>0K</sup>	H <sup>298</sup>
G3B3	-849,4178	-849,4099	-849,4173	-849,4093
G3MP2B3	-848,8810	-848,8731	-848,8806	-848,8726
G4	-849,5161	-849,5083	-849,5152	-849,5074
G4MP2	-848,9545	-848,9467	-848,9538	-848,9460

Tabla B11. CF<sub>3</sub>C(O)SCF<sub>3</sub>

	<i>syn</i>		<i>anti</i>	
	E <sup>0K</sup>	H <sup>298</sup>	E <sup>0K</sup>	H <sup>298</sup>
G3B3	-1186,3189	-1186,3073	-1186,3127	-1186,3012
G3MP2B3	-1185,6155	-1185,6039	-1185,6089	-1185,5974
G4	-1186,4772	-1186,4666	-1186,6319	-1186,6226
G4MP2	-1185,7374	-1185,7269	-1185,7308	-1185,7195

## Referencia

<sup>1</sup> 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 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2010.