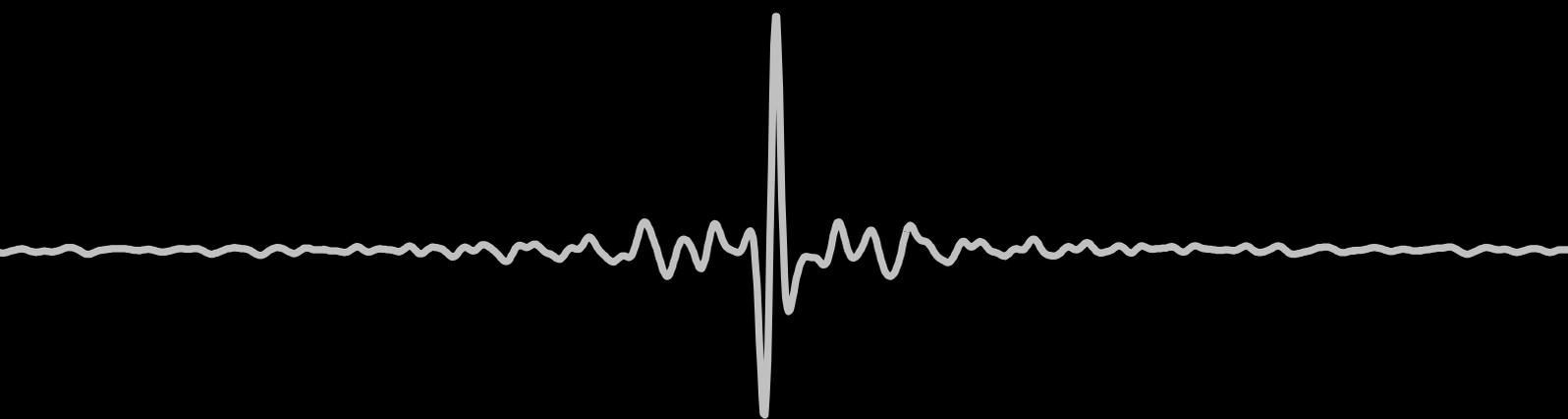


**Aplicaciones de la
espectroscopia FTIR a
reacciones en fase gaseosa de
interés sintético, atmosférico y
para el cambio climático**



Matias Berasategui

— 2015 —



‘Aplicaciones de la espectroscopia FTIR a reacciones en fase gaseosa de interés sintético, atmosférico y para el cambio climático’

Tesis doctoral

Matias Berasategui

Departamento de Físicoquímica – Facultad de Ciencias Químicas
INFIQC – Instituto de Investigación en Físicoquímica de Córdoba
Universidad Nacional de Córdoba

— 2015 —

El presente trabajo fue realizado en el departamento de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba, bajo la dirección del Dr. Gustavo Alejandro Argüello, y se presenta a consideración de dicha Facultad para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Dr. Gustavo Alejandro Argüello

Comisión Evaluadora:

Dra. Beatriz Margarita Toselli

Dr. Juan Elías Argüello

Dr. Maximiliano Alberto Burgos Paci

Dr. Carlos Omar Della Védova
(Evaluador Externo)

We are the universe contemplating
itself... The study of the universe is a
journey to auto discover us.

Carl Sagan.

A mi familia.

Por estar siempre a mi lado
incondicionalmente.

Agradecimientos

Cinco años de mi vida... Duró lo que un suspiro. Tantos recuerdos, tantas personas maravillosas conocidas en esta etapa tan feliz de mi vida, cada una de ellas acompañada de una historia maravillosa que atesoraré por siempre. A todos ellos estaré por siempre agradecido, y espero algún día poder devolverles al menos un poco de todas las alegrías que me han brindado. Gracias por acompañarme cada día en el camino de la superación, porque con su ayuda, apoyo, cariño y comprensión hoy he logrado uno de mis más grandes anhelos.

Los próximos párrafos serán dedicados a quienes aedeo la paciencia de tolerarme los arrebatos del humor, la negligencia, las vanidades, los temores y las dudas, y siempre permanecer firmes a mi lado desinteresadamente.

Iniciaré por agradecerle a usted, buen lector, por elegir invertir un poco de su tiempo en leer este trabajo de tesis doctoral.

En primer lugar, debo agradecer a la Universidad Nacional de Córdoba por mi formación de grado y postgrado. Al Departamento de Físicoquímica y al INFIQC por brindarme el lugar de trabajo en donde llevé a cabo mis estudios. Y a las instituciones que financiaron esta tesis, CONICET, SECyT y FONCyT. También debo agradecer a la National Chiao Tung University (NCTU, Taiwan) por darme la oportunidad de utilizar sus instalaciones y por el soporte económico brindado.

A la Dirección Nacional del Antártico y a la Armada Argentina por el aporte económico que me permitió realizar actividades de medición atmosférica en la Antártida a bordo del buque oceanográfico Puerto Deseado, en paralelo con los estudios de tesis.

A los miembros de mi comisión de tesis, Beatriz Toselli y Juan Argüello, quienes desde una mirada afectiva pero crítica me han sabido guiar a lo largo de estos años hacia lo que hoy es, en mi humilde opinión, un buen trabajo doctoral. Al profesor Dr. Dr. Della Vedova por su predisposición y sus valiosos consejos.

A Gustavo (mi padre en el mundo científico, “el Doc”) quien me abrió todas las puertas y me convirtió en quien soy hoy en día. Por permitirme formar parte de su grupo de investigación y presentarme a quienes se convertirían en mis hermanos de la ciencia. Por permitirme siempre trabajar con libertad. Por enseñarme las lecciones más hermosas de mi vida. Por mostrarme la diferencia entre el camino fácil y el correcto, y acompañarme permanentemente en el recorrido. Aún recuerdo su primera lección de Química General I, hace ya más de 10 años, que marcó definitivamente mi camino. Por todo, ha sido un privilegio y un honor tenerlo como director. Estaré por siempre agradecido.

A Maxi (más que amigo, un hermano mayor), por tu ayuda desinteresada y tu valiosa amistad. No me alcanzan las palabras para agradecerte. Porque siempre te has preocupado y ocupado de mí, y me has ayudado a salir adelante. Por tenerme más fe que la que yo tengo en mi mismo. Porque sin importar las distancias, siempre estuviste presente. Gracias Amigaso!

A Fabio, mi buen amigo, quien siempre me ayudó dentro del laboratorio y con quien he compartido muchos momentos felices en nuestras charlas de oficina. Porque siempre me tuviste en cuenta. Por los momentos de diversión y por todo!

A los que no están más en la oficina, pero siempre estarán en el corazón, Martín, Kari y Mali, por ser tan buenos conmigo y aguantarme en mis peores días. De ustedes he aprendido mucho. A Ivana y Claudia, por su compañía y amistad. A Juli, Adri y Juan, por su gran amistad, por las aventuras y por enseñarme a ser mejor persona. A Gerardo, Walter, Ana, Diana, Facu y Jazmin por sus valiosas lecciones y la ayuda incondicional. Fue un placer compartir estos años con ustedes! A los “newbies”: Luci, Albert, Viky, Rodri, Martín, Guada y Dalma. En sus manos está el futuro, y seguramente será un buen futuro lleno de éxitos y logros alcanzados.

A los amigos de la Licenciatura: Joaquin, Alexis, Juancito, Víctor, Mati C, Cande, Sil, Lu, Bel, y a los que conocí mediante ustedes: Ivan, Fer, Meli y tantos otros con los que hemos compartido tantos buenos momentos a lo largo de estos 10 años. Siempre tendrán un lugar especial en mi corazón. Muchas Gracias Amigos!

A mis amigos del dpto. de FQ: Luis, Oscar, Franco, Fausto, Fede, Juampi, Mati B, Nico, y tantos otros. Por las charlas en los pasillos, las juntadas en las oficinas y por sobre todas las cosas su amistad.

Al FQFC, por todas las amistades, los momentos gloriosos (que no hubo tantos) y por los asados realizados (que fueron un par), porque siempre como equipo pudimos superarlo todo!

A los Olímpicos del CONICET! Con quienes hemos sabido dar la vuelta y festejar año a año! En especial a los Positrones (Agu, Pablo, Anibal, Jorge, Mariano, Lucas, Alexis y más) por las aventuras compartidas, las alegrías, y por la amistad!

A la gente querida del Deseado! Aún en los peores momentos me han ayudado a salir adelante, y han sabido transformar la incomodidad del buque en un crucero flotante.

A todos mis amigos del laboratorio del profesor Lee: Megan, Pei, Wade, Messi, Prasanta, Joy, Amy, Chen, Jimmy, por su amistad y paciencia, y al equipo de futbol de la NCTU (en especial Tyar, Mattias, San y Simon) y al resto de amigos de Taiwan, por compartir tantos momentos inolvidables!

Al Profesor Y. P. Lee, porque los buenos profesores enseñan, pero los grandes profesores inspiran. Usted fue un gran ejemplo para mí.

A mis alumnos de la carrera de grado en Ciencias Químicas. He aprendido mucho con ustedes en el aula. Porque no se trató de un profesor impartiendo conocimientos, sino que más bien hemos sabido compartir ideas y discusiones, de las cuales me he nutrido y mejorado, no solo como docente, sino que también como persona. De todos y cada uno me llevo una enseñanza.

Debo agradecer muy especialmente a los amigos de la vida: Mauri, Nacho, Gabi, Dami, Kb, Licha, mi segunda familia! Tantos días de pileta, noches de póker, charlas, viajes, vivencias! Hermosos recuerdos que permanecerán por siempre en mi memoria. Ustedes fueron una parte fundamental dentro de la construcción de este trabajo. Sin los momentos de recreación compartidos este trabajo no hubiera sido factible. Gracias mis queridos amigos!!!

A mis amigos del secundario, Denis y Agus, por los buenos momentos compartidos.

A todos mis amigos de los equipos a los que he pertenecido: "On Fire" (Pablo, Lucas, Emi, Fede, Fer, Juli), "Patita" (Sergio, Fer, Santi, Mauri, Claudio, Martin), "Realba" (Chino, Memi, Lisandro, Ivan, etc). A lo largo de estos cinco años siempre han estado

presentes en mi vida, y han ayudado a ejercitar mi cuerpo mientras mi mente estaba ocupada en la tesis.

A mis queridos primos Martin, Eze, Nati (y Mateo), Vale y Flor, siempre presentes en mi vida y en mi corazón. A Juampi y a Mono por hacerme reír día a día. A mis tíos y tías, Jorge, Pablo, Javier, Claudio, Alejandra y Sara, por sus sabios consejos y charlas, y su cariño permanente.

Por supuesto, a mis hermanos de otros padres, Nico, Sebas y Güille, pilares fundamentales en mi vida. Veo en ustedes un reflejo de mí, y con ustedes descubro día a día mi verdadero ser. Eternamente agradecido por su compañía y amistad!

A mi abuelo, George, una fuente constante de inspiración en mi vida y el mejor ejemplo a seguir. A mis dos queridas abuelas, Lidia y Vilma, siempre preocupada por mi bienestar y mi futuro. Los quiero mucho!

Me gustaría agradecer muy especialmente a alguien a quien le hubiera gustado mucho llamarme Dr. A mi abuelo Hugo. Siempre vivirás en mi memoria y en mi corazón. Gracias por todo mi querido viejito!

Y, por supuesto, el agradecimiento más profundo y sentido a mi familia. Mis hermanas Lucia y María José por su amor y cariño incondicional, por soportarme día a día incluso en mis peores momentos. Ustedes son mis dos personitas preferidas en todo el mundo y las quiero mucho.

A mi padre, Néstor. Espero algún día llegar a reflejar como hijo todas tus virtudes como padre. Ningún hijo fue ni será más afortunado. Me he convertido en el hombre que

soy gracias a vos. Gracias por ayudarme a crecer! Gracias por estar presente siempre y acompañarme en esta aventura que es la vida!!!

A mi madre, Mabel. A vos te lo debo todo. Si hoy estoy aquí es por vos. Desde siempre guiándome en mi camino, presente en mis caídas, ayudándome a levantarme. Vos sos la fuente de mis amores, entre ellos la fisicoquímica. Mi guía, mi musa, mi todo. Gracias Ma!!!

Por último agradezco a Dios, a esa fuerza creadora del Cosmos. Por todo lo que me ha dado, pero muy especialmente por todo lo que me ha negado, porque en eso que me ha negado encuentro mi razón de existir.

A todos, mi mayor reconocimiento y agradecimiento.

Índice.

PARTE I: INTRODUCCIÓN	1
Capítulo 1: Introducción y Objetivos	3
1.1. Introducción Histórica: Compuestos Halogenados	5
1.2. Propiedades físico-químicas de compuestos halogenados.....	9
1.3. Procesos en Fase Gaseosa	12
1.4. Compuestos Halogenados en la Atmósfera: CFC's y HCFC's	13
1.5. Estabilidad de Peróxidos Halogenados	17
1.6. Objetivos	20
1.6.a. <i>Objetivos Generales</i>	20
1.6.b. <i>Objetivos Específicos</i>	20
1.7. Bibliografía	22
PARTE II: ANTECEDENTES Y METODOLOGÍAS	25
Capítulo 2: Fundamentos Metodológicos y Materiales	27
2.1. Técnicas experimentales.....	29
2.1.1. Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier en Modo Continuo (FTIR)	30
2.1.1.a. <i>Introducción a la espectroscopia FTIR</i>	33
2.1.1.b <i>Partes de un espectrofotómetro FTIR</i>	34
2.1.1.c. <i>Fuentes Infrarrojas</i>	35
2.1.1.d. <i>Interferómetro de Michelson</i>	36
2.1.1.e. <i>Interferograma y Transformada de Fourier Clásica</i>	38
2.1.1.f. <i>Detectores</i>	40
2.1.1.g. <i>Ley de Lambert - Beer</i>	43
2.1.2. Espectrometría de Masas	43
2.1.2.a. <i>Introducción</i>	44

2.1.2.b. <i>Fundamentos Teórico-Técnicos</i>	44
2.1.2.c. <i>Sistema de inyección de muestra</i>	45
2.1.2.d. <i>Fuente de iones</i>	46
2.1.2.e. <i>Analizadores de Masas</i>	47
2.1.2.f. <i>Detectores</i>	48
2.1.3. <i>Resonancia Magnética Nuclear (NMR)</i>	49
2.1.3.a. <i>Introducción</i>	50
2.1.3.b. <i>Fundamentos Técnicos</i>	51
2.1.3.c. <i>Fundamentos Teóricos</i>	52
2.1.4. <i>Espectroscopia Raman</i>	54
2.1.4.a. <i>Introducción</i>	55
2.1.3.b. <i>Fundamentos Técnicos</i>	56
2.1.5. <i>Otras técnicas e instrumental utilizado</i>	57
2.1.5.a. <i>Espectroscopia Ultravioleta-Visible</i>	57
2.1.5.b. <i>Cromatógrafo de Gases</i>	58
2.1.5.c. <i>Láser y Lámpara UV</i>	58
2.2. <i>Reactivos químicos</i>	60
2.2.1. <i>Manipulación de compuestos: línea de vacío</i>	60
2.2.2. <i>Balones, ampollas y reactores</i>	61
2.2.3. <i>Peróxidos y compuestos halogenados</i>	63
2.2.3.a. <i>Obtención de Peróxidos Halogenados</i>	63
2.2.3.b. <i>Otros compuestos Halogenados</i>	64
2.2.3.c. <i>Metanol</i>	64
2.2.3.d. $CH_2=CH(CH_3)C(=O)Cl$	65
2.3. <i>Software y Cálculo Computacional</i>	65
2.3.1. <i>Paquete de programas Gaussian 03 y 09</i>	65
2.3.2. <i>Otros programas utilizados</i>	66
2.4. <i>Bibliografía</i>	67

Capítulo 3: Estudio de las reacciones entre CH₃OH y distintos Haluros de Carbonilo	71
3.1. Introducción.....	73
3.2. Celdas y especificaciones experimentales	76
3.2.1. Celda de reacción CX ₂ O + CH ₃ OH	76
3.2.2. Celda de descomposición térmica.....	76
3.2.3. Espectroscopia FTIR	78
3.2.4. Cálculos teórico-cuánticos	78
3.3. Resultados y Discusión	79
3.3.1. Reacción CF ₂ O + CH ₃ OH	79
3.3.2. Reacción C(O)FCl + CH ₃ OH.....	81
3.3.2.a. <i>Resultados experimentales</i>	81
3.3.2.b. <i>Cálculos Teórico-Cuánticos</i>	83
3.3.3. Reacción de descomposición térmica del CH ₃ OC(O)F	84
3.3.3.a. <i>Identificación de productos</i>	85
3.3.3.b. <i>Cinética de reacción</i>	87
3.3.3.c. <i>Cálculos Teórico-Cuánticos</i>	89
3.4. Conclusiones.....	91
3.5. Bibliografía	92
PARTE III: RESULTADOS Y DISCUSIONES	93
Capítulo 4: Síntesis, caracterización y purificación de nuevos compuestos peroxídicos: hidro-fluoro-peróxidos	95
4.1. Introducción.....	97
4.2. Parte Experimental.....	98
4.2.1. Procedimientos Generales y Reactivos.....	98
4.2.2. Síntesis de CH ₃ OC(O)OOC(O)F	99
4.2.3. Síntesis de CH ₃ OC(O)OOC(O)OCF ₃	99
4.2.4. Medición de la presión de vapor del CH ₃ OC(O)OOC(O)F.....	100
4.2.5. Equipamiento.....	100

4.3. Resultados y Discusión	102
4.3.1. Caracterización de las nuevas moléculas $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$	102
4.3.1.a. <i>Caracterización de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$</i>	102
4.3.1.b. <i>Caracterización de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$</i>	107
4.3.2. Estudio cinético y mecanismos de las reacciones entre CH_3OH y peróxidos fluorados.....	110
4.3.2.a. $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$	110
4.3.2.b. $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$	113
4.3.3. Cálculos Teórico-Cuánticos	116
4.3.3.a. $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$	117
4.3.3.b. $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$	121
4.4. Conclusiones.....	125
4.5. Bibliografía	126
Capítulo 5: Estudios cinéticos de la descomposición térmica y fotoquímica del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{=O})\text{OOC}(\text{=O})\text{F}$	129
5.1. Introducción.....	131
5.2. Celda y procedimientos experimentales	133
5.2.1. Procedimientos generales para la descomposición térmica	133
5.2.2. Procedimientos generales para la reacción fotoquímica	134
5.2.3. Equipamiento	135
5.2.4. Químicos.....	135
5.3. Resultados y Discusiones	136
5.3.1. Descomposición Térmica del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$	136
5.3.1.a. <i>Resultados</i>	136
5.3.1.b. <i>Discusión</i>	139
5.3.1.c. <i>Mecanismo de descomposición del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$</i>	142
5.3.1.d. <i>Cálculos de Primeros Principios</i>	144
5.3.2. Fotooxidación del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ iniciado por radicales $\text{Cl}\cdot$	153

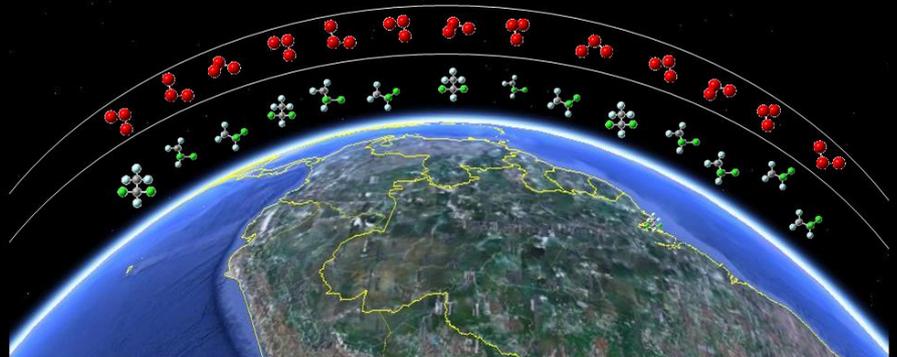
5.3.2.a. <i>Resultados</i>	153
5.3.2.b. <i>Mecanismos de reacción</i>	155
5.3.2.c. <i>Discusión</i>	157
5.4. Conclusiones	160
5.5. Bibliografía	161
Capítulo 6: Fotólisis láser de $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ utilizando la técnica step-scan time-resolved FTIR en modo emisión	165
6.1. Introducción	167
6.2. Parte Experimental	169
6.2.1. Celda de Welsh	170
6.2.2. Técnica step-scan	171
6.2.3. Químicos	174
6.3. Resultados	174
6.3.1. Emisión de HCl	175
6.3.2. Emisión de CO	180
6.3.3. Estudio Cinético	182
6.3.4. Cálculos teóricos	183
6.4. Discusión	185
6.4.1. Mecanismo de formación del HCl	185
6.4.2. Mecanismo de formación del CO	187
6.5. Conclusión	189
6.6. Bibliografía	190
PARTE IV: CONCLUSIONES GENERALES	195
Capítulo 7: Conclusiones y Perspectivas	197
7.1. Conclusiones Generales	199
7.2. Perspectivas	203
7.2. Bibliografía	205
Apéndice I. Celda de Welsh	III
AI.1. Bibliografía	VIII

Apéndice II. Gráficos Step-Scan	XI
All.1. Asignación de bandas del HCl y CO	XI
All.2. Gráficos semi-logarítmicos de las poblaciones relativas de HCl y CO.....	XII
All.3. Espectros del HCl en función del tiempo (200 μ s)	XVII
All.4. Población del HCl (ν) en función del tiempo	XVIII
All.5. Bibliografía	XIX

PARTE I: INTRODUCCIÓN

Capítulo 1

Introducción y Objetivos



CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

"The cosmos is also within us. We're made of star stuff. We are a way for the cosmos to know itself."

Carl Sagan.

1.1. Introducción Histórica: Compuestos Halogenados.

La palabra "Halógeno", del griego αλος halo- "sal o mar" y γένος -genos "generador o formador", hace referencia a aquellos elementos capaces de formar sales con el Sodio. La más conocida de ellas, la sal de mesa, está compuesta de Sodio y Cloro (del griego χλωρος "verde pálido")[1], y tomó un rol primordial a lo largo de la historia de la humanidad, llegando a ser una de las sustancias más valiosas y apreciadas debido a sus particulares propiedades.

Los halógenos, como el Cloro, pertenecen al Grupo 17 de la tabla periódica de los elementos y debido a su configuración electrónica y su alta electronegatividad tienden a formar compuestos con gran momento dipolar (μ). En particular, el Flúor (del latín *fluere* "fluir") posee el potencial de reducción más positivo ($E^\circ = +2,866$ V)[2] lo que lo convierte en el elemento más electronegativo, con lo cual puede reaccionar y formar compuestos con casi todos los elementos. Su descubrimiento y aislamiento (en el año 1886)[3] fue tardío respecto al Cloro (año 1774)[4] debido a su gran inestabilidad y a su tendencia a reaccionar violentamente, en particular con el Silicio[5], haciendo imposible su aislamiento en recipientes de vidrio o cuarzo.

Los halógenos pueden reaccionar con el carbono para formar los llamados Compuestos Orgánicos Halogenados (AOX). La mayoría de estos compuestos son de origen antropogénico, habiendo pocos casos de origen natural. Los Haloalcanos son conocidos desde hace siglos, siendo el Cloroetano el primero en haber sido sintetizado y utilizado como precursor para otros compuestos orgánicos. Un ejemplo de AOX de origen natural (tanto biogénico como abiótico) lo constituye el Triclorometano (CHCl_3 , comúnmente conocido como *Cloroformo*), el cual fue sintetizado por primera vez en el año 1831 a nivel industrial, siendo uno de los primeros compuestos orgánicos halogenados en ser sintetizado de manera sistemática. Fue uno de los primeros

anestésicos utilizados en medicina, y en la actualidad se lo utiliza como solvente y como precursor de otros haloalcanos muy importantes tales como el Monocloro Difluoro Metano (CFC-22 o *R-22*), quien a su vez es el precursor principal del *Teflon*[6,7]. Anualmente, el flujo de este compuesto en la Atmósfera es de 660000 toneladas, de las cuales aproximadamente el 90 % se produce por emisiones naturales.

El mecanismo de síntesis involucrado en la producción del Cloroformo consiste en la reacción en fase gaseosa de metano con Cloro molecular a altas temperaturas (400 – 500 °C)[7]:

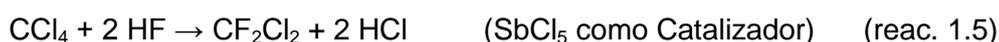


Y, en última instancia, podría ocurrir la halogenación completa que da lugar al Tetraclorometano:



Este último también recibe el nombre de *Halon-104* y fue muy utilizado como agente limpiador a nivel industrial y en extintores de fuego. Debido a su gran polarizabilidad, estas moléculas que contienen cloro poseen puntos de ebullición relativamente altos en comparación con sus equivalentes hidrogenadas. Por esta razón se las comenzó a utilizar en la industria de la refrigeración y como propelentes de aerosoles.

A partir de esta familia de compuestos orgánicos clorados, y mediante la adición de átomos de flúor, se comenzaron a producir los conocidos compuestos Clorofluorocarbonos o CFCs[8,9]:



Fueron patentados por la compañía DuPont y considerados, en su momento, el descubrimiento del siglo 20 ya que los mismos no resultan nocivos para la salud humana, poseen temperaturas de ebullición superiores a las de los equivalentes compuestos hidrogenados y son muy volátiles. Esto los convierte en perfectos candidatos para ser utilizados como refrigerantes a nivel industrial. Ejemplos de éstos son el Triclorofluorometano (*Freon-11* o *R-11*), que fue el primer refrigerante

ampliamente usado, y el Diclorodifluorometano (Freon-12 o R-12), utilizado principalmente como propelente de aerosoles.

Estos compuestos, discutidos más adelante en este capítulo, se dejaron de utilizar debido a los efectos adversos sobre el ambiente y a su larga persistencia en la atmósfera. Fueron sustituidos por los compuestos hidroclorofluorocarbonos (HCFCs y HFCs) que, si bien presentan los mismos inconvenientes que los CFCs, son degradados con mayor facilidad en condiciones troposféricas, haciendo más cortos los tiempos de estadía de los mismos en la atmósfera. A pesar de los inconvenientes que estos últimos presentan, se los sigue utilizando y produciendo a nivel industrial debido al déficit de compuestos conocidos que posean propiedades similares. Los mecanismos de reacción de estos compuestos en la atmósfera, así como los productos de dichas reacciones se desarrollan con mayor detalle en las próximas secciones.

Si bien en la actualidad los efectos adversos de los compuestos orgánicos halogenados sobre el ambiente son bien conocidos, a principio del siglo 20 los compuestos organoclorados fueron ampliamente utilizados como insecticidas y plaguicidas. El primer insecticida clorado que se comercializó fue el DDT (Figura 1.1.), sintetizado por primera vez en el año 1944 por el científico Paul Müller, ganador del premio nobel de medicina por dicho descubrimiento[10]. Aunque el uso del DDT permitió minimizar enfermedades transmitidas por los insectos, como la malaria y el tifus exantemático, actualmente está prohibido en los países más desarrollados, debido a que compuestos de este tipo (al igual

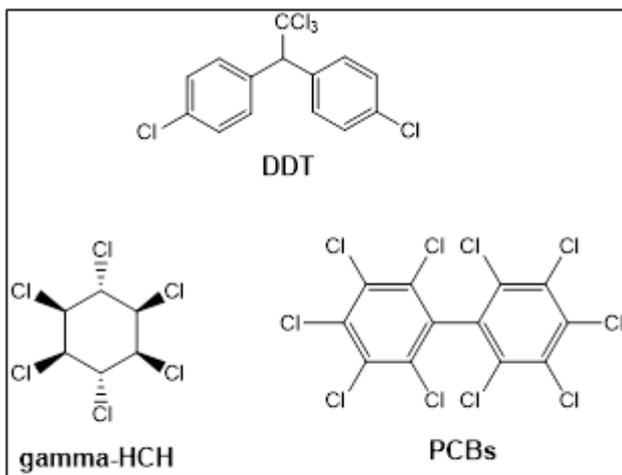


Figura 1.1: Estructuras de compuestos orgánico clorados

que Lindanos, Figura 1.1) son muy persistentes, y al no degradarse, permanecen en el ambiente. Al ser solubles en lípidos y muy poco solubles en agua, pasan a la cadena alimenticia acumulándose en los tejidos grasos de los animales.

Otro de los usos de estos compuestos organoclorados, en particular la familia de los policlorobifenilos (PCBs) fue el de fluidos dieléctricos (aceites)[11], sobre todo en transformadores y condensadores. Sus propiedades ignífugas, estabilidad física,

plasticidad e insolubilidad en agua, así como su bajo costo de producción los convirtieron en un excelente aislante eléctrico para uso industrial. También fueron ampliamente utilizados como diluyentes de pesticidas, lubricantes en turbinas y bombas, en aceites de corte para el tallado de metales, soldaduras, adhesivos y pinturas.

Estos compuestos órganoclorados son sumamente nocivos para todo tipo de criatura dentro del reino animal. En particular en la especie humana son carcinogénicos, por lo que es crucial controlar sus concentraciones en la Atmósfera así como también realizar un seguimiento de los mecanismos y de los productos de degradación.

En relación a esto último, paralelamente al trabajo de investigación realizado en el laboratorio a lo largo de esta tesis, también se llevaron a cabo mediciones atmosféricas en el territorio Antártico a bordo del buque oceanográfico Argentino “*Puerto Deseado*”, en donde se registraron, mediante técnicas cromatográficas (CG), pequeñas cantidades de estos compuestos, así como también productos de sus degradaciones medioambientales. Entre alguno de los compuestos detectados se encuentran 11 pesticidas (las familias de HCH, DDDs y clorados) y dos especies de PCBs (12 y 21). Como resultado de dichos estudios podemos concluir que, si bien las concentraciones de dichos compuestos no constituye en la actualidad un problema inmediato para la salud de especies animales, es de suma importancia reducir al máximo las emisiones antropogénicas, ya que si son lo suficientemente inertes como para viajar y existir en lugares inhóspitos, es de esperar que sus concentraciones en la Atmósfera vayan en aumento conforme pasen los años.

Si bien a lo largo de esta tesis se han estudiado especies orgánicas fluoradas y/o cloradas, se debe mencionar que la química del Bromo y del Iodo en la atmósfera también ocupa un lugar importante en los procesos atmosféricos.

Por ejemplo, los compuestos orgánicos que contienen Bromo en su composición química fueron ampliamente utilizados como extintores de fuego, como aditivos para gasolinas, y también como Pesticidas. Pero en la actualidad su uso se encuentra regulado por el Protocolo de Montreal, ya que actúan como catalizadores de la degradación del ozono en la estratosfera, siendo más efectivos que aquellos que presentan cloro[12] (ver *ec. 1.3, sección 1.4*).

Por otro lado, los compuestos orgánicos que puede formar el Iodo son poco volátiles, y no se ven involucrados en los procesos atmosféricos. Sin embargo se ha

postulado que las emisiones naturales de Bromo y Iodo inorgánicos por parte de la superficie oceánica terrestre cumplen un papel muy importante en la degradación de Ozono troposférico (conocido comúnmente como *Smog Fotoquímico*, nocivo para los seres vivos). De esta manera, estos gases halogenados reducen la capacidad de remoción química de hidrocarburos, como por ejemplo el metano[13,14].

A continuación se discute sobre algunas de las propiedades físicas y químicas de estos compuestos halogenados, poniendo especial énfasis en los compuestos orgánicos fluorados y/o clorados.

1.2. Propiedades físicoquímicas de compuestos halogenados.

Hasta aquí se han presentado algunos de los compuestos halogenados, así como también algunos de sus usos y características. A continuación se presentan las propiedades físicoquímicas generales de dichos compuestos.

Como se dijo anteriormente, el Cloro y en particular el Fluor son dos de los elementos más electronegativos que se encuentran en la naturaleza, por lo que es de esperar que se genere un gran momento dipolar cuando se enlazan a otros elementos de menor electronegatividad, como el Hidrógeno o el Carbono. En la tabla 1.1 se muestran las electronegatividades y la configuración electrónica de algunos átomos.

Como puede deducirse a partir de la configuración electrónica, el fluor y el cloro tienden a formar simple enlace, y dado que son más electronegativos que por ejemplo el carbono, la nube electrónica tiende a desplazarse hacia el halógeno.

Elemento	Electronegatividad	Configuración electrónica
F	3,98	[He] 2s ² 2p ⁵
Cl	3,16	[Ne] 3s ² 3p ⁵
Br	2,96	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵
I	2,66	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵
C	2,55	[He] 2s ² 2p ²
H	2,20	1s ¹
O	3,44	[He] 2s ² 2p ⁴
N	3,04	[He] 2s ² 2p ³
Na	0,93	[Ne] 3s ¹

Tabla 1.1: electronegatividades de algunos elementos de interés en la escala Mulliken.

En los AOX, cuando uno de los grupos funcionales sufre una halogenación se genera un gran momento dipolar dentro de la molécula. A modo de ejemplo tomemos el caso del alcano más simple, el metano. Esta molécula no presenta momento dipolar neto, por lo que es apolar y las interacciones intermoleculares que presenta son del tipo *dipolo inducido-dipolo inducido* (también conocidas como fuerzas de dispersión de London) lo que hace que sea muy volátil, siendo su temperatura de ebullición de -161,49 °C (figura 1.2). Cuando se sustituye uno de los átomos de Hidrógeno por uno de Flúor para formar el Fluorometano, se genera en la molécula un enlace con gran momento dipolar que le confiere propiedades fisicoquímicas muy diferentes a las que presenta el metano. Sus interacciones intermoleculares ahora son más fuertes (*dipolo-dipolo*), lo que hace que su temperatura de ebullición sea mucho más alta (-78,4 °C).

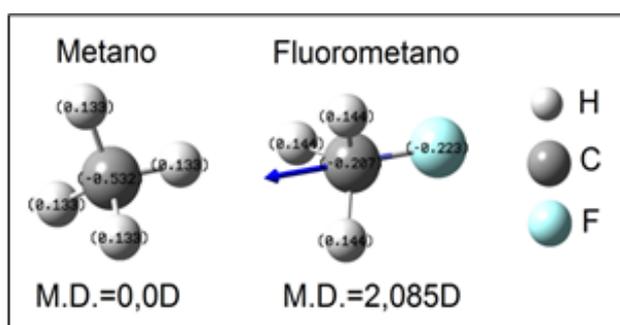


Figura 1.2: Momento dipolar de metano y fluoro metano.

Por otra parte, el proceso de halogenación consiste en una oxidación del compuesto orgánico, lo que disminuye la reactividad de la molécula al formarse un enlace más estable que el C-H. Esto impide la oxidación del carbono por parte de oxidantes presente en la tropósfera (como OH), lo que hace que los tiempos de vida media de los compuestos orgánicos halogenados en la atmósfera sean más largos que los equivalentes hidrogenados.

Desde el punto de vista de la espectroscopia IR, tanto la frecuencia como la intensidad de las bandas de absorción/emisión dependen del momento dipolar de los enlaces.

La frecuencia de la radiación emitida/absorbida para una transición vibro-rotacional permitida en la región del infrarrojo puede ser aproximada a la ecuación de un oscilador armónico (ecuación 1.1).

$$\vec{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_r}} \quad (\text{ec. 1.1})$$

En donde k es la constante de fuerza del enlace ($F=-kx$) y m_r la masa reducida del sistema[15]. La constante de fuerza es una medida de la fuerza o rigidez de un

enlace químico cuando está en su posición normal de equilibrio. Se han propuesto algunas relaciones teóricas y empíricas para calcular las constantes de fuerza, teniendo en cuenta que la misma depende directamente de la diferencia de electronegatividades de los átomos implicados en el enlace; por lo que es de esperar que, para compuestos orgánicos, las frecuencias de las vibraciones de grupos halogenados sean más energéticas (o de mayor frecuencia) que las que podrían presentar sus equivalentes hidrogenadas. En la tabla 1.2 se presentan las frecuencias de vibración en la región infrarroja de diferentes enlaces. Podemos ver cómo, al aumentar el momento dipolar del enlace también aumenta la energía de la transición vibracional.

Por otra parte, la Intensidad de una banda de absorción/emisión para la transición $m \rightarrow n$ está determinada por el coeficiente de Einstein (B_{mn}).

$$B_{mn} = \frac{|\mu_{mn}|^2}{6\epsilon_0\hbar^2} \quad (\text{ec. 1.2})$$

B_{mn} es proporcional al cuadrado del momento dipolar de transición[16]. Cuanto mayor sea la variación del momento dipolar durante la vibración, más intensa es la banda de absorción/emisión en el espectro infrarrojo (tabla 1.2).

Enlace	Momento Dipolar (μ/D)	Intensidad de la banda (I/u.a.)	Constante de fuerza aprox. ($k/\text{Newton.m}^{-1}$)		Frecuencia ($\bar{\nu}_0/\text{cm}^{-1}$)	
	Teórico	Teórica	Exp	Teórico	Exp	Teórico
H-F	1,98	130	970	1046	3958	4096
H-Cl	1,57	32	480	508	2886	2821
H-Br	1,08	6	410	407	2559	2603
H-O	1,83	13	~780	865	~3650	3709
H-N	1,71	13	~650	689	~3400	3299

Tabla 1.2: Momentos dipolares, Intensidad de bandas teóricas, constantes de fuerzas aproximadas y frecuencias de vibración de los enlaces H-X. Cálculos DFT: B3LYP/6-311++G(d,p).

Bajo condiciones atmosféricas, esta energía ganada puede ser transformada en calor mediante múltiples relajaciones por colisiones. Las moléculas más polares son capaces de absorber mayor cantidad de energía, y producir mayor calentamiento en la atmósfera. A este fenómeno se lo conoce como efecto invernadero, y es producido en su mayoría por las moléculas de CO_2 y H_2O . En la *sección 1.4* se presentan

potenciales de calentamiento global para sustancias halogenadas y se los compara con los potenciales del CO₂ y de otras sustancias presentes en la atmósfera.

1.3. Procesos en Fase Gaseosa.

Los procesos químicos que ocurren en la fase gaseosa son muy importantes tanto en la atmósfera como a niveles industriales. Si bien las propiedades químicas de diferentes sustancias gaseosas pueden ser diferentes, se comportan de forma muy similar en lo que a sus propiedades físicas respecta. Por ejemplo, la atmósfera está compuesta por una serie de gases (N₂, O₂, CO₂, H₂O, etc), sin embargo se comporta físicamente como un solo material gaseoso. Vale destacar que el mezclado de sustancias gaseosas es muy rápido respecto a los otros estados de la materia.

A diferencia de la fase líquida o sólida, el recorrido libre medio de las partículas en el estado gaseoso es considerablemente superior debido a que, según la teoría cinética de los gases, la energía cinética promedio de las partículas es muy grande y proporcional a la temperatura del gas. El estudio de los procesos en la fase gaseosa es ventajoso desde este punto de vista, ya que permite una comprensión de su química fundamental libre de efectos de grupos vecinos, como por ejemplo efectos de solvatación.

Si bien los choques de las moléculas en fase gaseosa son elásticos (se transfiere energía entre las moléculas, pero la energía cinética total del sistema no cambia), una sustancia en estado gaseoso es activa químicamente y podría reaccionar para formar productos. Dichos procesos químicos pueden ser muy variados. En particular, en esta tesis se estudiaron reacciones **térmicas** (iniciadas por energía calórica) y **fotoquímicas** (iniciadas por radiación electromagnética), las cuales a su vez pueden ser *unimoleculares*, en cuyo caso se trata de una descomposición y es preferible trabajar a bajas presiones del reactivo para evitar relajación colisional y posibles reacciones secundarias, o *bimoleculares*, en donde dos moléculas reaccionan en fase gaseosa para formar productos.

Los productos de estas reacciones podrían generarse en estados vibracionalmente excitados, pudiendo emitir radiación infrarroja. La técnica de Step Scan Time-Resolved FTIR[17-19], discutida en el **capítulo 7**, permite analizar estos procesos *radiativos*, los cuales ocurren a tiempos muy cortos, manteniendo la presión

en valores muy pequeños (del orden de 10^{-3} mbar) para evitar la relajación *no-radiativa* por colisiones.

1.4. Compuestos Halogenados en la Atmósfera: CFC's y HCFC's.

La Atmósfera es la masa gaseosa que rodea a un cuerpo celeste, en nuestro caso la Tierra. La misma está compuesta por diferentes capas, clasificadas según las características térmicas: Troposfera y Tropopausa, Estratosfera y Estratopausa, Mesosfera y Mesopausa, Termosfera o Ionosfera, y por último la Exosfera (figura 1.3). A lo largo de la atmósfera la concentración de los distintos gases se va modificando. Mientras que las moléculas más livianas como el N_2 o el O_2 ocupan toda la atmósfera hasta la ionosfera (donde se encuentran solo iones), los compuestos más pesados, como los estudiados en esta tesis, solo existen en las capas inferiores: troposfera y estratosfera, siendo poco probable la existencia de los mismos en capas superiores.

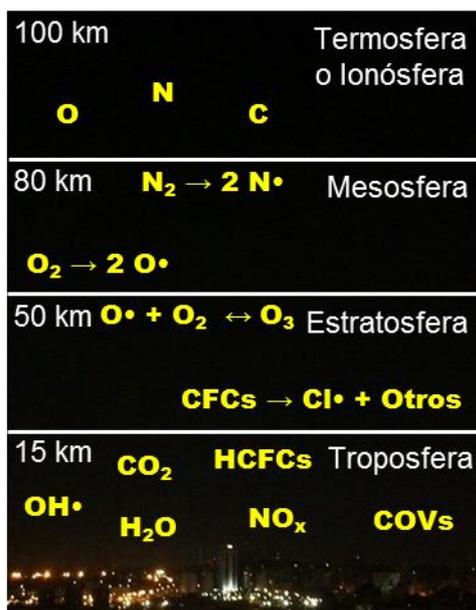
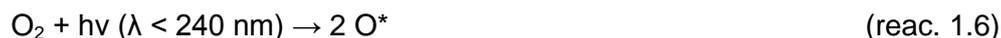


Figura 1.3: Alturas de las capas de la atmósfera y las especies de mayor relevancia química en cada una.

La Tropósfera es la capa más cercana a la superficie terrestre, y en ella ocurren la mayoría de los fenómenos meteorológicos. Contiene alrededor del 75% de la masa gaseosa de la atmósfera, y la temperatura tiende a disminuir con la altura.

En la Estratosfera los gases se encuentran separados formando estratos. A diferencia de la tropósfera, el mezclado horizontal de los gases es más rápido que el vertical. Por esta razón, las sustancias que logren ingresar en esta capa (por ejemplo los CFCs) pueden trasladarse grandes distancias.

En esta región de la Atmósfera las concentraciones de Ozono (O_3) son muy altas y varían entre 2 y 8 ppm, por lo que se la conoce como la Capa de Ozono. La misma es responsable de absorber más del 97% de la radiación UV proveniente del Sol. El ciclo del ozono (Mecanismo de Chapman) es iniciado a partir de la fotólisis del Oxígeno molecular presente en la atmósfera con radiación ultravioleta[20]:



Luego el Oxígeno excitado podría combinarse con Oxígeno molecular para formar Ozono:



A su vez el Ozono generado puede absorber radiación solar, destruyéndose para formar Oxígeno molecular[21]:



Durante la noche (o fase oscura) el Ozono puede reaccionar con el Oxígeno atómico:



Completando de esta manera el ciclo, haciendo que las concentraciones de Ozono sean constantes en la Estratosfera, evitando que la radiación de longitud de onda inferior a 320 nm llegue a la superficie terrestre. Este tipo de radiación (UV-B) provoca efectos adversos sobre la salud de los seres vivos (por ejemplo genera cáncer de piel, daño a los ojos y daño del sistema inmunológico), por lo que el ciclo del ozono cumple un rol vital en la existencia de la vida tal como la conocemos.

A finales del siglo XIX y principios del XX, los científicos Frédéric Swarts y Thomas Midgley propusieron métodos de síntesis de nuevas moléculas que contenían átomos de Cloro, Fluor y Carbono, a las que llamaron CFCs. Algunas de estas moléculas se presentan en la Tabla 1.3.

Como se dijo anteriormente, estas moléculas halogenadas son sumamente estables y no tienden a reaccionar o ser oxidadas bajo las condiciones troposféricas. De esta manera, es de esperar que los tiempos de vida atmosféricos sean largos, y por lo tanto se acumulen aumentando su concentración. Sin embargo, estas moléculas, a diferencia del amoníaco (NH_3) o el dióxido de azufre (SO_2) utilizados hasta ese momento, resultan ser inocuas para los seres vivos, por lo que dicho aumento no representaba una amenaza directa. Poco se sabía sobre el potencial riesgo que representaba su uso.

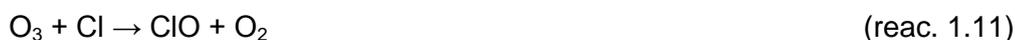
Cerca del año 1960, en la Universidad de Berkeley California, USA se inician una serie de estudios dinámicos en fase gaseosa sobre los compuestos orgánicos y órgano-halogenados que derivarían, además de una serie de premios nobel, en los

primeros convenios y protocolos para hacer frente a un problema ambiental mundial antes de que sus efectos se hiciesen patentes.

En dicho año, jóvenes investigadores (Dudley R. Herschbach, Yuan T. Lee y John C. Polanyi, premio nobel 1986) inician el estudio de las dinámicas de los procesos químicos elementales, que involucran moléculas halogenadas que presentan grupos clorados y/o fluorados. Estos estudios fotoquímicos derivarían en posteriores investigaciones sobre radicales en la atmósfera, en particular cómo interaccionan los radicales halogenados con la molécula de ozono. En el año 1974 Molina et al. publica en la revista *Nature* un artículo titulado “*Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone*”, [22] el cual postulaba que el cloro atómico contenido en los CFCs podría catalizar la reacción de destrucción de ozono. Estos compuestos tienen tiempos de vida lo suficientemente largos como para llegar a la estratosfera y ser fotolizados por radiación UV de alta energía liberando radicales cloro:



Y a su vez, este radical puede catalizar la descomposición de O_3 según el siguiente mecanismo:



En donde la reacción neta es $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2 \text{O}_2$ y el radical cloro actúa como catalizador, acelerando la destrucción de ozono, y favoreciendo la formación de oxígeno molecular.

En la tabla 1.3 se presenta el potencial de destrucción de Ozono relativo al Freon-11. También se presentan algunos potenciales de calentamiento global. En la sección 1.2 se presentó la dependencia de la intensidad de radiación absorbida con la polaridad de la molécula. Dijimos también que las moléculas halogenadas son las más polares dentro de la familia de los compuestos orgánicos volátiles, por lo que es de esperar que la contribución de los mismos al calentamiento global sea importante.

Compuesto	Nomenclatura trivial	Formula	Punto de Ebullición	Tiempo de vida ^a	ODP ^b	GWP ^c
Triclorofluorometano	Freon-11, R-11, CFC-11	CCl ₃ F	23,77	45	(1)	4750
Diclorodifluorometano	Freon-12, R-12, CFC-12	CCl ₂ F ₂	-29,8	100	1.0	10900
1,1,2-Tricloro-1,2,2-trifluoroetano	Freon-113, R-113, CFC-113	CCl ₂ FCF ₂	47,7	85	0,8	6130
Clorodifluorometano	R-22, HCFC-22	CHClF ₂	-40,8	13,3	0,055	1810
Diclorofluorometano	R-21, HCFC-21	CHCl ₂ F	8,9	1,7	0,04	151
2,2-Dichloro-1,1,1-trifluoroethane	R-123, HCFC-123	CHCl ₂ CF ₃	27,8	1,3	0,02	77

Tabla 1.3: Distintos Freones (CFCs y HCFCs): ^aTiempo de vida Atmosférico en años, ^bPotencial de destrucción de Ozono relativo al Freon-11, ^cPotencial de calentamiento global relativo al CO₂. Datos publicados por EPA-USA.

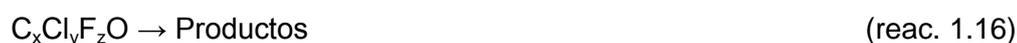
A pesar de que las concentraciones de los compuestos orgánicos halogenados en la atmósfera es insignificante en comparación con la de otros gases como el CO₂ o el H₂O, sus potenciales de calentamiento global son miles de veces superiores, por lo que sus emisiones deben ser reguladas y controladas.

En 1985 se adoptó el Convenio de Viena seguido por el Protocolo de Montreal, en el cual todas las naciones firmantes convinieron la prohibición de emisiones de compuestos CFCs. De esta manera se propusieron los compuestos Hidrofluoroclorados (HCFCs) como reemplazantes, los cuales, a diferencia de los CFCs, presentan al menos un átomo de hidrógeno. Alguno de estos se presentan en la tabla 1.3 junto sus potenciales de calentamiento global, potenciales de destrucción de ozono y tiempos de vida atmosférica.

Los AOXs que presentan enlaces C-H (como los HCFCs) son susceptibles a reaccionar con algún oxidante troposférico como OH, NO₃, SH, Cl, según la reacción:



En regiones urbanas este radical peroxilo puede reaccionar con NO:



Entre los radicales más importantes se encuentran el CF_3O_x y el FC(O)O_x ($x=1, 2$) y los productos estables de estas reacciones son mayoritariamente carbonilos del tipo $\text{C(O)X}_n\text{Y}_m$, $\text{CX}_n\text{Y}_m\text{C(O)Z}$ y $\text{CF}_3\text{C(O)OH}$ (en donde X, Y, Z pueden ser F, Cl o H)[23-26]. También se postuló que la recombinación de estos radicales podría dar lugar a diversos peróxidos halogenados, presentados en la próxima sección.

1.5. Estabilidad de Peróxidos Halogenados.

Los peróxidos presentan un enlace O-O en su estructura, y son fundamentales en los procesos atmosféricos ya que, al ser más estables que el ozono, son capaces de recorrer mayor distancia y alcanzar lugares libres de contaminación, siendo verdaderos reservorios de smog fotoquímico. En particular, los peroxiacil nitratos (el más importante en la química troposférica es el PAN, $\text{CH}_3\text{C(O)OONO}_2$ [27]) representan un peligro a futuro, ya que se conoce que las concentraciones de este peróxido se encuentran en constante aumento.

Lejos de las perspectivas ambientales que preocupan en la actualidad, en el año 1960 Schumacher et al. llevaban a cabo la síntesis del primer peróxido halogenado, peróxido de bis-monofluorcarboil, FC(O)OOC(O)F , a partir de la reacción térmica de F_2 , CO y O_2 [28]. Esto dio origen al estudio de una serie de nuevos compuestos halogenados que derivó en el tema de investigación de nuestro grupo.

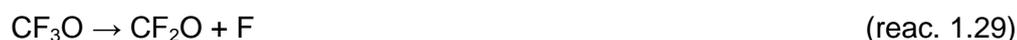
Como contribución a la química atmosférica, en los 90s nuestro grupo de trabajo comenzó a estudiar las reacciones de radicales CF_3O_x y FC(O)O_x en presencia de O_2 y CO bajo condiciones de laboratorio[29], dando lugar a la primera de una serie de especies que podrían producirse a partir de los HCFCs. Entre ellas se encuentran el Bis(trifluorometil)peroxidicarbonato ($\text{CF}_3\text{OC(O)OOC(O)OCF}_3$)[30], Trifluorometil Fluoroformil Peroxicarbonato, $\text{CF}_3\text{OC(O)OOC(O)F}$ [31] y otros trióxidos fluorados[32,33]. Si bien no hay registros de mediciones ambientales de estos peróxidos, la existencia de los mismos en la atmósfera no puede ser descartada.

En cuanto a la síntesis en condiciones de laboratorio, los precursores utilizados fueron el Anhídrido trifluoroacético, $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$, y el Fluoruro de Oxalilo, FC(O)C(O)F , para generar los radicales CF_3 y FCO respectivamente:



Donde se utiliza luz ultravioleta para iniciar las reacciones radicalarias.

Es bien conocido que los radicales CF_3 y FCO catalizan la reacción $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ mediante la formación del intermediario XCO_2 con $\text{X} = \text{F}$ (reacciones 1.19 a 1.22) o CF_3O (reacciones 1.23 a 1.28)[30,34-37].



Bajo las condiciones adecuadas de concentración y temperatura, las reacciones de terminación de este mecanismo podrían ser:



Los peróxidos resultan ser estables a temperatura ambiente, y si bien no existen registros o mediciones experimentales de la existencia de los mismos en la atmósfera, no descartamos que puedan llegar a existir en ambientes altamente

contaminados con halones (por ejemplo en incendios forestales). Por ello, es de nuestro interés estudiar los posibles procesos de destrucción de los mismos.

Probablemente la principal vía de degradación de estos peróxidos halogenados sea la descomposición térmica ya estudiada por Burgos et al. [37,38], la cual es iniciada por la ruptura del enlace peroxídico O-O formando radicales CF_3O y FCO_2 para finalmente formar productos similares a los que generan los HFCs, por ejemplo el CF_2O y $\text{CF}_3\text{OC(O)F}$, por mencionar alguno.

Sin embargo es interesante estudiar las posibles reacciones de estos peróxidos con compuestos presentes en la atmósfera, no solo desde el punto de vista sintético, sino también para la elucidación de nuevos mecanismos que podrían o no estar involucrados en procesos atmosféricos.

En el **capítulo 5** se presenta el estudio de la reacción de distintos peróxidos halogenados con metanol, y luego en el **capítulo 6** se discuten las posibles vías de degradación de los mismos, tanto térmicas como fotoquímicas iniciadas por el radical Cl.

1.6. OBJETIVOS.

1.6.a. Objetivos Generales.

El objetivo general de este trabajo está centrado en el estudio y la comprensión, desde el punto de vista fisicoquímico, de los mecanismos de síntesis y reacción de compuestos provenientes de sustancias antropogénicas que son liberadas a la atmósfera, así como también el estudio de sus características y posibles vías de degradación térmicas y fotoquímicas.

1.6.b. Objetivos Específicos.

Los objetivos específicos planteados originalmente se detallan a continuación:

1. Estudiar reacciones de alcoholes y ácidos carboxílicos presentes en la atmósfera con productos de la degradación troposférica de HCFCs y HFCs.
2. Estudiar la posible formación de nuevos compuestos a partir de dichas reacciones, y en ese caso, su caracterización y el estudio de las propiedades fisicoquímicas que presenten.
3. Analizar las reacciones (descomposición térmica y fotoquímica) de dichas sustancias con especial énfasis en las propiedades de los productos.
4. Determinar los mecanismos de reacción en todos los casos.
5. Estudiar la fotodisociación láser de moléculas halogenadas haciendo uso de Espectroscopía Infrarroja Resuelta en el Tiempo (step-scan time-resolved FTIR).

Estos objetivos se desarrollarán en los distintos capítulos de esta tesis:

Luego de la descripción de los compuestos a estudiar (propiedades y comportamiento en la atmósfera) y los objetivos, **Capítulo 1**, en el **Capítulo 2** se describen los fundamentos metodológicos, teóricos y experimentales utilizados a lo largo de la tesis.

El estudio de las energías de reacción entre el alcohol más simple, CH_3OH , y distintos Haluros de Carbonilo se desarrolla en el **Capítulo 3**. También se presenta un estudio de las energías involucradas en cada reacción.

En el **Capítulo 4** se desarrolla la síntesis, purificación y posterior caracterización de las nuevas moléculas $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$. También se discute acerca de los mecanismos de reacción involucrados entre CF_2O y peróxidos halogenados que dan origen a dichas moléculas, mediante el uso de la espectroscopia IR y métodos de cálculo Mecano-Cuánticos.

En el **Capítulo 5** se muestran los resultados referidos a los estudios cinéticos de la descomposición térmica y fotoquímica del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$. También se lleva a cabo un estudio espectroscópico de los productos de dichas reacciones.

El **Capítulo 6** está destinado a presentar los resultados obtenidos en el laboratorio de Dinámica Molecular del Profesor Yuan P. Lee, utilizando la técnica Step Scan Time-Resolved FTIR. Los estudios dinámicos de la fotólisis laser del compuesto $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ se obtuvieron mediante la emisión infrarrojo de las especies HCl y CO.

En el **capítulo 7** se resumen los resultados más importantes y las conclusiones finales, junto con las proyecciones futuras de este trabajo.

1.7. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Brisay, K.W.; Evans, K.A. *"Salt: The Study of an Ancient Industry"*, Colchester Archaeological Group. **1974**.
- [2] Milazzo, G.; Caroli, S.; Sharma, V. K. *Tables of Standard Electrode Potentials*. Wiley, Chichester. **1978**
- [3] Jaccaud, M.; Faron, R.; Devilliers, D.; Romano R. *Ullmann, Franz, ed. "Fluorine". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Weinheim: Wiley-VCH) 15: 381–395, **2000**.
- [4] Leicester, H.M. *Discovery of the Elements*, comp. rev. (Easton, Pa.: Journal of Chemical Education), pp. 701-708, **1968**.
- [5] Harding, D.R.; Husain, D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*. 80, 615-628, **1984**.
- [6] Siegemund, G.; Schwertfeger, W.; Feiring, A.; Sart, B.; Behr, F.; Vogel, H.; McKusick, B. *"Fluorine Compounds, Organic" Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [7] Rossberg, M. et al. *"Chlorinated Hydrocarbons". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [8] Midgley, T.; Henne, A. *Organic fluorides as refrigerants, Industrial and Engineering Chemistry*, 22, 542-547, **1930**.
- [9] Thompson, R. J. *"Freon, a Refrigerant". Industrial & Engineering Chemistry*. 24 (6), 620, **1932**.
- [10] "Dr. Paul Müller.". *Nature*, 208 (5015), 1043-4, **1965**.
- [11] Riseborough, R.; Brodine V. *"More Letters in the Wind". In Novick, Sheldon; Cottrell, Dorothy. Our world in peril: an Environment review*. Greenwich, Conn.: Fawcett. pp. 243–55, **1971**.
- [12] DeMore, W.B.; Sander, S.P.; Golden, D.M.; Hampson, R.F.; Kurylo, M.J.; Howard, C.J.; Ravishankara, A.R.; Kolb, C.E.; Molina, M.J. *Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling*. Evaluation number 12. JPL Publication. 97-4. 1-266, **1997**.

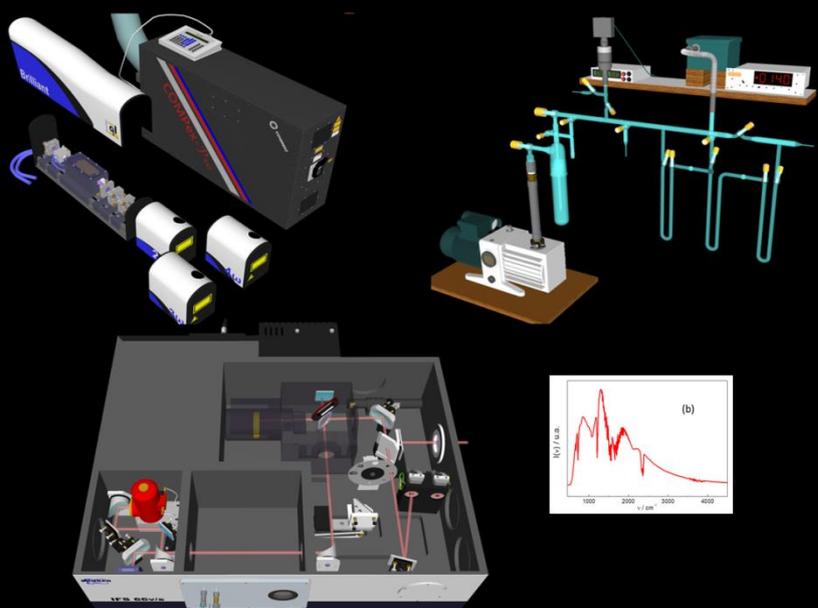
- [13] Vogt, R.; Sander, R.; von Glasow, R.; Crutzen, P.J. *J. Atmos. Chem.* 32, 375-395, **1999**.
- [14] Saiz-Lopez A. et al. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 11, 32003-32029, **2011**.
- [15] Atkins P.T. et al. "*Química Inorgánica*". Vol. 1. **1998**.
- [16] Atkins P.T. et al. "*Physical Chemistry*". Vol. 9. **2010**.
- [17] Griffiths, P.R.; de Haseth, J.A. "*Fourier Transform Infrared Spectrometry*". 2. Wiley. **2007**.
- [18] Woodbridge, E.L.; Fletcher, T.R.; Leone, S.R. *J. Phys. Chem.*, 92 (19), pp 5387–5393, **1988**.
- [19] Heard, D.E.; Brownsword, R.A.; Weston, D.G.; Hancock, G. "*Time-Resolved Pulsed FT-IR Emission Studies of Photochemical Reactions*". 47, 9, 1438-1445, **1993**.
- [20] Chapman S. *Mem. Roy. Met. Soc.* 3: 103, **1930**.
- [21] Seinfeld, H.; Pandis, S.N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Wiley, New York. **1998**.
- [22] Molina, M.J.; Rowland, F.S. *Nature*, 249, 5460, 810-812, **1974**.
- [23] Francisco, J. S.; Maricq, M. M. *Adv Photochem*, 20, 79-163, **1995**.
- [24] Christensen, L. K.; Wallington, T. J.; Guschin, A.; Hurley, M. D. *J. Phys. Chem. A*, 103, 4202, **1999**.
- [25] Goto, M.; Kawasaki, M.; Wallington, T. J.; Hurley, M. D.; Sharrat, A. P. *Int J. Chem. Kinet.* 34, 139, **2002**.
- [26] Zellner, R. *NASA/NOAA/AFEAS Workshop on Atmospheric Degradation of HCFCs and HFCs*; Boulder, CO, **1993**.
- [27] LaFranchi, B. W.; Wolfe, G. M. "*Closing the peroxy acetyl nitrate budget: observations of acyl peroxy nitrates (PAN, PPN, and MPAN) during BEARPEX 200*". *Atmospheric Chemistry and Physics*. 9, 19, 7623-7641, **2009**.
- [28] Arvia, A. J.; Aymonino, P. J.; Waldow, C. H.; Schumacher, H. J. *Angew. Chem.* 72, 169, **1960**.

- [29] Malanca, F. E.; Argüello, G. A.; Staricco, E. H.; Wayne, R. P. *J Photochem Photobiol, A.* 117, 163-169, **1998**.
- [30] Argüello, G. A.; Willner, H. *J. Phys. Chem. A.* 105, 3466-3470, **2001**.
- [31] Burgos Paci, M. A.; García, P.; Malanca, F. E.; Argüello, G. A.; Willner, H. *Inorg. Chem.* 42, 2131, **2003**.
- [32] Hohorst, F. A.; DesMarteau, D. D.; Anderson, L. R.; Gould, D.E.; Fox, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3866, **1973**.
- [33] Kennedy, R. C.; Levy, J. B. *J. Phys. Chem.* 76, 3480, **1972**.
- [34] Aymonino, P. J.; Blesa, M. A. *An. Asoc. Quim. Argent.* 59, 193, **1971**.
- [35] Malanca, F. E.; Burgos Paci, M. A.; Argüello, G. A. *J. Photochem. Photobiol. A.* 150, 1, **2002**.
- [36] Wallington, T. J.; Ball, J. C. *J. Phys. Chem.* 99, 3201, **1995**.
- [37] Burgos Paci, M. A.; Argüello, G. A.; García, P.; Willner, H. *J Phys Chem A.* 25, 109(33), 7481-8, **2005**.
- [38] Burgos Paci, M. A.; Argüello, G. A.; García, P.; Willner, H. *Int. J. Chem. Kinet.* 35, 15, **2003**.

**PARTE II:
ANTECEDENTES
Y
METODOLOGÍAS**

Capítulo 2

Fundamentos Metodológicos y Materiales



CAPÍTULO 2: FUNDAMENTOS METODOLÓGICOS Y MATERIALES

“Equipped with his five senses, man explores the universe around him... and calls the adventure Science.”

Edwin Powell Hubble.

2.1. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Gracias al esfuerzo y dedicación de aquellas personas que precedieron este trabajo, tanto en nuestro grupo de investigación como en la Universidad Nacional de Córdoba se cuenta con una gran diversidad de técnicas, materiales y equipamiento avanzado entre los cuales se destacan dos *espectrofotómetros FTIR* y un equipo *UV visible* en nuestro grupo de trabajo, así como también un láser Nd: YAG con sus armónicos, cuatro líneas de vacío, diversas celdas infrarrojas, reactores y demás instrumental necesario para llevar a cabo síntesis orgánica y estudios cinéticos.

A nivel institucional se cuenta además con un *espectrómetro de masas*, un equipo de *resonancia magnética nuclear* y un *espectrómetro Raman* necesarios para llevar a cabo la caracterización de nuevos compuestos..

Por otra parte, en las instalaciones del grupo de Dinámica Molecular en la Universidad Nacional de Chiao Tung se cuenta, entre otras cosas, con dos equipos de *Step-Scan Time-Resolved FTIR* en modo *emisión* con sus respectivos reactores de ultra-alto vacío y láser de Excimeros.

En el siguiente capítulo se discuten las técnicas utilizadas a lo largo de esta tesis, y la metodología de trabajo empleada para obtener los resultados discutidos más adelante.

2.1.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

La espectroscopia Infrarroja (IR) ha cambiado drásticamente en los últimos 40 años. En la década de 1960, los estudiantes de química aprenderían que el principal uso de la espectroscopia infrarroja era la elucidación estructural de compuestos orgánicos. Sin embargo, en la actualidad, la elucidación de estructuras de moléculas complejas es estudiada generalmente por una combinación de técnicas, entre ellas, Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Difracción de Rayos X, y Espectrometría de Masas, dejando de tener, la espectrometría IR, una función primordial, aunque sigue teniendo un rol importante en procesos de caracterización. Por ejemplo, en muchos países las compañías farmacéuticas aún deben presentar espectros IR como evidencia de la supuesta estructura química, y en los laboratorios de polímeros la espectroscopia infrarroja todavía se utiliza como el principal instrumento para la determinación de la estructura molecular.

Esto no quiere decir que la estructura molecular de moléculas orgánicas simples no se pueda determinar por espectroscopia infrarroja, sino que la información que puede deducirse a partir de espectros infrarrojos es complementaria a la de otros métodos, y que la espectroscopia infrarrojo proporciona información valiosa que no se puede obtener por otros métodos. Lo que es aún más importante, una gran cantidad de otras aplicaciones se hizo disponible con el advenimiento en 1969 del primer espectrofotómetro infrarrojo comercial con transformada de Fourier con resolución superior a 2 cm^{-1} . Estas incluyen análisis cuantitativos de mezclas complejas, el estudio de sistemas dinámicos, la espectroscopia biológica y biomédica, micro-espectroscopia, imágenes hiper-espectrales, y el estudio de muchos tipos de fenómenos interfaciales.

Antes de comenzar a discutir la espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) analizaremos los aspectos generales de las vibraciones moleculares.

Los espectros de infrarrojo resultan de transiciones entre estados de energía vibracional cuantizados. Las vibraciones moleculares pueden variar desde el movimiento simple de los dos átomos de una molécula diatómica al movimiento mucho más complejo de cada átomo en una molécula con muchos grupos funcionales. Las moléculas con N átomos poseen $3N$ grados de libertad, tres de los cuales representan el movimiento de traslación en direcciones perpendiculares entre sí (X, Y, y Z), otros tres representan el movimiento de rotación alrededor de los ejes x, y, z. Los restantes

3 N - 6 grados de libertad dan el número de formas en que los átomos en una molécula no lineal puede vibrar (es decir, el número de *modos normales de vibración*). Para cada modo, i , todos los átomos vibran a una dada frecuencia, ν_i . En el capítulo 1 se mencionó que esta frecuencia depende la constante de fuerza del enlace (que a su vez depende del momento dipolar). La energía potencial del oscilador armónico también depende directamente de esta constante, así como también de la posición de los átomos. En la figura 2.1.a se muestran los potenciales para el oscilador armónico de Hooke y anarmónico de Morse para una molécula diatómica. También se muestra con líneas negras la energía vibracional, V_{iv} , de cada estado cuantizado:

$$V_{iv} = h\nu_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) - h\nu_i x_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (\text{ec. 2.1})$$

Donde h es la constante de Planck y ν_i es el número cuántico vibracional (1, 2, 3... n).

En la práctica V_{iv} debe describirse con un término de anharmonicidad (término negativo en la ecuación 2.1) del tipo Morse. Debido a la anharmonicidad, la regla de selección de las transiciones vibracionales resulta ser $|\Delta v_i| \geq 1$, por lo que en la práctica podrían aparecer sobretonos de menor intensidad que la transición fundamental ($\Delta v_i = 1$). La diferencia de energía para la transición entre el estado fundamental ($\nu_i = 0$) y el primer estado excitado ($\nu_i = 1$) de la mayoría de los modos de vibración corresponde a la energía de la radiación en el infrarrojo medio del espectro (400 y 4.000 cm^{-1}).

Para los modos de vibración, sólo unos pocos átomos tienen grandes desplazamientos y el resto de la molécula permanece casi estática. La frecuencia de tales modos es característica del grupo funcional específico en el que el movimiento está centrado y es mínimamente afectada por la naturaleza de los otros átomos en la molécula. Por lo tanto, la observación de las características espectrales en una determinada región del espectro es a menudo indicativo de un grupo funcional químico específico en la molécula.

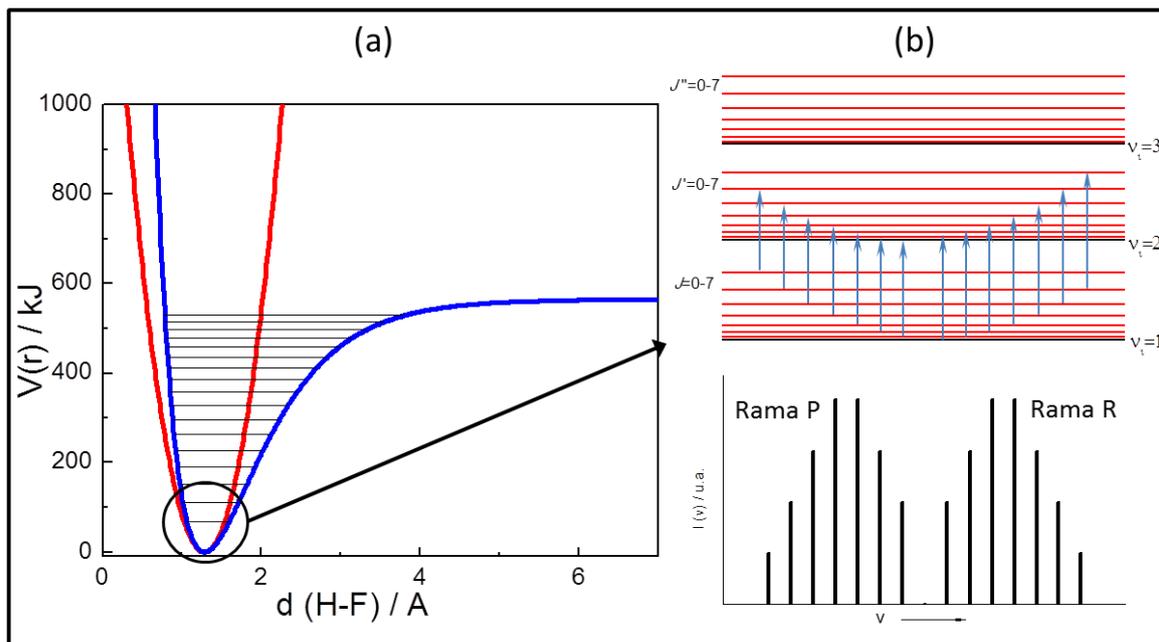


Figura 2.1. Niveles energéticos en la molécula de HF: (a) potenciales del oscilador armónico y anarmónico (–Hooke y –Morse) y los niveles vibracionales. (b) Formación del espectro vibrorrotacional.

Veamos ahora que ocurre con la *energía rotacional*. Los espectros de moléculas pequeñas en fase gaseosa presentan una estructura de bandas considerablemente fina porque las transiciones entre niveles de energía rotacional cuantificados se producen simultáneamente con las transiciones vibratorias. Características similares rara vez se ven en los espectros de las moléculas más grandes en la fase gaseosa (porque las energías de las transiciones rotacionales son muy próximas para ser resueltas) o cualquier molécula en el estado líquido o sólido (debido a que las colisiones se producen a una velocidad mayor que la frecuencia de rotación, como se discutió en el **capítulo 1**).

La teoría de la espectroscopia de vibrorrotacional es bastante compleja, y una exposición detallada de este tema está más allá del alcance de este capítulo, pero es necesario un pequeño resumen para entender los procesos discutidos en el **capítulo 7**.

Los espectros vibrorrotacionales más simples de interpretar son los de moléculas diatómicas. Los niveles de energía de rotación de las moléculas diatómicas se caracterizan por un único *número cuántico rotacional*, J . Tomando a las moléculas como un rotor que se deforman al rotar, la *energía de rotación* viene dada por:

$$E_J = BJ(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2 \quad (\text{ec. 2.2})$$

donde B es la constante rotacional y D la constante de distorsión centrífuga. La regla de selección para las transiciones rotacionales es $\Delta J = \pm 1$, por lo que el espectro vibro-rotacional de una molécula diatómica consiste en una serie de líneas por encima y por debajo de $\bar{\nu}_0$ que corresponden a $\Delta J = +1$ (por debajo, llamada *rama P*) y $\Delta J = -1$ (por encima, llamada *rama R*), tal como se muestra en la figura 2.1.b. En algunas transiciones donde se pierde la simetría podría aparecer una banda con $\Delta J = 0$ llamada *rama Q*.

En el capítulo 1 se comentó que la intensidad de estas bandas de absorción/emisión vibrorotacionales depende del momento dipolar. En fase gaseosa se produce un ensanchamiento de estas bandas por efecto Doppler (por la diferencia de velocidad de las moléculas en la dirección del haz de luz). Esto hace que las bandas centradas en $\bar{\nu}_0$ tengan forma Gaussiana. También se provocará un ensanchamiento por las colisiones entre las moléculas, lo que deformará las bandas dándoles formas particulares dependiendo de las interacciones intermoleculares.

A continuación se presenta la descripción del equipo utilizado para la medición de estas bandas infrarrojas. En particular, la técnica *espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier*.

2.1.1.a. Introducción a la espectroscopia FTIR

El impacto de la Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) no fue reconocido de inmediato. Por ejemplo, en 1973, Herbert Laitinen, quien era el editor de *Analytical Chemistry* de la época, hizo una analogía con *las siete edades del hombre* de Shakespeare para definir las siete edades de un instrumento analítico [1]. Laitinen utiliza la espectroscopia infrarroja para ilustrar un instrumento en su séptima edad. Pero de hecho, la técnica estaba, más bien, en su segunda infancia. Consideremos, en primer lugar, por qué los espectrofotómetros FTIR han supuesto una posición de dominio para la medición de los espectros infrarrojos.

Los espectros de rutina en la región del infrarrojo medio (donde ocurren las transiciones vibrorotacionales de interés) son medidos a menudo en una resolución de aproximadamente 4 cm^{-1} . Cuando dichos espectros de entre 4000 y 400 cm^{-1} se miden con un prisma o un monocromador, sólo un elemento de resolución de 4 cm^{-1} en la gama espectral de 3600 cm^{-1} se mide en cada instante; los restantes 899 elementos de resolución no son medidos. Por lo tanto, la eficiencia de la medición es sólo

aproximadamente del 0,1 %. De esta manera, los espectros de rutina requerían varios minutos de medición, mientras que la medición de los espectros de calidad (medido entre 1 y 2 cm^{-1} de resolución) requería al menos 30 minutos.

En la espectroscopia FTIR, todos los elementos de resolución se miden en simultáneo durante la medición (lo que se conoce como *múltiplex* o *Ventaja de Fellgett*). Además, permite que mayor cantidad de radiación pase entre la fuente y el detector para cada elemento de resolución (*Throughput* o *Ventaja de Jacquinot*). Por estas razones se pueden obtener espectros con buenas resoluciones y relaciones señal/ruido (S/N) en tan solo unos pocos segundos para muestras en estado gaseoso, lo que permite estudiar tanto el mecanismo de reacción como la cinética involucrada. De hecho, en técnicas Resueltas en el tiempo (Step-Scan) la resolución temporal entre espectros es de unos pocos nanosegundos, lo que permite el seguimiento de reacciones sumamente rápidas y la detección de especies cuyas vidas medias es de unos pocos microsegundos.

Por estas razones la espectroscopia FTIR se convierte en una técnica fundamental en nuestro estudio de reacciones en fase gaseosa, siendo la técnica más utilizada en este trabajo. A continuación discutiremos las partes más importantes involucradas en la técnica.

2.1.1.b Partes de un espectrofotómetro FTIR

Un espectrofotómetro FTIR consta básicamente de una fuente de luz infrarroja, un Interferómetro de Michelson, una Celda para muestras (en el caso de espectroscopia por absorción), y el detector.

En la figura 2.2 se muestran las partes, así como la disposición espacial de las mismas, dentro de un espectrofotómetro FTIR.

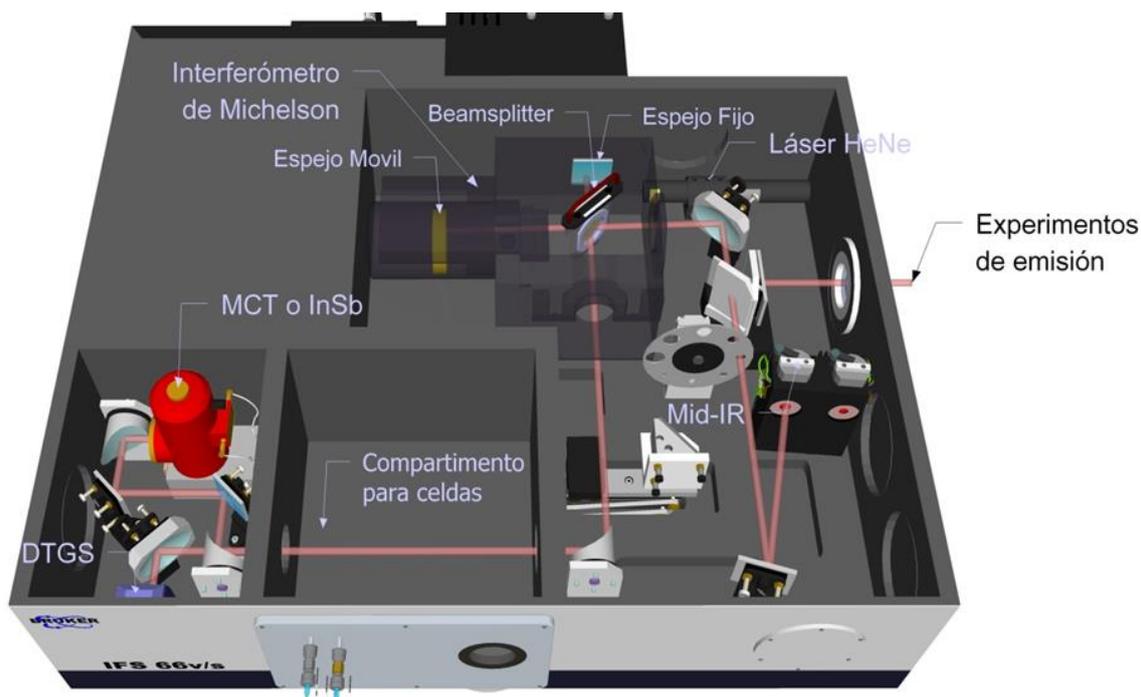


Figura 2.2. Espectrofotómetro IFS 66 v/s. En la imagen se muestran: la fuente de radiación IR (Mid-IR o una celda de emisión externa), el Interferómetro de Michelson, el compartimento de las celdas donde se coloca la muestra a estudiar, y los detectores (MCT, InSb y DTGS)

En las próximas secciones se desglosan cada uno de los componentes de esta técnica, poniendo especial énfasis en las características de nuestro instrumental. Las celdas utilizadas y otras consideraciones serán discutidas en cada uno de los capítulos según sea necesario.

2.1.1.c. Fuentes Infrarrojas

La fuente de radiación puede ser la misma muestra si se encontrara en un estado excitado y se relajara a un nivel energético inferior emitiendo radiación infrarroja (en cuyo caso se trata de espectroscopia de emisión) o una fuente que emite radiación en la región media del espectro infrarrojo (Mid-IR) que atraviesa la muestra, la cual absorbe una fracción de la misma (llamada espectroscopia de absorción).

La técnica más ampliamente utilizada es la de absorción, en la cual la fuente ideal sería la emisión de un cuerpo negro a alta temperatura. La intensidad a una frecuencia, $\bar{\nu}$, a partir de un cuerpo negro a una dada temperatura, \bar{T} , viene dada por la ecuación de Planck. De esta manera, si la temperatura del mismo es de ~ 1500 °C la radiación que será emitida por el mismo es en su mayoría del Infrarrojo medio (región Mid-IR).

La fuente más común de radiación Mid-IR utilizada en la espectroscopia FTIR es una barra resistiva de carburo de silicio calentada, comercialmente conocida como *Globar*. La temperatura normal de la misma es de ~1300 °C (para evitar el calentamiento del circuito eléctrico se recircula agua en algunos casos). Luego la radiación viajará hacia el *interferómetro*, pasará por la *celada* donde se encuentra la muestra, la cual absorberá cierta cantidad de luz, y luego será recolectada en el *detector* para su posterior análisis.

En el **capítulo 6** se discutirá en mayor detalle la técnica de emisión. Por el momento basta aclarar que una vez que la radiación IR llega al Interferómetro de Michelson seguirá el mismo camino descrito en la técnica de absorción hasta el detector.

2.1.1.d. Interferómetro de Michelson

El diseño de muchos interferómetros utilizados hoy en día para la espectroscopia infrarrojo está basado en el *interferómetro de dos haces* originalmente diseñado por Michelson en 1891 [2,3]. Posteriormente, se han diseñado muchos otros interferómetros de dos haces que pueden ser más útiles que el interferómetro de Michelson para ciertas aplicaciones específicas. Sin embargo, la teoría detrás de todas las interferometrías de dos haces es similar, y la teoría general de la interferometría se puede entender más fácilmente adquiriendo una comprensión de la forma en que funciona un interferómetro de Michelson sencillo, y cómo éste puede ser utilizado para la medición de los espectros infrarrojos.

El interferómetro de Michelson es un dispositivo que puede dividir un haz de radiación en dos caminos y luego recombinar los dos haces después de generar una diferencia de camino. De esta manera se genera una *interferencia* entre los haces. La variación de la intensidad del haz que emerge del interferómetro es medida por un detector, en función de la diferencia de camino. En la Figura 2.3 se muestra un interferómetro de Michelson simple. Está compuesto de dos espejos planos en posiciones perpendiculares, y uno de ellos puede moverse a lo largo de un eje que es perpendicular a su plano.

Para dividir por la mitad el haz infrarrojo se utiliza un divisor de haces (*Beamsplitter*), donde un haz colimado de radiación de una fuente externa puede ser reflejado parcialmente al espejo fijo (en el punto F) y transmitido parcialmente al espejo móvil (punto M). Cuando los haces regresan al *beamsplitter*,

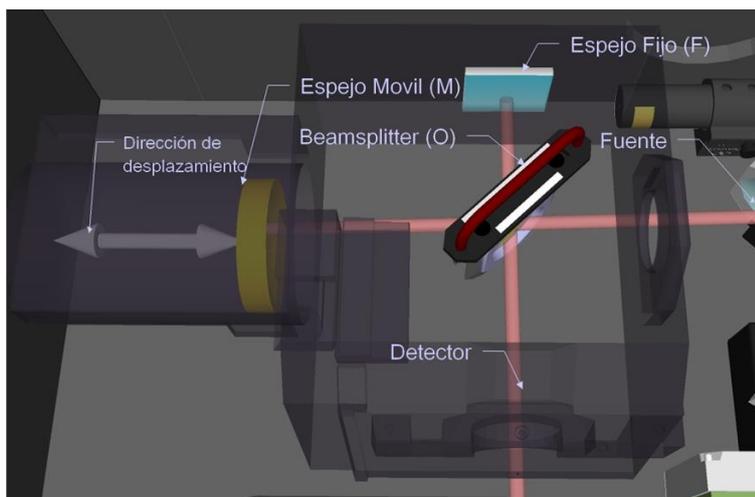


Figura 2.3. Interferómetro de Michelson. La media de los rayos se muestra por la línea continua, y los extremos haz colimado es representado por las líneas discontinuas.

interfieren y nuevamente son reflejados y transmitidos parcialmente. Debido al efecto de la interferencia, la intensidad de cada haz que pasa al detector y retorna a la fuente depende de la diferencia en la trayectoria de los haces en los dos brazos del interferómetro. De esta manera, la variación en la intensidad de los haces que llegan al detector y regresan a la fuente como una función de la diferencia de camino produce, en última instancia, la información espectral en la espectroscopia de Transformada de Fourier.

El haz que vuelve a la fuente es raramente utilizado en la espectroscopia, y por lo general sólo el haz de salida que viaja en la dirección perpendicular al haz de entrada es medido.

El espejo móvil se moverá a una velocidad constante en lo que se conoce como interferómetro de *función continua*, o bien se ubicará en puntos equidistantes durante períodos cortos y fijos, desplazándose rápidamente entre estos puntos (interferómetro para la técnica de *Step-Scan*). Cuando el espejo del interferómetro se mueve a una velocidad mayor que $0,1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, la técnica es llamada *Rapid-Scan*.

Para la comprensión completa de este trabajo es fundamental entender el proceso que da lugar al *interferograma*. A continuación se presenta una descripción reducida, pero es recomendable recurrir a bibliografía para mayores detalles[4-6].

2.1.1.e. Interferograma y Transformada de Fourier Clásica

Empecemos considerando una situación ideal en la que una fuente de luz genera un haz monocromático infinitamente estrecho y perfectamente colimado, cuya longitud de onda y frecuencia son λ_o y $\bar{\nu}_o$ (en cm^{-1}). Para este ejemplo supongamos que el *beamsplitter* se comporta en forma ideal (dejando pasar el 50% y reflejando el otro 50% de la radiación). Comencemos por examinar qué ocurre con la intensidad del haz que llega al detector, $I(\bar{\nu}_o)$, cuando el espejo móvil se encuentra en diferentes posiciones.

La diferencia de caminos entre los haces que viajan al espejo móvil y los que viajan al espejo fijo y retornan al *beamsplitter* es $2(\text{OM-OF})$ (ver figura 2.3). Esta diferencia entre los caminos ópticos (OPD) es conocida como *retardo* δ .

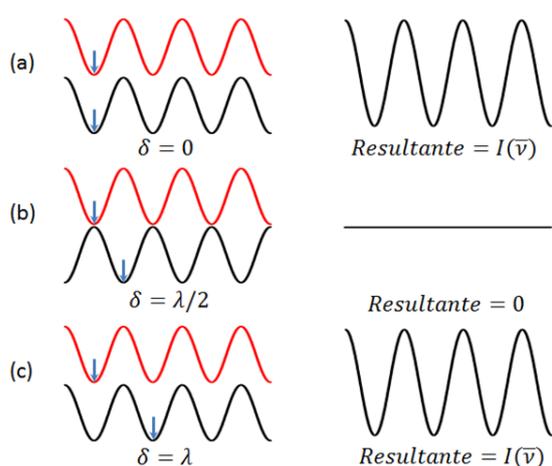


Figura 2.4. Combinación de ondas: (a) y (c) constructiva, (b) destructiva.

Cuando los espejos se encuentran a la misma distancia respecto al *beamsplitter* (Retardo Zero, ZPD) los dos haces se encuentran en fase cuando llegan al *beamsplitter*, interfiriendo constructivamente (figura 2.4.a). Si el espejo móvil está desplazado $\frac{1}{4}\lambda_o$ el retardo es $\frac{1}{2}\lambda_o$, por lo que cuando los haces se recombinen en el *beamsplitter* lo harán de manera destructiva (figura 2.4.b). De esta manera toda la radiación vuelve a la fuente, y nada llega al detector. Y si el

desplazamiento es de $\frac{1}{2}\lambda_o$ el retardo es λ_o y nuevamente el 100% de la radiación llega al detector (figura 2.4.c). De este modo, si la velocidad del espejo móvil es constante, la señal en el detector variará de manera sinusoidal con valores máximos cuando $\delta = n.\lambda_o$ (n es un número entero). Si definimos la intensidad de la señal en función del retardo $I'(\delta)$ llegamos a la ecuación:

$$I'(\delta) = 0,5.I(\bar{\nu}_o).(1 + \cos 2\pi \bar{\nu}_o \delta) \tag{ec. 2.3}$$

a partir de la cual podemos llegar a la relación entre la intensidad en función de la posición del espejo móvil y la intensidad en función de la frecuencia de la radiación. Como puede apreciarse de la ecuación, $I'(\delta)$ posee una componente constante (dc)

igual a $0,5 \cdot I(\bar{\nu}_o)$ y una modulada (ac) igual a $0,5 \cdot I(\bar{\nu}_o) \cdot \cos(2\pi) \cdot \bar{\nu}_o \delta$. En espectroscopia sólo se utiliza la componente ac, a la cual se la conoce con el nombre de *Interferograma*:

$$I(\delta) = 0,5 \cdot I(\bar{\nu}_o) \cdot \cos 2\pi \bar{\nu}_o \delta \quad (\text{ec. 2.4})$$

En la práctica existen diversos factores que afectan la medición de las intensidades. En primer lugar, no existen los beamsplitter ideales, por lo que debe incluirse en la ecuación 2.4 un coeficiente que multiplique a $I(\bar{\nu}_o)$ y sea menor a 1 ($G(\bar{\nu}_o)$). En segundo lugar, la mayoría de los detectores IR (sección 2.1.1.f), así como los amplificadores no presentan la misma respuesta a todas frecuencias (coeficiente $G(\bar{\nu}_o)$ que también depende de la frecuencia). De esta manera, la señal eléctrica ($S(\delta)$, en voltios) no sólo depende de la fuente de emisión, sino también del beamsplitter, la respuesta del detector, y de las características del amplificador:

$$S(\delta) = 0,5 \cdot H(\bar{\nu}_o) \cdot G(\bar{\nu}_o) \cdot I(\bar{\nu}_o) \cdot \cos 2\pi \bar{\nu}_o \delta \quad (\text{ec. 2.5})$$

De todos estos factores sólo $I(\bar{\nu}_o)$ se ve modificado en las mediciones para una configuración experimental. Podríamos igualar $0,5 \cdot H(\bar{\nu}_o) \cdot G(\bar{\nu}_o) \cdot I(\bar{\nu}_o)$ a $B(\bar{\nu}_o)$:

$$S(\delta) = B(\bar{\nu}_o) \cdot \cos 2\pi \bar{\nu}_o \delta \quad (\text{ec. 2.6})$$

El parámetro $B(\bar{\nu}_o)$ es la intensidad de la radiación de frecuencia $\bar{\nu}_o$ luego de las modificaciones por las características del instrumento.

Desde el punto de vista de la matemática, $S(\delta)$ es la *Transformada de Fourier* de $B(\bar{\nu}_o)$. De esta manera se puede obtener el espectro infrarrojo (en frecuencia) a partir del interferograma.

Para una fuente de radiación continua (no monocromática) la ecuación 2.6 se convierte en una integral $S(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\bar{\nu}_o) \cdot \cos 2\pi \bar{\nu} \delta \, d\bar{\nu}$, que es una de las ecuaciones involucradas en la Transformada de Fourier, y cuya contraparte es:

$$B(\bar{\nu}) = 2 \int_0^{+\infty} S(\delta) \cdot \cos 2\pi \bar{\nu} \delta \, d\delta \quad (\text{ec. 2.7})$$

En la figura 2.7 se muestra el interferograma de un espectrofotómetro Bruker IFS-66v/s con una fuente Mid-IR, y su correspondiente espectro infrarrojo. En el interferograma la intensidad está graficada en función del retardo o del tiempo, mientras que en el espectro infrarrojo se grafica la intensidad en función de la frecuencia.

Si la distancia de desplazamiento del espejo móvil fuera infinitamente larga la resolución del espectro sería infinita. Por lo que es esta distancia la que limita la resolución de los equipos FTIR.

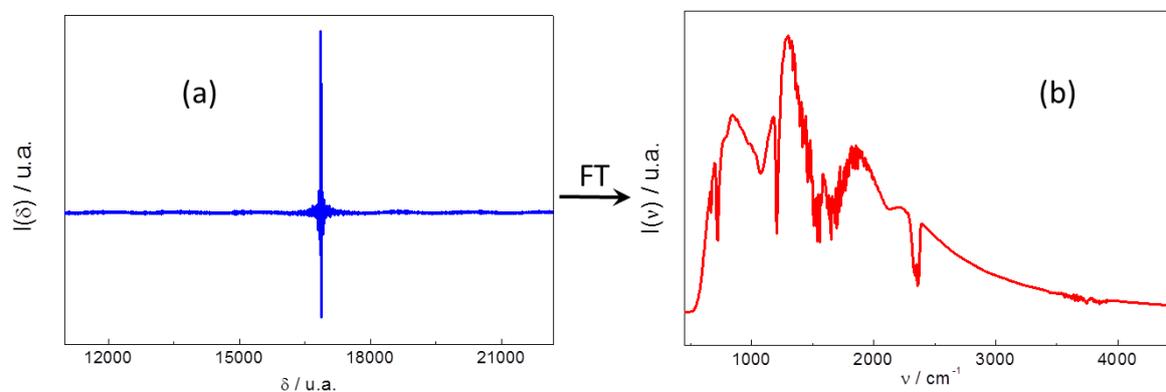


Figura 2.5. a) Interferograma de una fuente Mid-IR registrado con un espectrofotómetro Bruker IFS 66v/s. b) Espectro FTIR (single-channel) de la emisión de cuerpo negro de una fuente Mid-IR, y sucesivas absorciones de CO_2 y H_2O presentes en el aire.

Teniendo en cuenta que el espejo móvil se desplaza a velocidad constante v , el tiempo t (s) y el retardo δ (cm) son directamente proporcionales: $\delta = 2 \cdot v \cdot t$ y reemplazando en la ecuación 2.6:

$$S(t) = B(\bar{\nu}_o) \cdot \cos 2\pi \bar{\nu}_o 2vt \quad (\text{ec. 2.8})$$

Donde $f = 2\bar{\nu}_o v$ se conoce como *frecuencia de Fourier*. Podemos ver que el análisis hecho para el retardo también se podría aplicar para el tiempo.

Aquí se discutió un caso ideal, en el que los haces son colimados e infinitamente estrechos. No se discuten en mayor detalle los efectos de las consideraciones experimentales, como la apodización o el efecto de espejos desalineados, que inevitablemente deben tenerse en cuenta a la hora de realizar experimentos complejos. Tampoco se discute cómo opera la transformada de Fourier sobre el interferograma para construir el espectro IR, ni los recursos matemáticos involucrados en dicha operación. Es recomendable, para mayor comprensión de estos aspectos, se recurra a bibliografía[7-11].

2.1.1.f. Detectores

En la sección anterior finalizamos el análisis de la Transformada de Fourier hablando sobre la velocidad del desplazamiento del espejo móvil en el interferómetro

de Michelson. Esta velocidad de escaneo está íntimamente relacionada con la velocidad de respuesta que debe presentar el detector. Antes de comenzar con la descripción de los detectores tratemos de resolver el interrogante que se plantea a cerca de la determinación de la velocidad del espejo móvil.

Es conveniente utilizar una única frecuencia de referencia para determinar la posición del espejo móvil que, por lo general, es un láser HeNe cuya frecuencia es $\sim 15800 \text{ cm}^{-1}$. En general, una velocidad de escaneo física de $0,16 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ genera una frecuencia de Fourier (ec. 2.8) de $\sim 5 \text{ kHz}$ para el láser de HeNe. Esta “velocidad de escaneo” es típica para un detector que trabaja a temperatura ambiente como los *detectores térmicos*. Por otro lado, los detectores cuánticos requieren una velocidad física superior (del orden de $1,3 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$), o una frecuencia de 40 kHz .

Los detectores térmicos operan detectando cambios en la temperatura de un material que absorbe la radiación IR. La mayoría de estos detectores se encuentran en desuso debido a que sus tiempos de respuesta son demasiado largos (superiores a 1 milisegundo). La mínima velocidad de escaneo suele ser de $0,16 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ para prevenir la aparición de señales debido a la línea eléctrica (en Argentina la frecuencia de la red eléctrica es de 50 kHz , por lo que el primer armónico caerá en la región de 160 cm^{-1} y el segundo a 320 cm^{-1}). Supongamos ahora que queremos registrar frecuencias hasta 4000 cm^{-1} . Para esta velocidad, la radiación es modulada a $\sim 1,25 \text{ kHz}$, por lo que la respuesta del detector debe ser inferior a 1 ms . De toda la variedad de detectores térmicos que existen solo los *bolómetros piroeléctricos* presentan una respuesta temporal apropiada, buena sensibilidad, bajo costo y una buena linealidad. Estos detectores incorporan, como su elemento de detección de calor, materiales ferroeléctricos que presentan una gran polarización eléctrica espontánea a temperaturas por debajo de su punto de Curie. En nuestro laboratorio contamos con un detector DTGS, cuyo elemento piroeléctrico de detección es *Sulfato de Triglicina-Deuterado* ($t_c \sim 49 \text{ }^\circ\text{C}$). Es bueno destacar que los DTGS logran trabajar a velocidades de escaneo de hasta $0,25 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, disminuyendo la relación Señal/Ruido (S/N).

El método alternativo de detectar radiación infrarroja depende de la interacción de la radiación con los electrones en un sólido, provocando que los electrones sean excitados a un estado de energía superior (por ejemplo, a partir de una banda de valencia a una banda de conducción de un semiconductor). Estos efectos dependen de la naturaleza cuántica de la radiación, por lo que los detectores basados en este principio se llaman *detectores cuánticos*. La energía de cada fotón es directamente proporcional a su número de onda, y una transición de un estado a otro se producirá

sólo si la longitud de onda de la radiación es menor que el valor crítico $\lambda_{m\acute{a}x}$. La sensibilidad de los detectores cuánticos generalmente aumenta con la longitud de onda (hasta el límite de corte o *cutoff*), dado que el número de fotones para una cantidad dada de energía aumenta (el voltaje de salida también aumenta con la longitud de onda). Cuando la longitud de onda se aproxima a $\lambda_{m\acute{a}x}$, sin embargo, la respuesta cae precipitadamente. Este comportamiento es contrario al de los detectores térmicos, donde la respuesta por vatio es constante.

Los detectores con semiconductores, un tipo de detectores cuánticos, se utilizan a menudo para radiación IR en la región media (Mid) y cercana (Near). Estos detectores son generalmente semiconductores de unión p-n (donor-aceptor de electrones). Se llaman así porque poseen una brecha energética (o *bandgap*) relativamente pequeña entre las bandas de valencia y de conducción del material. Normalmente, estos detectores están compuestos de dos semiconductores dopados. Cuando un fotón con una energía mayor que el *bandgap* golpea el detector, los electrones son promovidos a la banda de conducción, generándose espacios vacíos en la banda de valencia (se aplica un potencial para evitar que los electrones vuelvan a la banda de valencia). Esos electrones son los encargados de generar la señal eléctrica que dará lugar a la señal detectada finalmente. A lo largo de este trabajo se utilizaron detectores cuánticos que operan con InSb y MCT (una mezcla de HgTe y CdTe). La sensibilidad de estos detectores es unas 50 veces mayor que la del DTGS.

El principal problema de estos detectores es que, debido a su pequeño *bandgap*, las pequeñas fluctuaciones térmicas podrían provocar la excitación de electrones, generando ruido en la señal de salida. Por ello requieren ser enfriados a temperatura de nitrógeno líquido (77 K) para su correcto funcionamiento.

En este trabajo de tesis se utilizaron detectores DTGS para las mediciones de rutina, y MCT enfriado con nitrógeno líquido para aquellas que requieren mayor sensibilidad. Para los experimentos de Step Scan Time Resolved FTIR se utilizó un detector del tipo InSb, el cual presenta mayor sensibilidad y mejor resolución temporal que el MCT, pero su $\lambda_{m\acute{a}x}$ es menor (solo puede medir frecuencias entre 4500 y 1800 cm^{-1}).

2.1.1.g. Ley de Lambert - Beer

La espectroscopia IR de absorción, en general, es utilizada a menudo de manera cuantitativa para determinar las concentraciones de una especie utilizando la ley de Lambert-Beer (ecuación 2.9). Según la misma, la concentración es directamente proporcional a la cantidad de radiación absorbida.

$$Abs = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon b C \quad (\text{ec. 2.9})$$

donde I_0 es la cantidad de radiación incidente, I la cantidad de radiación transmitida, ϵ es el *coeficiente de absortividad molar* (depende de cada sustancia, $M^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) y b es el paso óptico.

En resumen, la espectroscopia FTIR es una excelente técnica para estudiar la cinética de reacciones y, en algunos casos, elucidar los procesos dinámicos de moléculas inestables. También es la mejor herramienta para estudiar la espectroscopia vibro-rotacional de moléculas orgánicas en fase gaseosa.

Sin embargo, esta técnica por sí misma, no es la herramienta más recomendable para llevar a cabo caracterizaciones de nuevas especies. Para ello se utilizan una serie de técnicas muy diversas que serán descritas, en rasgos generales, a continuación.

2.1.2. ESPECTROMETRÍA DE MASAS

La espectrometría de masas (MS), es una técnica de análisis cualitativo, de amplia utilización para la determinación de estructuras orgánicas por si sola o en combinación con otras técnicas de espectrofotometría. Ante todo, ha de hacerse notar que la espectrometría de masas tiene muy poco en común con las técnicas clásicas de espectrofotometría ya que, en sentido estricto, no se utiliza ningún tipo de radiación, por lo que no es propiamente un método espectroscópico. Otra diferencia esencial que presenta la espectrometría de masas con las espectroscopias clásicas es que, en estas últimas, los procesos que se originan son puramente físicos (no destructivos), de forma que la muestra utilizada para la obtención del espectro no se modifica químicamente y se puede recuperar. Por lo contrario, en la espectrometría de masas, durante la obtención del espectro tienen lugar procesos químicos, por lo que la técnica es destructiva. Este hecho no es un inconveniente grave ya que la cantidad de muestra necesaria para la obtención de un espectro de masas es del orden del μg .

Dado que sólo se realizaron mediciones de rutina con esta técnica, y que sólo fue utilizada como método de identificación de nuevas especies, a continuación se presenta una breve descripción y forma de funcionamiento de la técnica.

2.1.2.a. Introducción

Thomson y Aston (Premio Nobel de Física en 1906 y Premio Nobel de Química en 1922 respectivamente) fueron quienes diseñaron varios espectrómetros de masas en los cuales los iones eran dispersados por sus masas y enfocados de acuerdo a su velocidad. Esto permitió mejorar el poder de resolución de masas y el posterior descubrimiento de isótopos de diferentes elementos que están presentes en la naturaleza. En la década de los 20's, Arthur J. Dempster desarrolló un analizador magnético que enfocaba iones formados por impacto electrónico (*electrón impact*) sobre un colector eléctrico, el que sería el primer detector. En la década de los 40's se construyeron los primeros espectrómetros de masas. Así, a principios de los 50's, los patrones de fragmentación de los iones comenzaron a ser entendidos, aunque los aparatos disponibles estaban limitados en el rango de masas.

Actualmente, los espectrómetros de masas son utilizados para el estudio de un amplio rango de sustancias y materiales con alta precisión y sensibilidad. Los campos de aplicación son desde estudios astronómicos del sistema solar, geofísica y geoquímica, hasta análisis químicos y en forma fundamental en investigaciones de química, toxicología, ciencias ambientales, etc.

2.1.2.b. Fundamentos Teórico-Técnicos

La espectrometría de masas se fundamenta en la separación de partículas moleculares o atómicas por su diferente masa. Esencialmente, el espectrómetro de masas debe ser capaz de vaporizar sustancias de diferentes volatilidades, originar iones a partir de las moléculas neutras en fase gaseosa, separar los iones formados en función de su relación masa/carga y detectarlos, registrando la información adecuadamente. Para cumplir con estas cuatro funciones el espectrómetro debe contar con cuatro partes:

- Sistema de inyección de muestra
- Fuente de iones
- Aceleración de los iones por un campo eléctrico
- Detección de los iones y producción de la correspondiente señal eléctrica.

El esquema de un espectrómetro de masas clásico, con ionización por impacto electrónico y método de separación cuadrupolar, se presenta en la figura 2.6.

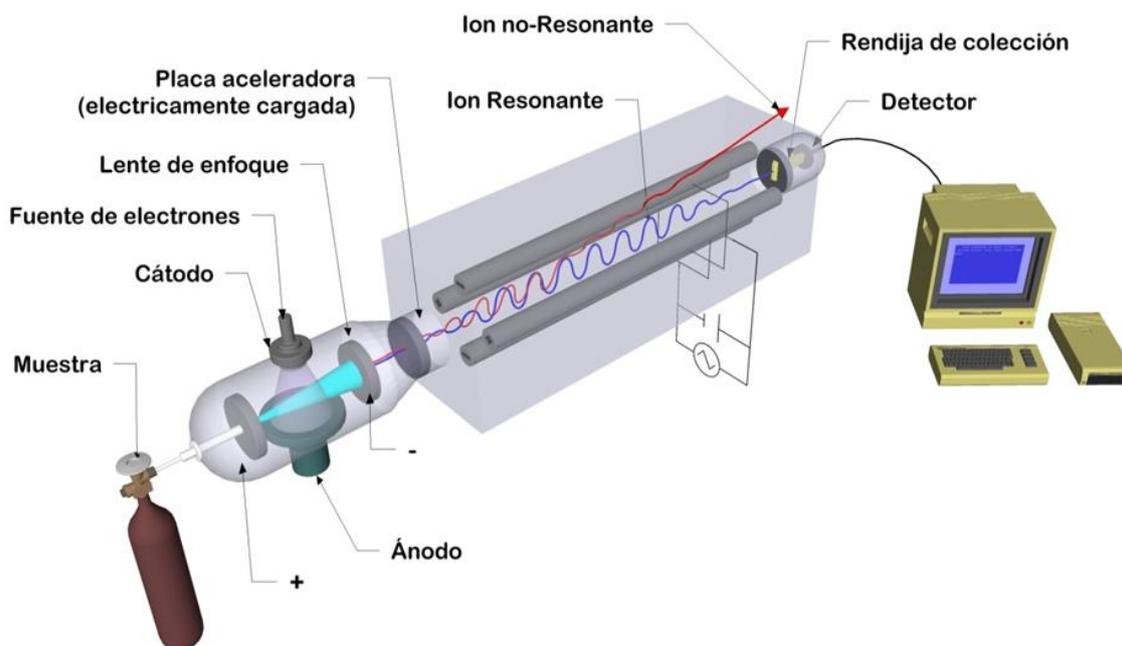


Figura 2.6. Esquema de un espectrómetro de masas clásico, con ionización por impacto electrónico y método de separación cuadrupolar.

En las próximas secciones se describen los detalles experimentales del equipo utilizado. En el caso de la caracterización de nuevas moléculas se utilizó un equipo *FINNIGAN 3300 F-100*. A continuación se describen sus características.

2.1.2.c. Sistema de inyección de muestra

Existen tres modos de introducción de la muestra en el espectrómetro: la introducción directa, introducción indirecta e introducción a partir de un cromatógrafo.

Si bien en este trabajo se intentó utilizar la cromatografía gaseosa como método de separación e inyección de la muestra, dado que las moléculas sintetizadas resultaron ser muy inestables y reaccionan dentro del cromatógrafo, el principal método de introducción fue el indirecto. En este sistema, la vaporización de la muestra

se realiza en un recipiente externo al espectrómetro (en nuestro caso un reactor de acero inoxidable enfriado a 77 K, figura 2.6), el cual es calentado hasta temperatura ambiente para alcanzar una presión de vapor adecuada. La misma debe ser de al menos 10^{-6} Torr, condición mínima necesaria para que se pueda obtener el espectro.

Si bien es recomendable utilizar balones de vidrio o metal esmerilado para prevenir posibles efectos de catálisis, en nuestro caso, la mayoría de las muestras presentan grupos -C(O)F que reaccionan con superficies de silicio. Por esta razón el reactor de acero inoxidable resultó ser el más adecuado.

Una vez vaporizada la muestra (hasta aproximadamente 10^{-2} torr), se permite la salida del vapor a escala molecular (molecular leak) hacia la fuente de iones, que se mantiene bajo condiciones de ultra-alto vacío (10^{-6} a 10^{-7} Torr). El vapor fluye hacia la fuente de iones a gran velocidad debido a la diferencia de presión.

2.1.2.d. Fuente de iones

Principalmente existen dos métodos para producir la ionización de la muestra en estado gaseoso: la ionización por impacto electrónico o bombardeo electrónico, utilizada en este trabajo, y la ionización química.

En la ionización por impacto electrónico las moléculas de una muestra son ionizadas por medio de un haz de electrones de elevada energía (figura 2.7).

Los electrones utilizados para la ionización son generados a partir de un filamento incandescente que emite e^{-} por efecto termoeléctrico. Luego son acelerados por medio de una diferencia de potencial variable entre el filamento y la fuente de iones, lo que determina la energía cinética de los e^{-} , es decir, la energía con las que los e^{-} impacta a las moléculas. En nuestro caso, como veremos en la sección de resultados,

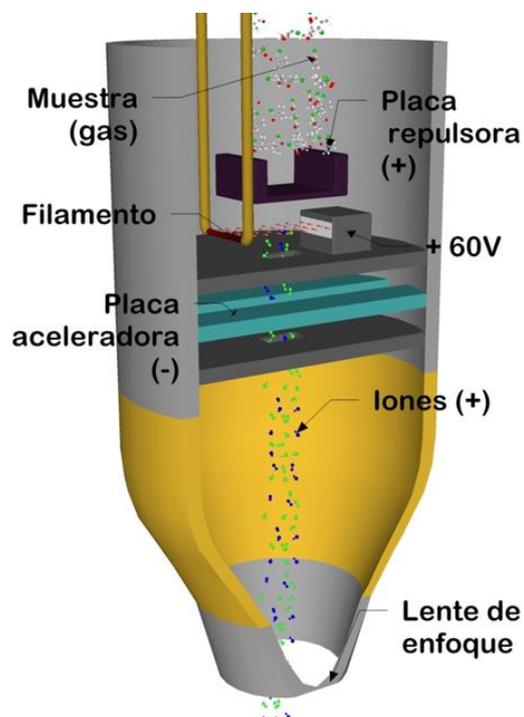


Figura 2.7. Sistema de ionización por impacto electrónico.

las sustancias sintetizadas son muy reactivas y se descomponen fácilmente, por lo que se utilizó la energía más baja que nos permite el equipo, en este caso 60 eV.

Para enfocar los electrones en una trayectoria determinada se utiliza un campo magnético dispuesto paralelamente a la dirección en la que se mueven los e^- . De esta forma describen una trayectoria helicoidal hasta llegar a un ánodo donde son recogidos.

Cuando las moléculas neutras atraviesan el haz de e^- de alta energía (colisionando con ellos) pueden darse una serie de procesos primarios: la eliminación de un electrón, disociación de la molécula, eliminación de dos electrones y captación de un electrón. El proceso más probable es la eliminación de un electrón:



Por lo que a partir del bombardeo electrónico se obtendrá fundamentalmente un ion radical denominado *ion molecular*.

Una vez ionizada la muestra, se utiliza una placa con carga positiva para repeler los iones y expulsarlos fuera del haz de electrones. El potencial utilizado para retirar las moléculas ionizadas de la fuente de iones es de 1 a 10 kV, y se genera entre el final de la fuente de iones y una placa situada detrás de ella (figura 2.7).

La energía de los electrones es superior al potencial de ionización, por lo que el ion molecular originado puede estar activo (los impactos no suministran la misma energía a todas las moléculas) por lo que podría descomponerse originando diversos procesos secundarios, y por lo tanto diversos iones de menor peso molecular que el ion molecular (a presiones tan pequeñas las reacciones bimoleculares son poco probables).

2.1.2.e. Analizadores de Masas

A continuación estos iones deben ser separados para ser detectados de forma individual. Los procedimientos para llevar a cabo esta separación son: el analizador cuadrupolar, el campo magnético y el analizador de trampa de iones. En el caso del FINNIGAN 3300 F-100, el analizador utilizado es el cuadrupolar.

El analizador cuadrupolar está formado por cuatro barras metálicas de sección circular o hiperbólica, exactamente rectas y paralelas, dispuestas con gran precisión

sobre una circunferencia, de tal forma que el haz de iones procedente de la fuente incida sobre el centro del dispositivo (figura 2.6). Sobre estas barras, por pares alternos, un potencial constante V , y un potencial de radiofrecuencia V_0 superpuesto. La combinación de los dos campos genera un movimiento lateral complejo, el cual depende de la frecuencia, ν , del voltaje alterno aplicado, y por lo tanto de la relación carga/masa (ecuación de movimiento 2.10).

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{2e}{r^2m}(V + V_0 \cos(\nu t)) x = 0 \quad (\text{ec. 2.10})$$

De esta manera, existe sólo un pequeño rango de frecuencias en el que la trayectoria de un determinado ion es estable. La trayectoria de los demás iones es desviada hasta chocar contra las varillas, por lo que el cuadrupolo actúa como un filtro de masas.

El barrido de masas se realiza manteniendo fija la frecuencia del potencial alterno y variando simultáneamente los valores de los potenciales V y V_0 , manteniendo la relación entre ellos constante.

Dado que los analizadores cuadrupolares trabajan sólo con campos eléctricos, los barridos pueden ser extraordinariamente rápidos (~10 ms). Otra ventaja es que la escala de masas es lineal con respecto a los potenciales, de forma que en los espectros obtenidos por este procedimiento pueden realizarse interpolaciones de masa con facilidad.

Por otra parte, una de las desventajas de este analizador es que su poder de resolución es relativamente pequeño, y su rango de utilización sólo permite la separación de iones con relación masa/carga menores a 500. Esto último no es un factor determinante en nuestras mediciones dado que nuestras muestras presentan solo unos pocos átomos.

2.1.2.f. Detectores

Las corrientes generadas por los iones que salen del analizador son de una intensidad muy pequeña, lo que origina problemas a la hora de realizar la detección, que debe ser rápida y muy precisa. Los tres tipos de detectores utilizados en la espectrometría de masas son la *Caja de Faraday*, el *Multiplicador de electrones* y la *Placa fotográfica*.

El equipo *FINNIGAN 3300* posee un multiplicador de electrones como método de detección. Utiliza el principio de emisión secundaria de electrones para realizar la amplificación. Los iones provenientes del analizador de masas son enfocados sobre un dinodo que emite electrones en proporción directa al número de iones bombardeados hacia él. Los electrones secundarios del dinodo son acelerados y enfocados hacia un segundo dinodo, el cual también emite electrones secundarios. De este modo, la amplificación es llevada a cabo a través de un “efecto cascada” de electrones secundarios de dinodo a dinodo. Cada etapa es un dinodo de cobre-berilio conectado a un potencial sucesivamente mayor por un divisor de voltaje. Con este detector se consiguen amplificaciones de la corriente iónica con factores de multiplicación de 10^6 o mayores.

Una desventaja de este tipo de detectores es que las corrientes inicial y final no presentan una proporcionalidad suficientemente buena como para ser utilizados en determinaciones cuantitativas exactas.

Como se mencionó en la sección 2.1.2.d, para moléculas muy inestables es difícil observar el ion molecular, por lo que esta técnica por sí misma no permite la caracterización completa del compuesto. Por esta razón se utilizaron otras técnicas para la caracterización de moléculas. A continuación se presenta la técnica de resonancia magnética nuclear.

2.1.3. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

El fenómeno de la resonancia magnética es consecuencia del momento magnético permanente que presentan los núcleos atómicos. Este momento puede interactuar con un campo magnético externo produciendo el desdoblamiento de los niveles energéticos del sistema, lo que se conoce como *efecto Zeeman*. A finales de la

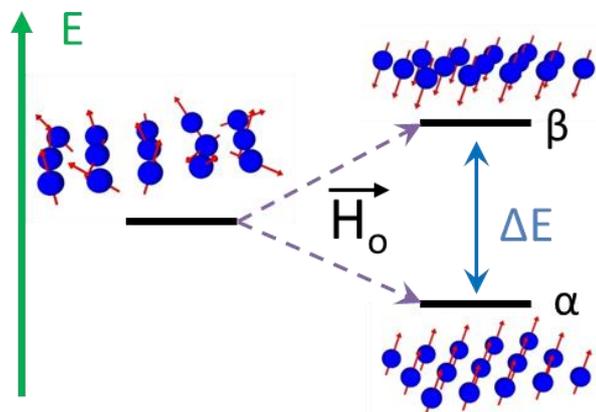


Figura 2.8. Desdoblamiento de los estados α y β por efecto de un campo magnético.

década de 1940, los físicoquímicos desarrollaron la espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear originalmente para estudiar diferentes propiedades de los núcleos

atómicos, pero resultó ser útil para determinar la estructura molecular de compuestos orgánicos. Esta técnica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Esta situación se da en los átomos de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P . Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín ya que los núcleos poseen carga positiva y poseen un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes.

2.1.3.a. Introducción

En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo cuando una muestra se coloca en un campo magnético los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín α , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín β (figura 2.8). Debido a que el estado α es de menor energía, existen más núcleos en este estado que en el β , siendo muy pequeña la diferencia de energía entre ambos estados (y por lo tanto la diferencia de población también es pequeña), pero es suficiente para establecer las bases de la espectroscopia de RMN.

La diferencia de energía (ΔE) entre los estados de spin α y β depende de la fuerza del campo magnético aplicado H_0 . Cuanto mayor es la fuerza del campo magnético aplicado, mayor es ΔE . Esta diferencia de energía entre el estado de spin α y β es de $\sim 0,02 \text{ cal.mol}^{-1}$, por lo que la transición $\alpha \rightarrow \beta$ se encuentra en la región de frecuencia de radio. La energía emitida en esta región produce una señal de RMN.

La siguiente ecuación muestra la dependencia entre la frecuencia de la señal y la fuerza del campo magnético H_0 (medida en Teslas, T).

$$\Delta E = h \frac{\gamma}{2\pi} H_0 \quad (\text{ec. 2.11})$$

El valor del radio giromagnético depende del tipo de núcleo que se está irradiando; en el caso del ^1H es de $2,675 \times 10^8 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Si el espectrómetro de RMN posee un imán potente, éste debe trabajar a una mayor frecuencia puesto que el campo magnético es proporcional a dicha frecuencia.

2.1.3.b. Fundamentos Técnicos

El equipo con el que contamos con un espectrómetro Bruker AVANCE II 400 MHz NMR, con sonda BBI, que funciona a 400,16, 100,56 y 365,5 MHz para ^1H , ^{13}C y ^{19}F respectivamente.

En la figura 2.9 se muestra de forma esquemática los principales componentes de un equipo para medidas de resonancia magnética nuclear.

El espectrómetro RMN consta básicamente de cuatro partes: un magneto estable que produce un campo magnético preciso, una fuente de radiofrecuencia, un detector de dicha radiación para medir la cantidad absorbida por la muestra, un

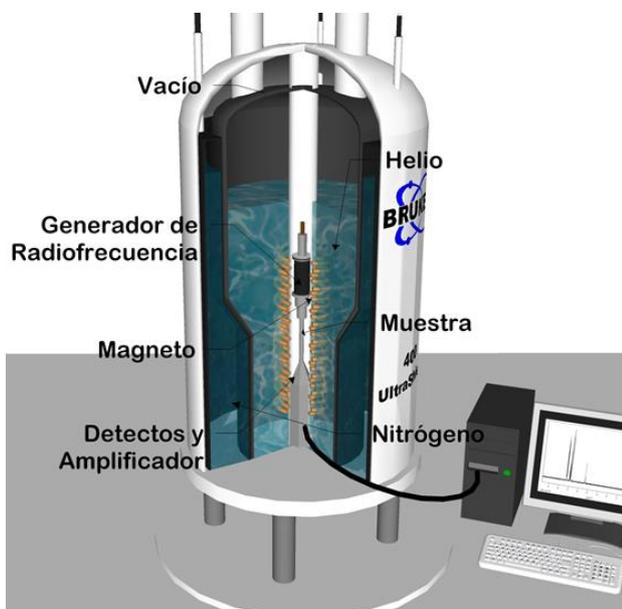


Figura 2.9. Equipo de Resonancia Magnética Nuclear (NMR) Bruker AVANCE II 400 MHz

registrador y una CPU para realizar las gráficas que constituyen el espectro RMN.

Para obtener un espectro de RMN, se coloca una pequeña cantidad del compuesto orgánico disuelto en medio mililitro de disolvente CDCl_3 en un tubo de vidrio largo de pared fina de 5 mm que se sitúa dentro del campo magnético del aparato (se utiliza Tetrametilsilano, TMS, como nuestra referencia). El tubo con la muestra se hace girar alrededor de su eje vertical.

El campo magnético se mantiene constante mientras un breve pulso de radiación de radiofrecuencia excita a todos los núcleos simultáneamente. Como el corto pulso de radiofrecuencia cubre un amplio rango de frecuencias, los protones individualmente absorben la radiación de frecuencia necesaria para cambiar su estado de espín. Esto es conocido como *estado de resonancia*, y a medida que dichos núcleos vuelven a su posición inicial emiten una radiación de frecuencia igual a la diferencia de energía entre estados de espín (figura 2.8). La intensidad de esta frecuencia disminuye con el tiempo a medida que todos los núcleos vuelven a su estado inicial.

Un detector de radiofrecuencia envía la información a la CPU que recoge la intensidad respecto al tiempo (figura 2.9) y convierte dichos datos en intensidad respecto a frecuencia, *transformada de Fourier* (FT-RMN). Un espectro FT-RMN puede registrarse en 2 segundos utilizando menos de 5 mg de muestra.

A continuación se presentan algunos fundamentos teóricos, útiles a la hora de analizar espectros RMN.

2.1.3.c. Fundamentos Teóricos

Hasta ahora se ha descrito el concepto de resonancia de un núcleo aislado dentro de un campo magnético, pero en realidad los núcleos de átomos como hidrógeno o carbono que forman las moléculas orgánicas, no se encuentran aislados sino que están rodeados de una nube electrónica que existe alrededor de cada núcleo actúa como una corriente eléctrica en movimiento que, como respuesta al campo magnético externo, genera una pequeña corriente inducida que se opone a dicho campo. El resultado de este hecho es que el campo magnético que realmente llega al núcleo es más débil que el campo externo. Este efecto se conoce como protección del núcleo o *apantallado*. Este apantallamiento es muy importante desde el punto de vista experimental ya que el campo magnético efectivo (H_{ef}) que siente un protón dentro de una molécula es siempre menor que el campo externo, y por lo tanto, para que el núcleo entre en resonancia dicho campo externo debe ser mayor.

Si todos los protones (1H) de una molécula orgánica estuvieran apantallados de igual forma, todos entrarían en resonancia con la misma combinación de frecuencia y campo magnético. Sin embargo, los protones se hallan dentro de entornos electrónicos diferentes y, por tanto, se encuentran diferentemente apantallados. Las variaciones en las frecuencias de absorción de resonancia magnética nuclear, que tienen lugar debido al distinto apantallamiento de los núcleos, reciben el nombre de *desplazamientos químicos* (δ , ppm).

En la práctica es difícil medir el campo magnético al que un protón absorbe con suficiente exactitud para distinguir protones individuales ya que las absorciones sólo varían en unas pocas milésimas. Un método más exacto para expresar desplazamientos químicos es determinar el valor respecto a un compuesto de referencia que se añade a la muestra.

El compuesto utilizado como referencia y como solvente para las mediciones RMN fué el tetrametilsilano (TMS, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$).

Como el silicio es menos electronegativo que el carbono, los grupos metilo del TMS son relativamente ricos en electrones, es decir, sus protones están fuertemente apantallados, por lo que absorben a una intensidad de campo mayor que el resto de protones enlazados al carbono o a otros elementos, de manera que casi todas las señales de resonancia magnética nuclear aparecen a campos más bajos. Además los protones del TMS son equivalentes y absorben con el mismo desplazamiento químico.

La escala más común de desplazamiento químico es la escala δ (delta) en la que la absorción del tetrametilsilano (TMS) se define como 0.00 δ . La mayor parte de los protones absorben a campos menores que el TMS, de modo que la escala δ aumenta hacia los campos menores.

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\nu_{\text{muestra}} - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \cdot 10^6 \quad (\text{ec. 2.12})$$

Por otro lado, cada nivel de energía está caracterizado por el número cuántico de momento angular total, J , y está $2J+1$ veces degenerado, lo que se conoce como multiplete. Al aplicar el campo magnético externo, la degeneración del multiplete se rompe y se producen $2J+1$ subniveles, lo que genera una separación en los picos del espectro RMN. Las distancias entre estos picos (medida en Hz) dan mucha información estructural y se la denomina constante de acoplamiento entre los protones magnéticamente acoplados. Se simboliza como J_{ab} donde H_a y H_b son los protones que acoplan entre sí.

De esta manera, la espectroscopia RMN, nos permite identificar cada entorno electrónico de los núcleos y, a partir de esto, dilucidar la estructura molecular. Estas razones convierten a la espectroscopia RMN como una técnica esencial a la hora de caracterizar compuestos orgánicos. Para completar estos estudios de estructura de nuevas moléculas, a continuación se presenta la técnica espectroscópica de Raman.

2.1.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopia Raman es una técnica complementaria con la espectroscopia IR desde el punto de vista que también analiza las vibraciones moleculares. En la espectroscopia Raman la muestra es iluminada con un haz de radiación monocromático con número de onda $\bar{\nu}$ (en nuestro caso, un láser). Todos los fotones que interactúan con la muestra causan que la energía potencial de una molécula sea elevada a un *estado virtual* $hc\bar{\nu}_0$ (por encima del estado fundamental, figura 2.10), donde c es la velocidad de la luz. Casi instantáneamente la mayoría de las moléculas vuelven al estado fundamental a través de la emisión de un fotón de la

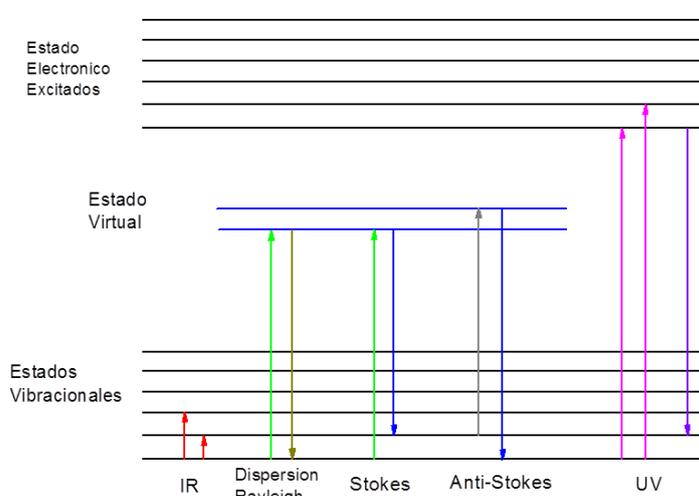


Figura 2.10. Transiciones electrónicas y vibracionales: UltraVioleta, Infrarrojo, Dispersión de Rayleigh, Dispersión de Stokes y Anti-Stokes

misma longitud de onda que la del fotón incidente. Puesto que las energías de los fotones incidentes y dispersados (*scattered*) son idénticos, este proceso es una forma de dispersión elástica a menudo llamado como la *dispersión de Rayleigh*. Una pequeña fracción de estas moléculas en el estado virtual desciende al primer estado

vibracional excitado del i -ésimo nivel vibracional de la molécula, tal que la energía de los fotones dispersos es $hc(\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_i)$, donde $\bar{\nu}_i$ es el número de onda del i -ésimo modo vibracional. Dado que las energías de los fotones incidentes y los dispersados son diferentes, el scattering es inelástico. Este proceso se conoce como *dispersión Stokes*. Dado que una molécula posee muchos modos vibracionales diferentes, las mediciones entre $\bar{\nu}_0$ y $(\bar{\nu}_0 - 4000)cm^{-1}$ permiten obtener las intensidades de las vibraciones activas en Raman.

Dado que la distribución de los niveles vibracionales está determinada por kT (según la ecuación de Boltzmann), a la temperatura del experimento algunas moléculas podrían encontrarse en el primer estado vibracional excitado, $v_i = 1$ (menos de 1%). Al ser irradiadas con luz láser, algunas de estas moléculas podrían ser excitadas al estado virtual $hc(\bar{\nu}_0 + \bar{\nu}_i)$, retornar al estado fundamental, resultando en

bandas Raman por debajo del número de onda del láser. A este proceso se lo conoce como *dispersión anti-Stokes*.

La intensidad de las bandas en el espectro Raman de un compuesto depende del cambio en la polarizabilidad, α , que se produce durante la vibración.

$$I_{Raman} = KI_L(\bar{\nu}_o - \bar{\nu}_i)^4 \left(\frac{d\alpha}{dQ}\right)^2 \quad (\text{ec. 2.13})$$

La intensidad depende de la intensidad del láser (I_L), y K es una constante de proporcionalidad que depende de la geometría óptica, eficiencia de colección y de la sensibilidad del detector.

2.1.4.a. Introducción

Antes de 1980, la espectroscopia Raman se consideraba inferior a la espectroscopia de absorción infrarroja por dos razones. En primer lugar, sólo uno de entre 10^8 y 10^{10} de los fotones incidentes sufre dispersión Raman. Por lo que, hasta alrededor de 1985, la espectroscopia Raman fue considerada como una técnica relativamente insensible y/o lenta. Sin embargo la llegada de técnicas multiplex (por ejemplo, la transformada de Fourier) y multicanal (monocromadores con detectores de matriz), ha incrementado en gran medida la sensibilidad de la espectrometría Raman moderna. El segundo problema que presenta esta técnica es el hecho de que muchos compuestos fluorescen cuando son iluminados por radiación láser visible, un problema que persiste hasta hoy en día. Para algunas moléculas la *eficiencia cuántica de fluorescencia* con esta radiación puede ser cercana al 100%, y es a menudo mayor que 0,001%. Incluso en este último caso, la radiación emitida por la luminiscencia es por mucho superior a la intensidad de la radiación Raman dispersada. De modo similar, la fluorescencia de una molécula traza con una eficiencia cuántica cercana al 100% también puede presentar señal Raman muy intensa.

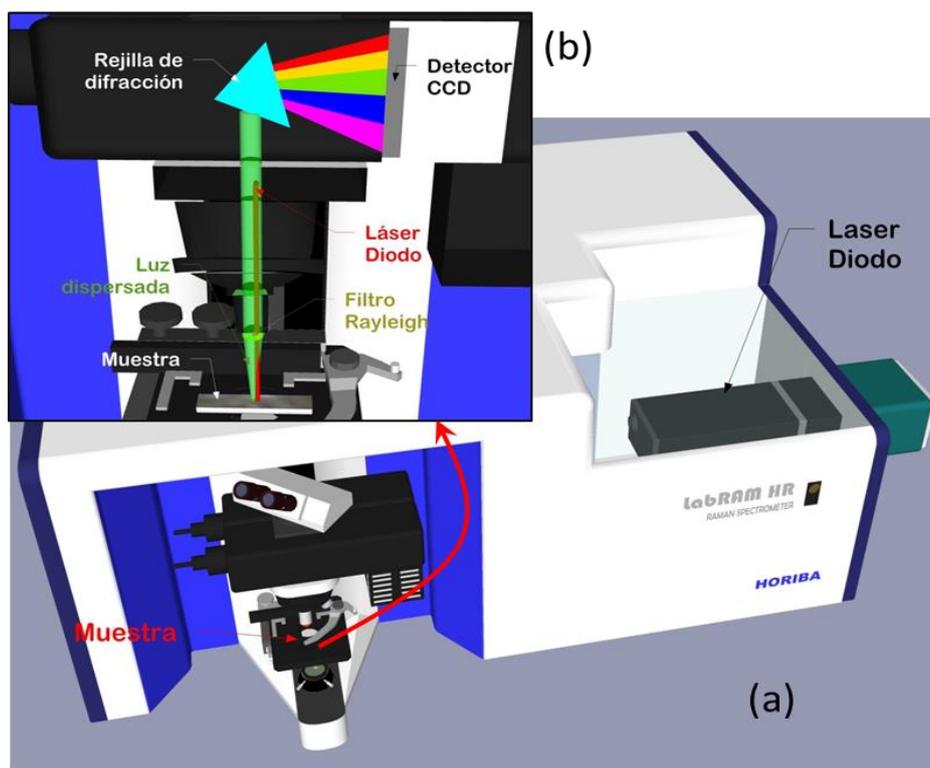


Figura 2.11. a) Equipo Raman LABRAM-HR, b) Esquema de espectroscopia Raman.

Hay muchas razones por las que es preferible medir los espectros Raman de los compuestos. En primer lugar, muchas bandas que son débiles en el espectro infrarrojo son más fuertes en el espectro Raman. En segundo lugar, algunas bandas Raman se encuentran en frecuencias muy características. Además, las muestras para espectrometría Raman pueden montarse en tubos de vidrio estándar, por lo que la manipulación de la muestra es mucho más simple que la espectroscopia infrarroja.

2.1.3.b. Fundamentos Técnicos

Para llevar a cabo las mediciones Raman contamos con un espectroscopio/microscopio confocal Raman LABRAM-HR, Horiba Jobin-Yvon. Este equipo cuenta con un láser de infrarrojo cercano (NIR) utilizado para iluminar la muestra, lo que mejora el problema de la fluorescencia. Mediante el uso de radiación NIR, las longitudes de onda utilizadas para excitar las muestras en los espectros Raman son lo suficientemente largas como para evitar la fluorescencia. Se pueden utilizar dos tipos de láser NIR para medir los espectros de Raman: Diodo y Nd: YAG. Nuestro equipo cuenta con un láser de diodo, cuyas longitudes de onda de emisión más utilizadas para este tipo de espectroscopia son ~ 785 o ~ 840 nm (12740 o 11900 cm^{-1}),

respectivamente). Estos espectros Raman generados con láseres de diodo pueden ser medidos utilizando detectores de matriz, en nuestro caso el microscopio cuenta con un *dispositivo de carga acoplada* (silicon charge-coupled device, CCD), que registra hasta aproximadamente 9500 cm^{-1} , lo que limita el espectro Raman a aproximadamente 3240 y 2500 cm^{-1} .

El microscopio confocal Raman LABRAM-HR es un instrumento para mediciones con elevada sensibilidad, con diseño optimizado para alta resolución espacial y espectral. Un esquema del mismo se encuentra en la figura 2.11.

2.1.5. OTRAS TÉCNICAS E INSTRUMENTAL UTILIZADO

Si bien hasta aquí se han presentado las principales técnicas utilizadas en nuestro trabajo, también se han utilizado otras técnicas, como la *espectroscopia UV* y la *cromatografía gaseosa*. Además se presenta una breve descripción de los láseres utilizados.

2.1.5.a. Espectroscopia Ultravioleta-Visible

Al igual que la espectroscopia IR, la UV-Visible comprende la interacción entre la radiación y la materia. Las moléculas que contienen electrones π o electrones no enlazantes (electrones n) puedan absorber energía en forma de luz ultravioleta o visible para excitar los electrones a estados electrónicos excitados[22]. Mientras más pequeño sea el intervalo de energía entre el nivel HOMO y el LUMO (es decir, mientras más fácil sea excitar los electrones del estado relajado), mayor será la longitud de onda de la luz que puede absorber. En la espectroscopia UV-visible también se cumple la ley de Lambert-Beer (ecuación 2.9).

A diferencia de la espectroscopia FTIR, en esta técnica se analizan longitudes de onda individuales mediante el uso de un filtro y un monocromador. El espectro se construye al realizar un barrido de todas las longitudes de onda.

Para llevar a cabo reacciones de fotólisis UV en fase gaseosa es fundamental conocer la sección eficaz de absorción (o *cross section*, $\sigma(\lambda)$) de las sustancias a estudiar. $\sigma(\lambda)$ es la probabilidad de que una determinada molécula absorba un fotón de una dada longitud de onda (en unidades de $\text{cm}^2\cdot\text{molécula}^{-1}$), y es directamente

proporcional al coeficiente de absortividad molar, $\epsilon(\lambda)$, definido en la ecuación 2.9. La sección eficaz se obtiene a partir de medidas de absorción a una determinada longitud de onda.

2.1.5.b. Cromatógrafo de Gases

La cromatografía gaseosa (GC) es un tipo común de cromatografía utilizado en química analítica para la separación y el análisis de compuestos que pueden ser vaporizados sin descomposición. Los usos típicos de GC incluyen pruebas de la pureza de una sustancia en particular, o la separación de los diferentes componentes de una mezcla.

En la cromatografía de gases, la fase móvil es un gas portador, por lo general un gas inerte tal como helio o un gas no reactivo como N_2 . La fase estacionaria es una capa microscópica de líquido o de polímero sobre un soporte sólido inerte, dentro de una columna de vidrio o de metal. Los compuestos gaseosos que se analizan interactúan reteniéndose más o menos dependiendo de su afinidad por la fase estacionaria. Esto hace que cada compuesto eluya a tiempo diferente (conocido como el tiempo de retención del compuesto) dependiendo de las características particulares de cada sustancia. La comparación de estos tiempos de retención es lo que le da a la cromatografía gaseosa su utilidad analítica.

En nuestro caso, se utilizó la técnica acoplada a la espectrometría de masas con el fin de caracterizar las distintas sustancias.

2.1.5.c. Láser y Lámpara UV

Para iniciar las reacciones fotoquímicas se utilizaron diversas fuentes de radiación UV. Para las síntesis se utilizó una lámpara de mercurio de baja presión (aproximadamente 7,5 mtorr) de 40 w (heraeus, hanau), genera radiación ultravioleta fundamentalmente de longitud de onda 254 nm.

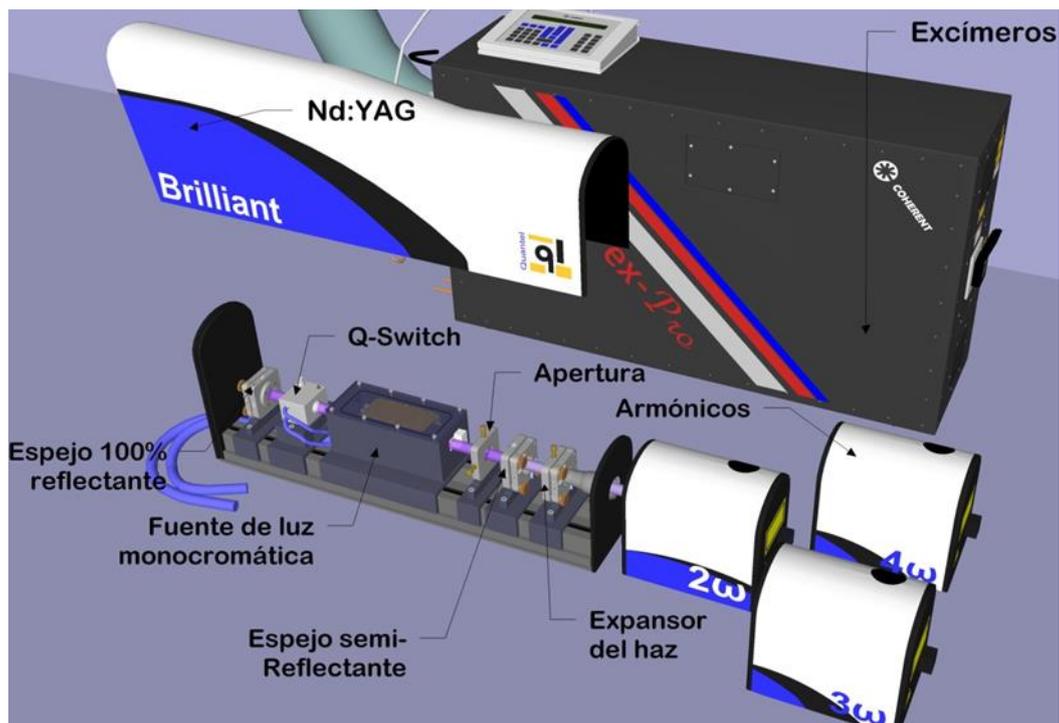


Figura 2.12. Láseres utilizados: Ne:YAG y Excimeros. Los componentes de un láser se presentan para el Nd:YAG,

Para las mediciones cinéticas se utilizó un láser de cristales de Itrio y Aluminio dopado con Neodimio (III) ($\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) [22] con diferentes armónicos: 1064 nm (longitud de onda fundamental, 532 nm (primer longitud de onda *doblada*), 355 y 266 nm (armónicos más altos).

El láser pulsado, *Nd: YAG*, es operado en el modo Q-switch: un switch óptico se inserta en la cavidad láser en espera de una inversión de población máxima en los iones de neodimio antes de abrirse. Una cavidad resonante consiste en dos o más espejos alineados de manera tal que la luz emitida por el amplificador se refleja sobre sí misma recorriendo el mismo camino óptico muchas veces. Se coloca uno de los espejos de la cavidad resonante de manera que tenga una reflectividad menor que el 100%, de tal manera que parte de la luz que está oscilando salga de la cavidad produciendo un haz colimado. De este modo se obtienen pulsos de hasta 250 megavatios de potencia (~ 850 mJ), y las duraciones de los pulsos es de unos pocos nanosegundos. En nuestro laboratorio contamos con un equipo Quantel® *Brilliant B* con sus cuatro armónicos (figura 2.12).

Para las mediciones dinámicas (Step-Scan Time-Resolved FTIR en modo emisión) se utilizaron láseres de excimeros *COMPex-Pro* (Coherent®) con longitudes

de onda de 193 nm y 248 nm (figura 2.12). La duración de los pulsos es de 20 ns, y la potencia de los mismos varía entre 30 y 70 mW (~ 60 mJ).

Un láser de excímeros [23] normalmente utiliza una combinación de un gas noble (en nuestro caso argón o kriptón) y un gas reactivo (F₂). Bajo las condiciones apropiadas de estimulación eléctrica y alta presión, se crea una pseudo molécula llama *excímero* (o en el caso de haluros de gases nobles, *excíplejo*), que sólo puede existir en un estado energéticamente excitado. Al relajarse genera luz láser ultravioleta (de longitud de onda 193 nm o 248 nm dependiendo si se usa Ar o Kr respectivamente). [24,25]

2.2. REACTIVOS QUÍMICOS

A continuación se discuten la síntesis, purificación y la manipulación de los reactivos utilizados. Empezaremos por describir el material de laboratorio con el que se contó, y luego se discuten los reactivos utilizados a lo largo del trabajo.

2.2.1. MANIPULACIÓN DE COMPUESTOS: LÍNEA DE VACÍO

En la figura 2.13 se muestra un esquema del sistema de alto vacío, utilizado para la manipulación y destilación de los reactivos en estado vapor o gas.

La línea de alto vacío se encuentra acoplada a una bomba mecánica típica, contiene una serie de llaves de Teflon® (las cuales se muestran en color amarillo en la figura 2.13) utilizadas para el manipuleo de las sustancias gaseosas. Tres de ellas (L1, L2, L3) se utilizan para poder conectar dedos de vidrio, balones, celdas de IR, etc.; y así poder trasvasar muestras de un recipiente a otro. Por lo general, la entrada L1 se utiliza para la manipulación de las sustancias más volátiles, las cuales se deben almacenar en ampollas a temperatura del aire líquido.

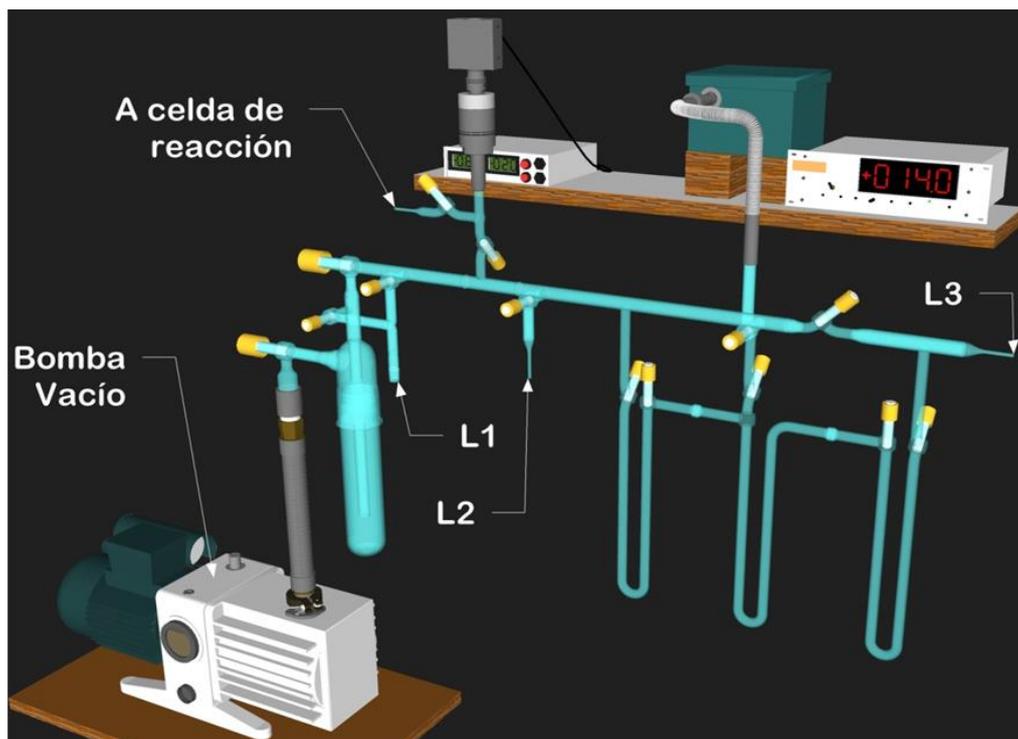


Figura 2.13. Diagrama de la línea de alto vacío utilizada para la manipulación y destilación de los compuestos gaseosos o vapores.

La línea está conectada a manómetros adecuados para la medida de presiones. Uno de ellos registra presiones entre 0,1 y 70,0 mbar (Bell and Howell), y el otro registra entre 1 y 1000,0 mbar (MKS-Baratron). Ambos instrumentos se encuentran conectados a un lector digital.

El sistema cuenta con tres trampas en forma de U para facilitar el proceso de destilación. Esta disposición además posibilita la recolección de muestras diluidas en gases no condensables.

2.2.2. BALONES, AMPOLLAS Y REACTORES

Se contó con una serie de balones trampas, dedos y ampollas de vidrio, reactores de acero inoxidable, y mangueras de teflón de 6 mm, cada uno de ellos específicos para realizar diferentes tareas.

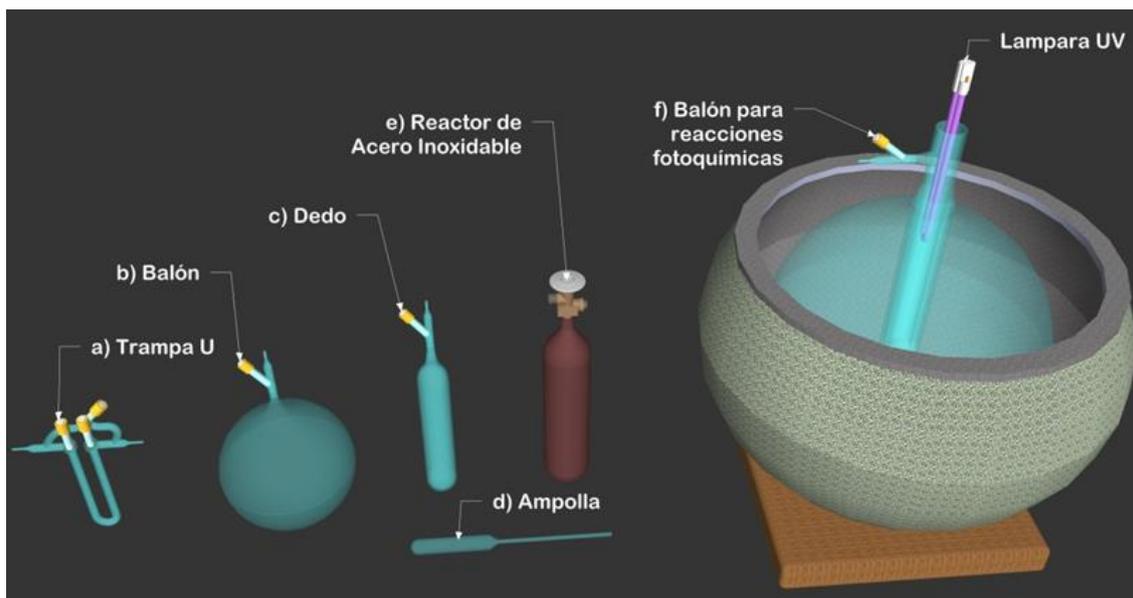


Figura 2.14. Instrumental utilizado en el laboratorio para la manipulación y como reactores: a) Trampa en U para condensar muestras diluidas, b) Balones de distintos tamaños con llaves de Teflon®, c) dedos de vidrio con llaves de Teflon®, d) ampollas de vidrio para guardar muestras en nitrógeno líquido, e) reactor de acero inoxidable, f) reactor para fotólisis.

Las trampas en U son utilizadas para condensar muestras. Para ello se las sumerge en baños a bajas temperaturas (por ejemplo nitrógeno líquido) y se recircula el gas (o la mezcla de gases) que se desea condensar. Dependiendo la temperatura del baño, las sustancias que presenten menor presión de vapor quedarán condensadas en la trampa, mientras que las más volátiles serán evacuadas. Es sumamente útil para recuperar muestras diluidas en gases no condensables (como O_2 o N_2) o para realizar destilaciones en fase gaseosa.

Los balones y dedos de vidrio se utilizan para guardar sustancias estables a temperatura ambiente, como $(CF_3C(O))_2O$ o CO . También son utilizados para realizar reacciones en fase gaseosa a diferentes temperaturas (al sumergirlos en diferentes baños a diferentes temperaturas).

En particular, se cuenta con un balón de vidrio de 12 L termostatizable (figura 2.14.f). El balón posee una boca esmerilada donde se inserta un de cuarzo de doble pared, que aloja la lámpara UV (Heraeus, Hanau). Este arreglo permite iniciar reacciones fotoquímicas.

Para las sustancias más inestables (aquellas que reaccionan a temperatura ambiente, y requieren ser conservadas en aire líquido) se utilizan ampollas selladas al vacío.

2.2.3. PERÓXIDOS Y COMPUESTOS HALOGENADOS

¡Precaución! Aunque este estudio se llevó a cabo sin contratiempos, es importante tomar precauciones de seguridad apropiadas para la manipulación de estos compuestos halogenados, en especial los peroxifluorados. Las reacciones que involucran este tipo de sustancias deben ser llevadas a cabo sólo en cantidades milimolares.

2.2.3.a. Obtención de Peróxidos Halogenados

Si bien el mejor método encontrado hasta ahora para la síntesis de $FC(O)OOC(O)F$ es el utilizado por Schumacher[26] (a partir de F_2 , O_2 y CO), en la actualidad el uso del F_2 se encuentra bajo estricto control y su venta está regulada (debe encontrarse diluido a una cantidad inferior al 5%), por lo que es muy difícil acceder al mismo. En su lugar, se realizó la fotólisis UV de $FC(O)C(O)F$ en presencia de O_2 y CO (reacciones 1.19, 1.20 y 1.31). El $FC(O)C(O)F$, a su vez, se obtuvo de la reacción térmica entre el cloruro de oxalilo ($CIC(O)C(O)Cl$) y fluoruro de sodio (NaF) en solvente inerte.

Para la obtención de $CF_3OC(O)OOC(O)F$ se utilizó el procedimiento de Malanca et al. [27], y para el $CF_3OC(O)OOC(O)OCF_3$ el de Argüello et al. [28] a partir de la fotólisis UV de $(CF_3CO)_2O$ (obtenido a partir de fuentes comerciales) y $FC(O)C(O)F$ bajo distintas presiones de O_2 y CO (según el mecanismo descrito en el **capítulo 1**: 1.17 a 1.34), utilizando el mismo balón de vidrio pasivado (figura 2.14.f) y una lámpara de baja presión de mercurio. Dependiendo a qué temperatura sea realizada la reacción fotoquímica, predominará una especie o la otra. A $0\text{ }^\circ\text{C}$ predomina la especie $CF_3OC(O)OOC(O)OCF_3$, mientras que a $-15\text{ }^\circ\text{C}$ predomina el $CF_3OC(O)OOC(O)F$.

Una vez sintetizados debieron ser purificados mediante destilación dinámica hasta alcanzar una pureza aceptable (superior al 95 %), la cual fue determinada por espectroscopía IR.

Estos peróxidos son sumamente reactivos y se descomponen a temperatura ambiente [29-31], por lo que una vez destilados deben guardarse en ampollas cerradas al vacío, a temperatura de aire líquido.

2.2.3.b. Otros compuestos Halogenados

El CF_2O se obtuvo a partir de la fotólisis UV de $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ en presencia de CO y O_2 a altas temperaturas (en este caso la temperatura ambiente, $25\text{ }^\circ\text{C}$ es considerada alta). A partir de esta reacción se obtiene un rendimiento de CF_2O superior al 70% respecto al anhídrido, por lo que fue necesario realizar una purificación mediante destilación dinámica hasta alcanzar una pureza de aproximadamente 98 %.

Los reactivos Fluoruro-cloruro de carbonilo (FC(O)Cl) y ácido trifluoroacético ($\text{CF}_3\text{C(O)OH}$) se encontraban en el laboratorio, y debieron purificarse mediante destilación hasta alcanzar una pureza aceptable (superior al 95 %).

2.2.3.c. Metanol

El metanol (CH_3OH) es el alcohol más simple, y es un líquido polar, volátil, incoloro e inflamable. A diferencia del etanol, el metanol es altamente tóxico, y se utiliza como anticongelante, disolvente y combustible. También se produce naturalmente en el metabolismo anaeróbico de muchas bacterias. Actualmente este alcohol se utiliza para la producción de biodiesel mediante la reacción de transesterificación, por lo que se espera que sus concentraciones en la atmósfera aumenten en el futuro.

Las emisiones antropogénicas de CH_3OH generan flujos de 3.8 Tg al año. El principal sumidero conocido para este alcohol es la reacción con radicales OH generando aldehídos y radicales libres. La concentración medida de CH_3OH en la troposfera superior alcanza valores comprendidos entre 400-800 ppt [32,33]. Estos valores son demasiado bajos para explicarse en términos de las fuentes y sumideros globales que han sido descritos hasta el presente para este gas, lo que indicaría la presencia de procesos de remoción de CH_3OH atmosférico aún desconocidos.

Es posible que algunos de estos procesos de remoción involucren reacciones con otros gases presentes en la atmósfera. Por esta razón, es interesante estudiar las posibles reacciones entre el CH_3OH y los derivados de los HCFCs.

Para nuestros experimentos en el laboratorio, el CH_3OH (OPTIMA-Fisher®, 99,9%) se obtuvo a partir de fuentes comerciales y se utilizó sin otras purificaciones.

2.2.3.d. CH₂=CH(CH₃)C(=O)Cl

El reactivo estudiado en la técnica de Step-Scan fue el Cloruro de Metacrililo, el cual se obtuvo a partir de fuentes comerciales, con una pureza superior a 97 %. Sin embargo, este compuesto se descompone a temperatura ambiente, generando compuestos poliméricos, y otros compuestos volátiles tóxicos e irritantes[34]. Por esta razón fue necesario descartar cualquier remanente de reacción líquido presente en el recipiente de la muestra, y la limpieza minuciosa del reactor.

2.3. SOFTWARE Y CÁLCULO COMPUTACIONAL

Para realizar cálculos cuánticos (optimización de geometrías moleculares, cálculos vibracionales y energéticos), de cinética química y para el procesado de datos espectroscópicos se utilizaron básicamente tres programas: Gaussian, Kintecus y OPUS.

2.3.1. PAQUETE DE PROGRAMAS GAUSSIAN 03 Y 09

Para los cálculos teóricos de los parámetros cinéticos y energéticos de las reacciones se utilizó el programa GAUSSIAN® 03W y 09W[35], y su parte *visual* GAUSSVIEW, o bien MOLDEN, dependiendo el sistema operativo utilizado (Windows o Linux).

Se utilizó en todos los casos el método DFT, con el método funcional híbrido de Becke de tres parámetros, usando la correlación de Lee-Yang-Parr (B3LYP) variando la base utilizada en cada caso, según fue requerido (en general se utilizó la base 6-31++G(d,p). La superioridad de los métodos DFT sobre los métodos Hartree-Fock convencionales para el estudio de sistemas fluorooxigenados ha sido ampliamente demostrada. [36-38] Además, las frecuencias de vibración armónicas y las energías de punto cero (ZPE) se calcularon con el mismo nivel de teoría para comprobar si los puntos estacionarios obtenidos eran mínimos de la superficie de energía potencial (PES) o estados de transición de primer orden. Todos los conformeros calculados sólo tenían frecuencias reales. La determinación de la matriz de Hesse también permitió el cálculo de las cantidades termoquímicas para los conformeros a 298,15 K. El método DFT seleccionado se ha aplicado a la determinación de los parámetros geométricos del compuesto fluoro-carbono-oxigenado, dando resultados muy precisos,

comprobados con experimentos de difracción de electrones en fase gaseosa[39-41]. Dado que estamos interesados en los mínimos de la superficie de energía potencial, y los métodos DFT tienen en cuenta sólo en parte la energía de correlación de electrones[42], pensamos que el método B3LYP/6-31++G(d,p) debe ser adecuado para describir las energías relativas de las moléculas. Se quitaron todas las restricciones de simetría en los cálculos.

2.3.2. OTROS PROGRAMAS UTILIZADOS

Para el modelado cinético de reacciones de procesos químicos se utilizó el programa **Kintecus**®[43]. Requiere dos archivos de hojas de cálculo de entrada (**Excel**®): una hoja especificando todas las reacciones involucradas en el mecanismo y otra hoja con la descripción de las concentraciones iniciales de todas las especies que forman parte del mecanismo y la temperatura de reacción. El programa también requiere las constantes de velocidad de cada etapa de reacción. Además del modelado, Kintecus tiene la capacidad de ajustar/optimizar constantes de velocidad, concentraciones iniciales, parámetros de Lindemann/Troe/SRI/LT, temperaturas iniciales, tiempo de residencia, energías de activación y muchos otros parámetros.

Para la interfaz de la medición, el procesamiento y la evaluación de los espectros Infrarrojo, se utilizó el software **OPUS**® en su versión 6.5 para espectros continuos registrados con el espectrofotómetro Bruker IFS 28, y para la espectroscopia Step-Scan Time-Resolved FTIR (espectrofotómetro Bruker IFS 66v/s) se utilizó la versión 7.5 que mejora la interfaz gráfica en 3d, así como también la exportación de dichos datos/gráficos.

Para el procesado de los datos tanto experimentales como teóricos se utilizó el programa **ORIGIN**® 7.0 de OriginLab Corporation. Por otra parte, los datos obtenidos mediante el uso de la técnica Step-Scan fueron analizados utilizando el programa **Excel**® de Microsoft Corporation.

2.4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Laitinen, H. A. *Anal. Chem.* 45, 2305, **1973**.
- [2] Michelson, A. A. *LightWaves and Their Uses*, University of Chicago Press, Chicago, **1902**.
- [3] A. A. Michelson, *Philos. Mag.* 31, 256, **1891**.
- [4] Foskett, C. T. *The Fourier transform and related concepts: a first look, Transform Techniques in Chemistry*. Griffiths, P. R. Ed., Plenum Press, New York, **1978**.
- [5] Chase, D. *Appl. Spectrosc.* 36, 240, **1982**.
- [6] Lowenstein, E. V. *Fourier spectroscopy: an introduction, in Aspen International Conference on Fourier Spectroscopy*, **1970**, Vanasse, G. A.; Stair, A. T.; Baker, D. J. Eds., U.S. Air Force, Hanscom, L. G., Bedford, MA, Vol. AFCRL-71-0019, p. 3, **1971**.
- [7] Bracewell, R. N. *The Fourier Transform and Its Applications, 3rd ed.*, McGraw-Hill, New York, **2000**.
- [8] Ingle, J. D.; Crouch, S. R. *Spectrochemical Analysis*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, p. 71, **1988**.
- [9] Griffiths, P. R. *Resolution and instrument line shape, in Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Chalmers, J. M.; Griffiths, P. R. Eds., Wiley, Chichester, West Sussex, England, Vol. 1, p. 241, **2002**.
- [10] Chamberlain, J. *Infrared Phys.* 11, 25, **1971**.
- [11] Chamberlain, J. *The Principles of Interferometric Spectroscopy*, Chantry, G. W.; Stone, N. W. B. Eds., Wiley, Chichester, West Sussex, England, **1979**.
- [12] Schlunegger, U.P. *"Advanced Mass Spectrometry"*, Pergamon Press, Oxford, **1983**.
- [13] Howe, I.; Williams, D.H.; Bowen, R.D. *"Mass Spectrometry Principles and Applications"*, McGraw-Hill Inc., New York, **1981**.
- [14] Reed, R.I. *"Mass Spectrometry"*, Academic Press, London, **1964**.
- [15] Pople, J.A.; Bernstein, H. J.; Schneider, W. G. *"The Analysis of Nuclear Magnetic Resonance Spectra"*. *Can J. Chem* 35, 65-81, **1957**.

- [16] Griffey, R. H.; Hawkins, B. L. *J. Magn. Reson.* 55, 301-315, **1983**.
- [17] Abragam, A. *Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, Oxford. **1961**.
- [18] Derome, A. *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*. Pergamon Press Press, Oxford. **1987**.
- [19] Fujiwara, M.; Hamaguchi, H.; Tasumi, M. *Appl. Spectrosc.* 40, 137, **1986**.
- [20] Hirschfeld, T.; Chase, B. *Appl. Spectrosc.* 40, 133, **1986**.
- [21] Pan, M.-W.; Benner, R. E.; Smith, L. *Continuous lasers for Raman spectrometry*, en *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Chalmers J. C.; Griffiths, P. R. Eds., Wiley, Chichester, West Sussex, England, Vol. 1, p. 490, **2002**.
- [22] Skoog; et al. (2007). *Principles of Instrumental Analysis* (6th ed.). Belmont, CA: Thomson Brooks/Cole. pp. 169–173.
- [23] Geusic, J. E.; Marcos, H. M.; Van Uitert, L. G. "*Laser oscillations in nd-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets*". *Applied Physics Letters* 4 (10): 182, **1964**.
- [23] Basov, N. G. et al., *Zh. Eksp. Fiz. i Tekh. Pis'ma. Red.* 12, 473, **1970**.
- [24] IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, "excimer laser", **1997**.
- [25] Basting, D.; Marowsky, G. *Excimer Laser Technology*, Springer, **2005**.
- [26] Arvia, A. J.; Aymonino, P. J.; Waldow, C. H.; Schumacher, H. *J. Angew. Chem.* 72, 169, **1960**.
- [27] Burgos Paci, M. A.; García, P.; Malanca, F. E.; Argüello, G. A.; Willner, H. *Inorg. Chem.* 42, 2131, **2003**.
- [28] Argüello, G. A.; Willner, H. *J. Phys. Chem. A.* 105, 3466–3470, **2001**.
- [29] Burgos Paci, M.A.; Argüello, G.A; García, P.; Pernice H.; Willner, H. *J Arg. Chem. Soc.* 93, 175-182, **2005**.
- [30] Burgos Paci, M. A.; Argüello, G. A.; García, P.; Willner, H. *J Phys Chem A.* 25, 109(33), 7481-8, **2005**.

- [31] Burgos Paci, M. A.; Argüello, G. A.; García, P.; Willner, H. *Int. J. Chem. Kinet.* 35, 15, **2003**.
- [32] Singh, H.; Chen, Y.; Tabazadeh, A.; Fukui, Y.; Bey, I.; Yantosca, R.; Jacob, D.; Arnold, F.; Wohlfrom, K.; Atlas, E.; Flocke, F.; Blake, D. R.; Heikes, B.; Snow, J.; Talbot, R.; Gregory, G.; Sachse, G.; Vay S.; Kondo Y.J. *J. Geophys. Res.* 105, 3795-3805, **2000**.
- [33] Kamens, R.; Jang, M.; Jungchloe, C.; Leach K. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1430-143, **1999**.
- [34] Diab, M.A.; El-Sonbati, A.Z.; El-Dissouky A. *Euro. Polymer J.* 25, 5, 431-434, **1989**.
- [35] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 03, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009*.
- [36] Ventura, O. N.; Kieninger, M. *Chem. Phys. Lett.* 245, 488-497, **1995**.
- [37] Raghavachari, K.; Zhang, B.; Pople, J. A.; Johnson, B. G.; Gill, P. M. W. *Chem. Phys. Lett.* 220, 385-390, **1994**.
- [38] B. G. Johnson, C. A. Gonzalez, P. M. W. Gill, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* 221, 100-108, **1994**.
- [39] Hnyk, D.; Machacek, J.; Argüello, G. A.; Willner, H.; Oberhammer, H. *J. Phys. Chem. A*, 107, 847-851, **2003**.
- [40] Mayer, F.; Oberhammer, F. H.; Berkei, M.; Pernice, H.; Willner, H.; Bierbrauer, K. L.; Burgos Paci, M. A.; Argüello, G. A. *Inorg. Chem.* 43, 8162-8168, **2004**.

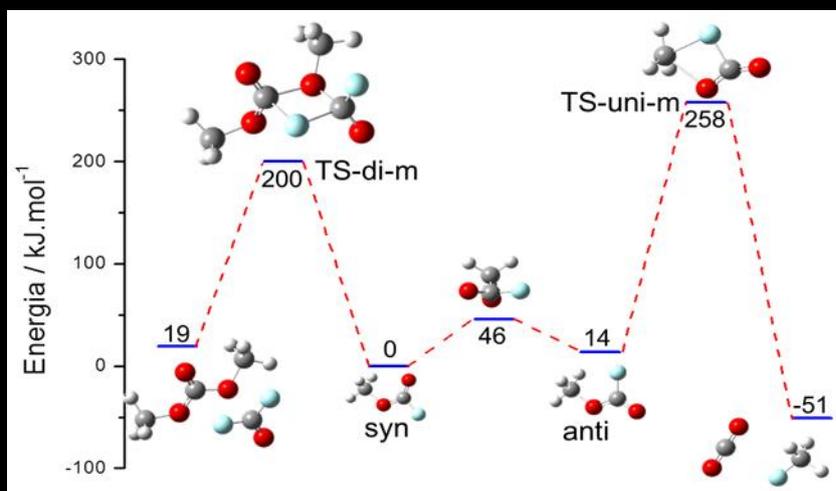
[41] Della Vedova, C. O.; Boese, R.; Willner, H.; Oberhammer, H. *J. Phys. Chem. A*, 108, 861-865, **2004**.

[42] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, 37, 785-789, **1988**.

[43] Ianni, J. C., *Kintecus, Windows Version 2.80*, **2002**, www.kintecus.com.

Capítulo 3

*Estudio de las reacciones entre
 CH_3OH y distintos haluros de
carbonilo*



CAPÍTULO 3: ESTUDIO DE LAS REACCIONES ENTRE CH₃OH Y DISTINTOS HALUROS DE CARBONILO.

" La investigación es una tarea para la cual se requiere una personalidad especial: no bastan la inteligencia, la salud y los medios adecuados. Es necesario además tener una fuerte vocación. Esta vocación se traduce en un insaciable deseo de descubrir hechos nuevos."

Luis Federico Leloir.

3.1. INTRODUCCIÓN

Como se indicó en el Capítulo 1, las sustancias que se han propuesto como reemplazantes de los compuestos clorofluorocarbonados (CFCs) son los compuestos hidroclorofluorocarbonados (HCFCs), hidrofluorocarbonados (HFCs) e hidrofluoroéteres (HFEs). Todas ellas poseen al menos un átomo de hidrógeno que las hace susceptibles a degradarse en la tropósfera por reacción con el radical OH[1], dando lugar a la posterior formación de las especies mostradas en la *tabla 3.1*. En particular, las concentraciones atmosféricas de los haluros de carbonilo (CX₂O, con X=F y/o Cl) se han visto incrementadas debido, básicamente, a que son el producto de la degradación de casi todas las moléculas halogenadas liberadas a la atmósfera.

El CF₂O, por si mismo, podría representar casi una tercera parte de los compuestos inorgánicos fluorados de la atmósfera[2].

Por otra parte, como se dijo en la sección 2.2.3.c, emisiones antropogénicas generan grandes flujos de CH₃OH. Las posibles vías de remoción conocidas no alcanzan a explicar la concentración medida de metanol en la alta tropósfera [3,4], lo que indicaría la presencia de procesos de remoción desconocidos.

HCFCs y HFCs	Fórmula	Productos Estables
HFC 134a	CF_3CFH_2	$CF_3C(O)OH$, $C(O)F_2$, $CF_3C(O)F$, $HC(O)F$
HCFC 123	CF_3CCl_2H	$CF_3C(O)OH$, $C(O)F_2$, $CF_3C(O)Cl$
HCFC 124	CF_3CFCIH	$CF_3C(O)OH$, $C(O)F_2$, $CF_3C(O)F$
HFC 143a	CF_3CH_3	$CF_3C(O)OH$, $C(O)F_2$, $CF_3C(O)H$
HCFC 141b	$CFCl_2CH_3$	$CFCl_2C(O)H$, $C(O)FCI$
HCFC 142b	CF_2ClCH_3	$CF_2ClC(O)H$, $C(O)F_2$
HFC 125	CF_3CF_2H	$C(O)F_2$
HFC 32	CF_2H_2	$C(O)F_2$
HCFC 22	CF_2ClH	$C(O)F_2$

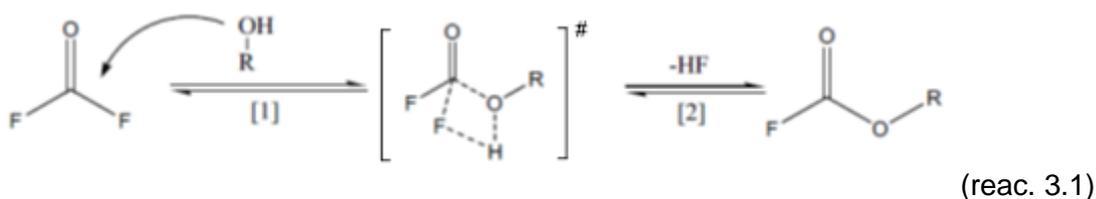
Tabla 3.1: Productos estables de HCFCs y HFCs más comúnmente utilizados en el área industrial.

La reacción entre haluros de carbonilo y metanol podría representar un sumidero de los mismos. El producto primario de estas reacciones es un formiato.

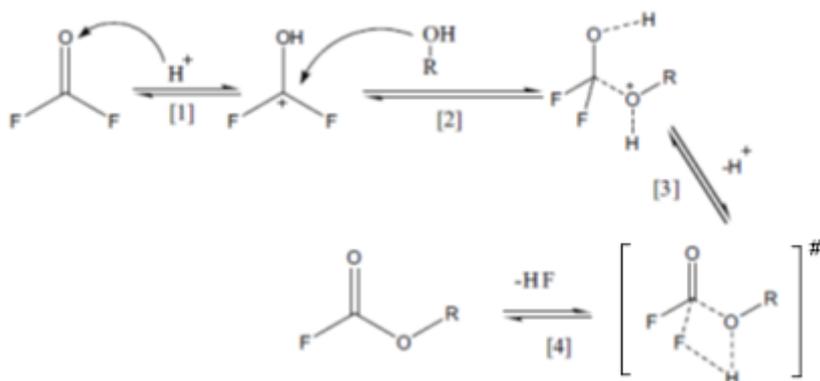
En nuestra Facultad se han realizado estudios previos de la reacción entre el CF_2O y el CH_3OH tanto cuali como cuantitativos, y los resultados muestran que la reacción es catalizada según la superficie de la celda; el producto principal de la reacción es estable a temperatura ambiente y la velocidad de la reacción aumenta al disminuir la temperatura [5].

Los dos mecanismos propuestos, para la reacción catalizada heterogéneamente y para la reacción homogénea en fase gaseosa, fueron [6]:

Celda de material inerte (homogénea):



Para celda de cuarzo (heterogénea):



También, en nuestro laboratorio, se realizaron estudios sobre la posible reacción de hidrólisis de metil fluoroformiato ($\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$), así como la posible reacción de este último con ozono (O_3), llegando a la conclusión de que es estable en ambos casos. En estos estudios previos, se encontró que el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$ no se ve afectado por la radiación visible. Chen et al. estudiaron la reacción con el radical OH, concluyendo que la constante de velocidad es muy baja[7].

Por todo esto, es probable que la concentración de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$ en atmósfera vaya en aumento, en cuyo caso las reacciones podrían adquirir importancia atmosférica. Sus productos de reacción podrían estar implicados en diversos tipos de procesos a nivel ambiental, por lo cual es de interés el estudio de los diferentes mecanismos de descomposición, así como la elucidación de los productos a los que podría dar lugar. En estudios previos a éste se contribuyó con información adicional sobre la reacción entre CF_2O y CH_3OH , y se iniciaron estudios cinéticos y mecanísticos sobre la reacción de descomposición térmica de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$, que concluyeron en el presente trabajo de tesis.

Por otra parte, es de nuestro interés estudiar el mecanismo de la reacción entre el alcohol y el haluro de acilo cuando uno de los átomos de fluor es reemplazado por uno de cloro.

3.2. CELDAS Y ESPECIFICACIONES EXPERIMENTALES

Los estudios cinéticos de las reacciones térmicas fueron realizados mediante el uso de la espectroscopia FTIR. También se utilizaron herramientas teórico-cuánticas para encontrar parámetros energéticos que serán útiles para comprender ciertos aspectos de los caminos de reacción.

3.2.1. CELDA DE REACCIÓN $\text{CX}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$

El monitoreo de las reacciones entre los haluros de carbonilo y metanol se realizó a temperatura ambiente, alternando entre una celda de acero inoxidable con ventanas de bromuro de potasio y 23 cm de paso óptico (figura 3.1.a.), y una celda de cuarzo con doble camisa, ventanas de silicio y 20 cm de paso óptico (figura 3.1.b.).

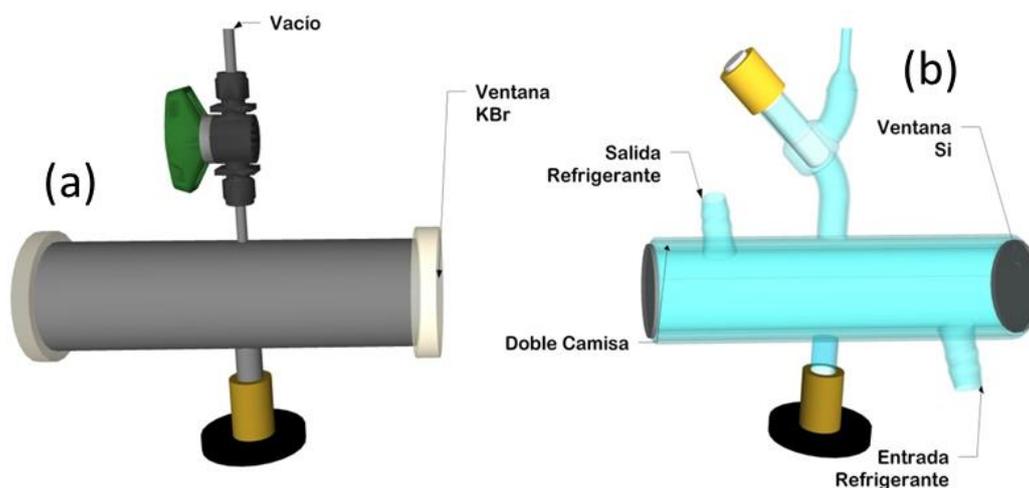


Figura 3.1: a) Celda de acero inoxidable con ventanas KBr, b) Celda de cuarzo de doble camisa con ventanas de Si.

La principal diferencia entre estas celdas, además de la superficie, es que la de simple camisa se encuentra a temperatura ambiente, mientras que la de doble camisa permite recircular líquido a diferentes temperaturas, y nos permite analizar cómo varía la constante de velocidad al variar la temperatura.

3.2.2. CELDA DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA

La celda de reacción fue diseñada y construida en nuestro laboratorio. En la figura 3.2 se detalla el diagrama de la misma.

Se utilizó una celda de acero inoxidable con ventanas de silicio, con paso óptico de 10 cm, fijada a una base de metal (soporte) para colocarla exactamente en el eje óptico del equipo FTIR. El cuerpo de acero se envolvió con una resistencia de dimensiones específicas, conectada a un controlador de temperaturas marca Instrelec® (NC201-V) regulado a partir de una termocupla. Fue necesario agregar al sistema un VariVoltio con el fin de regular el voltaje entregado a la resistencia, logrando así un mejor control de la temperatura del experimento. Todo el sistema (celda, resistencias y termocupla) fueron recubiertos con fibra de cerámica, con el fin de aislarlo del ambiente.

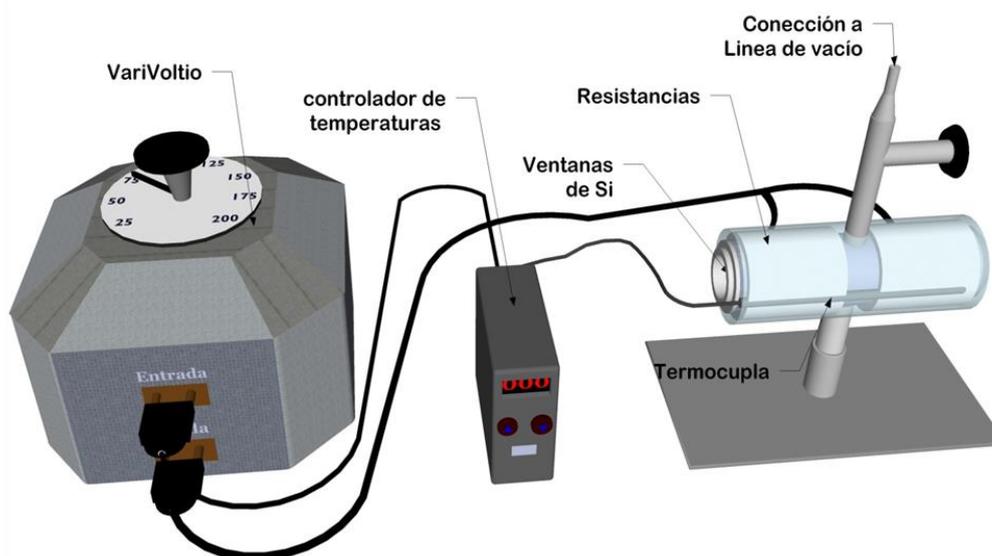


Figura 3.2: Celda de descomposición térmica de acero inoxidable con ventanas de silicio.

La reacción de descomposición térmica del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$ fué estudiada entre 493 y 683 K. En un experimento típico, se cargaron alrededor de 20 mbar de reactivo en la celda a la temperatura de interés y se monitoreó la historia temporal del sistema a intervalos de tiempo entre 0,15 - 5 min, dependiendo de la temperatura a la cual se trabaje, y a la velocidad de desaparición del reactivo.

Por otra parte, se trabajó a temperaturas altas con la técnica de Rapid-Scan Time Resolved FTIR, con el fin de conseguir una mejor resolución temporal para ese intervalo de temperaturas altas (entre 613 K y 683 K), es decir, en donde la cinética de la reacción es muy rápida.

3.2.3. ESPECTROSCOPIA FTIR

La mayoría de los análisis de rutina se realizaron por espectroscopia FTIR utilizando un espectrofotómetro Bruker modelo IFS28 acoplado a una PC para la adquisición de datos. El intervalo de resolución elegido fue entre 2 y 4 cm^{-1} , promediando entre 2 y 10 scans en cada medición, dependiendo del tipo de análisis realizado. En estos casos, se utilizó un detector DTGS. Para las medidas de Rapid-Scan se utilizó un espectrómetro Bruker modelo IFS66V (con un detector MCT) adaptado en fábrica para realizar este tipo de experimento.

Las celdas de reacción se colocan en el compartimento para celdas descrito en el capítulo 2 (figura 2.2).

3.2.4. CÁLCULOS TEÓRICO-CUÁNTICOS

Para explorar la superficie de energía potencial (PES) se utilizó la base 6-31++G(d,p), y el método de cálculo fue la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT-B3LYP). El estudio de las frecuencias de las vibraciones se realizó utilizando el mismo nivel de teoría a partir de estructuras que presentan mínimos de energía en la PES.

Para el estudio energético se buscó el estado de transición en cada caso, el cual es un punto de silla de primer orden en la PES. El espectro vibracional de un estado de transición se caracteriza por tener una frecuencia imaginaria (lo que implica una constante de fuerza negativa), lo que significa que en la dirección de configuración de los núcleos la energía tiene un máximo, mientras que en todas las demás direcciones (ortogonales) la energía es menor.

A partir de este estado de transición se construyó la coordenada intrínseca de reacción (IRC) para cada caso.

3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En particular, el CF_2O es uno de los productos más estables de la degradación troposférica de los CFCs, HCFCs, HFCs y HFEs debido a sus fuertes enlaces que le permiten resistir las condiciones de radiación debajo de los 30 km de altitud. Sin embargo, reacciona con CH_3OH para formar HF y $\text{CH}_3\text{OC(O)F}$ (reacción 3.1 y 3.2). La cinética de esta reacción en fase gaseosa fue estudiada en trabajos previos de nuestro grupo de investigación[8]. El $\text{CH}_3\text{OC(O)F}$ resulta ser un compuesto estable bajo condiciones atmosféricas, sin embargo puede reaccionar en presencia de CH_3OH . Nuevos resultados acerca de esta reacción se presentan en esta sección, así como también un estudio de la descomposición térmica.

3.3.1. REACCIÓN $\text{CF}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$

La reacción 3.1. resulta ser de primer orden respecto a cada uno de los reactivos, y de segundo orden global. La constante de velocidad para la reacción bimolecular obtenida en trabajos anteriores es $1,0 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [9]. Sin embargo, esta reacción es catalizada por superficies de vidrio, siendo unas 20 veces mayor que en acero inoxidable. Teniendo esto en cuenta, en este trabajo se obtuvo un valor de $8,3 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, probablemente más cercano al verdadero.

Por otro lado, según nuestras mediciones, el formiato puede reaccionar con el metanol para formar una nueva molécula y fluoruro de hidrógeno. Esta nueva molécula presenta bandas de absorción a número de onda 1774 cm^{-1} correspondiente a un estiramiento del doble enlace $\text{C}=\text{O}$, 1461 cm^{-1} correspondiente a grupos $-\text{CH}_3$, y una banda a 1293 cm^{-1} que podría corresponderse con un estiramiento antisimétrico de un grupo $\text{R}-\text{C}-\text{O}$ (figura 3.3). Comparando el espectro de absorción de este nuevo producto con un espectro de bibliografía (*National Institute of Standards and Technology*, NIST Chemistry WebBook [10]) podemos afirmar que se trata del dimetil carbonato, $\text{CH}_3\text{OC(O)OCH}_3$.

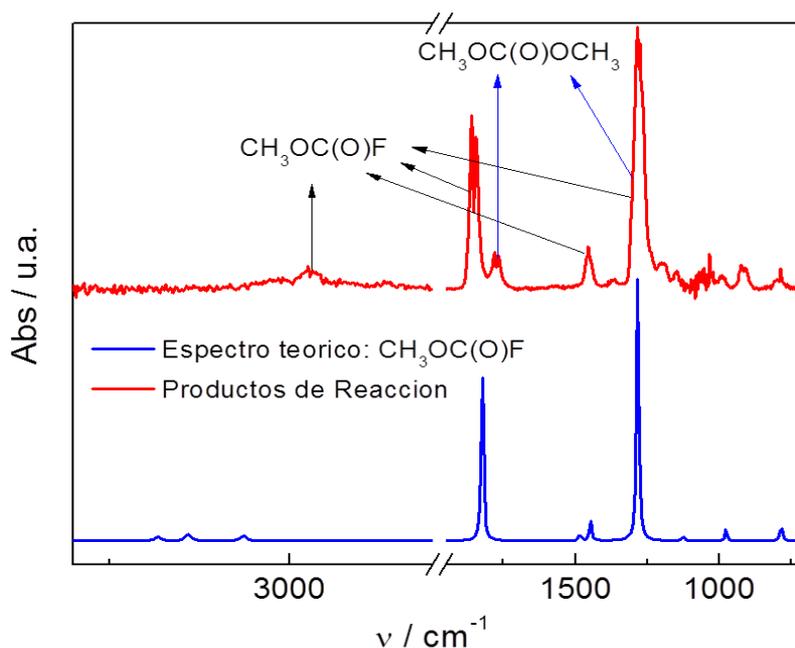
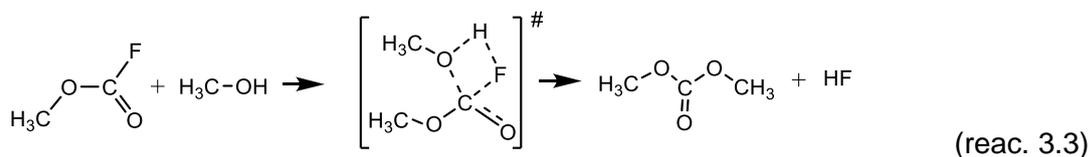


Figura 3.3: Espectros FTIR a tiempo t y simulación del $\text{CH}_3\text{OC(O)F}$. Las bandas correspondientes al $\text{CH}_3\text{OC(O)OCH}_3$ también se indica.

Con estos datos llegamos a la conclusión que la reacción es una sustitución nucleofílica acílica similar a la que ocurre entre el CF_2O y el CH_3OH , en donde el oxígeno del alcohol actúa como nucleófilo, y el fluor como grupo saliente (reacción 3.3).



Esta reacción ocurre por la formación de un estado de transición de cuatro centros similar al descrito en la introducción.

Sin embargo, la constante de velocidad de esta reacción es mucho menor a $8,3 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, por lo que el tiempo de vida del $\text{CH}_3\text{OC(O)F}$ en presencia de metanol es muy largo. Esto puede deberse a que la molécula de $\text{CH}_3\text{OC(O)F}$ se encuentra más estabilizada que la de CF_2O . El carbono del grupo carbonílico de estas moléculas posee densidad de carga positiva debido a que se encuentra rodeado de grupos muy electronegativos (tomadores de electrones). El grupo $\text{CH}_3\text{O}-$ es menos electronegativo que el flúor, por lo que la densidad de carga positiva sobre el átomo de carbono en la molécula de $\text{CH}_3\text{OC(O)F}$ será menor que la densidad en la molécula de CF_2O , lo que lo convierte en peor grupo electrófilo, haciendo menos probable el ataque

por parte del alcohol (nucleófilo). Otro factor que podría intervenir en esta reacción es el impedimento estérico. Para la molécula de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$ el impedimento estérico es mayor.

3.3.2. REACCIÓN $\text{C}(\text{O})\text{FCI} + \text{CH}_3\text{OH}$

Para el estudio de la reacción entre el $\text{C}(\text{O})\text{FCI}$ y el CH_3OH se utilizó la celda de acero inoxidable (con ventanas de bromuro de potasio) con doble finalidad: por un lado evitar la catálisis por las reacciones heterogéneas con superficies de silicio (demostrada en la reacción 3.2 para el CF_2O), y por el otro, evitar la formación de SiF_4 .

3.3.2.a. Resultados experimentales

En la figura 3.4 se muestran los espectros de reactivos y productos. El espectro de los productos presenta las dos bandas (~ 1835 y 1865 cm^{-1}) correspondientes al $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$, y otra banda a $\sim 1790 \text{ cm}^{-1}$ que comparada con espectros de bibliografía y cálculos vibracionales corresponde a la especie $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{Cl}$. Utilizando intensidades obtenidas a partir de cálculos teóricos, y la relación de las intensidades experimentales (~ 10), estimamos que el cociente de las concentraciones de estos productos es $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}] / [\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{Cl}] = 11$.

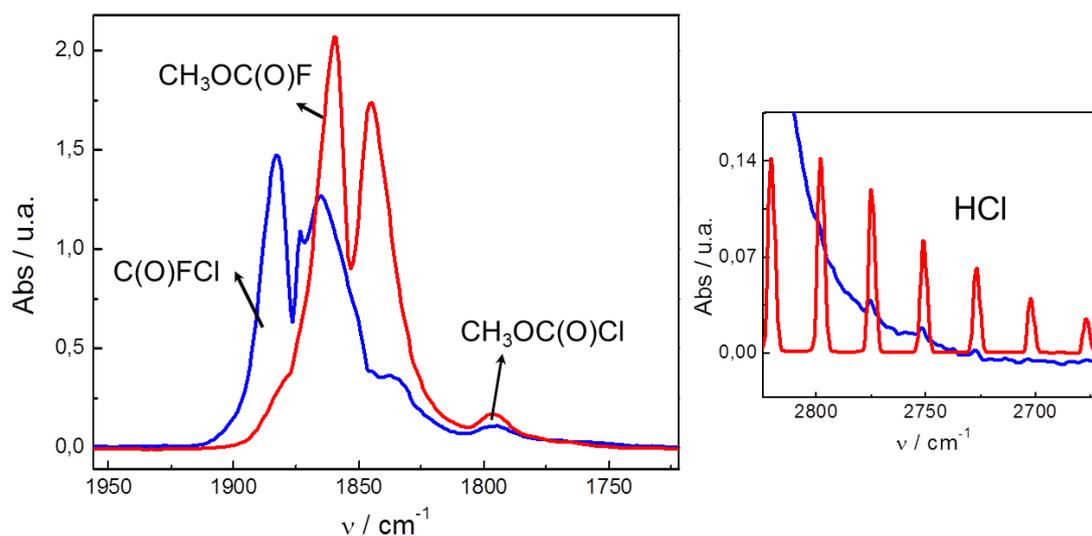


Figura 3.4: Espectros FTIR de Reactivos (—), $\text{C}(\text{O})\text{FCI} + \text{CH}_3\text{OH}$, y Productos de reacción (—).

También se observó HCl entre los productos de reacción. De esta forma la reacción podría transcurrir mediante dos vías: La sustitución nucleofílica del cloro para formar metil fluoroformiato y cloruro de hidrógeno, o la formación de metil cloroformiato y fluoruro de hidrógeno.



Según los datos experimentales, la reacción transcurre, en su mayoría, mediante la reacción 3.4, y en menor proporción, ocurre la reacción 3.5.

Una explicación al respecto es que, una vez que se produce el ataque por parte del nucleófilo (se genera el pseudo-enlace entre el oxígeno del alcohol y el carbono carbonílico), el cloro actúa como mejor grupo saliente, por lo que se elimina en mayor medida el HCl que el HF. Si este fuera el caso, podríamos proponer que ambas reacciones transcurrirían mediante la formación de un estado de transición de cuatro centros como el propuesto en la reacción 3.1.

A su vez, también se observó que la velocidad de reacción entre el producto (CH₃OC(O)Cl) y el CH₃OH es mayor que la velocidad de la reacción entre CH₃OC(O)F y CH₃OH. Mientras que el CH₃OC(O)F en presencia de metanol posee un tiempo de vida de ~24 horas, su equivalente clorado reacciona mucho más rápido para formar CH₃OC(O)OCH₃. Su tiempo de vida en presencia de 20 mbar de metanol es del orden de unos pocos minutos. Dado que la constante de velocidad depende exponencialmente de la energía de activación (ecuación de Arrhenius):

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (\text{ec. 3.1})$$

podemos esperar que la E_a sea menor para el caso en que el cloro actúa como grupo saliente.

En la próxima sección se presenta un estudio teórico de las energías involucradas en estas reacciones que ayuda en el esclarecimiento de los procesos presentados.

3.3.2.b. Cálculos Teórico-Cuánticos

Al explorar la superficie de energía potencial (PES) encontramos que los conformeros más estables tanto para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$ como para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{Cl}$ son *syn* respecto al diedro $\text{C}^1\text{-O}^5\text{-C}^6\text{=O}^7$ (figura 3.5).

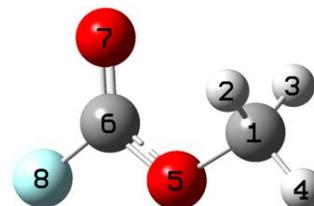


Figura 3.5: Conformero más estable: *syn*.

Se encontraron las energías de activación para cada estado de transición mediante una exploración de los máximos de la PES (TS-1 para la formación de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{Cl} + \text{HF}$, y TS-2 para $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F} + \text{HCl}$). Como se postuló en trabajos anteriores[6], encontramos que los estados de transición se producen a partir de la formación de una estructura de cuatro centros entre el halógeno, el carbono del grupo carbonílico, el oxígeno del alcohol y el hidrógeno del grupo $-\text{OH}$.

Para comprobar el camino de reacción, a partir de estos estados de transición se realizaron cálculos de coordenada intrínseca de reacción (IRC). Los estados de transición, las energías de activación y de productos se muestran en la figura 3.6.

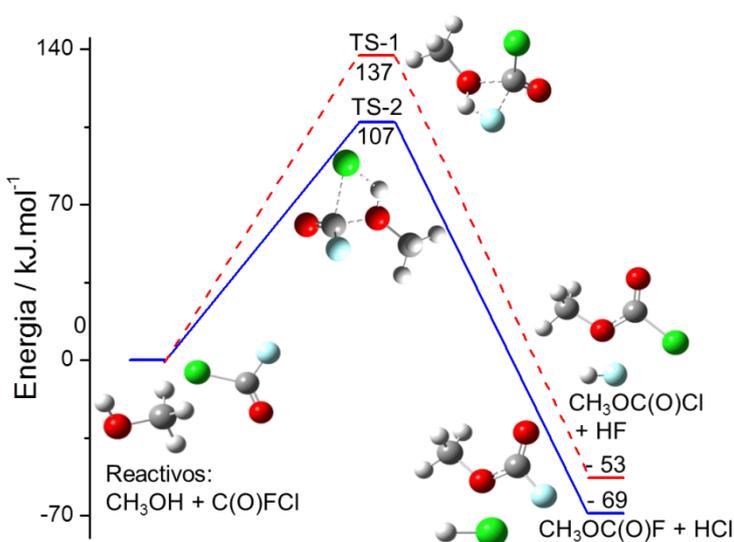


Figura 3.6: Energías de activación para los procesos 3.4 (—), y 3.5 (---).

La energía de activación para el proceso de formación del compuesto clorado ($\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{Cl} + \text{HF}$) resultó ser mayor que la del compuesto fluorado ($\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F} + \text{HCl}$). La diferencia entre estas energías de activación es de 30 kJ.mol^{-1} (107 y 137 kJ.mol^{-1} respectivamente).

Teniendo en cuenta la diferencia de energía entre

los productos de ambos caminos de reacción (16 kJ.mol^{-1}), podemos encontrar las proporciones de cada uno mediante la teoría del estado de transición y las poblaciones de Boltzmann[11]. Según estos cálculos, a 298 K el 99,8 % de la reacción transcurre hacia la formación de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$, mientras que tan solo el 0,2 % formará $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{Cl}$. Esto se encuentra cualitativamente en concordancia con lo encontrado experimentalmente.

Por otra parte, también se buscó la diferencia de las energías de activación entre las reacciones de los metil formiatos y metanol (la segunda etapa de nuestra reacción):



La misma resultó ser de 20 kJ superior para la reacción 3.6. Esta diferencia es un indicativo de que la reacción 3.7 posee una constante de velocidad más grande que la de 3.6, por lo que concluimos que el tiempo de vida de la especie $CH_3OC(O)Cl$ es menor al de $CH_3OC(O)F$ (concordante con lo que se observó experimentalmente).

De esta manera, los productos finales de las reacciones a tiempos suficientemente largos son $CH_3OC(O)OCH_3$, HF y HCl por cualquiera de ambos caminos de reacción. Podemos concluir de estos estudios que compuestos orgánicos que posea un grupo $-C(O)X$ podrían reaccionar con moléculas que presenten grupos alcohol según la siguiente reacción:



En donde X es un halógeno. La velocidad de reacción depende de la electronegatividad del grupo R, pero en general la energía de activación es lo suficientemente baja como para que la reacción transcurra a temperatura ambiente, y el mecanismo de reacción ocurre mediante la formación de un estado de transición de cuatro centros.

Dado que la reacción 3.6 es muy lenta, nos preguntamos qué otras vías de remoción atmosféricas podrían existir para el metil fluoroformiato. En la siguiente sección se presenta el estudio de la descomposición térmica de este compuesto.

3.3.3. REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL $CH_3OC(O)F$

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al estudiar la cinética de la reacción de descomposición térmica del $CH_3OC(O)F$ y los productos obtenidos, utilizando la celda de acero inoxidable calentada a través de resistencias térmicas. Se comienza por la identificación de los productos, para luego obtener los datos cinéticos de la reacción en cuestión. Finalmente se presenta un estudio teórico-cuántico de las energías de activación para los distintos mecanismos propuestos.

3.3.3.a. Identificación de productos

A partir del gráfico de la figura 3.7, el cual consiste en el espectro IR a un tiempo cercano al final de la reacción de descomposición térmica del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$ a 673 K, podemos observar la aparición de bandas que se adjudican, por un lado a la tensión antisimétrica del CO_2 alrededor de los 2330 cm^{-1} , y por el otro, dos bandas, una entre 920 y 1080 cm^{-1} , y la otra a aproximadamente 2720 y 3120 cm^{-1} , del estiramiento C-F y a los estados vibracionales del grupo metil de la molécula de fluorometano (CH_3F). En el gráfico también se presenta el espectro de los productos a temperatura ambiente con los del CO_2 y CH_3F de bibliografía (NIST).

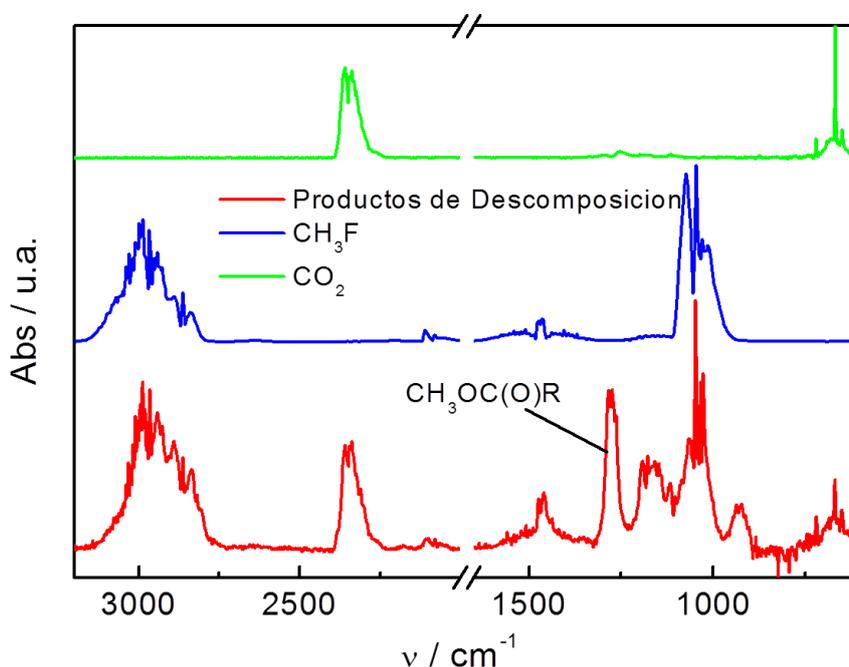
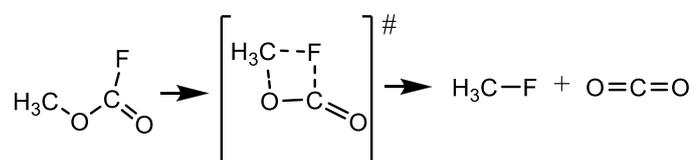


Figura 3.7: (—) Espectro de productos ($\text{R}=\text{F}$ o CH_3O), (—) Espectro de CH_3F (NIST), (—) Espectro de CO_2 (propio).

De acuerdo con estos productos observados, el mecanismo propuesto en trabajos anteriores [12] consiste en una reacción unimolecular con un estado de transición de cuatro centros, en donde el carbono del metilo se une al átomo de fluor. Así los enlaces entre el metilo y el oxígeno, y el fluor y el carboxilo comienzan a romperse, para dar lugar a la formación de CH_3F y CO_2 , que son los productos identificados de la reacción (reacción 3.9).



(reac. 3.9)

Si se observa la región entre 1200 y 1900 cm^{-1} puede observarse otro producto de reacción, que en trabajos anteriores había sido descrito como un producto de reacción heterogénea a muy altas temperaturas. Fuimos capaces de identificar las bandas de dicho producto (1780 cm^{-1} y 1460 cm^{-1}), concluyendo que las mismas se corresponden con el espectro de absorción del $\text{CH}_3\text{OC(O)OCH}_3$.

En la figura 3.8 se muestran espectros a diferentes tiempos de reacción ($t_1 < t_2 < t_3$), y se señalan las bandas correspondientes al metil carbonato. Puede observarse que, a medida que la reacción transcurre, las bandas del reactivo ($\text{CH}_3\text{OC(O)F}$) disminuyen, mientras que las de $\text{CH}_3\text{OC(O)OCH}_3$ no existen inicialmente, y aparecen con el tiempo.

Por esta razón creemos que podrían existir reacciones paralelas a altas temperaturas (superiores a 660 K). Proponemos que otra reacción bimolecular podría consistir en un equilibrio dinámico, en donde dos moléculas de $\text{CH}_3\text{OC(O)F}$ reaccionan según:



Si bien no se encontró CF_2O entre los productos de reacción, al entrar en contacto con las ventanas de silicio a tan altas temperaturas, este compuesto reacciona, formando CO y SiF_4 . De esta manera, por el principio de Le Châtelier el equilibrio se desplazará hacia productos (en este caso hacia $\text{CH}_3\text{OC(O)OCH}_3$). Tanto el CO como el SiF_4 fueron detectados entre los productos finales de reacción.

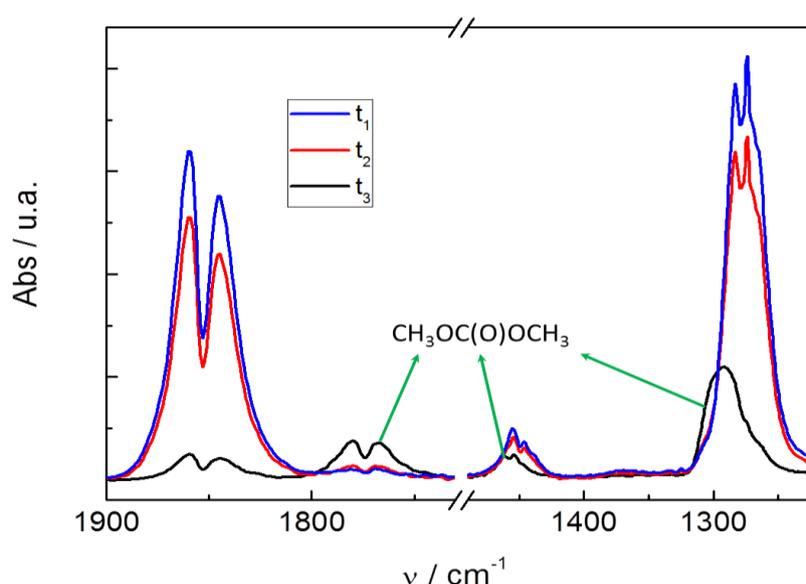


Figura 3.8: (—) Espectro inicial de $\text{CH}_3\text{OC(O)F}$, (—) Espectro a tiempo t , (—) Espectro a tiempo final.

Si nuestra afirmación fuese correcta, al mezclar los productos de esta reacción a altas temperaturas (~ 800 K), deberíamos obtener $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$.

Para evitar la reacción del CF_2O con las ventanas de Si, se las reemplazó por acero inoxidable, convirtiendo la celda en un reactor opaco al infrarrojo. Para registrar el progreso se expanden pequeñas cantidades de muestra a la celda de vidrio (figura 3.1). De esta manera el sistema se enfría, disminuyendo las velocidades del proceso directo e inverso del equilibrio 3.10, y conservando la proporción que presentaban todas las especies a altas temperaturas.

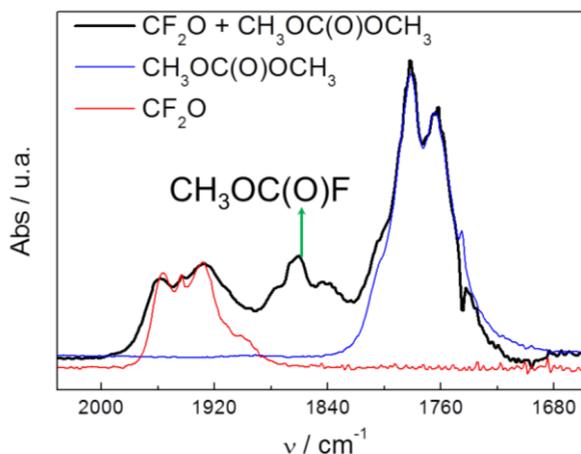


Figura 3.9: (—) Espectro de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OCH}_3$, (—) Espectro de CF_2O , (—) Espectro a tiempo t .

El espectro a tiempo, t , se muestra en la figura 3.9. A este tiempo de reacción se observa la aparición de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$.

A tiempos más largos se comienza a observar otro producto de la descomposición del dimetil carbonato: el CH_3OCH_3 [13,14].

En la siguiente sección se discute la cinética de estas reacciones teniendo en cuenta los resultados experimentales.

3.3.3.b. Cinética de reacción

Con el objeto de obtener la energía de activación de la reacción se midió el decaimiento de la concentración de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$ a distintas temperaturas. Con los datos obtenidos se confeccionaron gráficos de decaimiento, utilizando para cuantificar $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$ el pico de de 1860 cm^{-1} , obteniéndose así las constantes de velocidad de desaparición (figura 3.10.a).

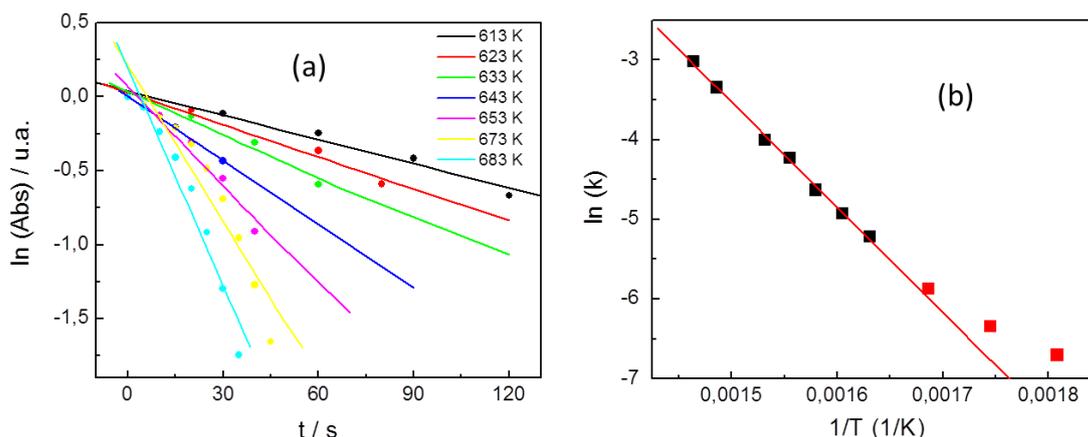


Figura 3.10: a) Gráfico de $\ln(\text{Abs})$ en función de t (en segundos), b) Gráfico de Arrhenius del logaritmo natural de las constantes de velocidad en función de la inversa de la temperatura (en Kelvin).

A partir de los valores de constantes encontrados, se llevó a cabo un gráfico de Arrhenius (figura 3.10.b). El valor encontrado para el factor pre-exponencial es $1,2199 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, y la energía de activación para el proceso $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F} \rightarrow \text{Productos}$ es $109,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

En la figura 3.10.b se puede apreciar que a temperaturas bajas se observa una desviación del comportamiento típico, indicando un cambio en el mecanismo; esto lo adjudicamos a la reacción con las ventanas de la celda, para formar SiF_4 y otros productos. Estos últimos puntos (en rojos) medidos a 573, 593 y 553 K, no se tuvieron en cuenta para la regresión lineal. De la misma manera, a temperaturas mayores se empieza a hacer notable la reacción bimolecular 3.10.

A partir de los parámetros de Arrhenius de energía de activación (E_a), es posible calcular la entalpía, entropía, y energía libre de Gibbs de formación del complejo activado.

E_a	$E_a = 109,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$E_a = \Delta H^\ddagger + RT$	$\Delta H^\ddagger = 104,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\frac{\Delta S^\ddagger}{19,15} = \log k - 10,753 - \log T + \frac{E_a}{19,15 \cdot T}$	$\Delta S^\ddagger = -124,6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger = 189,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Tabla 3.2: Valores termodinámicos del complejo activado.

En los dos mecanismos propuestos el sistema se está ordenando, por lo que para la reacción $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F} \rightarrow \text{Productos}$, el valor negativo de entropía encontrado es lógico.

También se llevó a cabo un estudio de la constante de velocidad en función de la presión, diluyendo 20 mbar de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$ con distintas presiones de N_2 (260, 395, 525 y 1000 mbar de presión total). No se encontraron diferencias entre los valores obtenidos para las constantes dentro del error experimental, por lo que podemos decir que no hay dependencia de la constante con la presión.

3.3.3.c. Cálculos Teórico-Cuánticos

En la siguiente sección se analizan algunos parámetros energéticos que serán útiles para terminar de comprender ciertos aspectos del camino de reacción de descomposición.

En primer lugar se debe tener en cuenta que el conformero más estable de la molécula $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$ es el syn (tomando como referencia el diedro C-O-C=O), siendo la diferencia de energía entre éste y el anti de $13,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (figura 3.11). A las temperaturas del experimento ambos conformeros existen prácticamente en la misma proporción.

En la figura 3.11 se presentan las energías de activación de las reacciones uni y bimolecular). Un cálculo de coordenadas intrínsecas de la reacción se realizó a partir de los estados de transición TS-di-m y TS-uni-m, comprobando el camino de reacción. Los dos estados de transición encontrados para las reacciones 3.9 y 3.10 poseen energías de activación de 260 y $200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente, tomando como punto cero al conformero syn.

Como puede apreciarse del gráfico, el estado de transición de la reacción 3.10 (TS-di-m) se forma a partir del conformero syn, mientras que el de la reacción 3.9 (TS-uni-m) requiere que el reactivo se encuentre en la conformación anti. Ambos estados de transición consisten en una estructura de cuatro centros entre el fluor, dos carbonos y el oxígeno del grupo éter.

La diferencia de energía entre $\text{CF}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OCH}_3$ y $2 \text{ CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$ en este caso es de $+19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, por lo que la formación de los primeros es desfavorable termodinámicamente. Este resultado se encuentra en buen acuerdo con el equilibrio rápido planteado en la sección 3.3.3.a y ofrece una buena explicación al hecho de que aparezca $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$ a partir de la mezcla $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OCH}_3 + \text{CF}_2\text{O}$.

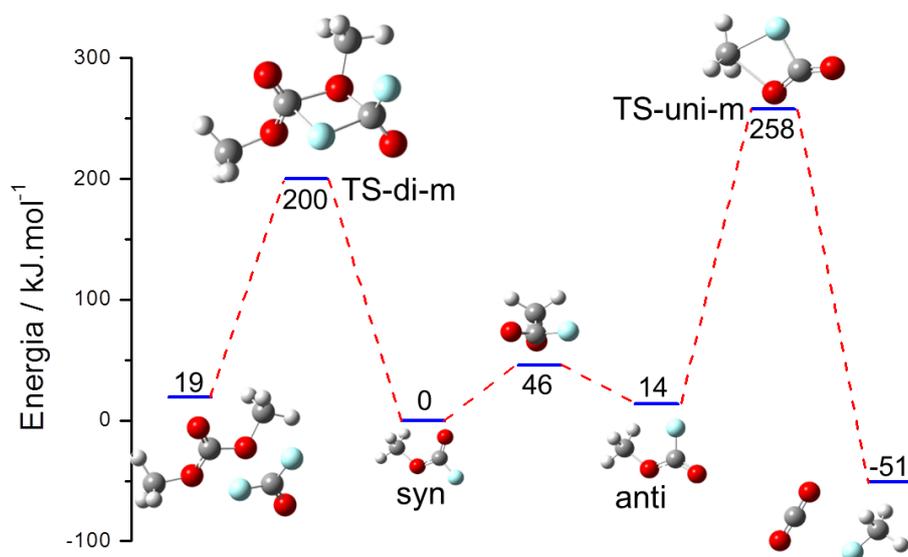


Figura 3.11: Cálculo de los caminos de reacción más probables de la descomposición del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$. Los estados de transición y productos se conectaron por cálculos IRC.

De esta manera podemos concluir que la reacción predominante es la descomposición unimolecular que da lugar a la formación de CO_2 y CH_3F . A su vez, ocurre el equilibrio 3.10, que en presencia de silicio se desplaza hacia la formación de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OCH}_3 + \text{CF}_2\text{O}$ ya que, si bien no está favorecida termodinámicamente, el CF_2O reacciona para formar SiF_4 .

3.4. CONCLUSIONES

Se presentaron resultados propios, complementarios a investigaciones realizadas con anterioridad en nuestro grupo de trabajo. Estos resultados ayudaron al esclarecimiento del mecanismo de reacción que podría extenderse a otros alcoholes y derivados de ácido.

Para la reacción entre CF_2O y CH_3OH se encontró que el $\text{CH}_3\text{OC(O)F}$ es un intermediario de la reacción, siendo los productos finales el $\text{CH}_3\text{OC(O)OCH}_3$ y HF . En estos casos se conoce que los estados de transición ocurren mediante la formación de un complejo de cuatro centros.

Además se llevó a cabo un estudio experimental y teórico de la reacción entre C(O)FCl y CH_3OH a temperatura ambiente, estudiando la cinética, la energética y los mecanismos involucrados en esta reacción. Concluimos que, al ser mejor grupo saliente, el cloro es eliminado de la molécula mediante la formación de HCl , a partir del estado de transición de cuatro centros. De esta manera, la cantidad de $\text{CH}_3\text{OC(O)Cl}$ formado es mucho menor que la de $\text{CH}_3\text{OC(O)F}$, por lo que concluimos que la reacción entre moléculas que presentan grupos $-\text{C(O)Cl}$ y metanol serán más efectivas que las que presentan grupos $-\text{C(O)F}$.

Por otro lado, aportamos mayor información acerca de la cinética de la descomposición térmica de $\text{CH}_3\text{OC(O)F}$. A partir de esto, pudimos proponer dos posibles vías de reacción: las descomposiciones uni y bimolecular. La primera presenta un estado de transición de cuatro centros en donde el carbono del metilo se enlaza al átomo de fluor para formar CH_3F y CO_2 , mientras que la segunda es en realidad un equilibrio, que, si bien es termodinámicamente desfavorable, se desplazaría hacia la formación de $\text{CF}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OC(O)OCH}_3$ debido a que el CF_2O reacciona rápidamente con las ventanas de silicio, siendo los productos detectados en nuestra celda el SiF_4 y CO .

Por último, los resultados teórico-cuánticos de las energías involucradas en los mecanismos de las distintas reacciones están en concordancia con nuestras observaciones y con lo propuesto en trabajos anteriores. Se encontraron estados de transición de cuatro centros para cada reacción, lo que había sido propuesto en trabajos anteriores.

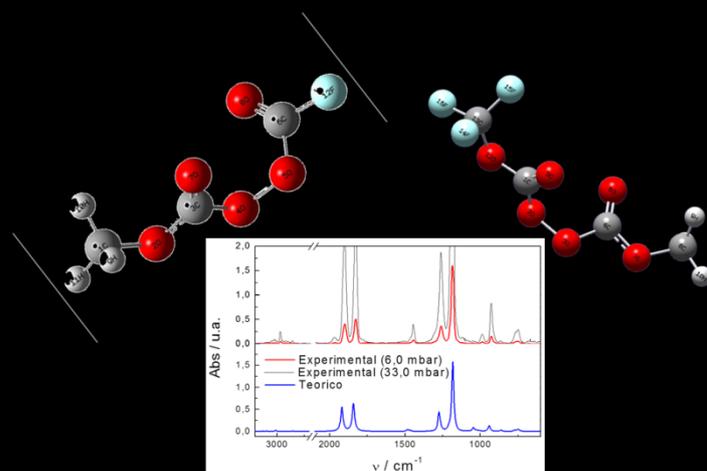
3.5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Kamens, R.; Jang, M.; Jungchioe, C.; Leach K. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1430-143, **1999**.
- [2] Raper, O. F.; Farmer, C.B.; Zander R.; Park J.H. *J. Geophys. Res.* 92, 9851-9856, **1987**.
- [3] Singh, H.; Chen, Y.; Tabazadeh, A.; Fukui, Y.; Bey, I.; Yantosca, R.; Jacob, D.; Arnold, F.; Wohlfrom, K.; Atlas, E.; Flocke, F.; Blake, D. R.; Heikes, B.; Snow, J.; Talbot, R.; Gregory, G.; Sachse, G.; Vay, S.; Kondo, Y.J. *J. Geophys. Res.* 105, 3795-3805, **2000**.
- [4] Singh, H.; Kanadiou, M.; Crutzen, P.J.; Jacob, D.J. *Nature.* 378, 50-54, **1995**.
- [5] Burgos Paci, M.A.; Argüello, G. A. *Proc. Env. Simul. Chambers.* 207-212, **2006**.
- [6] Burgos Paci, M.A.; Franceschini, E. *Practicanato profesional*, Cs Quimicas, UNC, **2007**.
- [7] Chen, L.; Kutsuna, S.; Tokuhashi, K.; Sekiya A. *J. Phys. Chem. A*, 110, 12845-12851, **2006**.
- [8] Pernice, H.; Willner, H.; Bierbrauer, K.L.; Burgos Paci, M.; Argüello G.A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 20, 3832-3834, **2002**.
- [9] Burgos Paci, M.A.; Argüello, G.A., *Environmental Simulation Chambers: Application to Atmospheric Chemical Processes* Nato Science Series: IV: Earth and Environmental Science. 62, 207-212, **2006**.
- [10] (<http://webbook.nist.gov/>), © 2008 by the U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America.
- [11] Anslyn, E. V.; Dougherty, D. A. *Transition State Theory and Related Topics*. En *Modern Physical Organic Chemistry University Science Books*, pp 365-373, **2006**.
- [12] Burgos Paci, M.A.; Berasategui, M. *Practicanato profesional*, Cs Quimicas, UNC, **2008**.
- [13] Cross, J.T.; Hunter, R.; Stimson, V.R. *Australian Journal of Chemistry.* 29(7), 1477-1481, **1976**.
- [14] Fu, Y.; Zhu, H.; Shen, J.. *Thermochimica Acta.* 434, 88-92, **2005**.

**PARTE III:
RESULTADOS Y
DISCUSIÓN**

Capítulo 4

Síntesis, caracterización y purificación de nuevos compuestos peroxídicos: hidro-fluoro-peróxidos



CAPÍTULO 4: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PURIFICACIÓN DE NUEVOS COMPUESTOS PEROXÍDICOS: HIDRO-FLUORO-PERÓXIDOS.

*“Die Definition von Wahnsinn ist,
immer das Gleiche zu tun und andere
Ergebnisse zu erwarten.”*

Albert Einstein

4.1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, debido a que los compuestos clorofluorocarbonos (CFC) fueron sustituidos por compuestos comúnmente denominados como hidrofluorocarbonos (HCFC), se han realizado exhaustivos estudios sobre el mecanismo de las reacciones de degradación HCFCs[1-6]. En la última década, se ha dedicado mucho trabajo en el estudio de diversos compuestos y radicales que contienen sólo Flúor, Carbono, y átomos de Oxígeno que se pueden formar en el laboratorio como resultado de la degradación de los HCFC en la presencia de oxígeno y de altas concentraciones de CO. El estudio de estas reacciones dio lugar a la síntesis de compuestos nuevos, denominados genéricamente fluoro-carbo-oxigenados. Sin embargo, muchos de estos compuestos son conocidos hace muchos años. Particularmente, el FC(O)OOC(O)F , que además de haber sido sintetizado por diversos métodos[7-9], ha demostrado ser un excelente iniciador de reacciones de polimerización[10]. El estudio exhaustivo de estos peróxidos durante más de cuatro décadas llevaron a la elucidación de sus espectros IR[11,12], el estudio de sus estructuras en fase gaseosa[13], el estudio de la química involucrada[14], y el estudio de su potencial como reactivo para síntesis orgánica[15, 16]. Por otro lado, también se han llevado a cabo estudios mecano-cuánticos utilizando la teoría del funcional de la densidad [17] y el estudio de su papel en la química atmosférica como un precursor de radicales FCO_2 [18,19].

Aunque el FC(O)OOC(O)F no es un componente detectado en la atmósfera, en condiciones controladas podría reaccionar con CH_3OH . En nuestro grupo de trabajo hemos sido capaces de aislar y caracterizar por primera vez el producto de dicha

reacción, el metilo fluoroformyl peroxicarbonato, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$. Es de nuestro interés estudiar las propiedades de este peróxido ya que presenta un grupo fluorado y uno hidrogenado.

En este capítulo se presenta la primera síntesis de $\text{FC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCH}_3$ y la caracterización por diversas técnicas. También se presentan cálculos DFT de la estructura y la ruta de reacción para su formación, y se propone un mecanismo para su descomposición. También se comentan algunas observaciones relacionadas con la reacción del CH_3OH con $\text{FC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$.

Por otro lado, en trabajos previos de nuestro grupo de trabajo, se logró sintetizar, caracterizar y describir el mecanismo de reacción de otras moléculas fluoro-carbo-oxigenadas similares, entre ellas se encuentran el Bis(trifluorometil)peroxidicarbonato, $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$ [20], y el Trifluorometil Fluoroformil Peroxicarbonato, $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ [21]. Es interesante estudiar la reacción entre estas moléculas y metanol ya que, a partir de este estudio, se propone la formación de otra molécula hidro-fluoro-carbo-oxigenada, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$. Por esta razón, también se aborda el estudio mecanístico de la reacción entre $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ y $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$ con metanol mediante el uso de la espectroscopia FTIR y herramientas de cálculo teórico-cuántico.

4.2. ESPECIFICACIONES EXPERIMENTALES

4.2.1. PROCEDIMIENTOS GENERALES Y REACTIVOS.

Los compuestos volátiles fueron manipulados en la línea de vacío de vidrio descrita en la sección 2.2.1. Esta línea de vacío está conectada a un reactor de acero inoxidable que a su vez se encuentra conectado en paralelo a una celda de gas de acero inoxidable para infrarrojo (descrita en la sección 3.2.1) colocada en el compartimento de muestreo del equipo infrarrojo. La celda y el reactor estaban conectados por un tubo de PTFE por medio de válvulas y conectores Swagelok. Para comprobar el contenido del reactor, unos pocos mili-bares de la muestra se expande a la celda de infrarrojo. Esta disposición posibilita el seguimiento del curso de la reacción durante la síntesis y sirve para supervisar el proceso de purificación en una etapa posterior.

4.2.2. SÍNTESIS DE CH₃OC(O)OOC(O)F

El reactor consiste en una ampolla de acero inoxidable de aproximadamente 0,5 L (figura 2.14.e), cuya superficie interior fue pasivada con vapor de FC(O)OOC(O)F. En un experimento típico, el reactor se carga con presiones parciales de 20,0 mbar de CH₃OH y 40,0 mbar de FC(O)OOC(O)F. Es necesario añadir exceso de peróxido para detener la reacción en la formación del intermediario, de lo contrario la reacción continúa hacia la formación de CH₃OC(O)OOC(O)OCH₃[36]. Cada 10 minutos, una pequeña cantidad de la mezcla de gas (menos de 1% del contenido del reactor) fue analizada mediante espectroscopia IR. En particular, la banda de CH₃OH a 1055 cm⁻¹ y la de FC(O)OOC(O)F a 1903 cm⁻¹ fueron utilizadas para el seguimiento de sus desapariciones. La reacción se detiene cuando se agota el CH₃OH (unos 30 minutos de iniciada la reacción). Se utilizó la banda a 1835 cm⁻¹ para seguir la formación de CH₃OC(O)OOC(O)F. El CH₃OC(O)F se observó como un subproducto de nuestra reacción (menos de 5%). Puesto que el principal producto reacciona con las paredes de cuarzo, la destilación fue realizada in situ. Es decir, se utilizó el reactor de acero inoxidable para mantener el CH₃OC(O)OOC(O)F el mayor tiempo posible. En primer lugar, el reactor es sumergido en un baño de etanol a 173 K para eliminar los productos más volátiles (HF, CO₂ y CO, siguiendo sus bandas de IR 4000 cm⁻¹, 2350 cm⁻¹ y 1170 cm⁻¹, respectivamente). Luego, se sumerge la muestra pre-purificada dentro del reactor en un baño a 213 K para eliminar el exceso de FC(O)OOC(O)F y el remanente de CH₃OC(O)F. De esta manera, se obtiene el CH₃OC(O)OOC(O)F en un 99% de pureza en el reactor. El CH₃OC(O)OOC(O)F se obtuvo con un rendimiento global de 95% con respecto a FC(O)OOC(O)F.

4.2.3. SÍNTESIS DE CH₃OC(O)OOC(O)OCF₃

Para llevar a cabo la reacción se utilizó el reactor y la celda de acero inoxidable con la disposición descrita en la sección anterior. El reactor se carga con 40,0 mbar de metanol y 40,0 mbar de CF₃OC(O)OOC(O)F o CF₃OC(O)OOC(O)OCF₃. La reacción se siguió por espectroscopia IR. En este caso se utilizaron la banda a 1055 cm⁻¹ para el seguimiento de la desaparición de CH₃OH, y la banda a 1914 cm⁻¹ para el peróxido CF₃OC(O)OOC(O)F, y la aparición de la banda a 1831 cm⁻¹ para la aparición del producto. En el caso de la reacción con el CF₃OC(O)OOC(O)OCF₃, se siguió la reacción a partir de la banda a 1831 cm⁻¹ correspondiente al producto.

La descomposición del producto de esta reacción no es catalizada por superficies de silicio, por lo que la destilación es llevada a cabo en la línea de vacío descrita en la sección 2.2.1. La muestra es condensada en una de las trampas en U de la línea de vacío mediante un baño de etanol a ~200 K. Mediante este proceso se eliminan los gases más livianos (CO, CO₂, y el HF que al entrar en contacto con vidrio forma SiF₄). A partir de una destilación dinámica se separa el producto de interés de otros productos secundarios, como por ejemplo CH₃OC(O)F o CH₃OC(O)OCH₃. De esta manera, se obtiene el producto de interés, en este caso el CH₃OC(O)OOC(O)OCF₃, en un grado de pureza aceptable (superior al 95%).

4.2.4. MEDICIÓN DE LA PRESIÓN DE VAPOR DEL CH₃OC(O)OOC(O)F

Puesto que es importante que la muestra no se descomponga durante la medición y que la velocidad de descomposición de éste peróxido comienza a ser considerable por encima de 298 K, se midió la presión de vapor entre 233 y 273 K. Para ello, el reactor que contiene CH₃OC(O)OOC(O)F puro se sumergió en un baño de etanol a las temperaturas deseadas. Sin embargo, a estas temperaturas, las presiones de vapor son demasiado bajas como para ser medidas con nuestro montaje experimental. Por ello se recurrió a la espectroscopia infrarrojo para determinar las concentraciones (proporcional a la presión a una dada temperatura). Se realizó una curva de calibración a diferentes presiones para la banda a 1908 cm⁻¹ del CH₃OC(O)OOC(O)F, que luego se utilizó para la medición indirecta de las bajas presiones de vapor en el rango de temperaturas 233 - 273 K, mediante la expansión a la celda IR de acero inoxidable (figura 3.1.a).

4.2.5. EQUIPAMIENTO

(a) Espectroscopia vibracional. Los espectros infrarrojos en fase gaseosa fueron registrados utilizando un instrumento FTIR (Bruker IFS 28), en el intervalo de 4200-550 cm⁻¹, y se registraron con una resolución de 2 cm⁻¹ a partir de la integración de 32 interferogramas.

(b) Espectroscopia de RMN. Para las mediciones espectroscópicas de RMN, se condensaron muestras puras y se disolvieron en CDCl₃ dentro de los tubos de RMN. Los espectros se registraron con un espectrómetro Bruker AVANCE II 400 MHz RMN con un cabezal de sonda BBI-Zgradient, operando a 400,16, 100,56, y 365,5

MHz para ^1H , ^{13}C , y ^{19}F , respectivamente. La muestra se midió a 295 K utilizando TMS como referencia.

(c) Espectrometría de masas. Para realizar las mediciones de los espectros de masas, el reactor se sumergió en un baño de nitrógeno líquido y se enfrió a 77 K. Luego fue conectado directamente a la entrada de un Espectrómetro FINNIGAN 3300 F-100, y se evacuó mientras la muestra se mantuvo a la temperatura de nitrógeno líquido. Una vez que la presión alcanzó los 10^{-7} Torr, se dejó calentar a temperatura ambiente y se inyectó la muestra. Los espectros se obtuvieron en el modo de impacto electrónico (EI) con 60 eV de energía de ionización.

(d) Espectroscopia Raman. Los espectros Raman se registraron con el espectroscopio/microscopio confocal Raman LABRAM-HR, Horiba Jobin-Yvon, descrito en la sección 2.1.3.b. La muestra líquida fue condensada en una capsula de Teflon®, trasladada hasta el microscopio en nitrógeno líquido, y el espectro se registró a temperatura ambiente.

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

“Misura ciò che è misurabile, e rendi misurabile ciò che non lo è.”

Galileo Galilei.

4.3.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS NUEVAS MOLÉCULAS $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ Y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$.

4.3.1.a. Caracterización de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$

El nuevo compuesto es un líquido incoloro, estable durante unas pocas horas a temperatura ambiente en un recipiente de acero inoxidable, pero su descomposición es más rápida en presencia de superficies de vidrio.

La presión de vapor de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$, entre las temperaturas 233 y 273 K, sigue la ecuación $\log(p) = 8,623 - 2.061 / T$ (p/mbar , T/K) (Figura 4.1), en donde el punto de ebullición extrapolado es de 366,5 K. Es más alta que la de su análogo fluorado $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$, que alcanza su punto de ebullición a los 318 K[21].

Esto es un indicador de fuertes interacciones intermoleculares en la

fase condensada, que se pueden racionalizar en términos de la diferencia en momentos dipolares entre ambas moléculas. Un cálculo aproximado realizado por DFT indica que el momento dipolar es 2,5 veces mayor para $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ que para su contraparte fluorada.

Debido a la inestabilidad de nuestro producto en la columna de cromatografía, no fue posible llevar a cabo mediciones CG/MC. Por esta razón, se llevaron a cabo inyecciones directas en el espectrómetro de masas. Los iones más importantes

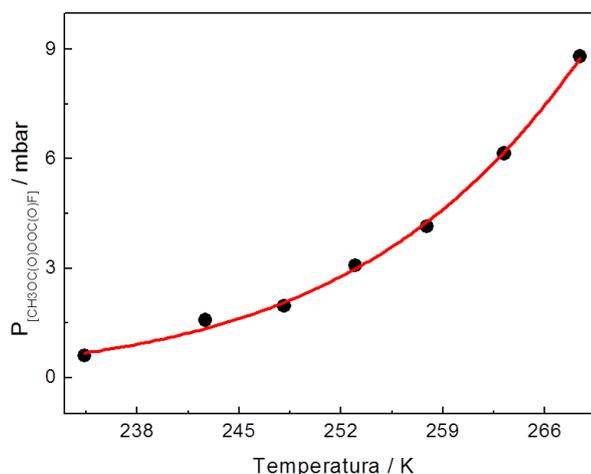


Figura 4.1. Dependencia de la presión de vapor con la temperatura para el compuesto $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$

observados son aquellos con relación carga/masa: $m/z = 31$ y $m/z = 86$, que pueden ser claramente asignados a los iones CH_3O y $\text{C}(\text{O})\text{F}$. Estos fragmentos están de acuerdo con la estructura de nuestro compuesto y dan evidencia acerca de los grupos presentes en la muestra. Otros fragmentos encontrados fueron HF ($m/z = 20$), O_2 ($m/z = 32$), CH_2O ($m/z = 30$), y $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$ ($m/z = 46$). Estos son los productos de la degradación del peróxido que también observamos por espectroscopia IR (el estudio de la descomposición térmica de este peróxido es abordado en el Capítulo 5). Las dos señales más prominentes fueron $m/z = 28$ y 48 , que corresponden a CO y CO_2 respectivamente.

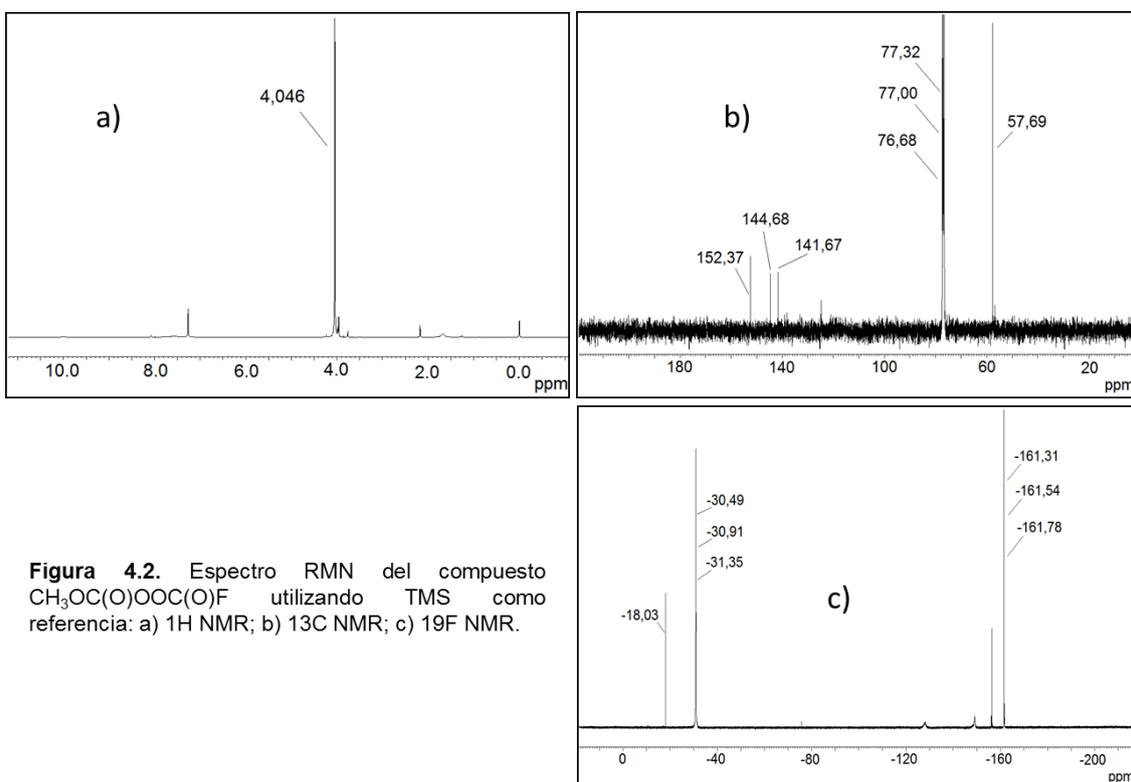


Figura 4.2. Espectro RMN del compuesto $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ utilizando TMS como referencia: a) ^1H NMR; b) ^{13}C NMR; c) ^{19}F NMR.

Los espectros de RMN del compuesto formado están en perfecto acuerdo con el peróxido propuesto, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$. En el espectro de ^1H RMN sólo se encontró una señal singlete a $\delta = 4,05$ ppm correspondiente al grupo CH_3O (Figura 4.2.a); el espectro RMN de ^{13}C muestra dos singletes (Tabla 4.1) y un doblete a $\delta = 143,2$ ppm con una constante de acoplamiento de 302,6 Hz (Figura 4.2.b), y el espectro de ^{19}F RMN presenta una señal en $\delta = -30,9$ ppm correspondiente al grupo $\text{C}(\text{O})\text{F}$ (Figura 4.2.c). En el espectro de ^{19}F también se observó la aparición de SiF_4 ($\delta = -161,5$ ppm) y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$ ($\delta = -18,0$ ppm) como productos secundarios de la reacción. En la Tabla 4.1 los datos espectroscópicos de RMN se comparan con los de peróxidos fluorados y/o hidrogenados similares. Los datos para el mismo tipo de

grupos muestran valores muy similares para los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento.

Evidencia adicional para elucidar la estructura del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ viene dada a partir del análisis de los espectros vibracionales.

Los espectros IR teórico y experimental se muestra en la Figura 4.3, y todos los datos vibracionales se presentan en la Tabla 4.2. Más adelante, en la sección 4.3.3, se explican las consideraciones especiales que se tuvieron en cuenta para confeccionar el espectro teórico.

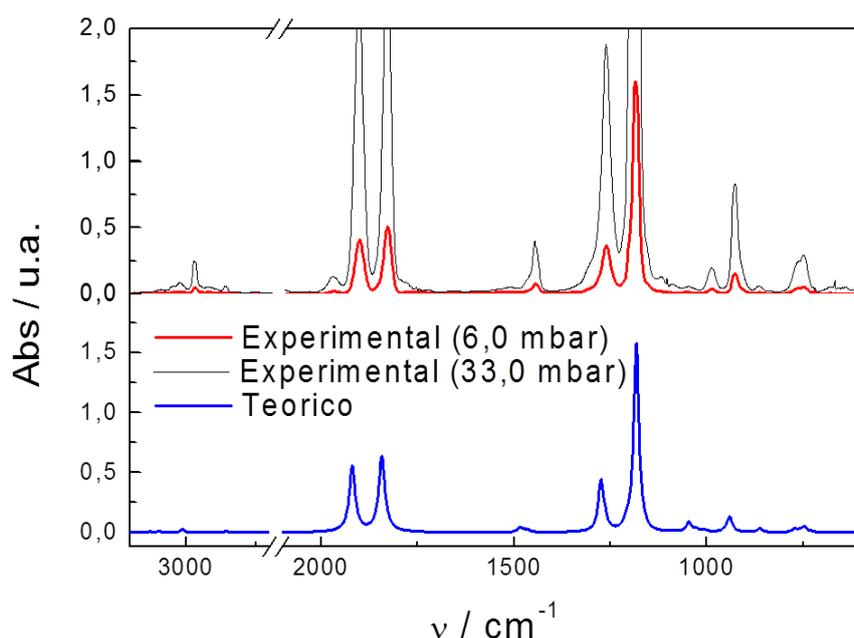


Figura 4.3. Espectro IR experimental y teórico a temperatura ambiente de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$, en la fase gaseosa. Longitud del paso óptico de 23 cm.

El espectro IR muestra bandas características correspondientes al estiramiento $\text{C}=\text{O}$ a 1908 y 1835 cm^{-1} , vibraciones $\text{C}-\text{F}$ en 1189 cm^{-1} , bandas de $\text{C}-\text{O}$ en 1264 y 929 cm^{-1} , y las bandas de la vibración $\text{C}-\text{H}$ a 2973 y 1450 cm^{-1} . La Tabla 4.2 también contiene datos vibracionales de los 27 modos fundamentales obtenidos por la teoría del funcional de la densidad (DFT) con a nivel de teoría B3LYP/6-31++G(d,p).

Compuesto	$\delta_{\text{H}}(\text{CH}_3)$, ppm	$\delta_{\text{F}}(\text{COF})$, ppm	$\delta_{\text{F}}(\text{CF}_3)$, ppm	$\delta_{\text{C}}(\text{CH}_3)$, ppm	$\delta_{\text{C}}(\text{COF})$, ppm	$\delta_{\text{C}}(\text{CF}_3)$, ppm	$\delta_{\text{C}}(\text{OC}(\text{O})\text{OCH}_3)$, ppm	$\delta_{\text{C}}(\text{OC}(\text{O})\text{OCF}_3)$, ppm	$J_{\text{CF}}(\text{COF})$, Hz	$J_{\text{CF}}(\text{CF}_3)$, Hz
$\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$	-	-	-61,3	-	-	119,9	-	145,5	-	269
$\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$	-	-34,9	-59,7	-	142,5	119,2	-	144,8	302	268
$\text{FC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$	-	-37,9	-	-	142,3	-	-	-	302	-
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OCH}_3$	3,8	-	-	54,9	-	-	156,7	-	-	-
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$	3,96	-18,0	-	57,6	146,3	-	-	-	282,6	-
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ (Teórico)	3,91	-25,2	-	56,1	133,5	-	153,2	-	270	-
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ (experimental)	4,05	-30,9	-	57,7	143,2	-	152,4	-	302,6	-
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$	4,03	-	-58,2	54,8	-	119,0	152,5	145,3	-	268

Tabla 4.1: Datos de RMN para $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$ y compuestos similares[21]. Las predicciones teóricas se obtuvieron con el Software ACD / Labs 8.0.

IR Gas ^a	Calculado ^b	asignación/descripción aproximada de los modos de vibración
3022(1)	3196(1)	ν_1/ ν (CH ₃)
2973(3)	3164(1)	ν_2/ ν (CH ₃)
2867(<1)	3076(3)	ν_3/ ν (CH ₃)
1908(26)	1947(42)	ν_4/ ν (C=O) _F
1834(32)	1868(41)	ν_5/ ν (C=O) _H
	1499(1)	ν_6
	1490(1)	ν_7
1451(5)	1478(2)	ν_8/ ν (CH ₃)
1264(23)	1281(44)	ν_9/ ν (O-C-O) _H
	1214(4)	ν_{10}
1188(100)	1187(100)	ν_{11}/ ν (O-C-O) _F
	1174(<1)	ν_{12}
1050(1)	1072(1)	ν_{13}/ ν (O-O) _H
990(2)	1004(2)	ν_{14}/ ν (O-O) _F
	939(3)	ν_{15}
931(10)	936(11)	ν_{16}/ ν (C-O-O-C)
751(3)	763(3)	ν_{17}/ ν (C=O)

738(4), ν_{18} ; 720(<1), ν_{19} ; 677(<1), ν_{20} ; 582(1) and 588(1)_{exp}, ν_{21} ; 390(2), ν_{22} ; 361(1), ν_{23} ; 328(<1), ν_{24} ; 248(1), ν_{25} ; 151(<1), ν_{26} ; 112(<1), ν_{27} .

Tabla 4.2. Números de onda experimental y Calculo vibracional para el conformero anti-syn-syn-syn.^a Máximo relativo en cada banda (Intensidad entre parentesis). ^b B3LYP/6-311+G(d). (Intensidad relativa entre paréntesis).

Por último, en la figura 4.4 se presenta una comparación del espectro Raman con un espectro IR, y a su vez con los espectros teóricos de cada uno. Como se dijo anteriormente, algunas bandas inactivas en infrarrojo presentan gran intensidad en Raman. Esto se debe a que, mientras que en la espectroscopia IR los modos vibracionales son activos si presentan un cambio en el momento dipolar, en espectroscopia Raman los modos son activos siempre y cuando se produzca un cambio en la polarizabilidad. De esta manera, por ejemplo, los modos del grupo carbonilo presentan gran intensidad en IR (entre 1800 y 1900 cm⁻¹), mientras que son inactivos en Raman. Por otra parte, las bandas de los estiramientos simétricos de los hidrógenos del grupo metilo presentan bandas intensas en Raman (entre 2900 y 3100 cm⁻¹), y casi nula intensidad en IR.

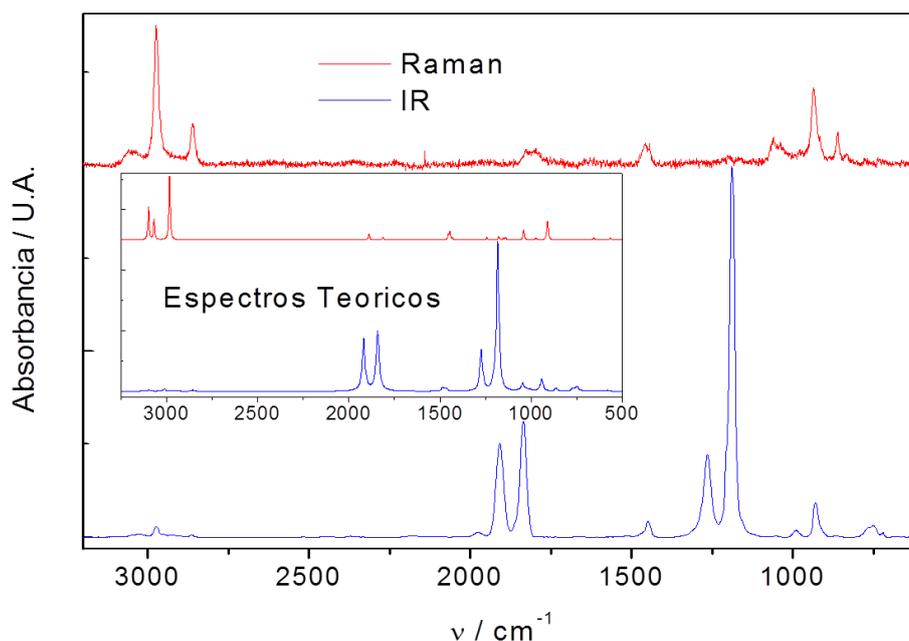


Figura 4.4. Espectros Raman e IR de la molécula $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$.

Toda esta información nos permite asegurar que el producto de la reacción entre CH_3OH y $\text{FC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ es efectivamente el peróxido $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$. Además de este producto también se detectó HF , como se verá en secciones siguientes.

4.3.1.b. Caracterización de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$

En la caracterización del peróxido $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$ se utilizaron las espectroscopias IR y RMN, y la espectrometría de masas.

Al igual que el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$, se llevaron a cabo inyecciones directas en el espectrómetro de masas. Las señales más intensas son aquellos con relación carga/masa: $m/z = 31$ y $m/z = 113$, que pueden asignarse a los iones CH_3O y $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})$. Estos fragmentos están de acuerdo con la estructura de nuestro compuesto y dan evidencia acerca de los grupos presentes en la muestra. Otros fragmentos encontrados que también se corresponden con el compuesto propuesto fueron el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})$ ($m/z = 59$) y CF_3 ($m/z = 69$). Además, se encontraron otros fragmentos que podrían surgir de la ruptura: O_2 ($m/z = 32$), CH_2O ($m/z = 30$) y $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$ ($m/z = 46$), CF_2O ($m/z = 66$) y CO_2 ($m/z = 48$). Si bien no se encontró el ion molecular del peróxido (la energía de ionización es demasiado grande, por lo que es probable que la molécula se rompa antes de llegar al detector) el análisis de los fragmentos nos permite identificar algunos grupos funcionales que presenta nuestro producto de reacción.

El espectro RMN está en perfecto acuerdo con la estructura de la molécula $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$. En el espectro ^1H RMN sólo se detecta una señal singlete a 4,03 ppm correspondiente al grupo CH_3O (Tabla 4.1). En relación a este grupo, también se encontró una señal característica a 54,8 ppm en el espectro ^{13}C RMN. También en este espectro se distingue una señal a 152,5 ppm correspondiente a $\text{O}-\text{C}-\text{O}_\text{H}$ característica del grupo $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})-$ (que forma parte también de moléculas similares como $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OCH}_3$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$). Por otra parte, en este espectro de ^{13}C se observa una señal cuádruplete a 119,0 ppm correspondiente al carbono del grupo $-\text{CF}_3$, y una a 145,3 ppm correspondiente al $-\text{OC}(\text{O})\text{OCF}_3$. En el espectro ^{19}F RMN se observa una señal a -58,2 ppm característica del grupo $-\text{CF}_3$.

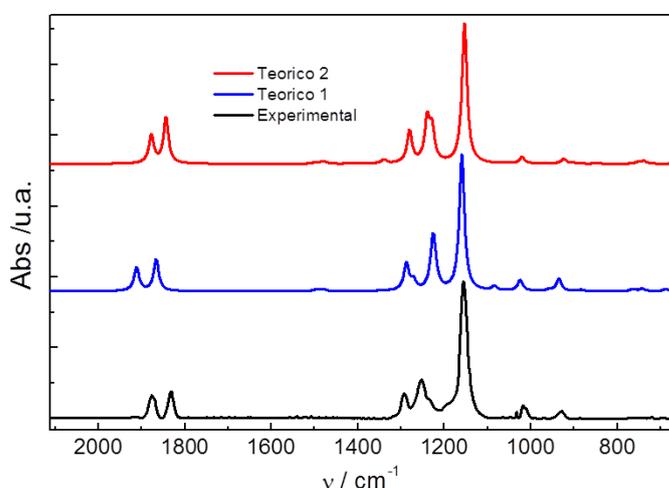


Figura 4.5. Espectro IR experimental y teórico a temperatura ambiente de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$, en la fase gaseosa. Longitud del paso óptico de 23 cm.

En particular, se observa una buena correlación entre las bandas de los grupos carbonilo a 1860 y 1910 cm^{-1} , las bandas de las vibraciones simétricas y antisimétricas de C-O a 1286 y 1160 cm^{-1} , las bandas del grupo CF_3 a 1227 cm^{-1} y las bandas menos intensas a 1500 cm^{-1} correspondientes al grupo CH_3 .

En la tabla 4.3 se comparan las bandas de absorción experimentales y teóricas, así como una asignación o descripción aproximada de los modos de vibración.

Por último, la espectroscopia IR aportó información complementaria para terminar de elucidar la estructura de la molécula. En la Figura 4.5 se muestra el espectro experimental del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$ y el espectro simulado de los dos conformeros más estables de esta molécula.

En particular, se observa una buena correlación entre las bandas de los grupos carbonilo a 1860 y 1910 cm^{-1} , las bandas de las vibraciones simétricas y antisimétricas de C-O a 1286 y 1160 cm^{-1} , las bandas del grupo CF_3 a 1227 cm^{-1} y las bandas menos intensas a 1500 cm^{-1} correspondientes al grupo CH_3 .

IR Gas ^a	Calculado ^b	asignación/descripción aproximada de los modos de vibración
3098(<1)	3195(<1)	ν_1/ ν (CH ₃)
2975(1)	3163(1)	ν_2/ ν (CH ₃)
2843(<1)	3076(2)	ν_3/ ν (CH ₃)
1877(17)	1912(17)	ν_4/ ν (C=O) _F
1832(20)	1866(23)	ν_5/ ν (C=O) _H
	1500(1)	ν_6
	1491(1)	ν_7
1457(1)	1478(1)	ν_8/ ν (CH ₃)
1292(18)	1287(20), 1271(7)	ν_9/ ν (O-C-O) _H
1253(28)	1227(26), 1223(18)	ν_{10}
	1212(1)	ν_{11}/ ν (O-C-O) _F
1156(100)	1175(<1), 1159(100)	ν_{12}
1065(1)	1083(3)	ν_{13}/ ν (O-O) _H
1018(10)	1024(7)	ν_{14}/ ν (O-O) _F
	957(1)	ν_{15}
929(5)	934(8)	ν_{16}/ ν (C-O-O-C)
	883(1)	ν_{17}
	766(1), 760(1)	$\nu_{18}/$
719(1)	741(2)	ν_{19}/ ν (C=O)

716(<1), ν_{20} ; 687(1), ν_{21} ; 599(<1) y 545(<1)_{exp}, ν_{22} ; 420(<1), ν_{23} ; 376(<1) y 367(2), ν_{24} ; 337(<1), ν_{25} ; 280(<1) y 241(<1), ν_{26} ; 167(<1) y 140(<1), ν_{27} ; 115(<1) y 107(<1), ν_{28} .

Tabla 4.3. Números de onda experimental y Calculo vibracional para el conformero anti-syn--syn-syn-syn.^a Máximo relativo en cada banda (Intensidad entre parentesis).^b B3LYP/6-311++G(d,p). (Intensidad relativa entre paréntesis).

De esta manera, los productos de reacción fueron caracterizados. A continuación se presentan los mecanismos de reacción propuestos que podrían dar lugar a estos peróxidos.

4.3.2. ESTUDIO CINÉTICO Y MECANISMOS DE LAS REACCIONES ENTRE CH₃OH Y PERÓXIDOS FLUORADOS.

En un experimento típico, el reactor se carga con diferentes presiones parciales de CH₃OH (entre 10 y 35 mbar), y ~3 mbar de peróxido se cargó en todos los casos para simular las condiciones de pseudo primer orden. Debido a la inestabilidad de los peróxidos por encima de 30°C, y que la presión de vapor del metanol debe ser superior a 35 mbar, se eligió 25 °C como la temperatura de trabajo en todos los casos. En estas condiciones se construyeron curvas de $\ln [C]$ en función del tiempo, y se obtuvieron las constantes de velocidad para las reacciones de todos los peróxidos con metanol.

En particular, se eligieron las bandas a 1055 cm⁻¹ que pertenece a CH₃OH y la de los peróxidos a 1903 cm⁻¹ perteneciente a FC(O)OOC(O)F, 1915 cm⁻¹ del CF₃OC(O)OOC(O)F, y 1863 cm⁻¹ del CF₃OC(O)OOC(O)OCF₃ para controlar su desaparición con el tiempo. La reacción se detuvo cuando las bandas de los peróxidos casi habían desaparecido. Las bandas a 1834 cm⁻¹, a 1832 cm⁻¹, y 1818 cm⁻¹ se utilizaron para seguir la formación de CH₃OC(O)OOC(O)F, CH₃OC(O)OOC(O)OCF₃ y CH₃OC(O)OOC(O)OCH₃ respectivamente.

4.3.2.a. CH₃OC(O)OOC(O)F

En el gráfico 4.6 se presentan los espectros de reactivos (30 mbar de CH₃OH y 10 mbar de FC(O)OOC(O)F) a diferentes tiempos de reacción. Se observó la disminución de la banda del peróxido a 1910 cm⁻¹ y del metanol a ~2900 cm⁻¹, el corrimiento de la banda del grupo -OC(O)F del peróxido a 1175 cm⁻¹ hacia número de onda superior, y la aparición de bandas (1834, 1264 y 1188 cm⁻¹) correspondientes al intermediario ya caracterizado CH₃OC(O)OOC(O)F, las que desaparecen a tiempos más largos.

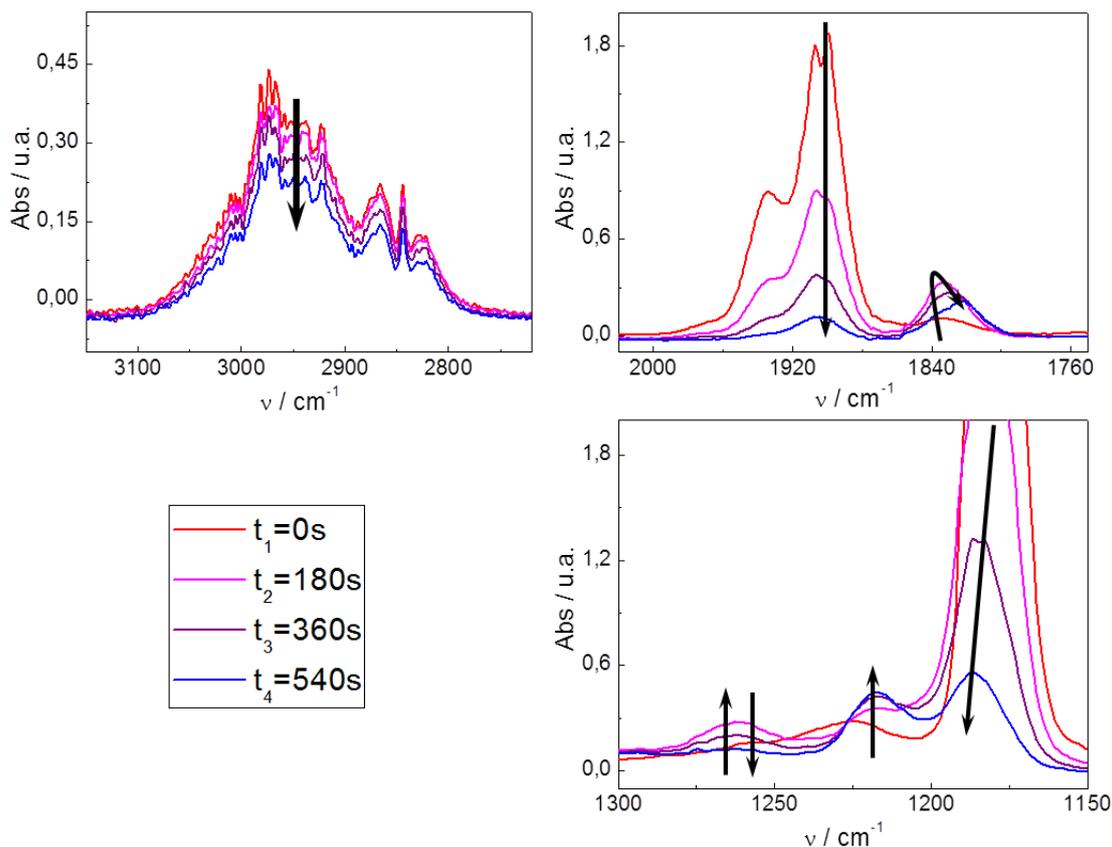


Figura 4.6. Espectros de la reacción entre CH_3OH y FC(O)OOC(O)F para distintos tiempos: 0, 3, 6 y 9 minutos.

El mecanismo de reacción entre estos compuestos es similar al presentado en el capítulo anterior entre alcoholes y compuestos derivado de ácido. Pueden reaccionar en una etapa concertada para formar $\text{CH}_3\text{OC(O)OOC(O)F}$ y HF , como se indica en la reacción (4.1):



Otro camino de reacción posible luego del ataque nucleofílico sería la formación de $\text{CH}_3\text{OC(O)F}$ y FC(O)OOH , como se indica por la reacción (4.2):



Si bien existen diversos estudios acerca del radical $\text{FC(O)OO}\cdot$ en experimentos de matriz y la existencia del mismo ha sido propuesta en fase gaseosa[37,38], a la fecha no existe evidencia experimental a cerca de la existencia de la especie FC(O)OOH , por lo que es válido suponer que será inestable y reaccionará rápidamente para formar sub-productos.

De acuerdo a los productos detectados, las únicas etapas posibles para esta reacción deben ser (4.1) y (4.2). La cuantificación de la cantidad de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$ con un espectro de referencia (calibrado a partir de muestras puras almacenadas en nuestro repositorio) indica un 4% de formación de este sub-producto. Se puede afirmar que el cociente $k_{4.1}/(k_{4.1}+k_{4.2})$ (*branching ratio*) es de 0,96. Sin embargo, vale aclarar que estas constantes de velocidad son "globales" en el sentido de que podría existir algún efecto catalítico con la superficie.

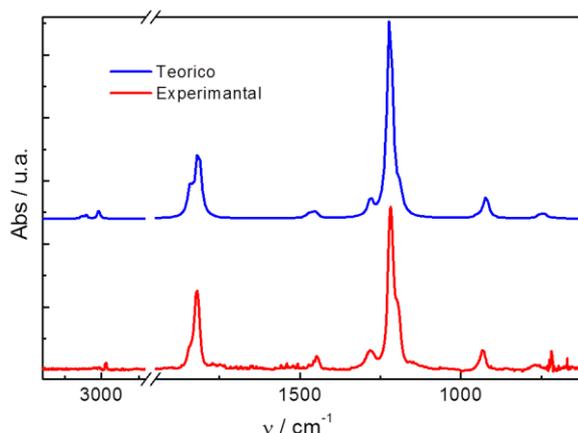
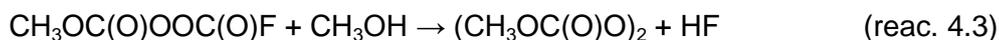


Figura 4.7. Espectro IR experimental y teórico a temperatura ambiente de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCH}_3$.

En la figura 4.7 se muestra el espectro del producto de reacción en exceso de CH_3OH . La reacción transcurre hacia la formación de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCH}_3$ y HF , como se muestra en la ecuación 4.3:



Un estudio cinético de las reacciones 4.3 y 4.1 indica que la velocidad de estas dos reacciones es similar ya que ambas implican el ataque de metanol al fragmento $-\text{OC}(\text{O})\text{F}$. La constante de velocidad global experimental para la reacción 4.1 fue de $1,4 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mientras que para la reacción 4.3 la constante de velocidad global es $1,3 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$. En la figura 4.8 se muestra el gráfico de las constantes de pseudo-primer orden en función de la concentración de metanol para la reacción $\text{FC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F} + \text{CH}_3\text{OH}$.

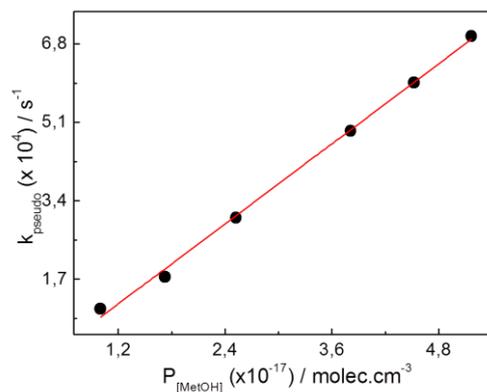


Figura 4.8. Gráfico de constantes de pseudo-primer orden (s^{-1}) en función de la presión de metanol ($\text{moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}$).

En la figura 4.9 se muestra el progreso de la reacción en función del tiempo. En este gráfico podemos observar la formación de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ como intermediario de reacción, y del producto $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCH}_3$, el cual alcanza su presión de vapor ($\sim 1,5 \text{ mbar}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) a los 20 minutos del inicio de reacción. Este

gráfico se creó a partir de las bandas de absorción: 2937 cm^{-1} del metanol, 1933 cm^{-1} del $(\text{FC}(\text{O})\text{O})_2$, 1818 cm^{-1} del $(\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{O})_2$, y 1834 cm^{-1} del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$.

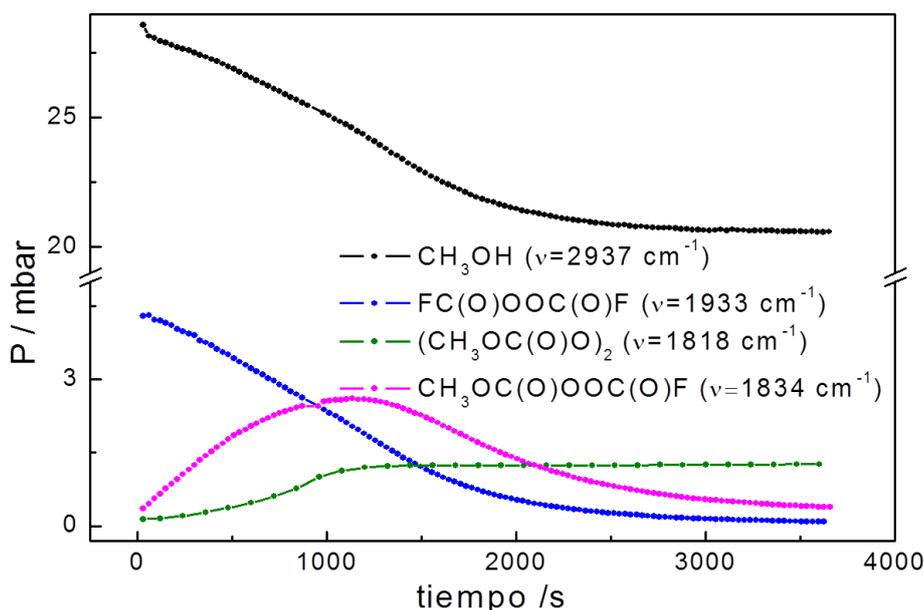


Figura 4.9. Presiones de vapor en función del tiempo para la reacción entre CH_3OH y $\text{FC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$.

Por estas razones, el $\text{FC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ debe estar en exceso cuando el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ es la molécula a sintetizar, de lo contrario nuestro único producto será $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCH}_3$ y HF .

Hemos observado que el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ es estable durante un par de horas a temperatura ambiente, al igual que otros peróxidos fluorocarboxigenados (es decir $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$, [22] $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$, [23] y $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOCF}_3$ [22]). Sin embargo, como se ha dicho, su descomposición es catalizada en un recipiente de vidrio.

Las posibles vías de descomposición homogéneas son discutidas en el capítulo 5. Un estudio de los estados de transición de esta reacción se presenta en la sección 4.3.3.

4.3.2.b. $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$

De manera similar, la reacción con $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ ocurre mediante el ataque nucleofílico por parte del metanol al grupo $-\text{C}(\text{O})\text{F}$ del peróxido:



Nuevamente podría ocurrir la formación de $\text{CH}_3\text{OC(O)F}$, en cuyo caso se formará la especie $\text{CF}_3\text{OC(O)OOH}$:



El peróxido $\text{CF}_3\text{OC(O)OOH}$ probablemente se descomponga rápidamente para formar otros productos. Nuevamente, la “branching ratio” de esta reacción es cercana a 1, ya que predominan el $\text{CH}_3\text{OC(O)OOC(O)OCF}_3$ y HF.

En la figura 4.10 se muestran el espectro de los reactivos y el de los productos luego de 10 minutos de reacción. A este tiempo de reacción el producto mayoritario es $\text{CH}_3\text{OC(O)OOC(O)OCF}_3$. Sin embargo (si el metanol se encuentra en exceso), a tiempos más largos (del orden de 24 horas), este peróxido puede seguir reaccionando con metanol para formar $\text{CH}_3\text{OC(O)OOC(O)OCH}_3$ y HF.

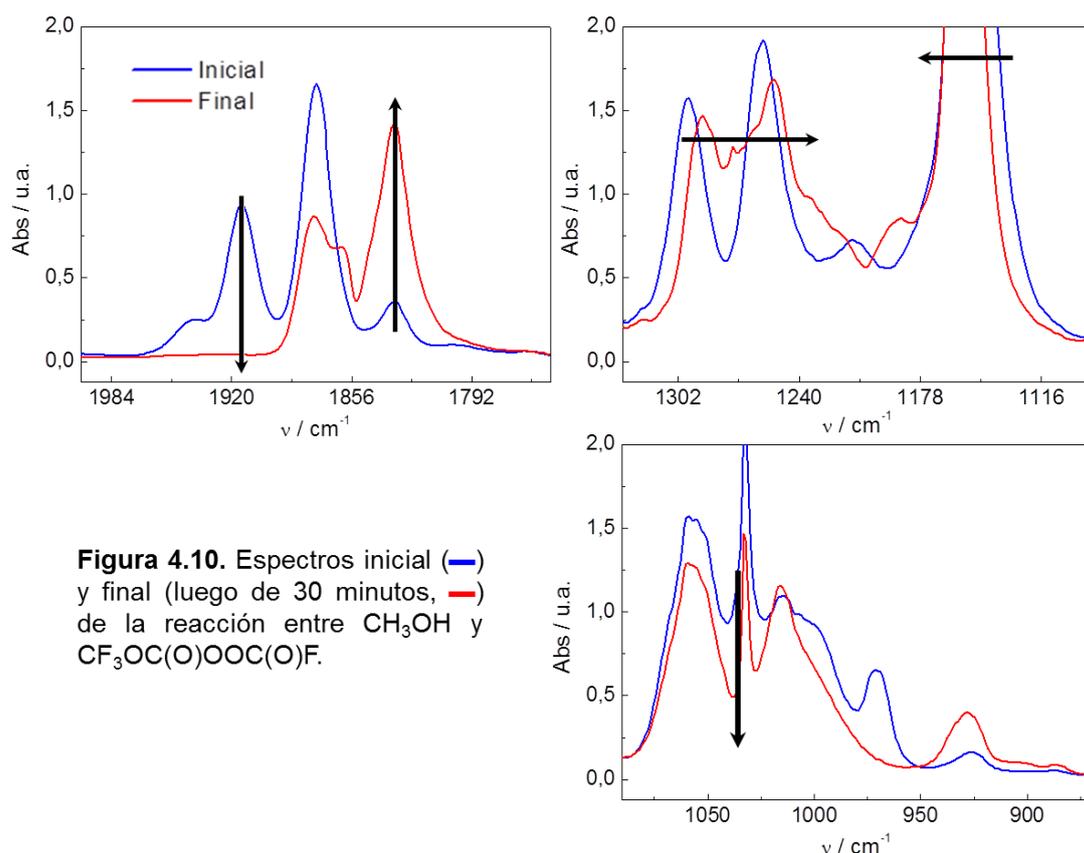


Figura 4.10. Espectros inicial (—) y final (luego de 30 minutos, —) de la reacción entre CH_3OH y $\text{CF}_3\text{OC(O)OOC(O)F}$.

En la figura 4.11 se comparan los productos de la reacción a tiempos largos con el espectro del $\text{CH}_3\text{OC(O)F}$ (NIST) y con el del peróxido $(\text{CH}_3\text{OC(O)O})_2$ obtenido mediante la reacción descrita en la sección anterior. Estas moléculas han sido

identificadas entre los productos de la reacción a tiempos largos y en condiciones de exceso de metanol.

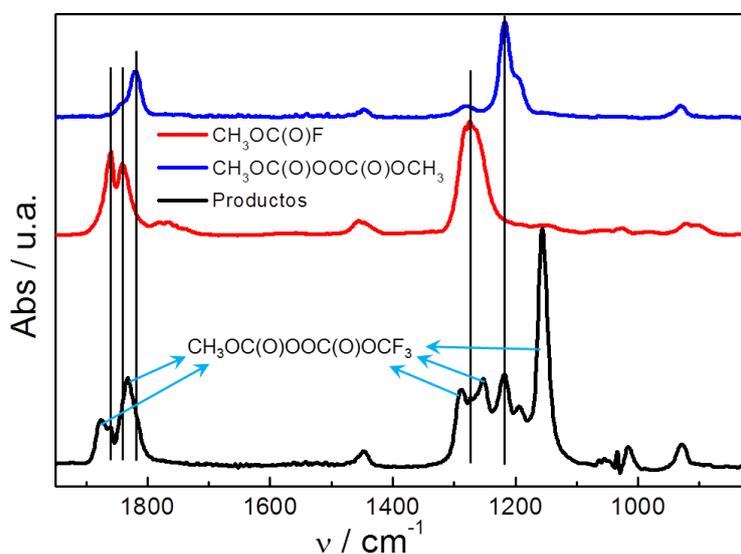


Figura 4.11. Comparación entre el espectro de los productos luego de un día de reacción ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{CF}_3\text{OC(O)OOC(O)OCF}_3$) y espectros de bibliografía del $\text{CH}_3\text{OC(O)F}$ y $(\text{CH}_3\text{OC(O)O})_2$.

De esta manera, el $\text{CH}_3\text{OC(O)OOC(O)OCF}_3$ actúa como intermediario de reacción, y puede seguir reaccionando con metanol:



Es conocido que el CF_3OH se descompone rápidamente a temperatura ambiente para formar HF y CF_2O [24]. Este último podría, a su vez, reaccionar con metanol según la reacción 3.1 para formar $\text{CH}_3\text{OC(O)F}$ y HF.

En la tabla 4.4 se presentan los valores de las constantes de velocidad de la reacción de distintas moléculas fluoradas con metanol. k_1 es la constante de formación del intermediario fluoro-hidrogenado, mientras que k_2 es la constante de velocidad entre del compuesto totalmente hidrogenado (reacciones 3.3, 4.3 y 4.6).

La constante para la reacción 4.4 ($4,0 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$) es un orden de magnitud superior a la constante de la reacción 4.6 ($2,9 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Esta diferencia en las velocidades de reacción podría deberse a dos razones. Por un lado, cuando el fluor actúa como grupo saliente el enlace formado H-F es muy fuerte, y el sistema se estabiliza desde el punto de vista energético (esto se discute en mayor detalle en la siguiente sección). Por otro lado, el ataque nucleofílico en la reacción 4.6

presenta un mayor impedimento estérico, por lo que es de esperar que esta reacción sea más lenta.

Reactivos	k_1 (exp) ($\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	k_2 (exp) ($\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
CF_2O	$8,3 \cdot 10^{-21}$	Muy lenta
$(\text{FC}(\text{O})\text{O})_2$	$1,4 \cdot 10^{-21}$	$1,3 \cdot 10^{-21}$
$\text{FC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$	$4,0 \cdot 10^{-21}$	$2,9 \cdot 10^{-22}$
$(\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{O})_2$	$3,0 \cdot 10^{-22}$	$2,9 \cdot 10^{-22}$

Tabla 4.4: Constantes de velocidad para reacciones de compuestos fluorados con metanol.

De manera semejante a lo planteado en la reacción 4.6, el peróxido $(\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{O})_2$ podría reaccionar con metanol de forma lenta.



La constante de velocidad de esta reacción es un orden de magnitud inferior a la de las reacciones de metanol con moléculas que presentan grupos $-\text{C}(\text{O})\text{F}$ (tabla 4.4). Luego, esta molécula sigue reaccionando para formar $(\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{O})_2$, según la reacción 4.6.

Con el fin de obtener mayor información acerca de las energías involucradas, en la siguiente sección se presentan cálculos teórico-cuánticos que ayudan en la elucidación del mecanismo de reacción.

4.3.3. CÁLCULOS TEÓRICO-CUÁNTICOS.

Se realizaron cálculos Ab-initio con el paquete de programas Gaussian 09. [25] Se utilizó en todos los casos DFT, con el método funcional híbrido de Becke de tres parámetros, usando la correlación de Lee-Yang-Parr (B3LYP) con la base 6-31++G(d,p). La superioridad de los métodos DFT sobre otros métodos, como Hartree-Fock (HF), para el estudio de sistemas fluorooxygenados ha sido ampliamente demostrado. [26-28] Además, las frecuencias de vibración armónicas y las energías de punto cero (ZPE) se calcularon con el mismo nivel de teoría para comprobar si los puntos estacionarios obtenidos eran isómeros o estados de transición de primer orden. Todos los confórmeros calculados sólo tenían frecuencias reales, mientras que los

estados de transición presentan una única frecuencia imaginaria (negativa). La determinación de la matriz de Hesse también permitió el cálculo de parámetros termoquímicos para los conformeros a 298,15 K. El método DFT se ha aplicado a la determinación de los parámetros geométricos de los compuestos hidro-fluoro-carbo-oxygenados, dando resultados muy precisos, comprobados con experimentos de difracción de electrones en fase gaseosa. [29-31] Dado que estamos interesados en los mínimos de la superficie de energía potencial, y los métodos DFT tienen en cuenta la energía de correlación de electrones sólo en parte, [32] consideramos que el método B3LYP/6-31++G(d,p) es adecuado para describir las energías relativas de los isómeros. Se quitaron todas las restricciones de simetría en todos los casos.

4.3.3.a. CH₃OC(O)OOC(O)F

Se encontraron ocho mínimos en la PES del CH₃OC(O)OOC(O)F, de acuerdo con las posiciones syn/anti de los tres diedros Φ_1 - Φ_2 - Φ_3 , donde Φ_1 representa la posición del enlace CH₃-O con respecto al enlace C=O, Φ_2 define la posición del enlace

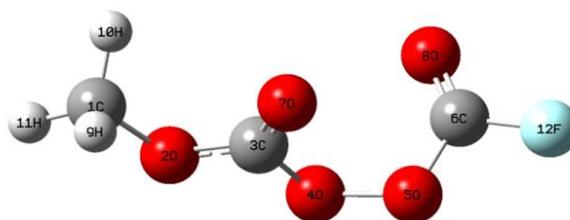


Figura 4.12. Estructura Calculado para el conformero más estable del CH₃OC(O)OOC(O)F, anti-syn-syn-syn.

C=O con respecto al enlace O-O y Φ_3 da la posición de este último grupo con respecto al C=O del grupo fluorofornilo. Para todos los conformeros, el esqueleto C-O-O-C tiene configuración *gauche*, y el diedro H-C-O-C es *anti*. Las geometrías de los ocho conformeros, *syn-syn-syn*, *syn-syn-anti*, *anti-syn-syn*, *anti-syn-anti*, *syn-anti-syn*, *syn-anti-anti*, *anti-anti-syn* y *anti-anti-anti*, fueron optimizados y no se utilizaron restricciones de simetría. En este nivel de la teoría, el conformero *syn-syn-syn*, representado en la figura 4.12, resultó ser el más estable. En la tabla 4.5 se puede observar que a temperatura ambiente, los cálculos predicen que el *syn-syn-syn* y el rotámero *syn-anti-syn* representan más del 90% de la población total de esta molécula. De hecho, el espectro de IR calculado en la Figura 4.3 se ha construido como la suma de los dos rotámeros con sus poblaciones relativas. Se puede observar que la correspondencia entre el cálculo y el experimento muestra un acuerdo notable, no sólo a causa de las posiciones de las bandas, sino también de sus intensidades.

Confórmero	E+ZPE (H) (Hartree)	$\Delta E+ZPE$ (kcal mol ⁻¹)	Población Relativa (%)
syn-syn-syn	-592,03117939	0,00	64,40
anti-syn-syn	-592,02533716	3,67	0,15
syn-anti-syn	-592,02998393	0,75	29,48
syn-syn-anti	-592,02838731	1,75	5,70
anti-anti-syn	-592,01238869	11,79	<0,01
anti-syn-anti	-592,02237881	5,52	0,01
syn-anti-anti	-592,02613520	3,17	0,26
anti-anti-anti	-592,01171697	12,21	<0,01

Tabla 4.5: Energías de los confórmeros del CH₃OC(O)OOC(O)F, y población relativa en base a estas energías.

En la Figura 4.13 se puede observar una vista detallada del espectro de absorción en la región entre 2040 a 1690 cm⁻¹. El mismo presenta una comparación entre el espectro experimental (línea sólida roja), con las bandas de los espectros teóricos del conformero *syn-syn-syn* (línea de puntos marrón) y *syn-anti-syn* (línea de trazos verde), que a su vez forman el espectro simulado (línea continua azul, suma de los espectros marrón y verde) a partir de sus contribuciones poblacionales (Boltzmann)

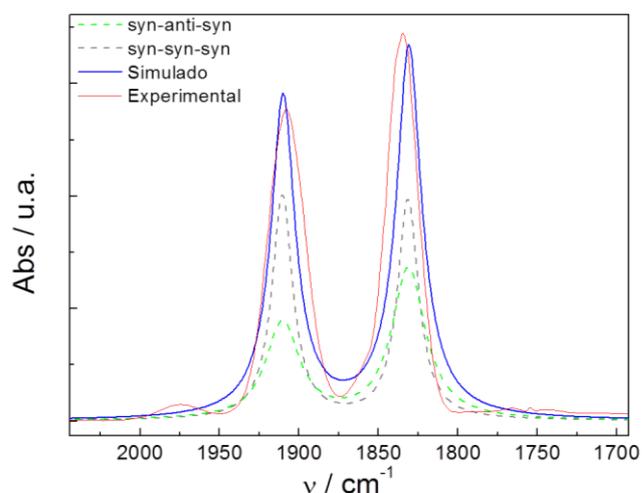


Figura 4.13. Espectros IR teórico y experimental del CH₃OC(O)OOC(O)F, en la fase de gas.

concuerta en gran medida con el experimental.

24,9 y 69,1%. El espectro experimental presenta absorción más intensa para el estiramiento C=O del grupo CH₃OC(O)O- en 1834 cm⁻¹ que para el estiramiento C=O del grupo FC(O)O- a 1908 cm⁻¹. Esto es lo opuesto a lo obtenido para el cálculo teórico del conformero más estable *syn-syn-syn* (marrón). Sin embargo, si se tiene en cuenta la población relativa de los dos confórmeros, el espectro simulado (azul)

distancia (Å)		Angulo (grados)	
¹ C- ⁹ H	1,09145	¹¹ H- ¹ C- ² O	104,82965
¹ C- ² O	1,44953	¹ C- ² O- ³ C	115,13630
² O- ³ C	1,32446	² O- ³ C- ⁷ O	129,60058
³ C- ⁷ O	1,19961	² O- ³ C- ⁴ O	104,61326
³ C- ⁴ O	1,39419	³ C- ⁴ O- ⁵ O	109,03863
⁴ O- ⁵ O	1,43152	⁴ O- ⁵ O- ⁶ C	109,49066
⁵ O- ⁶ C	1,36201	⁵ O- ⁶ C- ⁸ O	130,10082
⁶ C- ⁸ O	1,18378	⁵ O- ⁶ O- ¹² F	104,22045
⁶ C- ¹² F	1,33632	δ (¹¹ H- ¹ C- ² O- ³ C)	179,78536
		δ (¹ C- ² O- ³ C= ⁷ O)	2,04765
		δ (² O- ³ C- ⁴ O- ⁵ O)	-174,78386
		δ (³ C- ⁴ O- ⁵ O- ⁶ C)	-88,89159
		δ (⁴ O- ⁵ O- ⁶ C= ⁸ O)	3,08905

Tabla 4.6: Parámetros geométricos del conformero anti-syn-syn a partir de cálculos ab-initio.

Las frecuencias de vibración se obtuvieron sin el uso de ningún factor de escala. Los números de onda calculados y experimentales, así como las intensidades de cada banda, se presentaron en la Tabla 4.2, donde se puede observar que están en buen acuerdo, dentro del error esperado para las posiciones de las bandas calculadas. La asignación de los modos normales se basa en una comparación entre las posiciones de las bandas calculadas y las observadas experimentalmente. Sólo se presenta en la tabla una descripción cualitativa de los modos de estiramiento más importantes, debido al gran acoplamiento entre los diferentes modos de *flexión* y *torsión*.

Los parámetros geométricos encontrados para el conformero más estable se presentan en la Tabla 4.6. Se puede ver que sólo hay una distancia C-H en la tabla, ya que todos los enlaces C-H tienen la misma longitud. Las características más interesantes en la estructura de los peróxidos son el ángulo diedro alrededor del enlace O-O $\Phi_{X-O-O-X}$ y la distancia de enlace O-O. Para los peróxidos que poseen dos sustituyentes fuertemente tomadores de electrones (por ejemplo X = F o Cl) o para

aquellos que presentan sustituyentes con hibridación sp^2 (RC(O) o NO_2), los ángulos de los diedros $\Phi_{X-O-O-X}$ en general valen alrededor de 90° . Con respecto a esto último, el valor calculado para $\Phi_{C-O-O-C}$ ($88,9^\circ$) se encuentra en acuerdo con esta tendencia. Este valor es aún más alto que los valores experimentales reportados para los compuestos relacionados $CF_3C(O)OOC(O)CF_3$ [33] ($86,5^\circ$) y $FC(O)OOC(O)F$ [13] ($85,5^\circ$), aunque la diferencia puede ser atribuida al conjunto de bases utilizadas, debido a que la misma discrepancia se observó entre el valor teórico de $FC(O)OOC(O)F$ ($94,6^\circ$) utilizando nivel de cálculo B3LYP/631+G*, [17] y el $CF_3OC(O)OOC(O)F$ ($91,7^\circ$) con B3LYP/6311+G*. [34] Vale la pena mencionar que el método B3LYP/6-31+G* muestra un aumento para este diedro en la secuencia $CH_3OC(O)OOC(O)F$, $CF_3OC(O)OOC(O)F$ y $FC(O)OOC(O)F$, donde los valores son $88,9^\circ$, $91,7^\circ$, y $94,6^\circ$, respectivamente. La tendencia es que el ángulo del diedro es más grande cuando la electronegatividad de los grupos unidos al fragmento -C(O)OOC(O)F aumenta.

Al estudiar las energías de enlace de los distintos peróxidos, se observa un efecto de “*bloqueo*” por parte de los grupos carbonilo que estabiliza el enlace O-O. Sin embargo, este efecto puede no ser lo suficientemente fuerte como para superar el efecto de la electronegatividad en el diedro. Para verificar esta tendencia es necesario realizar experimentos de difracción de electrones en fase gaseosa. La distancia atómica O-O ($1,431 \text{ \AA}$) es comparable con las de otros peróxidos fluorados como $CF_3C(O)OOC(O)CF_3$ ($1,426 \text{ \AA}$ experimental, $1,427 \text{ \AA}$ B3LYP / 631G*), [33] $FC(O)OOC(O)F$ ($1,419 \text{ \AA}$ experimental, $1,436 \text{ \AA}$ B3LYP / 631+G*), [13] CF_3OOCF_3 ($1,42 \text{ \AA}$ experimental), [34] y $CF_3C(O)OONO_2$ ($1,408 \text{ \AA}$ experimental, $1,393 \text{ \AA}$ B3PW91 / 6-311+G*). [35] Es muy similar a la calculada para $CF_3OC(O)OOC(O)F$ ($1,43 \text{ \AA}$ B3LYP / 6311+G(d)). [34] Es evidente que no hay diferencias significativas entre los valores experimentales y calculados en las longitudes de enlace O-O.

Desde el punto de vista de las energías de activación, y los posibles mecanismos, la reacción 4.1 podría ocurrir mediante dos procesos diferentes. Uno de ellos es una etapa concertada, en donde se forma un estado de transición de cuatro centros (TS-concertado) para luego eliminar HF y formar la molécula de $CH_3OC(O)OOC(O)F$ (figura 4.14 línea azul).

Por otro lado, el mecanismo podría transcurrir en dos etapas, con la formación de un intermediario alcohol, $\text{CH}_3\text{OCF}(\text{OH})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ (con estados de transición TS1-OH y TS2-OH), y la posterior eliminación del HF (rojo). Sin embargo, esta vía de reacción presenta mayor energía de activación que

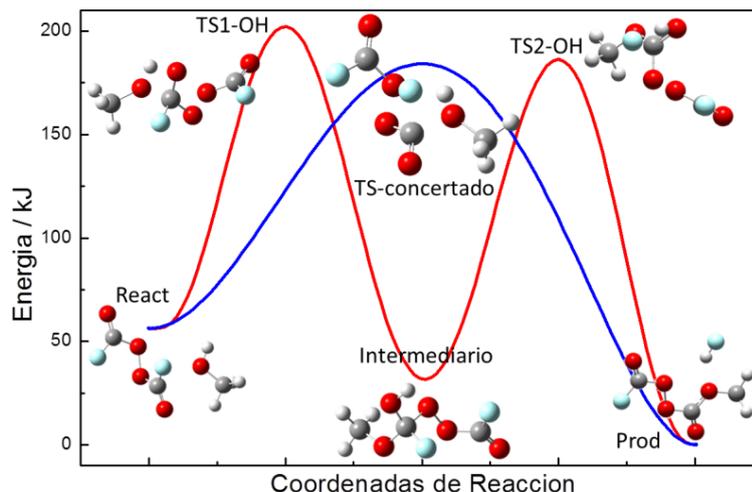


Figura 4.14. Energías de activación de los diferentes mecanismos que podrían encontrarse involucrados en la reacción entre CH_3OH y $(\text{FC}(\text{O})\text{O})_2$.

la etapa concertada (azul), por lo que la reacción ocurriría mediante la formación de un estado de transición de cuatro centros, y con una energía de activación de $128,63 \text{ kJ mol}^{-1}$. En la figura 4.14 se muestran las estructuras de los mínimos en la PES y la de los tres estados de transición.

La reacción de formación del peróxido completamente hidrogenado, $(\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{O})_2$, transcurre de forma similar. La energía de activación para la etapa concertada de esta reacción es $131,38 \text{ kJ mol}^{-1}$.

4.3.3.b. $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$

De manera análoga, se encontraron 16 mínimos en la PES del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$, de acuerdo con las posiciones syn/anti de los cuatro diedros Φ_1 - Φ_2 - Φ_3 - Φ_4 , donde Φ_1 representa la posición del enlace CH_3 -O con respecto al enlace $\text{C}=\text{O}$, Φ_2

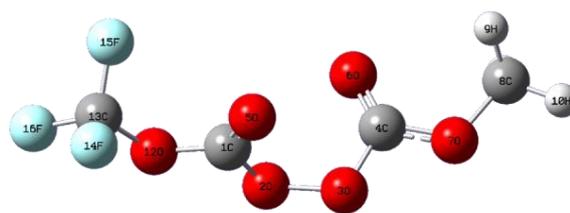


Figura 4.15. Estructura Calculado para el conformero más estable del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$, anti-syn-syn-syn-syn.

define la posición del enlace $\text{C}=\text{O}$ con respecto al enlace $\text{O}-\text{O}$, Φ_3 da la posición de este último grupo con respecto al $\text{C}=\text{O}$, y por último Φ_4 la posición del $\text{C}=\text{O}$ con el grupo OCF_3 . Nuevamente, el esqueleto $\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}$ tiene configuración *gauche*, y los diedros $\text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ y $\text{F}-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ son *anti*. Se intentó optimizar las geometrías de los 16 conformeros, pero esto no fue posible para cuatro de ellas por impedimento estérico;

estas son *anti-anti-syn-syn*, *anti-anti-syn-anti*, *anti-anti-anti-syn*, *anti-anti-anti-anti*. Las energías producto de la optimización de las otras 12 geometrías se presentan en la tabla 4.7.

En este nivel de la teoría, el confórmero *syn-syn-syn-syn*, representado en la figura 4.15, resultó ser el más estable, y representa el 70 % de la población relativa. Sin embargo, el confórmero *syn-syn-anti-syn* representa casi un 20 %, por lo que también fue considerado para el estudio espectral.

El valor calculado para el diedro del confórmero más estable (*syn-syn-syn-syn*, $\Phi_{C-O-O-C}(89,3^\circ)$) se encuentra en acuerdo con esta tendencia planteada en la sección anterior, siendo por ejemplo menor al valor del diedro en la molécula de $(CF_3OC(O)O)_2$ ($90,6^\circ$). La distancia atómica O-O (1,428 Å) también es comparable con las de otros peróxidos fluorados.

En cuanto al mecanismo de reacción, se encontraron los estados de transición de cuatro centros para las reacciones 4.4 y 4.6 (figura 4.16). La energía de activación para la formación del intermediario $CH_3OC(O)OOC(O)OCF_3$, E_{a1} , resultó ser inferior a la del segundo proceso, E_{a2} . Teniendo en cuenta la ecuación de Arrhenius, esta	Confórmer	E+ZPE (H) (Hartree)	$\Delta E+ZPE$ (kcal mol ⁻¹)	Población Relativa (%)
	<i>syn-syn-syn-syn</i>	-905,06614595	0,00	69,5
	<i>syn-syn-syn-anti</i>	-905,06041418	3,60	0,2
	<i>syn-syn-anti-syn</i>	-905,06484948	0,81	17,7
	<i>syn-anti-syn-syn</i>	-905,06363352	1,58	4,4
	<i>anti-syn-syn-syn</i>	-905,06179889	2,73	0,7
	<i>syn-syn-anti-anti</i>	-905,04719987	11,89	<0,1
	<i>syn-anti-syn-anti</i>	-905,05779136	5,24	<0,1
	<i>syn-anti-anti-syn</i>	-905,06277478	2,12	1,9
	<i>anti-syn-syn-anti</i>	-905,05597540	6,38	5,3
	<i>anti-syn-anti-syn</i>	-905,06075843	3,38	0,2
	<i>syn-anti-anti-anti</i>	-905,04718145	11,90	<0,1
	<i>anti-syn-anti-anti</i>	-905,04347806	14,22	<0,1

Tabla 4.7: Energías de los confórmeros del $CH_3OC(O)OOC(O)OCF_3$, y población relativa en base a estas energías.

energía de activación se relaciona con la constante de velocidad (ecuación 3.2), por lo que, mientras mayor sea la E_a menor será la constante de velocidad, y por lo tanto más lenta será la reacción. En este sentido, este resultado teórico está en buen acuerdo con lo obtenido experimentalmente.

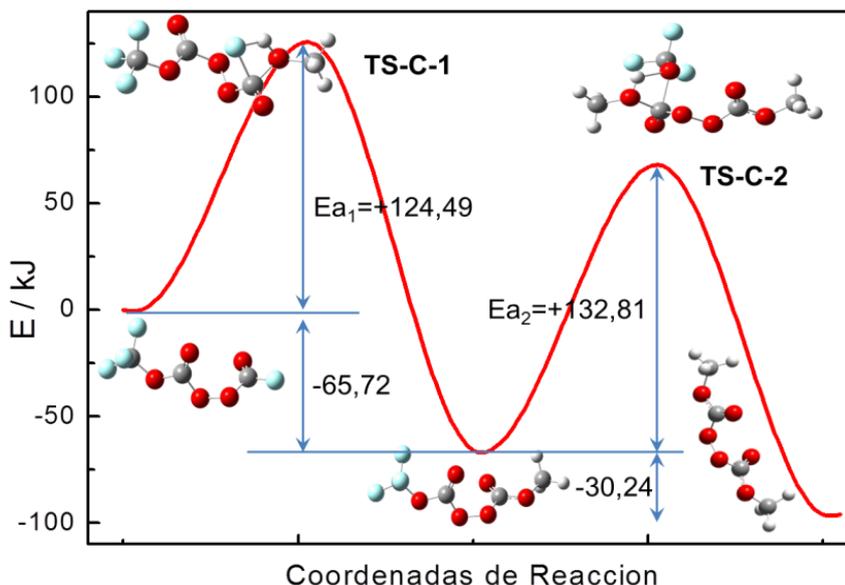


Figura 4.16. Energías de activación de la reacción entre $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ y CH_3OH .

Por otra parte, hay que tener en cuenta que los cálculos teóricos permiten obtener las constantes de velocidad canónicas a partir de magnitudes moleculares. En particular, el factor pre-exponencial, A (relacionada con la entropía de activación, ΔS^\ddagger), de la ecuación de velocidad viene determinado por las funciones de partición. De esta manera, la ecuación de Arrhenius (ecuación 3.2) es:

$$k = L^{\#} \frac{k_B T}{h} \left(\frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} \right)_{\text{Vib}} \left(\frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} \right)_{\text{Rot}} \left(\frac{(Q^\ddagger / V)}{(Q_A / V)(Q_B / V)} \right)_{\text{Trans}} \left(\frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} \right)_{\text{Elec}} e^{-E_a / RT} \quad (\text{ec. 4.1})$$

Podemos ver que la contribución translacional del factor pre-exponencial presenta dependencia con el volumen. Esto introduce, inevitablemente, un error en el modo en que Gaussian lleva a cabo el cálculo de esta constante.

Sin embargo, estos valores de volumen se cancelan si se realiza el cociente de constantes de velocidad, siendo este cociente igual a:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\left(\frac{Q^\ddagger_1}{Q_{1A} Q_{1B}} \right)_{\text{Total}}}{\left(\frac{Q^\ddagger_2}{Q_{2A} Q_{2B}} \right)_{\text{Total}}} e^{(E_{a2} - E_{a1}) / RT} \quad (\text{ec. 4.2})$$

En la Tabla 4.8 se presentan todas las energías de activación para los estados de transición de cuatro centros, la diferencia de energía entre reactivos e intermediarios y entre estos últimos y productos, y el cociente entre ambas constantes de velocidad (experimental y teórico).

Reactivo	Ea ₁ (kJ mol ⁻¹))	ΔE (R-I) (kJ mol ⁻¹)	Ea ₂ (kJ mol ⁻¹)	ΔE (I-P) (kJ mol ⁻¹))	k ₁ /k ₂ (Teórico)	k ₁ /k ₂ (Experimental)
CF ₂ O	115,60	-56,17	134,47	-36,85	2484,5	Muy Alto
(FC(O)O) ₂	128,62	-56,19	131,38	-55,90	1,1	1,1
(CF ₃ OC(O)O) ₂	130,33	-35,87	132,81	-30,24	3,3	1,0
FC(O)OOC(O)O CF ₃	124,49	-65,72	132,81	-30,24	909,6	13,8

Tabla 4.8: Energías de activación y constantes de velocidad de distintos peróxidos fluoro-hidrogenado.

Como puede observarse, y teniendo en cuenta que las constantes de velocidad son muy pequeñas (del orden de 10⁻²⁰), se obtuvo una muy buena correlación entre valores experimentales y los teóricos para el peróxido (FC(O)O)₂.

En el caso de la reacción entre CH₃OH y CX₃OC(O)OOC(O)OCF₃ (donde X = H o F), dado que se utilizaron las bandas de los peróxidos para la medición cinética (el metanol se encuentra en exceso para obtener las constantes de pseudo-primer orden, por lo que su concentración es prácticamente constante), y que la velocidad de reacción compite con la descomposición térmica del peróxido, la constante de velocidad podría ser sobrevalorada. Esto podría explicar las diferencias entre el valor del cociente de las constantes de velocidad experimentales y teóricas. Sin embargo, los valores respetan cierta tendencia. En el caso del (CF₃OC(O)O)₂ la desviación para ambas constantes (debida a la descomposición térmica) parece anularse, siendo el cociente k₁/k₂ teórico y el experimental del mismo orden (3,3 y 1,0 respectivamente). Por otra parte, la velocidad de reacción entre CF₃OC(O)OOC(O)F y CH₃OH es más rápida que la velocidad de descomposición térmica del peróxido, por lo que la constante k₁ no será sobrevalorada, mientras que, como en el caso anterior, k₂ sí lo será. Por esta razón, el valor experimental (13,8) difiere del teórico (909,6).

4.4. CONCLUSIONES

El $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ se sintetizó mediante la mezcla de CH_3OH y $\text{FC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ a temperatura ambiente en la fase gaseosa. Por otra parte, también fuimos capaces de sintetizar el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$ a partir de la reacción del CH_3OH con el peróxido $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ o $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$. Los nuevos peróxidos se caracterizaron por espectroscopia de RMN, FTIR y Raman, y espectrometría de masas. Los parámetros geométricos (distancias y ángulos de enlace) así como el cálculo de frecuencias se obtuvieron a partir del método B3LYP/6-31++G(d,p). A partir de este estudio encontramos que el conformero más estable para la molécula $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ es el anti-syn-syn-syn (64,40 %), sin embargo a temperatura ambiente existe una buena proporción del conformero anti-syn-anti-syn (29,48 %). Para la molécula $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$ el conformero más estable es el anti-syn-syn-syn-syn (69,5 %).

A temperatura ambiente, los peróxidos se descomponen. En particular, el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ reacciona rápidamente con superficies de silicio para formar SiF_4 . La curva de presión de vapor para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ sigue la ecuación $\log(p)=8,623-2061/T$ (p/mbar , T/K).

Los nuevos peróxidos se pueden utilizar como reservorio para radicales $\text{FCO}\cdot$, $\text{FCO}_2\cdot$, $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ y $\text{CF}_3\text{O}\cdot$ en experimentos de laboratorio. No se espera la formación de estas moléculas en un ambiente limpio debido a la baja concentración de radicales CH_3OH y FCO_x . Sin embargo, creemos que su formación podría ser posible en ambientes altamente contaminados, como aquellos en los que se utilizan halones como extintores de incendios.

Estas moléculas podrían representar un primer paso en el estudio de los peróxidos hidro-fluorados, y los mismos podrían tener un potencial uso en la síntesis de nuevos polímeros, como iniciadores de las reacciones poliméricas, o en la oxidación en algunas reacciones orgánicas.

4.5. BIBLIOGRAFÍA

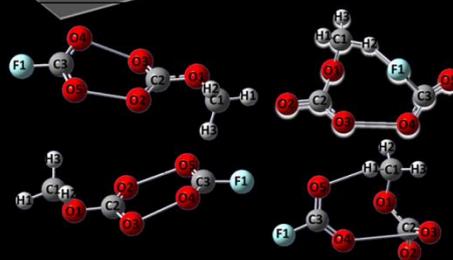
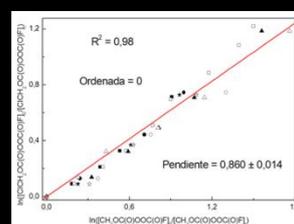
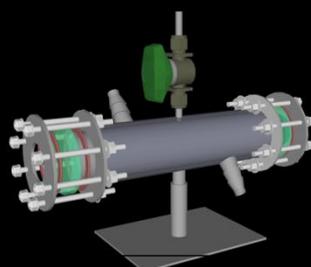
- [1] Francisco, J.S.; Maricq, M.M. *Adv. Photochem.* 20, 79–163, **1995**.
- [2] Christensen, L.K.; Wallington, T.J.; Guschin, A.; Hurley, M.D. *J. Phys. Chem. A.* 103, 4202–4208, **1999**.
- [3] Goto, M.; Kawasaki, M.; Wallington, T.J.; Hurley, M.D.; Sharrat, A. *Int. J. Chem. Kinet.* 34, 139–147, **2002**.
- [4] Wallington, T.J.; Ellermann, T.; Nielsen, O.J.; Sehested, J. *J. Phys. Chem.* 98, 2346–2356, **1994**.
- [5] Fockenber, Ch.; Saathof, H.; Zellner, R. *Chem. Phys. Lett.* 218, 21–28, **1994**.
- [6] Wallington, T.J.; Ball, J.C. *Chem. Phys. Lett.* 234, 187–194, **1995**.
- [7] Arvia, A.J.; P.J. Aymonino, C.H. Waldow, H.J. Schumacher, *Angew. Chem.* 72, 169, **1960**.
- [8] Arvia, A.J.; Aymonino, P.J.; Schumacher, H.J. *Anal. Asoc. Quím. Arg.* 50, 135–143, **1962**.
- [9] Czerepinski, R.; Cady, G.H. *Inorg. Chem.* 7, 169–170, **1968**.
- [10] Arvia, A.J.; Aymonino, P.J.; Schumacher, H.J. *Z. Phys. Chem. (Muenchen Ger.)* 28, 393–400, **1961**.
- [11] Arvia, A.J.; Aymonino, P.J. *Spectrochim. Acta.* 18, 1299–421 1309, **1962**.
- [12] Della Vedova, C.O.; Mack, H.G. *J. Mol. Struct.* 274, 25–32, **1992**.
- [13] Mack, H.G.; Della Vedova, C.O.; Oberhammer, H. *Angew. Chem.* 103, 1166–1167, **1991**.
- [14] Fox, W.B.; Franz, G. *Inorg. Chem.* 5, 946–949, **1966**.
- [15] Pilipovich, D.; Schack, C.J.; Wilson, R.D. *Inorg. Chem.* 11, 2531–2534, **1972**.
- [16] Talbott, R.L. *J. Org. Chem.* 33, 2095–2099, **1968**.
- [17] McKee, M.L.; Webb, T.R. *J. Phys. Chem.* 100, 11292–431 11296, **1996**.
- [18] Argüello, G.A.; Grothe, H.; Kronberg, M.; Willner, H.; Mack, H.G. *J. Phys. Chem.* 99, 17525–17531, **1995**.
- [19] Bednarek, G.; Argüello, G.A.; Zellner, R. *Ber. Bunsen-Ges.* 100, 445–454, **1996**.
- [20] Argüello, G.A.; Willner, H. *J. Phys. Chem. A.* 105, 3466–3470, **2001**.
- [21] Burgos Paci, M.A.; García, P.; Malanca, F.E.; Argüello, G.A.; Willner, H. *Inorg. Chem.* 42, 2131, **2003**.
- [22] Burgos Paci, M.A.; Argüello, G.A.; García, P.; Willner, H. *J. Phys. Chem. A* 109, 7481–7488, **2005**.
- [23] Burgos Paci, M.A.; Argüello, G.A.; García, P.; Willner, H. *Int. J. Chem. Kinet.* 35, 15–19, **2003**.

- [24] Huey, L.G.; Hanson, D.R.; Lovejoy, E.R. *J. Geophys. Res.* **100**, 18771–18774, **1995**.
- [25] Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H.P.; Izmaylov, A.F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J.L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J.A.; Peralta, J.E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J.J.; Brothers, E.; Kudin, K.N.; Staroverov, V.N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J.C.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J.M.; Klene, M.; Knox, J.E.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Martin, R.L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V.G.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Farkas, O.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cioslowski, J.; Fox, D.J. *Gaussian 03*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [26] Ventura, O.N.; Kieninger, M. *Chem. Phys. Lett.* **245**, 488–497, **1995**.
- [27] Raghavachari, K.; Zhang, B.; Pople, J.A.; Johnson, B.G.; Gill, P.M.W. *Chem. Phys. Lett.* **220**, 385–390, **1994**.
- [28] Johnson, B.G.; Gonzalez, C.A.; Gill, P.M.W.; Pople, J.A. *Chem. Phys. Lett.* **221**, 100–108, **1994**.
- [29] Hnyk, D.; Machacek, J.; Argüello, G.A.; Willner, H.; Oberhammer, H. *J. Phys. Chem. A* **107**, 847–851, **2003**.
- [30] Mayer, F.; Oberhammer, F.H.; Berkei, M.; Pernice, H.; Willner, H.; Bierbrauer, K.L.; Burgos Paci, M.A.; Argüello, G.A. *Inorg. Chem.* **43**, 8162–8168, **2004**.
- [31] Della Vedova, C.O.; Boese, R.; Willner, H.; Oberhammer, H. *J. Phys. Chem. A* **108**, 861–865, **2004**.
- [32] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys. Rev. B* **37**, 785–789, **1988**.
- [33] Kopitzky, R.; Willner, H.; Hermann, A.; Oberhammer, H. *Inorg. Chem.* **40**, 2693–2698, **2001**.
- [34] Marsden, C.J.; Bartell, L.S.; Diodati, F.P. *J. Mol. Struct.* **39**, 253–262, **1977**.
- [35] Hermann, A.; Niemeyer, J.; Mack, H.G.; Kopitzky, R.; Beuleke, M.; Willner, H.; Christen, D.; Schäfer, M.; Bauder, A.; Oberhammer, H. *Inorg. Chem.* **40**, 1672–1676, **2001**.
- [36] Strain, F.; Bissinger, W.E.; Dial, R.; Rudoff, H.; Dewitt, B.J.; Stevens, H.C.; Langston, J.H. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1254–1263, **1950**.
- [37] Sander, S.; Pernice, H.; Willner, H. *Chem. Eur. J.* **6**(19), 3645–53, **2000**.

[38] H. Pernice, M. Berkei, G. Henkel, H. Willner, G.A. Argüello, M.L. McKee, T.R. Webb. *Angew. Chem.* 43, 21, 2843–2846, **2004**.

Capítulo 5

*Descomposición térmica y
reacción fotoquímica del
peróxido $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$*



CAPÍTULO 5: DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA Y REACCIÓN FOTOQUÍMICA DEL PERÓXIDO $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$.

“If I have ever made any valuable discoveries, it has been due more to patient attention, than to any other talent”.

Sir Isaac Newton.

5.1. INTRODUCCIÓN

Como se indicó en el capítulo anterior, en la última década, el estudio de reacciones de muchos compuestos y radicales que contienen solamente átomos de F, C, y O derivó en la síntesis de nuevos compuestos y el uso de éstos como precursores de radicales atmosféricos.[1-3] Varios de estos compuestos se conocen hace muchos años (por ejemplo, $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOCF}_3$ [4] y $\text{FC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ [5]), y otros han sido recientemente caracterizados (por ejemplo, $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$, $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOOC}(\text{O})\text{OCF}_3$, $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ y $\text{FC}(\text{O})\text{OOOC}(\text{O})\text{F}$). [6-9]

El compuesto metil fluorofornil peroxicarbonato ($\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$) se aisló primero a partir de la reacción de metanol y bis-fluorofornil peróxido descrita en el Capítulo 4[10]. En esa reacción, el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ se forma en una primer etapa (4.1), y se comporta como un intermediario, ya que reacciona en presencia de metanol para formar el peróxido totalmente hidrogenado (4.3).

El $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ es estable a temperatura ambiente y por lo tanto puede ser aislado, destilado y purificado. Este compuesto es de interés para nuestro grupo de trabajo ya que reúne un grupo fluorado con uno hidrogenado, cuyas propiedades combinado podría representar una transición de una molécula puramente fluorocarboxigenada a una completamente hidrogenada.

Los datos cinéticos sobre la descomposición térmica con el fin de contar con estimaciones confiables de las energías de enlace, son necesarios para ayudar en el

esclarecimiento de los mecanismos y en el cálculo de propiedades termodinámicas. Sin embargo, este tipo de estudios se ha reportado para algunos pocos peróxidos fluorocarboxigenados y trióxidos[11-13]. En el capítulo 5, se presentan las mediciones de las constantes de velocidad de la descomposición térmica en función de la temperatura para $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ en diferentes atmósferas de N_2 , O_2 y CO , proporcionando así nuevos datos.

La fuerza del enlace O-O es de fundamental importancia en muchos procesos químicos. Un valor de 34 kcal mol^{-1} ha sido atribuido a la energía de disociación de enlaces O-O. Recientes cálculos teóricos de mecanismos de escisión del enlace O-O en peróxidos de diacilo postulan que son más complejos que una simple ruptura homolítica, como se ha supuesto durante muchos años[14]. También presentamos los cálculos teóricos del calor de formación, así como un estudio exhaustivo de todos los estados de transición probables implicados en la descomposición de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$, usando una variedad de métodos tales como MP2/6-31+G*, B3LYP/6-311++G** y G2.

El radical CH_3OCO_2 es un producto de disociación de este peróxido, sobre el cual se sabe muy poco. Aportamos, además, un estudio teórico sobre este importante y elusivo radical con la finalidad de determinar algunas propiedades como: parámetros estructurales, espectro vibracional y calor de formación.

Por otro lado, extensos estudios sobre la oxidación de alcanos, alquenos, alcoholes y ésteres, entre otros compuestos, con los átomos de Cl se realizaron para mejorar la comprensión de la química de la atmósfera y para facilitar una descripción precisa de los mismos en los modelos atmosféricos. [15-18] En este capítulo también se presenta un estudio sobre el mecanismo de foto-oxidación de metil fluorofórmil peroxicarbonato. Este compuesto es el primer peróxido hidro-halogenado, y un estudio de su química proporciona información útil sobre esta clase de compuestos.

5.2. CELDA Y PROCEDIMIENTOS GENERALES

La síntesis del peróxido $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ se llevó a cabo mediante el procedimiento descrito en la sección 4.2.1 utilizando el reactor de acero inoxidable como reactor y para la posterior destilación[14]. Para comprobar la pureza del reactivo, una pequeña fracción es expandida hasta la celda de acero inoxidable (descrita en la sección 3.2.1), la cual se encuentra en el paso óptico del espectrofotómetro IR.

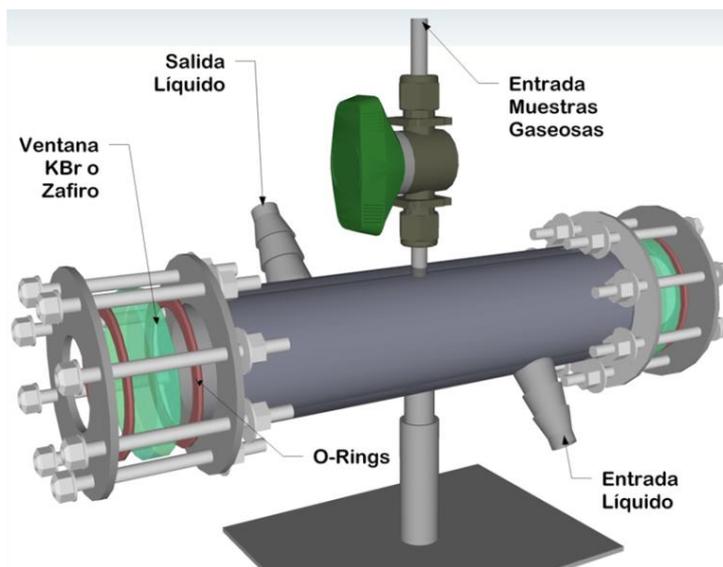


Figura 5.1. Celda de doble chaqueta utilizada en la descomposición térmica y reacción fotoquímica del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$.

Debido a la imposibilidad de conservar la muestra por más de 24 horas, inmediatamente después de alcanzar una pureza superior a 99 %, una fracción del peróxido es expandida a una celda de reacción (figura 5.1). La misma consiste en una doble camisa de acero inoxidable mediante la cual se puede recircular líquidos a diferentes temperaturas, y posee un par de ventanas intercambiables de bromuro de potasio o zafiro, cerradas al vacío mediante el uso de O-rings de politetrafluoroetileno (PTFE).

5.2.1. PROCEDIMIENTOS GENERALES PARA LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA.

La camisa exterior de la celda se encuentra conectada a un termostato, por el que fluía agua caliente a temperaturas que oscilaban entre 25 y 100 °C con una incertidumbre de $\pm 0,5$ °C. Una vez que la celda alcanza la temperatura seleccionada, entre 2 y 3 mbar de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ es expandido, y la presión se incrementó de

inmediato a 700 mbar con gases inertes, ya sea N₂, O₂ o CO. Una serie de espectros IR equiespaciados temporalmente se obtiene in-situ mediante el programa OPUS®.

Como las bandas de absorción de los productos y las de CH₃OC(O)OOC(O)F no se solapan en la región del estiramiento C=O, no es necesario mayor tratamiento. El procesamiento de datos de las mediciones cinéticas se llevó a cabo utilizando las bandas de absorción del peróxido en 1834 y 1907 cm⁻¹. La mayoría de los productos obtenidos (CO₂, CO, CH₃OC(O)H, HF, etc.) fueron identificados a partir de los espectros de referencia de muestras puras.

5.2.2. PROCEDIMIENTOS GENERALES PARA LA REACCIÓN FOTOQUÍMICA.

Como la descomposición térmica de CH₃OC(O)OOC(O)F es catalizada en presencia de superficies que contienen silicio, las reacciones fotoquímicas también se realizaron en la celda de gases de acero inoxidable.

El mecanismo de la reacción de átomos de Cl con CH₃OC(O)OOC(O)F se estudió mediante la irradiación láser de mezclas de metilo fluoroformil peroxicarbonato/Cl₂ a 296 ± 2 K y una presión total de 800 Torr alcanzada utilizando N₂ como diluyente. En un experimento típico, se cargaron entre 2 y 3 mbar del peróxido y entre 5 y 100 mbar de Cl₂.

El láser Nd: YAG triplicado se utilizó para iniciar la reacción de escisión del enlace Cl-Cl, según la reacción 5.1.:



El haz láser ingresa y sale de la celda a través de las ventanas de KBr. Luego de 15 segundos de exposición a la radiación láser, la celda se colocó en el paso óptico del espectrómetro FTIR, analizando de esta manera el contenido de la misma. Este procedimiento se repitió hasta la finalización del experimento. Es interesante resaltar que desde la irradiación laser hasta la medición IR transcurre un tiempo lo suficientemente largo tal que las especies poco estables (como radicales u otras moléculas) desaparezcan sin la posibilidad de ser detectadas por espectroscopia IR.

Los productos de reacción conocidos (CO₂, CO, HF, HCl, etc) fueron identificados mediante la comparación con espectros puros de bibliografía.

5.2.3. EQUIPAMIENTO

(a) **Espectroscopia Vibracional.** Se registraron espectros infrarrojos en fase gaseosa en el rango de $4200\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ con una resolución de 2 cm^{-1} , a partir de la integración de 32 interferogramas, utilizando el instrumento FTIR (Bruker IFS 28).

(c) **Láser Nd: YAG.** Se utilizó el láser pulsado de Nd: YAG (Quantel, Brilliant B) como fuente de bombeo de luz UV. Se hizo funcionar a una velocidad de repetición de 10 Hz, en la longitud de onda fundamental de 1064 nm, que tiene una energía de salida máxima de 850 mJ con duración de pulso de 6 ns. El láser de Nd: YAG se acopla con un SHG (generación de segundo armónico) y un módulo THG (tercer armónico) para la producción de láseres de longitud de onda 532 y 355 nm, y las correspondientes energías de salida máxima de 400 y 200 mJ respectivamente. Las fotorreacciones se iniciaron con la THG a 355 nm.

(d) **Computacional.** Cálculos de primeros principios se llevaron a cabo utilizando el MP2 y métodos B3LYP en combinación con diferentes bases. En la sección de resultados y discusiones se especifica la base y el método utilizado para cada sistema estudiado. El método de alta exactitud en las energías, Gauss-2 (G2) [19], se utiliza para el cálculo de propiedades termodinámicas. Todos los cálculos se realizaron con el paquete de programas Gaussian 09[20].

5.2.4. QUÍMICOS

Los gases inertes utilizados como “baño” o diluyente se obtuvieron de fuentes comerciales con los siguientes grados de pureza: N_2 (> 99,9%) y O_2 (> 99,9%), CO (> 99%). El metanol es de grado analítico y se usó sin purificación adicional, y el FC(O)OOC(O)F fue retirado de nuestras propias muestras de repositorio.

El Cl_2 se obtuvo a partir de la reacción en fase líquida entre KMnO_4 y HCl concentrado, y posteriormente purificado en la línea de vacío de vidrio descrita en la sección 2.2.1. El metano (CH_4) pertenece a nuestras propias muestras de repositorio, y el dicloro-metano (CH_2Cl_2) se obtuvo a partir de fuentes comerciales (Sigma Aldrich®, >99,8 %) y se utilizó sin otras purificaciones. El CHCl_3 se obtuvo a partir de la reacción de CH_2Cl_2 con el radical $\text{Cl}\cdot$ y se lo purificó en la línea de vacío.

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

“Die Vorstellung von der objektiven Realität der Elementarteilchen hat sich verflüchtigt.”

Werner Heisenberg.

5.3.1. REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$

5.3.1.a. Resultados

La descomposición térmica se evaluó a 17 temperaturas diferentes (30 - 96 °C) ya sea utilizando N_2 , O_2 o CO como gases diluyentes y presiones totales de 700 mbar. Las mediciones experimentales incluyen una corrida llevada a cabo en ausencia de gas diluyente. No se observó ningún efecto apreciable sobre la constante de velocidad de la descomposición térmica (ni de presión, ni de la naturaleza del gas diluyente).

Como se dijo anteriormente, la desaparición del reactivo se siguió utilizando las bandas a 1834 y 1907 cm^{-1} . Los datos fueron analizados de acuerdo a la cinética de primer orden (ecuación 5.1).

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}]}{dt} = k_{exp}[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}] \quad (\text{ec. 5.1})$$

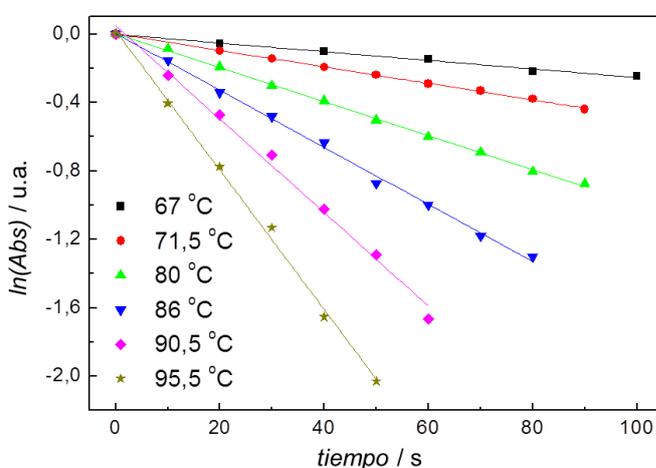


Figure 5.2. Gráficos de primer orden de la descomposición térmica del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ utilizando CO como gas diluyente.

En la figura 5.2 se muestra el gráfico de logaritmo de la absorbancia en función del tiempo de reacción para la desaparición del reactivo utilizando CO como diluyente (el mismo patrón se observó cuando se utilizó N_2 y O_2 como diluyente). En todos los casos se obtuvieron buenas correlaciones lineales. Las constantes de velocidad fueron calculadas del

gráfico mediante el método de cuadrados mínimos para cada temperatura estudiada. Las constantes promedio de velocidad se presentan en la Tabla 5.1 junto con los valores obtenidos utilizando N₂ y O₂ como gases diluyentes.

N ₂		O ₂		CO	
T	k	T	k	T	k
30	(1,84 ± 0,10) x 10 ⁻⁵	68	(2,96 ± 0,10) x 10 ⁻³	67	(2,66 ± 0,06) x 10 ⁻³
35	(3,15 ± 0,22) x 10 ⁻⁵	76	(5,52 ± 0,04) x 10 ⁻³	71,5	(4,81 ± 0,05) x 10 ⁻³
40	(4,52 ± 0,30) x 10 ⁻⁵	83	(1,41 ± 0,03) x 10 ⁻²	80	(9,99 ± 0,11) x 10 ⁻³
53	(2,80 ± 0,07) x 10 ⁻⁴	93,5	(3,40 ± 0,06) x 10 ⁻²	86	(1,70 ± 0,03) x 10 ⁻²
65	(2,10 ± 0,06) x 10 ⁻³			90,5	(2,73 ± 0,10) x 10 ⁻²
75	(5,46 ± 0,18) x 10 ⁻³			95,5	(4,07 ± 0,11) x 10 ⁻²
88,8	(1,78 ± 0,01) x 10 ⁻²				

Tabla 5.1: Constantes de velocidad de primer orden del CH₃OC(O)OOC(O)F (en s⁻¹) a diferentes temperaturas (en °C) para cada gas diluyente.

Tomando las constantes de velocidad para cada gas diluyente como una función de la temperatura podemos escribir las siguientes expresiones:

$$k_{\text{exp},\text{N}_2}[\text{CH}_3\text{OC(O)OOC(O)F}] = (3.4 \pm 0.2) \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \exp\left[-\frac{26.8 \pm 1.1 \text{ kcal mol}^{-1}}{RT}\right] \quad (\text{ec. 5.2})$$

$$k_{\text{exp},\text{O}_2}[\text{CH}_3\text{OC(O)OOC(O)F}] = (7.6 \pm 0.3) \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \exp\left[-\frac{27.3 \pm 0.8 \text{ kcal mol}^{-1}}{RT}\right] \quad (\text{ec. 5.3})$$

$$k_{\text{exp},\text{CO}}[\text{CH}_3\text{OC(O)OOC(O)F}] = (8.4 \pm 0.2) \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \exp\left[-\frac{27.4 \pm 0.7 \text{ kcal mol}^{-1}}{RT}\right] \quad (\text{ec. 5.4})$$

Al graficar todas las constantes de velocidad en un único gráfico de Arrhenius (figura 5.3), es claro que no existe dependencia ni con la naturaleza ni con la presión del gas diluyente. Por esta razón, podemos expresar la constante de velocidad global de la reacción como $k_{\text{exp}} = (5,4 \pm 0,2) \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \exp[-(27,1 \pm 0,6 \text{ kcal.mol}^{-1}/RT)]$.

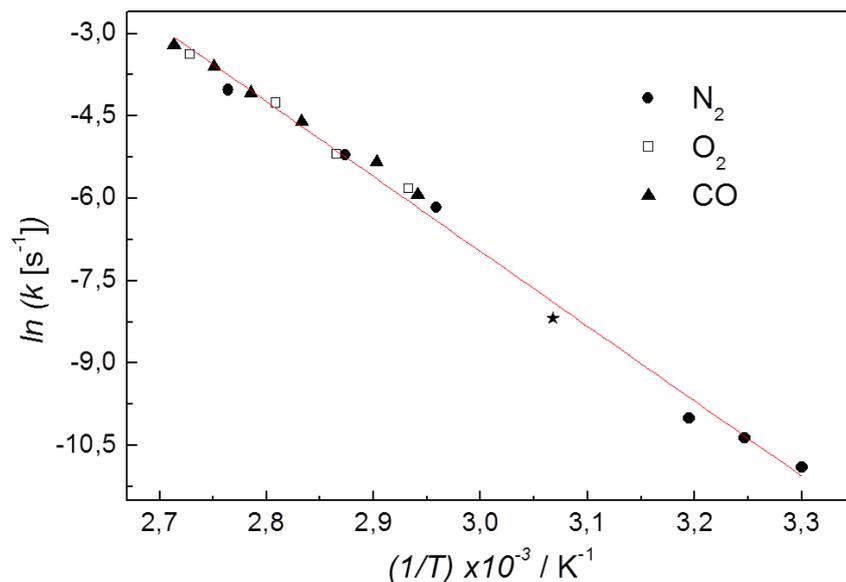


Figura 5.3. Gráfico de Arrhenius para la descomposición térmica de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ en N_2 , O_2 y CO como diluyentes.

En la figura 5.4 se muestran un espectro del reactivo (traza roja, A) y de los productos cuando la reacción es llevada a cabo en una atmósfera de N_2 (traza azul, B) o CO (traza negra, C). Las trazas B y C fueron obtenidas al final de la reacción, luego de que el reactivo desapareció por completo. Como puede observarse en la figura, cuando se utiliza N_2 como diluyente, la descomposición del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ resulta en la formación de HF (bandas entre 3700 y 4200 cm^{-1}), CO_2 (a 2300 cm^{-1}), $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$ (1960 , 1750 y 1200 cm^{-1}) y una pequeña cantidad de CO (773 cm^{-1}). Los mismos productos fueron observados cuando la reacción se llevó a cabo en una atmósfera de O_2 . Cuando se usa CO como gas diluyente, se observa la formación de un producto adicional, el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$.

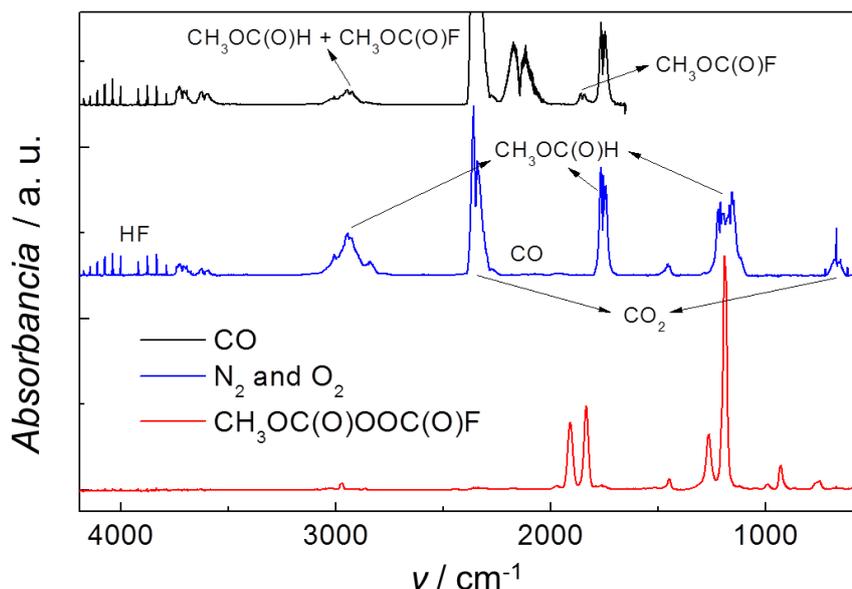


Figure 5.4. Espectro IR de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ (rojo) y los productos de descomposición en N_2 (azul, con ventanas de KBr) y CO (negro, con ventanas de zafiro) como diluyente.

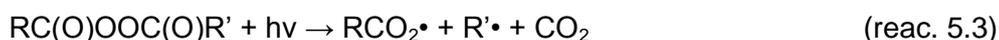
Para un análisis más profundo de los productos de reacción se utilizó la espectrometría de masas como método de identificación. Los iones más importantes a considerar presentan relación $m/z = 44$ y $m/z = 59$, los cuales pueden ser directamente asignados a CO_2^+ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{H}^+$. La relación de intensidad de estas señales es $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{H} = 3,63$. Esto indica que aproximadamente cuatro moléculas de CO_2 se generan por cada una molécula de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{H}$. Se encontraron trazas ($\sim 1\%$) de CH_2O y $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$, lo que concuerda con lo descrito en el capítulo anterior, aún cuando no fueron detectadas por espectroscopia FTIR.

5.3.1.b. Discusión

Dado que la constante de velocidad es independiente de la presión total, supondremos que estos resultados se encuentran en la región de altas presiones, como es de esperar para una molécula que posee muchos grados de libertad. Otros ejemplos de moléculas que alcanzan el primer orden de reacción a presiones relativamente bajas son el $\text{CF}_3\text{OOOCF}_3$ [13], $(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O})_2$ [21], y el $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$ [22].

La energía de activación derivada de esta constante de velocidad es $27,1 \text{ kcal mol}^{-1}$, y el factor pre-exponencial extrapolado es $10^{14,7}$, por lo que la entropía de

activación es 6,5 e.u. Los parámetros de Arrhenius medidos son completamente razonables para una descomposición homogénea en fase gaseosa de una molécula grande en dos fragmentos radicalarios. El mecanismo de descomposición de diacil peróxidos es un tópico de controversia. Anteriormente, tres caminos diferentes se postularon: (1) ruptura del enlace peroxídico para producir dos radicales carboxilo (reacción 5.2); (2) una vía de etapas con dos pasos, el primero una ruptura concertada de los enlaces R-C(O)O-OC(O)R (reacción 5.3) seguida de una decarboxilación del radical carboxilo; y (3) la ruptura concertada de los tres enlaces R-C(O)O-OC(O)-R (reacción 5.4)[23]. Hoy en día, solo los caminos de reacción (1) y (2) son aceptados. El primero involucra la ruptura del enlace O-O seguida de la decarboxilación del radical $\text{RCO}_2\cdot$. En la vía concertada, dos enlaces se rompen simultáneamente formando las especies $\text{R}\cdot$, CO_2 y $\cdot\text{OC(O)R}$. Bartlett et al. propuso la ruptura concertada de los dos enlaces podría tener lugar cuando la especie radicalaria formada, $\text{R}\cdot$, es lo suficientemente estable[24,17]. En los últimos años, Schwarzer y colaboradores estudiaron la fotodescomposición de peróxido de dibenzoílo[16] y del tert-butil-9-metilfluoreno-9-percarboxilato usando técnicas láser de femtosegundos[17]. Los resultados de sus experimentos son consistentes con una ruptura concertada de los enlaces O-O y R-C(carbonilo).



Los fluidos supercríticos son excelentes candidatos para examinar los efectos de solvatación, y la transición entre la fase condensada y la fase gaseosa, que producen los solventes sobre la reacción de descomposición. DeSimone y colaboradores[25] utilizaron esta aproximación para estudiar la descomposición del peróxido de bis(perfluoro-2-N-propoxipropionil) (BPPP), peróxido de trifluoro acetilo (PTFA), y peróxido de acetilo (AP), sugiriendo que la reacción de descomposición ocurre mediante un mecanismo en etapas iniciado por la ruptura homolítica del enlace O-O. Una investigación teórica de la descomposición del peróxido de diacilo en la fase gaseosa[24] establece que para el dietil peroxidicarbonato (DEPDC) y el AP ambos mecanismos, concertado y en etapas, podrían tener energías de activación comparable, mientras que para el PTFA la única vía posible es la ruptura de los dos enlaces en una etapa concertada. Ésta última afirmación fué respaldada por estudios experimentales y una interpretación del mecanismo fue propuesto por Kopitzky y

colaboradores[26]. Lo que es más, la descomposición térmica de peróxidos lineales como el AP, BPPP y el $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$ fue explicada como un mecanismo de varias etapas iniciado por el clivaje concertado del enlace O-O, por lo que es razonable esperar que la descomposición térmica del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ sea iniciada por la ruptura homolítica del enlace O-O.

Zhao et al. han demostrado que la fluoración incrementa dramáticamente la velocidad de la descomposición de los peróxidos de diacilo en fase condensada debido a la disminución en la energía de activación (de aproximadamente $5\text{-}8 \text{ kcal mol}^{-1}$)[27]. Esta tendencia fue apoyada por cálculos MNDO[28] mostrando que el átomo de fluor enlazado al carbono α hace que el enlace O-O sea más largo y que el diedro C-O-O-C sea mayor. Esta afirmación se contradice con cálculos más precisos (utilizando métodos ab-initio[24]) que dan, por ejemplo, energías de activación prácticamente iguales para AP y para el PTFA. Además, la diferencia entre las entalpías de activación calculadas (que simulan las reacciones en fase gas) y las experimentales (tomada de la descomposición en fase condensada) es mayor que 5 kcal.mol^{-1} . Las energías de activación en fase gaseosa y los factores pre-exponenciales de peróxidos estrechamente relacionados se presentan en la Tabla 5.2, donde puede observarse que las especies fluoradas tienen ligeramente mayor energía de activación que las hidrogenadas. La discrepancia entre el comportamiento de fase gaseosa y condensada no es un hecho sencillo de explicar y sugiere que la dinámica de la descomposición sí se ve afectada por el disolvente (la entalpía de activación de la fase gaseosa para trifluoro acetona (TFA) difiere en $7,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ a partir de la medida con CO_2 como disolvente supercrítico).

Compuesto	Energía de Activación (kcal mol^{-1})	A	ΔH^\ddagger (kcal mol^{-1})	ΔS^\ddagger (e.u.)	Ref.
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$	27,1	$10^{14,7}$	24,3	6,5	Este trabajo
$\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$	29,0	$10^{15,6}$	26,1	10,5	[11]
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{CH}_3$	29,5	$10^{14,2}$	26,6	3,7	[21]
$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{CF}_3$	30,9	$10^{15,3}$	28,2	9,4	[26], [25] ^a

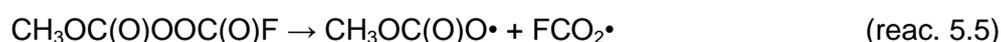
Tabla 5.2. Energías de Activación, Factores pre-exponenciales, Entalpías y Entropías de Activación de distintos peróxidos. ^a CO_2 como solvente.

La ligera estabilización de peróxidos fluorados se puede explicar en términos de orbitales moleculares. Levy et al. han descrito el enlace R-O en la molécula ROOR

considerando donación de electrones del grupo R a un orbital antienlazante σ^* del oxígeno[29]. Por esta razón la unión peroxídica en la molécula FOOF es más corta que en el peróxido HOOH. Grupos altamente electronegativos, tales como $-\text{CF}_3$, toman densidad electrónica del orbital antienlazante, mientras que un grupo como $-\text{CH}_3$, dona densidad electrónica. Por lo tanto, el enlace O-O sería más fuerte en el primer caso.

5.3.1.c. Mecanismo de descomposición del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$

En base a los productos obtenidos, a continuación se presenta un mecanismo de pirolisis propuesto para el peróxido. El primer paso del proceso de descomposición es la ruptura del enlace peroxídico, el cual es el más débil de la molécula.



Ambos radicales pueden decarboxilarse. El tiempo de vida media, $t_{1/2}$, del $\text{FCO}_2\cdot$ medido a temperatura ambiente es de aproximadamente 3 s[30], mientras que la constante de velocidad de la decarboxilación del $\text{CH}_3\text{OCO}_2\cdot$ no ha sido medida hasta el momento. Para nuestro análisis, supondremos que es aproximadamente igual o mayor a la del radical $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$ ($k = 5,14 \cdot 10^{18} \text{ s}^{-1}$)[31], lo cual establece un tiempo de vida media de 10^{-9} s, por lo que el próximo paso en el mecanismo es la decarboxilación del radical $\text{CH}_3\text{OCO}_2\cdot$.

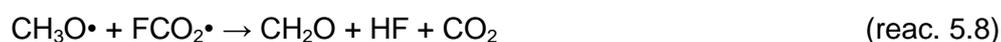


la cual es mucho más rápida que la decarboxilación del radical $\text{FCO}_2\cdot$.



En el intervalo de temperaturas de trabajo utilizadas en este estudio, debido al alto valor de $k_{5,2}$, la reacción inversa a 5.1 no puede ocurrir. Por esta razón llegamos a la conclusión de que la reacción 5.5 es el paso determinante de la velocidad en nuestro mecanismo, por lo que los parámetros cinéticos inferidos corresponden a esta etapa.

Cuando se utiliza N_2 y O_2 como diluyente, los productos observados son $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{H}$ y HF (figura 5.4). La aparición de estos compuestos puede ser explicada a partir de las siguientes reacciones.





La reacción 5.8 podría ocurrir mediante la formación de un intermediario de recombinación, tal como $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OF}$, $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ o ambos. Sin embargo, este simple planteo postula la posibilidad de que el átomo de F se acerque al de H, permitiendo así el paso de finalización para dar los productos de reacción de 5.8, debido al control termodinámico. A su vez, el CH_2O formado inicia otros procesos a través de la formación de radicales formilo ($\text{CHO}\bullet$), que por recombinación con $\text{CH}_3\text{O}\bullet$ dan el producto observado.

La pequeña cantidad de CO encontrada puede ser formada mediante la reacción entre HCO y radicales $\text{FCO}_2\bullet$ o $\text{F}\bullet$, o por la recombinación de dos radicales $\text{HCO}\bullet$.



Cuando se utiliza CO como gas diluyente, se observó, además de los productos ya descritos, la aparición de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$ entre los productos de reacción. Las reacciones 5.8 al 5.10 también ocurren, pero el CO puede reaccionar con los radicales $\text{CH}_3\text{O}\bullet$ o bien con los átomos de F para generar $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\bullet$ y $\text{FC}(\text{O})\bullet$ respectivamente[32,33].



El nuevo producto observado se formaría a partir de la recombinación del radical $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\bullet$ con $\text{F}\bullet$ / $\text{FC}(\text{O})\bullet$, o bien del $\text{CH}_3\text{O}\bullet$ con $\text{FC}(\text{O})\bullet$.



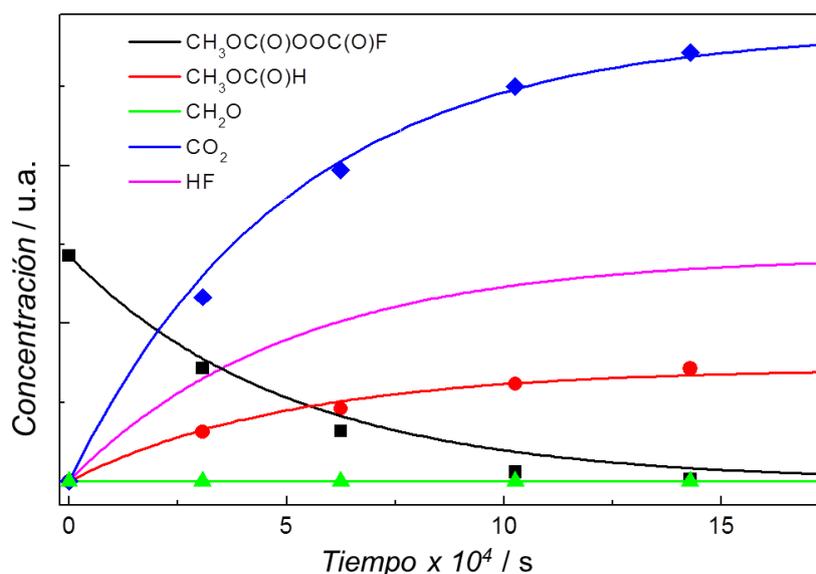


Figura 5.5. Perfiles de las Concentraciones en función del tiempo calculados y experimentales. Las líneas continuas representan el resultado de la simulación a una temperatura de 35 °C usando N_2 . Los símbolos corresponden a datos experimentales: ■ $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$; ● $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{H}$; ◆ CO_2 ; ▲ CH_2O .

A partir del mecanismo que acabamos de exponer, una simulación de la progresión temporal de la reacción se llevó a cabo utilizando el programa Kintecus[34] para lo cual se utilizaron constantes de velocidad de literatura para todas las reacciones excepto para la 5.6 donde se usaron parámetros propios. El resultado de la simulación es representada en la figura 5.5 por las líneas continuas. Al superponer estas con nuestros resultados experimentales, tomados de las absorciones IR a diferentes tiempos de reacción, se obtiene una excelente correlación, lo que apoya nuestro mecanismo propuesto. Además, puede realizarse una interesante comparación entre los resultados obtenidos a partir del espectro de masas con mediciones espectroscópicas FTIR. La relación entre el CO_2 y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{H}$ es, nuevamente, cercana a 4. Esta es una fuerte evidencia de la ocurrencia de las reacciones 5.8 a 5.10 en la forma en que fueron planteadas.

5.3.1.d. Cálculos de Primeros Principios

Estados de Transición. La fuerza del enlace O-O en dialquil-peróxidos hidrogenados ha sido ampliamente estudiada, tomando valores de aproximadamente $37 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, independientemente del grupo alquilo que posea la molécula. Por otra parte, la energía del enlace O-O para diacil-peróxidos fue estimada en alrededor de $30 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ a partir de mediciones experimentales. Los cálculos teóricos predicen

correctamente las energías de la disociación para alquil peróxidos, sin embargo para los acil peróxidos estos valores son altamente sobreestimados[14,24,35,36]. A pesar de que métodos de cálculo moderno, como *Coupled Cluster*, CCSD(T), se están comenzando a utilizar para evaluar diferentes propiedades de peróxidos[37], desde nuestro conocimiento, la referencia 24 presenta la última investigación teórica concerniente a la descomposición de diacil peróxidos. En el mencionado trabajo se exploran diferentes estados de transición para dos caminos de reacción mediante el uso de métodos MP2 y DFT, obteniendo energías de activación de 44, 30 y 27 kcal mol⁻¹ para el DEPDC, AP y TFAP respectivamente. Schlegel et al. propusieron que el proceso de disociación es mucho más complejo que una simple ruptura homolítica del enlace O-O[14], proponiendo un mecanismo que involucra un intermediario (o estado de transición) cuya estructura es desordenada, “*scrambled*”, que podría explicar las bajas energías de activación encontradas experimentalmente para los diacil-peróxidos[38,39]. Fujimori y colaboradores[36] también utilizaron cálculos DFT para estudiar la reorganización térmica de los diacil-peróxidos, sugiriendo que esta estructura “*scrambled*” en este tipo de peróxidos ocurre mediante la formación de un par-radical σ -aciloxil (figura 5.6).

El proceso de descomposición del CH₃OC(O)OOC(O)F fue evaluado a niveles de teoría de G2 y uB3LYP/6-31++G(d,p) como una diferencia de energía entre el reactivo y los fragmentos CH₃OCO₂•/FCO₂• separados por una distancia de 5 Å. Para los cálculos DFT, se evaluaron las energías térmicas, incluyendo la energía del punto cero (ZPE), a partir de las frecuencias de vibración de las estructuras optimizadas utilizando criterio de convergencia estricto, “*tight*”. Se empleó la mezcla de los orbitales moleculares HOMO/LUMO, a pesar de la inevitable contaminación de spin introducida, con el fin de obtener mejores soluciones en términos de las energías involucradas.

Las energías obtenidas por los métodos G2 y uB3LYP fueron 39 y 18 kcal mol⁻¹ respectivamente, y la estructura de este estado de transición se muestra en la figura 5.6 (SP O-O). La diferencia de energía de 21 kcal mol⁻¹ obtenida entre estos dos métodos podría deberse al fracaso de DFT para la descripción precisa del estado de transiciones implicado, ya que es común que este método subestime la barrera de activación para este tipo de procesos. Las energías involucradas en el proceso de disociación para formar CH₃O•, CO₂ y FCO₂• son menores (29 y 10 kcal mol⁻¹ para G2 y uB3LYP respectivamente) debido a la exotermicidad de la decarboxilación del radical CH₃OCO₂• (estado de transición SP-8M de la figura 5.6). En este caso, la energía obtenida utilizando el método G2 es muy cercana al valor experimental (27 kcal.mol⁻¹),

lo que podría representar un indicativo de que la superficie de energía potencial (PES) en G2 se encuentra de acuerdo con la ruptura concertada de los enlaces $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{OC}(\text{O})\text{F}$ con un estado de transición “*suelto / libre*” (desde el punto de vista entrópico) similar a los productos.

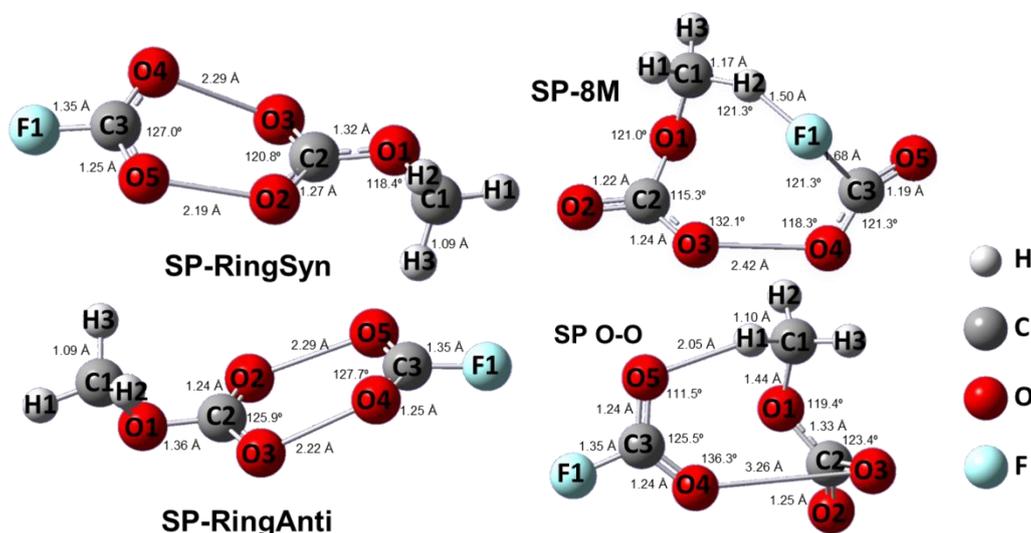


Figure 5.6. Estructuras de los Estados de Transición calculadas con nivel de teoría B3LYP/6-31++G**. *Scrambled* (SP-Ring Syn y anti), *Concertado* (SP-8M) y disociación del enlace O-O (SP O-O).

Se llevó a cabo un mapeo de la PES de la distancia de enlace O-O entre 1 y 5 Å utilizando el método uB3LYP con optimización de convergencia “*tight*”. Los cálculos convergen normalmente para puntos con distancias de enlace O-O inferiores a 1,8 Å y mayores a 3,3 Å indicando una PES compleja con puntos de silla alrededor de 2 Å de distancia de enlace. Se calcularon ocho posibles estados de transición para representar estos puntos en las coordenadas de reacción. Algunas de las diferencias de energía observadas entre ellos ascendieron hasta 40 kcal mol^{-1} , lo que indica una PES sumamente irregular. Los dos estados de transición de menor energía encontrados son conformeros equivalentes (SP-RingSyn y SP-RingAnti), y difieren en solo en $0,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ uno del otro, presentando una energía de 28 kcal mol^{-1} por encima de la geometría *syn-syn-syn* del peróxido $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ (en la figura 5.6 se muestran las estructuras de estos estados de transición). La energía de activación obtenida se corresponde con la experimental ($27,1 \text{ kcal mol}^{-1}$). La estructura de estos dos estados de transición corresponde a la planarización del diedro C-O-O-C hasta alcanzar una estructura cíclica diperoxídica quasi-simétrica. Esto concuerda con el par radicalario σ -aciloxil propuesto por Fujimori en la reacción de descomposición de formil-peróxido[36]. Para cualquiera de estos estados de transición “*scrambled*”, un alargamiento sincrónico de los enlaces diperoxídicos conduce a la formación de los

radicales FCO_2 y CH_3OCO_2 . La posterior descomposición y reacciones de estos radicales se ajusta plenamente al mecanismo propuesto.

Otro punto interesante de este estado de transición es que la entropía encontrada por cálculos teóricos es 7,7 u.e., muy similar a la encontrada experimentalmente de 6,5 u.e. (tabla 5.2). Por lo general se acepta que la entropía de activación para una reacción concertada sea negativa, sin embargo, eso no se observa en este caso. Como los cálculos teóricos y los experimentos mostraron, esto se debe a que el estado de transición es entrópicamente “*suelto / libre*”, con enlaces O-O largos.

Radical $\text{CH}_3\text{OCO}_2^\bullet$. A pesar de que los radicales aciloxil se encuentran involucrados en casi todos los procesos de degradación de compuestos carbonílicos que ocurren en la atmósfera[40-42], y al considerable esfuerzo dedicado al estudio de radicales hidrofluorados[43-45], es sorprendente que el $\text{CH}_3\text{OCO}_2^\bullet$, uno de los radicales aciloxil hidrogenados más simple, haya recibido tan

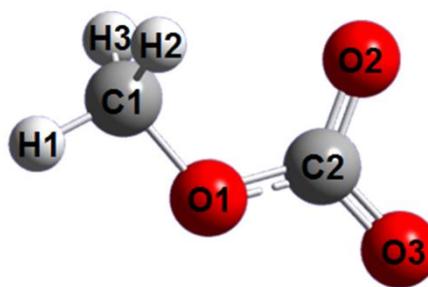


Figura 5.7. Estructura calculada del radical $\text{CH}_3\text{OCO}_2^\bullet$ (B3LYP/6-311++G**).

poca atención. Es muy difícil obtener información espectroscópica o termoquímica experimental debido al corto tiempo de vida que presenta esta especie, y por lo tanto las herramientas computacionales resultan ser adecuadas para la investigación y predicción de sus propiedades. A continuación se presentan parámetros geométricos, frecuencias vibracionales y calores de formación al utilizar diferentes métodos *ab-initio*.

Parámetros geométricos. A primera vista, hay dos posibilidades diferentes para la conformación del radical aciloxil, y ambos comprenden el grupo de simetría C_s . El plano formado por el grupo $-\text{CO}_2$ podría estar perpendicular (B) o paralelo (A) a la cadena C-O-C-H. Sin embargo, los cálculos convergen hacia la estructura A. La geometría del conformero más estable obtenido utilizando el método B3LYP/6-31++G(d,p) se presenta en la figura 5.7, donde átomos etiquetados se utilizan para identificar los diferentes parámetros geométricos, los cuales se muestran en la tabla 5.3 (calculados por diferentes métodos).

	DFT / B3LYP		MP2	G2
	6-31G	6-311++G**	6-311++G**	
Longitudes de enlace (Å)				
O(3)-C(2)	1.296	1.263	1.337	1.342
O(2)-C(2)	1.273	1.244	1.205	1.211
C(2)-O(1)	1.344	1.318	1.331	1.335
O(1)-C(1)	1.483	1.451	1.444	1.447
C(1)-H(2)	1.091	1.090	1.090	1.090
C(1)-H(1)	1.087	1.086	1.087	1.087
C(1)-H(3)	1.091	1.090	1.090	1.090
Angulos de enlace (grados)				
O(3)-C(2)-O(2)	116.41	115.38	121.74	121.82
C(2)-O(1)-C(1)	117.54	116.76	113.63	113.44
O(1)-C(1)-H(1)	104.08	104.83	104.87	104.62
H(2)-C(1)-H(3)	110.44	110.23	110.13	109.86
O(2)-C(2)-O(1)-C(1)	0.000	0.00000	0.000	0.000
O(3)-C(2)-O(1)-C(1)	-180.000	-180.00000	-180.000	-180.000
C(2)-O(1)-C(1)-H(1)	179.998	179.999	179.997	179.996

Tabla 5.3. Cálculo Ab-initio de los Parámetros Geométricos del radical $\text{CH}_3\text{OCO}_2\cdot$.

Aparentemente, el radical no comparte por igual los electrones no localizados, ya que el enlace O(1)-C(2) muestra una distancia de enlace más corta que la que presenta un enlace simple, asemejándose a un quasi-doble enlace que dificultará la libre rotación del grupo $-\text{CO}_2$. Esto permite que el O(2) pueda interactuar con los átomos de hidrógeno del grupo $-\text{CH}_3$, lo que hace que el enlace O(2)-C(2) sea más fuerte. Esto también puede ser observado a partir de la diferencia en las distancias de enlace C(2)-O(2) y C(2)-O(3), ya que la primera es más corta. Un cálculo simple de la energía necesaria para la rotación del grupo $-\text{CO}_2$ muestra que este proceso requiere mayor energía ($7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) que la rotación de un simple enlace normal.

El método MP2 arroja mayores distancias para los enlaces C-O y marca aún más la diferencia entre las distancias de los enlaces O(2)-C(2) y C(2)-O(3). También los ángulos de enlace resultan mayores.

Análisis Vibracional. Las frecuencias de las vibraciones del radical $\text{CH}_3\text{OCO}_2\cdot$ obtenidas con un nivel de teoría MP2/6-311++G** y DFT-B3LYP/6-311++G** se presentan en la tabla 5.4.

Suponiendo que el radical $\text{CH}_3\text{OCO}_2\cdot$ pertenece al grupo puntual de simetría Cs, los 18 modos fundamentales deberían ser activos tanto en Raman como en IR, 12 de ellos deben pertenecer a la representación A', mientras que los otros 6 a la A''. Todas las frecuencias de vibración son reales y positivas. Las frecuencias e intensidades obtenidas a partir de los diferentes métodos muestran discrepancias remarcables, principalmente en las vibraciones que involucran al grupo $-\text{CO}_2$. En general, las frecuencias calculadas por MP2 son más grandes a excepción de ν_8 . Estas diferencias eran de esperar debido a cómo cada método toma la deslocalización del grupo CO_2 , siendo el B3LYP quien distribuye parejamente el efecto de resonancia. El modo ν_3 , asignado al estiramiento C=O, aparece a 1806 cm^{-1} en el método MP2 y a 1577 cm^{-1} en el B3LYP. El primero toma el movimiento como estiramiento puro (estiramiento) C=O, mientras que para el segundo el modo se encuentra acoplado e involucra una mayor cantidad de átomos en el movimiento. Debido a este efecto, el modo mostrado en la tabla no puede ser asignado de forma inequívoca a un estiramiento (o *stretching*) puro. La asignación presentada en la última columna de la tabla se realizó a partir de la evaluación de los vectores desplazamiento de los modos normales; ya que muchos de los modos están fuertemente acoplados, esta información es bastante subjetiva.

Simetría del Modo	Modo	Frecuencias		Intensidades		Descripción del Modo
		MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	
A'	v ₁	3240	3174	6,14	5,32	estiram. asim. CH ₃
	v ₂	3110	3059	20,72	15,92	estiram. sim. CH ₃
	v ₃	1807	1577	363,57	467,42	estiramiento C=O
	v ₄	1524	1496	9,06	17,94	deformación CH ₃
	v ₅	1501	1449	18,81	92,39	CH ₃ umbrella
	v ₆	1343	1225	501,72	44,62	flexión H-C-O'
	v ₇	1233	1194	18,05	36,25	flexión H-C-O
	v ₈	1091	1095	29,21	99,92	estiram. asim. C-O-C
	v ₉	916	906	34,05	6,23	estiram. sim. C-O-C
	v ₁₀	648	628	0,28	1,92	flexión O-C-O
	v ₁₁	452	507	24,00	29,96	flexión O-C-O'
	v ₁₂	284	259	6,98	4,90	flexión C-O-C
A''	v ₁₃	3209	3139	11,44	12,26	estiram. asim. CH ₃
	v ₁₄	1508	1488	9,21	11,57	deformación CH ₃
	v ₁₅	1196	1169	1,15	0,60	torsión CH ₃
	v ₁₆	774	760	25,86	36,24	torsión C-O-C-O
	v ₁₇	158	148	2,53	2,18	torsión H-C-O-C
	v ₁₈	122	92	1,43	0,05	torsión H ₃ C-O-C

Table 5.4. Frecuencias de vibración (cm^{-1}) e Intensidades para el radical $\text{CH}_3\text{OCO}_2\cdot$ calculadas utilizando la besa 6-311++G(d,p).

Calores de formación. Con el fin de introducirnos en las propiedades termodinámicas de este radical, se obtuvo su calor de formación por medio de tres aproximaciones (isodesmica, atomización y reacciones de formación) con un nivel de teoría G2, utilizando la estructura de menor energía en todos los casos.

La primer aproximación está basada en una serie de reacciones isodésmicas (5.17 - 5.22), mostradas en la tabla 5.5. En este tipo de reacciones los reactantes y productos poseen la misma cantidad y tipo de enlaces. Debido a la similaridad de estos, los errores producidos por las limitaciones de las base (la correlación electrónica y la contaminación de spin) prácticamente se cancelan entre reactivos y productos. Las entalpías y los calores de formación $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{CH}_3\text{OCO}_2\cdot)$ calculados a 298 K también se informan en la tabla. Los valores experimentales[46] utilizados para

la evaluación de $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OCO}_2^{\bullet})$ fueron: CH_3CH_3 ($-20,04 \pm 0,07$), $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^{\bullet}$ ($-46,0$), CH_3OCH_3 ($-44,0 \pm 0,1$), CO ($-26,42 \pm 0,04$), CH_2O ($-25,98 \pm 0,01$), CH_3OH ($-48,1 \pm 0,1$), CO_2 ($-94,05 \pm 0,03$), OH^{\bullet} ($8,89 \pm 0,09$), CH_3^{\bullet} ($35,05 \pm 0,07$) y $\text{CH}_3\text{OCO}^{\bullet}$ (-37 ± 3)[43], en unidades de $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. La entalpía de formación para el radical, obtenido como el valor medio de todas estas reacciones (5.17 a 5.20) es $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OCO}_2^{\bullet}) = (-79 \pm 3) \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. La incertidumbre informada tiene en cuenta la amplia dispersión encontrada en la literatura.

Las segunda y tercera aproximaciones involucran la atomización (reacción 5.21) y la reacción de combustión (5.22) de la tabla 5.5. Esto ha sido utilizado por Bérceles et al. como método adecuado para el cálculo de propiedades termodinámicas de los radicales hidrogenados[47]. Utilizando la reacción 5.21 y los calores de formación a 298 K de las especies O ($59,56 \pm 0,02$), H ($52,103 \pm 0,001$) y C ($171,3 \pm 0,1$), se obtuvo un valor de $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OCO}_2^{\bullet}) = (-74,8 \pm 0,1) \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cuando se utiliza la reacción 5.22 de la tabla y las entalpías de formación del H_2 , O_2 y C, el valor calculado es $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OCO}_2^{\bullet}) = (-79,8 \pm 0,1) \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Reacciones	ΔH_r ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta H_f(\text{CH}_3\text{OCO}_2^{\bullet})$ ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)	
$\text{CH}_3\text{OCO}_2^{\bullet} + \text{CH}_3\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^{\bullet} + \text{CH}_3\text{OCH}_3$	11,64	-80,60	(reac. 5.17)
$\text{CH}_3\text{OCO}_2^{\bullet} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCO}^{\bullet} + \text{CO}_2$	-26,49	-78,45	(reac. 5.18)
$\text{CH}_3\text{OCO}_2^{\bullet} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2 + \text{OH}^{\bullet}$	-3,22	-77,90	78,82 (reac. 5.19)
$\text{CH}_3\text{OCO}_2^{\bullet} + \text{CH}_3^{\bullet} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2$	-94,78	-78,32	(reac. 5.20)
$\text{CH}_3\text{OCO}_2^{\bullet} \rightarrow 3 \text{H} + 2 \text{C} + 3 \text{O}$	-752,34	-74,8	(reac. 5.21)
$2 \text{C} + 3/2 \text{O}_2 + 3/2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCO}_2^{\bullet}$	-422,41	-79,8	(reac. 5.22)
Media		-77,81	

Tabla 5.5. Reacciones Isodésmicas, de Atomización, y de Pseudo-Formación usadas para el cálculo del calor de formación del radical $\text{CH}_3\text{OCO}_2^{\bullet}$ a nivel de teoría G2.

Tomando el promedio de los valores obtenidos con los tres métodos, el calor sugerido de formación para el radical es $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OCO}_2^{\bullet}) = (-78 \pm 3) \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Es interesante notar que este valor junto con los calores de formación de $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{O}^{\bullet}) = (-4,1 \pm 0,9) \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CO}_2) = (-94,14) \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ conduce a una entalpía de $-20 \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para la reacción $\text{CH}_3\text{OCO}_2^{\bullet} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^{\bullet} + \text{CO}_2$.

En la tabla 5.6 se presentan algunos valores de entalpías para reacciones de decarboxilación. Como puede observarse, para los primeros tres radicales se informa también la vida media del radical. Haciendo una comparación de los tiempos de vida media, podemos observar que los mismos se vuelven más cortos a medida que la el cambio de entalpía de la reacción cambia de positivo a negativo (de endo a

exotérmica). Esto puede ser entendido en términos de un control termodinámico de la constante de velocidad. Dentro de esta aproximación, el tiempo de vida media del radical CH₃OCO₂• sería extremadamente pequeño, lo cual respalda nuestra primera conclusión acerca de la velocidad rápida de la reacción 5.6.

Nombre	ΔH_r°	Tiempo de vida media (s)	Ref.
F—CO ₂ •	11	3	[12]
CF ₃ —CO ₂ •	4.9	10 ⁻⁴	Este trabajo,[12]
CH ₃ —CO ₂ •	-13	10 ⁻⁹	[48,49]
CF ₃ O—CO ₂ •	-14		[12]
CH ₃ O—CO ₂ •	-20		Este trabajo

Tabla 5.6. Calores de formación para la decarboxilación R-CO₂• → R• + CO₂. Los tiempos de vida media de algunas especies son presentados.

Calor de formación del CH₃OC(O)OOC(O)F. El calor de formación del CH₃OC(O)OOC(O)F fue derivado de la constante de velocidad de descomposición a través del uso de la segunda ley de la termodinámica. Dentro de esta aproximación, el calor de formación se obtiene de la energía de activación de Arrhenius, la que proporciona el calor de la reacción $\Delta_r H^\circ = E_a - RT$.

Para el CH₃OC(O)OOC(O)F, $\Delta H_r^\circ = 26,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Por esta razón, el $\Delta H_{f,298}^\circ$ se obtiene a partir de la expresión:

$$\Delta H_{f,298}^\circ(\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}) = \Delta H_{f,298}^\circ(\text{CH}_3\text{OCO}_2\bullet) + \Delta H_{f,298}^\circ(\text{FCO}_2\bullet) - \Delta H_r^\circ \quad (\text{ec. 5.5})$$

Con nuestro valor para $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{CH}_3\text{OCO}_2\bullet) = (-78 \pm 3) \text{ kcal mol}^{-1}$, y el valor $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{FCO}_2\bullet) = (-87 \pm 2) \text{ kcal mol}^{-1}$ [50]. De esta manera, el calor de formación del peróxido es $\Delta H_{f,298}^\circ = (-191 \pm 5) \text{ kcal mol}^{-1}$.

Una segunda evaluación del calor de formación se llevó a cabo con aproximaciones isodesmicas a nivel de teoría de G2 utilizando las reacciones 5.23 y 5.23, donde todas las especies involucradas son bien conocidas.



Aun cuando las reacciones 5.23 y 5.23 incluyen radicales, los valores encontrados para $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F})$ fueron 200 y 191 kcal mol⁻¹ respectivamente, en un excelente acuerdo con nuestro valor experimental.

5.3.2. REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN FOTOQUÍMICA DEL $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ EN PRESENCIA DE Cl_2

5.3.2.a. Resultados

Para ayudar en la investigación del mecanismo de la reacción de átomos de Cl con metil fluorofornil peroxicarbonato, primero se realizaron experimentos de constantes de velocidad relativas para estudiar la cinética de la reacción $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$. La constante para la reacción 5.25 fue estudiada relativa a las reacciones 5.26, 5.27 y 5.28.



La desaparición del reactivo se siguió utilizando su banda característica de absorción a 1264 cm⁻¹ correspondiente a la vibración O-C-O del grupo $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{O}-$.

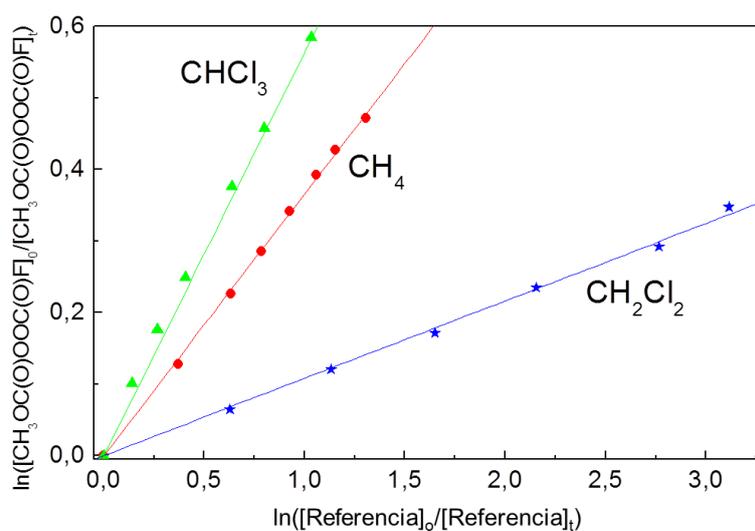


Figura 5.8. Constantes de la reacción $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ relativas a CHCl_3 (verde), CH_2Cl_2 (azul) y CH_4 (rojo) en una atmósfera de 700 torr de N_2 .

En la figura 5.8 se presenta la desaparición de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ en función de la desaparición de CH_4 , CH_2Cl_2 y CH_3Cl en presencia del radical Cl y 700 torr de N_2 a una temperatura de 296 K. El análisis de regresión lineal a través del método de mínimos cuadrados de los datos de la Figura 5.8 presenta proporciones de constantes de velocidad: $k_{5,25}/k_{5,26} = 0,36949 \pm 0,00220$; $k_{5,25}/k_{5,27} = 0,10982 \pm 0,00122$ y $k_{5,25}/k_{5,28} = 0,53592 \pm 0,01007$ (los errores presentados vienen dados por la desviación estándar de la regresión). Los datos de las constantes relativas pueden ser calculados sobre términos absolutos utilizando las constantes de bibliografía: $k_{5,26} = 1,08 \times 10^{-13}$, $k_{5,27} = 3,57 \times 10^{-13}$ y $k_{5,28} = 7,64 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [51]. Despejando, se obtienen los valores de las constantes de velocidad para la reacción 5.21: $k_{5,25} = (3,99 \pm 0,02) \times 10^{-14}$, $(3,92 \pm 0,04) \times 10^{-14}$ y $(4,09 \pm 0,08) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$ respectivamente para cada reacción de referencia (5.26, 5.27 y 5.28). Estos valores de $k_{5,25}$ obtenidos fueron indistinguibles dentro del error experimental para los tres compuestos de referencia, sugiriendo la ausencia de errores sistemáticos sustanciales asociados con el uso individual de cada reacción de referencia. Elegimos expresar un valor final de $k_{5,25}$, que es el promedio de las mediciones individuales, así como los límites de error que comprenden los extremos de las determinaciones individuales. Por lo tanto, esta constante toma un valor de $k_{5,25} = (4,00 \pm 0,08) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Estimamos que los errores sistemáticos potenciales asociados con las incertidumbres en las constantes de velocidad de referencia contribuyen un 10% adicional a la escala de incertidumbre. No hay estudios anteriores de esta reacción para comparar con nuestros resultados.

Por otra parte, también se estudió la cinética de la reacción entre radicales $\text{Cl}\cdot$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$ con fines comparativos:



En este caso también se utilizaron las reacciones $\text{CH}_4 + \text{Cl}\cdot$ y $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}\cdot$ como referencias, y la constante obtenida para esta reacción fue $k_{5,29} = (8,1 \pm 0,1) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Esta constante de velocidad es del orden esperado ya que el radical $\text{Cl}\cdot$ actúa, en estos casos, como oxidante del grupo $-\text{OCH}_3$, el cual es similar en ambas moléculas. El hecho de que esta constante de velocidad sea mayor a la obtenida para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ indicaría que la cinética de reacción depende en cierta medida del grupo enlazado al $\text{CH}_3\text{O}-$.

Los productos de estas reacciones se discutirán a continuación y más adelante, en la sección 5.3.2.c, se presenta la discusión de los parámetros cinéticos encontrados.

5.3.2.b. Mecanismos de reacción

Uno de los productos observado en esta reacción fue el HCl, por lo que la primera etapa de nuestro mecanismo es la abstracción de hidrógeno por parte de los átomos de cloro.



Luego, este radical alquilo puede descomponerse para formar subproductos (reacción 5.31), o bien reaccionar con Cl_2 (reacción 5.32).



Dado que no se observó CH_2O , ni algún posible producto de la oxidación en presencia del $\text{Cl}\cdot$, la vía 5.31 fue descartada. Este peróxido no ha sido reportado hasta el momento, por lo que este trabajo es el primero en proponerlo, y podría representar la primera vía de reacción propuesta para este peróxido.

La reacción continúa a partir de la reacción del peróxido producido en la reacción 5.32 con radicales $\text{Cl}\cdot$.



Nuevamente, los peróxidos $\text{Cl}_2\text{CHOC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ y $\text{CCl}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ son propuestos por primera vez en este trabajo, y se podrían utilizar como reservorio de radicales $\text{FCO}\cdot$, $\text{FCO}_2\cdot$ y $\text{CCl}_n\text{H}_m\text{O}\cdot$ (donde $n + m = 3$) en experimentos de laboratorio. Estos radical clorados tiene gran importancia en los procesos de degradación de HCFCs y demás compuestos clorados de emisión antropogénica en la atmósfera.

En la figura 5.9 se presenta el progreso de la reacción utilizando la espectroscopía FTIR para identificar los intermediarios y productos de la reacción. Puede observarse claramente la aparición de de HCl entre los productos de reacción.

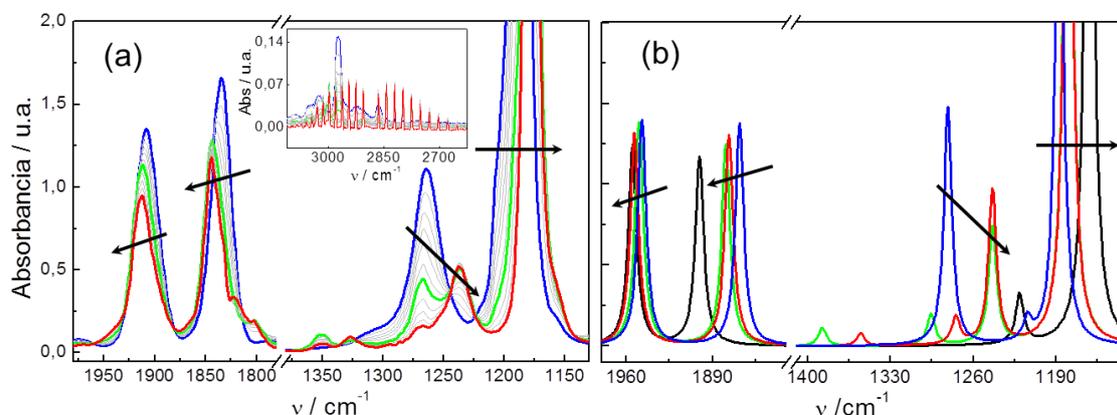


Figura 5.9. Espectros IR del transcurso de la reacción entre $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ y $\text{Cl}\cdot$: (a) Experimental ($t_{\text{azul}} < t_{\text{verde}} < t_{\text{rojo}}$) y (b) Teórico ($-\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$, $-\text{ClCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$, $-\text{Cl}_2\text{CHOC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ y $-\text{CCl}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$).

También se muestra en esta figura los espectros simulados de los peróxidos propuestos en nuestro mecanismo de reacción. Los desplazamientos de las bandas de absorción experimentales se corresponden con los que predice el modelado teórico-cuántico. En particular, las bandas de los estiramientos $\text{C}=\text{O}$ (aproximadamente a 1908 y 1834 cm^{-1}) se desplazan hacia mayores frecuencias a medida que ocurren las sucesivas cloraciones, al igual que la banda del grupo $(\text{O}-\text{C}-\text{O})_{\text{F}}$ a $\sim 1188 \text{ cm}^{-1}$. Por otra parte, la banda a $\sim 1264 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración $(\text{O}-\text{C}-\text{O})_{\text{H/Cl}}$ se desplaza hacia frecuencias menores. Según lo discutido en la sección 1.2, estos desplazamientos podrían deberse a dos factores. Por un lado, a la masa reducida del sistema, y por el otro a la constante de fuerza o la rigidez del enlace que vibra (ecuación 1.1). El grupo $-\text{OCCl}_3$ es más electronegativo que el grupo $-\text{OCH}_3$, por lo que el primero desplaza la densidad electrónica, dejando más desprotegido a los átomos de carbono del grupo $\text{C}=\text{O}$, lo que generaría una mayor diferencia de electronegatividades entre el C y el O de estos grupos, y provocaría un aumento en la constante de fuerza para estos enlaces, causando en última instancia un desplazamiento hacia frecuencias mayores. Mediante cálculos ab-initio se comprobó que la distancia del enlace $\text{C}=\text{O}$ se acorta a medida que se adiciona mayor cantidad de átomos de cloro al grupo $-\text{OCH}_3$, y la diferencia de densidad de carga aumenta. Por otra parte, la vibración $(\text{O}-\text{C}-\text{O})_{\text{H/Cl}}$ presentaría comportamiento inverso debido a que en este caso podría predominar el aumento en la masa reducida del sistema que vibra. En tal caso, utilizando la aproximación del oscilador armónico (ecuación 1.1)

podríamos decir que la frecuencia involucrada debería desplazarse hacia valores más pequeños.

5.3.2.c. Discusión

Según el mecanismo propuesto, el intermediario $\text{ClCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ puede reaccionar con el radical $\text{Cl}\cdot$ según 5.33. Para obtener la constante de velocidad de este proceso se tomó la banda de absorción a 1350 cm^{-1} , y se comparó la velocidad de desaparición de ésta con la de 1253 cm^{-1} del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$. Se debe considerar que, a cualquier tiempo de reacción, el intermediario se forma y desaparece. Luego de realizar un tratamiento matemático para solucionar este problema se realizó el gráfico de la figura 5.10. A partir del análisis de regresión lineal a través del método de mínimos cuadrados se obtuvo una proporción de constantes de velocidad: $k_{5.33}/k_{5.25} = 0,86 \pm 0,01$. Considerando el valor encontrado anteriormente para $k_{5.21}$ llegamos a la conclusión de que el valor de la constante de velocidad es: $k_{5.33} = (3,4 \pm 0,1) \times 10^{-14}\text{ cm}^3\text{ moléculas}^{-1}\text{ s}^{-1}$. Esta constante es apenas superior al de la reacción 5.25 por lo que las concentraciones del intermediario no llegarán a igualar las del reactivo.

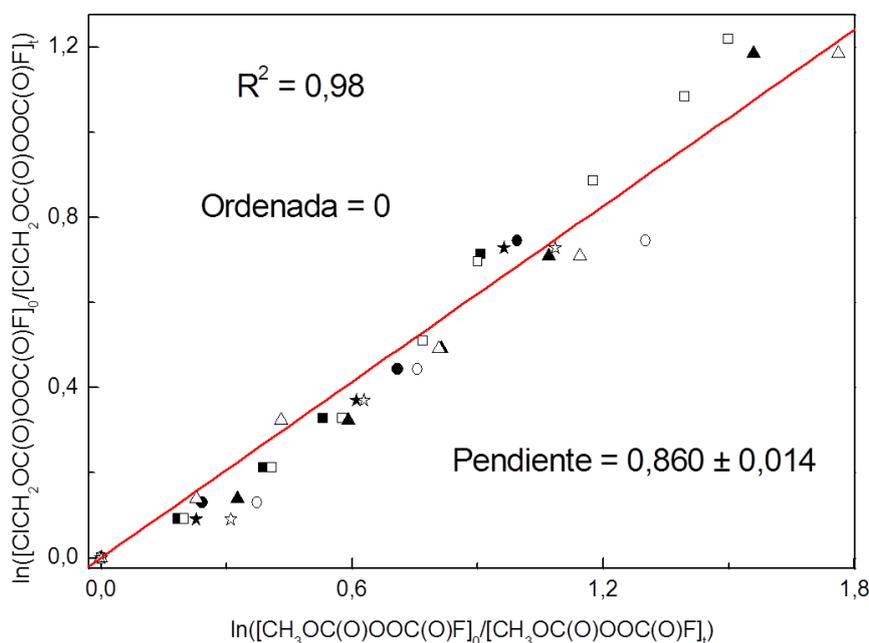


Figura 5.10. Constante de velocidad de la reacción $\text{Cl}\cdot + \text{ClCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ relativa a la reacción $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$, a diferentes presiones de Cl_2 (■ 5 mbar, ▼ 30 mbar, ● 60 mbar, y ▲ 100 mbar), utilizando la banda 2973 cm^{-1} (rellenos) y 1450 cm^{-1} (blancos).

En la tabla 5.7 se presenta en forma comparativa las constantes de velocidad para la abstracción de H por parte del radical $\text{Cl}\cdot$.

Reactivos	Constante de velocidad ($\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Ref.
$\text{ClC}(\text{O})\text{OCH}_3$	$1,1 \cdot 10^{-13}$	[52]
$\text{ClC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{Cl}$	$3,0 \cdot 10^{-14}$	[52]
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCCIF}_2$	$5,0 \cdot 10^{-15}$	[53]
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$	$8,1 \cdot 10^{-14}$	Este trabajo
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$	$4,0 \cdot 10^{-14}$	Este trabajo
$\text{ClCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$	$3,4 \cdot 10^{-14}$	Este trabajo

Tabla 5.7. Constantes de velocidad de reacción con $\text{Cl}\cdot$ para moléculas con grupos ROCX_nH_m .

Para las moléculas que poseen grupo $-\text{OCH}_3$ las constantes de velocidad aumentan a medida que disminuye el momento dipolar. Una explicación a este fenómeno es que, a medida que aumenta el momento dipolar de la molécula, el nivel

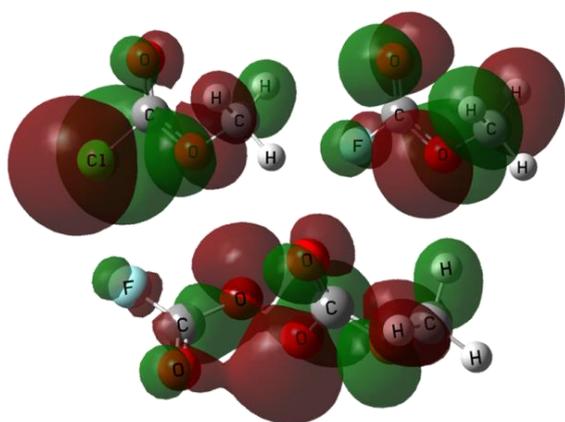


Figura 5.11. Orbitales HOMO enlazantes para las diferentes moléculas.

HOMO enlazante se despuebla, por lo que los enlaces C-H son más susceptibles a la abstracción del hidrógeno por parte del $\text{Cl}\cdot$. En la figura 5.11 se muestran estos orbitales para las tres moléculas: $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ calculados por el método $\text{uB3LYP}/6\text{-}31\text{++G}(\text{d},\text{p})$.

Por otra parte, la constante de la reacción 5.33 ($\text{ClCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F} + \text{Cl}\cdot$) es comparable a la constante de velocidad de la reacción $\text{ClCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{Cl} + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{Productos}$ [52].

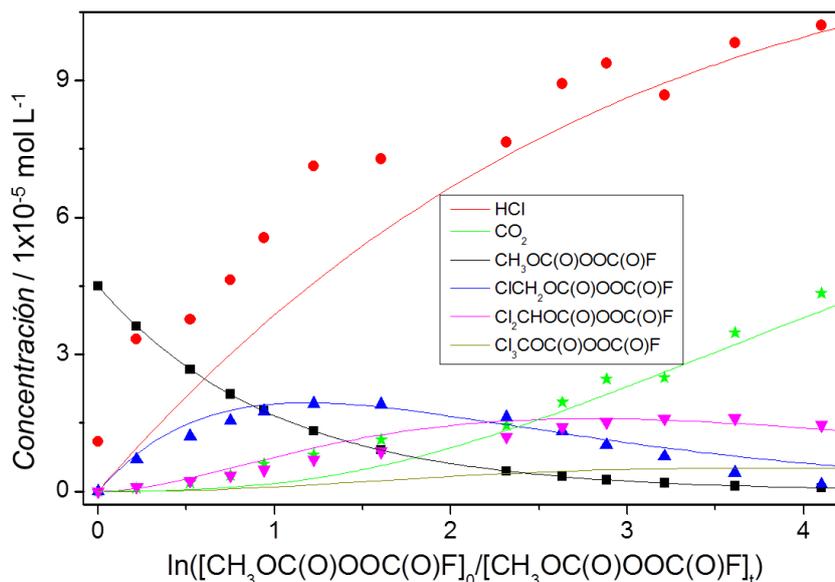


Figura 5.12. Perfiles de las Concentraciones en función. Las líneas continuas representan el resultado de la simulación a una temperatura de 25 °C usando N_2 . Los símbolos corresponden a bandas de absorción experimentales: ■ 2973, ● 2821, ▲ 1350, ▼ 1326, ★ 2358 cm^{-1} .

En la figura 5.12 se muestra una simulación del perfil de concentraciones en función del tiempo para el mecanismo propuesto (líneas continuas). Para ello se tuvieron en cuenta las constantes de velocidad $k_{5.25} = (4,00 \pm 0,08) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecu}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $k_{5.33} = (3,4 \pm 0,1) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecu}^{-1} \text{ s}^{-1}$, y considerando que estas constantes son más lentas que las correspondientes para las reacciones 5.32 y 5.34. La constante de velocidad para la reacción 5.31 fue estimada en base a la relación de $k_{5.25}$ y $k_{5.33}$ con datos experimentales de otras moléculas obtenidos de bibliografía (NIST, [54]).

Por otra parte, en el gráfico se muestran el cambio de las concentraciones con el tiempo de cada especie. Se tomaron las bandas de absorción del HCl a 2821 cm^{-1} , del CO_2 a 2358 cm^{-1} , y del reactivo $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ a 2973 cm^{-1} , y mediante las respectivas curvas de calibración para cada compuesto se obtuvieron las concentraciones a cada tiempo. La obtención de la concentración de los intermediarios se realizó de modo aproximado, normalizando los máximos de absorbancia a un dado tiempo con los máximos de las concentraciones teóricas obtenidos por medio de la simulación. Lo interesante de esto es que los máximos simulados y experimentales coinciden temporalmente.

En esta simulación también se tuvieron en cuenta los mecanismos de descomposición térmica, que resultan ser más lentos.

5.4. CONCLUSIONES

En este capítulo se presentó el estudio de la descomposición térmica en fase gaseosa de CH₃OC(O)OOC(O)F para temperaturas de entre 303 y 371 K. Se propuso un mecanismo de descomposición iniciado por la ruptura homolítica del enlace peroxídico (O-O) que se corresponde con los productos observados. La cinética de descomposición presenta un comportamiento de primer orden y la energía de activación tiene un valor de 27,1 kcal mol⁻¹. Mediante cálculos teóricos asignamos esta energía a la formación de un estado de transición cuya estructura es “*scrambled*” y tanto la energía de activación como la entropía se corresponden con los datos experimentales. La comparación de nuestros valores con otros peróxidos relacionados muestra que la fluoración no cambia drásticamente las energías de activación para la disociación en contraposición a lo que se observa en fase condensada.

Por otro lado, la reacción del peróxido con radicales Cl• presenta velocidad de reacción superior a la descomposición térmica a temperatura ambiente. Los estudios de esta reacción proponen la formación de tres nuevas especies hidro-cloro-fluoroperoxídicas aún no reportadas: ClCH₂OC(O)OOC(O)F, Cl₂CHOC(O)OOC(O)F y CCl₃C(O)OOC(O)F. Este trabajo podría representar el primer método de síntesis de estos compuestos (si bien no se descartan otros posibles procesos de síntesis atmosféricos), los cuales podrían actuar como reservorios de diversos radicales: FCO•, FCO₂•, •OCH₂Cl, •OCHCl₂ y •OCCl₃. La constante de esta reacción fotoquímica es $(4,00 \pm 0,08) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. También se obtuvo una constante para la reacción ClCH₂OC(O)OOC(O)F + Cl•, $k_{5,29} = (3,4 \pm 0,1) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

A partir de los datos obtenidos experimentalmente, realizamos modelados cinéticos de cada reacción que concuerdan adecuadamente con el mecanismo propuesto.

5.5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Argüello, G.A.; Willner, H. *J. Phys. Chem. A*. 105, 3466, **2001**.
- [2] von Ahsen, S.; Willner, H.; Francisco, J. S. *Chem. Eur. J.* 8, 4675, **2002**.
- [3] von Ahsen, S.; Hufen, J.; Willner, H.; Francisco, J. S. *Chem. Eur. J.* 8, 1189, **2002**.
- [4] Hohorst, F.A.; DesMarteau, D.D.; Anderson, L.R.; Gould, D.E.; Fox, W.B. *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3866, **1973**.
- [5] Arvía, A.J.; Aymonino, P.J.; Schumacher, H. *J. An. Asoc. Quím. Argent.* 50, 135, 1195, **1962**.
- [6] Argüello, G.A.; Willner, H.; Malanca, F.E. *Inorg. Chem.* 39, 1195, **2000**.
- [7] Argüello, G.A.; von Ahsen, S.; Willner, H.; Burgos Paci, M.A.; García, P. *Chem. Eur. J.* 9, 5135, **2003**.
- [8] Burgos Paci, M.A.; García, P.; Malanca, F.E.; Argüello, G.A.; Willner, H. *Inorg. Chem.* 42, 2131, **2003**.
- [9] Pernice, H.; Berkey, M.; Henkel, G.; Willner, H.; Argüello, G.A.; McKee, M.L.; Webb, T.R. *Angew. Chem.* 116, 2903, **2004**.
- [10] Berasategui, M.; Burgos Paci, M.A.; Argüello, G.A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 638, 547, **2012**.
- [11] Burgos Paci, M.A.; Argüello, G.A.; García, P.; Willner, H. *Int. J. Chem. Kinet.* 35, 15, **2003**.
- [12] Burgos Paci, M.A.; Argüello, G.A.; García, P.; Willner, H. *J. Phys. Chem. A*. 109, 7481, **2005**.
- [13] Czarnowski, J.; Schumacher, H.J. *Int. J. Chem. Kinet.* 13, 639, **1981**.
- [14] Bach, R.D.; Ayala, P.Y.; Schlegel, H.B. *J. Am. Chem. Soc.* 118, 12758, **1996**.
- [15] Vennekate, H.; Walter, A.; Fischer, D.; Schroeder, J.; Schwarzer, D.Z. *Phys. Chem.* 225, 1089, **2011**.
- [16] Reichardt, C.; Schroeder, J.; Vohringer, P.; Schwarzer, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 1662, **2008**.

- [17] Reichardt, C.; Schroeder, J.; Schwarzer, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 5218, **2008**.
- [18] Buback, M.; Kling, M.; Schmatz, S; Schroeder, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, 5441, **2004**.
- [19] Curtiss, L.A.; Raghavachari, K.; Trucks, G.W.; Pople, J.A. *J. Chem. Phys.* 94, 7221, **1991**.
- [20] Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H.P.; Izmaylov, A.F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J.L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J.A.; Peralta, J.E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J.J.; Brothers, E.; Kudin, K.N.; Staroverov, V.N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J.C.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J.M.; Klene, M.; Knox, J.E.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Martin, R.L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V.G.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Farkas, O.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cioslowski, J.; Fox, D.J. *Gaussian 03*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [21] Rembaum, A.; Szwarc, M. *J. Am. Chem. Soc.* 76, 5, **1954**.
- [22] Cox, R. A.; Roffey, M. J. *Environ. Sci. Technol.* 11 (9), 900, **1977**.
- [23] Fujimori, K. *Diacyl Peroxides. Organic Peroxides*, Ando, W., Ed.; Wiley: New York; 319, **1992**.
- [24] Gu, Z; Wang, Y.; Balbuena, P.B. *J. Phys. Chem. A.* 110, 2448, **2006**.
- [25] Bunyard, W.C.; Kadla, J.F.; De Simone, J.M. *J. Am. Chem. Soc.* 123, 7199, **2001**.
- [26] Kopitzky, R.; Willner, H.; Hermann, A.; Oberhammer, H. *Inorg Chem.* 40, 2693–2697, **2001**.
- [27] Zhao, C.; Zhou, R.; Pan, H.; Jin, X.; Qu, Y.; Wu, C.; Jiang, X. *J. Org. Chem.* 47, 2009, **1982**.

- [28] Sawada, H.; Nakayama, M.; Kikuchi, O.; Yocoyama, Y. *J. Fluor Chem.* 50, 393, **1990**.
- [29] Maricq, M. M.; Szente, J. J.; Khitrov, G. A.; Francisco, J. S. *J. Chem. Phys.* 98, 9522, **1993**.
- [30] Wallington, T. J.; Hurley, M. D.; Matti Maricq, M. *Chem. Phys. Lett.* 205, 63, **1993**.
- [31] Zhou, Y. Z.; Li, S.; Li, Q. S.; Zhang, S. W. *J. Mol. Struct.* 854, 40, **2008**.
- [32] Wang, B.; Hou, H.; Gu Y.J. *Phys. Chem. A.* 103, 8021, 1999.
- [33] Arutyunov, V. S.; Buben, S. N.; Chaikin, A. M. *Kinet. Catal. Lett.* 3, 205, **1975**.
- [34] J. C. Ianni, KINTECUS V 4.0.0.
- [35] Bouillon, G.; Lick, C.; Shank, K. *The Chemistry of Functional Groups Peroxides*; Patai, S., Ed.; John Wiley & Sons: New York; p 279, **1983**.
- [36] Uchimaru, T.; Hara, R.; Tanabe, K.; Fujimori, K. *Chem. Phys. Lett.* 267, 244, **1997**.
- [37] Karton, A.; Parthiban, S.; Martin, J.M.L. *J. Phys. Chem. A.* 113, 4802, **2009**.
- [38] Goldstein, M. J.; Judson, H. A. *J. Am. Chem. Soc.* 92, 4119, **1970**.
- [39] Goldstein, M. J.; Haiby, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* 96, 7358, **1974**.
- [40] Hilborn, J. W.; Pincock, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* 113, 2683, **1991**.
- [41] Rokhina, E. V.; Makarova, K.; Golovina, E. A.; Van As, H.; Virkutyte, J. *Environ. Sci. Technol.* 44, 6815, **2010**.
- [42] Peukert, S. L.; Sivaramakrishnan, R.; Michael, J. V. *J. Phys. Chem. A.* 117, 3718, **2013**.
- [43] Francisco, J. S. *J. Chem. Phys.* 237, 1, **1998**.
- [44] von Ahsen, S.; García, P.; Willner, H.; Argüello, G. A. *Inorg. Chem.*, 44, 5713, **2005**.
- [45] Burgos Paci, M. A.; Argüello, G. A. *Chem. Eur. J.* 10, 1838, **2004**.
- [46] Sander, S. P.; Friedl, R. R.; Golden, D. M.; Kurylo, M. J.; Huie, R. E.; Orkin, V. L.; Moortgat, G. K.; Ravishankara, A. R.; Kolb, C. E.; Molina, M. J.; Finlayson-Pitts, B. J.

Chemical kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling.
Evaluation 14, JPL Publ. 02-25, **2003**.

[47] Viskolcz, B.; Bérces, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 5430, **2000**.

[48] Zhou, Y.Z.; Li, S.; Li, Q.S.; Zhang, S.W. *J. Mol. Struct. Theochem.* 854, 40, **2008**.

[49] Miller, C. E.; Lynton, J. I.; Keevil, D. M.; Francisco J. S. *J. Phys. Chem. A*, 103, 11451, **1999**.

[50] Dibble, T. S.; Francisco, J. S. *J. Phys. Chem.* 98, 11694, **1994**.

[51] Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson, R. F.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; Troe, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 26, 521, **1997**.

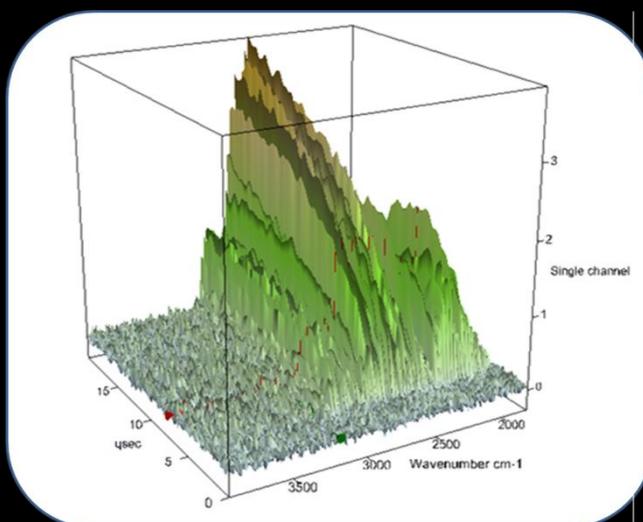
[52] Wallington, T. J.; Hurley, M. D.; Maurer, T.; Barnes, I.; Becker, K. H.; Tyndall, G. S.; Orlando, J. J.; Pimentel, A. S.; Bilde, M. *J. Phys. Chem. A.* 105, 5146-5154, **2001**.

[53] Hickson, K.M.; Smith, I.W.M. *Int. J. Chem. Kinet.* 33, 165-172, **2001**.

[54] (<http://webbook.nist.gov/>), © 2008 by the U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America.

Capítulo 6

*Fotólisis láser de
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ utilizando
la técnica time-resolved FTIR*



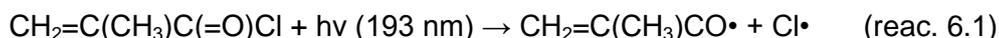
CAPÍTULO 6: FOTÓLISIS LÁSER DE $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ UTILIZANDO LA TÉCNICA STEP-SCAN TIME-RESOLVED FTIR EN MODO EMISIÓN.

“La science n’a pas de patrie, parce que le savoir est le patrimoine de l’humanité.”

Louis Pasteur.

6.1. INTRODUCCIÓN

El Cloruro de Metacrililo, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{Cl}$, es uno de los compuestos cloro-carbonílicos insaturados más simples. Es ampliamente utilizado para la fabricación de polímeros[1-4]. Diversos estudios experimentales han sido reportados sobre la fotólisis del cloruro de acrililo ($\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{Cl}$, equivalente no metilado del cloruro de metacrililo)[5-10], sin embargo poco se conoce sobre la fotodisociación del $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ en fase gaseosa. Debido al grupo enona ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$), este tipo de moléculas presentan una rica fotoquímica y, dada la similitud entre las estructuras de estos dos compuestos, es de esperar que el camino mayoritario de la reacción fotoquímica sea iniciado en ambos casos por la ruptura del enlace C-Cl (reacción 6.1)[11].



La pirolisis láser del $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{Cl}$, a partir de la absorción multifotónica de radiación infrarroja, es iniciada por la eliminación 1,2-HCl, seguida por la posterior descomposición de la cetena[12].

Se realizaron mediciones de la fotodisociación láser a 193 nm utilizando la espectroscopia FTIR, observando los productos estables HCl, CO, $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ y CH_3Cl , tal como se muestra en la figura 6.1. En este capítulo se aborda el estudio de la dinámica involucrada en los procesos de fotodisociación láser (a dicha longitud de onda) del cloruro de metacrililo, utilizando la técnica Step-Scan Time-Resolved FTIR. El principal beneficio de esta técnica por sobre la espectroscopia FTIR convencional es la resolución temporal: Mientras que las técnicas convencionales más rápidas (por

ejemplo Rapid-Scan) permiten resoluciones temporales de unos pocos segundos entre espectros, la técnica de Step-Scan permite obtener espectros infrarrojos con una separación temporal de hasta 25 nanosegundos. De esta manera es posible realizar mediciones cinéticas y estudios dinámicos de reacción utilizando los espectros de emisión de ciertas especies excitadas vibro-rotacionalmente. Esta técnica también permite registrar espectros de absorción de especies inestables, como por ejemplo radicales[13,14]. En particular, la técnica Step-Scan Time-Resolved FTIR en modo emisión se ha popularizado en los últimos años para el estudio de dinámica de reacción en fase gaseosa[15-18]. Diversos estudios de fotodisociación láser han sido reportados utilizando las emisiones infrarrojas del HCl[19,20] y CO[21,22] para el seguimiento de los procesos.

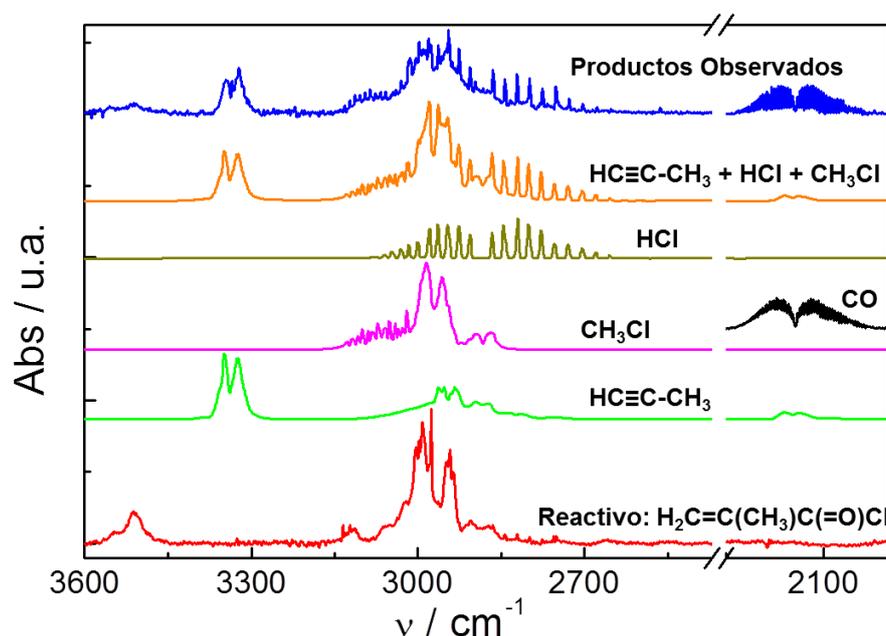


Figura 6.1. Espectros IR de (—) reactivo y (—) productos estables de la fotólisis láser (193 nm) del $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{Cl}$. Comparación con espectros de bibliografía (NIST y propia): (—) HCl, (—) CO, (—) CH_3Cl y (—) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$.

Utilizando esta técnica, hemos investigado la fotodisociación en fase gaseosa del $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{Cl}$, y los espectros de emisión fueron obtenidos a partir de la relajación de las especies excitadas HCl^* y CO^* . Se pudo identificar experimentalmente dos vías de formación para HCl, y una vía única vía de formación del CO.

6.2. PARTE EXPERIMENTAL

Los espectros de emisión resueltos en el tiempo presentados en este capítulo fueron adquiridos utilizando un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier comercial (Bruker IFS 66 v/s) funcionando en modo Step-Scan. En estos experimentos, el proceso a investigar fue foto-iniciado por radiación ultravioleta, obtenida a partir de un láser de excímeros ArF (Coherent, COMPexPro-50, $\sim 12 \text{ mJ.cm}^{-2}$, 193 nm), que fue dirigida hacia la celda de reacción. La radiación excita la muestra a un estado electrónico superior, provocando en nuestro caso la fotodisociación. Los productos de fotólisis excitados vibro-rotacionalmente se relajan emitiendo radiación infrarroja, la cual es colectada mediante una serie de espejos parabólicos y lentes enfocados en el interferómetro de Step-Scan. Esta distribución, que será discutida en mayor detalle en la sección 6.2.1, es útil para mejorar la eficiencia de recolección de la emisión IR. Los datos resueltos en el tiempo fueron adquiridos a diferencia de camino óptico (OPD, capítulo 2.1.1.e) fijo, lo que corresponde a una posición de muestreo del interferograma. El proceso se repite a otras OPD con el fin de construir una serie de interferogramas registrados como una función del tiempo después del pulso láser (sección 6.2.2). La figura 6.2 muestra un diagrama esquemático del montaje experimental.

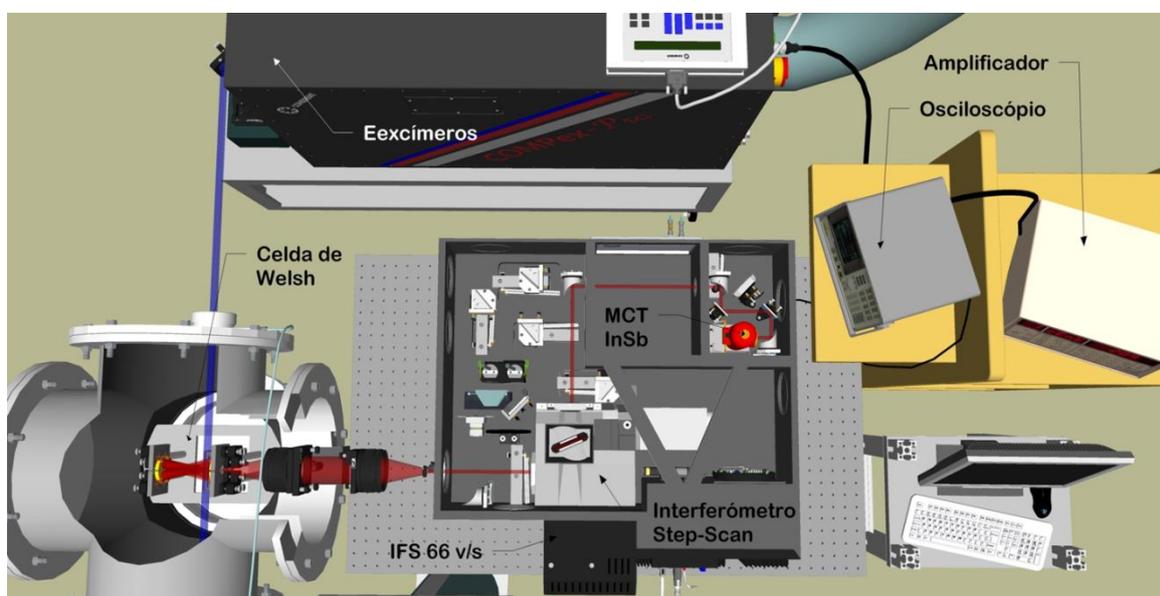


Figura 6.2. Diagrama esquemático de la configuración experimental para la adquisición y análisis de datos Step-Scan.

A continuación se describen las especificaciones del equipamiento utilizado en el laboratorio de Dinámica Molecular de la Universidad Nacional de Chiao Tung, a cargo del profesor Yuan P. Lee.

6.2.1. CELDA DE REACCIÓN

La celda de reacción basada en el diseño de Leone[23-26] fue empleada como cámara de reacción (figura 6.3). Con el fin de maximizar la cantidad de moléculas excitadas, el haz del láser UV recorre la superficie de la salida de un difusor molecular posicionado entre dos espejos esféricos cuyos diámetros son de 5 cm y sus radios de curvatura 20 cm (el punto focal de los mismos es de 5 cm), y separados por 10 cm, según la distribución del sistema de Welsh (Anexos I)[27,28]. Se emplearon espejos recubiertos con oro, divididos verticalmente para formar cuatro espejos semicirculares, montados sobre soportes micrométricos (Newport®, Classic™) para facilitar la alineación óptica. La posición de estos espejos en la parte interna (posición A) y la parte de salida (posición B) de la celda se muestra en la figura 6.3. El espejo de salida posee una disección cónica en su centro para permitir el paso del haz IR. Estos espejos sirven para recolectar y dirigir la emisión IR a través de una ventana de CaF_2 (5,08 cm de diámetro) hacia el espectrómetro FTIR.

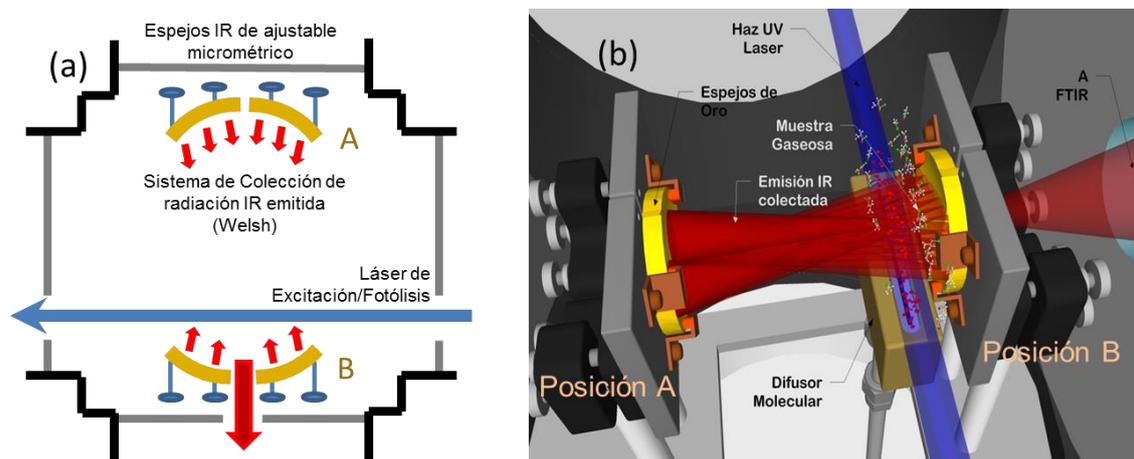


Figura 6.3. Celda de Welsh utilizada para coleccionar radiación IR emitida por moléculas excitadas de HCl y CO. (—) radiación láser (193 nm) y (---) radiación IR colectada a partir de la emisión de productos. a) Esquema del plano de colección de la radiación IR de la celda de Welsh; b) Representación de un experimento típico utilizando la técnica Stép-Scan.

La estructura de la celda es de acero inoxidable y comprende una cruz tridimensional de seis brazos. El brazo superior se encuentra conectado a una bomba Turbo-molecular y una válvula de alta precisión que permite regular la presión (y por lo

tanto el flujo) con gran exactitud. La muestra gaseosa ingresa por la parte inferior del reactor, mediante el difusor molecular, generando flujo constante para, por un lado, evitar la corrosión de las paredes y espejos dentro de la celda, y por el otro para renovar la muestra constantemente. Esto último es necesario en esta técnica ya que, como se verá en la próxima sección, la reacción debe ser exactamente repetible para cada posición del espejo móvil.

Los rayos UV ingresan y salen de la celda a través de ventanas de cuarzo (S1UV, 5,08 cm de diámetro). La potencia del láser es registrada previo y post ingreso a la celda de reacción con el fin de garantizar la consistencia a lo largo del experimento, y el haz de salida se utiliza para realizar una alineación fina de la radiación UV.

La emisión IR que sale de la celda es enfocada al espectrofotómetro mediante un sistema de dos lentes plano-convexas de CaF_2 (de distancia focal 5.08 y 7.62 cm cada una y 5,08 cm de diámetro) ubicado a 10 cm del sistema de Welsh. Se utilizó una apertura entre las lentes y el espectrofotómetro para determinar la resolución espectral de trabajo en cada caso.

6.2.2. TÉCNICA STEP-SCAN

En la figura 6.2 se muestra un diagrama esquemático de la posición del espectrofotómetro respecto a la celda de reacción. Como puede observarse, el haz producto de la emisión IR ingresa al espectrómetro a través de una ventana de CaF_2 , y es guiado hacia el interferómetro por medio de dos espejos a 45° .

La técnica de Step-Scan es similar a la espectroscopia FTIR estándar descrita en el capítulo 2, pero en la primera el espejo móvil del interferómetro se mueve en pasos discretos (posiciones fijas en el espacio, δ_N) en lugar de realizar un escaneo continuo. En cada posición, la intensidad, $I_{N,T}$, de la emisión IR es registrada en función del tiempo, t_T , luego del pulso láser. Una vez finalizado el escaneo de todas las posiciones, se cuenta con una matriz como la que

OPD	$t=t_0$	$t=t_1$	$t=t_2$...	$t=t_T$
δ_1	$I_{1,0}$	$I_{1,1}$	$I_{1,2}$...	$I_{1,T}$
δ_2	$I_{2,0}$	$I_{2,1}$	$I_{2,2}$...	$I_{2,T}$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	...	\vdots
δ_N	$I_{N,0}$	$I_{N,1}$	$I_{N,2}$...	$I_{N,T}$

Tabla 6.1: Matriz de datos obtenidos a partir de mediciones Step-Scan FTIR.

se muestra en la tabla 6.1. De esta manera, se obtiene una serie de interferogramas para cada tiempo que, mediante la Transformada de Fourier, dan lugar a los espectros IR resueltos en el tiempo. El tiempo que el espejo permanece en cada posición depende del tiempo necesario para registrar el evento (50 – 1000 μ s normalmente), y de la cantidad de repeticiones necesarias para alcanzar la relación señal ruido deseada (en nuestro caso utilizamos 60 disparos del láser). Como se discutió en capítulos anteriores, la posición del espejo móvil es determinada por el láser de referencia He:Ne.

Los principales requisitos para este tipo de medición son:

- La reacción debe ser exactamente repetible; de lo contrario se obtendrían procesos diferentes en cada posición del espejo móvil.
- El inicio de la reacción debe estar sincronizado con la adquisición de datos.
- El tiempo de respuesta del detector y amplificador debe ser menor que la diferencia de tiempo entre muestras sucesivas.
- La diferencia de camino óptico debe mantenerse constante en cada paso; cualquier variación en la OPD se manifestará como ruido.

La resolución temporal está limitada principalmente por el tiempo de respuesta del detector. Para las mediciones en el infrarrojo medio se utilizó un detector InSb (EG&G, Judson J10D) en el rango 1800 y 5000 cm^{-1} , el cual permite resoluciones temporales inferiores a 25 ns. Este se encuentra en el interior del espectrofotómetro como se muestra en la figura 6.2. La señal transitoria fue amplificada con un preamplificador Judson PA9-50, EG&G, con una ganancia de 10^5 V/A y un ancho de banda de 1,5 MHz, y enviada al convertidor ADC del espectrómetro (16 bits, intervalo de corte de 5 μ s). Una posterior amplificación adicional (de 20 veces para las señales del HCl y 50 veces para las del CO, con un ancho de banda de 1 MHz) se realizó con un equipo Stanford SR560 antes de ser digitalizada y grabada con una placa de adquisición de datos externa (PAD 1232, 12 bits) con una resolución de 25 ns.

Para cada posición, δ_N , los datos deben ser adquiridos a exactamente iguales tiempos luego de la iniciación de la reacción. La sincronización del comienzo de reacción con la adquisición de datos se llevó a cabo con un generador de pulso Stanford DG535 conectado al láser de excímero y a la placa de adquisición de datos. El perfil temporal de la emisión se siguió con un osciloscopio.

Previo a la Transformada de Fourier (TF), el interferograma fue multiplicado por una función de apodización para suprimir bandas en el espectro producto de que el interferograma es finito (truncado en los límites del espejo móvil). Para esta tesis se utilizó específicamente la función de tres términos de Blackman-Harris. Los ceros se añaden a ambos extremos del interferograma (*Factor de llenado* o *Zero-filling factor*, ZFF) con el fin de reducir el error de resolución conocido como efecto "*picket-fence*" (este efecto es producido por la incapacidad de la función TF para observar el espectro como una función continua[29]; recibe este nombre ya que es equivalente a observar una montaña a través de un vallado); el ZFF aumenta el número de puntos por número de onda en el espectro, dando mayor resolución digital[30]. En este trabajo se utilizó un ZFF de 4. Finalmente, se corrigió la fase del interferograma utilizando el método de corrección de fase de Mertz[31]. Recordando la ecuación de la Transformada de Fourier, y utilizando la fórmula de Euler, la ecuación 2.7 puede ser expresada como una exponencial compleja:

$$B(\bar{\nu}) = 2 \int_0^{+\infty} S(\delta) \cdot e^{2\pi i \bar{\nu} \delta} d\delta \quad (\text{ec. 6.1})$$

Entradas asimétricas en la Transformada de Fourier a menudo ofrecen espectros complejos de salida:

$$B(\bar{\nu}) = \text{Re}(\bar{\nu}) + \text{Im}(\bar{\nu}) \quad (\text{ec. 6.2})$$

Esto es corregido a través del método de Mertz: multiplicando el espectro complejo por la inversa de la fase exponencial; tomando, de esta manera, solo la parte real del espectro.

Los espectros IR de exploración fueron registrados en el intervalo espectral 1800-7800 cm^{-1} ; realizando 1332 pasos de escaneo para obtener un interferograma que resulta en un espectro con una resolución de 12 cm^{-1} . Para detectar las emisiones de CO en alta resolución, se utilizó un filtro de 1670-2325 cm^{-1} (OCLI, W05200-6X). Los datos fueron promediados sobre 60 pulsos de láser en cada δ_{N_i} . Se realizaron 2984 pasos de escaneo para obtener un interferograma que resulta en un espectro de resolución 0,4 cm^{-1} en la región espectral 1800-2325 cm^{-1} ; el límite inferior se vio limitado por la detectividad del InSb. Para detectar las emisiones de HCl en la región espectral 2350-3250 cm^{-1} , utilizamos dos filtros (IR SPECTROGON, SP-4300 nm y OCLI, W03999-4) que permiten el paso de radiación entre 2350-4830 cm^{-1} y 2005-3250 cm^{-1} respectivamente. En este caso, se utilizaron 30 pulsos de láser en cada δ_{N_i} . Se realizaron 5754 pasos de escaneo para producir un interferograma que resulta en

un espectro de la misma resolución espectral que el CO. Para mejorar la relación señal/ruido (S/N) de los espectros de CO y HCl, se promediaron seis y cuatro espectros respectivamente, registrados en condiciones experimentales similares.

6.2.3. QUÍMICOS

Debido a que el cloruro de metacrililo ($\geq 97\%$, Aldrich, con $\sim 0,02\%$ de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol como estabilizador) sufre polimerización lenta cerca de 300 K, se aplicó un método de congelación-bombeo-descongelación para eliminar las impurezas antes de la preparación de una mezcla de la muestra. El cloruro de metacrililo se inyectó en la cámara de vacío como un haz de moléculas a través de un difusor (figura 6.3). La muestra tiene una presión de vapor ~ 10 Torr a 298 K y se la mantiene a 288 K, lo cual disminuye su presión de vapor a ~ 5 Torr. La presión parcial de $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ en la cámara se mantuvo por debajo de 60 mTorr con el fin de evitar las relajaciones por colisión. Se añadió Argón (AGA Specialty Gases, 99,999%) en una presión mínima (~ 15 mTorr) junto con la muestra y a través de conexiones cercanas a las ventanas de cuarzo para evitar la formación de un depósito sólido (producto de la polimerización del reactivo) sobre las mismas.

6.3. RESULTADOS

En estos experimentos de Step-Scan, para evitar colisiones moleculares dentro del período de 1 μs , las presiones parciales de $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ y Ar se redujeron tanto como sea posible mientras se mantiene una satisfactoria relación señal/ruido. Si bien no se cuenta con la sección eficaz de este compuesto a 193 nm, se estima que será aproximadamente igual a la de su equivalente $\text{CH}_2\text{CHC}(\text{O})\text{Cl}$ ($4 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$) [32]. La dependencia de la intensidad de radiación IR total emitida por

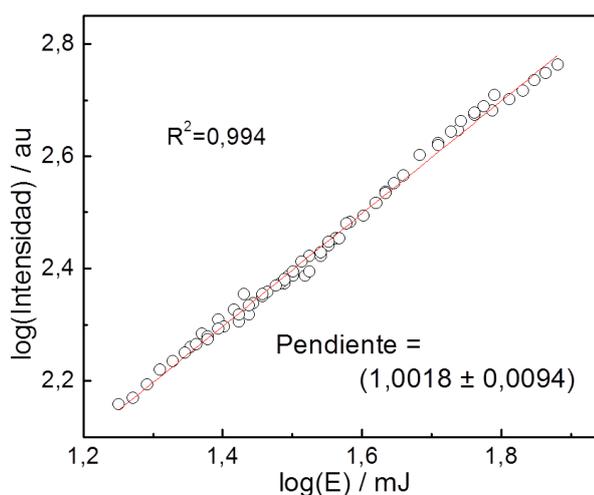


Figura 6.4. Dependencia de la luz emitida por los productos de reacción en función de la potencia del láser.

el CO^* y el HCl^* con la potencia (o energía) del láser fué del orden de $1,00 \pm 0,01$ para la luz UV de longitud de onda 193 nm con fluencia $<15 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ (figura 6.4). En un experimento típico, aproximadamente el 10% de $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ absorbe la luz láser.

Las trazas (a) - (c) de la figura 6.5 muestran los espectros de emisión registrados entre la región espectral $1800\text{-}3900 \text{ cm}^{-1}$ registrado a intervalos de $5 \mu\text{s}$ durante la fotólisis de una mezcla de $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ (60 mTorr) y Ar (15 mTorr) a 193 nm y una resolución espectral es 12 cm^{-1} . La emisión en la región $2000\text{-}2300 \text{ cm}^{-1}$ es asignada a las ramas P y R del CO y la región $2300\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ a las bandas de

HCl. Como puede observarse de la imagen, la emisión de la especie CO^* alcanza un máximo a tiempos cortos ($0 - 5 \mu\text{s}$), mientras que las emisiones de la especie HCl crecen a tiempos más largos. En la sección 6.3.3 se aborda este tema con mayor detalle.

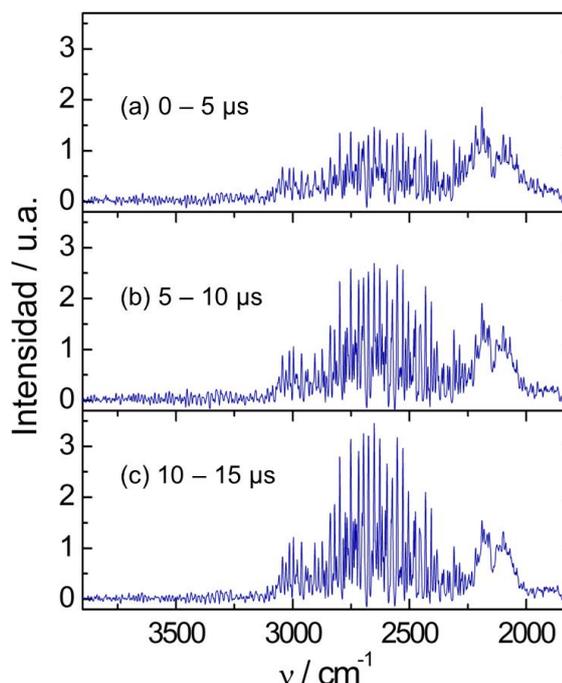


Figura 6.5. Espectro de emisión en la región $1800\text{-}3900 \text{ cm}^{-1}$ a tiempos (a) $0\text{-}5 \mu\text{s}$, (b) $5\text{-}10 \mu\text{s}$ y (c) $10\text{-}15 \mu\text{s}$. Resolución espectral = 12 cm^{-1} ; se promediaron 60 pulsos láser para cada posición del espejo móvil.

6.3.1. EMISIÓN DE HCl

En la figura 6.6 se presentan espectros de emisión de HCl registrados con una resolución espectral de $0,4 \text{ cm}^{-1}$ y a intervalos de $1 \mu\text{s}$ (teniendo en cuenta que la resolución temporal entre cada espectro fue de 25 ns , se promediaron 40 espectros en cada intervalo) para los tres primeros microsegundos después del inicio de la fotólisis de $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ (80 mTorr) en Ar (15 mTorr). Se obtuvieron excelentes relaciones señal/ruido y estrechas bandas rotacionales. Las asignaciones de vibración rotacional de cada línea basados en parámetros espectrales reportados por Arunan et al.[33] y Coxon y Roychowdhury[34] se muestran como diagramas de líneas en la figura All.1 del Apéndice II. Se observaron emisiones del HCl de los niveles $J \leq 35$ and $v \leq 7$. Cada línea vibro-rotacional de las ramas P y R fue normalizada por la función de

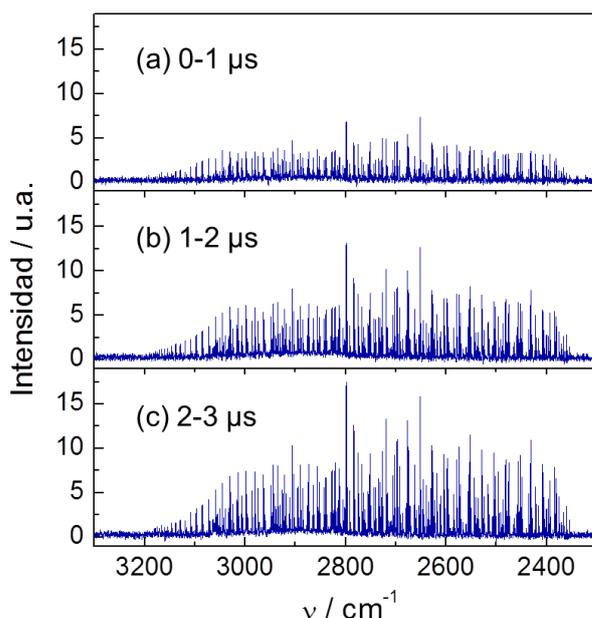


Figura 6.6. Espectro de emisión del HCl en la región $2350\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ a tiempos (a) $0\text{--}1\ \mu\text{s}$, (b) $1\text{--}2\ \mu\text{s}$ y (c) $2\text{--}3\ \mu\text{s}$. Resolución espectral = $0,4\text{ cm}^{-1}$; se promediaron 30 pulsos láser y 4 espectros registrados bajo condiciones similares.

(figura 6.7). El límite del error para cada punto $P_v(J)$ está determinado por los errores de integración, que son afectados por la línea de base. Los espectros promediados para los tiempos $1\text{--}2$, $2\text{--}3$ y $3\text{--}4\ \mu\text{s}$ y los gráficos de semi-logarítmicos de $P_v(J)/(2J+1)$ en función de E_{rot} (en cm^{-1}) para los niveles $1, 2, 3, 4, 5$ y 6 del HCl para cada período de tiempo se muestran en las figuras AII.3 de la información adicional.

La distribución rotacional del HCl no cumple con una única distribución de Boltzmann:

$$\frac{P_v(J)}{P_v} = (2J + 1) \frac{e^{\left(\frac{E_J}{k_B T_{\text{rot}}}\right)}}{q_{\text{rot}}} \quad (\text{ec. 6.3})$$

Donde el valor de la función de partición rotacional, q_{rot} , para estos tipos de procesos es muy próximo a la unidad. Estas distribuciones rotacionales observadas para $v \leq 4$, que presentan comportamiento bimodal, fueron ajustadas con dos funciones distintas para producir dos temperaturas de rotación, como se indica en la tabla 6.2 y se muestra en la figura 6.8. Los errores informados en esta tabla vienen dados por las desviaciones estándar generadas en las regresiones lineales y demás ajustes. Denotaremos estas dos componentes como J -altos y J -bajos. Las distribuciones de rotación ajustadas con la función de distribución de Boltzmann para los niveles rotacionales altos (J -altos) del HCl produjeron temperaturas de rotación entre 8100 y 9600 K para $v = 1 - 4$. La contribución de los niveles rotacionales bajos (J -bajos) es

respuesta del instrumento, y dividida por su respectivo Coeficiente de Einstein[33] para obtener la población relativa, $P_v(J)$, donde v y J representan los números cuánticos vibracionales y rotacionales de los estados excitados. Las bandas rotacionales parcial o totalmente superpuestas fueron descartadas en nuestro análisis. A partir de esta información, se realizaron gráficos semi-logarítmicos de $P_v(J)/(2J+1)$ en función de E_{rot} (en cm^{-1}) para HCl ($v = 1 - 6$), derivado del espectro registrado en el rango $1 - 2\ \mu\text{s}$

menor al 25%, con temperaturas rotacionales estimadas entre 640 y 1400 K. Las distribuciones de rotación del HCl para $v = 5$ y 6 se corresponden con el comportamiento de Boltzmann, por lo que atribuimos el comportamiento a la componente J -altos.

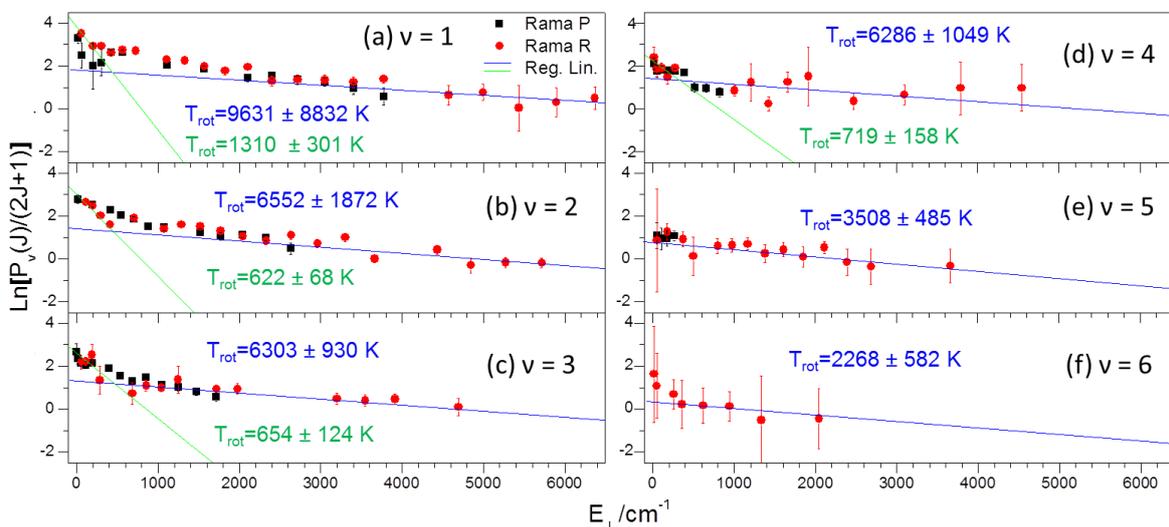


Figura 6.7. Graficos semi-logarítmicos de las poblaciones relativas de HCl ($v=1-6$) entre 0 y $1\mu s$ después de iniciada la fotólisis (\bullet para la Rama-R y \blacksquare para la Rama-P). Líneas continuas representan cuadrados mínimos de las componentes J -bajos y J -altos.

Asumimos que se cumple la distribución de Boltzmann tanto para la componente J -altos como para J -bajos y suponemos una población interpolada para aquellas líneas rotacionales que se encuentran severamente superpuestas. En la Tabla 6.2 se presentan las energías de rotación promedio, $E_{rot}(v)$, de cada nivel vibracional del HCl para ambas componentes de J -altos y J -bajos determinadas en el período de 0 a $1\mu s$. Estas energías fueron obtenidas a partir de la suma de los productos de niveles de energía rotacional y de la población normalizada para cada nivel, según la ecuación 6.3. La energía rotacional promedio para la componente J -bajos de HCl ($v = 1 - 4$) es $E_{rot} = 7,7 \pm 0,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ y para la componente J -altos de HCl ($v = 1 - 6$) es $E_{rot} = 45 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1}$. No es posible determinar los valores de las energías rotacionales para el nivel $v = 0$.

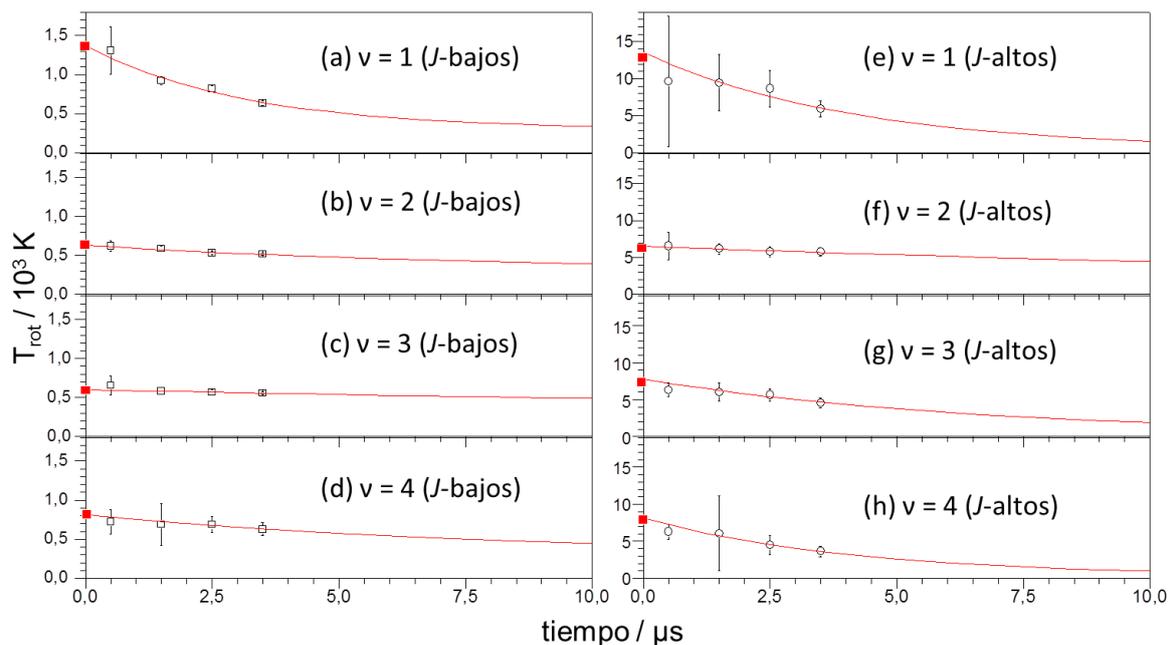


Figura 6.8. Gráfico de las temperaturas rotacionales para J -bajos y J -altos del HCl ($v = 1-4$) en función del tiempo. Las líneas rojas representan el ajuste utilizando una función de decaimiento hasta 298 K. ■ Temperaturas nascentes.

Un procedimiento similar se realizó para espectros promediados sobre los períodos temporales 1 - 2, 2 - 3 y 3 - 4 μs , construyéndose gráficos de $P_r(J) / (2J+1)$ en función de E_{rot} (en cm^{-1}) del HCl ($v = 1 - 6$) para cada período. Las variaciones en las temperaturas rotacionales para las componentes J -altos y J -bajos en función del tiempo fueron graficados en la figura 6.8. Con una extrapolación de estos datos de acuerdo con un decaimiento exponencial hasta la temperatura ambiente, 298 K, se estima que las temperaturas de rotación a tiempo cero (nascientes) tomen valores de (1400 ± 150) ; (600 ± 30) ; (600 ± 10) y (800 ± 80) K para la componente J -bajos y los estados vibracionales $v = 1 - 4$ respectivamente, y (13600 ± 2020) ; (6500 ± 220) ; (7800 ± 930) ; (8100 ± 580) ; (3600 ± 200) y (2000 ± 400) K para la componente J -altos y los estados vibracionales $v = 1 - 6$ respectivamente.

El promedio de los cocientes de las temperaturas nascentes y las determinadas a 0 - 1 μs , $T_{rot,nasc}/T_{rot,0-1}$, es $(1,22 \pm 0,12)$ y $(1,29 \pm 0,19)$ para las componentes J -bajo y J -alto respectivamente. Dado que las temperaturas rotacionales se relacionan con las energías rotacionales mediante un factor de proporcionalidad, el cociente de los promedios de las energías nascentes y las encontradas a 0 - 1 μs , $T_{rot,nasc}/T_{rot,0-1} = E_{rot,nasc}/E_{rot,0-1}$ (factor de corrección para el quenching rotacional), podemos derivamos los valores de las energías rotacionales nascentes: $(9,4 \pm 0,9)$ y (62 ± 9) kJ mol^{-1} para J -bajo y J -alto respectivamente.

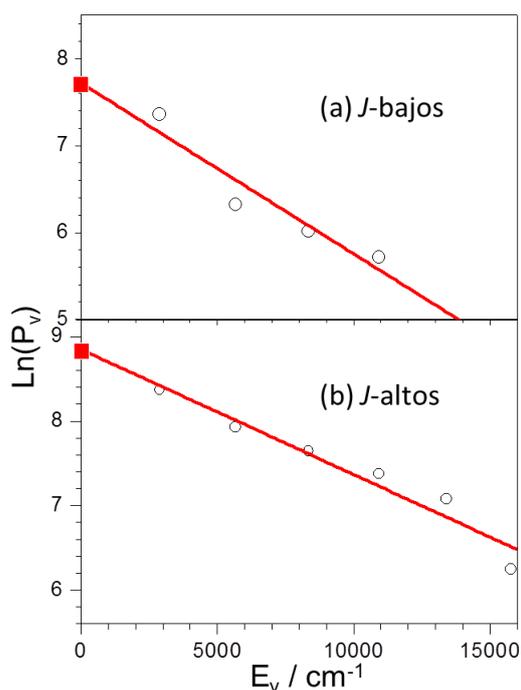


Figura 6.9. Población vibracional relativa del HCl en función de la energía vibracional. (a) *J*-bajos y (b) *J*-altos. Los puntos rojos se deducen a través del ajuste de la distribución de Boltzmann.

A partir de la sumatoria de las poblaciones de los niveles rotacionales, $P_v = \sum_J P_v(J)$, y la posterior normalización, se obtienen las poblaciones vibracionales relativas para cada nivel. Asumiendo una distribución de Boltzmann para los niveles vibracionales, se realizó el gráfico 6.9.a. A partir de la ordenada al origen de este gráfico, estimamos la población vibracional del HCl ($v = 0$) igual a 1,44 veces la del HCl ($v = 1$) para *J*-bajos. La población vibracional para cada nivel se muestra en la tabla 6.2.

Los gráficos de la figura 6.9 se corresponden con la relación 6.2.

$$\frac{P_v}{P} = \frac{e^{\left(\frac{-E_v}{k_B T_v}\right)}}{q_v} \quad (\text{ec. 6.4})$$

Donde P_v y E_v son las poblaciones y energías de cada nivel vibracional.

De esta manera, la temperatura vibracional obtenida para la componente *J*-bajos del HCl es 7800 ± 900 K y la energía vibracional media es $\langle E_{vib} \rangle = \frac{\sum_v P_v \times E_v}{\sum_v P_v} = 34 \pm 2$ kJ mol⁻¹.

Para la componente *J*-altos estimamos una relación HCl ($v=0$) / HCl ($v=1$) de 1,40 a partir de la ordenada al origen del gráfico 6.9.b. De la pendiente de este gráfico se obtiene una temperatura vibracional para la componente *J*-altos de 10000 ± 1010 K, y la energía vibracional media es 51 ± 3 kJ mol⁻¹. La desactivación vibracional (o quenching vibracional) es despreciable para los tiempos estudiados (0-1 μ s).

6.3.2. EMISIÓN DE CO

El promedio de 200 espectros del CO registrados con una resolución espectral de $0,4 \text{ cm}^{-1}$ y una resolución temporal de 25 ns se muestran en la figura 6.10 en intervalos temporales de $5 \mu\text{s}$. Se obtuvieron excelentes relaciones señal/ruido. Las asignaciones vibro-rotacionales de cada línea basados en parámetros espectrales reportados por Ogilvie et al.[40] se muestran como diagramas líneas en la figura AII.2 del Apéndice II; También se indican las líneas superpuestas de HCl.

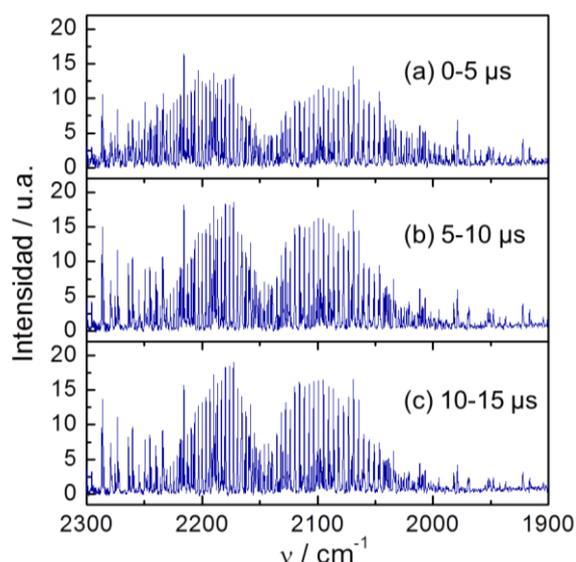


Figura 6.10. Espectro de emisión del CO en la región $1900\text{--}2300 \text{ cm}^{-1}$ a tiempos (a) $0\text{--}5 \mu\text{s}$, (b) $5\text{--}10 \mu\text{s}$ y (c) $10\text{--}15 \mu\text{s}$. Resolución espectral = 12 cm^{-1} ; se promediaron 60 pulsos láser y 6 espectros registrados bajo condiciones similares.

Se analizó la emisión del CO para niveles $J \leq 77$ y $v \leq 4$. La figura 6.11 presenta gráficos de $\ln[P_v(J)/(2J+1)]$ en función de E_{rot} (en cm^{-1}) para el CO ($v = 1\text{--}4$), obtenidos a partir de espectros registrados en el rango $0\text{--}1 \mu\text{s}$. La distribución rotacional en este caso cumple con una única distribución de Boltzmann, y las temperaturas rotacionales se presentan en la tabla 6.3.

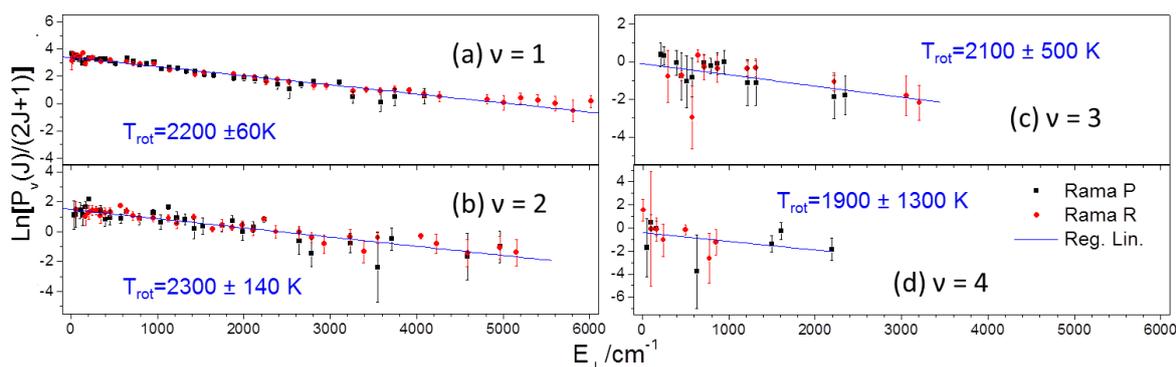


Figura 6.11. Gráficos semi-logarítmicos de las poblaciones relativas de CO ($v=1\text{--}4$) entre 0 y $1 \mu\text{s}$ después de iniciada la fotólisis (\bullet para la Rama-R y \blacksquare para la Rama-P). Líneas continuas representan cuadrados mínimos en cada caso.

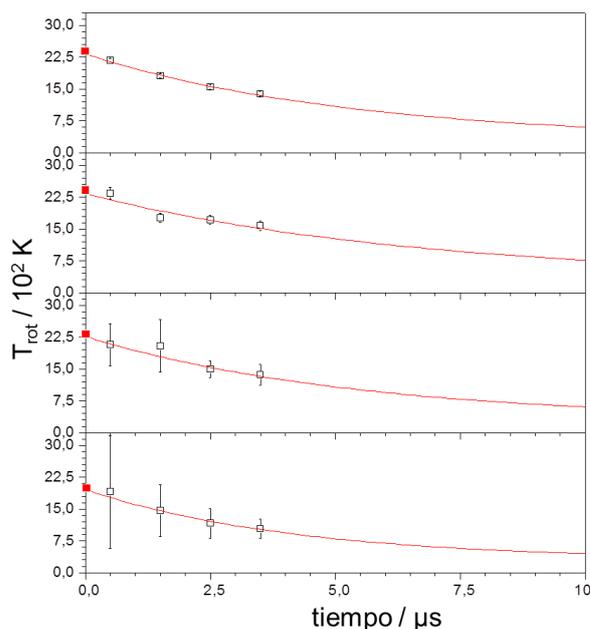


Figura 6.12. Gráfico de las temperaturas rotacionales en función del tiempo para CO ($v = 1-4$). Las líneas rojas representan el ajuste utilizando una función de decaimiento hasta 298 K. ■ Temperaturas nacientes.

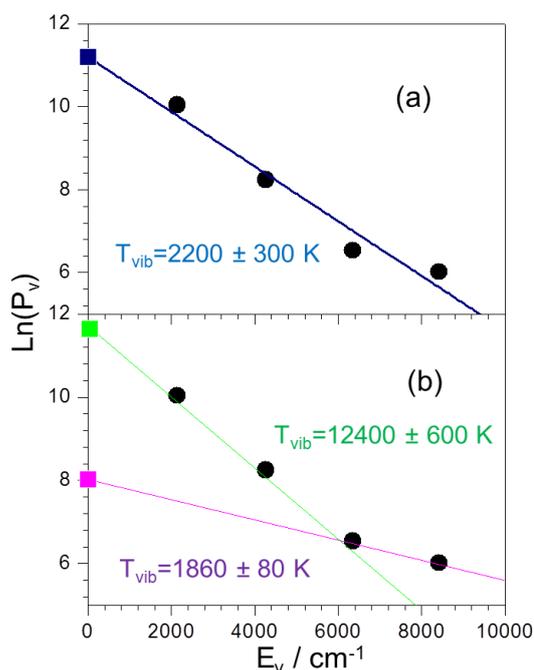


Figura 6.13. Población vibracional relativa del CO en función de la energía vibracional. (a) Ajuste a partir de la distribución de Boltzmann y (b) Ajuste como distribución vibracional bimodal.

Siguiendo un procedimiento similar al descrito para HCl, se obtuvieron las energías rotacionales para cada nivel vibracional del CO, siendo el promedio de las mismas $E_{rot} = 19 \pm 7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para tiempos 0-1 μs (tabla 6.3). Los espectros promediados para los tiempos 1-2, 2-3 y 3-4 μs y los gráficos de semi-logarítmicos de $P_v(J)/(2J+1)$ en función de E_{rot} (en cm^{-1}) para los niveles 1, 2, 3 y 4 del CO para cada período de tiempo se muestran en las figuras All.4 de la información adicional. Aquí se presentan gráficos semi-logarítmicos para el intervalo de tiempo de 0 a 1 μs (figura 6.11).

El promedio de los cocientes de las temperaturas nacientes y las determinadas a 0 - 1 μs es $1,05 \pm 0,07$. Después de aplicar este factor de corrección, derivamos una energía de rotación naciente de $(17 \pm 1) \text{ kJ mol}^{-1}$ para CO.

Suponiendo una única distribución rotacional de Boltzmann, a partir de la ordenada al origen de la figura 6.13.a estimamos que la población del nivel vibracional CO($v=0$) es $(3,2 \pm 0,3)$ veces mayor que la de CO($v=1$). De esta manera, la distribución de las poblaciones

vibracionales es $(v = 0) : (v = 1) : (v = 2) : (v = 3) : (v = 4) = (72.44 \pm 7) : (22.69 \pm 2) : (3.78 \pm 0,4) : (0.7 \pm 0,1) : (0.4 \pm 0,1)$, tal y como se lista en la tabla 6.3. La temperatura vibracional es $2200 \pm 330 \text{ K}$, tal como se deduce de la figura 6.13.a, y la energía

vibracional media $8 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cuando se utiliza una distribución vibracional bimodal para ajustar los datos experimentales, se obtuvieron dos temperaturas vibracionales para ν -bajos y ν -altos: $1860 \pm 80 \text{ K}$ y $12400 \pm 600 \text{ K}$ respectivamente, como se muestra en la figura 6.13.b.

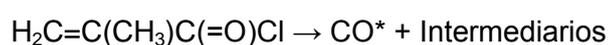
Para la componente ν -altas, las poblaciones vibracionales son $(\nu = 0) : (\nu = 1) : (\nu = 2) : (\nu = 3) : (\nu = 4) = (26.3 \pm 12.2) : (22.6 \pm 4.8) : (19.5 \pm 5.8) : (16.6 \pm 8.6) : (15.0 \pm 7.3)$. La energía vibracional media para ν -altas es $E_{\text{vib}} = 43 \pm 9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Para ν -bajos, las poblaciones vibracionales $(\nu = 0) : (\nu = 1) : (\nu = 2) : (\nu = 3) : (\nu = 4) = (87,8 \pm 11,5) : (10,1 \pm 2,2) : (1,7 \pm 0,3) : (0,3 \pm 0,1)$, y la energía vibracional media es $E_{\text{vib}} = 5 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

6.3.3. ESTUDIO CINÉTICO

Con el fin de obtener mayor información acerca del mecanismo de reacción, se comparó la cinética de eliminación de CO y HCl a tiempos cortos. Para ello se integraron todas las bandas de emisión de las transiciones rotacionales comprendidas entre 1850 y 2300 cm^{-1} para el CO y entre 2340 y 3200 cm^{-1} el HCl, y se las normalizó. El gráfico de estas integrales en función del tiempo se muestra en la figura 6.14.a.

Para realizar el estudio cinético del proceso de fotodisociación del $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$ supondremos que los tiempos de vida de las especies HCl y CO en los estados vibracionales excitados son aproximadamente iguales. Esta aproximación resulta válida ya que tanto el ancho de las bandas de emisión como las energías (o frecuencias) vibro-rotacionales de ambos compuestos son muy similares.

Para analizar el decaimiento del HCl se llevó a cabo un experimento para tiempos más largos (hasta $200 \mu\text{s}$) con una resolución temporal de 250 ns y resolución espectral de $0,4 \text{ cm}^{-1}$. En el gráfico (b) de la figura 6.14 se presenta la intensidad de emisión normalizada (obtenida mediante la integración de todas las bandas rotacionales) en función del tiempo y en el Apéndice II (figura AII.5) se presenta una progresión de los espectros con el tiempo para este experimento. Comparando el comportamiento del CO (cuya máxima emisión se alcanza a $\sim 4 \mu\text{s}$, y su aparición ocurre a tiempos más cortos) con el de HCl (cuya máxima emisión se alcanza a $\sim 30 \mu\text{s}$, y tiempos más largos de aparición) concluimos que en el mecanismo de reacción debe formarse primero el CO^* .



(reac. 6.2)

Luego, a partir de estos intermediarios clorados, se formará el HCl*.

La constante de velocidad obtenida para la relajación vibro-rotacional radiativa del proceso $\text{HCl}^*(v=n) \rightarrow \text{HCl}(v=0) + h\nu(\text{IR})$ obtenida a partir del decaimiento del gráfico 6.14.b (puntos negros) es $0,0108 \mu\text{s}^{-1}$, y se corresponde con una cinética de primer orden.

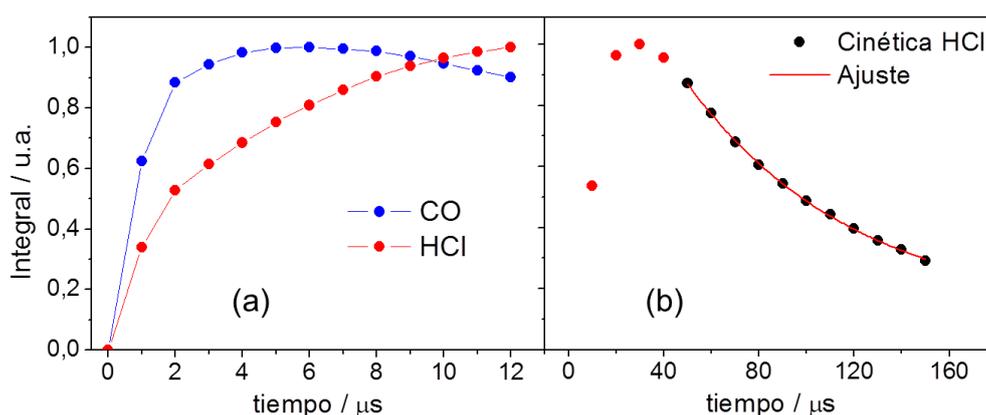


Figura 6.14. Gráficos de las integrales de espectros de ●CO y ●HCl (entre 1850-2300 y 2340-3200 cm^{-1} respectivamente) en función del tiempo. (a) tiempos cortos luego de iniciada la fotólisis, (b) cinética de decaimiento de HCl*.

6.3.4. CÁLCULOS TEÓRICOS

Se encontraron dos conformeros, *syn*- $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ y *anti*- $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ con respecto al diedro $\text{Cl}-\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2$, siendo el *syn* el más estable por $4,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Nuestros cálculos a nivel de teoría B3LYP/6-31++G(d,p) muestran tres posibles vías de eliminación del HCl en la superficie S_0 para el cloruro de metacrililo (utilizamos la superficie S_0 como una aproximación al sistema real). Dos de estas llevan a la formación de $\text{HCl} + \text{CO} + \text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ a partir de la formación de estados de transición concertados (de cinco centros) muy similares en sus estructuras y desde el punto de vista energético. Uno de ellos es formado a partir del conformero *syn*, ocurriendo la eliminación de uno de los hidrógenos del grupo $=\text{CH}_2$ (Conc-S, representada con línea continua de color rojo en la figura 6.15), mientras que el otro se forma a partir del conformero *anti*, e involucra la eliminación de uno de los hidrógenos del grupo $-\text{CH}_3$ (Conc-A, representada con línea continua de color verde). Las energías de activación para los procesos Conc-S y Conc-A son $297,2$ y $298,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

La tercer vía involucra un corrimiento sigmatrópico 1,2-Cl con la eliminación de CO en el mismo estado concertado a partir del conformero *syn*, obteniendo un intermediario, $\text{CH}_2\text{CClCH}_3$ (2-cloro-1-propeno), produciéndose la posterior eliminación del HCl (línea continua azul). La primer barrera de energía para esta vía es de 274 kJ mol^{-1} , mientras que la energía de activación para la eliminación de HCl es de $260,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ a partir del $\text{CH}_2\text{CClCH}_3$, siendo la barrera energética para el procesos completo igual a $323,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Por esta razón, esta tercer vía sería la minoritaria.

En trabajos recientes sobre la especie $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{Cl}$ se propuso que la vía mayoritaria para la eliminación de HCl se produce mediante la formación de un estado de transición de cuatro centros, dando lugar a $\text{HCl} + \text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$. [7,11, 32] Por esta razón, se exploró la PES en busca de estados de transición similares (cuatro centros) con la posterior eliminación de $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$, en nuestro caso, encontrando dos posibles vías de reacción que se muestran en la figura 6.15 mediante líneas de puntos. Las energías de activación calculadas en estos casos ($429,7$ y $440,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ para los estados de transición 4c-A y 4c-S1/4c-S2 respectivamente) son mayores en comparación con las vías de eliminación de HCl (mostradas en el gráfico con líneas continuas), por lo que no es muy probable que estas reacciones sean las vías principales de reacción, si bien la ocurrencia de las mismas no puede ser descartada ya que las energías suministradas en nuestros experimentos son de 620 kJ mol^{-1} .

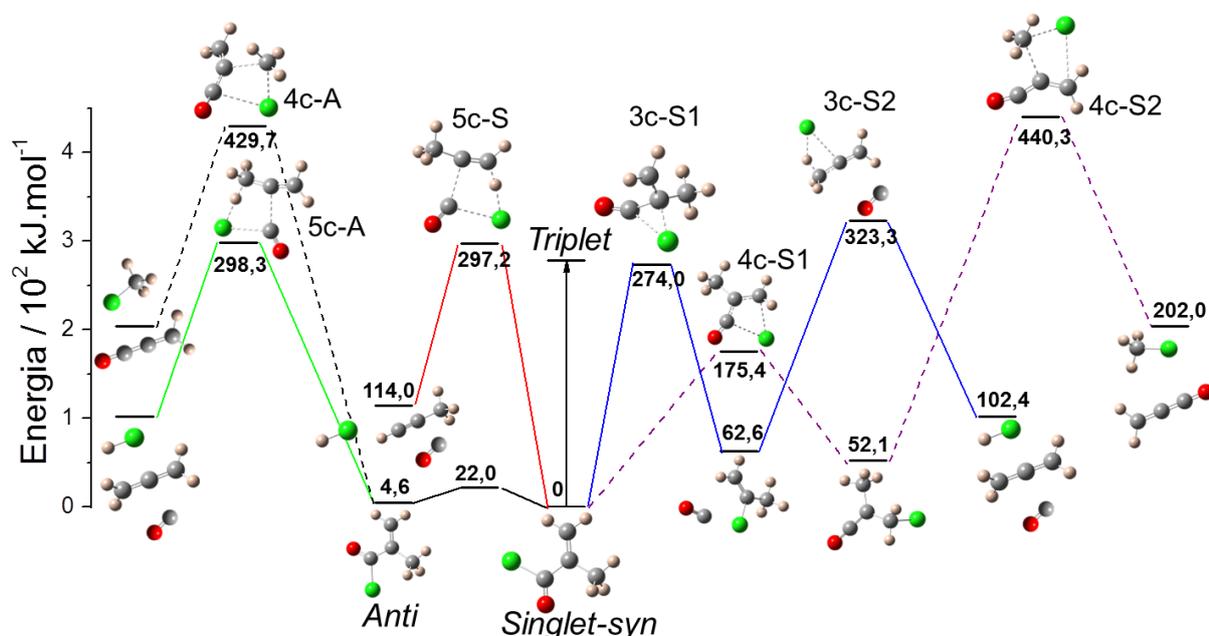
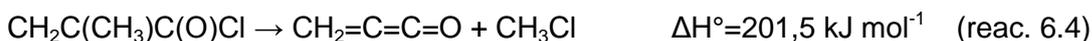


Figura 6.15. Estados de transición y mínimos locales para los canales de eliminación del HCl y CO sobre la superficie S_0 del $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{Cl}$. En líneas de puntos se muestran otras posibles vías de reacción. Las energías relativas al conformero *syn* fueron calculadas con nivel de teoría B3LYP/6-31++G(d,p).

6.4. DISCUSIÓN

Tras la excitación de $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ a 193 nm (correspondiente a una energía de $620 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), cinco vías de reacción son energéticamente posible:



Las entalpías fueron calculadas por nosotros, sin embargo coinciden muy bien con las obtenidas para moléculas similares[7,11]. Aunque el $\text{Cl}\cdot$ se puede producir en su estado basal ($^3P_{3/2}$) o su estado electrónico excitado ($^3P_{1/2}$), la diferencia de energía ($10,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) es demasiado pequeña para ser resuelta en experimentos de energía de fotofragmentación translacional o en los experimentos presentados aquí; no distinguiremos entre estas dos vías que involucran estados spin-órbita separados de $\text{Cl}\cdot$. Como ya se mencionó, la vía de reacción principal es la fisión del enlace C-Cl, reacción 6.3[7]. En tal caso, el radical $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}\cdot$ tendría la energía suficiente como para descomponerse en $\text{C}_3\text{H}_5\cdot + \text{CO}\cdot$. Mediante cálculos teóricos, también se encontró una vía minoritaria de reacción para formar $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O} + \text{CH}_3\text{Cl}$ a través de un estado de transición de cuatro centros (reacción 6.4, 4c-A y 4c-S1/4c-S2). Como en el caso anterior, el intermediario $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ tendría la energía suficiente como para disociarse en el radical vinilideno ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}\cdot$) y CO [11]. Se espera que el vinilideno isomerice fácilmente para formar el alquino C_2H_2 . A partir del estudio cinético es razonable suponer que las vías 6.6 y 6.7 serán las vías mayoritarias (cuyos estados de transición encontrados por cálculos ab-initio serían 5c-A y 3c-S1, figura 6.15). No se encontró ninguna evidencia de la existencia de la vía 6.5.

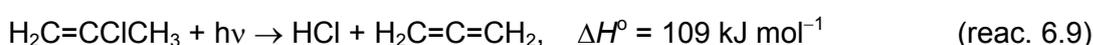
6.4.1. MECANISMO DE FORMACIÓN DEL HCl

A partir del mecanismo propuesto, solo la reacción 6.7 que ocurre a partir del estado de transición 3c-S1 puede derivar en la eliminación de HCl mediante la formación de un estado de transición de tres centros en la superficie electrónica basal.

Hemos observado dos posibles vías que llevarían a la producción de HCl: la componente *J*-altos con $v = 1 - 6$ con energías promedio $E_{\text{vib}} = 51 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $E_{\text{rot}} = 44 \pm 9 \text{ kJ mol}^{-1}$, y la componente *J*-bajos con $v = 1 - 4$ con energías promedio $E_{\text{vib}} = 34 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $E_{\text{rot}} = 9 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$. La proporción de población de la componente de *J*-alta : componente de *J*-baja es de $\sim 80 : 20$. De esta manera, la energía interna de la componente *J*-altos es $\sim 95 \text{ kJ mol}^{-1}$.

La componente *J*-altos para el HCl se observa normalmente en las vías de eliminación con estados de transición de cuatro centros a partir de la fotodisociación UV de cloroalquenos[35,36,37]. En la fotodisociación del cloruro de vinilo (CH₂CHCl) a 193 nm, por plantear un ejemplo, la emisión del HCl ($v = 1 \leq 7$, $J \leq 32$) fue observada con una componente *J*-altos de $E_{\text{vib}} = 74 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $E_{\text{rot}} = 47 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ y componente *J*-bajos de $E_{\text{vib}} = 81 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $E_{\text{rot}} = 3.8 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$; en esos experimentos se observó una inversión de la distribución vibracional a $v = 2$ para la componente *J*-bajos[35,36]. Esta distribución bimodal (la cual es una evidencia de que dos vías de reacción podrían tener lugar) se debe a que tanto la eliminación a partir de un estado de transición de tres como de cuatro centros ocurren en la eliminación de HCl. Martínez-Núñez et al. propusieron que el HCl generado a partir de una eliminación con un estado de transición de cuatro centros se encuentra rotacionalmente más excitado que el formado a partir de un estado de transición de tres miembros[37,38].

La fotólisis de 2-cloropropeno (H₂CCClCH₃) (uno de los productos de la reacción 6.7) a 193 nm ha sido previamente estudiada por Vasquez et. al.[39]. Podrían ocurrir dos eliminaciones a partir de estados de transición de cuatro centros:



En estos casos se observaron ambas componentes, *J*-altos y *J*-bajos, para HCl ($v \leq 6$) con valores de energía interna de $E_{\text{vib}} = 86 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $E_{\text{rot}} = 39 \pm 11 \text{ kJ mol}^{-1}$; en este caso, la distribución vibracional también se invierte a $v = 2$ [39]. Vasquez et. al. observaron que las distribuciones rotacionales concuerdan en forma cualitativa para ambos canales obtenidos con trayectorias cuasi-clásica (QCT) y la distribución vibracional observada también está de acuerdo con la distribución total obtenida a partir de una suma ponderada de las contribuciones predichas de ambos canales de la eliminación con un estado de transición de cuatro centrales. La componente principal,

J-altas, del HCl observado podría deberse a la eliminación de cuatro centros (con estados de transición 3c-S1 y 3c-S2, correspondientes a con reacción 6.7).

Nuestros cálculos teóricos predicen tres posibles vías de eliminación de HCl en la superficie S_0 para el Cloruro de Metacrililo, dos de las cuales son similares. Los caminos mayoritarios serían la eliminación concertada a partir de la formación de estados de transición de cinco miembros, y el minoritario involucra un corrimiento sigmatrópico 1,2-Cl con la eliminación de CO en el mismo estado concertado para formar $H_2CCCICH_3$, que tendrá la energía suficiente como para producir la eliminación de HCl. Sin embargo, las energías de activación calculadas no son muy distintas, por lo que es de esperar una relación similar entre estas vías de reacción.

6.4.2. MECANISMO DE FORMACIÓN DEL CO

A partir de los datos teóricos, la principal vía de formación del CO es el corrimiento sigmatrópico 1,2-Cl con la eliminación de CO en un único estado concertado, reacción 6.7. También podría formarse a partir de las etapas concertadas (estados de transición de 5 centros, figura 6.15), si bien estas poseen mayor barrera energética.

Por otra parte, de acuerdo a lo propuesto por Szpunar et al. para la molécula $CH_2CHC(O)Cl$, las especies CH_2CHCO y $H_2C=C=C=O$ tendrían la energía interna suficiente como para formar CO y co-productos.



Donde las entalpías a 0 K listadas fueron tomadas de bibliografía[7].

De manera análoga, en nuestro caso podría ocurrir la ruptura de las especies $H_2C=C=C=O$ (formada en la reacción 6.4) y $CH_2C(CH_3)CO$ (formada en la reacción 6.3) para formar CO y los radicales $CH_2=CCH_3$ y $CH_2=C:$ que seguirán reaccionando.

En consecuencia, el CO podría generarse a partir de cinco vías distintas, cada una distribución interna de estados muy variada (a excepción de las concertadas). Sin embargo, hemos observado un comportamiento cercano a una única distribución rotacional de Boltzmann, por lo que, de existir otras vías de reacción, no es posible distinguir las con nuestra disposición experimental.

Como se discutió en la sección 6.3.2, es probable que el CO tenga dos distribuciones vibracionales con $E_{\text{vib}} = 7 \pm 3$ y 45 ± 13 kJ.mol⁻¹; la relación de proporción en este caso (branching ratio) es de aproximadamente 90 : 10.

6.5. CONCLUSIONES

Hemos medido espectros de emisión vibro-rotacionales resueltos en el tiempo del HCl ($v \leq 7$, $J \leq 35$) en la región espectral 2350–3250 cm^{-1} y del CO ($v \leq 4$, $J \leq 67$) en la región 1865–2300 cm^{-1} para la fotodisociación laser (193 nm) del $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ en fase gaseosa. Con una excelente relación señal/ruido y un cuidadoso análisis de las distribuciones de los estados internos del HCl y CO, hemos obtenido resultados excelentes que concuerdan con trabajos previos [7,11,39]. La emisión del HCl exhibe una componente minoritaria J -bajos para $v \leq 4$ con energías internas promedio igual a $E_{\text{vib}} = 34 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ y $E_{\text{rot}} = 9 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ y una componente mayoritaria J -altos para $v \leq 6$ igual a $E_{\text{vib}} = 51 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ y $E_{\text{rot}} = 44 \pm 9 \text{ kJ.mol}^{-1}$. De acuerdo con los cálculos teóricos utilizando el método B3LYP/6-31++G(d,p), las vías de eliminación de HCl más probables ocurren mediante la formación de estados de transición de cinco miembros. También podría ocurrir la reacción 6.7, en donde se produce una migración sigmatrópica 1,2-Cl y una eliminación de CO. El intermediario de esta reacción, $\text{H}_2\text{CCCICH}_3$, posee energía suficiente como para eliminar HCl. Se esperan cinco vías de formación de CO, siendo el más probable la migración sigmatrópica. Con nuestra disposición experimental observamos solo una vía de reacción para el CO, ya que el sistema se acerca mucho al comportamiento unimodal de Boltzmann para los niveles rotacionales. Sin embargo, la distribución vibracional podría ser caracterizada mediante dos componentes: v -bajos y v -altos.

6.6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Yu, D.; Luo, C.; Fu, W.; Li, Z. *Polym. Chem.* 5, 4561, **2014**.
- [2] Liu, G.; Shirley, M.E.; Van, K.N.; McFarlin, R.L.; Romo, D. *Nature Chem.* 5, 1049-1057, **2013**.
- [3] Rikkou-Kalourkoti, M.; Panteli, P.A.; Patrickios, C.S. *Polym. Chem.* 5, 4339, **2014**.
- [4] Limer, A.; Gayet, F.; Jagielski, N.; Heming, A.; Shirley, I.; Haddleton, D.M. *Soft Matter*, 7, 5408, **2011**.
- [5] Arendt, M.F.; Browning, P.W.; Butler, L.J. *J. Chem. Phys.* 103, 5877–5885, **1995**.
- [6] N. Pietri, M. Monnier, J.-P. Aycard. *J. Org. Chem*, 63, 2462–2468, **1998**.
- [7] Szpunar, D.E.; Miller, J.L.; Butler, L.J.; Qi, F. *J. Chem. Phys.* 120, 4223–4230, **2004**.
- [8] Lau, K.-C.; Liu, Y.; Butler, L.J. *J. Chem. Phys.* 123, 054322, **2005**.
- [9] Wu, W.; Liu, K.; Yang, C.; Zhao, H.; Wang, H.; Yu, Y.; Su, H. *J. Phys. Chem. A*, 113, 13892–13900, **2009**.
- [10] Yang, C.; Wu, W.; Liu, K.; Wang, H.; Su, H. *Sci. Chin. Chem*, 55, 359-367, **2012**.
- [11] Lee P.W.; Scrape, P.G.; Butler, L.J.; Lee, Y.-P. *J. Phys. Chem. A*. DOI: 10.1021/jp512376a, **2015**.
- [12] Allen, G.R.; Russell, D.K. *New J. Chem.* 28, 1107-1115, **2004**.
- [13] Chen, S.H.; Chu, L.K.; Chen, Y.J.; Chen, I.-C.; Lee, Y.-P. *Chem. Phys. Letts*, 333, 365-370, **2001**.
- [14] Su, Y.T.; Huang, Y.H.; Witek, H.A.; Lee Y.-P. *Science*, 340 (6129), 174-6, **2013**.
- [15] Burgos Paci, M.A.; Gowrie, S.; Few, J.; Hancock, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 2554-2564, **2013**.
- [16] Bagchi, A.; Huang, Y.-H.; Xu, Z.F.; Raghunath, P.; Lee, Y.T.; Ni, C.-K.; Lin, M.C.; Lee, Y.-P. *Chem. Asian J*, 6, 2961, **2011**.

- [17] Donaldson, D.J.; Leones, S.R. *J. Chem. Phys.*, 85, 817, **1986**.
- [18] Chen, H.-F.; Tsuchiya, S.; Lee, Y.-P. *J. Phys. Chem. A*, 113, 3431, **2009**.
- [19] Lin, S.-R.; Lin, S.-C.; Lee, Y.-C.; Chou, Y.-C.; Chen, I.-C.; Lee, Y.-P. *J. Chem. Phys.*, 114, 160, **2001**.
- [20] Cheng, S.-S.; Wu, Y.-J.; Lee, Y.-P. *J. Chem. Phys.*, 120, 1792, **2004**.
- [21] Wu, C.-Y.; Lee, Y.-P.; Ogilvie, J.F.; Wang, N.S. *J. Phys. Chem. A*, 107, 2389, **2003**.
- [22] Liang, C.-W.; Lin, J.J.; Lee, Y.-P.; Ogilvie, J.F.; Xu, Z.F.; Lin, M.C. *J. Chem. Phys.*, 129, 174303, **2008**.
- [23] Fletcher, T.R.; Leone, S.R. *J. Chem. Phys.*, 88, 4720, **1988**.
- [24] Woodbridge, E.L.; Fletcher, T.R.; Leone, S.R. *J. Phys. Chem.*, 92, 5387, **1988**.
- [25] Lin, S.-R.; Lee, Y.-P. *J. Chem. Phys.*, 111, 9233–9241, **1999**.
- [26] Bagchi, A.; Huang, Y.-H.; Xu, Z.F.; Raghunath, P.; Lee, Y.T.; Ni, C.-K.; Lin, M.C.; Lee, Y.-P. *Chem. -Asian J.*, 6, 2961–2976, **2011**.
- [27] Welsh, H.L.; Cumming, C.; Stansbury, E.J. *J. Opt. Soc. Am.*, 41, 712, **1951**.
- [28] Welsh, H.L.; Stansbury, E.J.; Romanko, J.; Feldman, T. *J. Opt. Soc. Am.*, 45, 338, **1955**.
- [29] Griffiths, P.; de Haseth, J.; 'Fourier Transform Infrared Spectroscopy', Chemical Analysis Vol. 83, Wiley Interscience, **1986**.
- [30] Brownsword, R.A.; Phil, D. Thesis, University of Oxford, **1993**.
- [31] Born, M.; Wolf, E. Principles of Optics, Pergamon, Oxford **1970**.
- [32] Das, P.; Lee, Y.-P. *J. Chem. Phys.*, 139, 084320, **2013**.
- [33] Arunan, E.; Setser, D.W.; Ogilvie, J.F. *J. Chem. Phys.*, 97, 1734–1741, **1992**.
- [34] Coxon, J.A.; Roychowdhury, U.K. *Can. J. Phys.*, 63, 1485-1497, **1985**.

- [35] Lin, S.-R.; Lin, S.-C.; Lee, Y.-C.; Chou, Y.-C.; Chen, I.-C.; Lee, Y.-P. *J. Chem. Phys.*, 114, 160–168, **2001**.
- [36] Bahou, M.; Lee, Y.-P. *Aus. J. Chem.*, 57, 1161–1164, **2004**.
- [37] Martínez-Nuñez, E.; Fernandez-Ramos, A.; Vázquez, S.A.; Aoiz, F.J.; Bañares, L.A. *J. Phys. Chem. A.*, 107, 7611–7618, **2003**.
- [38] Martínez-Nuñez, E.; Vazquez, S.A.; Aoiz, F.J.; Bañares, L.; Castillo, J.F. *Chem. Phys. Lett.*, 386, 225–232, **2004**.
- [39] Chang, C.-M.; Huang, Y.-H.; Liu, S.-Y.; Lee, Y.-P.; Pombar-Perez, M.; Martínez-Nuñez, E.; Vazquez, S.A. *J. Chem. Phys.*, 129, 224301, **2008**.
- [40] Ogilvie, J.F.; Cheah, S.-L.; Lee, Y.-P.; Sauer, S.P.A. *Theor. Chem. Acc.*, 108, 85–97, **2002**.

	componente J-altos					Componente J-bajos				
	T_{rot}	E_{rot}	T_{vib}	P_v	E_{vib}	T_{rot}	E_{rot}	T_{vib}	P_v	E_{vib}
	/K	/kJ mol ⁻¹	/K	%	/kJ mol ⁻¹	/K	/kJ mol ⁻¹	/K	%	/kJ mol ⁻¹
$v = 0$				35,5±7,3	0,0				42,2 ± 9,3	0,0
$v = 1$	13600 ± 2020	67,5		23,9 ± 5,1	7,5	1400 ± 150	11,7		30,8 ± 5,7	10,6
$v = 2$	6500 ± 220	31,4		14,7 ± 2,8	10,5	600 ± 30	5,0		10,9 ± 2,2	7,4
$v = 3$	7800 ± 930	37,2		10,7 ± 2,5	10,3	600 ± 10	5,0		8,0 ± 1,1	8,0
$v = 4$	8100 ± 580	33,5		7,4 ± 1,9	7,4	800 ± 80	6,6		6,0 ± 0,8	7,8
$v = 5$	3600 ± 200	17,8		6,1 ± 1,4	5,6					
$v = 6$	2000 ± 400	4,9		1,8 ± 1,3	4,3					
Promedio		44,0 ± 9,1	10000 ± 1010		49 ± 8		9 ± 3	7200±180		34 ± 2

Tabla 6.2. Sumario de temperaturas rotacionales y vibracionales, energías promedio y poblaciones vibracionales P_v observadas para las dos componentes del HCl.

	rotación		vibración		
	T_{rot} /K	E_{rot} /kJ mol ⁻¹	T_{vib} /K	P_{v} /%	E_{vib} /kJ mol ⁻¹
$v = 0$				$72,4 \pm 13,8$	0,0
$v = 1$	2300 ± 50	19,0		$22,7 \pm 7,2$	5,8
$v = 2$	2300 ± 220	18,7		$3,78 \pm 2,0$	1,9
$v = 3$	2300 ± 210	18,6		$0,68 \pm 0,6$	0,5
$v = 4$	2000 ± 150	11,1		$0,41 \pm 0,5$	0,4
Promedio	2225 ± 342	$18,6 \pm 7,4$	2200 ± 330		$8,3 \pm 2,5$

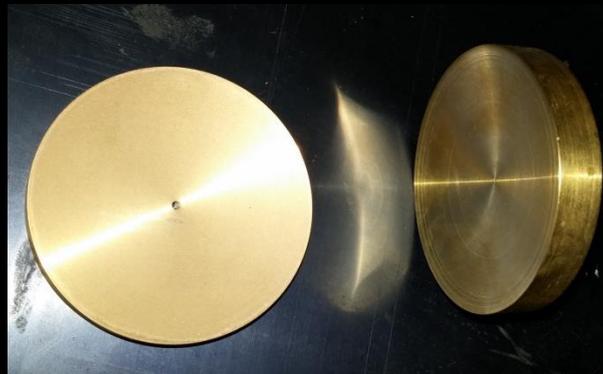
Tabla 6.3. Sumario de temperaturas rotacionales y vibracionales, energías promedio y poblaciones vibracionales P_v observadas para las dos componentes del CO.

**PARTE IV:
CONCLUSIONES
GENERALES**



Capítulo 7

*Conclusiones y
Perspectivas*



CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.

7.1. CONCLUSIONES GENERALES.

“What we know is a drop, what we don't know is an ocean.”

Sir Isaac Newton.

En este trabajo de tesis se estudiaron, desde el punto de vista fisicoquímico: los mecanismos de síntesis y reacción de contaminantes primarios y secundarios de emisiones antropogénicas en la atmósfera, bajo condiciones de laboratorio; la cinética de reacción; y las vías de formación y caracterización de algunos productos. Para ello se utilizaron diversas técnicas: espectroscopia de resonancia magnética nuclear, Raman, ultravioleta, espectrometría de masas y, principalmente, la espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier. En particular, se utilizó la técnica Step-Scan Time-Resolved FTIR para el estudio de procesos dinámicos en fase gaseosa.

El mecanismo de reacción entre CF_2O y CH_3OH puede ser planteado en dos etapas, en donde se genera un intermediario, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$, capaz de reaccionar con el metanol para formar los productos finales $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OCH}_3$ y HF . Los estados de transición involucran en cada etapa consisten en una estructura de cuatro centros y la constante de velocidad encontrada experimentalmente es mayor para el proceso de formación del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$ respecto a la segunda etapa de formación del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OCH}_3$. Estos resultados contribuyen con nueva información, y ayudan a comprender algunos mecanismos de reacción involucrados entre compuestos halógeno derivados de HCFCs y HFCs con alcoholes[1].

Al estudiar la reacción entre $\text{C}(\text{O})\text{FCl}$ y CH_3OH llegamos a la conclusión de que la vía mayoritaria de reacción es la eliminación de cloro, el cual actúa como mejor grupo saliente que el fluor, siendo los productos mayoritarios de esta reacción el HCl y el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$. La reacción transcurre mediante la formación de estados de transición de cuatro centros, siendo la diferencia entre las energías de activación entre ambas vías de reacción de aproximadamente 30 kJ mol^{-1} .

Por otro lado, se estudió la cinética de la descomposición térmica del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$ entre 553 y 683 K. Se encontraron dos vías de reacción: la descomposición unimolecular y la bimolecular. La primera presenta un estado de transición de cuatro centros en donde el carbono del grupo metilo ($-\text{CH}_3$) se enlaza al átomo de fluor para formar CH_3F y CO_2 , mientras que para la segunda vía se propuso un equilibrio dinámico entre dos moléculas de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$ y $\text{CF}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OCH}_3$. Las energías de activación para estas dos vías fueron 260 y 200 kJ mol^{-1} respectivamente. Si bien la formación de CF_2O y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OCH}_3$ es termodinámicamente desfavorable, el CF_2O en nuestros experimentos estaría reaccionando con las ventanas de silicio, por lo que se detectan SiF_4 y CO como productos secundarios.

En el capítulo 4 se presentó la síntesis de los primeros hidro-fluoro-peróxidos, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ (a partir de la reacción entre CH_3OH y $\text{FC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$) y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$ (a partir de CH_3OH y $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ / $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$) en fase gaseosa a temperatura ambiente. Se llevó a cabo la caracterización de los nuevos peróxidos por diversas técnicas: espectroscopia de RMN, FTIR y Raman, y espectrometría de masas. También se construyó la curva de presión de vapor en función de la temperatura para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$: $\log(p)=8.623-2061/T$ (p/mbar , T/K). Los parámetros geométricos (distancias y ángulos de enlace), se obtuvieron a partir del método B3LYP/6-31++G(d,p), siendo el conformero más estable para $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ el anti-syn-syn-syn, y para $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$ el anti-syn-syn-syn-syn. También se llevó a cabo un estudio espectroscópico de los modos vibracionales de ambas moléculas obteniendo muy buena correlación entre datos experimentales y teóricos. Los nuevos peróxidos pueden ser utilizados como reservorio de radicales $\text{FCO}\cdot$, $\text{FCO}_2\cdot$, $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ y $\text{CF}_3\text{O}\cdot$ en experimentos de laboratorio. También podrían tener un potencial uso en la síntesis de nuevos polímeros como iniciadores de las reacciones poliméricas, o en la oxidación de algunas reacciones orgánicas. No se espera la formación de esta molécula en un ambiente limpio debido a la baja concentración de las especies CH_3OH y $\text{FCO}_x\cdot$ y $\text{CF}_3\text{O}\cdot$. Sin embargo, creemos posible que su formación ocurra en ambientes altamente contaminados, por ejemplo en incendios donde se utilizan halones-extintores[2,6].

Se realizó también el estudio de la descomposición térmica en fase gaseosa de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ para el rango de temperaturas entre 303 y 371 K. La cinética de descomposición presenta un comportamiento de primer orden y la energía de

activación tiene un valor de $27,1 \text{ kcal mol}^{-1}$. En base a los resultados experimentales, se propuso un mecanismo de descomposición iniciado por la ruptura homolítica del enlace proxídico (O-O). Mediante cálculos teóricos asignamos esta energía a la formación de un estado de transición cuya estructura es “scrambled” y tanto la energía de activación como la entropía calculadas se corresponden con los datos experimentales. La comparación de nuestros valores con otros peróxidos relacionados muestra que la fluoración del grupo $-\text{CH}_3$ no cambia drásticamente las energías de activación para la disociación en contraposición a lo que se observa en fase condensada[7,8].

Por otro lado, la reacción del peróxido $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ con radicales $\text{Cl}\cdot$ presenta cinética superior a la descomposición térmica a temperatura ambiente. A partir de estudios espectroscópicos de esta reacción se propuso la formación de tres nuevas especies hidro-cloro-fluoro-peroxídicas aún no reportadas: $\text{ClCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$, $\text{Cl}_2\text{CHOC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ y $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$. Este trabajo podría representar el primer método de síntesis de estos compuestos, los cuales podrían actuar como reservorios de diversos radicales: $\text{FCO}\cdot$, $\text{FCO}_2\cdot$, $\cdot\text{OCH}_2\text{Cl}$, $\cdot\text{OCHCl}_2$ y $\cdot\text{OCCl}_3$. La constante de esta reacción fotoquímica es $k_{5,21} = (4.00 \pm 0.08) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecu}^{-1} \text{ s}^{-1}$. También se obtuvo una constante para la reacción $\text{ClCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F} + \text{Cl}\cdot$, $k_{5,29} = (3,4 \pm 0,1) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecu}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La simulación teórica a partir de estas constantes coincide con los valores experimentales[6-9].

Por último se utilizó la técnica Step-Scan Time-Resolved FTIR en modo emisión para el estudio de la dinámica de los procesos de fotodisociación láser (193 nm) del cloruro de metacrililo ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{=O})\text{Cl}$) en fase gaseosa. Para ello se midieron espectros de emisión vibro-rotacionales resueltos en el tiempo del HCl ($\nu \leq 7$, $J \leq 35$) en la región espectral $2350\text{--}3250 \text{ cm}^{-1}$ y del CO ($\nu \leq 4$, $J \leq 67$) en la región $1865\text{--}2300 \text{ cm}^{-1}$. Con una excelente relación señal/ruido y un cuidadoso análisis de las distribuciones de los estados internos del HCl y CO, hemos obtenido resultados excelentes comparables con trabajos previos similares. La emisión del HCl exhibe una componente minoritaria J -bajos para $\nu \leq 4$ con energías internas promedio igual a $E_{\text{vib}} = 34 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $E_{\text{rot}} = 9 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ y una componente mayoritaria J -altos para $\nu \leq 6$ con energías internas promedio $E_{\text{vib}} = 51 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $E_{\text{rot}} = 44 \pm 9 \text{ kJ mol}^{-1}$. De acuerdo con los cálculos teóricos utilizando el método B3LYP/6-31++G(d,p), las vías de eliminación de HCl más probables ocurren mediante la formación de estados de transición de cinco miembros. También podría ocurrir la reacción 6.7, en donde se

produce una migración sigmatrópico 1,2-Cl y una eliminación de CO. El intermediario de esta reacción, $\text{H}_2\text{CCCICH}_3$, posee energía suficiente como para eliminar HCl. A partir de los cálculos teóricos, se esperan cinco vías de formación de CO, siendo el más probable la migración sigmatrópica. Sin embargo experimentalmente solo se observó una vía debido a que el sistema se acerca mucho al comportamiento de Boltzmann para los niveles rotacionales. Sin embargo, la distribución vibracional podría ser caracterizada mediante dos componentes: *v-bajos* y *v-altos* [10].

7.2. PERSPECTIVAS.

“Se tutte queste cose sono state me o no, i libri da me compilati ne daranno sentenza, nei quali non sono stato impedito ne da avarizia o negligenza ma solo dal tempo. Addio.”

Leonardo Da Vinci.

A partir de los estudios y resultados presentados en esta Tesis Doctoral, las perspectivas de trabajos futuros se orientan en tres sentidos.

Por un lado, en trabajos futuros se podrían completar los estudios de caracterización de las moléculas cloro-fluoro-hidro-peróxidos del tipo $H_mCl_nCOC(O)OOC(O)F$ (donde $m + n = 3$) propuestas en el mecanismo de la reacción entre $CH_3OC(O)OOC(O)F$ y $Cl\cdot$ (capítulo 5). También se podría abordar el estudio cinético de la descomposición del peróxido $CH_3OC(O)OOC(O)OCF_3$ en fase gaseosa y, de ser posible, la de los nuevos compuestos cloro-fluoro-hidro-peróxidos. En cuanto a las reacciones entre $R-C(O)X$ (con $X =$ halógeno) y alcoholes ($R'-OH$), se podría abordar el estudio de qué influencia tendría la variación del grupo R y R' sobre la cinética y la termodinámica de reacción.

Si bien diversos autores han postulado la posible existencia de peróxidos halogenados similares a los estudiados en este trabajo de Tesis bajo condiciones atmosféricas, hasta el momento, no se han realizado mediciones de las concentraciones de dichos peróxidos en la atmósfera. Trabajos a futuro podrían abordar estas cuestiones.

Por último, en los últimos años de esta tesis se comenzó a trabajar en el montaje de la técnica Step-Scan Time-Resolved FTIR en modo emisión. En este momento, nuestro grupo de trabajo cuenta con un espectrómetro FTIR con capacidad Step-Scan (Bruker IFS 66v/s), un láser Nd-YAG montado sobre una mesa óptica, bombas de vacío y manómetros capaces de generar y registrar las presiones de trabajo necesarias para realizar mediciones Step-Scan. En la actualidad estamos trabajando en el diseño y armado de la celda de reacción, particularmente en la

fabricación de los espejos de oro del sistema de Welsh y las lentes de infrarrojo. Una vez se encuentre funcional, esta técnica nos permitirá iniciar el estudio de procesos dinámicos y la espectroscopia en fase gaseosa de especies inestables.

*"Everything that a person can imagine,
others can make it happen."*

Jules Verne.

7.3. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] M. Berasategui, G. A. Argüello, M. A. Burgos Paci. “*Cinética de la descomposición térmica en fase gaseosa de metil fluoroformiato, CH₃OC(O)F*”. XVI Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica. Salta, **2009**.
- [2] Berasategui, M.; Burgos Paci, M. A.; Argüello, G.A. “Isolation and characterization of CH₃OC(O)OOC(O)F from the reaction CH₃OH + FC(O)OOC(O)F”. *J. Z. Anorg. Allg. Chem.* 638, p. 547-552, **2012**.
- [3] M. Berasategui, M. A. Burgos Paci, G. A. Argüello. “*Estudio de la reacción entre bis-fluoroformilperóxido y metanol*”. VI Encuentro Nacional de Investigadores en Temas Relacionados con Sustancias Peroxídicas (6°ENISP). La Plata, **2010**.
- [4] M. Berasategui, M. A. Burgos Paci, G. A. Argüello. “*Síntesis, purificación y caracterización de CH₃OC(O)OOC(O)F a partir de la reacción entre CH₃OH + FC(O)OOC(O)F*”. XVIII Simposio Nacional de Química Orgánica. Villa Carlos Paz, **2011**.
- [5] M. Berasategui, M. A. Burgos Paci, G. A. Argüello. “*Estudio de la reacción entre CF₃OC(O)OOC(O)F y CH₃OH*”. XXVIII Congreso Argentino de Química. Lanus, **2010**.
- [6] M. Berasategui, M. A. Burgos Paci, G. A. Argüello. “*Síntesis, purificación y caracterización de CF₃OC(O)OOC(O)OCH₃*”. VII Encuentro Nacional de Investigadores en Temas Relacionados con Sustancias Peroxídicas “Dr. Lázaro Cafferata” (7°ENISP). Tucumán, **2012**.
- [7] Berasategui, M.; Burgos, M.A.; Argüello, G.A. “Properties and thermal decomposition of the Hydro-Fluoro-Peroxide CH₃OC(O)OOC(O)F”. *J. Phys. Chem. A.*, 118(12), p. 2167-2175, **2014**.
- [8] M. Berasategui, M. A. Burgos Paci, G. A. Argüello. “*Thermal and Fotochemical Decomposition of new Hidro-FluoroPeroxides Compounds*”. XI Latin-American Meeting on Photochemistry and Photobiology. Córdoba, Argentina, **2012**.
- [9] M. Berasategui, G. A. Argüello, M. A. Burgos Paci. “*Fotooxidación de Hidro-Fluoro-Peróxidos*”. XVIII Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica. Rosario, **2013**.
- [10] M. Berasategui†, P.-W. Lee, M. Burgos Paci, Y. P. Lee. “*Mecanismos de eliminación de HCl y formación de CO en la fotodisociación láser a 193 nm del cloruro de metacriloilo [CH₂=C(CH₃)C(=O)Cl] utilizando la técnica time-resolved FTIR*”

emission". XVIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. Rosario, **2015**. Aceptado.

Apéndice I: Celda de Welsh

APENDICE I. CELDA DE WELSH

La resolución de las bandas rotacionales es uno de los mayores problemas de la espectroscopia molecular. Las dificultades experimentales asociadas a la baja intensidad de la radiación en experimentos de dispersión son aún más marcadas en condiciones de baja presión, necesarias para prevenir ensanchamiento de bandas o relajaciones no radiativas. En este anexo se discute cómo el sistema de Welsh incrementa la eficiencia de colección de la radiación dispersada[1].

La limitada eficiencia de colección directa de la radiación infrarroja dispersada a partir de un elemento P se muestra en la figura Al.1.a (supongamos que el plano mostrado en la figura es atravesado por la radiación UV del láser en todos los casos). El diámetro de la lente colimadora (de CaF_2) viene dado por la distancia KL, y la apertura de la celda para este ejemplo es la rendija MN. De esta manera, el “cono de observación” es la extensión de KN y LM en la sección iluminada de la celda. La radiación dispersada que pasa por la rendija (formando una imagen) y llega a la lente colimadora a partir de un elemento de volumen P en el cono de observación se encuentra representada con sombra en la figura Al.1.a. Esta radiación será la que llegue, en última instancia, al espectrómetro FTIR. Es evidente que la intensidad del haz que llega a la lente es una pequeña fracción de la intensidad total dispersada. Por lo tanto, cualquier arreglo que permita incrementar la cantidad de radiación colectada a partir de cada elemento dispersante en el cono de observación mejorará la eficiencia de la celda.

La intensidad que llega al espectrómetro será aproximadamente el doble si se coloca un espejo cóncavo en la posición A de la figura Al.1.b, con su centro de curvatura en la imagen de la rendija. Esto permitiría que tanto la radiación que recorre el cono hacia el espejo y termina en la rendija (figura Al.1.b) como la radiación que recorre el cono directamente hacia la rendija (figura Al.1.a) desde el punto P lleguen al espectrómetro. De esta manera, la intensidad es incrementada en un factor de $1 + R$, donde R es la reflectividad del espejo (~ 1). Si el espejo fuese plano, el cono de radiación de la figura Al.1.b se ensancharía el doble que el cono de la figura Al.1.a al llegar a la rendija, por lo que la eficiencia no se vería incrementada en gran medida. Por otra parte, es válido decir que la cantidad de radiación absorbida por la sustancia dispersante es despreciable.

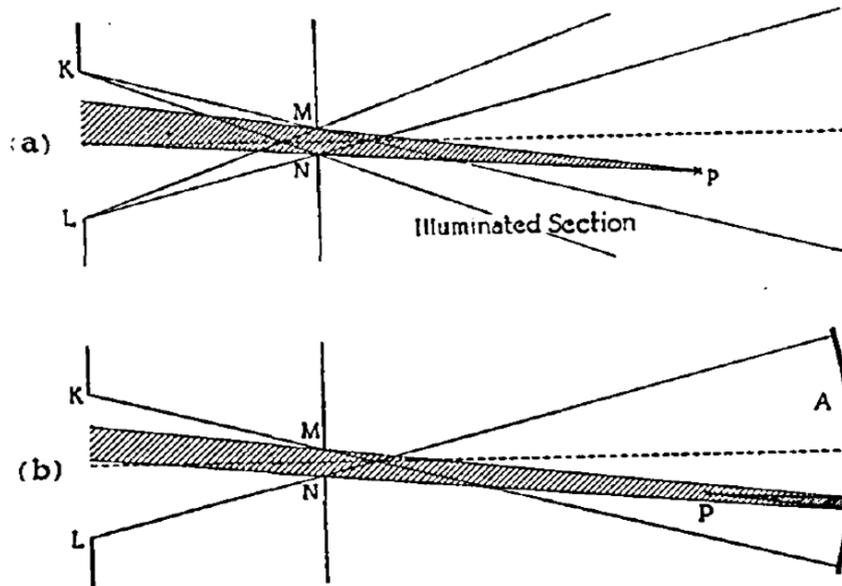


Figura A1.1: (a) Diagrama esquemático del cono de luz dispersada que sale de la celda, emitido desde un punto P. KL y MN son los diámetros de la lente plano-convexa de CaF_2 (utilizada para colimar la radiación IR) y la rendija (en nuestro caso será la separación entre los espejos de oro) respectivamente. Una fracción adicional de radiación llegará a la lente si se coloca un espejo cóncavo A, tal como se muestra en (b).

Esto último sugiere que una serie de espejos cóncavos correctamente situados podría incrementar en gran medida la eficiencia de colección de la celda[2]. El problema es muy similar al de una celda de paso óptico descrita por White[3]. De hecho, el sistema de cuatro espejos descrito aquí (sistema de Welsh) es esencialmente igual al propuesto por White para una celda de absorción, pero la explicación del funcionamiento de dicho sistema para este caso es demasiado complicada, por lo que primero se aborda la descripción de un sistema más simple de dos espejos.

En la figura A1.2.a se muestra la sección horizontal del arreglo de dos espejos. Los espejos en las posiciones A y B poseen la misma distancia focal, y están ubicados tal que su centro de curvatura se encuentren en a y b respectivamente. Si S es la rendija, S_1 es la imagen de S formada por el espejo A en el espejo B. A partir de cualquier punto en el *cono de observación*, cuatro conos de luz dispersada llegan al espectrómetro con casi la misma intensidad:

- I. El cono que parte de un punto P directamente hacia S (figura A1.1.a),

- II. El cono que parte del mismo punto P hacia el espejo A, es reflejado una vez y pasa por S (figura Al.2.a),
- III. El cono que parte de P hacia el espejo B, forma la imagen S_1 , es reflejado hacia el espejo A y, a su vez, es reflejado hacia el punto P_1 y sale por S (figura Al.2.b),
- IV. El cono que parte de P hacia el espejo A, forma la imagen S_1 en B, pasa por el punto P_1 , es reflejado por A, y sale por S (figura Al.2.c).

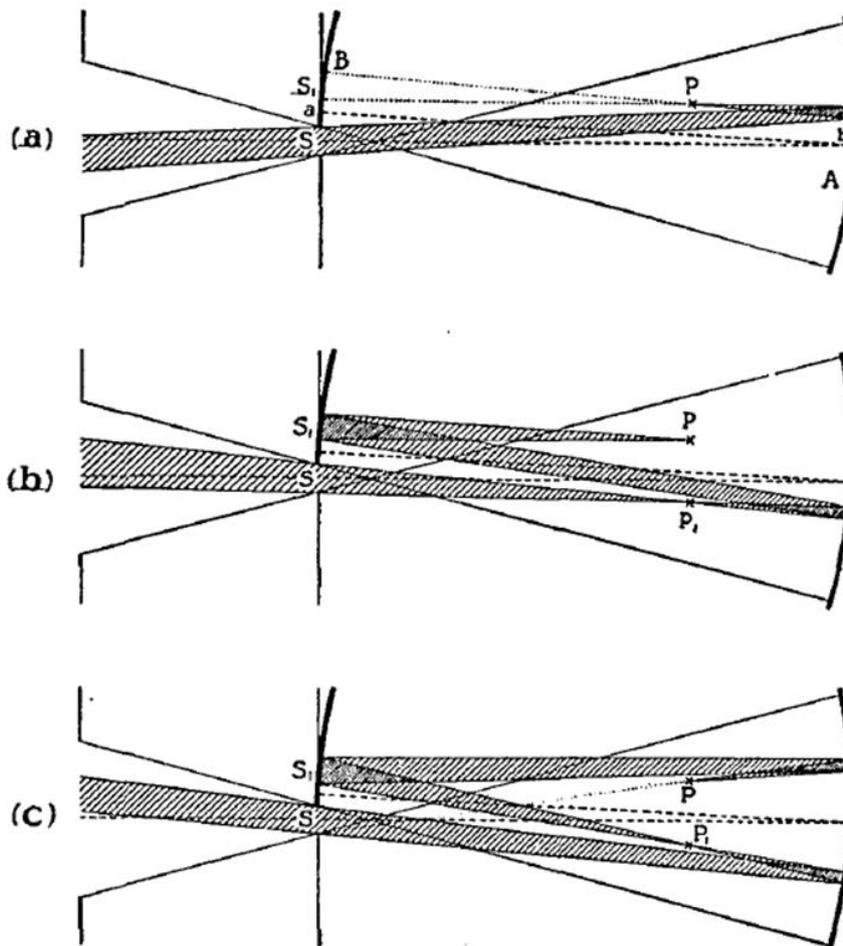


Figura Al.2: Con dos espejos concavos, además del cono de luz que llega directamente a la lente (fig. Al.1), los tres conos de luz mostrados en (a), (b) y (c) llegarán a la lente.

De esta manera, la intensidad de la radiación que ingresa al espectrómetro se ve incrementada por un factor $1 + R + R^2 + R^3$, que es cercano a cuatro para espejos de alta reflectividad.

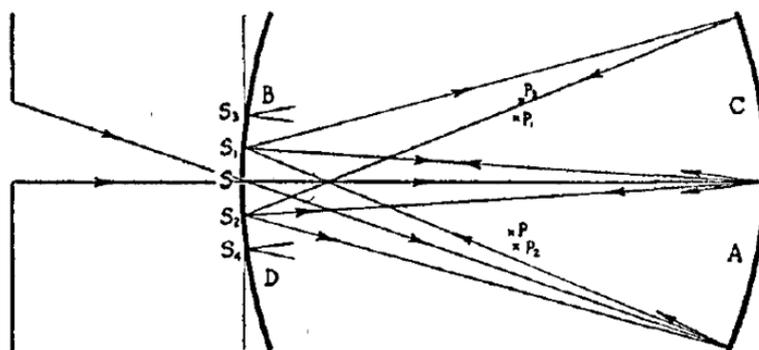


Figura Al.3: Los cuatro espejos concavos A, B, C y D conforman un arreglo que genera múltiples reflexiones del cono de radiación. S_1, S_2, \dots, S_n son sucesivas imágenes de la imagen generada en la rendija S.

La sección horizontal para un sistema de cuatro espejos se muestra en la figura Al.3. En nuestro caso, los espejos B y D poseen una disección cónica en el centro (en el punto S de la figura) para permitir el paso de la radiación hacia la lente, y en última instancia hacia el detector. El *cono de observación* ingresa con cierto Angulo respecto al eje axial del sistema para llenar el espejo A, que está inclinado hacia para formar una imagen en S sobre el espejo B. El cono es dirigido hacia el espejo C, en donde se forma una imagen del S_1 en D, S_2 . El cono retorna a A y el ciclo se repite indefinidamente. Las imágenes de S en $S_1, S_2, S^3, \dots, S_n$ se forman alteradamente entre los espejos B y D, y se extiende hacia afuera del sistema de Welsh. El punto P y sus imágenes forman dos series de puntos: P, P_2, P_4, \dots y P_1, P_2, P_3, \dots en lados opuestos del eje axial. Los conos de luz asociados al punto P, que llegan al espectrómetro, son:

- I. El cono que parte de un punto P directamente hacia S (figura Al.1.a),
- II. El cono que parte del mismo punto P hacia el espejo C, es reflejado una vez (similar a figura Al.2.a),
- III. El cono que parte de P hacia el espejo B, forma la imagen S_1 , es reflejado hacia el espejo A y, a su vez, es reflejado hacia el punto P_1 y sale por S (figura Al.2.b),
- IV. El cono que parte de P hacia el espejo C, forma la imagen S_1 en B, Es reflejado por A, pasa por el punto P_1 , y sale por S (figura Al.2.c),
- V. El cono que parte de P, forma S_2 en D, es reflejado en C, genera S_1 en B, se refleja en A, y sale por S,

VI. El cono que parte de P, hacia el espejo A, genera S_2 , es reflejado en C, genera S_1 , es reflejado en A, y sale por S,

-
-
-
-

De esta manera, la intensidad se verá incrementada por un factor de $1 + R + R^2 + R^3 + \dots + R^n$, lo que es muy próximo a $1 / (1 - R)$ dado que ocurren un gran número de reflexiones. Si $R \sim 0,95$ (como en nuestro caso), deberíamos obtener un incremento de aproximadamente veinte veces en la intensidad.

AI.1. BIBLIOGRAFÍA.

[1] H. L. Welsh, C. Cumming, E. J. Stansbury. *J. Opt. Soc. Am.* 41, 10, **1951**.

[2] J. U. White. *J. Opt. Soc. Am.* 40, 803(A), **1950**.

[3] J. U. White, *J. Opt. Soc. Am.* 32, 285, **1942**.

Apéndice II: Gráficos de Step-Scan

APENDICE II. FOTÓLISIS LÁSER DE $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$ POR STEP-SCAN TR-FTIR EMISIÓN

All.1. Asignación de bandas del HCl y CO

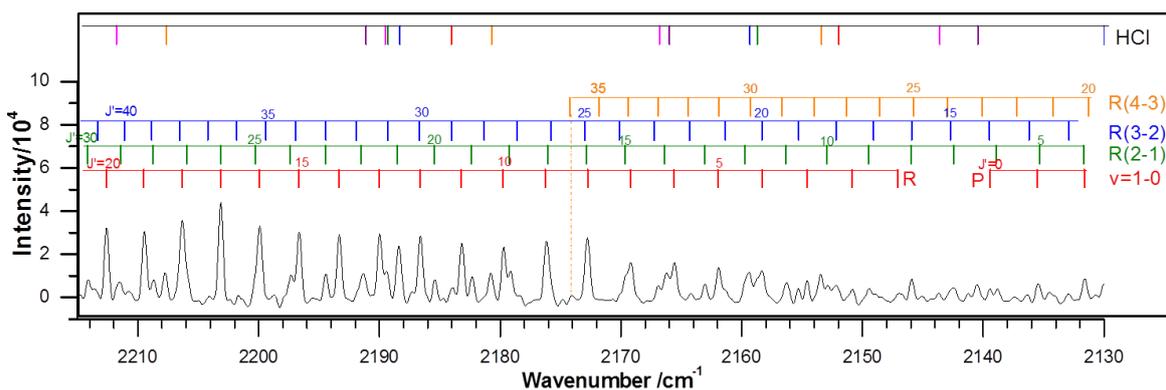


Figura All.1. Asignaciones vibración-rotacional de cada banda basados en parámetros espectrales reportados por Arunan et al.[1] y Coxon y Roychowdhury[2] para el HCl.

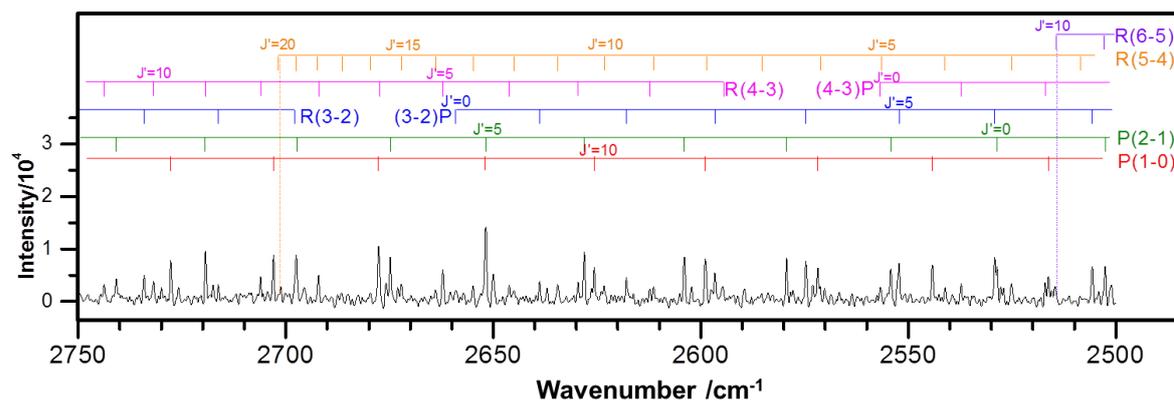
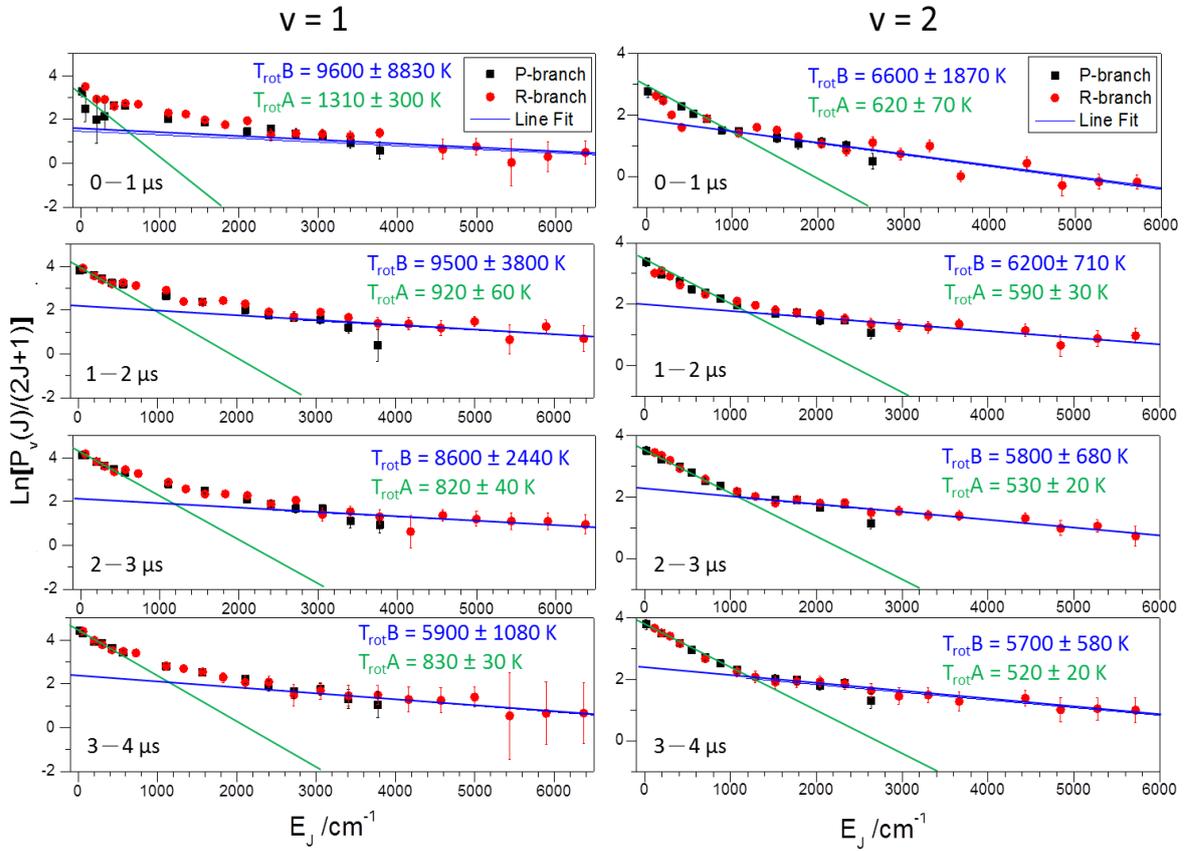
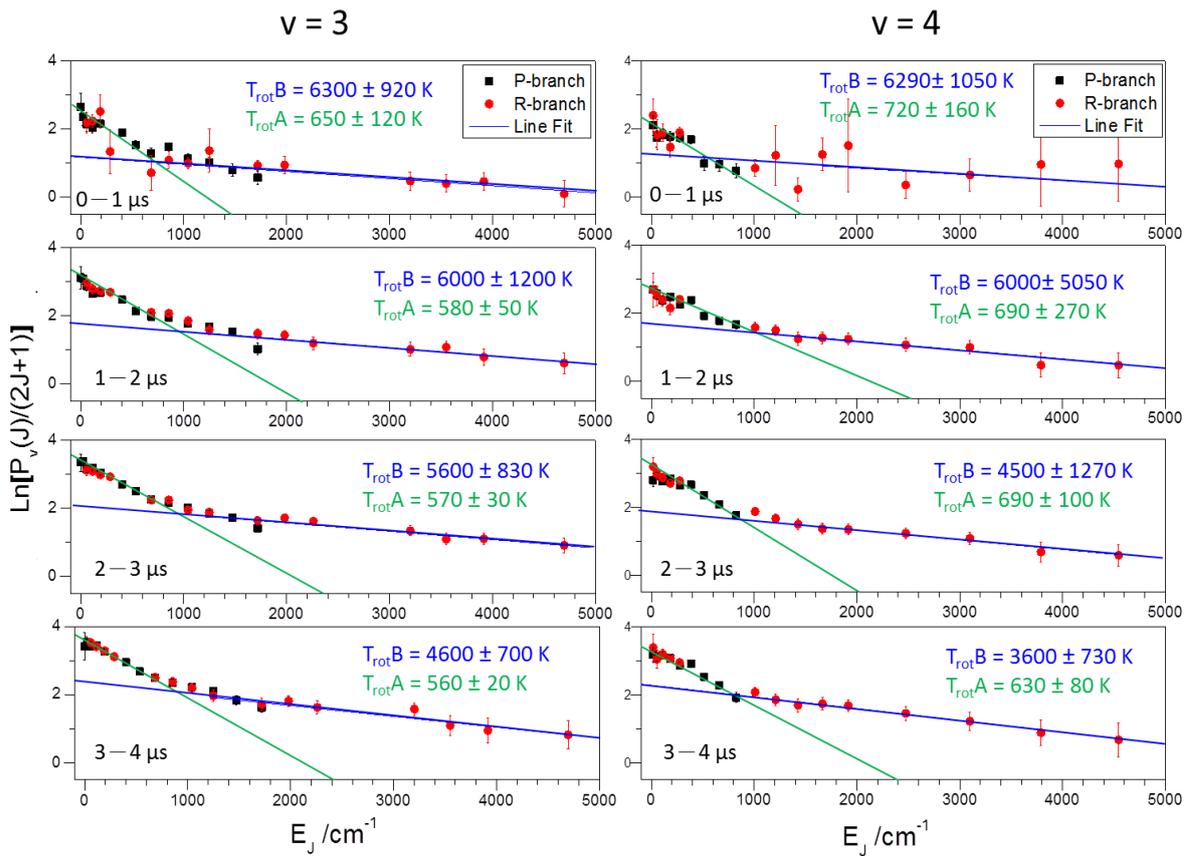


Figura All.2. Asignaciones vibro-rotacionales de cada banda basados en parámetros espectrales reportados por Ogilvie et al.[3] para el CO.

All.2. Gráficos semi-logarítmicos de las poblaciones relativas de HCl y CO





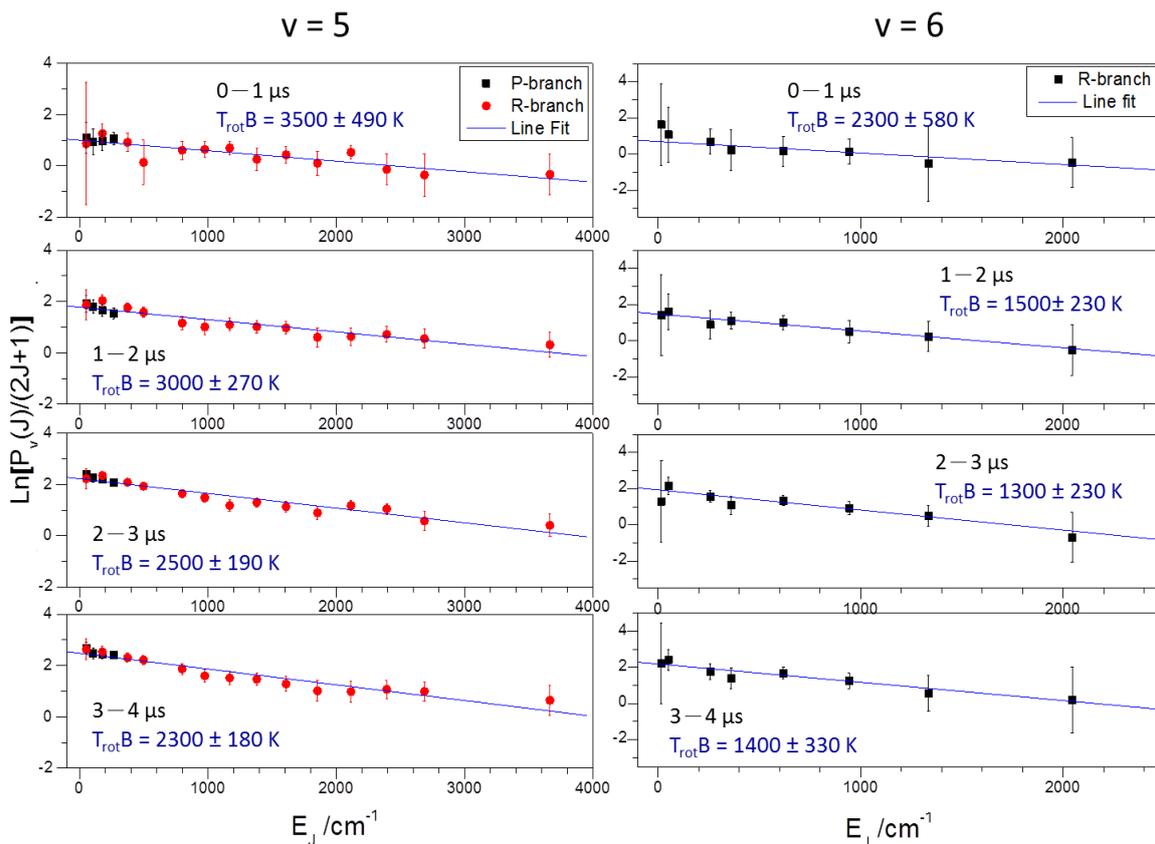
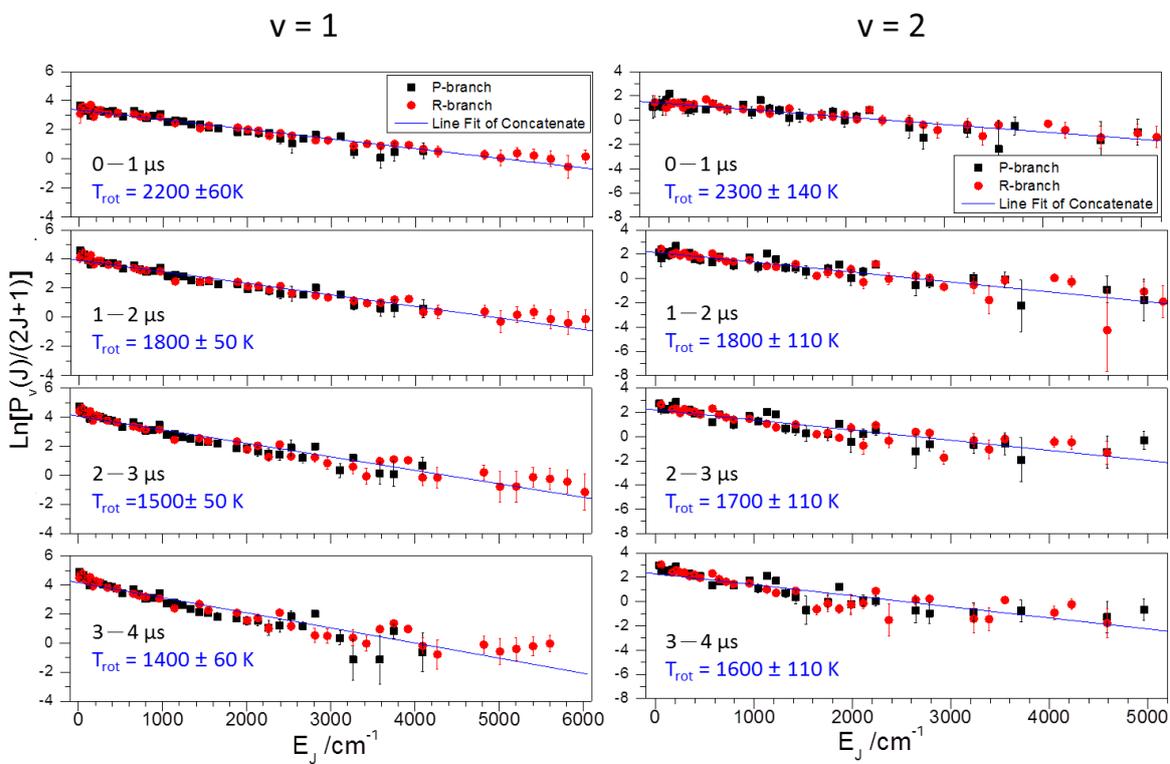


Figura AII.3. Gráficos semi-logarítmicos de las poblaciones relativas de HCl ($v = 1 - 6$) entre 0 - 1, 1 – 2, 2 – 3 y 3 – 4 μs después de iniciada la fotólisis (● para la Rama-R y ■ para la Rama-P). Líneas continuas representan cuadrados mínimos de las componentes — J-bajos (vía A) y — J-altos (vía B).



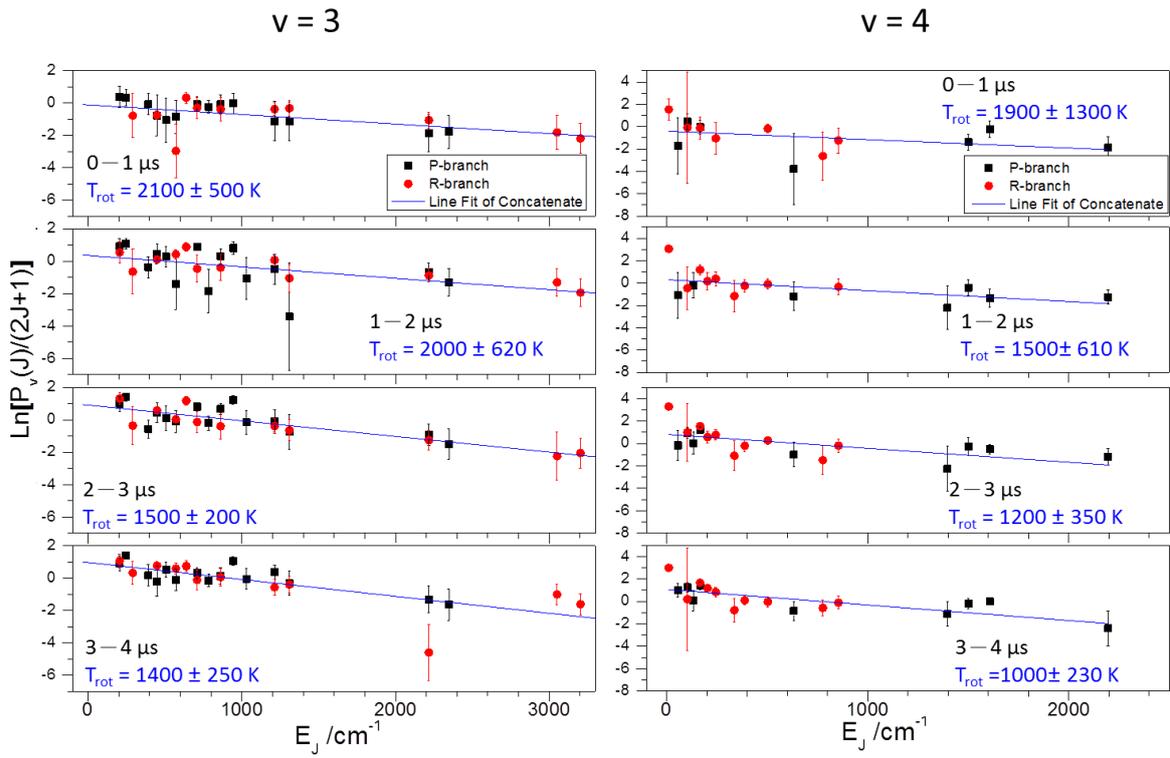


Figura AII.4. Gráficos semi-logarítmicos de las poblaciones relativas de CO ($v = 1 - 4$) entre 0 – 1, 1 – 2, 2 – 3 y 3 – 4 μs después de iniciada la fotólisis (● para la Rama-R y ■ para la Rama-P). Líneas continuas representan cuadrados mínimos en cada caso.

All.3. Espectros del HCl en función del tiempo (200 μs)

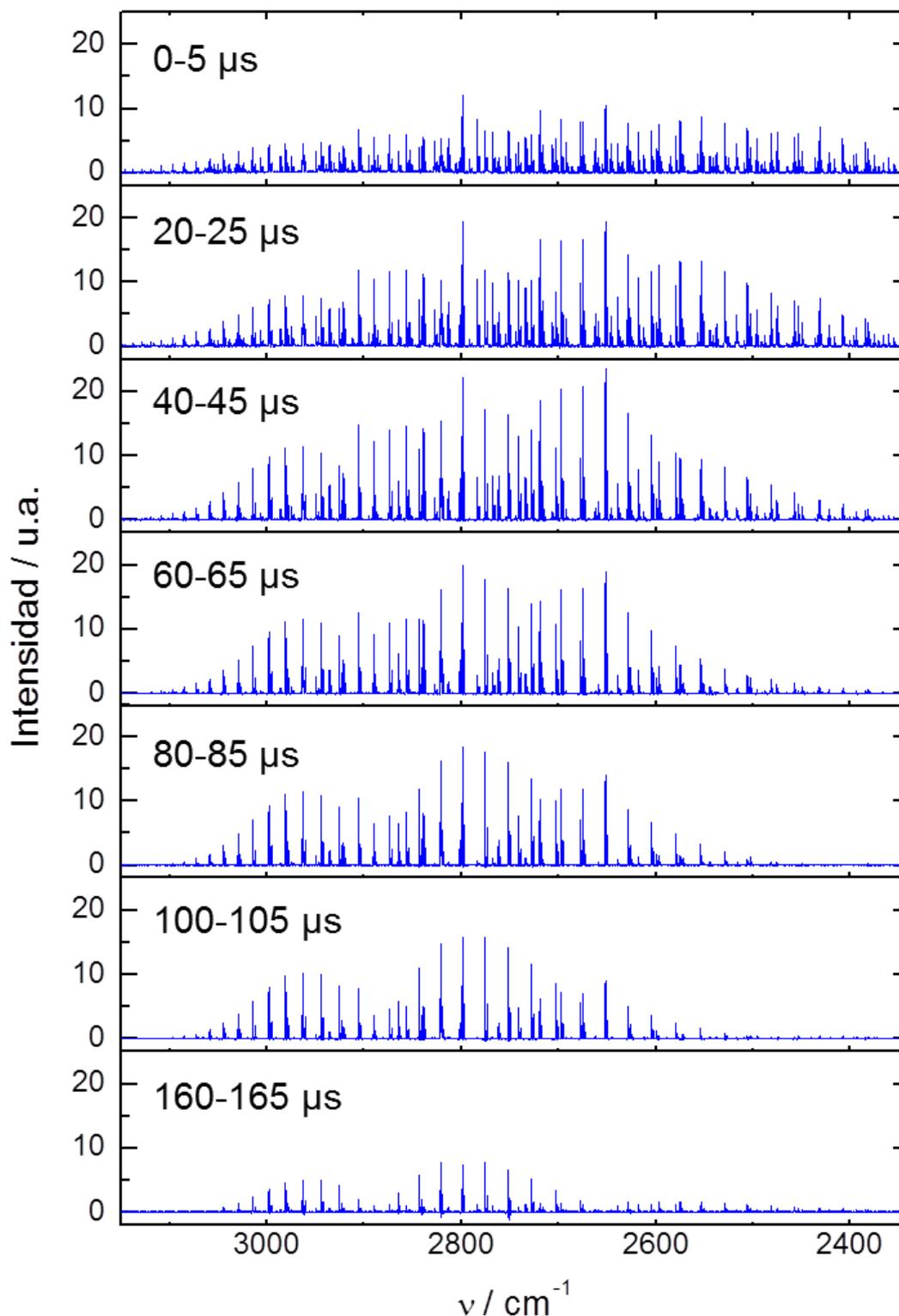


Figura All.5. Espectros de emisión del HCl* para tiempos largos (200 μs). A partir de $\sim 110 \mu\text{s}$ solo se observa la emisión para la transición $\nu_1 \rightarrow \nu_0$.

All.4. Población del HCl (v) en función del tiempo

	Reacción	0–1 μs	1–2 μs	2–3 μs	3–4 μs
$v=0$	(vía A)	14,8	14,8	13,4	13,5
	(vía B)	22,9	13,8	20,8	18,8
$v=1$	(vía A)	10,3	10,3	10,1	9,2
	(vía B)	15,8	17,6	13,1	12,9
$v=2$	(vía A)	3,6	3,5	3,7	4,5
	(vía B)	11,1	12,8	11,7	11,5
$v=3$	(vía A)	2,7	2,6	2,7	3,0
	(vía B)	6,9	9,5	9,3	9,2
$v=4$	(vía A)	2,0	1,9	2,3	2,3
	(vía B)	4,7	6,9	6,1	7,1
$v=5$	(vía B)	3,9	4,7	5,1	5,7
$v=6$	(vía B)	1,3	1,5	1,7	2,1
total	(vía A)	0,334	0,332	0,322	0,326
	(vía B)	0,666	0,668	0,678	0,674

A.II.5. Bibliografía

- [1] Arunan, E.; Setser, D. W.; Ogilvie, J. F. Vibration-Rotational Einstein Coefficients for HF/DF and HCl/DCI. *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 1734–1741.
- [2] Coxon, J. A.; Roychowdhury, U. K. Rotational Analysis of the B1 $\Sigma^+ \rightarrow$ X1 Σ^+ System of H³⁵Cl. *Can. J. Phys.* **1985**, 63, 1485–1497.
- [3] Ogilvie, J. F.; Cheah, S.-L.; Lee, Y.-P.; Sauer, S. P. A. Infrared Spectra of CO in Absorption and Evaluation of Radial Functions for Potential Energy and Electric Dipolar Moment. *Theor. Chem. Acc.* **2002**, 108, 85–97

Glosario de Términos

AOX	Compuestos Orgánicos Halogenados	MIR	Infrarrojo medio (Mid-IR)
AP	Peróxido de acetilo	MNDO	Método semiempírico (Modified Neglect of Diatomic Overlap)
B3LYP	Método de Correlación Híbrido (Becke 3-parametro de intercambio, Lee, Yang y Parr)	MP2	Teoría de perturbación Møller–Plesset
BPPP	Bis(perfluoro-2-N-propoxipropionil)	MS	Espectrometría de Masas
CCSD	Método de correlación electrónica (Coupled Cluster Singles and Doubles)	Nd: YAG	Láser de cristales de Itrio y Aluminio dopado con Neodimio (III) (Nd:Y3Al5O12)
CFC	Clorofluorocarbonos	NIR	Infrarrojo cercano (Near-IR)
CG	Cromatografía Gaseosa	NIST	National Institute of Standards and Technology, Chemistry WebBook
DDT	Dicloro Difenil Tricloroetano	OPD	Diferencia de Camino Óptico
DEPDC	Dietil peroxidicarbonato	PCB	Policlorobifenilo
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad	PES	Superficie de Energía Potencial
DTGS	Detector piroeléctrico (Sulfato de Triglicina-Deuterado)	PTFA	Peróxido de trifluoro acetilo
FT	Transformada de Fourier	PTFE	Politetrafluoroetileno
G2	Método de cálculo compuesto (Gaussian-2)	QCT	Trayectorias cuasi-clásica
HCFC	Hidroclofluorocarbonos	RMN	Resonancia Magnética Nuclear
HCH	Hexachlorocyclohexane	S/N	Relación Señal / Ruido
HFE	Hidrofluoroeters	SHG	generador de segundo armónico
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía	TFA	Trifluoro acetona
InSb	detector cuántico (Indio-Antimoniuro)	THG	generador de tercer armónico
IR	Infrarrojo	TMS	Tetrametilsilano
IRC	Coordenadas Intrínsecas de Reacción	TS	Estado de Transición
LUMO	Orbital molecular no ocupado de menor energía	UV	Ultravioleta
m/z	Relación Masa / Carga	ZFF	Factor de llenado o Zero-filling factor
MCT	detector cuántico (HgTe y CdTe)	ZPE	Energía de punto cero

Glosario de Parámetros

A	Factor Preexponencial
Abs	Absorbancia
B_{mn}	Coefficiente de Einstein
Ea	Energía de Activación
E_{rot}	Energía Rotacional
E_{vib}	Energía Vibracional
h ν	Luz
J	Nivel rotacional
k	Constante de Velocidad
k_b	Constante de Boltzmann
N	Población Relativa
$P_v(J)$	Población Rotacional de cada nivel Vibracional
Q	Coefficiente de Partición
R	Constante de los Gases Ideales
T	Temperatura
T_{rot}	Temperatura Rotacional
T_{vib}	Temperatura Vibracional
v	Nivel vibracional
δ	Desplazamiento Químico
ΔG	Energía libre de Gibbs
ΔH	Entalpía
ΔS	Entropía
ϵ	Coefficiente de Absortividad Molar
μ	Momento dipolar
ν	frecuencia de absorción / emisión

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA



Departamento de Fisicoquímica – Facultad de Ciencias Químicas
INFIQC – Instituto de Investigación en Fisicoquímica de Córdoba



國立交通大學
National Chiao Tung University



UNC

Universidad
Nacional
de Córdoba

Aplicaciones de la espectroscopia FTIR a reacciones en fase gaseosa de interés sintético, atmosférico y para el cambio climático.

Matias Berasategui

Tesis Doctoral 2015