

Universidad Nacional de Córdoba

*Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Fisicoquímica*



Tesis de doctorado

*Estudios cinéticos y mecanísticos de la degradación atmosférica de
compuestos orgánicos oxigenados en presencia de O₂ y NO₂.
Síntesis y caracterización de peroxinitratos*

Diana Patricia Henao Arboleda
Ing. Química



*Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba
República Argentina
2016*



**Estudios cinéticos y mecanísticos de la degradación atmosférica de
compuestos orgánicos oxigenados en presencia de O₂ y NO₂.
Síntesis y caracterización de peroxinitratos.**

El presente trabajo de tesis fue realizado en el Instituto de Investigaciones en Físico-Química de Córdoba, INFIQC, Departamento de Físico-Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, bajo la dirección del *Dr. Fabio E. Malanca* y se presenta a consideración de dicha Facultad para otorgar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Dr. Fabio E. Malanca

Comisión evaluadora:

Prof. Dr. Gustavo A. Argüello

Dra. Laura I. Rossi

Dr. Juan E. Argüello

Dr. Mauricio F. Erben
(Evaluador externo)

A mi director,

*“Y justo cuando la oruga pensó que era su fin,
se transformó en mariposa”*

Anónimo.

Agradecimientos

La mayoría de las personas sueña con tener una casa, un auto, formar una familia... Mis sueños siempre salían de lo común y solamente pensaba en ser una profesional, viajar por el mundo e irme a un lugar para continuar con mis estudios y seguir aprendiendo cada día. Ese sueño se comenzó a convertir en realidad en el momento en que me crucé con el Dr. Gustavo Argüello en un congreso y sin conocerme, sin importar de donde venía o que hacía, me ofreció un lugar de trabajo en su grupo de investigación. Hacer el doctorado en otro país, conocer otra cultura es el sueño de muchas personas y yo tenía esa oportunidad en mis manos. Así fue como llegué al lugar que se convirtió en mi segundo hogar, en el que conocí gente maravillosa y que siempre van a ocupar un lugar no solo en mi vida sino también en mi corazón.

Quiero comenzar con agradecerle a mi director, Dr. Fabio Malanca, sin toda la ayuda de él, hoy no estaría escribiendo esto. Gracias por toda la confianza depositada y por creer en mí, porque nunca me hiciste sentir deferente ni que existía una barrera cultural entre nosotros, por abrir las puertas de tu casa y volverme parte de tu familia, por enseñarme que la educación es más que pararse frente a los alumnos a dar una clase, por todos los consejos, por el apoyo cada vez que me quería dar por vencida y porque cada batalla la peleamos juntos sin dejarme sola y siempre defendiéndome. Todas estas palabras me quedan cortas para expresar toda la gratitud que siento así que nuevamente MUCHAS GRACIAS.

A mi familia, que así no estuvieron presentes en esta etapa de mi vida, me acompañaron de corazón y estuvieron siempre dispuestos a escucharme las veces que fue necesario, nunca me permitieron darme por vencido, siempre creyeron en mis capacidades y que cada día podía dar lo mejor de mí. A pesar de lo difícil que es para ellos que este lejos, siempre me apoyaron y lo siguen haciendo. PAPÁ y MAMÁ gracias por ser mi motor de vida, por quienes me levanto cada mañana pensando en darles siempre un mejor futuro, lo amo y todo esto es gracias a ustedes.

A mi esposo, quien se ganó mi corazón con su bella forma de ser, gracias por comprenderme y apoyarme en todas mis decisiones, por ser parte de todas mis locuras y alcahuetearme en todo lo que te pido, por aguantar todo esto conmigo cuando tenías la opción de estar en el paraíso, por enseñarme tantos valores y otras formas de ver la vida, en pocas palabras gracias porque cada día me haces más feliz.

A mis amigos de la vida a los que tengo más que agradecerles.

Gracias por convertirse en parte de mi familia, por cada momento compartido, porque a pesar del tiempo y la distancia sigue prevaleciendo nuestra amistad.

Sebastián, que a pesar de los años nuestra amistad se sigue fortaleciendo, gracias por estar ahí siempre y hacerme sentir importante y especial.

Carolina, porque a pesar de la distancia siempre nos seguimos encontrando en cualquier parte del mundo, gracias por haberme ayudado cuando más lo he necesitado y por hacerme sentir parte de tu familia.

Donnie, siempre me sacaste una sonrisa cuando más lo necesitaba, gracias por la confianza y hacerme parte de tu vida.

Carlos, porque a pesar de la distancia y los años cada vez que nos encontramos parece que hubiera sido ayer.

Irene y José, gracias por adoptarme, nunca dejarme sola y siempre estar ahí cuando más los necesitaba.

Dani, por nuestros viajes, aventuras y hacerme caso en todas mis locuras.

Cynthia, por todo el aguante y estar todo este tiempo a mi lado.

A mis amigos Colombo-Argentinos

Diana (Pinilla, Arci), Micaela, Jazmín, Eli, Cata, Jhon, Paty, por todos los momentos compartidos durante todo este tiempo, por hacer que esto sea más llevadero y más fácil para cada uno, por todos los ánimos dados que se vuelven muy importantes cuando uno está lejos de su familia. Mis mejores deseos para cada uno en sus vidas y recuerden que para atrás, ni para coger impulso.

A mis compañeros de laboratorio (a los que ya no están y a los nuevos), gracias por compartir experiencias, por preocuparse de hacerme sentir bien en mi lugar trabajo, por la solidaridad y estar dispuestos a ayudar en todo momento.

Y por último, nuevamente quiero agradecer a todas las personas que de alguna forma han sido parte de mi vida, que me han dejado algunas enseñanzas y que me permitieron cada día ser mejor.

Gracias!!!!

Resumen

En este trabajo se presenta el estudio de la degradación de compuestos orgánicos (malonato de dietilo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, diisopropilo $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ y diterbutilo $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$, trimetilacetaldehído $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{H}$ y aldehídos teloméricos $\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{H}$, $x = 1$ y 6) en fase gaseosa en ambientes contaminados con altas concentraciones de NO_2 , y la síntesis y caracterización de nuevos peroxinitratos formados en la degradación de estos compuestos.

Se realizó el estudio cinético de la reacción de átomos de cloro con malonatos y se determinó el mecanismo de degradación atmosférica del malonato de diterbutilo en presencia y ausencia de dióxido de nitrógeno. Para explicar la formación de los productos observados, se realizaron cálculos computacionales y se establecieron las vías de reacción y sus importancias relativas.

Se determinó el mecanismo de fotooxidación de los aldehídos en presencia de dióxido de nitrógeno y se identificaron los productos de formación entre los cuales se observó la formación de nuevos peroxinitratos ($(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{OONO}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$), por lo cual se procedió a la síntesis y purificación de todos ellos para su estudio.

Teniendo en cuenta que, en general, el tiempo de vida atmosférico de los peroxinitratos está controlado principalmente por la descomposición térmica, se procedió a la determinación de la estabilidad de estas moléculas y su dependencia con la temperatura y la presión. A partir de ello, se obtuvieron sus tiempos de vida atmosféricos y se compararon con los informados en bibliografía para el PAN y PPN, ya que ambos son los peroxinitratos más abundantes en la atmósfera.

Los resultados son discutidos tanto desde el aporte que brinda a la química el conocimiento de las propiedades químicas y fisicoquímicas de nuevas moléculas, como del impacto ambiental que podrían tener estas moléculas en la atmósfera como especies reservorias de radicales peróxido y dióxido de nitrógeno.

Índice de contenidos

Capítulo 1

Introducción

Tabla de contenidos	2
1.1. La atmósfera terrestre	3
1.2. Compuestos orgánicos volátiles	8
1.3. Formación y degradación de peroxinitratos	11
1.4. Contribución a la Química Atmosférica	13
1.5. Referencias	15

Capítulo 2

Materiales y métodos

Tabla de contenidos	23
2.1 Reactivos	26
2.1.1 Malonato de ditertbutilo $((\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3, \text{DTBM})$	26
2.1.2 Malonato de dietilo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, DEM)	27
2.1.3 Malonato de diisopropilo $((\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2, \text{DIPM})$	28
2.1.4 Trimetilacetaldehído ($(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$, TMA)	28
2.1.5 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- tridecafluorooctanal ($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CHO}$)	30
2.1.6 Ciclohexano (C_6H_{12})	31
2.1.7 Pentano (C_5H_{12})	32
2.1.8 Acetona ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$)	33
2.1.9 Cloro (Cl_2)	33
2.1.10 Dióxido de nitrógeno (NO_2)	35
2.1.11 Monóxido de nitrógeno (NO)	36

2.1.12 Oxígeno (O ₂)	37
2.1.13 Nitrógeno (N ₂)	37
2.2 Materiales y equipos	37
2.2.1 Sistema experimental	37
2.2.2 Espectrofotómetro infrarrojo	38
2.2.3 Espectrofotómetro de UV-Vis	39
2.2.4 Fotoreactor	39
2.2.5 Celdas IR	40
2.2.6 Celda UV-Vis	42
2.2.7 Ampollas de vidrio	42
2.3 Metodología experimental	43
2.3.1 Curvas de calibración y secciones eficaces de absorción	43
2.3.2 Identificación y cuantificación de productos	44
2.3.3 Medidas de constantes de velocidad de reacción de compuestos orgánicos con átomos de cloro	44
2.3.4 Síntesis y purificación de peroxinitratos	45
2.3.5 Estudios de estabilidad térmica de peroxinitratos	46
2.4 Cinética de reacciones unimoleculares y su dependencia con la presión	48
2.5 Método SAR (Structure - Activity - Relationship)	51
2.6 Referencias	53

Capítulo 3

Determinación de la constante de velocidad de reacción de malonatos con átomos de cloro

Tabla de contenidos	56
3.1 Determinación de la constante de velocidad de reacción de DTBM, DEM y DIPM con átomos de cloro	57
3.1.1 Constante de velocidad de reacción para el DTBM	58

3.1.2	Constante de velocidad de reacción para el DEM	60
3.1.3	Constante de velocidad de reacción para el DIPM	60
3.2	Comparación de las constantes de velocidad	62
3.3	Mecanismo de fotooxidación de DTBM iniciada por átomos de cloro en presencia y ausencia de NO ₂	64
3.4	Referencias	76

Capítulo 4

Estudios fotoquímicos del (CH₃)₃CCHO, TMA. Síntesis y caracterización del (CH₃)₃CC(O)OONO₂

	Tabla de contenidos	79
4.1.	Fotólisis y rendimiento cuántico a 254 nm	82
4.2.	Fotólisis del TMA en presencia de O ₂	88
4.3.	Fotooxidación del (CH ₃) ₃ CCHO en presencia de NO ₂	90
	4.3.1 Síntesis y purificación del (CH ₃) ₃ CC(O)OONO ₂ (DMPPN) y (CH ₃) ₃ CONO ₂ (TBN)	91
	4.3.2 Sección eficaz de absorción IR	93
	4.3.3 Estudio conformacional del DMPPN	96
	4.3.4 Identificación de productos y determinación del mecanismo de reacción	98
4.4.	Estabilidad térmica del DMPPN y tiempos de vida	104
4.5.	Referencias	109

Capítulo 5

Estudio de la estabilidad térmica de peroxi acil nitratos formados en la oxidación de $C_xF_{2x+1}CH_2CHO$ ($x = 1$ o 6) en presencia de NO_2 .

Tabla de contenidos	115
5.1 Fotooxidación del $C_6F_{13}CH_2CHO$ en presencia de NO_2	116
5.2 Síntesis y purificación del $C_6F_{13}CH_2C(O)OONO_2$ y del $C_6F_{13}CH_2ONO_2$	121
5.3 Estabilidad térmica del $C_6F_{13}CH_2C(O)OONO_2$	122
5.4 Estudios del $CF_3CH_2C(O)OONO_2$	123
5.4.1 Síntesis	123
5.4.2 Estabilidad térmica	124
5.5 Referencias	130

Capítulo 6

Resumen y conclusiones 132

Objetivos de investigación

Objetivo general

Estudiar los mecanismos de reacción de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en presencia de altas concentraciones de dióxido de nitrógeno y las características de los peroxinitratos que puedan formarse en su degradación.

Objetivos específicos

- ✚ Determinar las constantes de velocidad de reacción entre átomos de cloro con compuestos orgánicos oxigenados.
- ✚ Estudiar el mecanismo de degradación de compuestos orgánicos oxigenados en ambientes contaminados con altas concentraciones de dióxido de nitrógeno.
- ✚ Establecer una metodología de síntesis y purificación de peroxinitratos a partir de precursores carbonílicos hidrogenados y fluorohidrogenados.
- ✚ Realizar determinaciones cinéticas de la descomposición térmica de peroxinitratos en función de la presión y la temperatura.
- ✚ Determinar los perfiles de tiempos de vida atmosféricos de peroxinitratos.

Capítulo 1

Introducción

Tabla de contenidos

1.1.	La atmósfera terrestre	3
1.2.	Compuestos orgánicos volátiles	8
1.3.	Formación y degradación de peroxinitratos	11
1.4.	Contribución a la Química Atmosférica	13
1.5.	Referencias	15

1.1. *La atmósfera terrestre*

La atmósfera es una capa delgada de gases que cubren la superficie de la tierra. Ésta es indispensable para que exista la vida en nuestro planeta, ya que permite regular la temperatura y absorbe un porcentaje de los rayos ultravioletas. A partir de su perfil térmico, la atmósfera se puede dividir en varias capas: tropósfera, estratósfera, mesósfera y termósfera. La tropósfera se extiende desde la superficie de la tierra hasta aproximadamente 10 km y se caracteriza por la disminución de la temperatura con la altura ($6^{\circ}\text{C}/\text{por km}$) desde un valor promedio de 293 K (20°C) a nivel del suelo hasta valores cercanos a 210 K (-63°C) a la altura de la tropopausa presente entre 10-17 km (*figura 1.1*). Es en este lugar donde ocurren todos los fenómenos meteorológicos ya que se producen importantes movimientos horizontales y verticales de las masas de aire (vientos). La estratósfera comienza a partir de la tropopausa y llega hasta un límite superior (estratopausa) a unos 50 km, la temperatura cambia su tendencia y va aumentando hasta llegar a ser alrededor de 0°C en la estratopausa. En esta parte de la atmósfera se encuentra la capa de ozono. El ozono O_3 , es un gas que absorbe gran parte de las radiaciones solares de más alta energía ($\lambda < 290\text{ nm}$), que son perjudiciales para la vida en la tierra. La mesósfera se extiende entre los 50 y 85 km aproximadamente. Es una capa fría cuya temperatura decrece al incrementar la altitud, contiene sólo cerca del 0,1% de la masa total del aire. La baja densidad del aire en la mesósfera determina la formación de turbulencias. La termósfera se extiende a partir de los 80 km hacia el espacio exterior. La temperatura aumenta sustancialmente con la altura, ya que recibe una gran cantidad de energía proveniente del sol lo que provoca la ionización de átomos y moléculas. En esta capa se desintegran la mayoría de meteoritos debido al rozamiento con el aire y en las regiones polares, las partículas cargadas son atrapadas por el campo magnético terrestre dando lugar a la formación de auroras boreales.

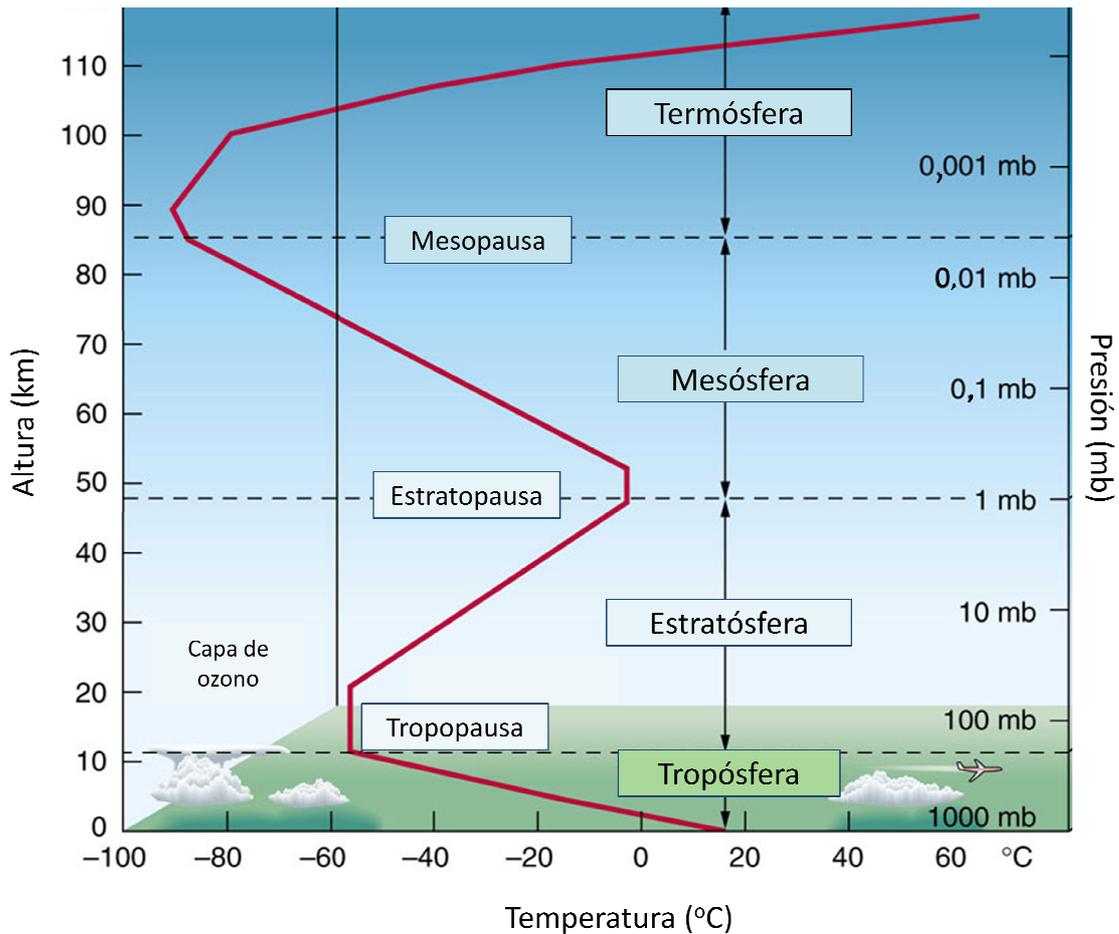


Figura 1.1. Perfil térmico de la atmósfera. Tomado de:

<http://www.geog.ucsb.edu/>

Tropósfera

La tropósfera está compuesta por nitrógeno, oxígeno, argón, dióxido de carbono, agua y otros gases en menor proporción. En pequeñas cantidades, pero no por ello menos importantes debido a sus reactividades, están presentes compuestos emitidos a la atmósfera por fuentes biogénicas o antropogénicas tales como: óxidos de nitrógeno ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$), compuestos orgánicos volátiles (COVs), entre otros. La complejidad de los procesos químicos que ocurren en ella se incrementa paulatinamente a medida que se emiten nuevos compuestos, producto de la actividad humana.

La tropósfera tiene características oxidantes. Sus principales agentes reactivos son el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), el radical nitrato ($\text{NO}_3\cdot$), el ozono (O_3) y los átomos de cloro ($\text{Cl}\cdot$). El radical $\cdot\text{OH}$ domina la química de la tropósfera durante el día mientras que el radical $\text{NO}_3\cdot$ lo hace durante la noche y el O_3 al atardecer, en tanto el $\text{Cl}\cdot$ es importante en zonas marítimas.¹

Ozono troposférico

El ozono es un gas oxidante, incoloro e irritante. En altas concentraciones en la tropósfera daña la salud humana, la vegetación y la materia orgánica. Es producto de reacciones fotoquímicas entre los óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles (emitidos por fuentes biogénicas o antropogénicas), por lo que es considerado un contaminante secundario.²⁻⁴

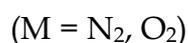
Es el principal protagonista de la contaminación por smog fotoquímico y contribuye al calentamiento global dado que es un gas de efecto invernadero.⁵ En regiones industrializadas y densamente pobladas, el tráfico y las actividades antropogénicas originan grandes cantidades de óxidos de nitrógeno e hidrocarburos. Si a estas sustancias se le suman las condiciones climáticas adecuadas, por ejemplo una inversión térmica, se favorece considerablemente la formación de smog fotoquímico.

Esto ha dado lugar a numerosas investigaciones en la búsqueda de comprender los procesos atmosféricos y entender la importancia que tienen las reacciones de los COVs en presencia de NO_x . Los primeros estudios sobre el smog fotoquímico se realizaron en Los Ángeles por Haagen-Smit⁶ y se expandieron con gran interés a través de la combinación de estudios en cámaras de smog, mediciones cinéticas de laboratorio, monitoreos de calidad de aire, mediciones de campo y estudios de modelado,⁷ lo que ha permitido una mayor comprensión de la química atmosférica.

Formación de radicales hidroxilo en la tropósfera

El radical hidroxilo es esencial en la tropósfera, ya que reacciona con los compuestos orgánicos y es considerado como el detergente de la atmósfera. La fotólisis de ozono en presencia de vapor de agua es la principal fuente de formación de estos radicales en la tropósfera.

El ozono presente en la tropósfera se fotoliza con longitudes de onda mayores a 290 nm y lleva a la formación de átomos de oxígeno excitado, O(¹D). Éstos pueden desactivarse al colisionar con un tercer cuerpo (M = N₂, O₂) para formar átomos de oxígeno en estado fundamental (O(³P)) o reaccionar con vapor de agua para generar radicales •OH,^{8,9} como se muestra a continuación:



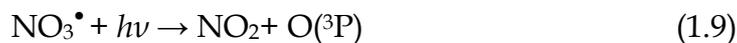
A 298 K, presión atmosférica y 50% de humedad relativa, aproximadamente el 20% del O(¹D) formado conduce a la formación de radicales •OH. Otras fuentes de formación son: las fotólisis de ácido nitroso, de formaldehído y de otros compuestos carbonílicos en presencia de NO, además de las reacciones entre el ozono y los alquenos en ausencia de luz.¹⁰

Formación de óxidos de nitrógeno

Los óxidos de nitrógeno NO_x pueden ser emitidos o producirse en la tropósfera. El monóxido de nitrógeno es emitido como consecuencia de actividades agrícolas, procesos de combustión de vehículos, centrales eléctricas e incendios.¹¹ Puede reaccionar con ozono y llevar a la formación de NO₂, el cual puede fotolizarse o reaccionar con ozono para conducir a la formación del radical nitrato:



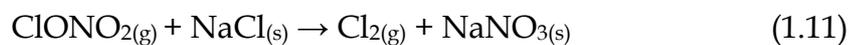
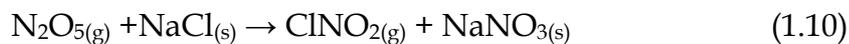
El radical nitrato se fotoliza rápidamente (su tiempo de vida fotoquímico es aproximadamente 5 s.)^{8, 10, 12} para formar:



Por lo tanto, las concentraciones de radicales nitrato permanecen bajas durante el día y se incrementan durante la noche. Esto explica además porque las concentraciones de NO_2 son elevadas durante el día.

Formación de átomos de cloro

La formación de átomos de cloro se da particularmente en regiones marinas, donde la acción de las olas genera partículas de agua en suspensión. Cuando el agua de éstas se evapora, da lugar a la formación de sólidos en suspensión, principalmente cloruro de sodio (NaCl), el cual puede reaccionar con especies gaseosas presentes en la atmósfera tales como N_2O_5 o ClONO_2 .¹³⁻¹⁵



La posterior fotólisis del ClNO_2 y Cl_2 conducen a la formación de átomos de cloro



Existen varias evidencias de la participación de los átomos de cloro como agentes oxidantes en la atmósfera. Una evidencia directa proviene de las mediciones de especies inorgánicas cloradas en la atmósfera^{16,17} y de la identificación de Cl₂ en regiones costeras,¹⁸ cuyas concentraciones son mayores a 150 ppt. Por otra parte, las mediciones de las concentraciones de la especies orgánicas en regiones marinas, no se condicen con las que se esperarían de una atmósfera en donde estén presentes solamente radicales •OH y solamente pueden ser explicadas si se tiene en cuenta la participación adicional de los átomos de cloro.¹⁹

1.2. *Compuestos orgánicos volátiles*

Los compuestos orgánicos volátiles comprenden una amplia gama de sustancias: hidrocarburos (alcanos, alquenos y compuestos aromáticos), compuestos halogenados (CFC, HCFC, HFC, entre otros), compuestos oxigenados (alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres), etc. Son emitidos en grandes cantidades por fuentes antropogénicas o biogénicas y pueden ser formados como productos de las reacciones químicas de otros COVs.²⁰⁻²²

En la tropósfera estos compuestos pueden ser fotolizados por la radiación solar, reaccionar con el radical •OH (durante el día), con el radical NO₃• (durante la noche), con ozono (al atardecer), y en zonas marinas y costeras con átomos de Cl (durante el día).¹⁰ Las constantes de velocidad de reacción para un gran número de estos compuestos han sido medidas con radicales •OH, radicales NO₃• y O₃.²³⁻³³ La información disponible de las constantes de velocidad reacción para éstos con átomos de Cl es algo menor.³⁴⁻³⁷

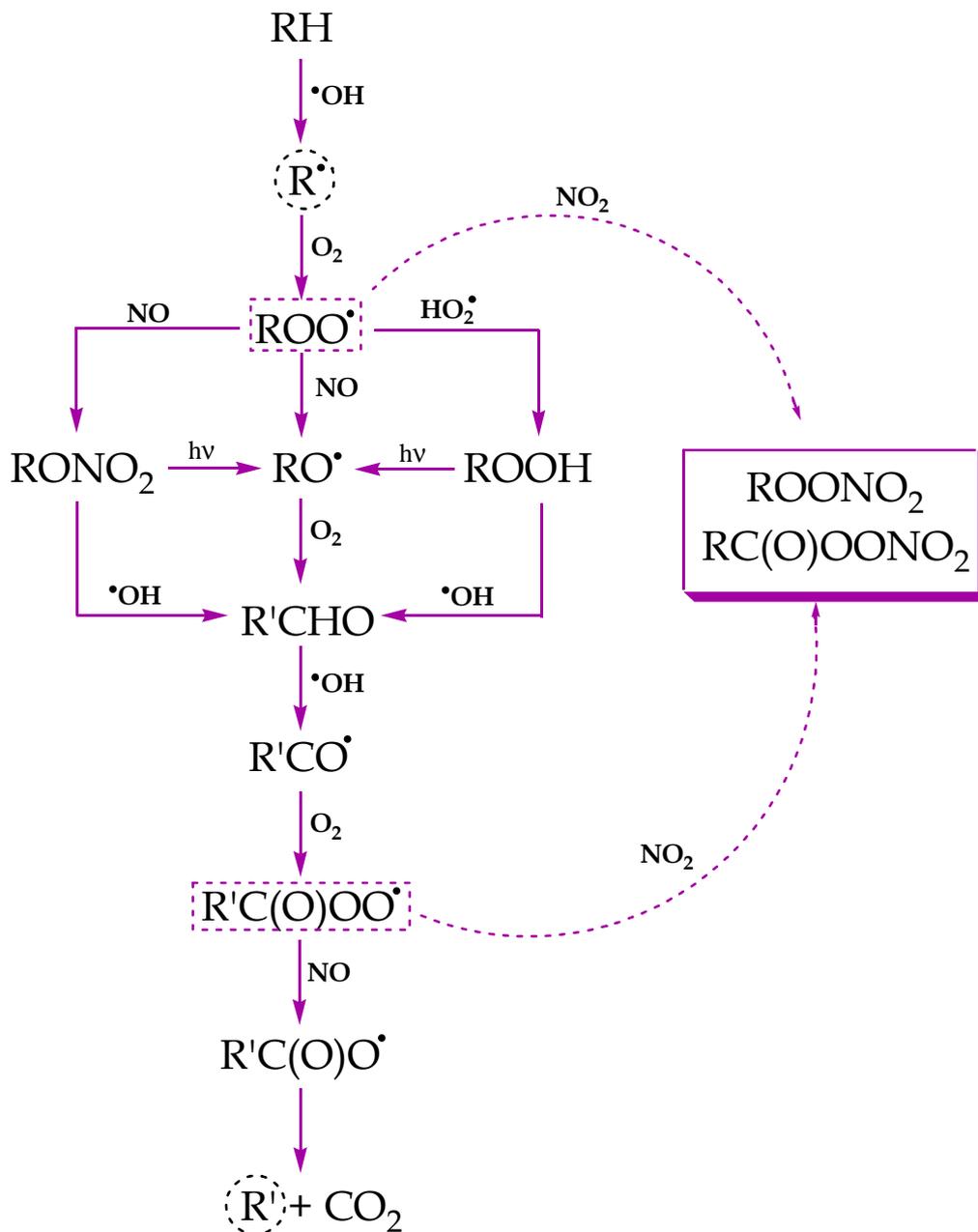
En particular, los aldehídos son una importante familia de COVs que han sido estudiados por numerosos investigadores.^{21,22,38-40} Pueden ser emitidos a la atmósfera por fuentes biogénicas (*e.g.* vegetación) y antropogénicas (*e.g.* industria), y pueden formarse como intermediarios en la fotooxidación de COVs.

Estudios previos sugieren que son removidos de la tropósfera por la reacción con el radical $\bullet\text{OH}$, el radical $\text{NO}_3\bullet$ y por fotólisis.^{23,21,22,31} Los productos de degradación conducen a la formación de especies radicalarias que contribuyen a la formación de ozono y peroxiacil nitratos.^{41, 42} Algunos aldehídos y sus productos son considerados compuestos tóxicos y fuertemente irritantes para la salud.^{43, 44}

Las reacciones de aldehídos con átomos de cloro se consideran importantes en zonas marítimas donde la relación $[\text{Cl}]/[\bullet\text{OH}]$ es significativa, ya que estas reacciones son mucho más rápidas que con $\bullet\text{OH}$.⁴⁵

En el *esquema 1.1*, se muestra el mecanismo general de reacción de los COVs (RH, donde R representa una cadena hidrogenada o fluorada) iniciado por la abstracción de un átomo de hidrógeno por parte de un radical $\bullet\text{OH}$. La formación del radical $\text{R}\bullet$ es seguida por la rápida reacción con el oxígeno para formar radicales peróxido y desencadenar una serie de reacciones en las que pueden participar el monóxido y dióxido de nitrógeno, radicales $\text{HO}_2\bullet$ y $\text{ROO}\bullet$, entre otros.

En ambientes contaminados con altas concentraciones de NO_x , los radicales peróxido reaccionan formando peroxinitratos, radicales $\text{RO}\bullet$, o nitratos, mientras que, en ambientes con bajas concentraciones de NO_x , como por ejemplo regiones remotas, los tiempos de vida de estos radicales aumentan haciéndose competitivas otras vías de reacción.⁴⁶



Esquema 1.1. Mecanismo general de degradación de COVs en la tropósfera y formación de peroxinitratos.

1.3. Formación y degradación de peroxinitratos

Los peroxinitratos se pueden formar por la degradación de compuestos hidrogenados, fluorados o clorados en lugares con altos niveles de polución.^{12, 47} Particularmente, los peroxiacilnitratos (RC(O)OONO₂) son importantes especies reservorias de NO₂ debido a sus largos tiempos de vida térmicos (desde horas a meses), baja reactividad frente al radical •OH, baja solubilidad en agua y que no se fotolizan en la tropósfera.^{48, 49}

En la *tabla 1.1*, se muestran algunos peroxinitratos que han sido detectados y medidos en la atmósfera tales como: peroxiacetil (PAN, CH₃C(O)OONO₂), peroxipropionil (PPN, CH₃CH₂C(O)OONO₂), peroxibenzoil (PBzN, C₆H₅C(O)OONO₂),⁵⁰ peroxin-butil (PnBN), peroximetacriloil (MPAN), y peroxiacriloil (APAN) nitratos.⁵¹

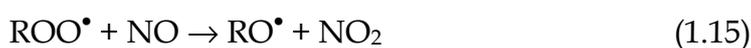
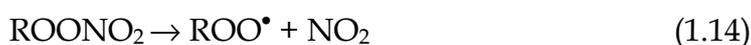
Tabla 1.1. Concentraciones detectadas de peroxiacil nitratos en la atmósfera. ♣: Ambientes urbanos, ♦: Ambientes rurales, ◇: Zonas remotas, med: valores medidos.

Peroxinitrato	RC(O)OONO ₂	Fuente de origen	Concentración
PAN	CH ₃	<i>Antropogénico:</i> Acetaldehído, metil glioxal	♣: 0,2 - 3(med)/12 (máx) ppbv ♦: 0,1 - 3(med)/5 (máx) ◇: 0,005 - 0,1(med)/ 0,4 (máx)
PPN	C ₂ H ₅	<i>Antropogénico:</i> 1-buteno, propano, propanal, metil-etil cetona, alcanos de cadena larga.	30 - 40 pptv
PnBN	C ₃ H ₇	<i>Biogénico:</i> cis 3-hexanol n-butanal	Baja
PBzN	C ₆ H ₅	Benzaldehído	Baja
MPAN	CH ₂ =C(CH ₃)	<i>Biogénico:</i> isopreno, metaacroleína	Baja
APAN	CH ₂ =CH	Acroleína	Baja

Como puede observarse, el PAN es el que se encuentra en mayor concentración en la atmósfera, debido a que presenta tasas de producción altas y tiempos de vida suficientemente largos. El PPN es el segundo peroxinitrato más abundante y se forma principalmente a partir de COVs emitidos por actividades antropogénicas (especialmente del 1-buteno y alcanos de cadena larga)⁵² y en menor proporción por fuentes biogénicas (cis 3-hexanol).⁵³ El MPAN tiene origen en fuentes biogénicas y su tiempo de vida es más corto que el del PAN y PPN, debido a que su doble enlace reacciona con $\cdot\text{OH}$ y ozono más rápidamente.^{54, 55}

La degradación de los peroxinitratos puede ocurrir *a priori* por diferentes procesos: descomposición térmica, fotólisis y reacción con el radical $\cdot\text{OH}$. Cada uno de estos procesos tiene una importancia relativa que depende de la altura de la atmósfera a la que se encuentre y de la estructura del peroxinitrato.⁵⁶ En la tropósfera, el tiempo de vida de los peroxinitratos está controlado, en general, por la estabilidad térmica de la molécula, en tanto que a mayores alturas toma importancia el proceso de ruptura fotoquímica.^{49, 57}

A partir de esto, los peroxinitratos más estables térmicamente pueden ser transportados desde áreas contaminadas hacia áreas remotas, donde se pueden acumular en concentraciones medibles,^{58, 59} o descomponer liberando radicales peróxido y NO_2 , contribuyendo a la formación de ozono troposférico en estas regiones.⁶⁰⁻⁶²



A pesar de la importancia que tienen estos compuestos, son pocos los estudios en donde se presenta la caracterización de estas moléculas a partir de muestras puras de peroxinitratos. Se han encontrado en bibliografía estudios

previos realizados por varios autores donde en la mayoría de los casos el centro de atención está puesto en la determinación de la estabilidad térmica de estas moléculas.^{12, 63-70} Esto surge del hecho que en general, el proceso que controla el tiempo de vida de los peroxinitratos en la atmósfera es el de descomposición térmica.

1.4. Contribución a la Química Atmosférica

En la presente tesis se aborda el estudio de la degradación de compuestos orgánicos en fase gaseosa en ambientes contaminados con altas concentraciones de NO₂ y la síntesis y caracterización de nuevos peroxinitratos formados en la degradación.

Se estudió la degradación de malonato de dietilo, diisobutilo y ditertbutilo (usados en las industrias farmacéuticas y agroquímicas, entre otras), trimetilacetaldehído (usado para la síntesis de compuestos orgánicos) y aldehídos teloméricos (provenientes de la degradación de los alcoholes teloméricos) los cuales son usados en una variedad de aplicaciones industriales.⁷¹ El estudio de la degradación de estos compuestos es importante, debido a que contribuye no sólo a la química atmosférica en cuanto al impacto que tendrían éstos al ser emitidos a la atmósfera, sino también, al conocimiento de la reactividad de estas moléculas con átomos de cloro y sus mecanismos de fotooxidación en presencia y ausencia de dióxido de nitrógeno.

En el estudio de la familia de malonatos se determinaron los valores de constantes de velocidad de reacción con átomos de cloro. También se determinó el mecanismo de degradación atmosférica del malonato de ditertbutilo. Debido a que los mecanismos disponibles en bibliografía no permitían explicar la formación de los productos observados, se realizaron cálculos computacionales y, a partir de ello, se establecieron las vías de reacción probables y su importancia relativa.

Se estudió, además, el mecanismo de ruptura fotoquímica y el rendimiento cuántico global del trimetilacetaldehído irradiado a una longitud de onda más corta que la empleada por otros autores y así se extendió el conocimiento sobre los mecanismos de reacción de esta molécula. Los resultados se compararon con los de bibliografía para moléculas con estructuras similares.

Los estudios de fotooxidación en presencia de dióxido de nitrógeno condujeron a la identificación de nuevas moléculas [(CH₃)₃CC(O)OONO₂, CF₃CH₂C(O)OONO₂, C₆F₁₃CH₂C(O)OONO₂]. A partir de esto se establecieron métodos de síntesis para obtenerlas en cantidades suficientes que permitieran purificarlas para su posterior estudio.

Teniendo en cuenta que, en general, el tiempo de vida de los peroxinitratos está controlado principalmente por la descomposición térmica, se procedió a la determinación de la estabilidad de estas moléculas y su dependencia con la temperatura y la presión mediante espectroscopia infrarroja. A partir de ello, se obtuvieron los tiempos de vida atmosféricos y se compararon con los informados en bibliografía para el PAN y PPN.

Los resultados son discutidos tanto desde el aporte que brinda a la química el conocimiento de las propiedades químicas y fisicoquímicas de nuevas moléculas, como del impacto ambiental que podrían tener estas moléculas en la atmósfera como especies reservorias de radicales peróxido y dióxido de nitrógeno.

1.5. Referencias

1. Ataz, E. M.; Díaz de Mera Morales, Y., Contaminación Atmosférica. *Ediciones de la Universidad de Castilla - La Mancha* **2004**, 288.
2. Logan, J. A., Tropospheric ozone: seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence. *J. Geophys. Res. Atmos.* **1985**, *90* (D6), 10463-10482.
3. Roelofs, G. J.; Lelieveld, J., Model study of the influence of cross-tropopause O₃ transports on tropospheric O₃ levels. *Tellus* **1997**, *49* (1), 38-55.
4. Ayers, G. P.; Penkett, S. A.; Gillett, R. W.; Bandy, B.; Galbally, I. E.; Meyer, C. P.; Elsworth, C. M.; Bentley, S. T.; Forgan, B. W., Evidence for photochemical control of ozone concentrations in unpolluted marine air. *Nature* **1992**, *360*, 446-449.
5. Moran, J. M.; Moran, M. D., Meteorology: the atmosphere and the science of weather. *Macmillan College Publishing Co., New York* **1994**.
6. Haagen-Smit, A. J.; Bradley, C. E.; Fox, M. M., Ozone formation in photochemical oxidation of organic substances. *Ind. Eng. Chem.* **1953**, *45* (9), 2086-2089.
7. Hester, R. E.; Harrison, R. M.; Derwent, R., Source, distribution and fates of VOCs in the atmosphere. Volatile organic compounds in the atmosphere. *Royal Society of Chemistry* **1995**, 1-15.
8. Atkinson, R., Atmospheric reactions of alkoxy and β-hydroxyalkoxy radicals. *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, *29* (2), 99-111.
9. 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 No. 12, NASA Panel for Data Evaluation, Jet Propulsion Laboratory Publication 97-4, Pasadena, CA, January 15. **1997**.
10. Atkinson, R., Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmos. Environ.* **2000**, *34* (12-14), 2063-2101.
11. Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994. *WMO Global Ozone Research and Monitoring Project* **1995**, Report No. 37.

12. Kirchner, F.; Thuener, L. P.; Barnes, I.; Becker, K. H.; Donner, B.; Zabel, F., Thermal lifetimes of peroxy nitrates occurring in the atmospheric degradation of oxygenated fuel additives. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31* (6), 1801-1804.
13. Finlayson-Pitts, B. J., Chlorine atoms as a potential tropospheric oxidant in the marine boundary layer. *Res. Chem. Intermed.* **1993**, *19*, 235-249.
14. Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N.; Jr., Tropospheric air pollution: Ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles. *Science* **1997**, *276*, 1045-1052.
15. Graedel, T. E.; Keene, W. C., Tropospheric budget of reactive chlorine. *Global Biogeochem. Cycl.* **1995**, *9*, 47-77.
16. Keene, W. C.; Maben, J. R.; Pszenny, A. A. P.; Galloway, J. N., Measurement technique for inorganic chlorine gases in the marine boundary layer. *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 866-874.
17. Pszenny, A. A. P.; Keene, W. C.; Jacob, D. J.; Fan, S.; Maben, J. R.; Zetwo, M. P.; Springer-Young, M.; Galloway, J. N., Evidence of inorganic chlorine gases other than hydrogen chloride in marine surface air. *Geophys. Res. Lett.* **1993**, *20*, 699-702.
18. Spicer, C. E.; Chapman, E. G.; Finlayson-Pitts, B. J.; Plastridge, R. A.; Hubbe, J. M.; Fast, J. D.; Berkowitz, C. M., Unexpectedly high concentrations of molecular chlorine in coastal air. *Nature* **1998**, *394*, 353-356.
19. Wingenter, O. W.; Kubo, M. K.; Blake, N. J.; Smith, T. W.; Blake, D. R.; Rowland, F. S., Hydrocarbon and halocarbon measurements as photochemical and dynamical indicators of atmospheric hydroxyl, atomic chlorine, and vertical mixing obtained during lagrangian flights. *J. Geophys. Res.* **1996**, *101*, 4331-4340.
20. Guenther, A.; Geron, C.; Pierce, T.; Lamb, B.; Harley, P.; Fall, R., Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America. *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 2205-2230.

21. Sawyer, R. F.; Harley, R. A.; Cadle, S. H.; Norbeck, J. M.; Slott, R.; Bravo, H. A., Mobile sources critical review: 1998 NARSTO assessment. *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 2161-2181.
22. Atkinson, R.; Arey, J., Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chem. Rev.* **2003**, *103* (12), 4605-4638.
23. Atkinson, R., Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph* **1994**, *2*, 1-216.
24. Atkinson, R., Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes. *Atmos. Chem. Phys.* **2003**, *3* (6), 2233-2307.
25. Siese, M.; Becker, K. H.; Brockmann, K. J.; Geiger, H.; Hofzumahaus, A.; Holland, F.; Mihelcic, D.; Wirtz, K., Direct measurement of OH radicals from ozonolysis of selected alkenes: A EUPHORE Simulation chamber study. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35* (23), 4660-4667.
26. Mellouki, A.; Teton, S.; Le Bras, G., Kinetics of OH radical reactions with a series of ethers. *Int. J. Chem. Kinet.* **1995**, *27* (8), 791-805.
27. Phousongphouang, P. T.; Arey, J., Rate Constants for the gas-phase reactions of a series of alkylnaphthalenes with the nitrate radical. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37* (2), 308-313.
28. Cabanas, B.; Salgado, S.; Martin, P.; Baeza, M. T.; Albaladejo, J.; Martinez, E., Gas-phase rate coefficients and activation energies for the reaction of NO₃ radicals with selected branched aliphatic aldehydes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5* (1), 112-116.
29. Papagni, C.; Arey, J.; Atkinson, R., Rate constants for the gas-phase reactions of a series of C₃-C₆ aldehydes with OH and NO₃ radicals. *Int. J. Chem. Kinet.* **2000**, *32* (2), 79-84.
30. Le Bras, G., Reactions of NO₃ radicals in the gas phase. *N-Centered Radicals* **1998**, 259-289.
31. Baker, J.; Arey, J.; Atkinson, R., Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals, NO₃ radicals and O₃ with three C₇-carbonyls formed from the atmospheric reactions of myrcene, ocimene and terpinolene. *J. Atmos. Chem.* **2004**, *48* (3), 241-260.

32. Atkinson, R.; Tuazon, E. C.; Aschmann, S. M., Products of the gas-phase reactions of O₃ with alkenes. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29 (7), 1860-1866.
33. Atkinson, R.; Carter, W. P. L., Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions. *Chem. Rev.* **1984**, 84 (5), 437-470.
34. Wallington, T. J.; Skewes, L. M.; Siegel, W. O.; Wu, C. H.; Japar, S. M., Gas phase reaction of Cl atoms with a series of oxygenated organic species at 295 K. *Int. J. Chem. Kinet.* **1988**, 20, 867-875.
35. Aschmann, S. M.; Atkinson, R., Rate constants for the gas-phase reactions of alkanes with Cl atoms at 296 ± 2 K. *Int. J. Chem. Kinet.* **1995**, 27 (6), 613-622.
36. Hurley, M. D.; Wallington, T. J.; Sulbaek Andersen, M. P.; Ellis, D. A.; Martin, J. W.; Mabury, S. A., Atmospheric chemistry of fluorinated alcohols: Reaction with Cl atoms and OH radicals and atmospheric lifetimes. *J. Phys. Chem. A*: **2004**, 108 (11), 1973-1979.
37. Notario, A.; Mellouki, A.; Le Bras, G., Rate constants for the gas-phase reactions of Cl atoms with a series of ethers. *Int. J. Chem. Kinet.* **2000**, 32 (2), 105-110.
38. Cleary, P. A.; Wooldridge, P. J.; Millet, D. B.; McKay, M.; Goldstein, A. H.; Cohen, R. C., Observations of total peroxy nitrates and aldehydes: measurement interpretation and inference of OH radical concentrations. *Atmos. Chem. Phys.* **2007**, 7, 1947-1960.
39. Tuazon, E. C.; Aschmann, S. M.; Nishino, N.; Arey, J.; Atkinson, R., Kinetics and products of the OH radical-initiated reaction of 3-methyl-2-butenal. *Phys Chem Chem Phys* **2005**, 7 (11), 2298-2304.
40. Andersen, M. P. S.; Hurley, M. D.; Wallington, T. J.; Ball, J. C.; Martin, J. W.; Ellis, D. A.; Mabury, S. A.; Nielsen, O. J., Atmospheric chemistry of C₂F₅CHO: reaction with Cl atoms and OH radicals, IR spectrum of C₂F₅C(O)O₂NO₂. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 379 (1,2), 28-36.
41. Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N., Atmospheric Chemistry and Physics Wiley, New York. **1998**, 234-336.

42. Atkinson, R. *Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x*; Air Pollution Research Center, Department of Environmental Sciences, and Department of Chemistry, University of California, Riverside, CA, USA.: **2000**; pp 7-14.
43. D'Anna, B.; Andresen, O.; Gefen, Z.; Nielsen, C. J., Kinetic study of OH and NO₃ radical reactions with 14 aliphatic aldehydes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3 (15), 3057-3063.
44. Gupta, K. C.; Ulsamer, A. G.; Preuss, P. W., Formadehyde in indoor air: Sources and toxicity *Environ. Int.* **1982**, 8, 349-358.
45. Thevenet, R.; Mellouki, A.; Le Bras, G., Kinetics of OH and Cl reactions with a series of aldehydes. *Int. J. Chem. Kinet.* **2000**, 32 (11), 676-685.
46. Saunders, S. M.; Jenkin, M. E.; Derwent, R. G.; Pilling, M. J., Protocol for the development of the master chemical mechanism, MCM v3 (part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds. *Atmos. Chem. Phys.* **2003**, 3 (1), 161-180.
47. von Ahsen, S.; Garcia, P.; Willner, H.; Argüello, G. A., Trifluoromethoxycarbonyl peroxyxynitrate, CF₃OC(O)OONO₂. *Inorg. Chem.* **2005**, 44 (16), 5713-5718.
48. Morales, R. G. E., Contaminación atmosférica urbana. Episodios críticos de la contaminación ambiental en la ciudad de Santiago. *Editorial Universitaria S.A.* **2006**, 328.
49. Talukdar, R. K.; Burkholder, J. B.; Schmoltner, A.-M.; Roberts, J. M.; Wilson, R. R.; Ravishankara, A. R., Investigation of the loss processes for peroxyacetyl nitrate in the atmosphere: UV photolysis and reaction with OH. *J. Geophys. Res. Atmos.* **1995**, 100 (D7), 14163-14173.
50. Atkinson, R.; Pitts, J. N., Jr.; Aschmann, S. M., Tropospheric reactions of dimethyl sulfide with nitrogen oxide (NO₃) and hydroxyl radicals. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88 (8), 1584-7.
51. Tanimoto, H., The seasonal variation of atmospheric peroxyacetyl nitrate (PAN) in east Asia observed by GC/NICI-MS technique. *PhD Thesis* **2001**.
52. Williams, J.; Roberts, J. M.; Fehsenfeld, F. C.; Bertman, S. B.; Buhr, M. P.; Goldan, P. D.; Hubler, G.; Kuster, W. C.; Ryerson, T. B.; Trainer, M.; V. Young,

- Regional ozone from biogenic hydrocarbons deduced from airborne measurements of PAN, PPN, and MPAN. *Geophys. Res. Lett.* **1997**, *24*, 1099-1102.
53. Grosjean, D.; William, E. L.; Grosjean, E., Atmospheric chemistry of isoprene and of its carbonyl products. *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 830-840.
54. Grosjean, D.; William, E. L.; Grosjean, E., Gas phase reaction of the hydroxyl radical with the unsaturated peroxyacyl nitrate $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$. *Int. J. Chem. Kinet.* **1993**, *25* (11), 921-929.
55. Grosjean, D.; Grosjean, E.; William, E. L., The reaction of ozone with MPAN, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$. *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27* (12), 2548-2552.
56. Roberts, J. M., Peroxyacetic nitric anhydride (PAN) and related compounds, in volatile organic compounds in the atmosphere. R. Koppmann ed., Blackwell **2007**, 221-268.
57. Bossolasco, A. G.; Malanca, F. E.; Argüello, G. A., Peroxy ethoxyformyl nitrate, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OONO}_2$. Spectroscopic and thermal characterization. *J. Photochem. Photobiol. A.* **2011**, *221*, 58-63.
58. Roberts, J. M., The atmospheric chemistry of organic nitrates. *Atmos. Environ.* **1990**, *24A* (2), 243-287.
59. Lightfoot, P. D.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Destriau, M.; Hayman, G. D.; Jenkin, M. E.; Moortgat, G. K.; Zabel, F., Organic peroxy radicals: kinetics, spectroscopy and tropospheric chemistry. *Atmos. Environ. A:* **1992**, *26A* (10), 1805-1961.
60. Derwent, R. G.; Jenkin, M. E.; Saunders, S. M., Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under european conditions. *Atmos. Environ.* **1996**, *30* (2), 181-199.
61. Singh, H. B., Reactive nitrogen in the troposphere. *Environ. Sci. Technol.* **1987**, *21* (4), 320-327.
62. Nielsen, T.; Samuelsson, U.; Grennfelt, P.; Thompson, E., Peroxyacetyl nitrate in long-range transported polluted air. *Nature* **1981**, *293* (5833), 553-555.
63. Kirchner, F.; Mayer-Figge, A.; Zabel, F.; Becker, K. H., Thermal stability of peroxy nitrates. *Int. J. Chem. Kinet.* **1999**, *31* (2), 127-144.

64. Zabel, F.; Kirchner, F.; Becker, K. H., Thermal decomposition of $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$, $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$, $\text{CCl}_2\text{FC}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$, and $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$. *Int. J. Chem. Kinet.* **1994**, 26, (8), 827-845.
65. Mayer-Figge, A.; Zabel, F.; Becker, K. H., Thermal decomposition of $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, (16), 6587-6593.
66. Kopitzky, R.; Beuleke, M.; Balzer, G.; Willner, H., Properties of trifluoroacetyl peroxy nitrate, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$. *Inorg. Chem.* **1997**, 36 (10), 1994-1997.
67. Kopitzky, R.; Willner, H.; Mack, H. G.; Pfeiffer, A.; Oberhammer, H., IR and UV absorption cross sections, vibrational analysis, and the molecular structure of trifluoromethyl peroxy nitrate, CF_3OONO_2 . *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6208-6213.
68. Bossolasco, A. G.; Vila, J. A.; Burgos Paci, M. A.; Malanca, F. E.; Argüello, G. A., A new perfluorinated peroxy nitrate, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$. Synthesis, characterization and atmospheric implications. *Chem. Phys.* **2014**, 441, 11-16.
69. Manetti, M.; Malanca, F. E.; Argüello, G. A., Thermal decomposition of trifluoromethoxycarbonyl peroxy nitrate, $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$. *Int. J. Chem. Kinet.* **2008**, 40, 831-838.
70. Malanca, F. E.; Chiappero, M. S.; Argüello, G. A., Fluorocarbonyl peroxy nitrate ($\text{FC}(\text{O})\text{OONO}_2$) temperature dependence of the UV absorption spectrum. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2006**, 184, 212-215.
71. Chiappero, M. S.; Argüello, G. A.; Hurley, M. D.; Wallington, T. J., Atmospheric chemistry of $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CHO}$: Formation from $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COH}$, kinetics, and mechanisms of reactions with chlorine atoms and OH radicals. *J. Phys. Chem. A.* **2010**, 114, 6131-6137.

Capítulo 2

Materiales y Metodología

Tabla de contenidos

2.1 Reactivos	26
2.1.1 Malonato de ditertbutilo ((CH ₃) ₃ COC(O)CH ₂ C(O)OC(CH ₃) ₃ ,DTBM)	26
2.1.2 Malonato de dietilo (CH ₃ CH ₂ OC(O)CH ₂ C(O)OCH ₂ CH ₃ , DEM)	27
2.1.3 Malonato de diisopropilo ((CH ₃) ₂ CHOC(O)CH ₂ C(O)OCH(CH ₃) ₂ , DIPM)	28
2.1.4 Trimetilacetaldehído ((CH ₃) ₃ CCHO, TMA)	28
2.1.5 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- tridecafluorooctanal (C ₆ F ₁₃ CH ₂ CHO)	30
2.1.6 Ciclohexano (C ₆ H ₁₂)	31
2.1.7 Pentano (C ₅ H ₁₂)	32
2.1.8 Acetona (CH ₃ C(O)CH ₃)	33
2.1.9 Cloro (Cl ₂)	33
2.1.10 Dióxido de nitrógeno (NO ₂)	35
2.1.11 Monóxido de nitrógeno (NO)	36
2.1.12 Oxígeno (O ₂)	37
2.1.13 Nitrógeno (N ₂)	37
2.2 Materiales y equipos	37
2.2.1 Sistema experimental	37
2.2.2 Espectrofotómetro infrarrojo	38
2.2.3 Espectrofotómetro de UV-Vis	39
2.2.4 Fotoreactor	39
2.2.5 Celdas IR	40
2.2.6 Celda UV-Vis	42
2.2.7 Ampollas de vidrio	42
2.3 Metodología experimental	43
2.3.1 Curvas de calibración y secciones eficaces de absorción	43
2.3.2 Identificación y cuantificación de productos	44
2.3.3 Medidas de constantes de velocidad de reacción de compuestos orgánicos con átomos de cloro	44
2.3.4 Síntesis y purificación de peroxinitratos	45
2.3.5 Estudios de estabilidad térmica de peroxinitratos	46
2.4 Cinética de reacciones unimoleculares y su dependencia con la presión	48
2.5 Método SAR (Structure - Activity - Relationship)	51
2.6 Referencias	53

En este capítulo se presentan los reactivos, el sistema experimental, la metodología y algunas consideraciones teóricas empleados en esta tesis.

Los reactivos empleados en los estudios cinéticos y la síntesis de peroxinitratos fueron obtenidos en su mayoría de forma comercial. Se tuvo especial cuidado en el almacenamiento de los compuestos que presentan alta presión vapor a temperatura ambiente y con aquellos que pueden descomponerse ya sea por acción de la luz o de algún componente presente en el aire. En los párrafos siguientes se informa la forma de almacenamiento escogido para cada uno.

Todos los experimentos se llevaron a cabo en fase gaseosa por lo que se utilizó un sistema de alto vacío para la manipulación de las muestras. La fotooxidación de los compuestos orgánicos se estudió en presencia y en ausencia de dióxido de nitrógeno. El ataque al precursor se inició con átomos de cloro formados mediante la fotólisis de Cl_2 con lámparas negras. Esta metodología constituye una alternativa más sencilla a nivel experimental que el uso de peróxido de hidrógeno o CH_3ONO para generar radicales $\cdot\text{OH}$, (por ello es que al átomo de cloro se lo llama el subrogante del radical $\cdot\text{OH}$). Además facilita el análisis de los productos de reacción por espectroscopia infrarroja.

Teniendo en cuenta que las moléculas de precursores orgánicos (y las posibles impurezas que pudiesen contener) son activas en el infrarrojo, se empleó esta técnica para verificar la pureza de los precursores, realizar estudios cinéticos monitoreando la variación de la concentración de reactivos y productos, identificar y cuantificar los productos de reacción para determinar mecanismos de reacción. En todos los casos se realizaron las curvas de calibración requeridas tanto para la cuantificación, como para la selección de las presiones de reactivos empleadas en la fotólisis. Esto es de particular importancia, dado que se tuvo que tener en cuenta que la presión de reactivos

cargada en la celda debía permitir obtener un espectro infrarrojo cuya absorbancia no fuese mayor a 1,2 para que se cumpla la ley de Lambert y Beer. Por otro lado, la presión de reactivo agregada debe ser la necesaria para que se formen productos en cantidad suficiente para su identificación.

También se utilizó, en algunos casos, espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) para verificar la pureza de algunos reactivos (cloro y dióxido de nitrógeno) mediante la comparación de los espectros obtenidos con los reportados en bibliografía para estas moléculas. Esta técnica se utilizó además, para determinar el espectro de absorción del trimetilacetaldehído necesario para saber si la molécula absorbe a la longitud de onda con la cual se la irradió.

En este capítulo también se brinda una detallada descripción de la metodología empleada para realizar las fotólisis, la cuantificación de reactivos y productos, la síntesis y caracterización de peroxinitratos, la determinación de las constantes de velocidad de reacción de precursores orgánicos con átomos de cloro. Finalmente, se presentan algunas consideraciones necesarias para fundamentar la metodología utilizada.

2.1 Reactivos

2.1.1 Malonato de ditertbutilo



Se obtuvo comercialmente (Sigma Aldrich). Se almacenó a temperatura ambiente debido a que a ésta presenta baja presión de vapor. Se determinó su constante de velocidad de reacción con átomos de cloro y el mecanismo de fotooxidación en presencia y ausencia de dióxido de nitrógeno.

Pureza: 98%.

Presión de vapor a (110 - 111) °C: 29,3 mbar.

Punto de fusión: (-7 - -6) °C.

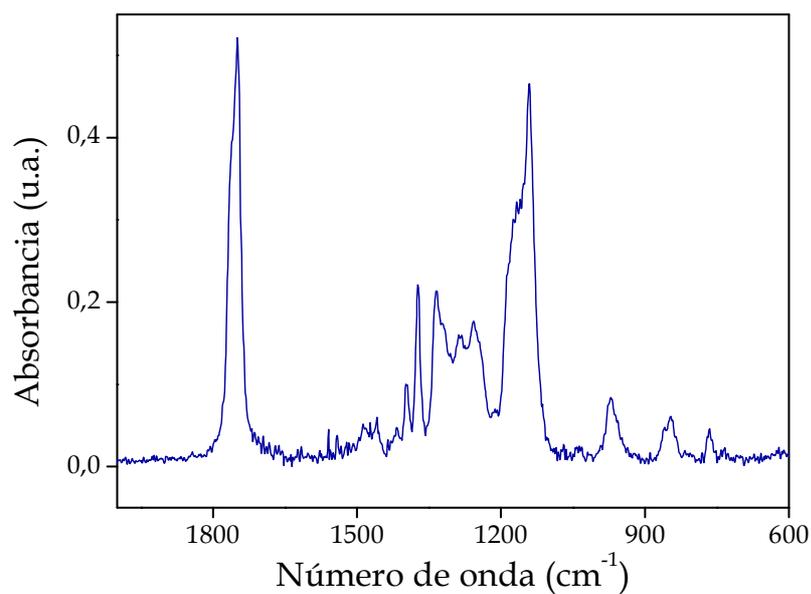


Figura 2.1. Espectro IR del DTBM.

2.1.2 Malonato de dietilo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, DEM)

Se obtuvo comercialmente (Sigma Aldrich). Se almacenó a temperatura ambiente debido a que a ésta presenta baja presión de vapor. Se determinó su constante de velocidad de reacción con átomos de cloro.

Pureza: $\geq 99\%$.

Punto de ebullición: $199\text{ }^\circ\text{C}$

Presión de vapor a $25\text{ }^\circ\text{C}$: $0,36\text{ mbar}$

Punto de fusión: $(-51 - -50)\text{ }^\circ\text{C}$

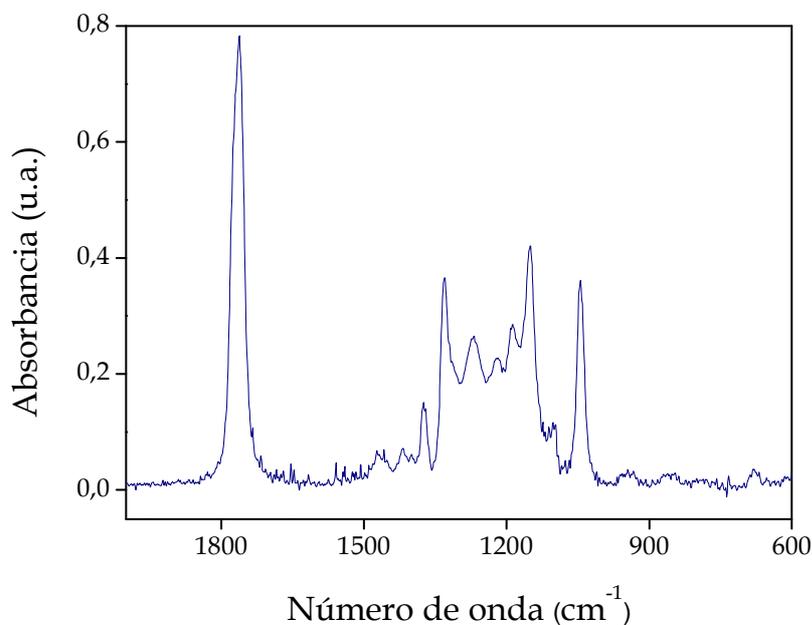


Figura 2.2. Espectro IR del DEM.

2.1.3 Malonato de diisopropilo



Se obtuvo comercialmente (Sigma Aldrich). Se almacenó a temperatura ambiente debido a que a ésta presenta baja presión de vapor. Se determinó la constante de velocidad de reacción con átomos de cloro.

Pureza: 99%.

Presión de vapor a (93 - 95) °C: 16 mbar.

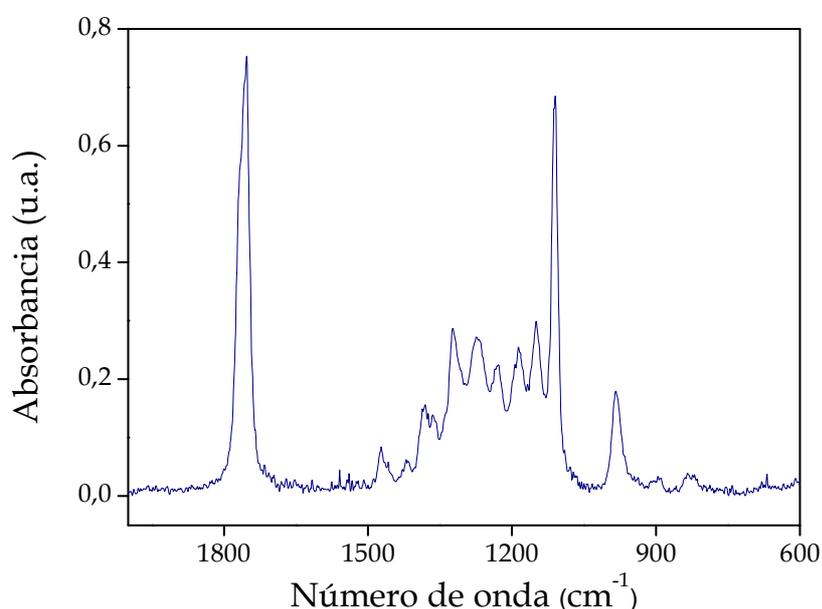


Figura 2.3. Espectro IR del DIPM.

2.1.4 Trimetilacetaldehído ((CH_3) $_3\text{CCHO}$, TMA)

Se obtuvo comercialmente con un 96% de pureza (Sigma Aldrich). Se colocó en una ampolla de vidrio y se almacenó en nitrógeno líquido para evitar su posible descomposición y pérdida por evaporación.

Se empleó como precursor de radicales $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})^\bullet$ para la síntesis del dimetilperoxipropionil nitrato. Se determinó además su rendimiento cuántico de fotólisis con luz de longitud de onda de 254 nm, por lo que se requirió

determinar previamente su espectro UV-Vis para verificar que realmente absorbía a esta longitud de onda ya que esta información no estaba disponible en bibliografía.

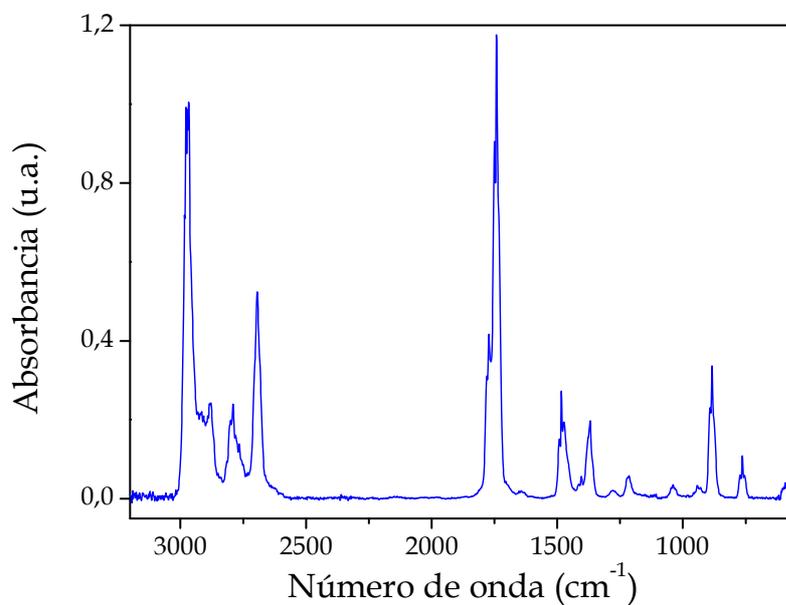


Figura 2.4. Espectro IR del TMA.

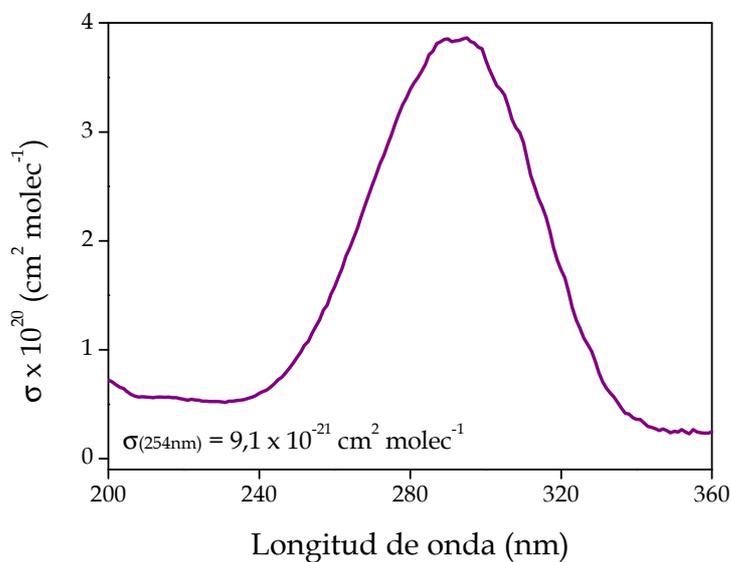


Figura 2.5. Espectro UV-Vis del TMA.

2.1.5 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- tridecafluorooctanal ($C_6F_{13}CH_2CHO$)

Fue sintetizado por Chiappero y col. a partir de la reacción entre el hidrato con P_2O_5 .¹ Se colocó en una ampolla de vidrio y se mantuvo almacenado a bajas temperaturas para evitar su posible descomposición. Antes de ser usado, se verificó su pureza a través de espectroscopia IR. Se estudió su mecanismo de fotooxidación en presencia de dióxido de nitrógeno.

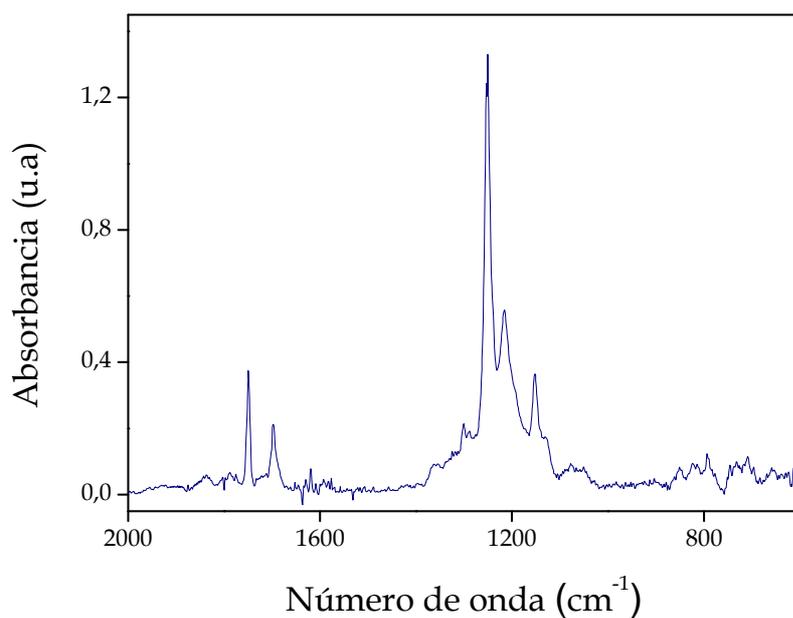


Figura 2.6. Espectro IR del $C_6F_{13}CH_2CHO$.

2.1.6 Ciclohexano (C_6H_{12})

Se obtuvo comercialmente (Anedra). Se almacenó en una ampolla de vidrio con llave de vacío a temperatura ambiente. Se utilizó en la determinación del rendimiento cuántico de fotólisis del TMA y como reactivo de referencia en la determinación de la constante de velocidad de DTBM y DEM con átomos de cloro.

Pureza: $\geq 97\%$.

Punto de ebullición: $80,7\text{ }^\circ\text{C}$

Punto de fusión: $6,5\text{ }^\circ\text{C}$

Presión de vapor a $20\text{ }^\circ\text{C}$: 127 mbar

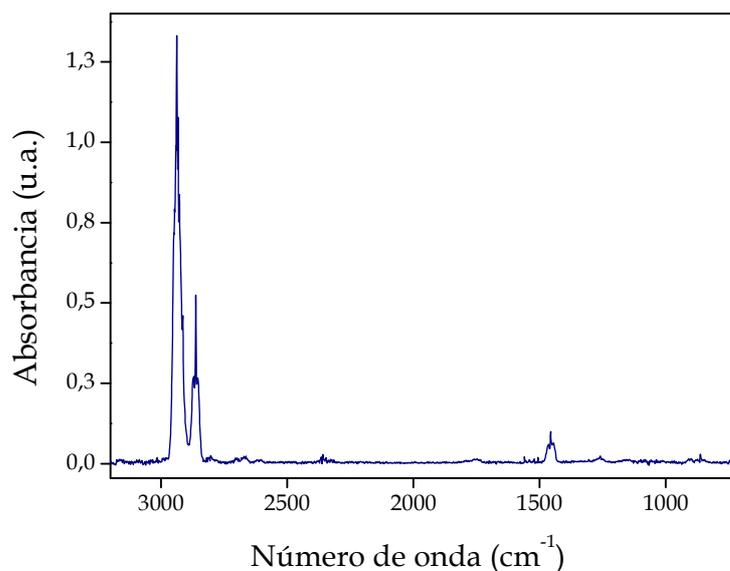


Figura 2.7. Espectro IR del ciclohexano.

2.1.7 Pentano (C_5H_{12})

Se obtuvo comercialmente (Anedra). Se almacenó en una ampolla de vidrio con llave de vacío a temperatura ambiente. Se utilizó como reactivo de referencia en la determinación de la constante de velocidad de DIPM con átomos de cloro. En la figura 2.9 se muestra el espectro del pentano. Los picos utilizados en la determinaciones cinéticas fueron: 2870 y 1460 cm^{-1} .

Pureza: $\geq 98\%$.

Punto de ebullición: 35,9 °C

Punto de fusión: - 129,8 °C

Presión de vapor a 20 °C: 660 mbar

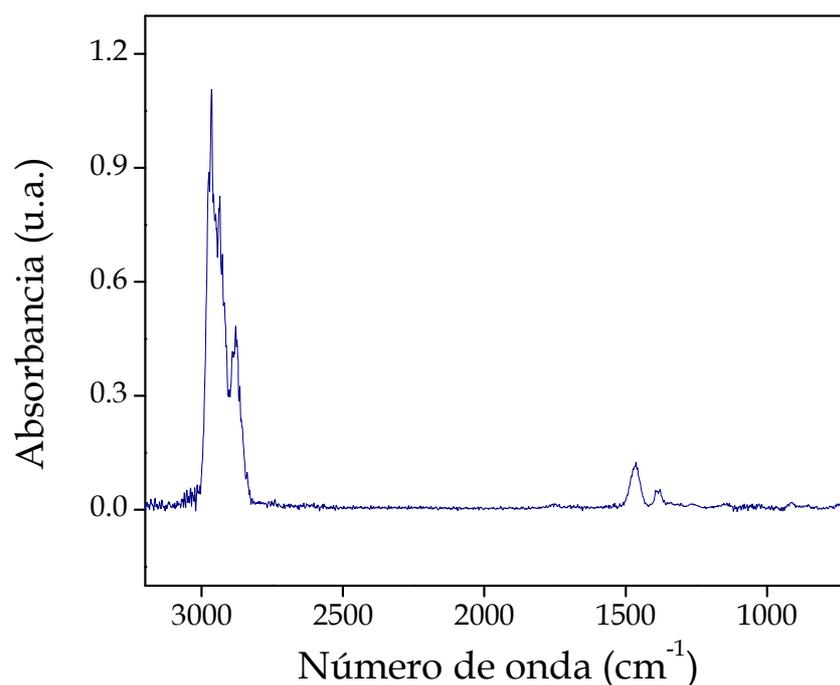


Figura 2.8. Espectro IR del pentano.

2.1.8 Acetona ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$)

Se obtuvo comercialmente (Merck). Se almacenó en una ampolla de vidrio con llave de vacío a temperatura ambiente. Se utilizó como reactivo de referencia en la determinación de la constante de velocidad de DIPM con átomos de cloro.

Pureza: $\geq 99\%$.

Punto de ebullición: $56,2^\circ\text{C}$

Punto de fusión: $-95,4^\circ\text{C}$

Presión de vapor a 20°C : 240 mbar

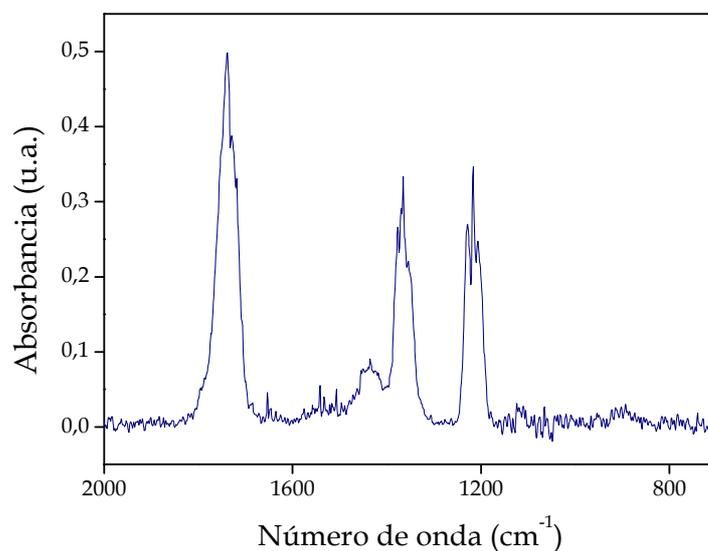


Figura 2.9. Espectro IR de la acetona.

2.1.9 Cloro (Cl_2)

Se sintetizó por reacción directa entre ácido clorhídrico y permanganato de potasio, haciendo pasar el producto gaseoso de la mezcla a través de trampas de nitrógeno líquido, conectadas a la línea de vacío. Luego se purificó por medio de destilación empleando baños a -80°C y aire líquido, recolectando sólo la fracción intermedia.

Este compuesto debe ser almacenado a bajas temperaturas y/o en balones de vidrio cubiertos con papel aluminio en oscuras para evitar su fotólisis. Para verificar su pureza se usó espectroscopia UV-Vis. En la *figura 2.10*, se muestran sus secciones eficaces de absorción tomadas de bibliografía,² empleadas para su cuantificación.

La fotólisis de cloro agregado a las mezclas de precursor orgánico con lámparas negras ($\lambda > 360$ nm) permitió obtener los átomos de cloro necesarios para iniciar el ataque a la molécula de precursor orgánico.³

Pureza: $\geq 98\%$.

Punto de ebullición: $-34,6$ °C

Punto de fusión: $-100,98$ °C

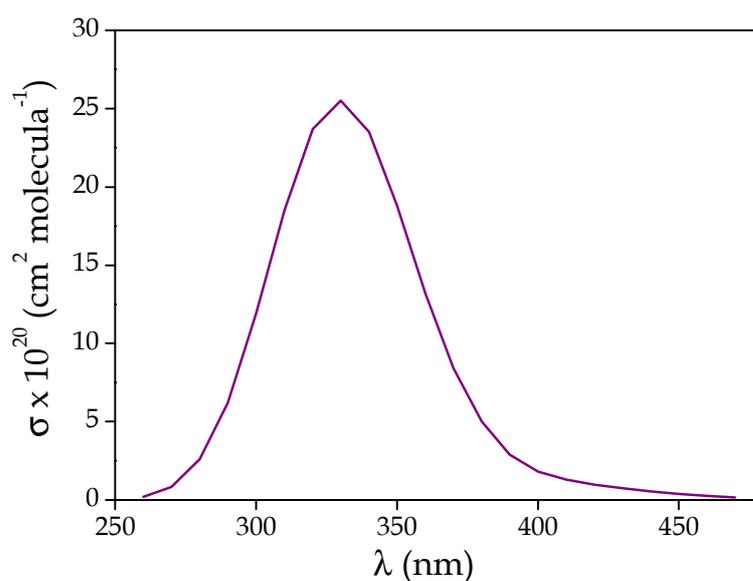


Figura 2.10. Espectro UV del Cl₂.²

2.1.10 Dióxido de nitrógeno (NO₂)

Se sintetizó por medio de la descomposición térmica del nitrato de plomo. Se pesaron aproximadamente cinco gramos del sólido en un tubo de ensayo, el cual fue conectado adecuadamente mediante mangueras a la línea de vacío. El gas que se desprende de esta reacción es dióxido de nitrógeno. Se almacenó en un balón cubierto con papel aluminio para evitar su fotólisis, la cual puede ocurrir con luz visible y conduce a la formación de otros óxidos de nitrógeno.

Para verificar su pureza se usó espectroscopia UV-Vis. En la *figura 2.11*, se muestran sus secciones eficaces de absorción tomadas de bibliografía,² empleadas para su cuantificación.

En la *figura 2.12*, se muestra el espectro infrarrojo de una muestra conteniendo 1,0 mbar de dióxido de nitrógeno a una presión total de 100 mbar. Se debieron realizar curvas de calibración a diferentes presiones, dado que las secciones eficaces de absorción del NO₂ se ven afectadas por la presión total del sistema.

Se utilizó en la determinación de los mecanismos de fotooxidación de precursores orgánicos y para sintetizar los peroxinitratos estudiados.⁴

Pureza: ≥98%.

Punto de ebullición: 21,1 °C

Punto de fusión: -11,2 °C

Presión de vapor a 20 °C: 1000 mbar

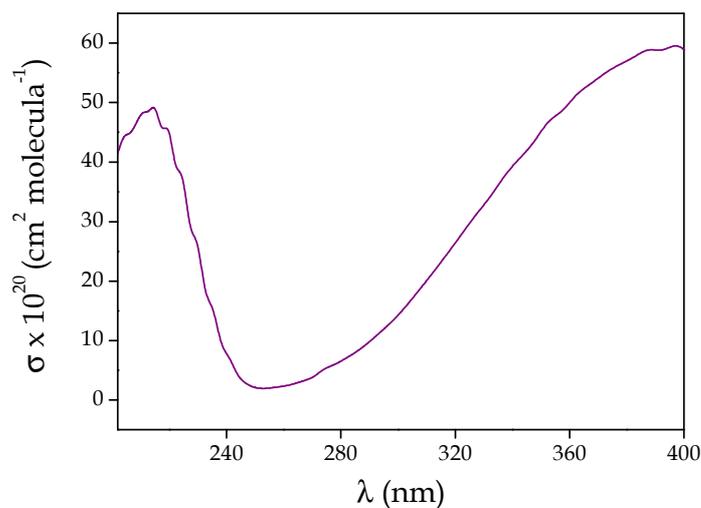


Figura 2.11. Espectro UV del NO₂.²

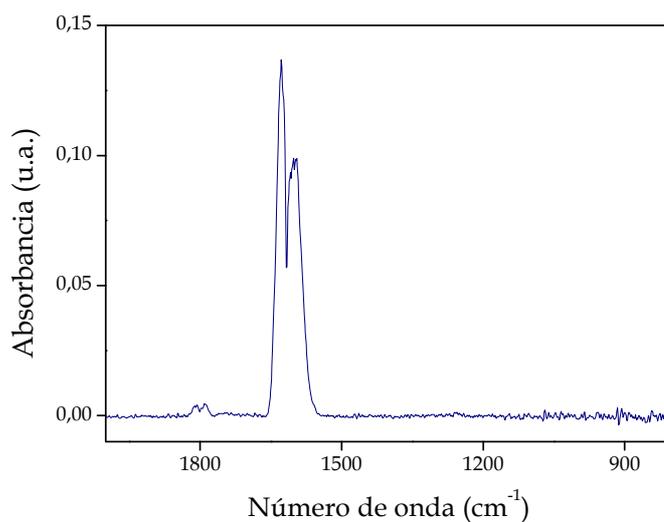


Figura 2.12. Espectro IR del NO₂.

2.1.11 Monóxido de nitrógeno (NO)

Se obtuvo comercialmente (AGA Argentina). Se empleó en los estudios de descomposición térmica de los peroxinitratos para atrapar los radicales peróxido, tal como se detallará más adelante.

Pureza: 99% (monóxido de nitrógeno 3.0)

Punto de ebullición: -151,8 °C

2.1.12 Oxígeno (O₂)

Se obtuvo comercialmente (AGA Argentina). Se agregó a las mezclas de precursores (hidrogenados o fluoro hidrogenados) y cloro en los estudios de determinación de sus mecanismos de fotooxidación y en la síntesis de peroxinitratos.

Pureza: 99% (oxígeno 6.0)

Punto de ebullición: -183 °C

2.1.13 Nitrógeno (N₂)

Se obtuvo comercialmente (AGA Argentina). Se utilizó como gas inerte para alcanzar la presión deseada en los estudios de descomposición térmica de peroxinitratos, y en las determinaciones cinéticas para los estudios de malonatos.

Pureza: 99% (nitrógeno 6.0)

Punto de ebullición: -195,8 °C

2.2 Materiales y equipos

2.2.1 Sistema experimental

La manipulación de todos los gases se llevó a cabo en un sistema de alto vacío (*figura 2.13*), que consiste en una línea de vidrio Pyrex diseñada con una serie de llaves que permiten conectar diferentes tipos de reactores a los medidores de presión, a las celdas y a las ampollas que contienen los reactivos puros. Esta línea también permitió purificar y destilar algunos productos obtenidos en las síntesis, ya que tiene tres trampas (U), en las cuales se puede mantener la muestra condensada en nitrógeno líquido o colocar baños criogénicos a diferentes temperaturas.

El vacío se realizó mediante una bomba mecánica. La presión de los gases se midió con dos manómetros con visor digital: para presiones entre 0,1 y

70,0 mbar se utilizó un manómetro Bell and Howell y para presiones mayores a 70,0 hasta 1000 mbar se utilizó un MKS Baratron.

El sistema de alto vacío se conectó, a través de sus llaves mediante una manguera de teflón de 6 mm a una celda de infrarrojo para el análisis de las muestras gaseosas en el espectrofotómetro infrarrojo. Esta misma conexión permitió expandir las muestras gaseosas hacia una celda para ser analizadas por espectroscopia UV-Vis cuando fue necesario.

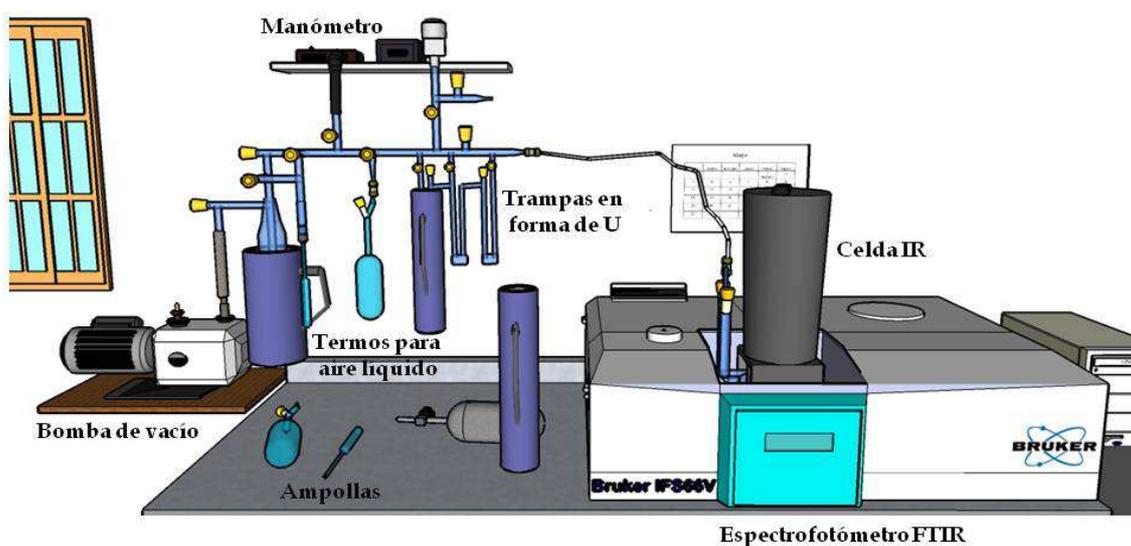


Figura 2.13. Sistema experimental.

2.2.2 Espectrofotómetro infrarrojo

La mayoría de los experimentos fueron llevados a cabo en un espectrofotómetro infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) IFS 28, el cual posee un detector DTGS (Sulfato de Triglicina Deuterada) y un MCT (Mercurio-Cadmio-Telurio). Éste permitió seguir la variación de los reactivos y productos en el tiempo, así como su identificación. Para la mayoría de los ensayos, se realizaron 8 o 16 barridos (scan) con una resolución de 2 cm^{-1} , desde 4000 a 400 cm^{-1} .

Esta técnica ha sido empleada en la caracterización de los peroxinitratos, ya que es muy útil para la identificación de compuestos, debido a que, según la estructura de la molécula, cada especie posee bandas características de absorción en la región del espectro infrarrojo. Además de la identificación, esta técnica también permite la cuantificación de los reactivos y productos mediante la utilización de curvas de calibración.

2.2.3 Espectrofotómetro de UV-Vis

Se utilizó un espectrofotómetro Hewlett-Packard 8453 Agilent con arreglo de diodos para obtener el espectro de absorción de algunos compuestos (cloro, dióxido de nitrógeno, trimetilacetaldehído) y establecer si era posible fotolizarlos con determinadas longitudes de onda y verificar la pureza del cloro y dióxido de nitrógeno. Los espectros se obtuvieron usando una celda de cuarzo, utilizando un tiempo de integración de 0,5 s y una resolución de 1 nm.

2.2.4 Fotoreactor

El fotoreactor (*figura 2.14*) consiste en un balón de 5 L, el cual posee una llave que permite conectarlo al sistema de vacío y un vial con septum que permite inyectar las muestras de los precursores cuando éstos presentan baja presión de vapor.

Se utilizó para los estudios de la determinación de las constantes de velocidad de la familia de los malonatos con átomos de cloro y para la síntesis de peroxinitratos. En ambos casos se utilizaron lámparas negras ($\lambda > 360$ nm) para fotolizar el cloro agregado al sistema, promoviendo la formación de átomos de cloro, e iniciar la reacción.



Figura 2.14. Fotoreactor.

2.2.5 Celdas IR

Se emplearon varios tipos de celdas, teniendo en cuenta los requerimientos de cada experimento, como se explica a continuación:

2.2.5.1 De paso óptico corto (23 cm)

Para fotólisis: Está diseñada en forma de cilindro de 3,5 cm de diámetro y 23 cm de largo con ventanas de KBr o silicio. El cilindro puede ser de cuarzo o de vidrio. Para las fotólisis a longitudes de onda cortas ($\lambda = 254$ nm) se utilizó la celda de cuarzo, ya que es transparente a la radiación ultravioleta. Para longitudes de onda largas ($\lambda > 360$ nm), se utilizó la celda de vidrio. Ambas celdas se pueden acoplar al espectrofotómetro FTIR, lo cual permite seguir la variación de la concentración de reactivos y productos a diferentes tiempos.

Para descomposición térmica: Todos los estudios de descomposición térmica se llevaron a cabo en una celda de vidrio de doble pared (figura 2.15), la cual, permite termostatar el sistema empleando líquido refrigerante y un recirculador con control de temperatura en un intervalo de 1 °C.



Figura 2.15. Celda de vidrio para descomposición térmica.

2.2.5.2 De paso óptico largo

Se utilizó una celda de absorción multipaso (celda de White) equipada con ventanas de KBr y volumen interno de 5L (*figura 2.16*). El paso óptico se puede variar entre 0,7 y 9,0 m empleando este último paso óptico para los experimentos realizados. Se utilizó para identificar y cuantificar reactivos y productos en los ensayos de fotólisis en los cuales los precursores tienen baja presión de vapor.



Figura 2.16. Celda de paso óptico largo 9 m.

2.2.6 Celda UV-Vis

Su diseño consiste en un cilindro de cuarzo de 4,0 cm de diámetro, 10 cm de paso óptico con caras paralelas y planas (*figura 2.17*). La rodea un serpentín que permite termostatar usando un refrigerante. Posee una llave de vacío, lo cual permite el cargado de las muestras gaseosas. La celda se encuentra aislada dentro de una caja metálica en condiciones de vacío para prevenir la condensación del agua en las ventanas que proviene de la humedad ambiente.



Figura 2.17. Celda UV-Vis.

2.2.7 Ampollas de vidrio

Son utilizadas para almacenar compuestos condensables en aire líquido. Consisten en un tubo de vidrio de aproximadamente 2 cm de diámetro y 10 cm de largo en la base. Contiene un vástago largo de 20 cm y 6 mm de diámetro, el cual permite ser conectado a la línea de vacío. Una vez cargada la muestra, la ampolla puede ser cerrada en la parte superior, con la ayuda de un soplete, para el almacenamiento de las muestras.

2.3 Metodología experimental

A continuación se brinda una breve descripción de la metodología general empleada en la presente tesis.

2.3.1 Curvas de calibración y secciones eficaces de absorción

Para reactivos con presión de vapor mayor a 3 mbar se cargaron diferentes presiones del reactivo en la celda de infrarrojo de paso óptico, p.o. 23 cm y se obtuvieron los espectros infrarrojo.

Para reactivos con baja presión de vapor se prepararon mezclas de reactivo y nitrógeno en el fotoreactor y luego de permitir que estableciera el equilibrio en la mezcla gaseosa durante aproximadamente 10 minutos, se expandieron a la celda de paso óptico largo y se obtuvieron los espectros infrarrojo.

Para el cálculo de la sección eficaz de absorción σ se tuvieron en cuenta las bandas de absorción características de cada compuesto empleando la ecuación *Ec. 1*. Por último, se obtuvo un promedio para σ con su respectivo error asociado, correspondiente a una desviación estandar. La sección eficaz de absorción (σ) fue requerida para los estudios fotoquímicos del TMA y la caracterización de los peroxinitratos.

$$\sigma(\text{cm}^2 \text{ molec}^{-1}) = \frac{A \times T(\text{K}) \times 31.7 \times 10^{-20} \text{ mbar cm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ molec}^{-1}}{p(\text{mbar}) \times b(\text{cm})} \quad (\text{Ec. 1})$$

donde T es la temperatura, p la presión, b es el paso óptico de la celda de infrarrojo o de UV-Vis, y A es la absorbancia.^{5,6}

2.3.2 Identificación y cuantificación de productos

La identificación y cuantificación de los productos se llevó a cabo mediante espectroscopia infrarroja utilizando el software OPUS. En la mayoría de los casos, algunas especies tenían picos de absorción que se superponían entre sí lo que dificultaba la identificación y cuantificación, por lo que se siguió el siguiente procedimiento:

1. En cada ensayo se obtuvieron los espectros del estado inicial de la mezcla reactiva correspondiente a $t=0$ (E_0) y los espectros a distintos tiempos de fotólisis a los que llamaremos E_t .
2. Utilizando el programa OPUS, se realizó la sustracción del espectro E_0 a los obtenidos a distintos tiempos de fotólisis (E_t). De esta sustracción se obtuvo un factor que, multiplicado por la concentración correspondiente al espectro a tiempo cero (E_0), permitió conocer la cantidad de reactivo que no ha reaccionado.

$$S_t = E_t - \text{factor} \times E_0$$

3. Luego se realizó la sustracción de cada uno de los espectros de referencia de los productos identificados al E_t , tratando de restar primero aquellos que no se superponían entre sí, para evitar interferencias. Los factores registrados para cada sustracción son requeridos luego para la cuantificación.

2.3.3 Medidas de constantes de velocidad de reacción de compuestos orgánicos con átomos de cloro

Las constantes de velocidad de reacción entre los precursores y átomos de cloro se midieron utilizando un método relativo.^{7, 8} En este método, se emplea uno o más reactivos como referencias, cuyas constantes de velocidad ($k_{\text{referencia}}$) deben ser conocidas y similares a las que se van a determinar y a partir de la pendiente del gráfico de la variación relativa de la concentración de precursor con respecto a la variación de la concentración del compuesto de

referencia (Ec. 2), se obtiene el valor de constante de velocidad desconocida ($k_{precursor}$).

$$\text{Ln} \left[\frac{\text{precursor}_0}{\text{precursor}_t} \right] = \frac{k_{precursor}}{k_{referencia}} \text{Ln} \left[\frac{\text{referencia}_0}{\text{referencia}_t} \right] \quad (\text{Ec. 2})$$

Se preparó en el fotoreactor una mezcla de precursor, Cl_2 , y se añadió nitrógeno hasta alcanzar presión atmosférica. Se irradió la mezcla con lámparas negras y se siguió la variación temporal de la concentración de reactivos y productos. Este mismo procedimiento se llevó a cabo para las fotólisis de los reactivos de referencia.

2.3.4 Síntesis y purificación de peroxinitratos

Previo a la síntesis propiamente dicha de peroxinitratos, se realizaron experimentos con el fin determinar las condiciones en las cuales la formación de estos compuestos es máxima. Así se los pudo sintetizar en cantidades suficientes que permitieron su purificación. Se realizó la fotólisis de las mezclas empleando diversas concentraciones de reactivos, temperatura y tiempo de fotólisis, hasta establecer las condiciones óptimas de síntesis. Una vez encontradas las condiciones de fotólisis, se procedió a sintetizar el peroxinitrato en el fotoreactor en cantidades tales que permitieran su purificación.

Durante la síntesis, se siguió la variación de la concentración de los reactivos y productos por espectroscopia IR cargando pequeñas alícuotas desde el fotoreactor a la celda a diferentes tiempos. Cabe mencionar que el volumen de la alícuota tomada es muy pequeña respecto del volumen del fotoreactor, por lo que al tomar una alícuota no se ve afectado el sistema.

La fotólisis se detuvo una vez que la concentración de NO_2 era igual a un tercio de su concentración inicial, lo cual, como se explicará más adelante, aumenta la descomposición del peroxinitrato.

La mezcla resultante se hizo fluir por las tres trampas del equipo de vacío colocadas en nitrógeno líquido (87 K), con el fin de eliminar el exceso de oxígeno. El resto de la mezcla se llevó a una ampolla para ser almacenado hasta proceder a la purificación del peroxinitrato.

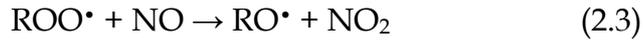
El proceso para la purificación se llevó a cabo teniendo en cuenta los siguientes pasos:

- ✓ La mezcla producto de la síntesis fue llevada a una de las U del equipo de vacío y se condensó con nitrógeno líquido.
- ✓ Se prepararon mezclas de alcohol etílico comercial con nitrógeno líquido, a diferentes temperaturas (163, 193 y 233 K).
- ✓ Se colocó un baño a 193 K en la U conteniendo la mezcla y se la destiló contra otro a 163 K para retirar los productos que no son de interés tales como CO_2 ($T = 195 \text{ K}$, 1000 mbar) y ClNO ($T = 195 \text{ K}$, 10 mbar).⁹
- ✓ Posteriormente, se colocó la mezcla conteniendo el peroxinitrato y nitrato en un baño a 233 K y se destiló contra 213 K. La temperatura de este último baño se mantuvo constante, mientras que se permitió que la temperatura del baño a 233 K aumentase gradualmente por acción de la temperatura ambiente. Esto permitió separar la mezcla en fracciones de diferente composición, donde las más volátiles contenían al peroxinitrato y las restantes al nitrato.
- ✓ Finalmente, se descartó la fracción residual conteniendo ácido nítrico y ácido fórmico.

2.3.5 Estudios de estabilidad térmica de peroxinitratos

Una vez sintetizado el peroxinitrato, se realizaron las medidas de la constante de velocidad de descomposición térmica en función de la temperatura y la presión. Para lograr esto, se cargó una presión de peroxinitrato en la celda de vidrio y luego se agregó monóxido de nitrógeno (NO). El NO actúa como atrapador de los radicales peróxido formados en la descomposición

del peroxinitrato, evitando que ocurra una recombinación de radicales peróxido y NO_2 ,¹⁰ como se muestra en las siguientes ecuaciones de reacción:



La presión total del sistema se alcanzó agregando N_2 . La variación temporal de la concentración de peroxinitrato se siguió por espectroscopia infrarroja observando las bandas correspondientes al estiramiento antisimétrico de NO_2 (entre 1760 y 1735 cm^{-1}).

Los datos obtenidos para cada temperatura y presión se analizaron siguiendo un decaimiento de primer orden, donde la variación de la concentración del peroxinitrato con respecto al tiempo está dada por la ecuación *Ec.3*, como se muestra a continuación:

$$-\frac{d(\text{ROONO}_2)}{dt} = k_{\text{Term}} [\text{ROONO}_2] \quad (\text{Ec. 3})$$

Integrando a ambos lados de la ecuación se obtiene:

$$\text{Ln}[\text{ROONO}_2]_t = -k_{\text{Term}} t + \text{Ln}[\text{ROONO}_2]_0 \quad (\text{Ec. 4})$$

La ecuación *Ec. 11* puede expresarse en términos de absorbancia:

$$\text{Ln}[\text{Abs}]_t = -k_{\text{Term}} t + \text{Ln}[\text{Abs}]_0 \quad (\text{Ec. 5})$$

De esta forma, al realizar un gráfico de la variación del $\text{Ln}[\text{Abs}]_t$ en función del tiempo para cada una de las temperaturas medidas, se puede obtener el valor de la k_{Term} a partir de un ajuste por regresión lineal.

Posteriormente, esta constante debe ser corregida, dado que a medida que la reacción avanza, el monóxido de nitrógeno agregado al sistema reacciona con los radicales peróxido, convirtiéndose en dióxido de nitrógeno (*reacción 2.3*). Esto lleva a un aumento en la concentración de dióxido de nitrógeno, lo cual produce un leve desplazamiento del equilibrio hacia la formación del peroxinitrato, a través de la ecuación de la *reacción 2.2*. La ecuación que permite realizar esta corrección ha sido anteriormente usada por Chistensen,¹¹ en el estudio de descomposición térmica del $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$,

$$k_{2.1} = k_{\text{Term}} \left(\frac{k_{2.2}(\text{NO}_2)}{k_{2.3}(\text{NO})} + 1 \right) \quad (\text{Ec. 6})$$

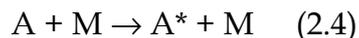
donde $k_{2.1}$ corresponde a la constante de velocidad de la descomposición térmica. A partir de los valores de las constantes de velocidad a diferentes temperaturas, manteniendo fija la presión se procedió a calcular otros parámetros cinéticos de la reacción (energía de activación, E_a y factor pre-exponencial, A), correspondientes a la ecuación de Arrhenius (*Ec. 7*)

$$\text{Ln}k_{\text{Term}} = \text{Ln}A - \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (\text{Ec. 7})$$

2.4 Cinética de reacciones unimoleculares y su dependencia con la presión

Para describir la dependencia de la concentración observada en la reacción de disociación unimolecular en fase gaseosa ($A \rightarrow \text{prod}$) nos remitimos al mecanismo propuesto por Lindemann, quien propuso una teoría general para explicar la cinética de primer orden de las reacciones unimoleculares.¹²

Según la teoría de Lindemann, el mecanismo de reacción ocurre de la siguiente forma:



donde A es el reactante, que al colisionar con un tercer cuerpo o gas diluyente (M), o con otra molécula de A, produce una especie activada (*reacción 2.4*), la cual puede sufrir dos tipos de reacciones: colisionar nuevamente para producir su desactivación (*reacción 2.5*) o reaccionar para llevar a la formación de productos (*reacción 2.6*).

Para este mecanismo, la velocidad de formación de producto (P) está dado por:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{2.6} [A^*] \quad (\text{Ec. 8})$$

Para la resolución de la ecuación *Ec.8*, se requiere encontrar un valor para $[A^*]$ en términos de la concentración de reactante, $[A]$. Al ser A^* una especie intermediaria, la relación entre ambas se obtiene escribiendo la expresión de velocidad en términos de $[A^*]$ y aplicando la aproximación del estado estacionario, $\frac{d[A^*]}{dt} = 0$:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_{2.4} [A][M] - k_{2.5} [A^*][M] - k_{2.6} [A^*] = 0 \quad (\text{Ec. 9})$$

$$[A^*] = \frac{k_{2.4} [A][M]}{(k_{2.5} [M] + k_{2.6})} \quad (\text{Ec. 10})$$

Finalmente, al reemplazar la $[A^*]$ en la ecuación *Ec. 10*, se obtiene:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_{2.6} k_{2.4} [M]}{k_{2.5} [M] + k_{2.6}} [A] \quad (\text{Ec. 11})$$

Por lo tanto, la constante de velocidad formal para el proceso global está dada por k_{uni} y es función de la presión,

$$k_{uni} = \frac{k_{2.6} k_{2.4} [M]}{k_{2.5} [M] + k_{2.6}} \quad (\text{Ec. 12})$$

En el límite de altas concentraciones de M, la desactivación colisional es mucho más rápida que la reacción unimolecular 2.6. Por lo tanto, $k_{2.5}[M] \gg k_{2.6}$ y $k_{uni} = k_{2.6}k_{2.4}/k_{2.5}$, es independiente de la presión, y el paso determinante de la velocidad es la reacción unimolecular de A*.

En el límite de bajas concentraciones de M, $k_{2.5}[M] \ll k_{2.6}$ y $k_{uni} = k_{2.4}[M]$, es decir, es dependiente de la presión, por lo que si la reacción se lleva a cabo con un gas diluyente a bajas presiones, la cinética es de primer orden con respecto al gas diluyente y al reactante, y de segundo orden total.

Dependencia de k_{uni} con la temperatura

En el límite de altas presiones, las constantes de velocidad para las reacciones unimoleculares muestran una dependencia con la temperatura tipo Arrhenius sobre un moderado intervalo de temperaturas:

$$k_{uni}^{\infty} = A_{\infty} e^{\left(\frac{E_a^{\infty}}{RT}\right)} \quad (\text{Ec. 13})$$

donde A_{∞} es el factor pre-exponencial, el cual toma valores entre 10^{11} a 10^{17} s^{-1} , y E_a^{∞} es la energía de activación, la cual está relacionada al cambio entálpico para ir de reactivos al estado de transición.

Al graficar el $\ln k_{uni}^{\infty}$ versus $1/T$, siendo T la temperatura, se tiene un comportamiento lineal a partir del cual puede obtenerse de la pendiente el valor de E_a^{∞} .

El factor pre-exponencial es independiente de la temperatura y está relacionado al cambio de la entropía del estado de transición ΔS^{\ddagger} , siguiendo la correspondiente ecuación:

$$A_{\infty} = \frac{k_B T}{h} e^{\left(\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}\right)} \quad (\text{Ec. 14})$$

Esta ecuación es útil para interpretar los valores experimentales que se obtienen para A_{∞} . Para los peroxinitratos los valores de A obtenidos fueron aproximadamente entre $10^{16} - 10^{17} \text{ s}^{-1}$.

2.5 Método SAR (Structure - Activity - Relationship)

El método SAR fue usado por Atkinson y Notario para la estimación de la constante de velocidad de reacción entre los COVs y los radicales $\cdot\text{OH}$, o entre los COVs y los átomos de cloro.^{13,14} El valor de esta constante puede estimarse a partir de la abstracción de un átomo de hidrógeno de los grupos - CH_3 , - CH_2 -, $>\text{CH}$ -, teniendo en cuenta además los sustituyentes unidos a estos grupos. Por ejemplo,

$$\begin{aligned} k(\text{CH}_3\text{-X}) &= k_{\text{CH}_3} F(\text{X}) \\ k(\text{X-CH}_2\text{-Y}) &= k_{\text{CH}_2} F(\text{X}) F(\text{Y}) \\ k(\text{X-CHYZ}) &= k_{\text{CH}} F(\text{X}) F(\text{Y}) F(\text{Z}) \end{aligned}$$

Las constantes k_{CH_3} , k_{CH_2} , k_{CH} empleadas en el cálculo de la constante de velocidad entre COVs y átomos de cloro fueron tomadas de la base de datos

cinéticos existentes para los alcanos¹⁵ y los parámetros según el tipo de sustituyente fueron obtenidos de Notario y col.¹⁴ (Tabla 2.5.1)

Tabla 2.5.1. Parámetros cinéticos utilizados en el método SAR.

Constante de velocidad ($\text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Valores de los parámetros F
$k_{\text{CH}_3} = 3,32 \times 10^{-11}$	$F(-\text{CH}_3) = 1,0$
$k_{\text{CH}_2} = 8,34 \times 10^{-11}$	$F(-\text{CH}_2-) = F(>\text{CH}-) = F(>\text{C}<) = 0,79$
$k_{\text{CH}} = 6,09 \times 10^{-11}$	$F(-\text{C}(\text{O})) = F(-\text{C}(\text{O})\text{O}) = 0,04$
	$F(-\text{OC}(\text{O})) = 0,05$
	$F(-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}) = 0,46$
	$F(\text{C}(\text{O})\text{OCH}<) = 0,28$

A partir de estos datos, se puede obtener la estimación de la constante de velocidad, por ejemplo para la acetona ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$). Ésta, como su fórmula lo indica, tiene dos grupos $-\text{CH}_3$ con igual reactividad, los cuales están unidos al grupo $-\text{C}(\text{O})-$. Considerando esto, la constante de velocidad estimada será igual a $2k_{\text{CH}_3} \cdot F(-\text{C}(\text{O}))$. Reemplazando estos valores, se tiene la constante de velocidad estimada $k_{\text{cal}} = 2,7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ésta tiene una buena correlación con la constante determinada experimentalmente, $k_{\text{exp}} = 2,4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^{1,13,14} También se pueden predecir los posibles sitios de ataque a la molécula, utilizando los valores calculados.

Este método fue empleado en la determinación de las constantes de velocidad de reacción para una familia de malonatos con átomos de cloro y su comparación con las obtenidas experimentalmente.

2.6 Referencias

1. Chiappero, M. S.; Argüello, G. A.; Hurley, M. D.; Wallington, T. J., Atmospheric chemistry of $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CHO}$: formation from $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COH}$, kinetics, and mechanisms of reactions with chlorine atoms and OH radicals. *J. Phys. Chem. A*. **2010**, *114*, 6131–6137.
2. Sander, S. P.; Friedl, R. R.; Ravishankara, A. R.; Golden, D. M.; Kolb, C. E.; Kurylo, M. J.; Huie, R. E.; Orkin, V. L.; Molina, M. J.; Moortgat, G. K.; Finlayson-Pitts, B. J. *Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies. Evaluation number 14*; JPL 02-25; Jet Propulsion Laboratory: Pasadena, California, **2005**.
3. Venable, F. P.; Jackson, D. H., The reaction between hydrochloric acid and potassium permanganate. *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, *42* (2), 237-239.
4. Stern, K. H., *High temperature properties and thermal decomposition of inorganic salts with oxyanions*. Boca Raton, FL : CRC Press: United States, **2001**.
5. Fraire, J. C.; Argüello, G. A.; Malanca, F.E., Atmospheric chemistry of 2-ethyl hexanal: photochemistry and oxidation in the presence of NO_2 . *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2011**, *223*, 165– 171.
6. Henao, D.; Argüello, G. A.; Malanca, F. E., Chlorine initiated photooxidation of $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{H}$ in the presence of NO_2 and photolysis at 254 nm. Synthesis and thermal stability of $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{OONO}_2$. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2015**, *299*, 62–66.
7. Andersen, M. P. S.; Nielsen, O. J.; Hurley, M. D.; Wallington, T. J., Kinetics and mechanism of the gas-phase reaction of Cl atoms and OH radicals with fluorobenzene at 296 K. *J. Phys. Chem. A*. **2002**, *106* (34), 7779-7787.
8. Harry, C.; Arey, J.; Atkinson, R., Rate constants for the reactions of OH radicals and Cl atoms with di-*n*-propyl ether and di-*n*-butyl ether and their deuterated analogs. *Int. J. Chem. Kinet.* **1999**, *31*, 425–431.
9. Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. **2004**; p 2475.

10. Henao, D.; Malanca, F. E.; Chiappero, M. S.; Argüello, G. A., Thermal stability of peroxy acyl nitrates formed in the oxidation of $C_xF_{2x+1}CH_2C(O)H$ ($x = 1,6$) in the presence of NO_2 . *J. Phys. Chem. A*. **2013**, *117*, 3625–3629.
11. Christensen, L. K.; Wallington, T. J.; Guschin, A.; Hurley, M. D., Atmospheric degradation mechanism of CF_3OCH_3 . *J. Phys. Chem. A*. **1999**, *103* (21), 4202-4208.
12. Helrich, C. S., *Modern Thermodynamics with Statistical Mechanics*. **2008**; p 402.
13. Kwok, E. S. C.; Atkinson, R., Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: an update. *Atmos. Environ.* **1995**, *29* (14), 1685-1695.
14. Notario, A.; Le Bras, G.; Mellouki, A., Absolute rate constants for the reactions of Cl atoms with a series of esters. *J. Phys. Chem. A*. **1998**, *102* (18), 3112-3117.
15. Aschmann, S. M.; Atkinson, R., Rate constants for the gas-phase reactions of alkanes with Cl atoms at 296 ± 2 K. *Int. J. Chem. Kinet.* **1995**, *27* (6), 613-622.

Capítulo 3

Determinación cinética de la constante de velocidad de reacción de malonatos con átomos de cloro

Tabla de contenidos

3.1	Determinación de la constante de velocidad de DTBM, DEM y DIPM con átomos de cloro	57
3.1.1	Constante de velocidad de reacción para el DTBM	58
3.1.2	Constante de velocidad para el DEM	60
3.1.3	Constante de velocidad para el DIPM	60
3.2	Comparación de las constantes de velocidad	61
3.3	Mecanismo de fotooxidación de DTBM iniciada por átomos de cloro en presencia y ausencia de NO₂	64
3.4	Referencias	76

Los malonatos son compuestos orgánicos utilizados en la industria farmacéutica, agroquímica, producción de vitaminas, fragancias y colorantes.¹ Hasta la fecha, no se encuentran datos disponibles en bibliografía de la degradación atmosférica de estos compuestos ni determinaciones cinéticas de la constante de velocidad con radicales $\cdot\text{OH}$ o átomos de cloro, por lo que sería importante conocer sus reactividades, los productos que se forman en ambientes contaminados y los peroxinitratos que podrían formarse a partir de ellos.

En este capítulo se presenta la determinación de las constantes de velocidad de malonato de dietilo, diisopropilo y ditertbutilo (DEM, DIPM y DTBM, respectivamente), y el mecanismo de fotooxidación del malonato de ditertbutilo en presencia y ausencia de dióxido de nitrógeno. Adicionalmente, se presentan los cálculos computacionales para las etapas fundamentales del mecanismo de degradación.

3.1 Determinación de la constante de velocidad de reacción de DTBM, DEM y DIPM con átomos de cloro

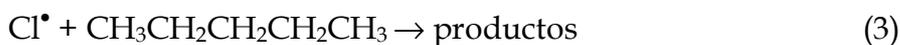
Debido a que no se encontraron estudios previos de estos compuestos en fase gaseosa, se procedió inicialmente a verificar si era posible realizar su estudio en esta condición. Se inyectaron 10 μL de malonato en el fotoreactor empleando una jeringa, y se adicionó nitrógeno hasta presión atmosférica. Se dejó el sistema en reposo durante 5, 10, 20 y 30 minutos y se obtuvieron los espectros infrarrojo para establecer el tiempo requerido que asegure que todo el malonato se volatilizara. El análisis de los espectros mostró que el tiempo necesario era aproximadamente 10 minutos. A partir de esto se realizó una curva de calibración inyectando distintos volúmenes (1 a 10 μL) de cada uno de los malonatos con el fin de poder cuantificar su variación temporal y determinar el porcentaje de las vías de reacción.

3.1.1 Constante de velocidad de reacción para el DTBM

Las medidas experimentales para determinar la constante de velocidad de reacción entre el DTBM con átomos de cloro, se llevó a cabo irradiando mezclas de DTBM (0,22 mbar), Cl₂ (0,35 mbar) y N₂ (1000 mbar) con lámparas negras. Finalizada la fotólisis, se expandió la mezcla a la celda de paso óptico largo y se obtuvo el espectro infrarrojo. Este procedimiento se repitió para distintos tiempos de fotólisis.

Por otra parte, se realizaron experimentos adicionales para descontar la participación de reacciones en oscuridad, utilizando tiempos y mezclas de igual composición que las empleadas en la fotólisis. También se realizaron experimentos irradiando mezclas de malonato y nitrógeno con lámparas negras para verificar que éste no se fotolizaba a estas longitudes de onda. No se observó variación de la concentración de los malonatos estudiados en esta última condición.

La constante de velocidad de reacción del DTBM con átomos de cloro (*reacción 1*) se determinó usando el método relativo y empleando dos reactivos como referencias: ciclohexano y pentano (ecuaciones de reacción 2 y 3, respectivamente).²⁻⁵



La constante de velocidad se determinó empleando la *ecuación 1*,⁶ que permite descontar variaciones en la concentración de reactivo (DTBM) producto de reacciones que ocurren en oscuridad (k_w). Esta constante es medida usando las mismas mezclas y tiempos empleadas en las fotólisis del DTBM, pero dejando el sistema en oscuridad. A pesar que los valores obtenidos de k_w son

relativamente bajos son importantes a la hora de determinar la constante de velocidad k_{DTBM} .

$$\text{Ln} \left[\frac{DTBM_0}{DTBM_t} \right] - k_w \times t = \frac{k_{DTBM}}{k_{ref}} \text{Ln} \left[\frac{Referencia_0}{Referencia_t} \right]$$

Ecuación I

Los términos $[DTBM]_0$, $[DTBM]_t$, $[Referencia]_0$, y $[Referencia]_t$ indican las concentraciones del DTBM y del compuesto de referencia a tiempo cero y a un tiempo (t) de fotólisis. En la *figura 3.1*, se muestra el gráfico Ln-Ln empleando como referencias ciclohexano y pentano ($k_{ref} = 2,91$ y $2,75 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente) ²⁻⁵. A partir de los valores de la pendiente de la gráfica y de las constantes de ciclohexano y pentano se determinó la constante de velocidad ($1,45$ y $1,54$) $\times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente, lo que conduce a un valor promedio igual a $(1,5 \pm 0,1) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

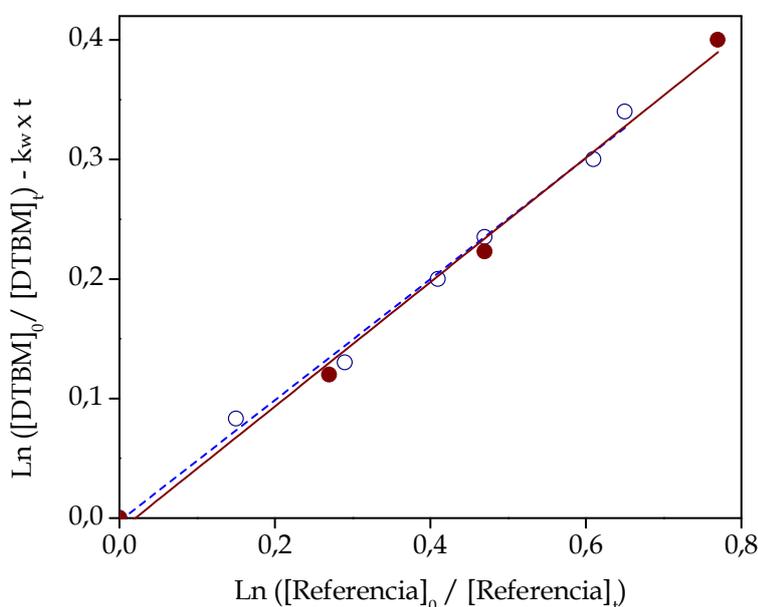


Figura 3.1. Datos cinéticos graficados a partir de la ecuación I, obtenidos a 1000 mbar a 298 K para la reacción del DTBM con átomos de cloro empleando ciclohexano (○) y pentano (●) como referencias.

3.1.2 Constante de velocidad de reacción para el DEM

Se utilizó la misma metodología empleada para el DEM. La constante de velocidad de reacción se determinó usando ciclohexano como referencia. En la *figura 3.2*, se observa el gráfico Ln-Ln a partir de la *ecuación I*, donde el valor de la constante corresponde a $(5,7 \pm 0,5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

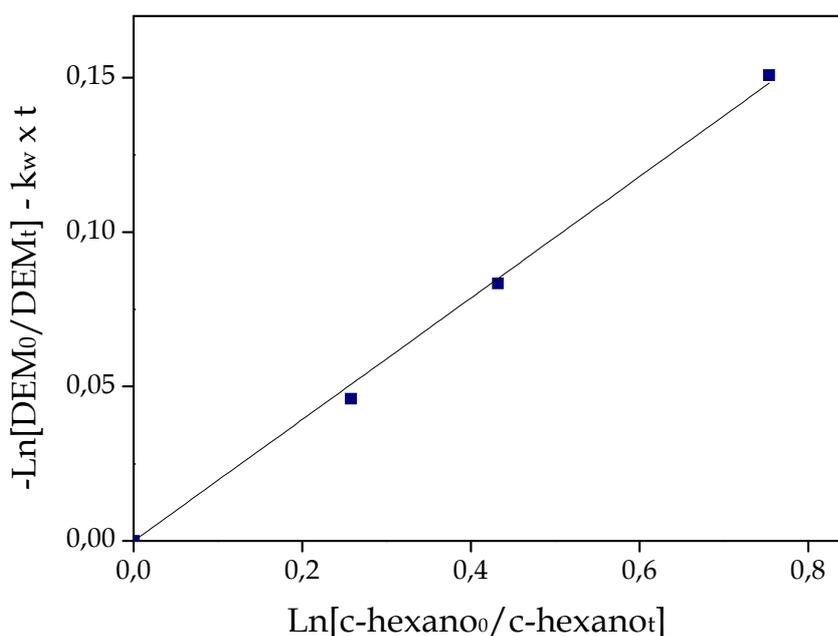


Figura 3.2. Datos cinéticos graficados a partir de la ecuación I, obtenidos a 1000 mbar a 298 K para la reacción del DEM con átomos de cloro usando ciclohexano como referencia.

3.1.3 Constante de velocidad de reacción para el DIPM

La fotooxidación se inició mediante la irradiación de mezclas de DIPM (7,0 μL); Cl_2 (0,35 mbar); N_2 (1000 mbar) con lámparas negras. La constante de velocidad de reacción se midió empleando acetona como referencia ($2,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$).⁷ La velocidad de reacción se determinó usando el método

relativo pero, esta vez, al no registrarse reacciones en oscuridad, se empleó la ecuación II.

$$\ln \left[\frac{DIPM_0}{DIPM_t} \right] = \frac{k_{DIPM}}{k_{Acetona}} \ln \left[\frac{Acetona_0}{Acetona_t} \right]$$

Ecuación II

En la figura 3.3, se observa el gráfico Ln-Ln a partir de la ecuación II, donde el valor de la constante corresponde a $(4,9 \pm 0,4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

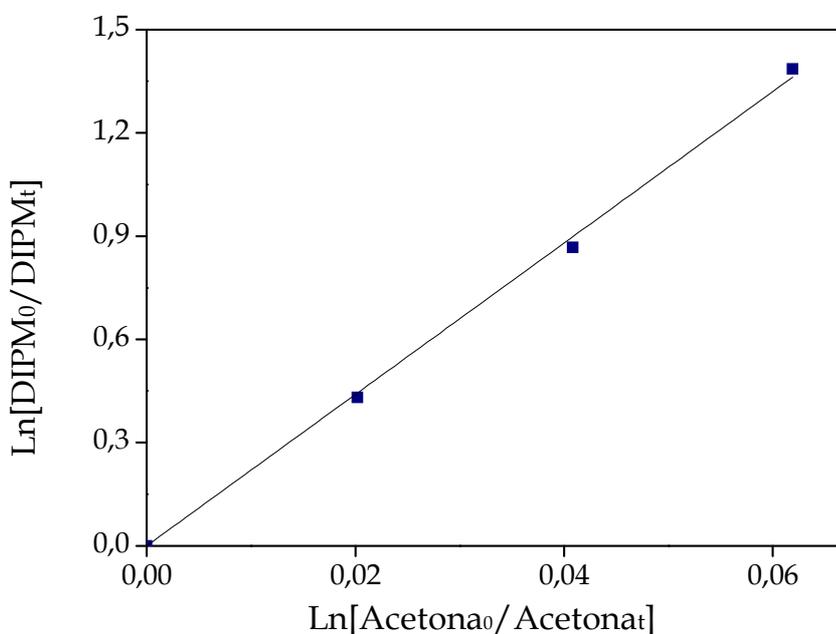
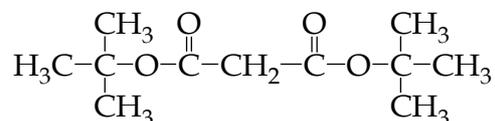


Figura 3.3. Datos cinéticos graficados a partir de la ecuación II, obtenidos a 1000 mbar a 298 K para la reacción del DIPM con átomos de cloro usando acetona como referencia.

3.2 Comparación de las constantes de velocidad

Las constantes de velocidad obtenidas experimentalmente para esta familia de malonatos fueron comparadas usando el método SAR como se describe en la sección 2.3.

El DTBM presenta en su estructura seis grupos metilo equivalentes unidos a carbonos terciarios (>C<), y un grupo metileno unido a dos grupos -C(O)O.



Teniendo en cuenta estas consideraciones, se tiene que:

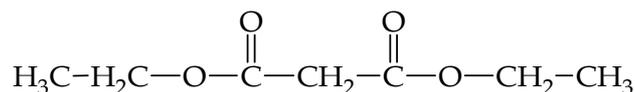
$$k_{cal} = 6 k_{\text{CH}_3} F(>\text{C}<) + k_{\text{CH}} [\text{F}(-\text{C}(\text{O})\text{O})]^2 = 1,57 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Éste resultado es comparable con el obtenido experimentalmente $k_{exp} = (1,5 \pm 0,1) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, lo cual sugiere que este método da una buena aproximación para este tipo de moléculas.

Con este método también se pueden predecir los posibles sitios de ataque a la molécula. Para esta molécula se observa que el primer término de la ecuación está dado por los seis grupos metilo y el segundo por el grupo metileno. Al reemplazar estos términos por los valores correspondientes, se observa que la vía mayoritaria estará dada por el ataque a los grupos metilos y el ataque al grupo metileno es despreciable.

$$k_{cal} = 6 k_{\text{CH}_3} F(>\text{C}<) + k_{\text{CH}_2} [\text{F}(\text{OC}(\text{O})-)]^2 = (1,57 \times 10^{-10} + 2 \times 10^{-13}) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Para el caso del DEM, la molécula contiene en su estructura dos grupos metilo equivalentes unidos a un -CH₂, dos grupos metilenos unidos a -CH₃ y a -OC(O), y un grupo metileno unido a dos grupos -C(O)O.



De esta forma se tiene que:

$$k_{cal} = 2 k_{\text{CH}_3} F(-\text{CH}_2-) + 2 k_{\text{CH}_2} F(\text{CH}_3) F(-\text{OC}(\text{O})) + k_{\text{CH}_2} [\text{F}(-\text{C}(\text{O})\text{O})]^2$$

Al reemplazar estos términos por los correspondientes valores se obtiene

$$k_{cal} = (5,25 \times 10^{-11} + 8,34 \times 10^{-12} + 1,33 \times 10^{-13}) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

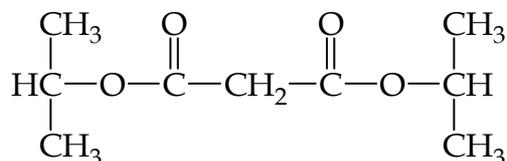
$$k_{cal} = 6,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Este valor es aproximado al obtenido experimentalmente,

$$k_{exp} = (5,7 \pm 0,5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Como puede observarse comparando el valor de los términos de la suma de la constante calculada k_{cal} , el valor más alto corresponde al término que indica el ataque del átomo de cloro al grupo metilo, seguido por el correspondiente al metileno adyacente

El DIPM tiene en su estructura cuatro grupos metilo equivalentes unidos al grupo C(O)OCH<, un grupo metileno unido a -C(O)O y por último dos grupos metino de igual reactividad unidos a -CH₃- y C(O)O-.



De esta forma, la expresión de la constante k_{cal} estará dada por:

$$k_{cal} = 4 k_{\text{CH}_3} \text{F}(\text{C}(\text{O})\text{OCH} <) + 2 k_{\text{CH}} [\text{F}(-\text{CH}_3)]^2 \text{F}(\text{C}(\text{O})\text{O}-) + k_{\text{CH}_2} [\text{F}(-\text{C}(\text{O})\text{O})]^2$$

$$k_{cal} = (3,72 \times 10^{-11} + 6,09 \times 10^{-12} + 1,33 \times 10^{-13}) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{cal} = 4,3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Este valor es comparable al obtenido experimentalmente,

$k_{exp} = (4,9 \pm 0,4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. En este caso, también el ataque del átomo de cloro se da principalmente a los grupos metilenos, seguidos por el ataque al metino adyacente.

Como puede observarse para el DTBM, DEM y DIPM hay una buena concordancia entre las constantes de velocidad de reacción de la fotólisis de los mismos en presencia de cloro, medidas y calculadas, las cuales están comprendidas dentro del error experimental.

3.3 Mecanismo de fotooxidación de DTBM iniciada por átomos de cloro en presencia y ausencia de NO₂

El mecanismo de oxidación del DTBM se estudió tanto en presencia como en ausencia de NO₂. Para la fotooxidación en ausencia de NO₂, se irradiaron mezclas de DTBM (0,22 mbar), Cl₂ (0,35 mbar) y O₂ (1000 mbar) con lámparas negras. En la *figura 3.4*, se pueden observar los espectros obtenidos a $t = 0$, $t = 70$ min, el espectro de productos, los espectros de referencia de acetona, ácido fórmico, el espectro residual luego de restarle al espectro de productos aquellos correspondientes a ácido fórmico y acetona. Se puede observar claramente en el espectro residual la formación de monóxido y dióxido de carbono, y que no aparecen señales significativas correspondientes a otros productos carbonados, lo cual lleva a concluir que la fotooxidación conduce a la formación de acetona, ácido fórmico, monóxido y dióxido de carbono.

Los espectros de referencia fueron obtenidos experimentalmente realizando la correspondiente curva de calibración en las mismas condiciones de presión y temperatura a la cual se llevó a cabo la fotooxidación.

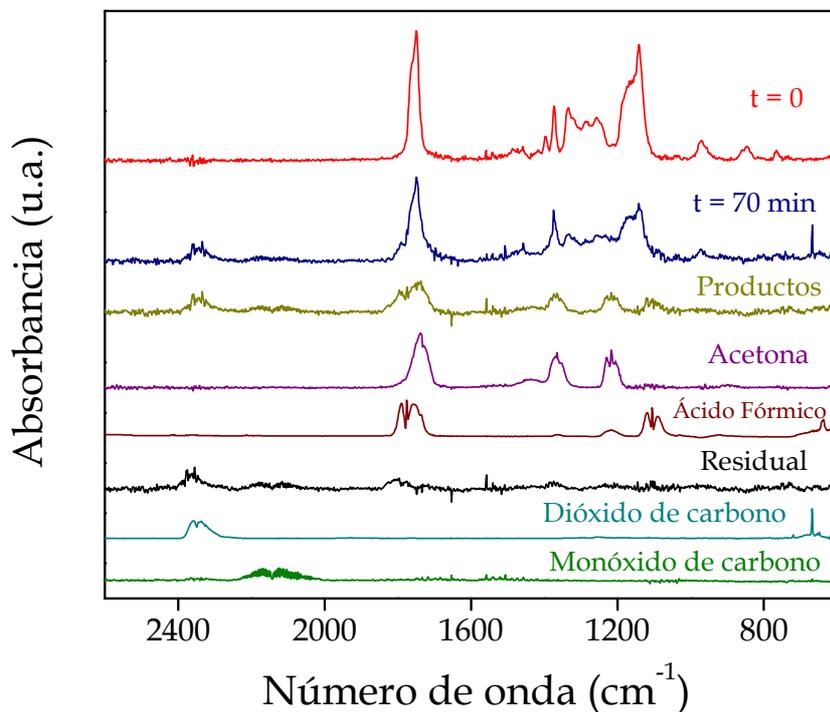


Figura 3.4. Identificación de productos de la fotooxidación del DTBM en ausencia de NO₂.

La fotooxidación en presencia de NO₂, se realizó en condiciones similares a las descritas anteriormente. Se irradiaron con lámparas negras mezclas de DTBM (0,22 mbar), Cl₂ (0,35 mbar), NO₂ (0,20 mbar) y O₂ (1000 mbar). En la *figura 3.5*, se muestran los espectros (de arriba hacia abajo): t = 0 (reactivos), t = 70 min de fotólisis, productos de fotólisis (productos A), referencias de acetona y ácido nítrico, la sustracción luego de restarle al espectro de productos los correspondientes a acetona y ácido nítrico (productos B), referencia de ácido fórmico, productos C (obtenido a partir de la sustracción del espectro referencia de ácido fórmico al espectro de productos B) y los espectros de referencia del peroxinitrato (CH₃)₃COC(O)OONO₂ y nitrato (CH₃)₃CONO₂. En la traza de productos C se indican las señales correspondientes al espectro de monóxido y dióxido de carbono.

En la figura se resalta particularmente dos de las señales características del peroxinitrato que permiten fehacientemente su identificación. Cabe destacar que el peroxinitrato y el nitrato fueron sintetizados en nuestro laboratorio y a partir de ello se obtuvieron ambos espectros de referencia.

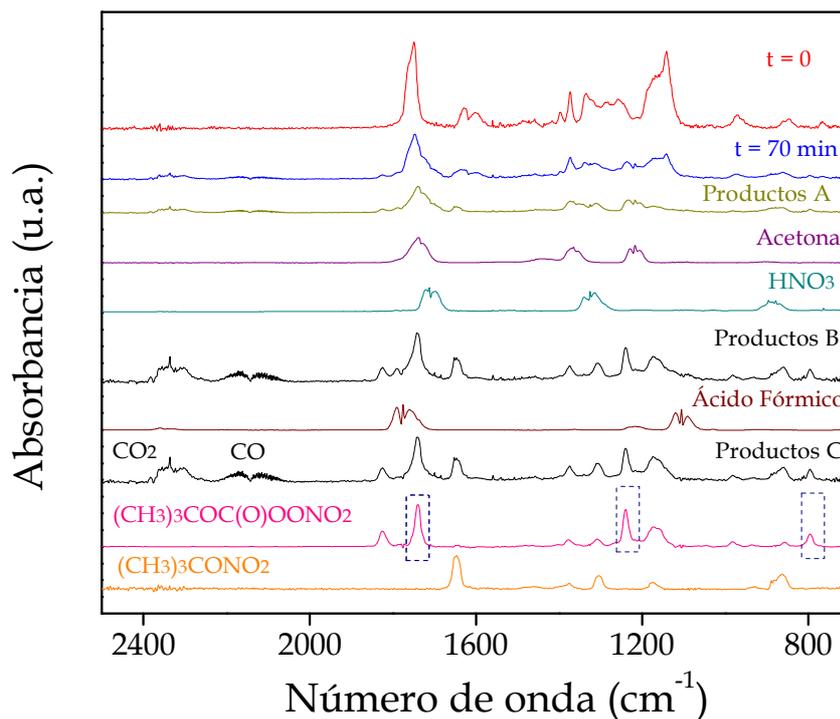


Figura 3.5. Identificación de productos de la fotooxidación del DTBM en presencia de NO₂.

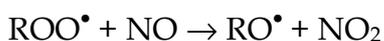
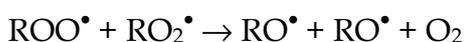
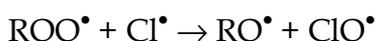
Identificados los productos se procedió a la cuantificación de aquellos que brindan información de relevancia para determinar cuáles son las vías de reacción y a partir de ello el mecanismo de fotooxidación. Los productos seleccionados para la cuantificación fueron acetona y ácido fórmico por las razones que se detallarán más adelante. Los porcentajes de formación de ácido fórmico y de acetona con respecto a la desaparición de reactivo obtenidos fueron 40 y 190% respectivamente. El alto porcentaje de acetona proviene del hecho que se forma más de una molécula de acetona por cada una de DTBM

que desaparece, tal como se comprobará al observar el mecanismo propuesto (*esquema 3.1*).

Para el mecanismo de reacción se planteó únicamente el ataque del átomo de cloro a los grupos metilo del DTBM debido a que, como se explicó en la sección anterior, ésta corresponde a la vía mayoritaria. En la elaboración del mecanismo se tuvo en cuenta la degradación atmosférica general planteada en el Capítulo 1.

La fotooxidación del DTMB se inicia por el ataque de un átomo de cloro, el cual abstrae un átomo de hidrógeno, para formar el radical $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2^\bullet$, al cual se le adiciona oxígeno para formar el radical $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OO}^\bullet$. Éste, tal como se plantea en el mecanismo general de degradación puede reaccionar con otros radicales peróxido, átomos de cloro o monóxido de nitrógeno y formar el radical $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O}^\bullet$.

Cabe aclarar que las reacciones planteadas para este radical peróxido son válidas para todos los radicales peróxido (ROO^\bullet) presentados en este mecanismo de reacción, y llevan a la formación del correspondiente radical RO^\bullet .



Este grupo de reacciones serán indicadas en el *esquema 3.1* como "A".

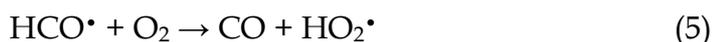
El radical $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O}^\bullet$ al descomponerse, conduce a la formación de formaldehído y del radical

$(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^\bullet\text{C}(\text{CH}_3)_2$ que sigue una secuencia de reacciones similares a las anteriores, llevando a la formación del radical $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{O}^\bullet$ (llamado radical IO $^\bullet$).

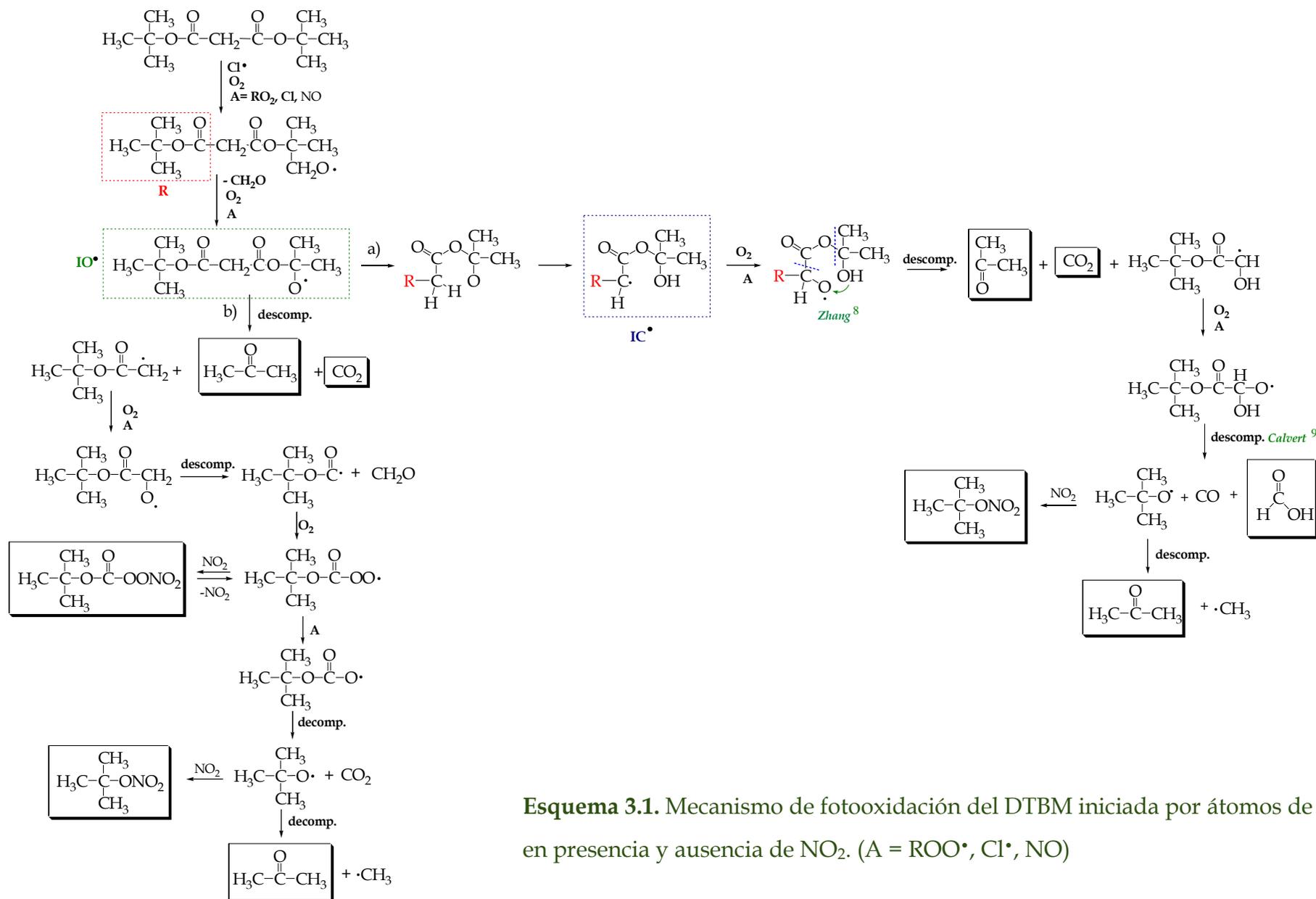
En nuestro sistema no se observó la formación de formaldehído, probablemente debido a que éste puede reaccionar rápidamente con los átomos cloro ($k_4 = 7,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$)⁸



Posteriormente, los radicales HCO $^\bullet$ pueden reaccionar con oxígeno para llevar a la formación de monóxido de carbono ($k_5 = 5,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$)⁹



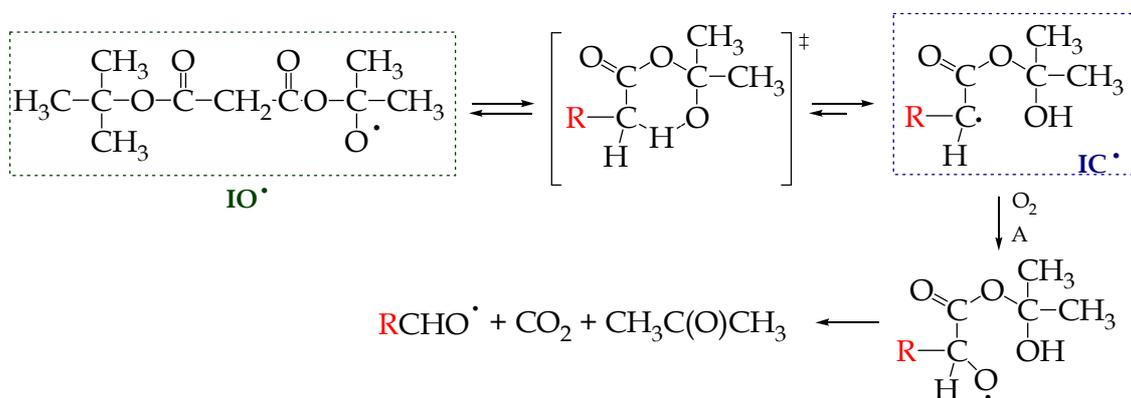
Esto está de acuerdo con la observación de este producto en la fotooxidación del DTBM.



Esquema 3.1. Mecanismo de fotooxidación del DTBM iniciada por átomos de cloro en presencia y ausencia de NO₂. (A = ROO•, Cl•, NO)

Este radical $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{O}^\bullet$ puede reaccionar mediante dos vías diferentes:

- a) *Migración de un átomo de hidrógeno.* El radical IO^\bullet se reacomoda espacialmente, mediante una modificación de algunos ángulos dihedros, para dar lugar a la formación de un estado de transición cíclico de seis miembros (*esquema 3.2*). Posteriormente, un átomo de hidrógeno del grupo metileno es abstraído por el radical centrado en el oxígeno para dar lugar a la formación de un nuevo intermediario radicalario esta vez centrado en el carbono, el cual en presencia de oxígeno forma el radical peróxido correspondiente y finalmente en presencia de radicales peróxido, átomos de cloro o monóxido de nitrógeno lleva a la formación del radical $\text{RCH}(\text{O}^\bullet)\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.



Esquema 3.2. Reacción para la migración del átomo de hidrógeno.

Los procesos que pueden ocurrir a partir de este radical son la migración del átomo de hidrógeno unido al oxígeno y luego su descomposición que conduce a la formación acetona, dióxido de carbono y el radical $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{O})\text{C}^\bullet\text{HOH}$.¹⁰ Este radical, en presencia de oxígeno y mediante sucesivas reacciones forma el radical $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{O})\text{CH}(\text{OH})\text{O}^\bullet$, el cual se

descompone en ácido fórmico, monóxido de carbono y el radical $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet$ que se descompone finalmente para formar acetona.⁸

b) *Descomposición*: el radical IO^\bullet se descompone conduciendo a la formación de acetona, dióxido de carbono y el radical $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{O})\text{CH}_2^\bullet$. Este radical en presencia de oxígeno, átomos de cloro, radicales peróxido y monóxido de nitrógeno puede seguir reaccionando para formar el radical $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}^\bullet$, el cual se descompone en formaldehído y radical $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{O})^\bullet$. Este radical al reaccionar con oxígeno forma el radical $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{O})\text{OO}^\bullet$, que en presencia de dióxido de nitrógeno, conduce a la formación de $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{O})\text{OONO}_2$. Este peroxinitrato, si bien es estable térmicamente, se descompone lentamente para formar el radical peróxido y conducir a través de una serie de reacciones a la formación de acetona y *ter-butyl nitrate*.

Con el fin de comparar los procesos energéticos que involucra cada vía de reacción (*a* y *b* del *esquema 3.1*), se realizaron cálculos computacionales utilizando el programa Gaussian09.¹¹

Todos los cálculos se realizaron a nivel de Teoría Funcional de la Densidad (DFT/B3LYP), usando como base 6-311+G(d,p). Se optimizaron geometrías y se determinó la energía de los intermediarios, estados de transición y productos involucrados en los mecanismos postulados.

Para la vía de reacción *a* se modeló la primera parte del *esquema 3.1*, partiendo del radical IO^\bullet . Para el estado de transición se realizó un cálculo QST2, en el que se tomaron las geometrías optimizadas de IO^\bullet , el cual correspondía al reactivo y $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{O})\text{CHO}^\bullet\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, (IC^\bullet) correspondiente al producto. Debido a que la energía necesaria para la migración del átomo de hidrógeno resultó ser muy pequeña, se procedió a realizar un scan en tres dimensiones con el fin de obtener la energía que realmente necesita la molécula para permitir dicha migración. Ésto se realizó

modificando simultáneamente los diedros involucrados en el reordenamiento para la migración del átomo de hidrógeno.

En la *figura 3.6* se numeran los ángulos diedros utilizados para el cálculo, C1-C2-O3-C4 (**SC1**) y C2-O3-C4-O5 (**SC2**).

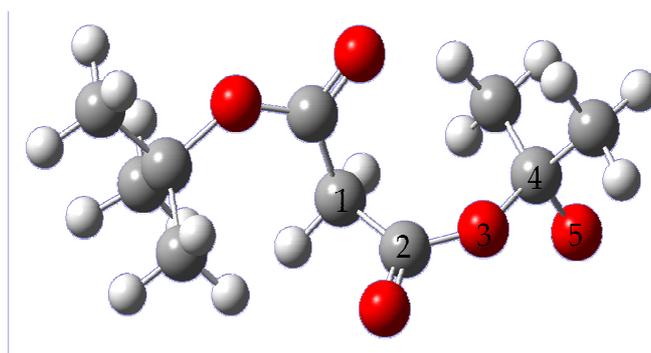


Figura 3.6. Estructura optimizada del radical IO• usados para el scan 3D.

En la *figura 3.7*, se pueden observar los resultados obtenidos al variar dichos ángulos diedros. En este gráfico se ven claramente las barreras energéticas a superar para llegar a la estructura óptima capaz de originar el estado de transición de menor energía que permita la migración del hidrógeno del radical IO• al IC•.

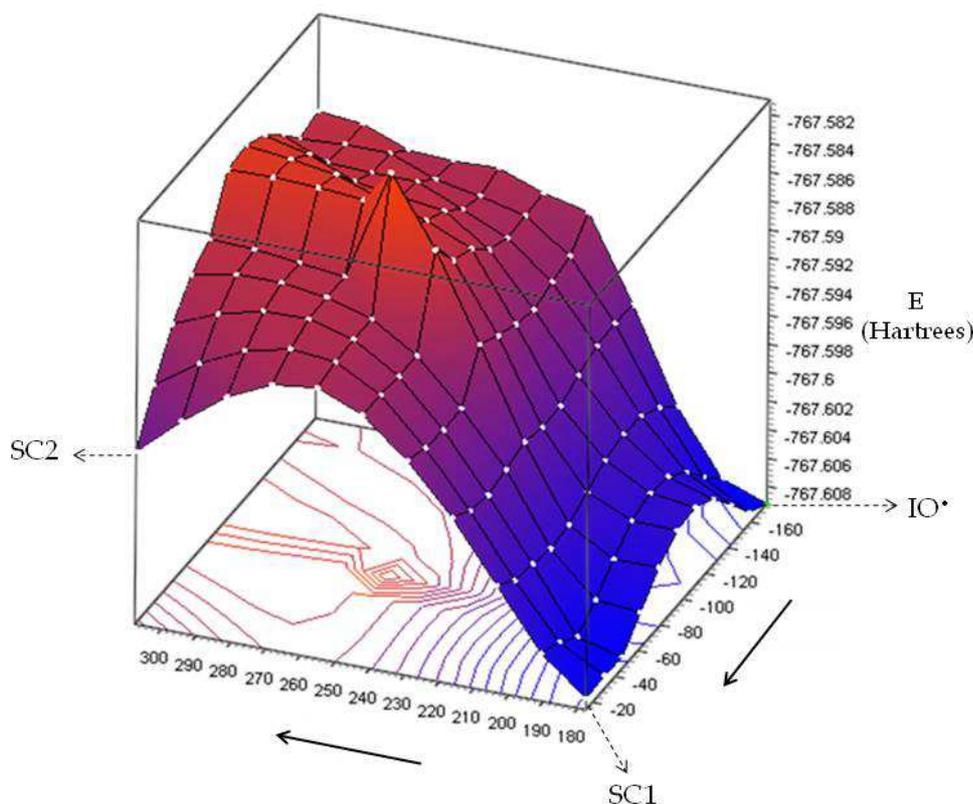


Figura 3.7. Scan en tres dimensiones para el radical IO^\bullet .

De este modo, el camino de mínima energía corresponde inicialmente a la rotación del ángulo diedro **SC1** seguido de la rotación del ángulo diedro **SC2**, (figura 3.7). Esto indica que la molécula necesita pasar por dos barreras energéticas antes de llegar al estado de transición (**TS**). En la figura 3.8 se puede ver que la mayor barrera energética es la correspondiente al giro del diedro **SC2** (49,7 kJ/mol) y no al de estado de transición **TS** (35,2 kJ/mol) propiamente dicho.

Para la vía de reacción *b* se tuvieron en cuenta tres procesos diferentes, los cuales fueron calculados en forma independiente: la descomposición de $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{O}^\bullet$, donde se rompe el enlace O3-C4 (figura 3.6), para dar la formación de acetona, a la cual llamaremos ruptura **D1**, la

ruptura del enlace C1-C2, (**D2**) y la ruptura concertada de ambos para dar acetona, dióxido de carbono y el radical $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{O})\text{CH}_2^\bullet$, (**D3**). Los resultados muestran que el camino de menor energía corresponde a **D1** (43,9 kJ/mol), mientras que **D2** y **D3** superan una energía mayor a los 100 kJ/mol.

A partir de las energías determinadas para las vías *a* y *b* (49,7 y 43,9 kJ/mol, respectivamente) se puede concluir que ambas son posibles y competitivas, y que el proceso **D1** (de la vía *b*) es la vía de menor energía debido a que es 5,8 kJ/mol más favorable que la vía *a*. Esto se encuentra en perfecta concordancia con los resultados obtenidos experimentalmente donde la vía *a* resultó ser 40% (cuantificado por la formación de ácido fórmico) mientras que la vía *b* es 55% (cuantificado por la formación de acetona), lo cual explica el 95% de desaparición de DTBM.

Como puede observarse en el mecanismo de reacción propuesto en el *esquema 3.1*, en ambas vías de reacción (*a* y *b*), la desaparición de una molécula de DTBM lleva a la formación de dos moléculas de acetona, por lo cual la formación de 190% de acetona observada experimentalmente explica la desaparición del 95% de DTBM.

Por otra parte, teniendo en cuenta que a través de la vía *b*, la formación de ácido fórmico (40%) debe corresponderse con la formación de dos moléculas de acetona (una formada por la descomposición del radical $\text{RCHO}^\bullet\text{HC}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, y otra por la ruptura del radical $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{O})\text{C}^\bullet\text{HOH}$ formado en su descomposición), la cantidad de acetona formada a través de esta vía debiese explicar el 40% de la desaparición de DTBM.

Todo esto lleva a que, el porcentaje de desaparición de DTBM correspondiente a la vía *b*, debe tener un valor igual al 55%, para que la suma de ambas vías conduzca a un valor de 95%.

Es decir, la fotooxidación del DTBM ocurre a través de ambas vías de reacción (*a* y *b*). Esto se observa experimentalmente mediante la cuantificación de acetona y ácido fórmico (vía *a* = 40 %, vía *b* = 55 %), y se corresponde con los resultados obtenidos mediante cálculos computacionales.

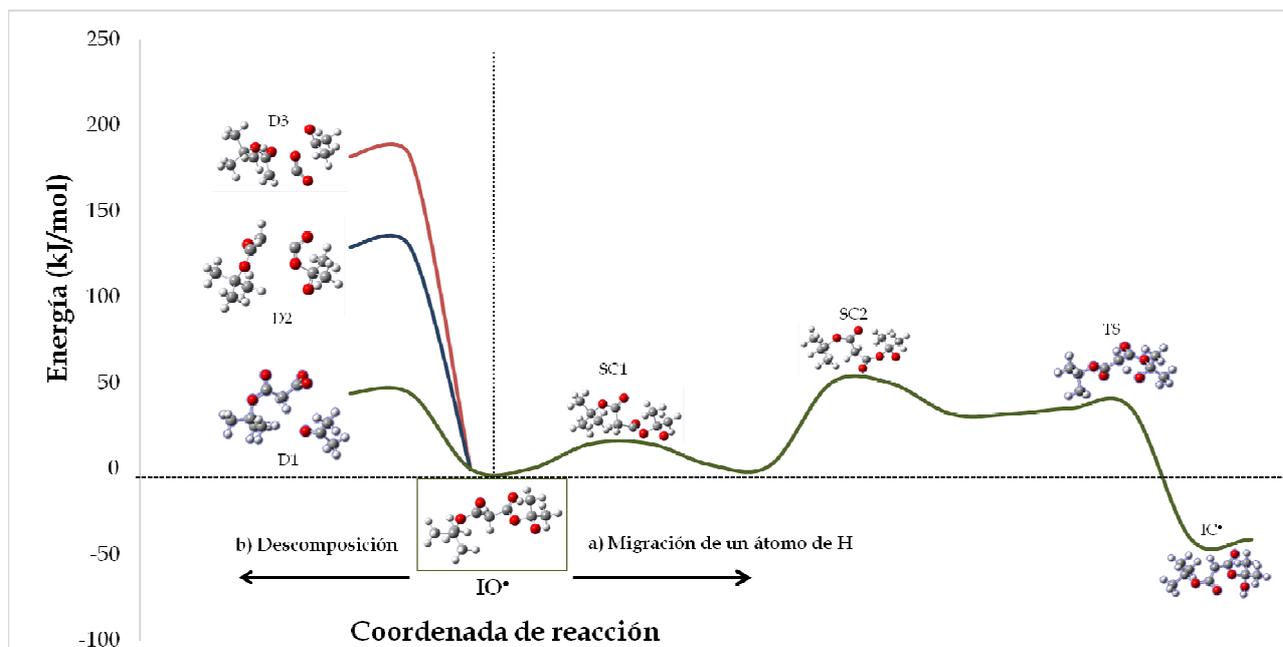


Figura 3.8. Coordenada de reacción para los procesos de descomposición y la migración de un átomo de H.

En resumen, se determinaron las constantes de reacción de una familia de malonatos en presencia de átomos de cloro, siendo éstas comparables con las calculadas empleando el método SAR. Además, se determinó el mecanismo de fotooxidación del DTBM en presencia y ausencia de dióxido de nitrógeno, y se compararon los resultados experimentales con cálculos teóricos encontrándose un buen acuerdo entre ambos.

3.4 Referencias

1. OECD Environment, health and safety publications. *Series on Testing and Assessment* **2012**, 166, 1-455.
2. Andersen, M. P. S.; Nielsen, O. J.; Hurley, M. D.; Wallington, T. J., Kinetics and mechanism of the gas-phase reaction of Cl atoms and OH radicals with fluorobenzene at 296 K. *J. Phys. Chem. A*: **2002**, 106 (34), 7779-7787.
3. Harry, C.; Arey, J.; Atkinson, R., Rate constants for the reactions of OH radicals and Cl atoms with di-*n*-propyl ether and di-*n*-butyl ether and their deuterated analogs. *Int. J. Chem. Kinet.* **1999**, 31, 425-431.
4. Li, Z.; Pirasteh, A., Kinetic study of the reactions of atomic chlorine with several volatile organic compounds at 240-340 K. *Int. J. Chem. Kinet.* **2006**, 38, 386-398.
5. Dalmaso, P. R.; Taccone, R. A.; Nieto, J. D.; Teruel, M. A.; Lane, S. L., Rate constants for the reactions of chlorine atoms with hydrochloroethers at 298 K and atmospheric pressure. *Int. J. Chem. Kinet.* **2005**, 420-426.
6. Cavalli, F.; Barnes, I.; Becker, K. H., FT-IR kinetic and product study of the OH radical and Cl-atom - initiated oxidation of dibasic esters. *Int. J. Chem. Kinet.* **2001**, 33 (7), 431-439.
7. Romanias, M. N.; Stefanopoulos, V. G.; Papanastasiou, D. K.; Papadimitriou, V. C.; Papagiannakopoulos, P., Temperature-dependent rate coefficients and mechanism for the gas-phase reaction of chlorine atoms with acetone. *Int. J. Chem. Kinet.* **2010**, 42, 724-734.
8. Calvert, J. G.; Mellouki, A.; Orlando, J. J.; Pilling, M. J.; Wallington, T. J., The mechanisms of atmospheric oxidation of the oxygenates. *Oxford University Press, New York* **2011**, 992-995.
9. Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F., Jr.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; Troe, J., Summary of evaluated kinetic and

photochemical data for Atmospheric Chemistry. *IUPAC Subcommittee on gas kinetic data evaluation for Atmospheric Chemistry*. **2001**, 1-56.

10. Zhang, X.; Coggon, M. M.; Loza, C. L.; Schilling, K. A.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H., Role of ozone in SOA formation from alkane photooxidation. *Atmos. Chem. Phys.* **2014**, *14*, 1733-1753.

11. Gaussian 09, Revision **E.01**, 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, J. A., Jr.; 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, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

Capítulo 4

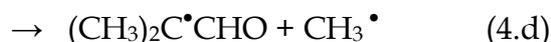
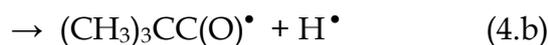
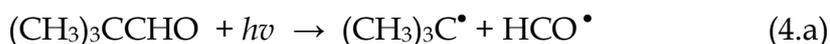
Estudios fotoquímicos del $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$,
TMA. Síntesis y caracterización del
 $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{OONO}_2$

Tabla de contenidos

4.1. Fotólisis y rendimiento cuántico a 254 nm	82
4.2. Fotólisis del TMA en presencia de O₂	88
4.3. Fotooxidación del (CH₃)₃CCHO en presencia de NO₂	90
4.4.1 Síntesis y purificación del (CH ₃) ₃ CC(O)OONO ₂ (DMPPN) y (CH ₃) ₃ CONO ₂ (TBN)	91
4.4.2 Sección eficaz de absorción IR	93
4.4.3 Estudio conformacional del DMPPN	96
4.4.4 Identificación de productos y determinación del mecanismo de reacción	98
4.4. Estabilidad térmica del DMPPN y tiempos de vida	104
4.5. Referencias	109

Los aldehídos pueden ser emitidos a la atmósfera a través de fuentes antropogénicas y biogénicas (e.g. 1-propanal, 1-butanal, 1-hexanal, 2-metil benzaldehído, 3-metil benzaldehído y 4-metil benzaldehído) o formarse en la degradación de compuestos orgánicos. Las fuentes antropogénicas están asociadas con los gases producidos por los vehículos o la actividad industrial y las fuentes biogénicas a las emisiones de los seres vivos. La eliminación de los aldehídos en la tropósfera puede producirse por la reacción en fase gaseosa con radicales $\bullet\text{OH}$ y $\text{NO}_3\bullet$, átomos de cloro o por fotólisis.¹

La fotólisis del TMA puede, a priori, ocurrir a través de las siguientes vías:



En la tropósfera la ruptura ocurre principalmente a través de las vías 4.a y 4.c, mientras que las vías 4.b y 4.d no se ha demostrado que ocurran, pero se espera que sean significantivas a longitudes de onda menores a 280 nm.² El rendimiento cuántico ha sido estudiado por otros autores a longitudes de onda entre 280 y 330 nm y presión total de 1000 mbar, obteniendo valores que van desde 0,10 hasta 0,37.³ Si bien en la tropósfera no llega radiación ultravioleta, puede ser interesante obtener los valores de rendimiento cuántico global y de cada una de las vías de reacción para comparar si estos se ven modificados substancialmente por la longitud de onda.

En este capítulo se presentan los resultados fotoquímicos obtenidos en la determinación del mecanismo de ruptura fotoquímica del TMA, y en la determinación de su rendimiento cuántico de fotólisis con luz de $\lambda = 254$ nm.

También, se determinó el mecanismo de fotólisis en presencia de oxígeno a esta longitud de onda.

Como se mencionó, la fotooxidación iniciada por radicales $\bullet\text{OH}$ y átomos de cloro es uno de los mecanismos de degradación troposférica del TMA, lo cual conlleva a la necesidad de determinar éstos mecanismos de reacción. En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la fotooxidación del TMA iniciada por átomos de cloro, en presencia y ausencia de dióxido de nitrógeno. También se presentan los estudios correspondientes a la síntesis y determinación de la estabilidad térmica y de los tiempos de vida atmosféricos del peroxinitrato formado en la fotooxidación del TMA en presencia de dióxido de nitrógeno.

4.1. Fotólisis y rendimiento cuántico a 254 nm

Dado que, para la determinación del rendimiento cuántico de fotólisis, se requiere conocer exactamente la sección eficaz de absorción del compuesto a la longitud de onda de fotólisis y que en bibliografía sólo se encontraron datos del espectro de absorción reportados hasta 280 nm, se obtuvo la sección eficaz de absorción UV del TMA entre 200 y 360 nm. El espectro de absorción UV del TMA en fase gaseosa se obtuvo cargando en la celda presiones de reactivo entre 5 y 25 mbar a 298 K. A partir de estos valores se calcularon las secciones eficaces de absorción usando la *ecuación 1* (Capítulo 2).

La *figura 4.1.*, muestra el espectro de absorción obtenido y su comparación con el disponible en bibliografía.³ Ambos muestran una buena concordancia. Se puede observar que, aunque a 254 nm no hay un valor máximo en la absorbancia, ésta es suficiente para llevar a cabo los estudios fotoquímico y producir la ruptura de la molécula por acción de la luz a esta longitud de onda.

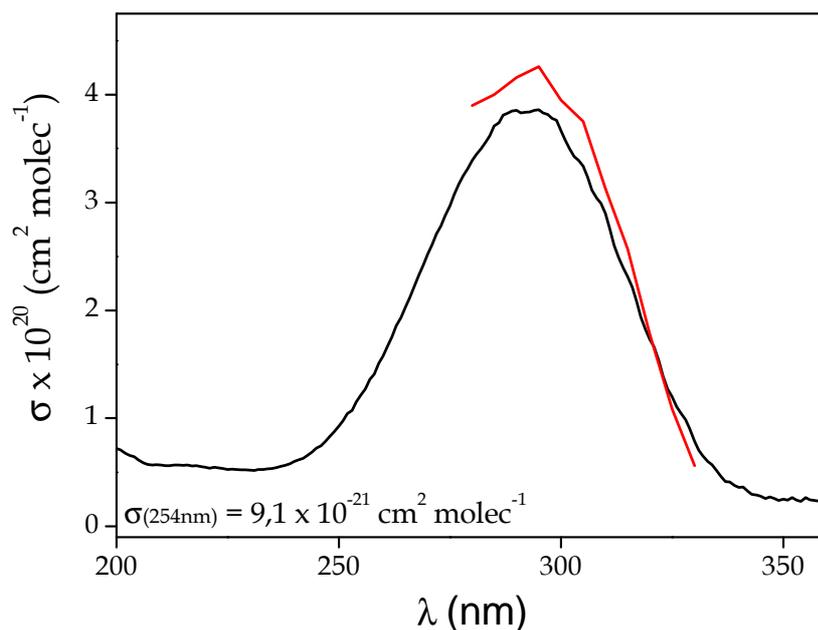


Figura 4.1. Espectros de absorción UV del TMA: (—) esta tesis ⁴ y (—) Zhu *et al.*³

La fotólisis se llevó a cabo en presencia de ciclohexano, el cual se utiliza habitualmente en los estudios fotoquímicos en fase gaseosa como atrapador de radicales. Para verificar esto, se realizaron fotólisis en ausencia y presencia de ciclohexano. En la *figura 4.2.*, se muestra la variación de TMA obtenida en ambas condiciones. Como puede observarse, la desaparición de TMA es mayor en ausencia de ciclohexano, lo que sugiere, que cuando no se agrega ciclohexano ocurren reacciones secundarias entre el TMA y los radicales formados en la fotólisis.

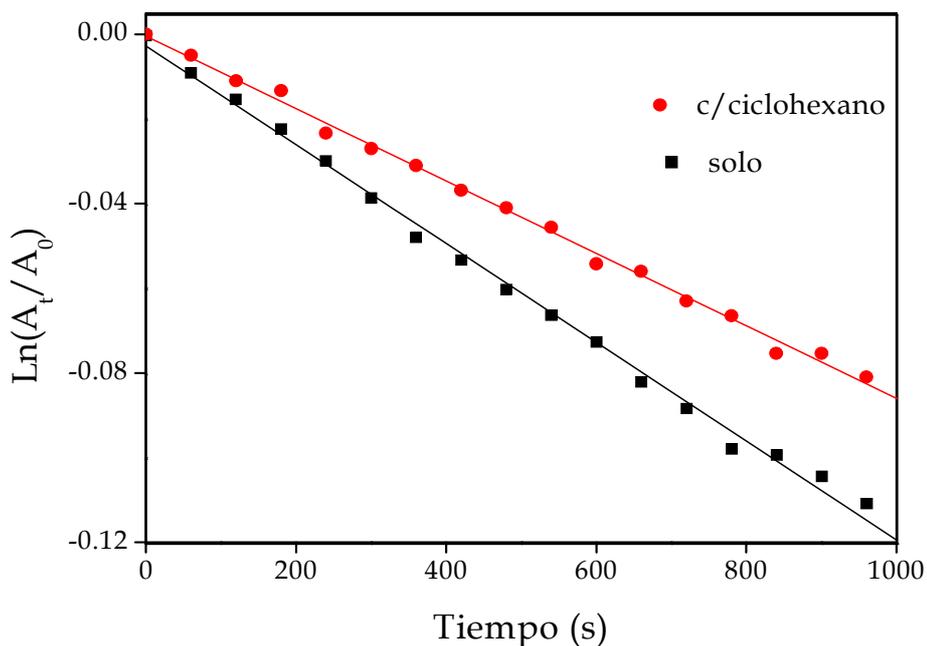


Figura 4.2. Fotólisis del TMA puro (■), en presencia de ciclohexano (●) a 254 nm.

Para obtener el rendimiento cuántico (ϕ), se irradiaron muestras de TMA/ciclohexano y un actinómetro gaseoso (CF₃C(O)Cl) con una lámpara de mercurio de baja presión ($\lambda = 254$ nm). Como actinómetro, se usó cloruro de perfluoroacetilo CF₃C(O)Cl, el cual ha sido estudiado por otros autores quienes determinaron su rendimiento cuántico y sección eficaz de absorción ($\phi_{254\text{nm}} = 1,0$; $\sigma_{254\text{nm}} = 6,86 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molecula}^{-1}$)^{5,6}.

Para calcular ϕ , se utilizó la siguiente ecuación:⁷

$$\frac{k_{(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}}}{k_{\text{actinometro}}} = \frac{\sigma_{254\text{nm}}_{(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}} \times \phi_{254\text{nm}}_{(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}}}{\sigma_{254\text{nm}}_{\text{actinometro}} \times \phi_{254\text{nm}}_{\text{actinometro}}}$$

donde k es la constante de velocidad de desaparición, σ es la sección eficaz de absorción y ϕ el rendimiento cuántico a la longitud de onda estudiada.

La cuantificación de la desaparición del TMA en presencia de ciclohexano conduce a un valor de $\phi_{\text{TMA}} = (0,60 \pm 0,05)$, el cual es comparable con los valores reportados para aldehídos de estructura similar como el propanal ($\phi = 0,65$) y el isobutanal ($\phi = 0,63$).^{2,8}

Otra forma de determinar el rendimiento cuántico es a través de la cuantificación de los productos de reacción. Ésto permite, en algunos casos, además obtener el rendimiento cuántico de cada una de las vías de reacción. Teniendo presente esto y con el fin de determinar el rendimiento cuántico de fotólisis de cada una de las vías (4a - 4d), se siguió la variación de la concentración de productos. En la *figura 4.3*, se muestran los espectros de los productos obtenidos en la fotólisis (traza superior), y los espectros de referencia del isobutano, formaldehído, metano y monóxido de carbono. Como puede observarse, es clara la formación de los dos primeros, y monóxido de carbono, en tanto que no se registra la formación de metano.

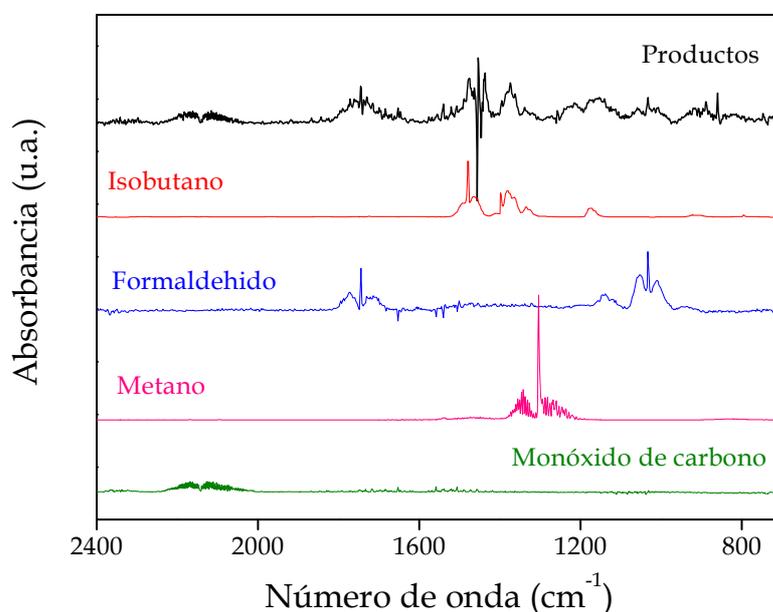
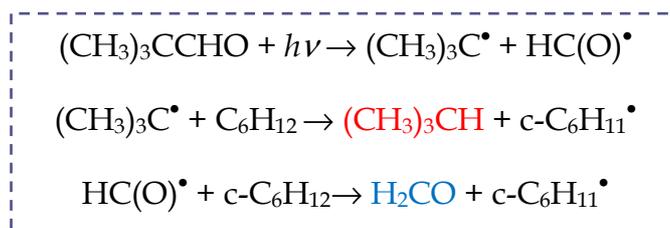


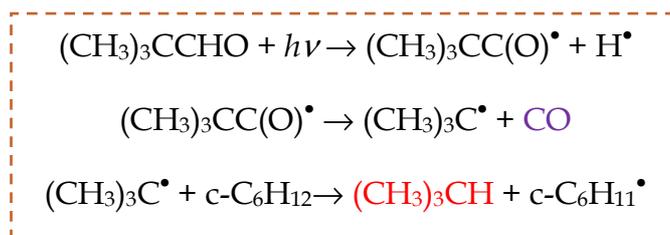
Figura 4.3. Identificación de productos de la fotólisis del TMA por espectroscopia IR.

Estos productos pueden explicarse teniendo en cuenta los procesos primarios de ruptura del TMA (ruptura del enlace C-C, enlace C-H, y extrusión del CO), seguido por la reacción de los radicales formados con ciclohexano. En los mecanismos presentados a continuación se detalla claramente los productos que surgen a partir de las vías de reacción 4a - 4d.

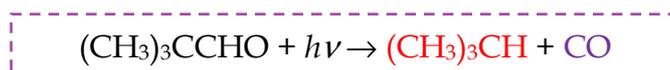
Mecanismo 4-a



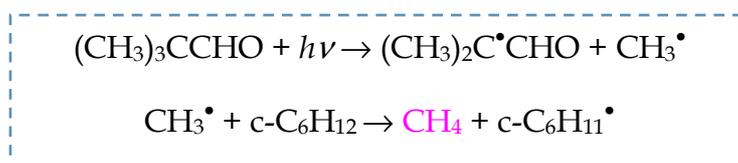
Mecanismo 4-b



Mecanismo 4-c



Mecanismo 4-d



A partir de los productos observados en la *figura 4.3*, donde no se observa metano como producto, se pudo inferir que el *Mecanismo 4-d* no ocurre por lo que se descarta la ruptura primaria 4d. Teniendo en cuenta los productos

formados, las vías de las cuales provienen y la cuantificación de cada uno, es posible determinar los rendimientos cuánticos de cada una de ellas.

La formación de formaldehído (*Mecanismo 4-a*) permite cuantificar la vía 4.a ($\varphi_A = \varphi_{H_2CO}$). El monóxido de carbono (*Mecanismos 4-b y 4-c*) permite determinar las vías 4.b y 4.c ($\varphi_B + \varphi_C = \varphi_{CO}$), mientras que el isobutano, formado como consecuencia de las vías 4.a, 4.b y 4.c, permite determinar el rendimiento cuántico global ($\varphi_A + \varphi_B + \varphi_C = \varphi_{(CH_3)_3CH} = \varphi_{TMA}$). Los valores obtenidos fueron $\varphi_A = 0,32$; $(\varphi_B + \varphi_C) = 0,30$; $(\varphi_A + \varphi_B + \varphi_C) = 0,62$. Este valor es similar al rendimiento cuántico determinado mediante la cuantificación de la desaparición del TMA ($\varphi_{TMA} = 0,60$) y a los obtenidos por otros autores: propanal $\varphi_A = 0,28$; $\varphi_B = 0,32$; isobutanal $\varphi_A = 0,20$; $(\varphi_B + \varphi_C) = 0,40$.

4.2. Fotólisis del TMA en presencia de O₂

Los procesos en la atmósfera ocurren en presencia del componente reactivo mayoritario (oxígeno), por lo que se estudió la fotólisis en presencia de éste. La mezcla consistió en TMA (7,0 mbar) y oxígeno (1000 mbar), irradiado con una longitud de onda de 254 nm. En la *figura 4.4*, se muestran los espectros de: reactivo antes de la fotólisis ($t = 0$), luego de 20 minutos de fotólisis, productos (E₂₀ - E₀), y referencias de monóxido de carbono, alcohol terc-butílico, acetona e isobutano.

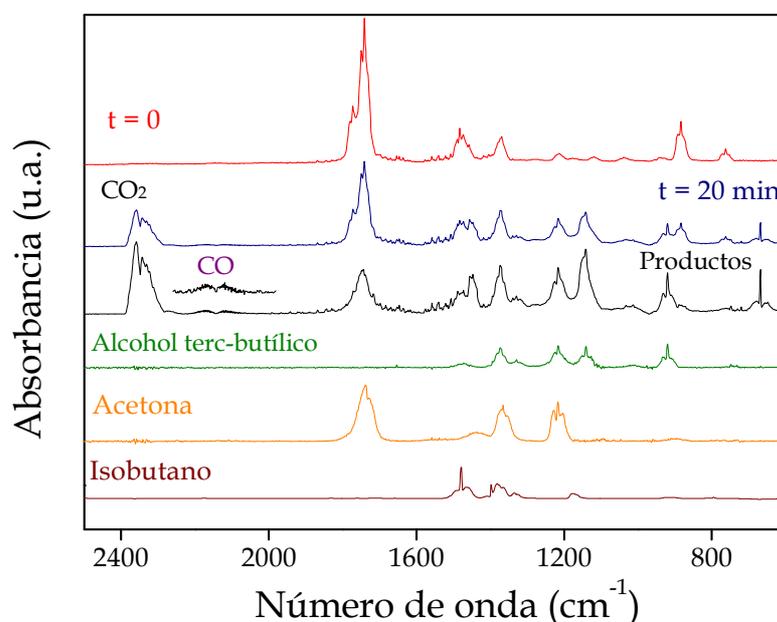
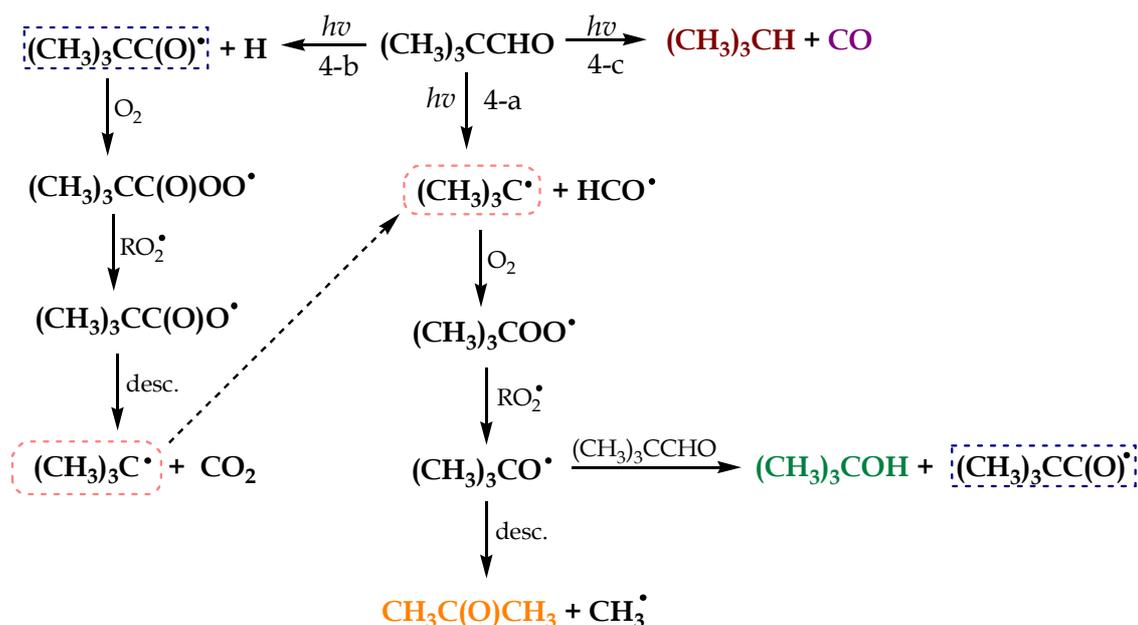


Figura 4.4. Identificación de productos de la fotólisis del TMA en presencia de oxígeno.

La formación de estos productos puede ser explicada a partir de las rupturas de la molécula (vías 4a-4c) y de subsecuentes reacciones planteadas en el *esquema 4.1*.

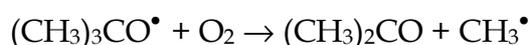


Esquema 4.1. Mecanismo para la fotólisis del TMA en presencia de O₂.

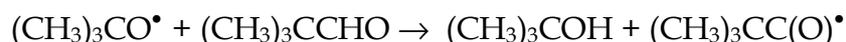
La ruptura del enlace C-C (vía 4-a) y C-H (vía 4-b) da lugar a la formación de los radicales (CH₃)₃C• y (CH₃)₃CC(O)•, respectivamente, que en presencia de O₂ forman los correspondientes radicales peróxido ((CH₃)₃COO• y (CH₃)₃CC(O)OO•).³

Particularmente, el radical (CH₃)₃CC(O)OO• puede reaccionar con otros radicales peróxidos presentes en el sistema y llevar a la formación del radical (CH₃)₃CC(O)O•, que por descomposición conduce a la formación de dióxido de carbono y del radical (CH₃)₃C• (resaltado en rojo en el esquema). Es decir, tanto la vía 4-a, como la vía 4-b, llevan a la formación del radical (CH₃)₃C• en la fotólisis de TMA en presencia de oxígeno.

Como se ha mencionado, el radical (CH₃)₃C• reacciona con O₂ y lleva a la formación del radical (CH₃)₃COO•, y posteriormente del radical (CH₃)₃CO•. Éste radical reacciona a través de dos vías: descomposición para dar lugar a la formación de acetona (k=800 s⁻¹),⁹



o bien reacción con la molécula de precursor para formar alcohol terc-butílico



Precisamente la presencia de esta última reacción en nuestro sistema impide la determinación del rendimiento cuántico de fotólisis del TMA en presencia de oxígeno, ya que éste al reaccionar el radical (CH₃)₃CO[•], lleva a que por cada fotón de luz absorbido por el TMA se observe la desaparición de más de una molécula de éste.

4.3. Fotooxidación del (CH₃)₃CCHO en presencia de NO₂

Como se mencionó anteriormente, los aldehídos en la tropósfera pueden reaccionar en fase gaseosa con radicales [•]OH, NO₃[•], átomos de cloro o fotolizarse. El proceso mayoritario de la desaparición de los aldehídos es la abstracción del átomo de hidrógeno aldehídico por radicales [•]OH, dando lugar a la formación de radicales acilo RC(O)[•],¹ los cuales, al reaccionar con oxígeno, llevan a la formación de radicales peroxiacilo RC(O)OO[•]. Éstos pueden reaccionar rápidamente con NO₂ para llevar a la formación de compuestos estables como los peroxiacil nitratos, RC(O)OONO₂, o con NO para formar nitratos. Los peroxinitratos son irritantes oculares y de las vías respiratorias, aportan a la formación del smog fotoquímico,¹⁰ y pueden transportar los NO_x desde su origen hasta lugares remotos.¹¹

A partir de esto, la degradación atmosférica del TMA iniciada por radicales [•]OH en presencia de NO₂ puede conducir a la formación del (CH₃)₃CC(O)OONO₂, lo cual conlleva la necesidad de conocer su tiempo de vida atmosférico para predecir su posible impacto en la atmósfera.

4.3.1 Síntesis y purificación del (CH₃)₃CC(O)OONO₂ (DMPPN) y (CH₃)₃CONO₂ (TBN)

Para las síntesis de DMPPN, se prepararon mezclas de 7,0 mbar de TMA; 2,5 mbar de Cl₂; 3,0 mbar de NO₂; y 1000 mbar de O₂. Las síntesis se llevaron a cabo en un balón de vidrio utilizando lámparas negras ($\lambda > 360$ nm) a una temperatura de 298 K.

Con el fin de establecer el tiempo óptimo para la síntesis del peroxinitrato, se siguió la variación temporal de reactivos y productos por espectroscopia infrarroja. En la *figura 4.5*, se muestran los espectros obtenidos a diferentes tiempos. En el espectro inicial ($t = 0$ min), se observan las señales del TMA y el NO₂ (1602 cm⁻¹). En los siguientes espectros se observa la disminución de los picos correspondientes a reactivos y la aparición de nuevos picos correspondientes a productos, entre ellos dióxido de carbono y peroxinitrato.

En base a estos resultados se escogió $t = 15$ min como el tiempo más adecuado para la fotooxidación, dado que como se puede observar en la figura (señales a 790, 1000 y 1058 cm⁻¹), después de este tiempo no hay variaciones substanciales en la cantidad de peroxinitrato formado.

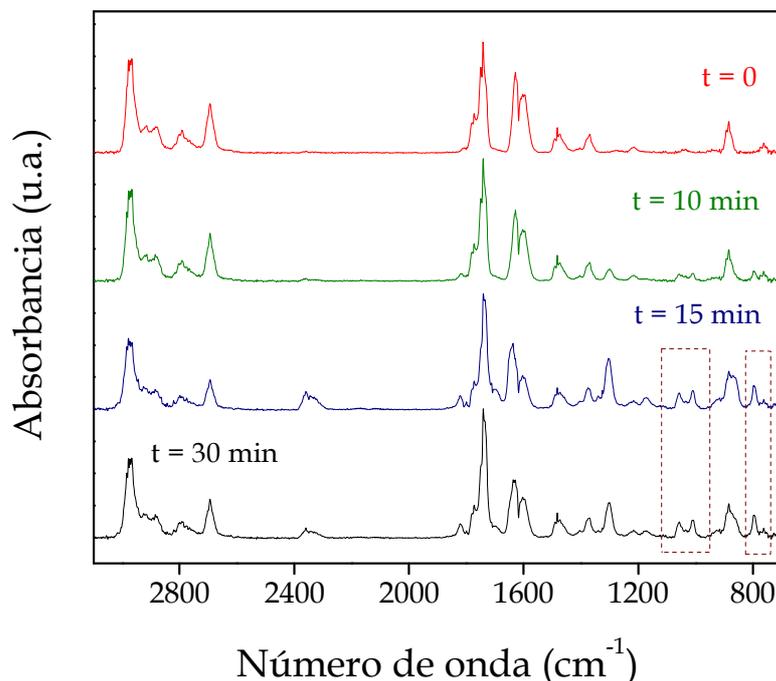


Figura 4.5. Espectros infrarrojos obtenidos en la síntesis del DMPPN.

Tal como se explicó en el Capítulo 2 para la purificación del peroxinitrato, la mezcla resultante de la fotooxidación se hizo pasar a través de las U del equipo de alto vacío (todas ellas a una temperatura de 87 K) para remover el exceso de oxígeno, monóxido y dióxido de carbono formado. Posteriormente, se destiló la mezcla entre 193 K y 153 K para eliminar el ClNO y HCl. La mezcla remanente conteniendo peroxinitrato, nitrato y TMA se destiló nuevamente usando temperaturas desde 223 K a 193 K, obteniendo el peroxinitrato con pequeñas cantidades de nitrato como impureza. El porcentaje de impureza, medida por espectroscopia infrarroja usando como referencia el espectro puro del nitrato, fue menor al 2%.

El TBN se obtuvo realizando una síntesis con las mismas condiciones mencionadas anteriormente, sólo que los tiempos de fotólisis fueron más largos para garantizar que todo el NO₂ y el TMA contenidos en la mezcla reaccionaran completamente, que el peroxinitrato formado a tiempos cortos se

descompusiera térmicamente y a través de reacciones subsiguientes llevara a la formación del nitrato. Terminada la fotólisis, se eliminó el exceso de oxígeno, monóxido y dióxido de carbono, lo cual permitió obtener el espectro infrarrojo del correspondiente nitrato puro.

4.3.2 Sección eficaz de absorción IR

Se determinaron las secciones eficaces de absorción infrarroja del peroxinitrato y nitrato obtenidos experimentalmente. Las secciones eficaces se calcularon usando la *ecuación 1* (Capítulo 2). Los intervalos de presiones empleadas para el nitrato y peroxinitrato fueron 0,6 - 3,3 y 1,0 - 6,0 mbar, respectivamente.

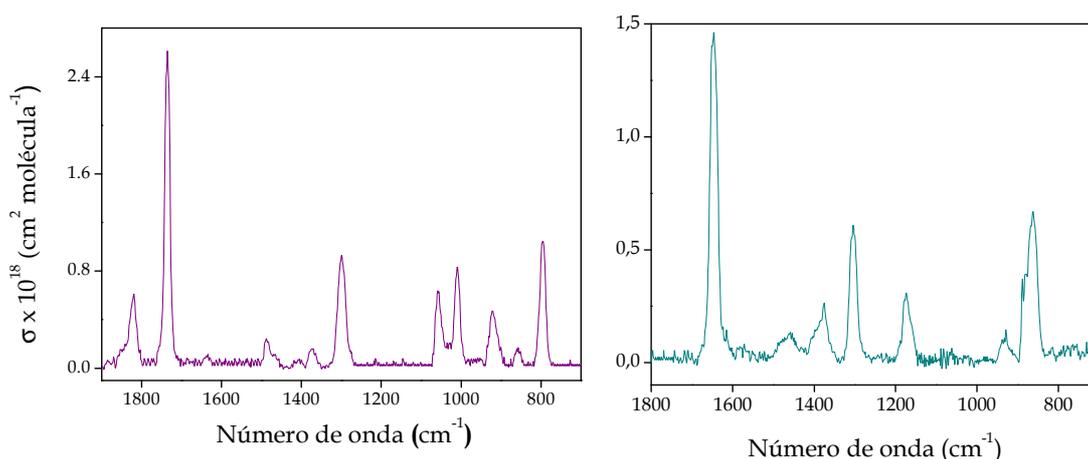


Figura 4.6. Sección eficaz IR de DMPPN (—) y del tert butil nitrato, TBN (—).

Como se observa en la *figura 4.6*, las principales bandas de absorción características del peroxinitrato son 790, 1000, 1058, 1300, 1735, 1820 cm⁻¹, lo cual se condice con la información reportada por Jagiella y col. para este peroxinitrato.¹²

En la *tabla 4.1.* se listan las secciones eficaces de las bandas características del DMPPN y su comparación con otros peroxiacil nitratos como el PAN (CH₃C(O)OONO₂, peroxiacetilnitrato), PPN (CH₃CH₂C(O)OONO₂, peroxypropionilnitrato), PnBN (CH₃(CH₂)₂C(O)OONO₂, peroxi-n-butil nitrato)¹³. Los errores correspondientes a las secciones eficaces se muestran entre paréntesis.

Tabla 4.1. Secciones eficaces de PAN, PPN, PnBN y DMPPN.

$\sigma \times 10^{19}$ (cm² molecula⁻¹)

ν (cm ⁻¹)	PAN ^a	PPN ^a	PnBN ^a	DMPPN ^b	Asignaciones
790				9,44 (0,09)	$\delta(\text{NO}_2)$
794	9,5 (0,2)				
796		9,04 (0,09)	5,40 (0,09)		
1000				7,53 (0,08)	$\nu(\text{C-O})$
1037			2,59 (0,05)		
1044		2,70 (0,09)			
1163	12,1 (0,3)				
1735				23,8 (0,2)	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$
1738		20,6 (0,2)			
1741	23,9 (0,6)		14,5 (0,2)		
1820				5,4 (0,5)	$\nu(\text{C=O})$
1834			6,63 (0,06)		
1835		5,97 (0,07)			
1842	7,4 (0,3)				

a) Tomado de bibliografía ¹³
b) Esta tesis ⁴

Se determinaron además las áreas de las bandas (cm molecula⁻¹) para el DMPPN: $(1,7 \pm 0,3) \times 10^{-17}$ a 790 cm⁻¹ (intervalo de integración 818–773); $(1,1 \pm 0,2)$ a 1000 cm⁻¹ (intervalo de integración 1026 - 987); $(3,5 \pm 0,4) \times 10^{-17}$ a 1735 cm⁻¹ (intervalo de integración 1765–1711) y $(1,7 \pm 0,3) \times 10^{-17}$ a 1820 cm⁻¹ (intervalo de integración 1865 - 1787).

En forma similar, se obtuvieron las áreas para los picos característicos del TBN: $(1,4 \pm 0,3) \times 10^{-17}$ a 862 cm⁻¹ (intervalo de integración 879–836) y $(2,5 \pm 0,3) \times 10^{-17}$ a 1648 cm⁻¹ (intervalo de integración 1675–1615). Particularmente el área de este último pico coincide con el promedio informado en literatura para nitratos similares.^{14,15}

4.3.3 Estudio conformacional del DMPPN

Los cálculos computacionales se realizaron en fase gaseosa. Se determinaron los posibles conformeros empleando el programa PC Spartan Pro. A los conformeros más estables se les realizaron optimizaciones completas de geometría, seguidos por el cálculo analítico de frecuencias para determinar la naturaleza del punto estacionario, usando el programa computacional Gaussian 09.¹⁶

Como método de cálculo se utilizó la teoría funcional de la densidad (DFT) con un híbrido B3LYP y una base 6-31++G(d,p). En la *figura 4.7.*, se muestra el conformero más estable. En la tabla 4.2., se muestran los parámetros optimizados para este conformero.

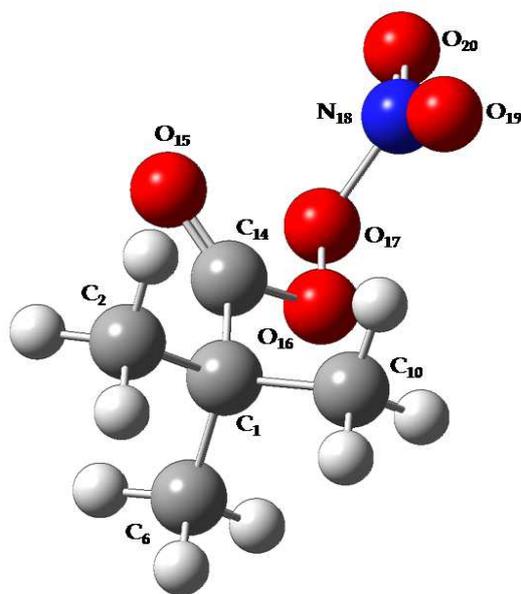


Figura 4.7. Conformero más estable de DMPPN.

Tabla 4.2. Parámetros geométricos del conformero más estable del DMPPN.

Parámetros Geométricos					
Distancia (Å)		Ángulos (°)		Ángulos diedros (°)	
C ₁ -C ₂	1,54	C ₁ -C ₂ -H _{3,4}	111,4	δ(C-O-O-N)	86,5
C ₁ -C ₆	1,54	C ₁ -C ₂ -H ₅	109,2	δ(O-C-O-O)	-6,42
C ₁ -C ₁₀	1,54	C ₁ -C ₆ -H ₇	111,3		
C ₁ -C ₁₄	1,53	C ₁ -C ₆ -H ₈	111,6		
C ₂ -H _{3,4,5}	1,09	C ₁ -C ₆ -H ₉	109		
C ₆ -H _{7,8,9}	1,09	C ₁ -C ₁₀ -H ₁₁	111,8		
C ₁₀ -H _{11,12,13}	1,09	C ₁ -C ₁₀ -H ₁₂	111,3		
C ₁₄ -O ₁₅	1,18	C ₁ -C ₁₀ -H ₁₃	108,9		
C ₁₄ -O ₁₆	1,41	C ₁ -C ₁₄ -O ₁₅	128,9		
O ₁₆ -O ₁₇	1,40	C ₁ -C ₁₄ -O ₁₆	108,9		
N ₁₈ - O ₁₇	1,52	O ₁₅ -C ₁₄ -O ₁₆	122		
N ₁₈ - O _{19,20}	1,19	C ₁₄ -O ₁₆ -O ₁₇	111,9		
		O ₁₆ -O ₁₇ -N ₁₈	109,8		
		O ₁₇ -N ₁₈ -O ₁₉	116,6		
		O ₁₇ -N ₁₈ -O ₂₀	109,5		

Calculado con Gaussian09.¹⁶

El valor calculado para δ(C-O-O-N) es 86,5°, similar a los valores reportados por Vila para el C₃H₇OC(O)OONO₂ (87,7°),¹⁷ Bossolasco¹⁸ (87,8°) y Badenes y Cobos¹⁹ (85,9°) para el C₂H₅OC(O)OONO₂. La distancia de enlace O-O (1,40 Å) es la misma que la reportada por Vila y col.¹⁷

En la *figura 4.8.*, se muestra el espectro calculado del conformero más estable y su comparación con el experimental. Se observa una buena correlación entre las intensidades relativas de los principales picos de ambos espectros.

Los cálculos presentan discrepancias en las frecuencias calculadas con respecto al espectro experimental. Esto puede deberse a diferencias sutiles entre las frecuencias experimentales y calculadas para cada conformero, las cuales

son mayores a la resolución del espectro experimental. También se observa un corrimiento promedio de 20 cm⁻¹ hacia mayores números de onda, lo cual está de acuerdo con los errores típicos esperables para las frecuencias vibracionales calculadas con el método empleado (10%). Teniendo en cuenta esto y la gran cantidad de modos vibracionales que posee la molécula, el acuerdo entre el espectro calculado y experimental puede considerarse bueno.

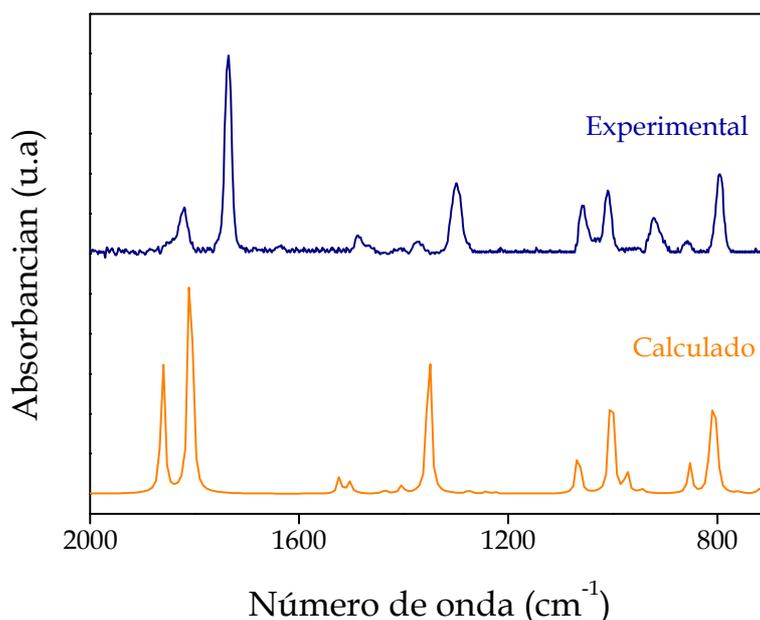


Figura 4.8. Espectros del DMPPN experimental y calculado.

4.3.4 Identificación de productos y determinación del mecanismo de reacción

La caracterización del DMPPN y del TBN, principales productos carbonados en la fotooxidación del TMA, permitió la cuantificación de ambos y la determinación del mecanismo de reacción del aldehído.

En la figura 4.9., se muestran los espectros de la fotooxidación obtenidos a 0 y 15 minutos de fotooxidación, los productos de reacción y los espectros de

referencia del peroxinitrato y nitrato. Luego de la sustracción del DMPPN y TBN al espectro de productos, se obtuvo el espectro residual donde no se observaron bandas infrarrojas que sugirieran la formación de otros productos.

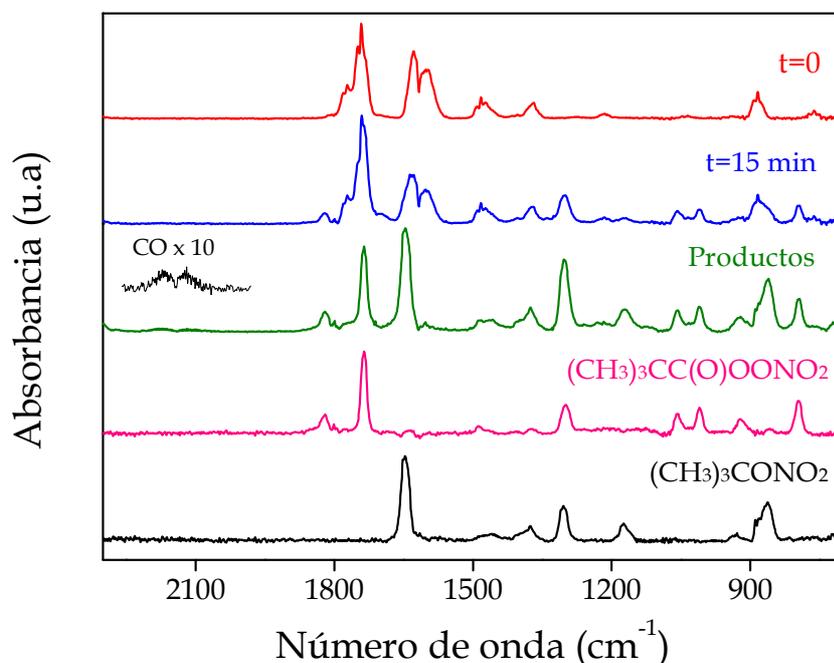
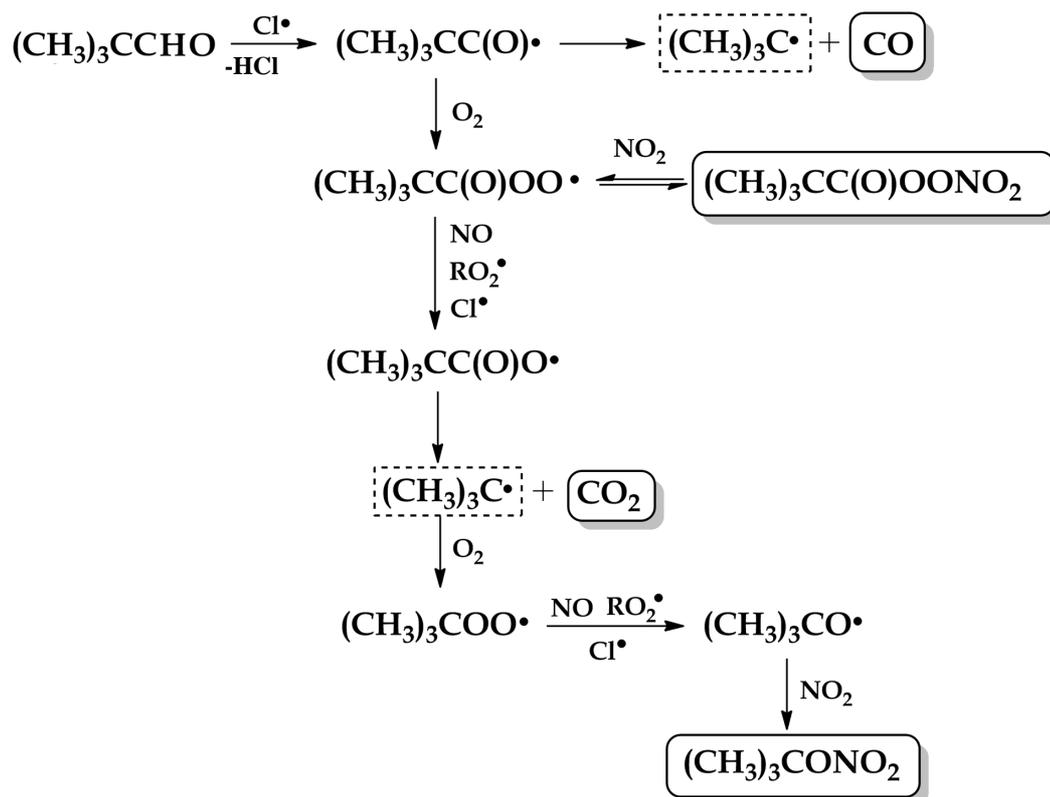


Figura 4.9. Identificación de productos de la fotooxidación del TMA en presencia de NO₂.

En base a los resultados obtenidos, se postuló el mecanismo de reacción correspondiente al *esquema 4.2*. El átomo de cloro producido en la fotólisis reacciona rápidamente con el TMA ($k = (1,15 \pm 0,30) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecu}^{-1} \text{ s}^{-1}$)¹ abstrayendo el hidrógeno del carbono carbonílico, para formar el radical (CH₃)₃CC(O)•. Éste puede seguir reaccionando con oxígeno para formar el radical (CH₃)₃CC(O)OO•, o descomponerse ($k = 4,3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$) y formar el radical (CH₃)₃C• y CO.²⁰



Esquema 4.2. Mecanismo de la fotooxidación del TMA en presencia de NO₂.

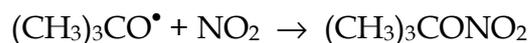
En presencia de altas concentraciones de NO₂, el radical peróxido puede llevar a la formación del DMPPN o reaccionar con NO (producto de la fotólisis del NO₂) para formar el radical (CH₃)₃CC(O)O[•] y, finalmente, a la formación del TBN. El nitrato también puede formarse a partir del mismo radical formado por la lenta descomposición térmica del peroxinitrato. Cabe destacar que en el análisis de los espectros infrarrojos de productos de reacción no se observó la formación de acetona, lo cual se condice con el hecho de que, a las concentraciones de NO₂ como las presentes en este sistema ($\approx 7 \times 10^{16}$ molécula cm⁻³), la relación entre la velocidad de descomposición del radical (CH₃)₃CO[•] para llevar a la formación de acetona: ^{1,9,12}



$$v_{\text{descomposición}} = k_{\text{descomposición}}[(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet]$$

$$k_{\text{descomposición}} = 1,4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$$

y la velocidad de reacción entre el radical (CH₃)₃CO• y NO₂ para llevar a la formación de (CH₃)₃CONO₂:⁹



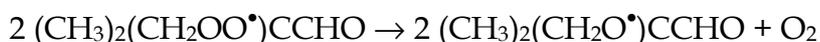
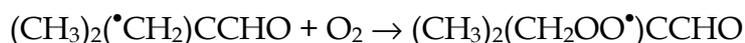
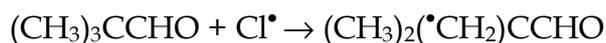
$$k_{\text{NO}_2} = 3,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

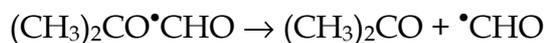
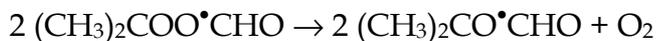
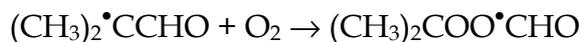
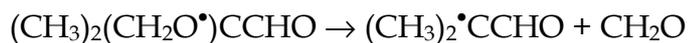
$$v_{\text{NO}_2} = k_{\text{NO}_2} [(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet][\text{NO}_2]$$

$$\frac{v_{\text{descomposición}}}{v_{\text{NO}_2}} = \frac{1,4 \times 10^3}{3,5 \times 10^{-11} \times 7 \times 10^{16}} \approx \frac{1}{2000}$$

Es decir, que la reacción del radical (CH₃)₃CO• con NO₂ se ve más favorecida que su descomposición, por lo que se da la formación de nitrato casi exclusivamente.

Como puede observarse, en el mecanismo se plantea solamente el ataque al H del carbono carbonílico y no a los grupos metilo, debido a que no se observa la formación de acetona tal como se esperaría en este último caso, a partir de la siguiente secuencia de reacciones planteadas por Le Crâne y col. en su estudio cinético de degradación del TMA en ausencia de NO₂.¹





Con el fin de aportar evidencias en la determinación del mecanismo de reacción propuesto, se utilizó el programa de modelado cinético KINTECUS²¹. En la *tabla 4.3.*, se encuentra la lista con los valores de las constantes de velocidad de reacción tomadas de literatura, las obtenidas experimentalmente en este trabajo y las que fueron supuestas a partir de reacciones similares, cuando los datos cinéticos no estaban disponibles en bibliografía.

Tabla 4.3. Constantes de reacción usadas para el modelado cinético.

Constante de velocidad (k)	Reacción	Comentarios/referencia
3,7 x 10 ⁻⁴	Cl ₂ → 2 Cl [•]	Experimental
4,0 x 10 ⁻⁴	NO ₂ → NO + O [•]	Experimental
1,0 x 10 ⁻¹¹	O [•] + NO ₂ → NO + O ₂	22
1,1 x 10 ⁻¹²	O [•] + NO → NO ₂	23
1,2 x 10 ⁻¹⁰	(CH ₃) ₃ CCHO + Cl [•] → (CH ₃) ₃ CC(O) [•] + HCl	(Desde (0,9 - 1,5) x 10 ⁻¹⁰) 1
1,2 x 10 ⁻¹²	(CH ₃) ₃ CCHO + O [•] → (CH ₃) ₃ CC(O) [•] + [•] OH	Similar (CH ₃) ₂ CHCHO + O [•] 24, 25
2,7 x 10 ⁻¹¹	(CH ₃) ₃ CCHO + [•] OH → (CH ₃) ₃ CC(O) [•] + H ₂ O	26
3,2 x 10 ⁻¹²	(CH ₃) ₃ CC(O) [•] + O ₂ → (CH ₃) ₃ CC(O)OO [•]	12
4,3 x 10 ⁵	(CH ₃) ₃ CC(O) [•] → (CH ₃) ₃ C [•] + CO	(Desde (2,5 - 4,5) x 10 ⁵) 20
2,8 x 10 ⁻¹²	(CH ₃) ₃ CC(O)OO [•] + NO ₂ → (CH ₃) ₃ CC(O)OONO ₂	(Similar CH ₃ C(O)OO + NO ₂) 27
1,5 x 10 ⁻⁴	(CH ₃) ₃ CC(O)OONO ₂ → (CH ₃) ₃ CC(O)OO [•] + NO ₂	Este trabajo
7,7 x 10 ⁻¹¹	(CH ₃) ₃ CC(O)OO [•] + Cl [•] → (CH ₃) ₃ CC(O)O [•] + ClO [•]	(Similar a CH ₃ OO + Cl [•]) 9
3,0 x 10 ⁻¹¹	(CH ₃) ₃ CC(O)OO [•] + NO → (CH ₃) ₃ CC(O)O [•] + NO ₂	22
1,45 x 10 ⁻¹¹	2 (CH ₃) ₃ CC(O)OO [•] → 2 (CH ₃) ₃ CC(O)O [•] + O ₂	1
1,0 x 10 ⁹	(CH ₃) ₃ CC(O)O [•] → (CH ₃) ₃ C [•] + CO ₂	(Descomposición rápida) 1
3,5 x 10 ⁻¹²	(CH ₃) ₃ C [•] + O ₂ → (CH ₃) ₃ COO [•]	20
7,7 x 10 ⁻¹¹	(CH ₃) ₃ COO [•] + Cl [•] → (CH ₃) ₃ CO [•] + ClO [•]	23
4,3 x 10 ⁻¹²	(CH ₃) ₃ COO [•] + NO → (CH ₃) ₃ CO [•] + NO ₂	28
2,1 x 10 ⁻¹³	(CH ₃) ₃ COO [•] + NO → (CH ₃) ₃ CONO ₂	29
1,4 x 10 ⁻¹¹	2 (CH ₃) ₃ COO [•] → 2 (CH ₃) ₃ CO [•] + O ₂	(Desde 1 a 2 x 10 ⁻¹¹) 1, 10
2,5 x 10 ⁻¹¹	(CH ₃) ₃ CO [•] + NO → (CH ₃) ₃ CONO	30
3,5 x 10 ⁻¹¹	(CH ₃) ₃ CO [•] + NO ₂ → (CH ₃) ₃ CONO ₂	9
1,25 x 10 ⁻¹¹	(CH ₃) ₃ CC(O)OO [•] + (CH ₃) ₃ COO [•] → (CH ₃) ₃ CC(O)O [•] + (CH ₃) ₃ CO [•] + O ₂	10
1,4 x 10 ³	(CH ₃) ₃ CO [•] → CH ₃ C(O)CH ₃ + CH ₃ [•]	(Desde 800 a 2000) 1,30,12,9

Unidades: reacciones unimoleculares (s⁻¹). Reacciones bimoleculares (cm³ molécula⁻¹ s⁻¹)

En la figura 4.10., se muestra la variación de reactivos y productos obtenidos experimentalmente y mediante el modelado cinético. Se puede observar que, si bien no hay un ajuste exacto de los datos experimentales con los calculados (posiblemente como consecuencia de lo complejo del mecanismo

de reacción y de errores experimentales en la cuantificación de reactivos y productos) hay una buena correlación entre ambos.

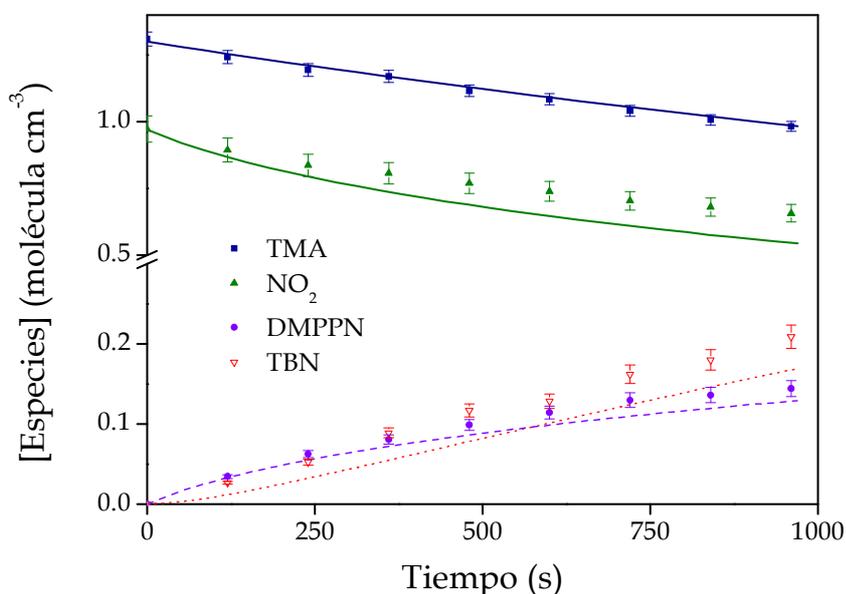
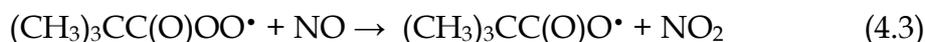


Figura 4.10. Fotólisis del TMA en presencia de NO₂. Variación temporal de reactivos y productos medidas experimentalmente (símbolos) y obtenidas mediante el modelado (líneas).

4.4. Estabilidad térmica del DMPPN y tiempos de vida

Se determinó la dependencia con la temperatura entre 293 y 308 K a 10 mbar, y con la presión entre 6 y 1000 mbar a 293 K. Se adicionó exceso de monóxido de nitrógeno al sistema en cantidad suficiente para atrapar los radicales peroxido formados en la descomposición térmica y nitrógeno hasta alcanzar la presión total deseada:



Como se mencionó en el capítulo 2, debido a que la concentración de NO₂ aumenta en el tiempo como consecuencia de las reacciones 4.1 y 4.3, la velocidad de *reacción* 4.2 también se verá modificada. En estas condiciones, la constante de velocidad de desaparición del peroxinitrato no se corresponde estrictamente con el valor de $k_{4.1}$ y, por lo tanto, ésta debe ser corregida usando la expresión:

$$k_{4.1} = 1 + \left[\frac{k_{4.2}[\text{NO}_2]}{k_{4.3}[\text{NO}]} \right]$$

Esta ecuación ha sido usada por otros autores y, para este sistema, la corrección fue menor al 2%.^{10, 31-35} Los valores de $k_{4.2}$ ($2,8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y $k_{4.3}$ ($3,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$) fueron tomados de bibliografía, en tanto que las concentraciones de dióxido y monóxido de nitrógeno fueron las presentes en nuestro sistema experimental: $[\text{NO}] \approx 7 \times 10^{16} \text{ molécula cm}^{-3}$, $[\text{NO}_2] < 1 \times 10^{15} \text{ molécula cm}^{-3}$.

La desaparición del DMPPN fue estudiada siguiendo su banda característica a 1735 cm^{-1} . La *figura 4.11*, muestra la dependencia de la constante de velocidad $k_{4.1}$ con la presión total del sistema. Se observó que no hay una dependencia significativa más allá de los 500 mbar. Los experimentos utilizados para obtener la energía de activación a altas presiones fueron llevadas a cabo a 1000 mbar, con el fin de estar en condiciones atmosféricas y en el límite de altas presiones.

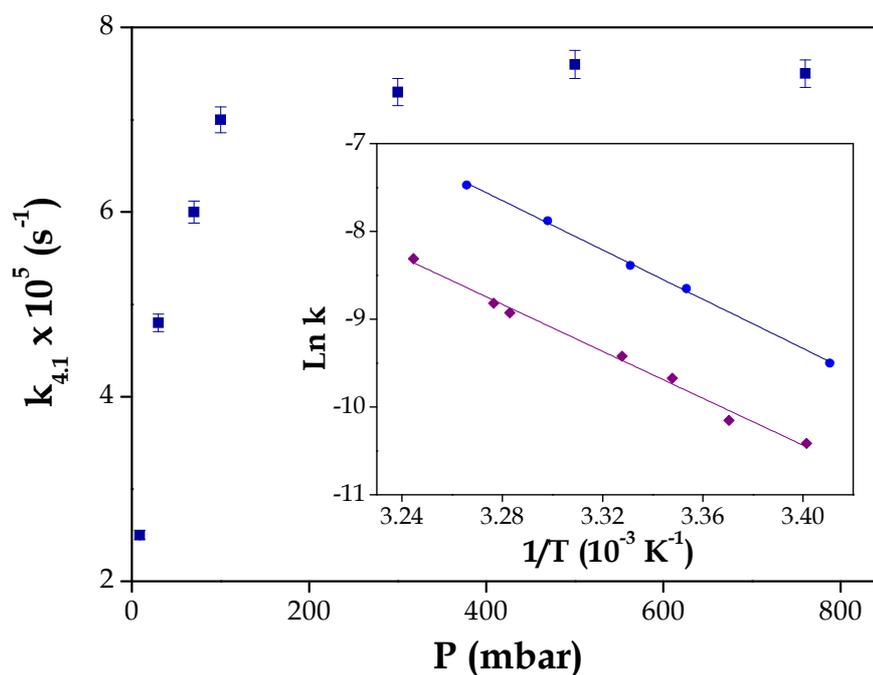


Figura 4.11. Descomposición térmica del DMPPN en función de la presión total a 293 K. El gráfico insertado muestra los resultados en función de la temperatura a 9,0 mbar (■) y 1000 mbar (●) de presión total.

La energía de activación (E_a) y el factor preexponencial (A) fueron obtenidos a 9,0 y 1000 mbar: $E_a = (109 \pm 3)$ kJ/mol; $A = 1,7 \times 10^{15}$ s⁻¹ y $E_a = (117 \pm 3)$ kJ/mol; $A = 5,2 \times 10^{16}$ s⁻¹, respectivamente. Como se puede ver, la pendiente decrece cuando la presión total disminuye, lo cual es consecuente con la teoría de velocidad de reacción unimolecular, tal como se discutió en el Capítulo 2.

Los parámetros cinéticos obtenidos a 1000 mbar son similares a los que se encuentran disponibles en la bibliografía para los peroxinitratos más abundantes encontrados en la atmósfera, como lo son el PAN ($E_a = 113$ kJ/mol; $A = 2,5 \times 10^{16}$ s⁻¹) y PPN ($E_a = 116$ kJ/mol; $A = 7,2 \times 10^{16}$ s⁻¹), mostrando que todos ellos tienen estabilidades térmicas similares.³⁶

El tiempo de vida térmico ($\tau = 1/k_{\text{term}}$) del peroxinitrato y la variación con la altura, fue calculada con los parámetros cinéticos obtenidos experimentalmente. En la *figura 4.12*, se presenta esta variación para el PAN, PPN y DMPPN. Como se puede observar, el tiempo de vida para todos ellos es de aproximadamente uno o dos días a dos kilómetros de altura, y de varias semanas a cuatro kilómetros, alcanzando valores tan altos como años cerca de la tropopausa. Por otra parte, el tiempo de vida del DMPPN es mayor que el del PAN, sugiriendo que, de formarse y llegar a la atmósfera, éste podría actuar como una especie reservoria.

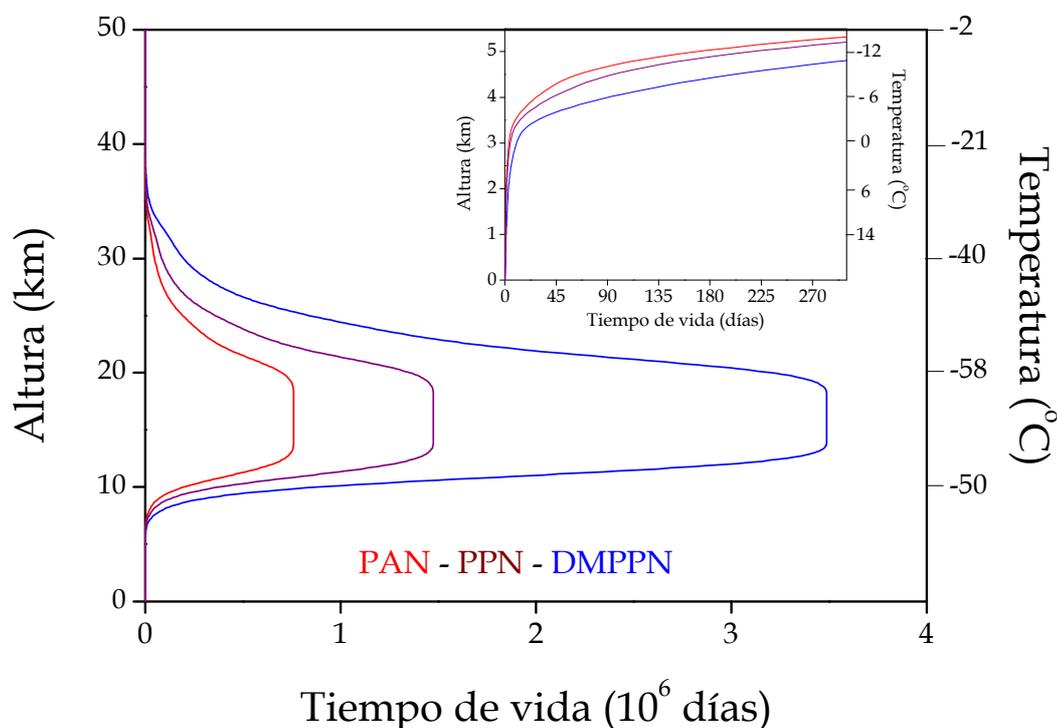


Figura 4.12. Perfiles de tiempo de vida térmico para diferentes peroxinitratos.

En resumen, este estudio permitió la determinación de los mecanismos de reacción, tanto de fotólisis con longitudes de onda de 254 nm, como de fotooxidación iniciada por átomos de cloro para el trimetilacetaldehído. Se

sintetizó y purificó el peroxinitrato (DMPPN) formado en la fotooxidación, con el fin de estudiar su estabilidad térmica. Los valores obtenidos de la energía de activación para su descomposición térmica permitieron comparar su estabilidad con el de otras familias. Este estudio también permitió establecer los tiempos de vida térmico del DMPPN, los cuales son similares a otros peroxinitratos medidos en la atmósfera, por lo que éste podría actuar como reservorio de radicales (CH₃)₃CC(O)OO• y NO₂.

4.5. Referencias

1. Le Cráne, J. P.; Villenave, E.; Hurley, M. D.; Wallington, T. J.; Nishida, S.; Takahashi, K.; Matsumi, Y., Atmospheric chemistry of pivalaldehyde and isobutyraldehyde: kinetics and mechanisms of reactions with Cl atoms, fate of (CH₃)₃CC(O) and (CH₃)₂CHC(O) radicals, and self-Reaction kinetics of (CH₃)₃CC(O)O₂ and (CH₃)₂CHC(O)O₂ radicals. *J. Phys. Chem. A*: **2004**, *108* (5), 795-805.
2. Calvert, J.G.; Mellouki, A.; Orlando, J.J.; Pilling, M.J.; Wallington, T. J., *The mechanism of atmospheric oxidation of the oxygenates*. Oxford University Press, **2011**, pp 992-995.
3. Zhu, L.; Cronin, T.; Narang, A., Wavelength-dependent photolysis of i-pentanal and t-pentanal from 280 to 330 nm. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7248-7253.
4. Henao, D. Argüello, G. A. Malanca, F. E. , Chlorine initiated photooxidation of (CH₃)₃CC(O)H in the presence of NO₂ and photolysis at 254 nm. Synthesis and thermal stability of (CH₃)₃CC(O)OONO₂. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2015**, *299*, 62-66.
5. Meller, R.; Moortgat, G. K., CF₃C(O)Cl: temperature-dependent (223-298 K) absorption cross-sections and quantum yields at 254 nm. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, *108*, 105-116.
6. Weibel, D. E.; Argüello, G. A.; Staricco, E. R. de; Staricco, E. H., Quantum yield in the gas phase photolysis of perfluoroacetyl chloride: a comparison with related compounds. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1995**, *86*, 27-31.
7. Fraire, J.C.; Argüello, G.A.; Malanca, F.E., Atmospheric chemistry of 2-ethyl hexanal: photochemistry and oxidation in the presence of NO₂. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2011**, *223*, 165- 171.
8. Desai, J.; Heicklen, J.; Bahta, A.; Simonaitis, R., The photo-oxidation of i-C₃H₇CHO vapour *J. Photochem.* **1986**, *34*, 137-164.

9. Atkinson, R., Atmospheric reactions of alkoxy and β -hydroxyalkoxy radicals. *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, 29 (2), 99-111.
10. Tomas, A.; Lesclaux, R., Self-reaction kinetics of the (CH₃)₂CHC(O)O₂ and (CH₃)₃CC(O)O₂ acylperoxy radicals between 275 and 363 K. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 319, 521-528.
11. Herring, J. A.; Jaffe, D. A.; Beine, H. J.; Madronich, S.; Blake, D. R., High-latitude springtime photochemistry. Part II: Sensitivity studies of ozone production. *J. Atmos. Chem.* **1997**, 27 (2), 155-178.
12. Jagiella, S.; Libuda, H. G.; Zabel, F., Thermal stability of carbonyl radicals Part I. Straight-chain and branched C₄ and C₅ acyl radicals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2 (6), 1175-1181.
13. S. Glavas; Moschonas, N., Determination of PAN, PPN, PnBN and selected pentyl nitrates in Athenes, Greece. *Atmos. Environ.* **2001**, 35 (32), 5467-5475.
14. Tuazon, E. C.; Aschmann, S. M.; Atkinson, R., Products of the gas-phase reaction of the OH radical with the dibasic ester CH₃OC(O)CH₂CH₂CH₂C(O)OCH₃. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33 (17), 2885-2890.
15. Cavalli, F.; Barnes, I.; Becker, K. H., FT-IR kinetic and product study of the OH radical and Cl-atom-initiated oxidation of dibasic esters. *Int. J. Chem. Kinet.* **2001**, 33 (7), 431-439.
16. Gaussian 09, Revision E.01, 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, J. A., Jr.; 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, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

17. Vila, J. A.; Argüello, G. A.; Malanca, F. E., Photolysis of n-propyl formate in the presence of O₂ and NO₂: peroxy formyl propyl nitrate CH₃CH₂CH₂OC(O)OONO₂. Synthesis and characterization. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (2), 241-246.

18. Bossolasco, A. G.; Malanca, F. E.; Argüello, G. A., Peroxy ethoxyformyl nitrate, CH₃CH₂OC(O)OONO₂. Spectroscopic and thermal characterization. *J. Photochem. Photobiol. A* **2011**, *221*, 58-63.

19. Badenes, M. P., Cobos, C. J., Quantum chemical study of the atmospheric C₂H₅C(O)OONO₂ (PPN) molecule and of the C₂H₅C(O)OO and C₂H₅C(O)O radicals. *Theochem* **2008**, *856*, 59-70.

20. Dusanter, S.; Elmaimouni, L.; Fittschen, C.; Lemoine, B.; Devolder, P., Falloff curves for the unimolecular decomposition of two acyl radicals: RCO (+M) → R + CO (+M) by pulsed laser photolysis coupled to time-resolved infrared diode laser absorption. *Int. J. Chem. Kinet* **2005**, *37*, 611-624.

21. Ianni, J. C., Kintecus, Windows Version 2.80. **2002**.

22. Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Rossi, M. J.; Troe, J., Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of O_x, HO_x, NO_x and SO_x species. *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4* (6), 1461-1738.

23. DeMore, W.B.; Sander, S. P.; Golden, D.M.; Hampson, R.F.; Kurylo, M.J.; Howard, C.J.; Ravishankara, A.R.; Kolb, C.J.; Molina, M.J, Chemical kinetic and photochemical data for use in stratospheric modeling: evaluation No.11 of the NASA panel for data evaluation. *JPL Publication* **1994**, 26-94

24. Singleton, D.L.; Irwin, R.S.; Cvetanovic, R. J., Arrhenius parameters for the reaction of O(³P) atoms with several aldehydes and the trend in aldehydic CH bond dissociation energies. *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 3317-3321.
25. Herron, J. T., Evaluated chemical kinetic data for the reactions of atomic oxygen O(³P) with saturated organic compounds in the gas phase. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, 967-1026.
26. D'Anna, B.; Andresen, O.; Gefen, Z.; Nielsen, C. J., Kinetic study of OH and NO₃ radical reactions with 14 aliphatic aldehydes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3* (15), 3057-3063.
27. Sehested, J.; Christensen, L. K.; Mogelberg, T.; Nielsen, O. J.; Wallington, T. J.; Guschin, A.; Orlando, J. J.; Tyndall, G. S., Absolute and relative rate constants for the reactions CH₃C(O)O₂ + NO and CH₃C(O)O₂ + NO₂ and thermal stability of CH₃C(O)O₂NO₂. *J. Phys. Chem. A*: **1998**, *102* (10), 1779-1789.
28. Langer, S.; Ljungstroem, E.; Ellermann, T.; Nielsen, O. J.; Sehested, J., Pulse radiolysis study of reactions of alkyl and alkylperoxy radicals originating from methyl tert-butyl ether in the gas phase. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240* (5,6), 499-505.
29. Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; Winer, A. M., Alkyl nitrate formation from the reaction of a series of branched RO₂ radicals with NO as a function of temperature and pressure. *J. Atmos. Chem.* **1987**, *5* (1), 91-102.
30. Blitz, M.; Pilling, M. J.; Robertson, S. H.; Seakins, P. W., Direct studies on the decomposition of the tert-butoxy radical and its reaction with NO. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1* (1), 73-80.
31. Christensen, L. K.; Wallington, T. J.; Guschin, A.; Hurley, M. D., Atmospheric degradation mechanism of CF₃OCH₃. *J. Phys. Chem. A*: **1999**, *103* (21), 4202-4208.
32. Zabel, F.; Kirchner, F.; Becker, K. H., Thermal decomposition of CF₃C(O)O₂NO₂, CClF₂C(O)O₂NO₂, CCl₂FC(O)O₂NO₂, and CCl₃C(O)O₂NO₂. *Int. J. Chem. Kinet.* **1994**, *26* (8), 827-845.

33. Sehested, J.; Christensen, L. K.; Nielsen, O. J.; Bilde, M.; Wallington, T. J.; Schneider, W. F.; Orlando, J. J.; Tyndall, G. S., Atmospheric chemistry of acetone: kinetic study of the CH₃C(O)CH₂O₂ + NO/NO₂ reactions and decomposition of CH₃C(O)CH₂O₂NO₂. *Int. J. Chem. Kinet.* **1998**, *30* (7), 475-489.
34. Henao, D.; Malanca, F. E.; Chiappero, M. S.; Argüello, G. A., Thermal stability of peroxy acyl nitrates formed in the oxidation of C_xF_{2x+1}CH₂C(O)H (x = 1,6) in the presence of NO₂. *J. Phys. Chem. A.* **2013**, *117*, 3625–3629.
35. Bossolasco, A. G.; Vila, J. A.; Burgos Paci, M. A.; Malanca, F. E.; Argüello, G. A., A new perfluorinated peroxyxynitrate, CF₃CF₂CF₂CF₂OONO₂. Synthesis, characterization and atmospheric implications. *Chem. Phys.* **2014**, *441*, 11-16.
36. Kirchner, F.; Mayer-Figge, A.; Zabel, F.; Becker, K. H., Thermal stability of peroxyxynitrates. *Int. J. Chem. Kinet.* **1999**, *31* (2), 127-144.

Capítulo 5

Estudio de la estabilidad térmica de peroxiacil nitratos formados en la oxidación de $C_xF_{2x+1}CH_2CHO$ ($x = 1$ o 6) en presencia de NO_2

Tabla de contenidos

5.1	Fotooxidación del $C_6F_{13}CH_2CHO$ en presencia de NO_2	116
5.2	Síntesis y purificación del $C_6F_{13}CH_2C(O)OONO_2$ y del $C_6F_{13}CH_2ONO_2$	121
5.3	Estabilidad térmica del $C_6F_{13}CH_2C(O)OONO_2$	122
5.4	Estudios del $CF_3CH_2C(O)OONO_2$	123
5.4.1	Síntesis	123
5.4.2	Estabilidad térmica	124
5.5	Referencias	130

Los alcoholes teloméricos fluorados (FTOHs) son usados en una amplia variedad de aplicaciones industriales y su oxidación conduce a la formación de aldehídos teloméricos fluorados (FTAHs, $C_xF_{2x+1}CH_2CHO$) y ácidos perfluoro carboxílicos (PFCAs, $C_nF_{2n+1}C(O)OH$),¹ los cuales son altamente persistentes en el ambiente y han sido encontrados en grandes lagos y en el Ártico.^{2,3} Particularmente el $C_6F_{13}CH_2CHO$ (FTAL 6:2) se forma por la degradación del FTOH 6:2, mientras que el CF_3CH_2CHO ha sido reportado como el producto de la oxidación del $CF_3CH_2CH_2OH$.^{4,5}

5.1 Fotooxidación del $C_6F_{13}CH_2CHO$ en presencia de NO_2

La fotooxidación se llevó a cabo tal como se explicó en el capítulo 2. La mezcla conteniendo 0,6 mbar de $C_6F_{13}CH_2CHO$; 0,3 mbar de Cl_2 ; 0,3 mbar de NO_2 y 1000 mbar de O_2 se fotolizó a diferentes tiempos (30, 50 y 75 minutos) y se obtuvieron los espectros infrarrojos empleando la celda de paso óptico largo (9,0 m). Se observó la desaparición de reactivos a 30, 50 y 75 minutos, y la aparición de señales a 1749 y 1694 cm^{-1} que aumentaban con el tiempo hasta los 50 minutos. A 75 minutos se observó que la señal a 1749 cm^{-1} se mantenía constante en tanto que la de 1694 cm^{-1} aumentaba. Dado que la señal a 1749 cm^{-1} es característica de peroxinitratos fluorohidrogenados y que su intensidad es máxima a $t=30$ minutos, se seleccionó el espectro obtenido a este tiempo para la identificación de productos.

En la *figura 5.1*, se muestra el espectro infrarrojo correspondiente a productos obtenido a 30 minutos de fotooxidación. En este espectro se hace evidente la aparición de los picos mencionados.

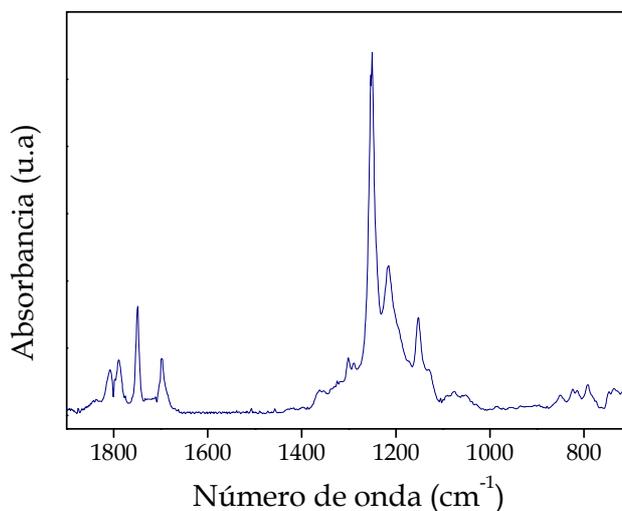


Figura 5.1. Espectro infrarrojo obtenido en la fotooxidación del $C_6F_{13}CH_2CHO$ en presencia de NO_2 (30 min).

En la *tabla 5.1.*, se muestra el número de onda de los picos característicos de peroxinitratos y nitratos hidrogenados, fluorados y fluorohidrogenados, y su comparación con los correspondientes a los obtenidos en la fotooxidación.

Se puede observar que para los peroxinitratos existe una diferencia en el número de onda del pico correspondiente a $\nu_{as}(NO_2)$, para las moléculas hidrogenadas ($R = CH_3$, 1741 cm^{-1}) respecto de las fluoradas ($R = CF_3$, 1761 cm^{-1}), y fluorohidrogenadas ($R = C_4F_9CH_2$, 1749 cm^{-1}). Además, es clara la coincidencia en el número de onda del peroxinitrato formado en la fotooxidación y los fluorohidrogenados encontrados en bibliografía.

Para el caso de los nitratos, la diferencia es aún más clara cuando se comparan las moléculas hidrogenadas ($R = CH_3$, 1672 cm^{-1}) con las fluoradas ($R = CF_3$, 1748 cm^{-1}), y las fluorohidrogenadas ($R = C_4F_9CH_2$, 1695 cm^{-1}). Igualmente en este caso existe una buena concordancia entre el número de onda del nitrato formado en la fotooxidación y los fluorohidrogenados encontrados en bibliografía.

A partir de este análisis, se infirió la identidad del peronitrato y nitrato: $C_6F_{13}CH_2C(O)OONO_2$ y $C_6F_{13}CH_2ONO_2$, respectivamente.

Tabla 5.1. Comparación del número de onda de peroxinitratos y nitratos con estructuras similares.

R	Número de onda (cm ⁻¹)		Referencia
	$\nu_{as}(NO_2)$	$\delta_s(NO_2)$	
RC(O)OONO₂	$\nu_{as}(NO_2)$	$\delta_s(NO_2)$	
CH ₃	1741	794	6
CF ₃ CH ₂	1750	794	7
C ₄ F ₉ CH ₂	1749	791	8
C₆F₁₃CH₂	1749	795	exp
CF ₃	1761	793	9
RONO₂	$\nu_{as}(NO_2)$	$\delta_s(NO_2)$	
CH ₃	1672	854	10
CF ₃ CH ₂	1694	826	11
C ₄ F ₉ CH ₂	1695	----	8
C₆F₁₃CH₂	1694	825	exp
CF ₃	1748	788	12

En la *figura 5.2.*, se muestra el espectro de los productos de fotooxidación a tiempos largos (30 min., traza superior) y los espectros de referencia de $C_6F_{13}CH_2C(O)OONO_2$ y $C_6F_{13}CH_2ONO_2$. Los espectros correspondientes al peroxinitrato y nitrato se obtuvieron mediante el procedimiento descrito en la *sección 5.2.*

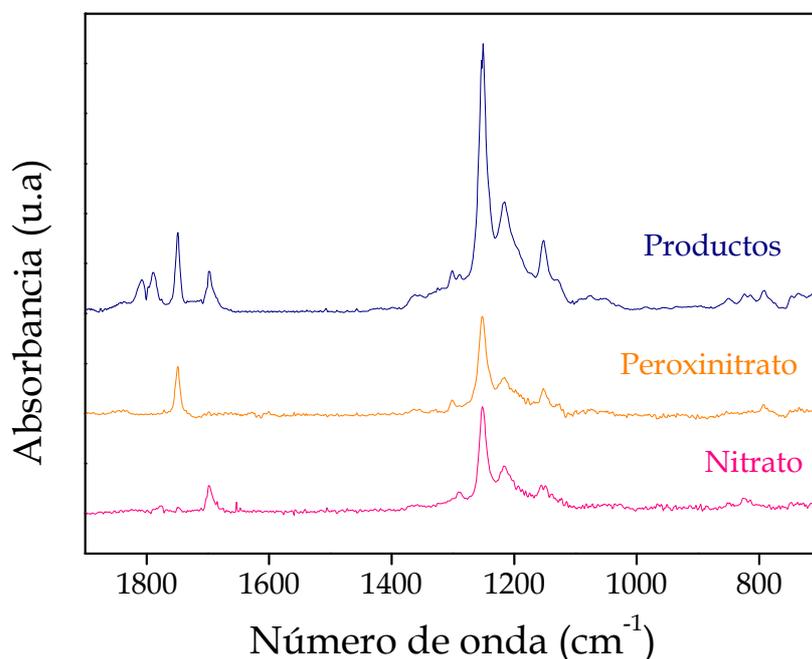
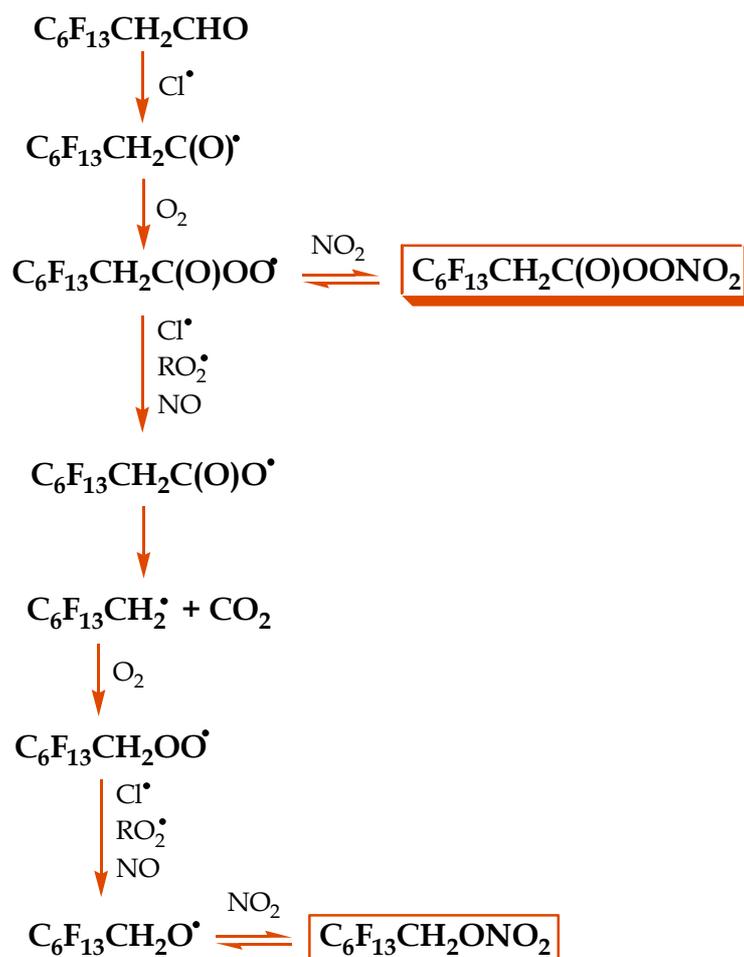


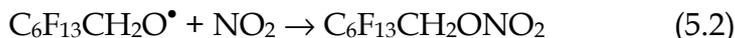
Figura 5.2. Espectros IR $t = 50$ min. de fotólisis y espectros de referencia de peroxinitrato y nitrato.

En base a los productos obtenidos, se propuso el mecanismo de reacción mostrado en el *esquema 5.1*. La fotooxidación del $C_6F_{13}CH_2CHO$ es iniciada por átomos de cloro, el cual extrae el átomo de hidrógeno del grupo aldehído. Esta reacción es relativamente rápida, $k = (1,8 \pm 0,4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, y lleva a la formación del radical $C_6F_{13}CH_2C(O)^\bullet$.⁴ Éste puede reaccionar rápidamente con oxígeno para formar el radical $C_6F_{13}CH_2C(O)OO^\bullet$ que al reaccionar con dióxido de nitrógeno, lleva a la formación del $C_6F_{13}CH_2C(O)OONO_2$.

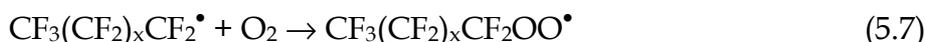


Esquema 5.1. Mecanismo de fotooxidación del $C_6F_{13}CH_2CHO$ en presencia de NO_2 .

El peroxinitrato puede descomponerse térmicamente y seguir reaccionando con radicales RO_2^\bullet , átomos de cloro y monóxido de nitrógeno (formados por la fotólisis del NO_2) para formar el radical $C_6F_{13}CH_2C(O)O^\bullet$. Al descomponerse, este radical da lugar a la formación de CO_2 y del radical $C_6F_{13}CH_2^\bullet$, que reacciona rápidamente con oxígeno para formar el radical $C_6F_{13}CH_2OO^\bullet$, y posteriormente el radical $C_6F_{13}CH_2O^\bullet$. Éste podría reaccionar con O_2 , NO_2 o descomponerse:



Sin embargo, a tiempos cortos de fotólisis, sólo se observa la formación de los productos mencionados (nitrato y peroxinitrato), y sólo a mayores tiempos, cuando la concentración de dióxido de nitrógeno es baja, se observa la formación de CF₂O consecuencia de la ecuación de **reacción 5.3**. Esto concuerda con lo reportado por Chiappero y col.⁴ en la fotólisis en ausencia de dióxido de nitrógeno, quienes observaron la formación de fluoruro de carbonilo a partir de:



5.2 Síntesis y purificación del C₆F₁₃CH₂C(O)OONO₂ y del C₆F₁₃CH₂ONO₂

El peroxinitrato se sintetizó a partir de las mezclas mencionadas previamente empleando un fotoreactor. Posteriormente, se retiró el exceso de oxígeno presente en la mezcla condensándola en aire líquido y se llevó a cabo la purificación mediante destilación. Para eliminar el CO₂, CF₂O, HNO₃ y ClNO, se utilizó un baño de etanol a 193 K, y se destiló contra aire líquido.

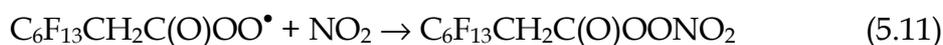
La mezcla resultante conteniendo nitrato, peroxinitrato, precursor y dióxido de nitrógeno se colocó en un baño a 233 K, al cual se le permitió calentarse gradualmente. Las fracciones más volátiles que fueron surgiendo de

la mezcla contenían el dióxido de nitrógeno, y posteriormente el precursor. Las fracciones colectadas a mayores temperaturas permitieron obtener primero el espectro de nitrato puro, y posteriormente el de peroxinitrato.

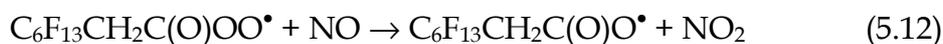
5.3 Estabilidad térmica del $C_6F_{13}CH_2C(O)OONO_2$

Para obtener la constante de descomposición térmica a 295 K, se llevó el peroxinitrato a la celda de paso óptico largo, se agregó monóxido de nitrógeno y se llevó a una presión total de 9,0 mbar usando nitrógeno. La constante de descomposición fue medida monitoreando el pico 1750 cm^{-1} correspondiente al peroxinitrato.

De forma similar a otros peroxinitratos, la descomposición térmica del $C_6F_{13}CH_2C(O)OONO_2$ conduce a la formación de radicales peróxidos y NO_2 , (*reacción 5.10*), que pueden recombinarse nuevamente para dar lugar a la formación del peroxinitrato (*reacción 5.11*),



Al igual que en el estudio de descomposición térmica de otros peroxinitratos, se adicionó monóxido de nitrógeno para capturar los radicales peróxido:



y se realizó la corrección a la constante de descomposición térmica (k_{term}), usando la *ecuación 13* (Capítulo 2) donde el valor de la relación $k_{5.11}/k_{5.10} = 0,64$ fue tomado de bibliografía.¹³

$$k_{5.10} = k_{term} \left(\frac{k_{5.11}(\text{NO}_2)}{k_{5.10}(\text{NO})} + 1 \right) \quad (4)$$

El valor obtenido para $k_{5.10} = 1,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ es un valor comparable con el correspondiente a otros peroxinitratos con un grupo metileno adyacente al grupo carbonilo que han sido medidos por otros autores: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$ ($k = 1,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$);¹⁴ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$ ($1,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$).¹⁵

5.4 Estudios del $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$

5.4.1 Síntesis

Para la síntesis, se utilizó una metodología similar a la descrita en la sección anterior, empleando $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ como precursor. La pureza del peroxinitrato, cercana al 95%, fue verificada mediante la comparación del espectro obtenido experimentalmente con el reportado por Hurley y col.⁷: 793, 1056, 1205, 1243, 1304, 1761, 1851 cm^{-1} . En la *figura 5.3*, se muestra el espectro de peroxinitrato puro.

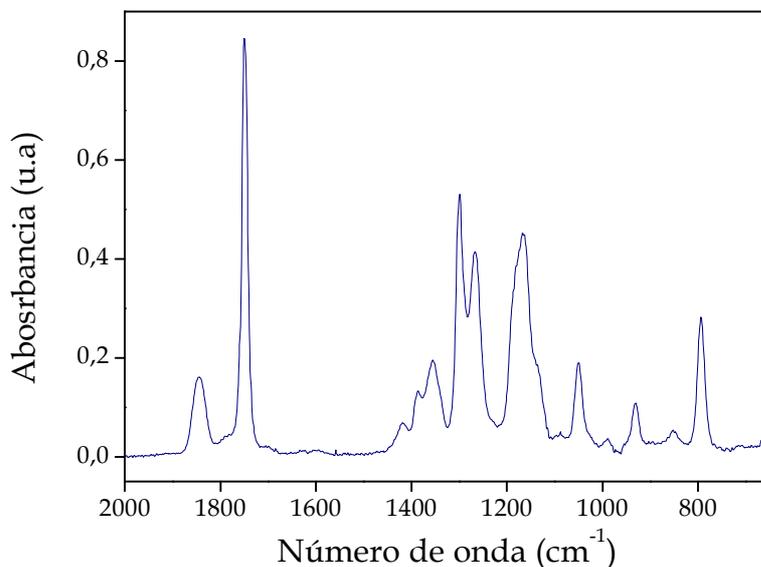


Figura 5.3. Espectro infrarrojo del $CF_3CH_2C(O)OONO_2$.

5.4.2 Estabilidad térmica

El estudio de la estabilidad térmica se realizó agregando NO al sistema como se describió anteriormente.

Las determinaciones cinéticas se realizaron entre 288 y 307 K a 9,0 y 1000 mbar; y a 307 K entre 3,3 y 1000 mbar. La variación de la concentración de peroxinitrato fue seguida empleando el pico de 1750 cm^{-1} . La *figura 5.4* muestra el decaimiento de la concentración de peroxinitrato en función del tiempo, y su variación con la temperatura a una presión total de 9,0 mbar. Se puede observar como la constante de descomposición térmica aumenta con la temperatura.

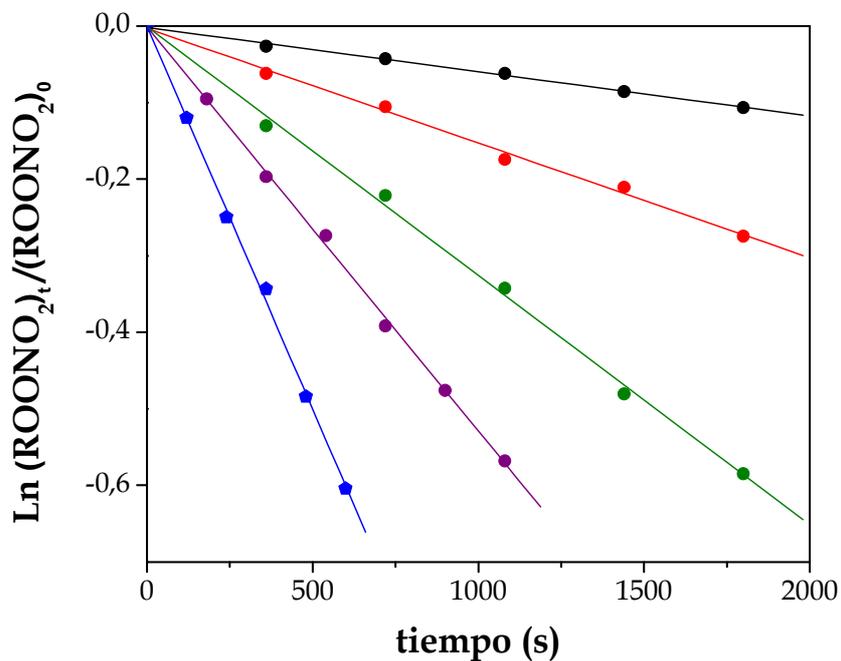


Figura 5.4. Constante de velocidad de descomposición térmica del $CF_3CH_2C(O)OONO_2$ a 9,0 mbar. Las temperaturas correspondientes son: ● 307; ● 303; ● 300; ● 294; ● 288 K.

La *figura 5.5* muestra el gráfico de Arrhenius para dos presiones: 9,0 y 1000 mbar. Los parámetros cinéticos obtenidos para ambas son: $E_a = (108 \pm 2)$ kJ/mol y $A = 1,5 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$; $E_a = (114 \pm 2)$ kJ/mol y $A = 2,4 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. La *tabla 5.2* muestra la comparación de estos valores con los de peroxinitratos similares reportados en bibliografía.

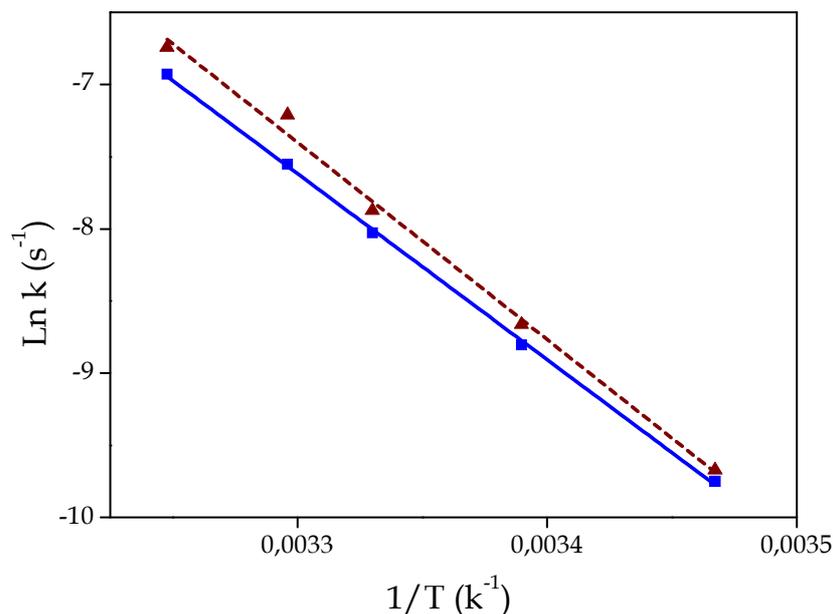


Figura 5.5. Gráfico de Arrhenius para la descomposición térmica del CF₃CH₂C(O)OONO₂ a 9,0 (■) y 1000 (▲) mbar.

Se puede observar que la energía de activación de la reacción de descomposición térmica del CF₃CH₂C(O)OONO₂ decrece con la presión total, y que la E_a es ligeramente mayor para los peroxiacilnitratos completamente fluorados, lo que resulta en que sean los más estables térmicamente. En cuanto a la estabilidad de los peroxinitratos hidrogenados y fluorohidrogenados, puede decirse que es similar, dado que los valores de energía de activación determinados están dentro del error experimental.

Tabla 5.2. Comparación de la energía de activación y el factor pre-exponencial de diferentes peroxinitratos medidos a 1000 y 9,0 mbar.

Presión total = 1000 mbar			
RC(O)OONO ₂	E _a (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	Referencia
CF ₃ CH ₂	114 ± 2	2,4 × 10 ¹⁶	Experimental
CH ₃	113 ± 2	2,5 × 10 ¹⁶	6
CH ₃ CH ₂	116 ± 2	7,2 × 10 ¹⁶	14
CF ₃	119 ± 5	6,0 × 10 ¹⁶	13

Presión total = 9,0 mbar			
RC(O)OONO ₂	E _a (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	Referencia
CF ₃ CH ₂	108 ± 2	1,5 × 10 ¹⁵	Experimental
CH ₃	106	-----	6
CH ₃ CH ₂	107 ± 3	1,5 × 10 ¹⁵	14*

* Medido a 11,5 mbar

La dependencia de la estabilidad térmica con la presión se midió entre 3,3 y 1000 mbar, manteniendo la temperatura constante a 307 K. En la *figura 5.6*, se puede observar un comportamiento similar al reportado por Zabel y col,¹³ para el CF₃C(O)OONO₂, a esta misma temperatura.

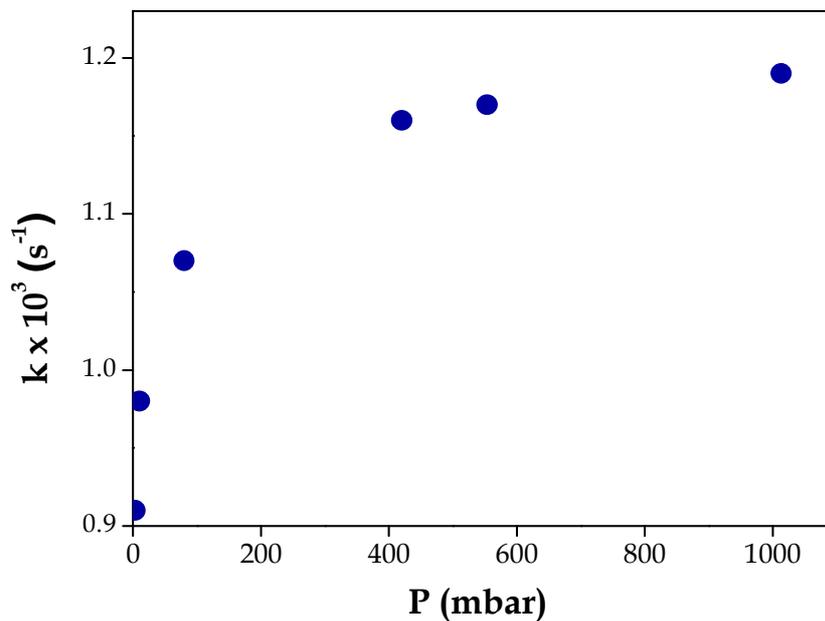


Figura 5.6. Constante de descomposición térmica del CF₃CH₂C(O)OONO₂ medidas entre 3,3 y 1000 mbar a una temperatura de 307 K.

A partir de los parámetros cinéticos informados en la *tabla 5.2*, se calcularon los valores de los tiempos de vida térmico del CF₃CH₂C(O)OONO₂ (*figura 5.7*). Se observó que el tiempo de vida de este peroxinitrato es similar al del PPN, por lo que de formarse en la atmósfera, esta especie podría actuar como reservoria de radicales peróxido y NO₂.¹⁴

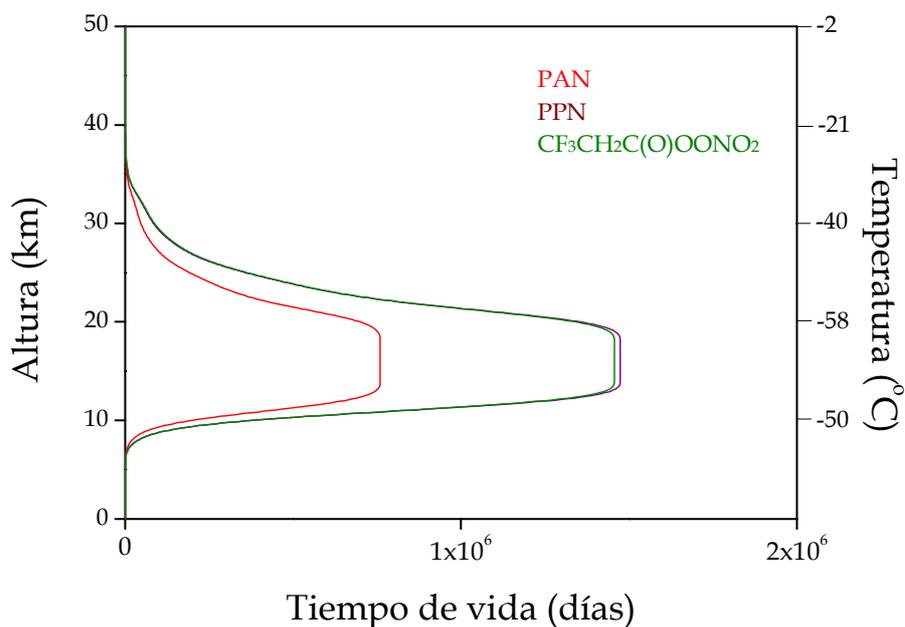


Figura 5.7. Perfiles de tiempo de vida térmico para diferentes peroxinitratos.

En resumen, se determinó el mecanismo de fotooxidación del $C_6F_{13}CH_2CHO$ en presencia de NO_2 , lo que condujo a la identificación de un nuevo peroxinitrato, $C_6F_{13}CH_2C(O)OONO_2$, cuya estabilidad térmica a 298 K resultó ser similar a la del PPN ($k = 1,2 \times 10^{-4}$ y $1,5 \times 10^{-4} s^{-1}$, respetivamente).

Se estudió la estabilidad térmica del $CF_3CH_2C(O)OONO_2$, en función de la presión y la temperatura, y a partir de ello se calculó su tiempo de vida atmosférico los cuales también son similares a los del PPN.

5.5 Referencias

1. Ellis, D. A.; Martin, J. W.; De Silva, A. O.; Mabury, S. A.; Hurley, M. D.; Sulbaek Andersen, M. P.; Wallington, T. J., Degradation of fluorotelomer alcohols: A likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acids. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38* (12), 3316-3321.
2. Martin, J. W.; Whittle, D. M.; Muir, D. C. G.; Mabury, S. A., Perfluoroalkyl contaminants in a food web from Lake Ontario. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38* (20), 5379-5385.
3. Martin, J. W.; Smithwick, M. M.; Braune, B. M.; Hoekstra, P. F.; Muir, D. C. G.; Mabury, S. A., Identification of long-chain perfluorinated acids in biota from the Canadian Arctic. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38* (2), 373-380.
4. Chiappero, M. S.; Argüello, G. A.; Hurley, M. D.; Wallington, T. J., Atmospheric chemistry of $n-C_6F_{13}CH_2CHO$: formation from $n-C_6F_{13}CH_2CH_2COH$, kinetics, and mechanisms of reactions with chlorine atoms and OH radicals. *J. Phys. Chem. A.* **2010**, *114*, 6131-6137.
5. Kelly, T.; Bossoutrot, V.; Magneron, I.; Wirtz, K.; Treacy, J.; Mellouki, A.; Sidebottom, H.; Le Bras, G., A kinetic and mechanistic study of the reactions of OH radicals and Cl atoms with 3,3,3-trifluoropropanol under atmospheric conditions. *J. Phys. Chem. A.* **2005**, *109* (2), 347-355.
6. Bridier, I.; Caralp, F.; Loirat, H.; Lesclaux, R.; Veyret, B.; Becker, K. H.; Reimer, A.; Zabel, F., Kinetic and theoretical studies of the reactions $CH_3C(O)O_2 + NO_2 + M \rightleftharpoons CH_3C(O)O_2NO_2 + M$ between 248 and 393 K and between 30 and 760 torr. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95* (9), 3594-3600.
7. Hurley, M. D.; Misner, J. A.; Ball, J. C.; Wallington, T. J.; Ellis, D. A.; Martin, J. W.; Mabury, S. A.; Sulbaek Andersen, M. P., Atmospheric chemistry of $CF_3CH_2CH_2OH$: kinetics, mechanisms and products of Cl atom and OH

radical Initiated oxidation in the presence and absence of NO_x . *J. Phys. Chem. A*: **2005**, *109* (43), 9816-9826.

8. Sulbaek Andersen, M. P.; Nielsen, O. J.; Hurley, M. D.; Ball, J. C.; Wallington, T. J.; Ellis, D. A.; Martin, J. W.; Mabury, S. A., Atmospheric chemistry of 4:2 fluorotelomer alcohol ($n-C_4F_9CH_2CH_2OH$): products and mechanism of Cl atom initiated oxidation in the presence of NO_x . *J. Phys. Chem. A*: **2005**, *109* (9), 1849-1856.

9. Kopitzky, R.; Beuleke, M.; Balzer, G.; Willner, H., Properties of trifluoroacetyl peroxyxynitrate, $CF_3C(O)OONO_2$. *Inorg. Chem.* **1997**, *36* (10), 1994-1997.

10. Stanton, J. F.; Flowers, B. A.; Matthews, D. A.; Ware, A. F.; Ellison, G. B., Gas-phase infrared spectrum of methyl nitrate. *J. Mol. Spectrosc.* **2008**, *251* (1-2), 384-393.

11. Li, S. Fourier transform infrared absorption spectroscopy and kinetics studies of gas phase small molecules. PhD. Thesis, Department of chemistry, National University of Singapore. **2006**.

12. Sander, S.; Willner, H.; Oberhammer, H.; Argüello, G. A., Trifluoromethyl nitrate, CF_3ONO_2 . *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627* (4), 655-661.

13. Zabel, F.; Kirchner, F.; Becker, K. H., Thermal decomposition of $CF_3C(O)O_2NO_2$, $CClF_2C(O)O_2NO_2$, $CCl_2FC(O)O_2NO_2$, and $CCl_3C(O)O_2NO_2$. *Int. J. Chem. Kinet.* **1994**, *26* (8), 827-845.

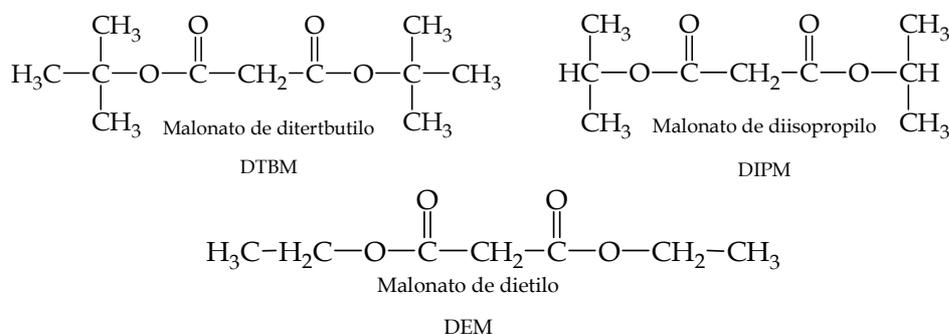
14. Kirchner, F.; Mayer-Figge, A.; Zabel, F.; Becker, K. H., Thermal stability of peroxyxynitrates. *Int. J. Chem. Kinet.* **1999**, *31* (2), 127-144.

15. Henaó, D.; Malanca, F. E.; Chiappero, M. S.; Argüello, G. A., Thermal stability of peroxy acyl nitrates formed in the oxidation of $C_xF_{2x+1}CH_2C(O)H$ ($x = 1,6$) in the presence of NO_2 . *J. Phys. Chem. A*. **2013**, *117*, 3625–3629.

Capítulo 6

Resumen y Conclusiones

- Se determinaron las constantes de velocidad de reacción con átomos de cloro para una familia de malonatos (ROC(O)CH₂C(O)OR).



Malonato	k (cm ³ molecu ⁻¹ s ⁻¹)
DTBM	$(1,5 \pm 0,1) \times 10^{-10}$
DIPM	$(4,5 \pm 0,4) \times 10^{-11}$
DEM	$(5,7 \pm 0,5) \times 10^{-11}$

Puede observarse que la constante de velocidad del DTBM es mayor debido a la cantidad de grupos metilos que tiene la molécula respecto de los otros dos malonatos. La diferencia de la constante de velocidad del DIPM y DEM es relativamente pequeña, sin embargo podría considerarse que el grupo metileno del DEM le confiere a éste una mayor reactividad que el grupo metino al DIPM. Esto puede deberse a que el primero al tener un grupo metileno (-CH₂-) posee el doble de posibilidades de generar un radical en comparación al metino (-CH<) del DIPM, y este efecto compensaría la estabilidad del radical terciario formado en el DIPM.

Esto implica que de ser emitidos a la atmosfera, estos compuestos pueden reaccionar rápidamente con átomos de cloro (o con radicales •OH) y así iniciar su degradación.

- ✚ Se determinó el mecanismo de fotooxidación del DTBM. La vía mayoritaria corresponde al ataque a los grupos metilos y la formación del radical $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}^\bullet$. A partir de esta vía surgen dos procesos importantes que compiten entre sí: la formación de un estado de transición de seis miembros para la migración de un átomo de hidrógeno (40%), y la ruptura del enlace O-C del radical (55%). La ocurrencia de ambas vías se corroboró tanto mediante la identificación y cuantificación de productos como a través del uso de programas de cálculo.

- ✚ Se determinó el rendimiento cuántico de fotólisis con $\lambda = 254 \text{ nm}$ para el $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$ ($\Phi = 0,60 \pm 0,05$), el cual es semejante al de otros aldehídos de estructura similar reportados en bibliografía (propanal, $\Phi = 0,65$; isobutanal, $\Phi = 0,63$).

- ✚ Se determinaron los productos y mecanismos de fotooxidación en presencia de NO_2 iniciada por átomos de cloro, para $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{H}$, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{H}$ y $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$. En todos los casos se observó la formación de nitratos y peroxinitratos estables térmicamente.

Tabla 6.1. Productos de fotooxidación en presencia de NO_2 .

Compuesto	Productos	Ref.
$(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{H}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CONO}_2$ $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{OONO}_2$	Henao, 2015
$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{H}$	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$ $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{ONO}_2$	Henao, 2013
$(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$ $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{O})\text{OONO}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{CONO}_2$	Henao, en redacción

A partir de esto se establecieron metodologías de síntesis para los peroxiacil nitratos fluorohidrogenados e hidrogenados y se procedió a la caracterización de cada uno, para lo cual fueron empleadas sus bandas de absorción IR características ($1830\text{--}1840\text{ cm}^{-1}$ -estiramiento del $\text{C}=\text{O}$ -, 1740 cm^{-1} -estiramiento del NO_2 -, $790\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ - deformación del NO_2 -).

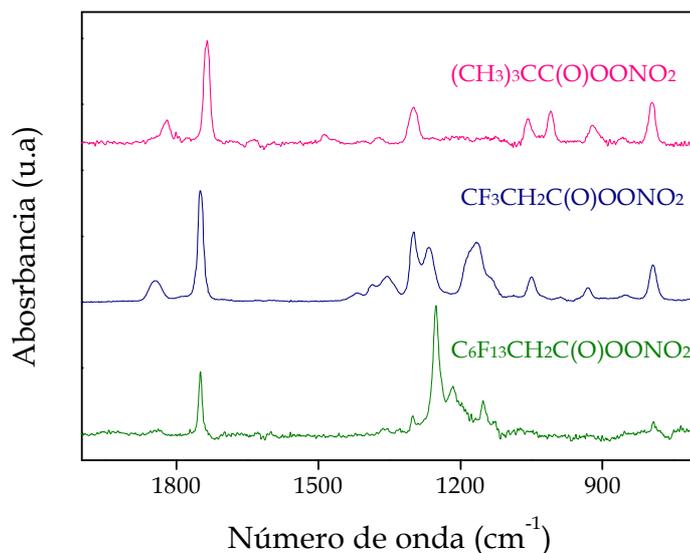


Figura 6.1. Espectros infrarrojos de los peroxinitratos estudiados.

- ✚ Se midieron los parámetros cinéticos necesarios para determinar la estabilidad térmica de los peroxinitratos en función de la temperatura y la presión y se los comparó con los de otros peroxinitratos de estructura similar (*Tabla 6.2*).

Tabla 6.2. Parámetros cinéticos para diferentes peroxinitratos.

Peroxinitrato	E_a ^{1bar} (kJ/mol)	$A \times 10^{16}$ (s ⁻¹)
(CH ₃) ₃ CC(O)OONO ₂	117	5,3
CF ₃ CH ₂ C(O)OONO ₂	114	2,4
CH ₃ CH ₂ C(O)OONO ₂ (PPN)	116	7,2
CH ₃ C(O)OONO ₂ (PAN)	113	2,5
CF ₃ C(O)OONO ₂	119	--
CF ₃ OONO ₂	91	1,05 x 10 ¹⁴

Se determinó que la E_a es similar para todos ellos, lo que permitió concluir que la estabilidad de los peroxinitratos perfluorados es mayor que la de los hidrogenados, y que la estabilidad de los peroxinitratos fluorohidrogenados es similar a la de los completamente hidrogenados.

- Se determinó el perfil atmosférico de los tiempos de vida térmico de los peroxinitratos estudiados y se los comparó con los más abundantes en la atmósfera, PAN y PPN (*figura 6.2*). Se determinó que todos ellos tienen tiempos de vida suficientemente largos y pueden actuar como especies reservorias en la atmósfera.

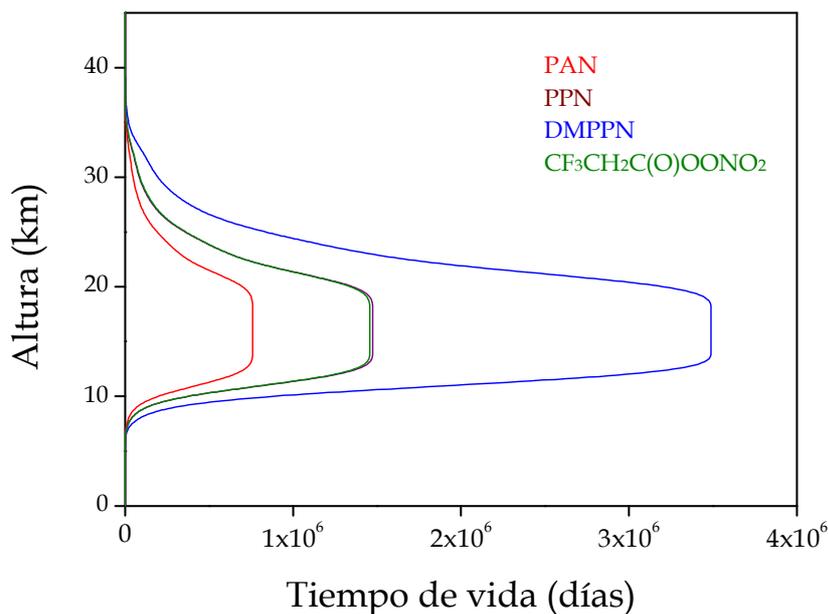


Figura 6.2. Perfil de tiempo de vida térmico de los peroxinitratos estudiados y su comparación con los de PAN y PPN.

Los resultados obtenidos en este trabajo permitieron no sólo contribuir al conocimiento de la química atmosférica, a partir de la determinación de los productos de fotooxidación y de mecanismos de reacción de compuestos orgánicos; y la determinación de la estabilidad térmica y de tiempos de vida atmosféricos de peroxinitratos; sino también a un mejor conocimiento de las propiedades químicas y fisicoquímicas de nuevas moléculas.

A lo largo de esta tesis, nuestros estudios dieron lugar a, algunas publicaciones en revistas internacionales y la participación en numerosos congresos .

Publicaciones:

Thermal Stability of Peroxy Acyl Nitrates Formed in the Oxidation of $C_xF_{2x+1}CH_2C(O)H$ ($X=1,6$) in the presence of NO_2 . Diana Henao, Fabio E. Malanca, Malisa S. Chiapero, Gustavo A. Argüello. J. Phys. Chem. A, 117 (17), 3625–3629. 2013.

Chlorine initiated photooxidation of $(CH_3)_3CC(O)H$ in the presence of NO_2 and photolysis at 254 nm. Synthesis and thermal stability of $(CH_3)_3CC(O)OONO_2$. Diana Henao, Fabio E. Malanca, Gustavo A. Argüello. J. Photochem. Photobiology. A. 299, 62-66. 2015.

Photooxidation of di-tert-butyl malonate in absence and presence of NO_2 . Diana Henao, Fabio E. Malanca, Gustavo A. Argüello. En redacción

Congresos:

Atmospheric photooxidation of diterbutil malonate. Diana Henao, Walter Peláez, Fabio E. Malanca. 25st I-APS Conference, Mayo. Santiago, Chile. 2016.

Mecanismo de fotooxidación de compuestos orgánicos volátiles en presencia de NO_2 . Síntesis y caracterización de peroxiacil nitratos. Diana Henao, Jesús A. Vila, Francisco Conti, Fabio E. Malanca. EIDIPA+UNC 2015, Segundo encuentro interdisciplinario de investigadores en problemáticas ambientales de la Universidad Nacional de Córdoba. Argentina.

Photochemistry of $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{H}$ at 254 nm. Diana Henao, Gustavo A. Argüello, Fabio E. Malanca. 13^a Conferencia Latino-Americana de Físico-Química Orgánica. Argentina, 2015.

Peroxiacil y Peroxiformil Nitratos. Estabilidad térmica y tiempos de vida. Jesús A. Villa, Diana Henao, Fabio E. Malanca. XIX Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica de la Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica (AAIFQ). Argentina, 2015.

Peroxynitrates from Telomeric Aldehydes. Diana Henao, Fabio E. Malanca, Gustavo A. Argüello. 13th IGAC Science Conference and 13th Quadrennial iCACGP Symposium. Brasil, 2014.

Síntesis y caracterización del 2,2, Dimetil propionil peroxinitrato, $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{OONO}_2$. Diana Henao, Gustavo A. Argüello y Fabio E. Malanca. XIX Simposio Nacional de Química Orgánica. Sociedad Argentina de Investigación en Química Orgánica. Argentina, 2013.

Síntesis y caracterización del 2,2, Dimetil propionil peroxinitrato, $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{OONO}_2$. Diana Henao, Fabio E. Malanca, Gustavo A. Argüello. XVII Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica. Argentina, 2013.

Determinación del mecanismo de oxidación atmosférica de $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{H}$ en presencia de NO_2 . Diana Henao, Fabio E. Malanca, Malisa S. Chiappero y Gustavo A. Argüello. XI ELAFOT Encuentro Latinoamericano de Fotoquímica y Fotobiología. Argentina, 2012.

Actividades de divulgación:

Además, durante el tiempo de desarrollo de la tesis doctoral, participé en actividades de divulgación dentro del programa de articulación Enlazados por la Química, el cual es dirigido por el Dr. Fabio E. Malanca. Se realizaron actividades dirigidas a estudiantes de escuelas secundarias, con el fin de incentivar a los alumnos al estudio de la química con experimentos de la vida cotidiana. Se crearon talleres a los docentes de nivel secundario y primario con el fin de contribuir a la mejora de la enseñanza y el aprendizaje de la Química. Colaboré en el diseño y montaje de las actividades para la creación de un Kit de laboratorio para escuelas secundarias, en colaboración con el MINCYT de la Provincia de Córdoba.

De estas actividades se logró obtener un trabajo en el congreso *X Jornadas Nacionales y VII Jornadas Internacionales de Enseñanza de la Química Universitaria, Superior, Secundaria y Técnica*.

Separación de mezclas - Cromatografía. Diana Henao, Esteban Euti, Fabio Malanca. The Journal of the Argentinian Chemical Society - Anales de la Asociación Química Argentina (ISSN 1852-1207) Vol. 102. 01-027. <https://www.aqa.org.ar/pdf102/cd/autores.html>