

El presente trabajo de tesis "**Cinética y Mecanismos de Reacciones de Oxidantes Troposféricos con Compuestos Orgánicos Volátiles, empleando Métodos Teóricos y Experimentales**" ha sido realizado en el Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC) - Departamento de Físicoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, bajo la dirección de la Prof. Dra. Silvia Irene Lane y se presenta a consideración de dicha Facultad para optar al grado de **Doctor en Ciencias Químicas**.

Comisión de Tesis



Dra. Silvia I. Lane

Directora de Tesis



Dra. Elba I. Buján



Dra. Gabriela Borosky

Dr. Pablo Cometto



Dr. Julián Echave
Evaluador Externo

BIOTECA DE CIENCIAS QUÍMICAS

labora..... B-1

agráfica..... 551.51

..... P

inventaria..... 13776

nte.....

ación..... Autor

do.....

adente.....

in Provisión.....

ación.....

plán.....

ta de Ingreso..... 31/7/70

jml		
-----	--	--

*A mis Seres Más Queridos
que me iluminan con su Luz ...*

*"La ciencia se compone de errores,
que a la vez son los pasos hacia la verdad"*

Julio Verne



Agradecimientos

Son muchas las manos que me han ayudado durante el desarrollo de este trabajo de tesis, y también las que me han sujetado en los momentos difíciles.

En primer lugar quisiera agradecer a mi directora, Silvia, ofrecerme la oportunidad de realizar esta tesis. Su apoyo, tiempo y paciencia durante todo el camino han sido fundamentales para que este trabajo haya llegado a buen puerto.

A los miembros del grupo: Raúl, Jorge, Pablo, Juan Pablo y Javier por estar siempre disponibles para ayudar, por los buenos momentos compartidos, por sus ideas y consejos siempre presentes a lo largo de todos estos años.

En definitiva, quisiera dar las gracias a todo el departamento de Físicoquímica, a toda la Facultad de Ciencias Químicas, por las facilidades prestadas para el buen desarrollo de esta tesis, además de por su apoyo e inestimable ayuda.

Durante mi tiempo en Brasil no puedo dejar de agradecer a todo el equipo de la Dra. Graciela Arbilla, mención especial para Graciela, Glauco y Thais por su total disponibilidad y ayuda, quienes durante el tiempo que pasé allí me trataron tan cálidamente.

A mis papás, por ser mi apoyo incondicional en todos los momentos, los buenos y los malos, por haberme enseñado a superar situaciones difíciles, por guiarme en mi día a día, en definitiva por estar siempre a mi lado...

A mis hermanas, por ser más que mis hermanas, por ser mis confidentes, mis compañeras, mis amigas. A los dos no tengo palabras para expresar lo importante que son en mi vida, las quiero!!...

A mi nueva familia, por dejarme ser parte, por el apoyo, por las palabras de aliento, por los lindos momentos compartidos...



A Pablo, por ser mi compañero en este viaje, por comprenderme, quererme y aguantarme en los malos momentos. Por todo lo que vivimos y por lo que queda por vivir juntos. Con vos al lado mi vida, todo es posible.

Y... a mis princesas... mis bebés, por tanto amor, por hacerme reír, por esos ojitos tiernos, por las travesuras... por hacerme tan feliz!!!!.....

A todos, un GRACIAS enorme, sincero y para siempre.....





Resumen

Resumen

En este trabajo de tesis enmarcado dentro del ámbito de la Química Atmosférica, se ha realizado un estudio cinético y mecanístico, de las reacciones del radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) con distintos alcoholes insaturados, presentes en la atmósfera como resultado de la emisión desde diferentes fuentes antropogénicas y biogénicas.

Hasta hace tan sólo unas décadas la Química Atmosférica era objeto de estudio minoritario por parte de muy pocos grupos de investigación, que además se encontraban aislados entre sí. Sin embargo, el despertar de una conciencia sobre nuestro entorno, primero entre los especialistas en la materia y seguidamente en el público en general, ha conducido a un cambio notable en la importancia relativa que tiene la Química Atmosférica, respecto a otros campos de la química ya consolidados.

En este contexto, la Química Atmosférica puede definirse como la ciencia que estudia los procesos fisicoquímicos que tienen lugar en el seno de la atmósfera, como pueden ser emisiones, transporte, deposición, vida media de determinados compuestos, mecanismos de reacción, fenómenos perturbadores, entre otros.

El **objetivo general** de este trabajo de tesis fue realizar un estudio cinético y de productos de reacción, en fase gaseosa, de las reacciones de los principales oxidantes troposféricos con compuestos orgánicos volátiles, principalmente alcoholes insaturados.

Los **objetivos específicos** incluyeron la implementación y parametrización de la técnica de microextracción en fase sólida (SPME) con posterior derivatización sobre microfibras, para el muestreo y cuantificación de los productos de reacción carbonílicos. Además se propuso llevar a cabo el estudio de la energética y coeficientes de velocidad de las reacciones de alcoholes insaturados con el radical $\text{OH}\cdot$ mediante el modelado teórico a distintos niveles de teoría, a los fines de obtener información complementaria para inferir los mecanismos de reacción estudiados en forma experimental.

Para dar claridad a los objetivos planeados y alcanzados, el presente texto se estructura en cinco capítulos, el primero contextualiza la química de la atmósfera y su

problemática actual y los restantes exponen lo referencial a la tarea desempeñada para alcanzar los objetivos que direccionaron el presente trabajo de tesis doctoral:

El **capítulo primero** hace referencia a la estructura y dinámica de la fisicoquímica de la atmósfera, describiendo el comportamiento y las propiedades físicas y químicas de las especies presentes en la atmósfera, tanto naturales como resultantes de las actividades desarrolladas por el hombre. Se tratan además las principales problemáticas medioambientales, tales como la lluvia ácida, el *smog* fotoquímico, la destrucción de la capa de ozono y el calentamiento global, que son consecuencia de las emisiones de especies de origen antropogénico.

El **capítulo segundo** aborda detalladamente el diseño de una cámara de simulación de condiciones atmosféricas de gran volumen, construida en nuestro laboratorio, así como las acciones desarrolladas para llevar a cabo la validación del sistema experimental, para el estudio de los productos de las reacciones de compuestos orgánicos volátiles con los principales oxidantes troposféricos. Se presenta además la identificación y cuantificación del rendimiento molar de los productos de una reacción de referencia, la cual fue llevada a cabo para evaluar el correcto funcionamiento del sistema experimental.

El **capítulo tercero** presenta el estudio de productos de las reacciones de oxidación iniciadas por el radical OH \cdot de dos alcoholes insaturados. Los resultados obtenidos se utilizaron para proponer los correspondientes mecanismos de reacción. En este capítulo se describen además, las principales características de la técnicas de SPME y SMPE con derivatización, utilizadas para llevar a cabo la identificación y cuantificación de los productos de reacción.

El **capítulo cuarto** describe la determinación de los coeficientes de velocidad de las reacciones de dos alcoholes insaturados de origen biogénico en fase gaseosa con el radical OH \cdot , a 298 K y presión atmosférica, empleando una cámara de simulación de condiciones atmosféricas. A partir de los resultados obtenidos y de datos de literatura, se estimaron los tiempos de permanencia de estos alcoholes en la atmósfera a partir del cálculo de sus tiempos de vida atmosféricos. De manera adicional se presenta la

identificación de los productos de las reacciones de estos compuestos con el radical $\text{OH}\cdot$. Se presenta también una comparación entre los datos cinéticos obtenidos experimentalmente y los coeficientes de velocidad calculados a través del método SAR (*Structure-Activity Relationship*) para las reacciones del radical $\text{OH}\cdot$ con una serie de alcoholes insaturados.

El **capítulo quinto** recopila una serie de cálculos mecanico-cuánticos que tienen como fin estudiar en forma detallada, los perfiles de energía potencial y los coeficientes de velocidad de las reacciones del radical $\text{OH}\cdot$ con un alcohol insaturado y su alqueno análogo, para buscar una explicación a los resultados obtenidos experimentalmente en referencia a la diferencia de reactividad que tienen estos compuestos insaturados frente al agente oxidante.

Finalmente, se presentan un resumen de los resultados y conclusiones obtenidas a partir del presente trabajo de tesis doctoral y las publicaciones científicas que tuvieron lugar a partir de los mismos.



indicio



Índice

Capítulo 1: Introducción a la Química de la Atmósfera	1
1. Introducción a la Química de la Atmósfera	2
1.1. Estructura de la Atmósfera	2
1.2. La Composición Química de la Atmósfera	8
1.3. Contaminación Atmosférica	8
1.3.1. Breve Historia de la Contaminación Atmosférica	9
1.3.2. Consecuencias de la Contaminación Atmosférica	10
1.3.2.1. Destrucción de la Capa de Ozono	10
1.3.2.2. Calentamiento Global	12
1.3.2.3. "Smog" Fotoquímico	14
1.3.2.4. Lluvia Ácida	15
1.3.3. Contaminantes Primarios	16
1.3.3.1. Óxidos de Carbono	16
1.3.3.2. Compuestos de Nitrógeno	17
1.3.3.3. Óxidos de Azufre	18
1.3.3.4. Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs)	18
1.4. Principales Oxidantes Troposféricos	20
1.4.1. Radical Hidroxilo (OH·)	21
1.4.2. Radical Nitrato (NO ₃ ·)	22
1.4.3. Molécula de Ozono (O ₃)	23
1.4.4. Átomos de Cloro (Cl·)	24
1.5. Reactividad de los Compuestos Orgánicos Volátiles en la Troposfera	27
1.5.1. Reactividad de los COVs saturados	27
1.5.2. Reactividad de los COVs insaturados	29
1.6. Bibliografía	31
Capítulo 2: Cámara de Simulación Atmosférica. Validación del Reactor y Estudio de Productos	35
2. Cámara de Simulación Atmosférica. Validación del Reactor y Estudio de Productos	36
2.1. Sistema Experimental	39
2.1.1. Línea de Vacío	39
2.1.2. Cámara de Simulación Atmosférica	41
2.1.3. Introducción de los Reactantes	43
2.1.4. Sistemas de Iniciación de la Reacción	44
2.1.5. Toma de Muestra	44
2.1.6. Sistemas de Detección	46
2.2. Validación del Sistema Experimental	50
2.2.1. Reactivos Empleados	51

2.2.2. Comprobaciones Previas a los Experimentos de Rendimientos de Productos	51
2.2.3. Parámetros Experimentales	53
2.2.4. Identificación de Productos	53
2.2.5. Determinación del Rendimiento de Productos	56
2.2.5.1. Calibración de los Reactivos y Productos de Reacción	57
2.2.5.2. Cálculo de Rendimiento	59
2.3. Bibliografía	65

Capítulo 3: Estudio de los Productos de Reacción de Alcoholes Insaturados con el Radical OH 67

3. Estudio de los Productos de Reacción de Alcoholes Insaturados con el Radical OH	72
3.1. Metodología	72
3.1.1. Microextracción en Fase Sólida (SPME).....	72
3.1.1.1. Clasificación de las Fibras en SPME	74
3.1.1.2. Procedimiento de la SPME	76
3.1.1.3. Variables que afectan el Proceso de SPME	78
3.1.1.4. Derivatización en SPME	80
3.1.1.5. Metodología de Derivatización con SPME	82
3.2. Sistema Experimental	83
3.2.1 Rectivos Empleados	84
3.3. Identificación de Productos	84
3.4. Parámetros Experimentales	92
3.5. Determinación del Rendimiento de Productos	93
3.6. Mecanismo de la Reacción del Radical OH con 221MPO	100
3.7. Mecanismo de la Reacción del Radical OH con 331MBO	103
3.8. Determinación de los Coeficientes de Velocidad	105
3.9. Bibliografía	113

Capítulo 4: Determinación de los Coeficientes de Velocidad del radical OH con Alcoholes Insaturados. Implicancias Atmosféricas y Productos de Reacción 118

4. Determinación de los Coeficientes de Velocidad del radical OH con Alcoholes Insaturados. Implicancias Atmosféricas y Productos de Reacción	119
4.1. Fundamento Teórico	120
4.2. Sistema Experimental	125
4.2.1. Línea de Vacío	125
4.2.2. Cámara de Simulación Atmosférica	126
4.2.3. Sistema de Detección	127
4.2.4. Reactivos Empleados	127
4.2.5. Elección del Compuesto de Referencia	128

4.2.6. Limpieza del Reactor	128
4.2.7. Condiciones Experimentales	129
4.2.8. Comprobaciones Previas a los Experimentos Cinéticos	129
4.3. Experimentos Cinéticos	130
4.3.1. Cargado de los Reactivos	130
4.3.2. Sistemas de Iniciación de la Reacción	130
4.3.3. Experimentos Cinéticos en Presencia y Ausencia de O ₂	131
4.3.4. Toma de Muestra	131
4.4. Resultados y Discusión	132
4.4.1. Comparaciones con Valores de Literatura	137
4.5. Implicancias Atmosféricas	137
4.6. Estimación de Coeficientes de Velocidad mediante el Método de "Structure-activity relationships (SAR)"	143
4.7. Identificación de los Productos de Reacción	147
4.8. Bibliografía	150

Capítulo 5: Estudio Teórico del Mecanismo de Reacción del Radical OH con 3-buten-1-ol y 1-buteno **155**

5. Estudio Teórico del Mecanismo de Reacción del Radical OH con 3-buten-1-ol y 1-buteno	156
5.1. Antecedentes	157
5.2. Métodos Computacionales	160
5.2.1. Introducción	161
5.2.1.1. Método de Hartree-Fock	163
5.2.1.2. Método Perturbativo Møller-Pleset (MPn)	169
5.2.1.3. Funcionales de Densidad	171
5.2.1.4. La Aproximación Coupled-Cluster	174
5.2.1.5. Funciones de Base	176
5.3. Metodología	178
5.4. Resultados	183
5.4.1. Reacción 3-buten-1-ol + OH	183
5.4.2. Reacción 1-buteno + OH	191
5.4.3. Coeficientes de Velocidad de la Reacción 3-buten-1-ol + OH	197
5.4.4. Reacción del Radical OH con el alqueno y el alcohol: Comparación Cinética	202
5.5. Bibliografía	210

Conclusiones **214**

Publicaciones Científicas **218**

Anexo **220**

Introducción a la Química de la
Atmósfera

1. Introducción a la Química de la Atmósfera

La atmosfera terrestre es un gigantesco reactor foto-químico, extremadamente complejo, en el que tienen lugar continuamente multitud de procesos físicos y químicos. Como consecuencia de estos procesos existe la vida en la Tierra tal y como la conocemos hoy.

El estudio de la química atmosférica como una disciplina científica se remonta al siglo XVIII, cuando el principal objetivo de químicos como Joseph Priestley, Antonine-Laurent Lavoisier, y Henry Cavendish, fue identificar los componentes químicos mayoritarios de la atmósfera: nitrógeno, oxígeno, agua, dióxido de carbono, y los gases nobles. A finales del siglo XIX y principios del siglo XX la atención se volvió hacia los llamados "gases traza", especies presentes con abundancias menores a 1 parte por millón (ppm) por volumen, pero de gran importancia en la química atmosférica. La presencia de

estas especies puede atribuirse a procesos químicos, biológicos y geológicos, o bien resultantes de la actividad humana. Tras la revolución industrial, y en gran parte debido a ella, **la emisión antropogénica de diferentes gases ha modificado la composición química de la atmósfera**, lo que puede traer consecuencias importantes sobre el futuro del clima y la evolución de la vida en la Tierra. Así por ejemplo en los últimos años, se ha registrado un significativo aumento de los llamados “gases de efecto invernadero”, dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) y monóxido de dinitrógeno (N_2O), a los que puede atribuirse un aumento de la temperatura media global de aproximadamente $0,74^\circ\text{C}$ desde finales de la década del '90 [1]. El incremento en la concentración troposférica de ozono (O_3) y la deposición ácida, causada por las grandes emisiones de hidrocarburos, óxidos de nitrógeno (NO_x) y dióxido de azufre (SO_2), también son evidencia de que estos cambios están alterando la química de la atmósfera.

1.1. Estructura de la Atmósfera

A medida que aumenta la altura y nos alejamos de la superficie terrestre, se producen en la atmósfera una serie de variaciones de temperatura y presión. Así, la presión que a nivel de la superficie está en torno a 1 atm, disminuye aproximadamente de forma exponencial con la altura [2] (Figura 1.1). La temperatura, por su parte, no responde a un perfil tan predecible como la presión, cambiando el signo del gradiente de temperatura varias veces con la altura. Este fenómeno habitualmente se utiliza para dividir a la atmósfera en diferentes regiones: **troposfera, estratosfera, mesosfera y termosfera**, tal como puede observarse en la Figura 1.1. A continuación se detallan las características principales de cada una de ellas.

La **TROPOSFERA** es la capa más baja de la atmósfera, extendiéndose desde la superficie de la Tierra hasta la **tropopausa** (la región que separa la troposfera de la estratosfera), la cual se encuentra a 10-15 km de altura dependiendo de la latitud y la época del año. En la troposfera **la temperatura generalmente disminuye con la altura**, debido a los efectos que produce el fuerte calentamiento en la superficie, por la absorción

de radiación procedente del Sol. Al calentarse el aire se vuelve menos denso y asciende, produciendo fuertes corrientes verticales, de modo que las especies emitidas sobre la superficie terrestre pueden alcanzar la tropopausa en un intervalo temporal de días, o incluso menor, dependiendo de las condiciones meteorológicas. Esencialmente todo el vapor de agua, nubes y precipitación se encuentran en la troposfera, lo cual provee un importante mecanismo de remoción de contaminantes de la atmósfera.

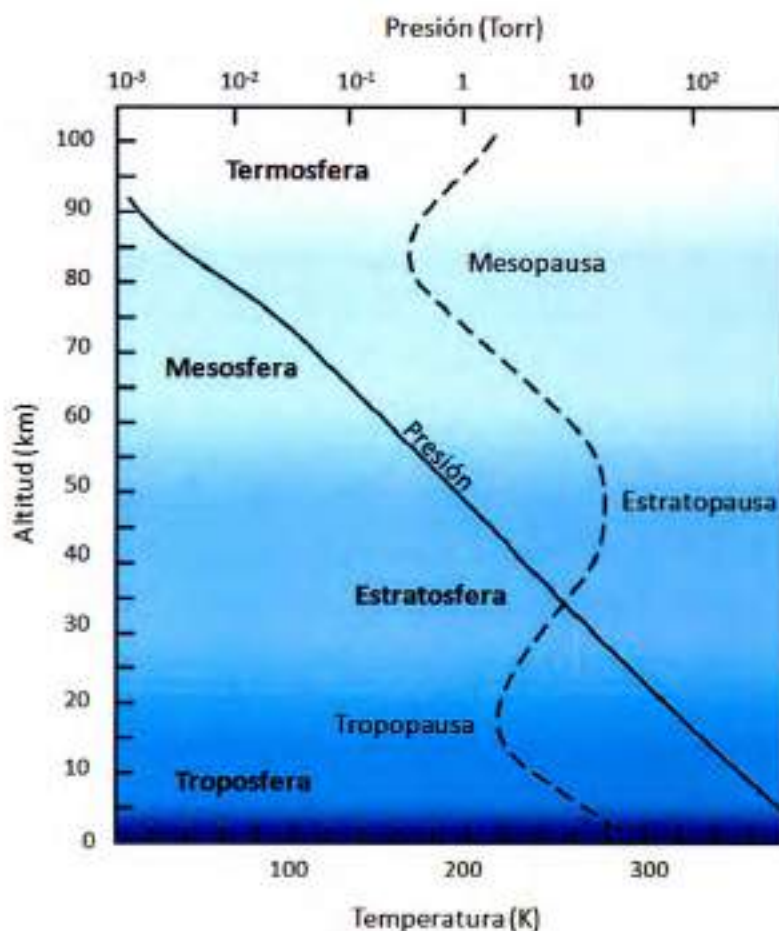


Figura 1.1. Variación de la temperatura con la altura, utilizada para dividir la atmósfera en distintas regiones. También se muestra la variación de la presión total (en Torr) con la altitud, donde 1 atm=760 Torr [2].

Por encima de la tropopausa se sitúa la **ESTRATOSFERA**, que se extiende hasta una altura de 50 km aproximadamente. En esta región **la temperatura aumenta con la altura** y es muy estable gracias a la inversión térmica que se produce, lo que impide el transporte vertical de materia. La química de la estratosfera está caracterizada por reacciones en las que interviene ozono, que con una concentración máxima a una altitud cercana a los 25 km, filtra prácticamente la totalidad de la radiación ultravioleta ($\lambda < 290$ nm), y es la razón principal para explicar el aumento de la temperatura en la estratosfera. La estratosfera finaliza en una región de transición denominada **estratopausa**, donde la variación de la temperatura con la altura no es significativa.

En la **MESOSFERA**, región de la atmósfera que se encuentra entre los 50 y 80 km de altura, **la temperatura vuelve a decrecer con la altura** debido a la disminución de la concentración de O_3 con la altura, lo que genera una gran inestabilidad dinámica caracterizada por un rápido transporte vertical.

Alrededor de los 85 km **la temperatura comienza a aumentar con la altura**, alcanzando valores cercanos a los 1000°C a unos 350 km, producido por la absorción de radiación solar de alta energía ($\lambda < 200$ nm) por parte de N_2 y O_2 , tanto en forma molecular como atómica. Esta región se conoce como **TERMOSFERA** [2].

1.2. La Composición Química de la Atmósfera

La atmósfera terrestre comenzó a formarse hace unos 4600 millones de años con el origen de la Tierra. En los primeros 500 millones de años, la atmósfera era extremadamente densa por el vapor, y los gases eran expelidos desde el interior de nuestro joven planeta. Los gases que la componían podrían haber sido hidrógeno, vapor de agua, metano (CH_4), helio y óxidos de carbono. La gravedad terrestre era un poco menor que la actual y ocasionaba que la Tierra no pudiera retener moléculas en su ambiente; el viento solar incidía directamente sobre la superficie, ocasionando que gases ligeros como H_2 y He se perdieran en el espacio.

De las rocas que formaron nuestro planeta, continuaron liberándose durante bastante tiempo nuevos gases y vapor de agua, hasta que alrededor de hace 4 mil millones de años la atmósfera cambió para componerse probablemente de dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), agua, nitrógeno e hidrógeno. La disminución de la temperatura de la Tierra por debajo de los 100°C permitió entonces, por condensación del vapor de agua, el desarrollo de la hidrosfera (masa de agua que se encuentra bajo, en y sobre la superficie terrestre).

Se piensa que la formación de la hidrosfera, una atmósfera estable, y la energía del Sol, fueron las condiciones para que dentro del mar se formaran proteínas y se llevara a cabo el proceso de condensación de aminoácidos y la síntesis de ácidos nucleicos, que después de 1500 millones de años, daría lugar a la aparición de los organismos unicelulares anaeróbicos que vivirían dentro de los océanos. Hace apenas mil millones de años, organismos acuáticos llamados algas verde-azules, empezaron a usar la energía del Sol para generar grandes cantidades de oxígeno a través de procesos fotosintéticos. En ese momento, algunas de las moléculas de oxígeno de la atmósfera absorbieron energía de los rayos ultravioleta emitidos por el Sol y se dividieron para formar átomos de oxígeno individuales, los cuales combinados con moléculas de oxígeno, formaron ozono (O_3). Hace unos 600 millones de años, se alcanzaron niveles de ozono suficientes para absorber la luz ultravioleta dañina y esto dio lugar a la aparición de organismos sobre los continentes.

En la atmósfera se siguió llevando a cabo una interacción continua con varios fenómenos terrestres hasta alcanzar su composición actual. La abundancia de los constituyentes mayoritarios (N_2 , O_2 y Ar), así como la de otros minoritarios que merecen ser nombrados por su importancia atmosférica, se muestran en la Tabla 1.1.

La composición del aire, en sus componentes mayoritarios, es casi constante desde el nivel del suelo hasta una altura de aproximadamente 100 km, altura a la cual aparecen variaciones debidas a la acción de la radiación solar y del campo gravitacional de la propia Tierra [3]. Tal estabilidad de las concentraciones con la altura se debe al permanente mezclado vertical por agitación, que impide una graduación vertical en función de los pesos

moleculares. Sin embargo, existen algunos componentes cuya concentración puede variar sensiblemente en el tiempo y en el espacio (H_2O y CO_2 por ejemplo).

Tabla 1.1. Composición química actual de la atmósfera, a nivel superficial [3].

	<i>Componentes gaseosos</i>	<i>Volumen en porcentaje</i>
<i>Permanentes</i>	Nitrógeno (N_2)	78,08
	Oxígeno (O_2)	20,95
	Argón (Ar)	0,93
	Helio (He)	0,00052
	Neón (Ne)	0,0018
	Criptón (Kr)	0,00011
	Xenón (Xe)	0,0000087
<i>Variables</i>	Dióxido de carbono (CO_2)	0,03
	Metano (CH_4)	0,00015
	Hidrógeno (H_2)	0,00005
	Monóxido de dinitrógeno (N_2O)	0,000002
	Oxono (O_3)	0,0000002
<i>Muy variables</i>	Agua (H_2O)	0-5
	Monóxido de carbono (CO)	0,00001
	Amoníaco (NH_3)	0,0000006
	Dióxido de nitrógeno (NO_2)	0,0000001
	Dióxido de azufre (SO_2)	0,00000002
	Sulfuro de hidrógeno (H_2S)	0,00000002
	Compuestos orgánicos volátiles (COVs)	0,000002

La atmósfera es en realidad un sistema dinámico, en el cual sus gases constituyentes están en continuo intercambio con la vegetación, los océanos y los organismos biológicos.

Capítulo 1: Introducción a la Química de la Atmósfera

El tiempo de vida promedio de una molécula gaseosa introducida en la atmósfera puede variar desde algunos segundos hasta millones de años, dependiendo de la eficiencia de los procesos de remoción. Entonces, con el fin de evaluar el efecto que las emisiones pueden tener sobre la atmósfera, es esencial entender los ciclos atmosféricos de los gases traza, incluyendo las fuentes naturales y antropogénicas, así como los mecanismos de remoción predominantes.

Cómo se puede observar en la Tabla 1.1., N_2 y O_2 constituyen el 99% de la composición atmosférica y son generados a partir de la actividad biológica existente en el planeta. Estos gases, así como los gases nobles (Ar, Ne, He, Kr y Xe), poseen tiempos de vida muy largos. Los constituyentes minoritarios, como metano (CH_4), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), óxidos de nitrógeno (NO_x) y ozono (O_3), entre otros, a pesar de su baja concentración, juegan un papel importante en la química atmosférica y ejercen una influencia notable en la transmisión de la energía solar que llega a la Tierra. Estos compuestos son componentes claves en muchos ciclos relacionados íntimamente: biológicos, geológicos y químicos. Además, radicales libres como el radical hidroxilo (OH \cdot), determinan la capacidad de oxidación de la atmósfera terrestre, y los tiempos de vida o tiempos de residencia atmosféricos de los compuestos traza de origen tanto antropogénico como biogénico.

1.3. Contaminación Atmosférica

En teoría, la atmósfera siempre ha tenido cierto grado de contaminación, como consecuencia de las emisiones resultantes de fenómenos naturales, tales como la erupción de volcanes, tormentas de viento, descomposición de plantas y animales, e incluso los aerosoles emitidos por los océanos. Sin embargo, cuando actualmente hablamos de la contaminación del aire, hacemos referencia a los contaminantes presentes en la atmósfera en respuesta a las actividades que desarrolla el hombre sobre la Tierra, los cuales muestran tener efectos perjudiciales para el ambiente y la salud humana.

Se denomina **contaminación atmosférica** a la presencia en la atmósfera de sustancias, en lugares y concentraciones, tales que sean o puedan ser nocivas para la salud, perjudiciales para la vida animal o vegetal, sean capaces de dañar los recursos naturales o alterar el equilibrio ecológico de la zona [4].

1.3.1. Breve Historia de la Contaminación Atmosférica

Desde la invención de la máquina de vapor y el inicio de la revolución industrial en el siglo XVIII, el uso del carbón como combustible fue creciendo. En el siglo XIX se empezaron a notar los primeros problemas de contaminación, principalmente de humo y cenizas procedentes de la combustión del carbón y petróleo en las plantas de producción de energía, locomotoras, barcos y chimeneas domésticas. A partir de mediados del siglo XIX comenzó a existir un interés creciente por mejorar las condiciones sanitarias de las ciudades europeas y norteamericanas. Gran Bretaña publicó sus primeras leyes de salud pública en 1848, 1866 y 1875. Éstas iban encaminadas a reducir las emisiones de humo y cenizas, así como regular las emisiones específicas de cierto tipo de industrias. Pero no fue hasta bien entrado el siglo XX cuando se llevaron a cabo las principales movilizaciones legislativas, siempre de la mano de la convulsión social, especialmente tras varios episodios de contaminación que despertaron el interés por la calidad del aire y sus efectos sobre la salud.

Ya en 1944, en Los Ángeles se observaron efectos dañinos en las cosechas de diversos vegetales, que varios fitopatólogos indicaron que eran producidos sólo durante períodos en que una fuerte contaminación del aire iba acompañada de partículas de niebla. Éstas presumiblemente contenían contaminantes, que por esos días eran de naturaleza desconocida. En 1951 investigaciones científicas mostraron que podían reproducir los daños que presentaban las plantas, causados por el aire contaminado de Los Ángeles, generando atmósferas sintéticas, donde las cosechas eran expuestas a la presencia de mezclas de alquenos y O_3 o mezclas de hidrocarburos y NO_2 [5,6]. Tal episodio frecuente

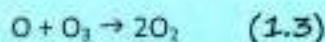
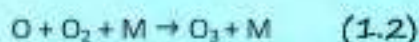
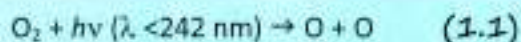
actualmente en distintas ciudades, se conoce con el nombre de **"smog" fotoquímico**, o debido a que se reconoció por primera vez en Los Ángeles, se denomina también **"smog" de Los Ángeles**.

Sin embargo, el episodio más dramático de contaminación atmosférica, registrado hasta la fecha, se dio en Londres en 1952, donde murieron más de 4000 personas como consecuencia de una niebla densa con alto contenido en SO_2 y material particulado [5,7]. En la actualidad este tipo de contaminación se denomina **"smog" de Londres** o **"smog" sulfuroso**.

1.3.2. Consecuencias de la Contaminación Atmosférica

1.3.2.1. Destrucción de la Capa de Ozono

El ciclo de formación y destrucción del ozono en la atmósfera terrestre fue propuesto por primera vez por Chapman en 1930 [2] (reacciones 1.1-1.4),

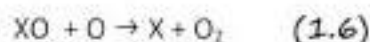
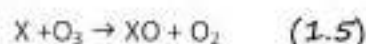


El ciclo de Chapman mantiene en estado estacionario la $[\text{O}_3]$ en la estratosfera

donde M es un tercer cuerpo, principalmente N_2 y O_2 , que absorbe colisionalmente el exceso de energía y estabiliza la molécula de O_3 . Este proceso contribuye al incremento en la temperatura de la estratosfera (ver Figura 1.1).

La forma general de la distribución vertical del ozono puede ser explicada mediante el mecanismo de Chapman, pero éste sobreestima la abundancia de ozono en un factor de dos. No fue hasta 1964, cuando las experiencias de laboratorio demostraron que la reacción 1.3 es demasiado lenta para igualar la velocidad de producción; son necesarios otros procesos más rápidos de pérdida de oxígeno impar ($O + O_3$). En 1950, Bates y Nicolet sugirieron que especies trazas (X) presentes en la estratosfera, a través de procesos catalíticos, podrían tener alguna influencia significativa en la concentración de ozono. Esta idea surgió a partir de la influencia de los radicales $H\cdot$ y $OH\cdot$, procedentes de la fotólisis del vapor de agua, sobre la concentración de ozono en la alta mesosfera [8].

Estos ciclos catalíticos constituyen una ruta de reacción equivalente a la reacción 1.3, pero más eficiente en la destrucción de ozono y puede expresarse de la siguiente forma [reacciones 1.5-1.7]:



La reacción neta que se obtiene de la suma de las dos anteriores es:



La especie reactiva X se regenera en la reacción 1.6 y por lo tanto su participación en la desaparición del oxígeno impar no produce cambio en su abundancia. Muchas especies se han postulado como pares catalíticos (X/XO) en la atmósfera. Las familias o pares más importantes en la destrucción de ozono estratosférico son: $H\cdot/OH\cdot$, $OH\cdot/HO_2\cdot$, NO/NO_2 , $Cl\cdot/ClO\cdot$, $Br\cdot/BrO\cdot$ y combinaciones entre ellas.

En 1974 Rowland y Molina demostraron que los compuestos clorofluorcarbonados (CFCs), inertes en la troposfera, liberan cloro atómico cuando se fotolizan una vez que alcanzan la estratosfera. Este cloro atómico es el que alimenta el ciclo del par $Cl\cdot/ClO\cdot$ y podría ser el principal causante de la destrucción de la capa de ozono [9]. Por este motivo

se han sustituido por compuestos que sean capaces de reaccionar y eliminarse en la troposfera.

El ozono estratosférico absorbe la radiación de $\lambda < 290\text{nm}$ proveniente del Sol. Dicha radiación tiene el poder de dañar el ADN, inhibir el crecimiento de las plantas, dañar la piel de animales y seres humanos y afectar el sistema inmunitario. Por ese motivo la capa de ozono es esencial para la vida sobre la Tierra.

1.3.2.2. Calentamiento Global

El balance energético de nuestro planeta determina que la superficie terrestre y la atmósfera se mantengan templadas gracias a la radiación solar. El 99% de la radiación solar correspondiente a la de un cuerpo negro a 5760 K, pertenece al intervalo de longitud de onda comprendido entre 100 - 4000 nm, que incluye las regiones de ultravioleta UV ($\lambda = 100\text{-}400\text{ nm}$); visible ($\lambda = 400\text{-}800\text{ nm}$) e infrarroja IR ($\lambda = 800\text{-}4000\text{ nm}$). La máxima intensidad se alcanza a una longitud de onda de unos $\lambda = 475\text{ nm}$, la cual corresponde al visible [3] (ver Figura 1.2).

Del 100% de la radiación solar, aproximadamente un 25% es absorbida por la atmósfera; la parte del UV lejano por N_2 y O_2 en la termosfera y casi todo el resto de radiación UV por O_3 en la estratosfera, y amplias porciones del IR por el CO_2 y el H_2O en la troposfera. Como consecuencia de estas absorciones, la radiación que llega a la superficie terrestre corresponde mayoritariamente a la región del visible (ver Figura 1.2). Un 28% es reenviado al espacio por reflexión de las nubes y la superficie terrestre. A la superficie llega entonces, un 47% de radiación proveniente del Sol, la cual en un 21% es absorbida por los continentes, un 25,8% es absorbida por los océanos y sólo el 0,2% es usada por los vegetales en la fotosíntesis [3].

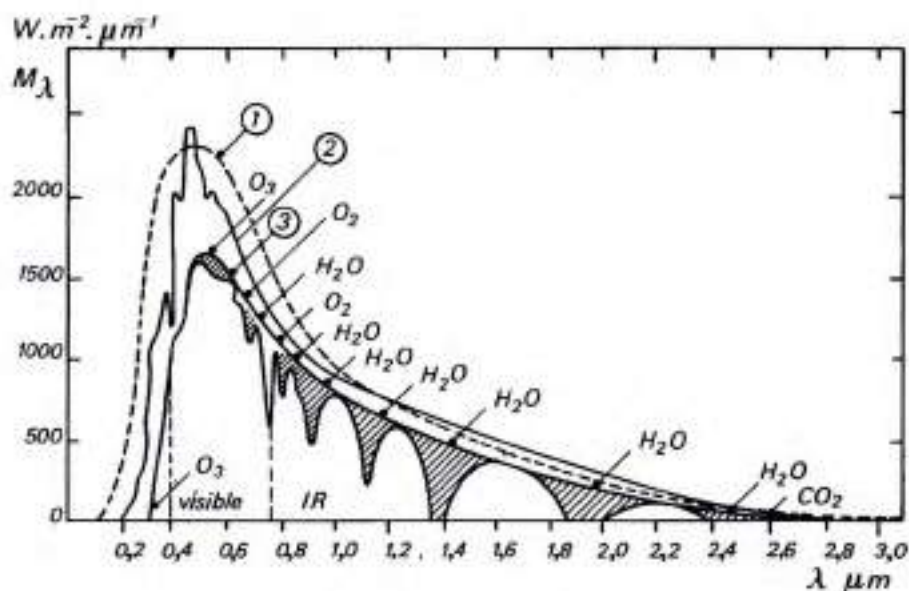


Figura 1.2. Espectro de radiación solar. (1) Radiación de emisión de un cuerpo negro a 5800 K. (2) Curva de radiación solar al nivel de la atmósfera. (3) Curva de radiación solar a nivel del mar [2].

La radiación absorbida por la superficie terrestre es a su vez re-emitida hacia la atmósfera como radiación térmica, de longitud de onda larga, durante las horas nocturnas. También hay re-emisión no radiativa por la superficie mediante procesos de evaporación y convección. Todos estos fenómenos conducen al calentamiento de la troposfera [3]. De esta radiación infrarroja emitida por la Tierra, no toda alcanza el espacio exterior, debido a que una parte es absorbida y re-emitida en todas direcciones por el CO_2 , el H_2O , partículas atmosféricas y gases. Este fenómeno de re-direccionamiento de la energía IR térmica es denominado **efecto invernadero**, causante de que la temperatura de la Tierra sea de 15°C , en lugar de los -18°C que tendría si no hubiera dispersión de la radiación IR por los componentes atmosféricos [6].

Los gases cuyas energías de transición vibro-rotacional coinciden con las energías de radiación IR emitida por la tierra, es decir, aquellos cuyos espectros IR se encuentran en la región espectral de la radiación térmica terrestre, se denominan **gases de efecto invernadero**, entre los que se destacan el dióxido de carbono, metano, óxido nítrico y los

compuestos orgánicos volátiles. Los COVs absorben radiación en regiones del espectro electromagnético en las cuales el CO_2 y el agua son transparentes, y además absorben la energía de manera más eficaz que el dióxido de carbono, por lo que los cambios en sus concentraciones atmosféricas pueden alterar el equilibrio de las transferencias de energía entre la atmósfera, la Tierra y el espacio, y por lo tanto cambiar el clima del planeta.

La efectividad de los diferentes gases en el calentamiento de la atmósfera y, por lo tanto, en el balance de la radiación troposférica se suele cuantificar mediante el llamado **forzamiento radiativo FR** (*Radiative Forcing*). Se denomina forzamiento radiativo al cambio en el flujo neto de energía radiativa hacia la superficie de la Tierra, medido en el borde superior de la troposfera (a unos 12 km sobre el nivel del mar) como resultado de cambios internos en la composición de la atmósfera o cambios en el aporte externo de energía solar. Se expresa en W/m^2 . Un forzamiento radiativo positivo contribuye a calentar la superficie de la Tierra, mientras que uno negativo favorece su enfriamiento.

La temperatura media mundial ha aumentado por más de $0,8^\circ\text{C}$ a lo largo del último siglo, y de hecho, la década del 2000 al 2010 ha sido el periodo más caluroso registrado. La mayoría de los eventos de precipitación y calor extremos que hemos visto en años recientes, son consistentes con lo que podríamos esperar, dado esta cantidad de calentamiento. Los científicos proyectan que las temperaturas medias de la Tierra aumentarán entre $1,1$ - $6,7^\circ\text{C}$ para el 2100 [10].

1.3.2.3. "Smog" Fotoquímico

"Smog" es un acrónimo que proviene de la contracción de las palabras inglesas *smoke* (humo) y *fog* (niebla). Este acrónimo se empezó a utilizar para un fenómeno en forma de niebla que se daba en Londres hace décadas, y estaba asociado a la quema de carbón de alto contenido en azufre.

En la actualidad la mayoría de las grandes ciudades, con abundante tráfico o con grandes industrias, sufren episodios de contaminación denominados "**smog**" fotoquímico, que se manifiesta en forma de una neblina de color amarillo-parduzco. El "smog"

fotoquímico se forma principalmente cuando los COVs emitidos a la atmósfera reaccionan con los oxidantes troposféricos, en presencia de óxidos de nitrógeno y de radiación solar. El resultado es la formación de contaminantes secundarios, como ozono troposférico y otros oxidantes como peroxiacetilnitrato (PAN), constituyentes esenciales del "smog" fotoquímico y responsable del carácter oxidante de este tipo de contaminación [9].

La formación de "smog" fotoquímico se ve favorecida cuando se dan ciertas condiciones meteorológicas: tiempo soleado y cálido, para que la radiación produzca los radicales iniciadores de la mayor parte de las reacciones formadoras del "smog", y debe haber un proceso de **inversión térmica**. Normalmente, las capas de aire más cercanas a la superficie terrestre están a mayor temperatura que las que se encuentran más arriba, haciendo circular los contaminantes y favoreciendo su dilución. Sin embargo, cuando ocurre lo contrario (inversión térmica), se forma una capa de aire frío que queda inmóvil, por debajo de una masa de aire más cálido, actuando como "trampa" para los contaminantes y evitando su dispersión.

1.3.2.4. Lluvia Ácida

Las precipitaciones naturales son ligeramente ácidas, en gran parte debido al dióxido de carbono disuelto. Esta acidez es muy débil, ya que el ácido carbónico no es capaz de bajar el pH a menos de 5,6. Con la presencia de otros ácidos generados naturalmente, a partir de óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre, el pH del agua de lluvia en regiones remotas no contaminadas, puede llegar hasta un valor aproximado de 5,0. Desde hace unas pocas décadas, en determinadas regiones continentales próximas a zonas de elevada industrialización, el agua de lluvia ha aumentado en acidez, debido a la presencia en su composición de cantidades más altas de las normales de ácidos fuertes como el **sulfúrico**, el **nitrico** y el **clorhídrico**.

La lluvia ácida es **potencialmente peligrosa para el medio ambiente**, en especial para los peces de agua dulce y los bosques. El ácido nítrico y el sulfúrico se forman principalmente a partir de NO_2 y SO_2 , presentes en la atmósfera, mientras que ácido clorhídrico gaseoso se puede generar de la reacción del H_2SO_4 con NaCl presente en los aerosoles marinos.

En el mundo existen dos partes afectadas especialmente por la lluvia ácida. La primera se extiende desde el noroeste de los Estados Unidos hasta algunas zonas colindantes de Canadá. La segunda se encuentra en la península escandinava, principalmente en Suecia y sur de Noruega [8].

1.3.3. Contaminantes Primarios

Los **contaminantes primarios** se definen como aquellos que son emitidos directamente al aire. Las fuentes pueden ser antropogénicas, biogénicas o geogénicas. Una vez en la atmósfera, estos gases están sujetos a dispersión y transporte, y simultáneamente a transformaciones físicas y químicas, las cuales dan origen a los llamados **contaminantes secundarios**; definidos como aquellos formados a partir de las reacciones que sufren los contaminantes primarios en el aire.

A continuación, se realiza una breve descripción de las principales familias de gases contaminantes atmosféricos y sus principales fuentes de emisión.

1.3.3.1. Óxidos de Carbono

El **monóxido de carbono (CO)** no juega un papel significativo en el grupo de gases de efecto invernadero, sin embargo, lo hace de una forma central en la química de la troposfera a través de la reacción con el radical hidroxilo. En muchas áreas la concentración del radical $\text{OH}\cdot$ está controlada por los niveles de este óxido [11]. En la atmósfera, el monóxido de carbono se produce por la oxidación del metano y otros hidrocarburos como el isopreno. También se forma en la superficie mediante la combustión incompleta de biomasa y combustibles fósiles. Otras fuentes secundarias menores son las que constituyen la vegetación y los microorganismos de los continentes, así como la oxidación fotoquímica de la materia orgánica disuelta en los océanos.

La distribución está lejos de ser uniforme en el espacio, las mayores concentraciones de CO se encuentran en regiones industrializadas como Europa, Este de los EEUU y Este de Asia. La abundancia de CO en el Hemisferio Sur es de 30 ppb (partes por billón) en verano y 65 ppb durante el invierno, mientras que en el Hemisferio Norte estos valores son aproximadamente el doble, y van desde 60 ppb en verano hasta 200 ppb durante el invierno. Mediciones de la abundancia de CO sugieren que globalmente, la concentración de CO aumentó levemente hasta el año 1980, para luego comenzar a disminuir [12, 13], debido posiblemente a la incorporación de convertidores catalíticos a los caños de escape de los automóviles, que han logrado disminuir las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera [14].

En lo referente al **dióxido de carbono (CO₂)**, es el producto final de la degradación oxidativa de los compuestos orgánicos volátiles en la troposfera. A través de medidas de dióxido de carbono atrapado en los núcleos de hielo antártico, se ha estimado que la concentración de este gas en la atmósfera aumentó de aproximadamente 280 ppm (partes por millón) en la época preindustrial a 391 ppm en 2012, un aumento del 39,6%. El IPCC (Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático) afirma que este incremento es causado por emisiones antropogénicas, principalmente por quema de combustibles fósiles y deforestación [15].

1.3.3.2. Compuestos de Nitrógeno

El constituyente mayoritario de la atmósfera, nitrógeno molecular, es prácticamente inerte y no interviene en la química de la atmósfera. Los óxidos de nitrógeno, **NO** y **NO₂** tienen gran relevancia tanto en la química de la troposfera como de la estratosfera, y la suma de ellos se define como **NO_x**. Por otra parte, se denomina **NO_y** a la suma de todas las especies reactivas conteniendo nitrógeno (**NO_x** + **HNO₃** + **PAN** + **HONO** + **NO₃** + **N₂O₅** + nitratos orgánicos) La especie mayoritaria procedente de emisiones antropogénicas es **NO**, que se genera en los procesos de combustión cuando el **N₂** y el **O₂** del aire reaccionan a alta temperatura. Pequeñas cantidades de **NO₂** se producen posteriormente por la oxidación de **NO**.



Fuentes naturales de formación de óxidos de nitrógeno, en particular de NO son, la quema de biomasa, procesos mediados por bacterias presentes en el suelo, y la oxidación de amoníaco, debido a procesos fotoquímicos en los océanos y por algunas plantas terrestres [17].

1.3.3.3. Óxidos de Azufre

El azufre es esencial para la vida sobre la Tierra. Los gases más importantes que contienen azufre son: **sulfuro de dimetilo (DMS)**, **sulfuro de carbonilo (OCS)**, **sulfuro de hidrógeno (H_2S)**, **disulfuro de dimetilo (DMDS)**, **disulfuro de carbono (CS_2)** y **dióxido de azufre (SO_2)**. Este último se emite antropogénicamente desde la combustión de combustibles fósiles, y de forma natural como parte de las emisiones de los volcanes y la quema de biomasa. Estas fuentes contribuyen en un 10% y 2%, respectivamente, a las emisiones de SO_2 . Sin embargo, la principal fuente de azufre emitida a la atmósfera en el Hemisferio Sur, procedente de los océanos es DMS, y se genera en la actividad metabólica del fitoplancton marino. En la atmósfera, el SO_2 se transforma en SO_3 , y posteriormente, en ácido sulfúrico, que provoca la lluvia ácida, deforestación de los bosques y formación de aerosoles y nieblas [2,9].

1.3.3.4. Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs)

El **metano (CH_4)** es por lejos, el compuesto orgánico más abundante en la troposfera. Se produce primariamente a través de la descomposición anaeróbica de materia orgánica en los sistemas biológicos. También es emitido durante la producción y distribución de gas natural y petróleo, se libera como subproducto de la minería de carbón y por la combustión incompleta de los combustibles fósiles. La concentración de CH_4 en la atmósfera se ha incrementado en un 150% desde 1750, desde un valor de 0,7 ppm en la época preindustrial, alcanzando cerca de 1,76-1,87 ppm en 2012. En 2007, el IPCC estimó que más de la mitad de las emisiones de CH_4 son antropogénicas, de actividades humanas como la agricultura, el uso de combustibles fósiles y la eliminación de desechos [17].

Sin embargo el CH_4 se oxida de forma relativamente lenta en la troposfera (su tiempo de vida atmosférico es de 12 años), y por lo tanto no contribuye de manera significativa a la formación de ozono, en comparación con otros compuestos orgánicos. En este sentido, la atención se ha centrado en los denominados compuestos orgánicos volátiles, en los que se engloba a todos los compuestos orgánicos diferentes del metano.

Los COVs son emitidos a la atmósfera a partir de fuentes biogénicas y antropogénicas, o bien pueden formarse en la atmósfera como productos de las reacciones de oxidación de otros COVs.

A nivel mundial, se estima que las emisiones biogénicas de COVs no metánicos alcanzan los 1150 Tg por año, predominando en ellas los alquenos (isopreno, monoterpenos y sesquiterpenos) y COVs oxigenados (incluyendo alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos carbonílicos). Por otro lado, las emisiones antropogénicas no superan los 100 Tg por año, y consisten en ~40% de alcanos, 10% de alquenos, 20% de hidrocarburos aromáticos y un ~10-15% de COVs oxigenados [18].

En la Figura 1.3 se muestra la distribución de fuentes antropogénicas de COVs en los Estados Unidos en el año 2005, de acuerdo a un informe preparado por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (U.S. EPA). La mayor fuente de COVs corresponde a las emisiones por parte del parque automotor (47%), el 53% restante se distribuye en emisiones provenientes del uso de solventes para la fabricación de pinturas (29%), industrias como refinerías y petroquímicas (11%) y otros usos (13%) [19].

Los mecanismos atmosféricos de degradación de los contaminantes pueden ser de tipo físico o químico. La eliminación física puede ser por **deposición seca o húmeda** sobre la superficie terrestre y por **fotólisis**; mientras que la principal vía de **eliminación química** la constituye la reacción con los oxidantes troposféricos, mayoritariamente con el radical hidroxilo (OH \cdot).

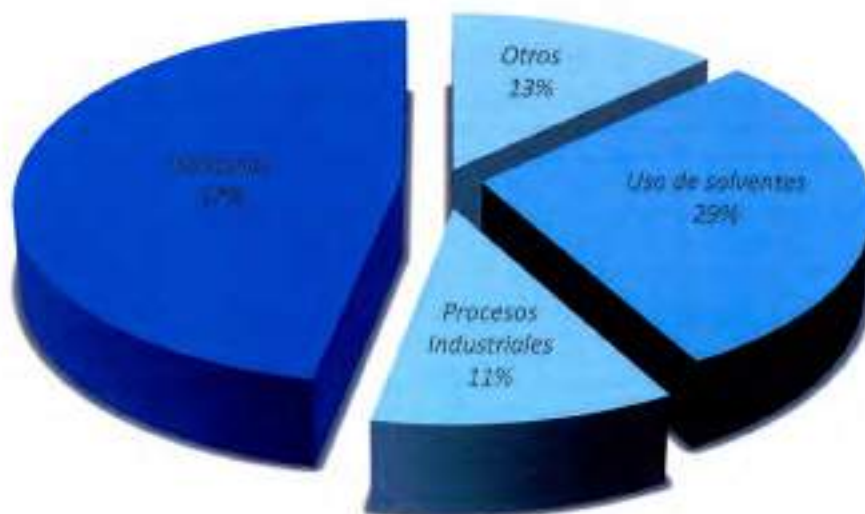


Figura 1.3. Principales fuentes antropogénicas de emisión de COVs en Estados Unidos en el año 2005 (EPA) [19].

1.4. Principales Oxidantes Troposféricos

Nuestra atmósfera terrestre es el destino de una gran variedad de compuestos químicos emitidos por procesos naturales, y en los últimos tiempos, por las actividades desarrolladas por el hombre. Estos compuestos son sometidos a procesos fisicoquímicos de limpieza, entre las cuales se destacan la oxidación con especies altamente reactivas, las cuales son producidas por la interacción de la radiación solar con moléculas fotolábiles.

Los contaminantes emitidos con tiempos de vida cortos se degradan en la troposfera, zona en la que se centra el presente trabajo. La capacidad oxidativa de la atmósfera viene

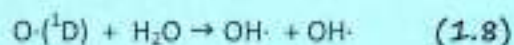
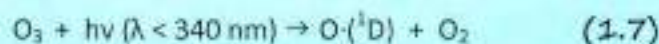
determinada por las reacciones de los radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) y nitrato ($\text{NO}_3\cdot$), del ozono (O_3) [18] y los átomos de cloro ($\text{Cl}\cdot$) [20].

1.4.1. Radical Hidroxilo ($\text{OH}\cdot$)

El **radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$)** ha sido reconocido como una de las especies más importantes en la química de la atmósfera [21,22]. Su importancia se debe a una mayor concentración con respecto a otros oxidantes más potentes como el átomo de cloro, o una mayor reactividad que otros oxidantes más abundantes como el radical nitrato. Se estima que la concentración promedio diurna de este radical es de aproximadamente 1×10^6 moléculas cm^{-3} [23-26].

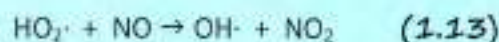
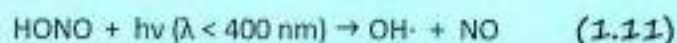
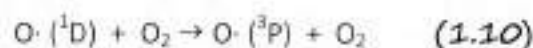
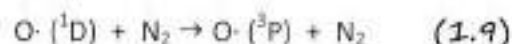
Sus reacciones representan el **principal proceso de remoción** de muchos gases traza de origen natural o antropogénico presentes en la troposfera tales como el monóxido de carbono, metano, óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles. Es de gran importancia indicar que la mayoría de estas reacciones de remoción conducen a la producción de ozono en la troposfera, el componente principal del "smog" fotoquímico.

La principal fuente de generación diurna del radical $\text{OH}\cdot$ en la troposfera es la **fotólisis del ozono troposférico** en presencia de vapor de agua (reacciones 1.7 y 1.8).



Dado que el destino de la mayor parte de los átomos de oxígeno electrónicamente excitados $\text{O}({}^1\text{D})$, producidos a través de la reacción 1.7, es la desactivación colisional con moléculas de O_2 o N_2 presente en la atmósfera (reacciones 1.9 y 1.10), sólo una pequeña fracción de átomos de $\text{O}({}^1\text{D})$ producirá radicales hidroxilo. Por ejemplo, con un 50% de humedad relativa y 300 K en la superficie de la Tierra, alrededor del 10% de los $\text{O}({}^1\text{D})$ generarán radicales hidroxilo [2]. Si bien las reacciones 1.7 y 1.8 conforman la principal vía

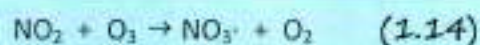
troposférica de formación de radicales $\text{OH}\cdot$, en masas de aire contaminado dicho radical puede formarse por foto-disociación del ácido nitroso HONO y del peróxido de hidrogeno H_2O_2 , y por reacción del radical hidroxiperoxilo $\text{HO}_2\cdot$ con óxido nítrico NO (reacciones 1.11-1.13).



Como consecuencia de que la mayoría de las fuentes de radicales $\text{OH}\cdot$ son fotolíticas, este radical es el principal oxidante durante las horas del día

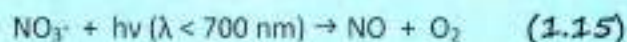
1.4.2. Radical Nitrato ($\text{NO}_3\cdot$)

Junto a la química atmosférica radicalaria iniciada durante el día, en la troposfera se producen procesos de oxidación durante la noche debidos fundamentalmente a las reacciones del radical nitrato ($\text{NO}_3\cdot$) [27]. Este radical es formado principalmente por la reacción de oxidación relativamente lenta ($k_{1.14}=3,5 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 298K [28]) del NO_2 por moléculas de O_3 (reacción 1.14).



A partir de la reacción 1.14 se puede explicar el hecho que la química del NO_3 sea más importante en los ambientes urbanos contaminados donde las concentraciones de las especies precursoras (NO_2 y O_3) son mayores que en regiones rurales.

Si bien el radical nitrato se genera durante el día y la noche, sólo se acumula durante la noche. Esto se debe a que el NO_3 absorbe fuertemente en la región espectral del visible, por lo que es rápidamente fotolizado durante el día produciendo NO_2 o NO , dependiendo de la longitud de onda que incide sobre éste [8,29] (reacciones 1.15 y 1.16).

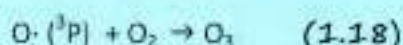
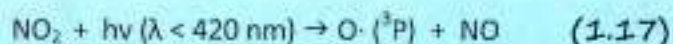


Si bien la reactividad del radical NO_3 es menor que la del radical OH , su concentración promedio nocturna (5×10^8 moléculas cm^{-3} [30]) es aproximadamente 100 veces más grande que la del radical hidroxilo, lo que lo convierte en el principal oxidante durante la noche.

1.4.3. Molécula de Ozono (O_3)

El ozono es el tercer oxidante más importante presente en la troposfera, actuando como agente de remoción de compuestos insaturados emitidos a la atmósfera, siendo su reactividad frente a tales compuestos, en general menor que la de los oxidantes troposféricos mencionados anteriormente (radicales OH y NO_3).

La principal fuente de ozono en la troposfera es la fotólisis de NO_2 [31], proveniente principalmente de emisiones de origen antropogénico (reacciones 1.17 y 1.18).



Otra fuente de ozono troposférico corresponde a las transferencias de O_3 desde la estratosfera a la troposfera, siendo estos procesos de escasa importancia dado que aportan mínimamente a la concentración de ozono en la región baja de la atmósfera. A partir de estas contribuciones se obtiene una concentración promedio de ozono troposférico de 7×10^{11} moléculas cm^{-3} [32], la cual es aproximadamente constante durante el día y la noche, como consecuencia de su tiempo de vida relativamente largo que le permite sobrevivir en las horas nocturnas.

1.4.4. Átomo de Cloro (Cl·)

En los últimos años, ha tomado gran interés el estudio del papel de los átomos de cloro en la troposfera, concretamente en la capa límite marina.

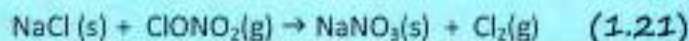
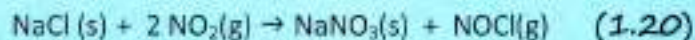
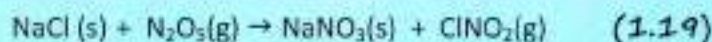
*La **capa límite atmosférica** se define como aquella parte de la atmósfera influenciada directamente por la superficie de la Tierra, y que responde a forzamientos superficiales con una escala de tiempo aproximado de una hora o menos [33].*

Los forzamientos que ejercen mayor influencia desde la superficie son la fricción del suelo, la transferencia de calor, la evaporación, la emisión de contaminantes en su interior y la modificación de los flujos por causas troposféricas.

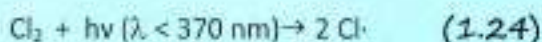
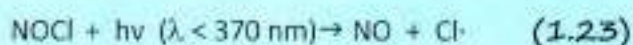
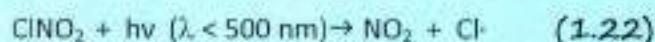
*La capa de la atmósfera ubicada sobre los océanos se conoce como **capa límite atmosférica marina**.*

Los átomos de cloro son muy reactivos con una amplia variedad de compuestos orgánicos, y de este modo, concentraciones relativamente pequeñas de átomos de cloro pueden competir con el radical $\text{OH}\cdot$ y el radical $\text{NO}_3\cdot$ en los procesos de degradación de COVs en la atmósfera.

La principal fuente de átomos de $\text{Cl}\cdot$ en la atmósfera es la fotólisis de precursores de cloro generados durante la reacción heterogénea de **aerosoles de sal marina** con óxidos de nitrógeno [34,35] (reacciones 1.19-1.21).



Durante el día, el cloruro de nitrilo (ClNO_2), cloruro de nitrosilo (NOCl) y cloro molecular (Cl_2) son rápidamente fotolizados para generar átomos de $\text{Cl}\cdot$ (reacciones 1.22-1.24).



La concentración de átomos de cloro $\text{Cl}\cdot$ en la atmósfera no es conocida con certeza y varía mucho con respecto al momento del día y el lugar en que se mida. Spicer y colaboradores (1998) [36] observaron que la concentración de átomos cloro varía en las zonas costeras en un rango de $(25-400) \times 10^7$ átomos cm^{-3} . Si bien las constantes de velocidad para las reacciones de átomos de $\text{Cl}\cdot$ con la mayoría de los compuestos orgánicos en fase gaseosa son dos órdenes de magnitud mayor que aquellas para el radical $\text{OH}\cdot$ [37], la velocidad de remoción de los COVs por átomos de $\text{Cl}\cdot$ dependerá de la concentración troposférica de dicho oxidante. Así considerando una concentración promedio troposférica de 1×10^3 átomos cm^{-3} [38], podemos señalar que los átomos de $\text{Cl}\cdot$ no se presentan a escala global como una vía competitiva a la del radical $\text{OH}\cdot$ en la oxidación de COVs. Sin embargo, y dado que los niveles de concentración de los oxidantes $\text{OH}\cdot$ y $\text{Cl}\cdot$ se asemejan en la capa límite marina y regiones costeras, y que la reactividad del $\text{Cl}\cdot$ hacia los COVs es mayor que la del radical $\text{OH}\cdot$, el cloro atómico definitivamente juega un importante rol en dichas situaciones [39].



1.5. Reactividad de los Compuestos Orgánicos

Volátiles (COVs) en la Troposfera

Globalmente, la principal vía de eliminación de los contaminantes atmosféricos es por sus reacciones con los radicales $\text{OH}\cdot$ y $\text{NO}_3\cdot$, átomos de $\text{Cl}\cdot$ y O_3 . Las transformaciones fotoquímicas en fase gaseosa iniciada por estas especies oxidantes, las cuales involucran la degradación troposférica de los COVs, ya sean saturados, insaturados, oxigenados y/o halogenados, biogénicos o antropogénicos, proceden principalmente por mecanismos de abstracción de átomos de hidrógeno presentes en la estructura química del COV, o adición del radical, átomo o molécula, si el mismo presenta insaturaciones [40].

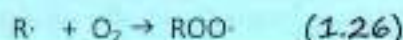
1.5.1. Reactividad de los COVs Saturados

Con el objeto de presentar el mecanismo de reacción esperado que tendría lugar durante la oxidación atmosférica de un COV saturado, nos valdremos de la reacción entre el radical $\text{OH}\cdot$ y un compuesto orgánico RH .

La primera etapa del mecanismo de reacción involucra la **abstracción de un átomo de H** que conduce a la formación de un **radical alquilo $\text{R}\cdot$** (reacción 1.25).

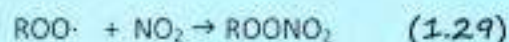
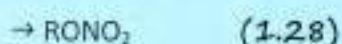
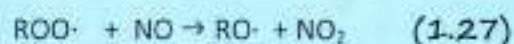


La siguiente etapa es la reacción de este radical $\text{R}\cdot$ con oxígeno molecular, conduciendo a la formación de un **radical alquilperoxilo $\text{ROO}\cdot$** (reacción 1.26).



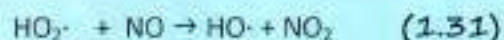
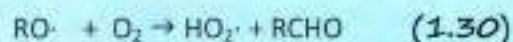
La vida media de estos radicales es relativamente corta (segundos), pero puede llegar a ser mayor bajo condiciones de atmósferas limpias. No reaccionan apreciablemente con la mayoría de los gases presentes en la atmósfera como nitrógeno, oxígeno, agua, ozono, hidrocarburos, dióxido de azufre o amoníaco. Sin embargo sí reaccionan con óxidos de nitrógeno (NO y NO₂) y con otros radicales alquilperoxilo.

En presencia de NO_x, el radical alquilperoxilo ROO· puede oxidar al óxido nítrico NO, transformándose en el **radical alcoxilo (RO·)**; o bien enlazarse al NO dando lugar a la formación de **alquilnitratos (RONO₂)**. Asimismo, el ROO· puede proceder por otro canal que involucra al NO₂, generando **peroxialquilnitratos ROONO₂** (reacción 1.27-1.29).

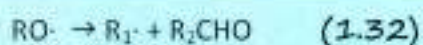


El destino de los radicales RO· formados en la reacción 1.27 es de gran importancia, ya que las vías de reacción en las que participen determinarán la naturaleza de los productos finales generados durante la degradación atmosférica del COV de interés. Así, estos intermediarios pueden desaparecer por tres vías de reacción: la **reacción con O₂**, la **descomposición** y la **isomerización** [40].

La reacción del radical alcoxilo con O₂, vía abstracción de hidrógeno, conduce a la formación de un **producto carbonílico** (aldehído o cetona) y del **radical HO₂·**, el cual oxida otra molécula de NO, lo que conlleva la regeneración de radicales hidroxilo (reacciones 1.30 y 1.31).



Otro canal de reacción de los radicales $\text{RO}\cdot$ es su descomposición térmica, con formación de un **compuesto carbonílico y un radical alquilo**. Se debe destacar que la ruptura se da en forma tal que se genere el radical alquilo más estable (reacciones 1.32).



Un tercer modo de reacción de los radicales alcoxilo es la isomerización intramolecular. Este proceso convierte al $\text{RO}\cdot$ en un radical hidroxialquilo y transcurre generalmente a través de la formación de un estado de transición con estructura análoga a la de un anillo de seis miembros.

En la Figura 1.4 se muestra el mecanismo de oxidación de compuesto orgánico RH por su reacción con el radical hidroxilo.

1.5.2. Reactividad de los COVs Insaturados

Los mecanismos de reacción que involucran compuestos orgánicos insaturados, proceden preferentemente por **adición del agente oxidante al doble o triple enlace**. Con la finalidad de ejemplificar dicho mecanismo, emplearemos la reacción entre el radical $\text{OH}\cdot$ y el compuesto orgánico $\text{RCH}=\text{CH}_2$.

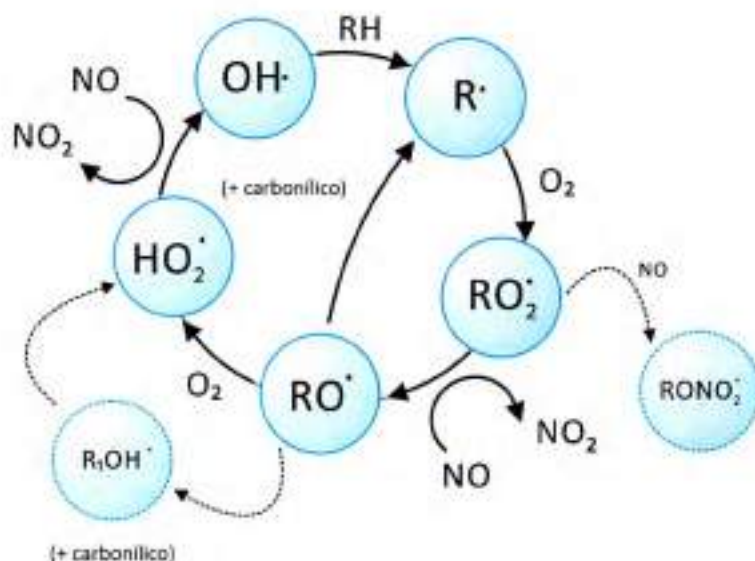
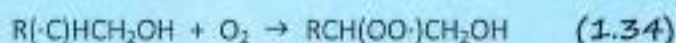
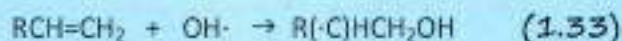


Figura 1.4. Mecanismo de degradación oxidativa del compuesto orgánico RH por radicales hidroxilo.

Cómo se indicó previamente, la reacción tiene lugar cuando el radical $\text{OH}\cdot$ se adiciona un átomo de carbono del doble enlace de $\text{RCH}=\text{CH}_2$, produciendo un **radical 1,2-hidroxialquilo**. Dado que el radical generado es un radical alquilo sustituido, seguirá una secuencia similar de reacción que los radicales alquilo generados por procesos de abstracción de H (reacciones 1.33-1.35). Una vez formado el radical hidroxialcoxilo $\text{RCH}(\text{O}\cdot)\text{CH}_2\text{OH}$, el mismo podrá seguir alguno de los canales indicados anteriormente para los radicales alcoxilo.





1.6. Bibliografía

- [1] <https://www.ncdc.noaa.gov/monitoring-references/faq/global-warming.php>. Último acceso: 21 de septiembre de 2015.
- [2] Finlayson-Pitts B. J., Pitts J. N. (2000). *Chemistry of the upper and lower atmosphere: Theory, experiments and applications*. Capítulo: 1. Editorial: Academic Press, Nueva York, Estados Unidos.
- [3] Orozco Barrenetxea C., Pérez Serrano A., González Delgado M., Rodríguez Vidal F., Alfayate Blanco J. (2003). *Contaminación ambiental: Una visión desde la química*. Capítulo 14. Editorial: Thomson, Madrid, España.
- [4] Palacios A., América L. (1997). *Introducción a la toxicología ambiental*. Capítulo 9. Editorial: Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud (ECO)/OPS/OMS, Metepec, México.
- [5] Finlayson-Pitts B., Pitts Jr J. (1986). *Atmospheric chemistry: Fundamentals and experimental techniques*. Capítulo 4. Editorial: John Wiley & Sons, Nueva York, Estados Unidos.
- [6] Figueruelo J., Marino Dávila M. (2004). *Química física del ambiente y de los procesos medioambientales*. Capítulo 4. Editorial: Reverté S.A., Barcelona, España.
- [7] Wilkins E. (1954). *Air pollution and the London fog of December, 1952*. J. R. Sanit. Inst., 74, 1.
- [8] Wayne R. (2000). *Chemistry of Atmospheres*. Capítulo 1. Editorial: Oxford University Press, Oxford, Reino Unido.
- [9] Brasseur G., Orlando J., Tyndall G. (1999). *Atmospheric Chemistry and Global Change*. Capítulo 8. Editorial: Oxford University Press, Oxford, Reino Unido.
- [10] <http://www.epa.gov/climatechange/indicators>. Último acceso: 21 de septiembre de 2015.



- [11] Logan J., Prather M., Wofsy S., McElroy M. (1981). "Tropospheric chemistry: A global perspective". *J. Geophys. Res.*, 86, 7210.
- [12] Zander R., Demoulin P., Ehhalt D., Schmidt U., Rinsland C. (1989). "Secular increase of total vertical column abundance of carbon monoxide above central Europe since 1950". *J. Geophys. Res.*, 94, 11021.
- [13] Khalil M., Rasmussen R. (1994). "Global decrease in atmospheric carbon monoxide". *Nature*, 370, 639.
- [14] Bakwin P., Tans P., Novelli P. (1994). "Carbon monoxide budget in the northern hemisphere". *Geophys. Res. Lett.*, 21, 433.
- [15] Houghton J., Ding Y., Griggs D., Noguera M., van der Linden P., Dai X., Maskell K., Johnson C. (2001). "IPCC 2001: Cambio Climático 2001: Impactos, adaptación y vulnerabilidad". Cambridge, Reino Unido y Nueva York, Estados Unidos.
- [16] Wildt J., Kley D., Rockel A., Rockel P., Segschneider H. (1997). "Emission of NO from Several Higher Plant Species". *J. Geophys Res.*, 102, 5919.
- [17] Pachauri R., Reisinger A. (2007). "IPCC 2007: Cambio climático 2007: Informe de síntesis. Contribución de los grupos de trabajo I, II y III al cuarto informe de evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático", Ginebra, Suiza.
- [18] Atkinson R., Arey J. (2003). "Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds". *Chem. Rev.* 103, 4605.
- [19] http://www2.epa.gov/sites/production/files/signpost/index.html?_service=data&debug=0&_program=dataprog.national_1.sas&polchoice=VOC. Último acceso: 19 de febrero de 2015.
- [20] Finlayson-Pitts B. (2003). "The Tropospheric Chemistry of Sea Salt: A Molecular View of the Chemistry of NaCl and NaBr". *Chem. Rev.* 103, 4801.
- [21] Levy H. (1972). "Photochemistry of the lower troposphere". *Planetary and Space Science* 20, 919.
- [22] Crutzen P. (1973). "A Discussion of the Chemistry of Some Minor Constituents in the Stratosphere and Troposphere". *Pure Appl. Geophys.* 106, 1385.

- [23] Kwok E., Atkinson R. (1995). "Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: an update". *Atmos. Environ.* 29, 1685.
- [24] Dorn H., Brandenburger U., Brauer T., Hausmann M., Ehhalt D. (1996). "In-situ detection of tropospheric OH radicals by folded long-path laser absorption. Results from the POPCORN field campaign in August 1994". *J. Geophys. Res.* 100, 2883.
- [25] Lawrence M., Jöckel P., von Kuhlmann R. (2001). "What does the global mean OH concentration tell us?". *Atmos. Chem. Phys.*, 1, 37.
- [26] Prinn R., Huang J., Weiss R., Cunnold D., Fraser P., Simmonds P., McCulloch A., Harth C., Salameh P., O'Doherty S., Wang R., Porter L., Miller B. (2001). "Evidence for Substantial Variations of Atmospheric Hydroxyl Radicals in the Past Two Decades". *Science* 292, 1882.
- [27] Wayne R., Barnes I., Biggs P., Burrows J., Canosa-Mas C., Hjorth J., Le Bras G., Moortgat G., Perner D., Poulet G., Restelli G., Sidebottom H. (1991). "The Nitrate Radical-Physics, Chemistry, and the Atmosphere". *Atmos. Environ.* 25, 1.
- [28] Atkinson R., Baulch D., Cox R., Crowley J., Hampson R., Hynes R., Jenkin M., Rossi M., Troe J. (2004). "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I-gas phase reactions of O_n, HO_n, NO_x and SO_x species" *Atmos. Chem. Phys.* 4, 1461.
- [29] Albaladejo J., Cabañas B. (2004). "Química Atmosférica. Contaminación Atmosférica". Colección Ciencia y Tecnología. Editorial: Universidad de Castilla-La Mancha. Capítulo 2.
- [30] Atkinson R. (2000). "Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x", *Atmos. Environ.* 34, 2063.
- [31] Blacet F. (1952). "Photochemistry in the Lower Atmosphere". *Ind. Eng. Chem.* 44, 1339.
- [32] Logan J. (1985). "Tropospheric ozone: Seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence". *J. Geophys. Res.* 90, 10463.
- [33] Stull R. (1988). "An Introduction to Boundary Layer Meteorology". Capítulo 1. Editorial: Kluwer Academic Publishers, Ámsterdam, Países Bajos.
- [34] Seinfeld J., Pandis S. (1998). "Atmospheric chemistry and physics". Capítulo 2. Editorial: John Wiley & Sons, Nueva York, Estados Unidos.

[35] Finlayson-Pitts B., Ezell M., Pitts J. Jr. (1989). "Formation of chemically active chlorine compounds by reactions of atmospheric NaCl particles with gaseous N_2O_5 and $ClONO_2$ ". Nature 337, 241.

[36] Spicer C., Chapman E., Finlayson-Pitts B., Plastringer R., Hubbe J., Fast J., Berkowitz C. (1998). "Unexpectedly high concentrations of molecular chlorine in coastal air". Nature, 394, 353.

[37] IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry, Atkinson R., Baulch D., Cox R., Hampson R. Jr., Kerr J., Rossi M., Troe J. (1999). "Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, Organic Species: Supplement VII". J. Phys. Chem. Ref. Data, 28, 191.

[38] Rudolph J., Koppmann R., Plass-Dülmer C. (1996). "The budgets of ethane and tetrachloroethene: Is there evidence for an impact of reactions with chlorine atoms in the troposphere?". Atmos. Environ., 30, 1887.

[39] Chang-Tang C., Tsun-Hsien L., Fu-Tien J. (2004). "Atmospheric concentrations of the Cl atom, ClO radical, and HO radical in the coastal marine boundary layer". Environ. Res., 94, 67.

[40] Atkinson R., Arey J. (2007). "Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds: A Review". Atmos. Environ., 41, S200.

Cámara de Simulación Atmosférica:

Validación del Reactor y Estudio de Productos

2. Cámaras de Simulación Atmosférica: Validación del Reactor y Estudio de Productos

*El vertiginoso aumento de las actividades agrícolas e industriales y la proliferación del parque automotor han introducido fundamentalmente en las últimas décadas, una **modificación en la composición química de la atmósfera** que amenaza con romper su equilibrio. Un gran número de **emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COVs) de origen antropogénico** están afectando a la atmósfera y a las proporciones de las distintas especies que la componen.*

A causa del escaso control de dichas emisiones se han presentado una gran variedad de fenómenos perturbadores de la atmósfera que son perjudiciales para la salud y el desarrollo armónico de los seres vivos; por lo tanto resulta de interés contribuir al **entendimiento del comportamiento de la química atmosférica**, para lo cual es esencial realizar el estudio cinético y determinar el mecanismo de las reacciones de las diferentes especies presentes en la atmósfera, a fin de conocer el destino de éstas.

Sin embargo, debido a la complejidad de los procesos atmosféricos, se hace necesario el uso de **modelos de calidad de aire** basados en códigos computacionales, y que tienen como objetivo predecir y evaluar los efectos de las emisiones contaminantes en la atmósfera. Dichos modelos emplean **datos cinéticos y mecanísticos** de las reacciones de degradación foto-oxidativa de los compuestos emitidos, reportados por diferentes laboratorios del mundo.

Las cámaras de simulación de condiciones atmosféricas constituyen una técnica especialmente apropiada para el estudio de reacciones en fase gaseosa, realizando los experimentos en condiciones cercanas a las de la atmósfera real [1].

Las aplicaciones generales de estos reactores foto-químicos incluyen:



- Reproducción de las **transformaciones atmosféricas** de los compuestos orgánicos volátiles.
- Determinación de los **coeficientes de velocidad y productos de reacción**.
- Elucidación de los **mecanismos de reacción**.
- Estudio del **material particulado**, formación y determinación de sus propiedades.

Las cámaras de simulación varían en el diseño y en sus características técnicas. Las principales variables son la fuente de radiación (externa o interna), la forma y estructura,

los sistemas de obtención de aire, las capacidades instrumentales, las técnicas analíticas y aplicaciones ambientales.

Según la **FUENTE DE RADIACIÓN** las cámaras pueden dividirse en dos categorías: cámaras externas, cuya fuente de radiación es el Sol y cámaras internas con luz artificial. La principal ventaja de las cámaras al aire libre es la disponibilidad de luz natural, con todo el rango de longitudes de onda de la radiación solar, proporcionando resultados más realistas. El empleo de lámparas en cámaras interiores permite fijar las condiciones de radiación, poder operar independientemente de las condiciones ambientales y realizar un control más preciso de la temperatura y humedad, a diferencia de lo que ocurre en las cámaras externas, en donde el espectro solar varía con la nubosidad y el ángulo cenital solar.

Según el **TAMAÑO**, existen foto-reactores de unos pocos litros hasta cientos de m^3 . Los de volumen pequeño consisten en sistemas reducidos con luz artificial para generar radicales, dispositivos de análisis y una línea de gas para la introducción de los gases precursores y de los reactivos. Los reactores de gran volumen son instalaciones altamente equipadas con una alta relación superficie-volumen, reduciendo así los efectos de interacción de los compuestos con las paredes.

Respecto a los **SISTEMAS DE OBTENCIÓN DE AIRE**, existe la posibilidad de uso de mezclas de nitrógeno/oxígeno o sistemas de filtración y purificación del aire externo. La principal ventaja en el uso de una mezcla sintética de gases es el grado de pureza del gas bañó en el interior del foto-reactor, mientras que el gran inconveniente es su elevado costo.

Las **CAPACIDADES INSTRUMENTALES Y TÉCNICAS ANALÍTICAS** integradas en los simuladores dependen principalmente del enfoque de las investigaciones y líneas de trabajo. Existen cámaras de simulación centradas principalmente en el estudio del material particulado, con instrumentación enfocada en la determinación tanto de la composición como de las propiedades físicas del material particulado. Otras cámaras se centran en la determinación de parámetros cinéticos, principalmente de especies gaseosas, con lo que la instrumentación básica son sistemas ópticos.

En el presente capítulo se detalla la **validación** de una cámara de simulación atmosférica de gran volumen, construida en nuestro laboratorio, ubicado en el INFIQC (Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba), departamento de Físicoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba. Dicho reactor tiene como fin estudiar la **degradación de COVs** presentes en la atmósfera con oxidantes troposféricos tales como los radicales libres $\text{OH}\cdot$ y NO_3 , átomos de $\text{Cl}\cdot$ y moléculas de O_3 . De manera complementaria se presenta la **identificación y cuantificación del rendimiento molar de los productos** de una reacción de referencia, la cual fue llevada a cabo para evaluar el correcto funcionamiento de dicho sistema experimental. Los resultados obtenidos serán discutidos en términos del rendimiento molar de reacción determinado con el sistema puesto a punto, en comparación con los datos cinéticos existentes en literatura.

2.1. Sistema Experimental

El sistema experimental está formado por tres componentes principales: una **línea de vacío**, una **cámara de simulación atmosférica** y un **sistema de detección**. En la Figura 2.1 se muestra un diagrama simplificado del sistema experimental.

2.1.1. Línea de Vacío

La **línea de vacío** opera como sistema de manipulación de los reactantes, a través de la cual se realizan las acciones de purificación y cargado de los mismos en el reactor. Este sistema de vacío construido con vidrio Pyrex, presenta en su diseño una tubería con varios puertos de entrada de $\frac{1}{4}$ de pulgada y un conjunto de balones de diferentes volúmenes calibrados de 326, 1156 y 3350 cm^3 . Uno de los balones es seleccionado para la incorporación de los reactantes a la cámara de simulación, de acuerdo a la presión de vapor de los mismos y la masa que se desea introducir en el reactor. La introducción de los

reactivos gaseosos se realiza por expansión desde los recipientes que los contienen, a la línea de vacío, previamente evacuada. El proceso de evacuación del sistema se realiza mediante una bomba de alto vacío Edwards E2M18, en donde los productos gaseosos, son retenidos en una trampa fría de nitrógeno líquido, previo al ingreso de la bomba, para evitar que contaminen la misma. La presión en la línea de vacío se mide con un manómetro de capacitancia MKS Baratron (0-1000 Torr). Desde el balón, los reactivos son arrastrados hacia la cámara por una corriente de nitrógeno o aire ultra puro.

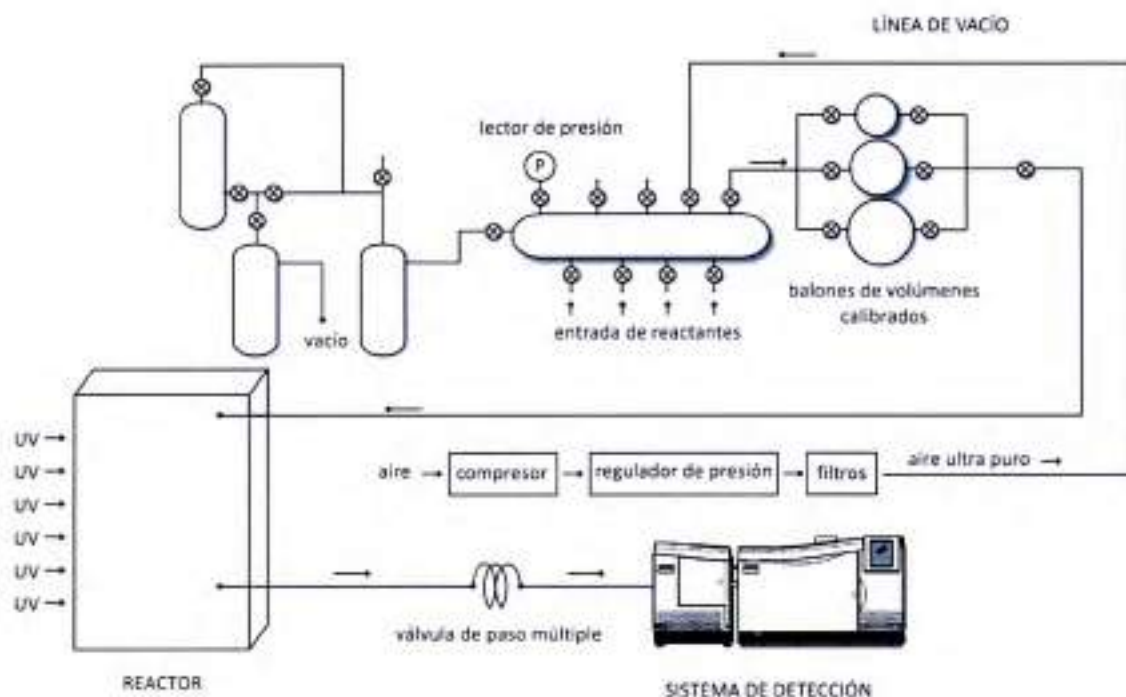


Figura 2.1. Esquema de los componentes del sistema experimental: línea de vacío, cámara de simulación de condiciones atmosféricas y sistema de detección.

2.1.2. Cámara de Simulación Atmosférica.

La **cámara de simulación de condiciones atmosféricas** consiste en una cubierta de Teflón de un volumen de 4489L (1,34m x 1,34m de base y 2,5m de altura), la cual se encuentra sujeta por una estructura de aluminio (ver Figura 2.2).

La cámara está rodeada por doce lámparas negras (Philips, 36W) que emiten radiación de $\lambda_{\text{máx}}=365\text{nm}$ y doce lámparas germicidas (Philips, 36W) cuya $\lambda_{\text{máx}}$ es de 254nm. La intensidad de la radiación es controlada por la cantidad de lámparas encendidas. Con el objetivo de maximizar la intensidad de la radiación que incide en el reactor, se dispuso una cubierta reflectante de aluminio que recubre la pared interna de los paneles que soportan dichas lámparas.

La cámara es llenada con aire ultra puro obtenido a partir de un compresor de aire convencional, el cual cuenta con la siguiente secuencia de filtros FESTO: purga de agua, un filtro coalescente, cuatro filtros ciclónicos de material particulado (40 μm , 5 μm , 1 μm , 0,01 μm) y un filtro para compuestos orgánicos volátiles.

La presión en el interior de la cámara es medida con un manómetro de capacitancia MKS Baratron (0-1000 Torr). Durante los experimentos la temperatura y humedad relativa son medidas en el interior del reactor mediante un transmisor electrónico de temperatura y humedad E+E serie EE31. Los valores registrados de humedad relativa se encontraron por debajo del 5%. Todos los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente (298 ± 2 K) y presión atmosférica (750 ± 20 Torr). La ausencia de COVs fue confirmada mediante cromatografía gaseosa, por lo tanto la calidad del aire obtenido aseguró adecuadas condiciones experimentales.

Después de cada experimento la cámara se limpió mediante un flujo continuo de aire ultra puro, hasta que se consiguió las condiciones de humedad adecuadas y se corroboró la ausencia de COVs.

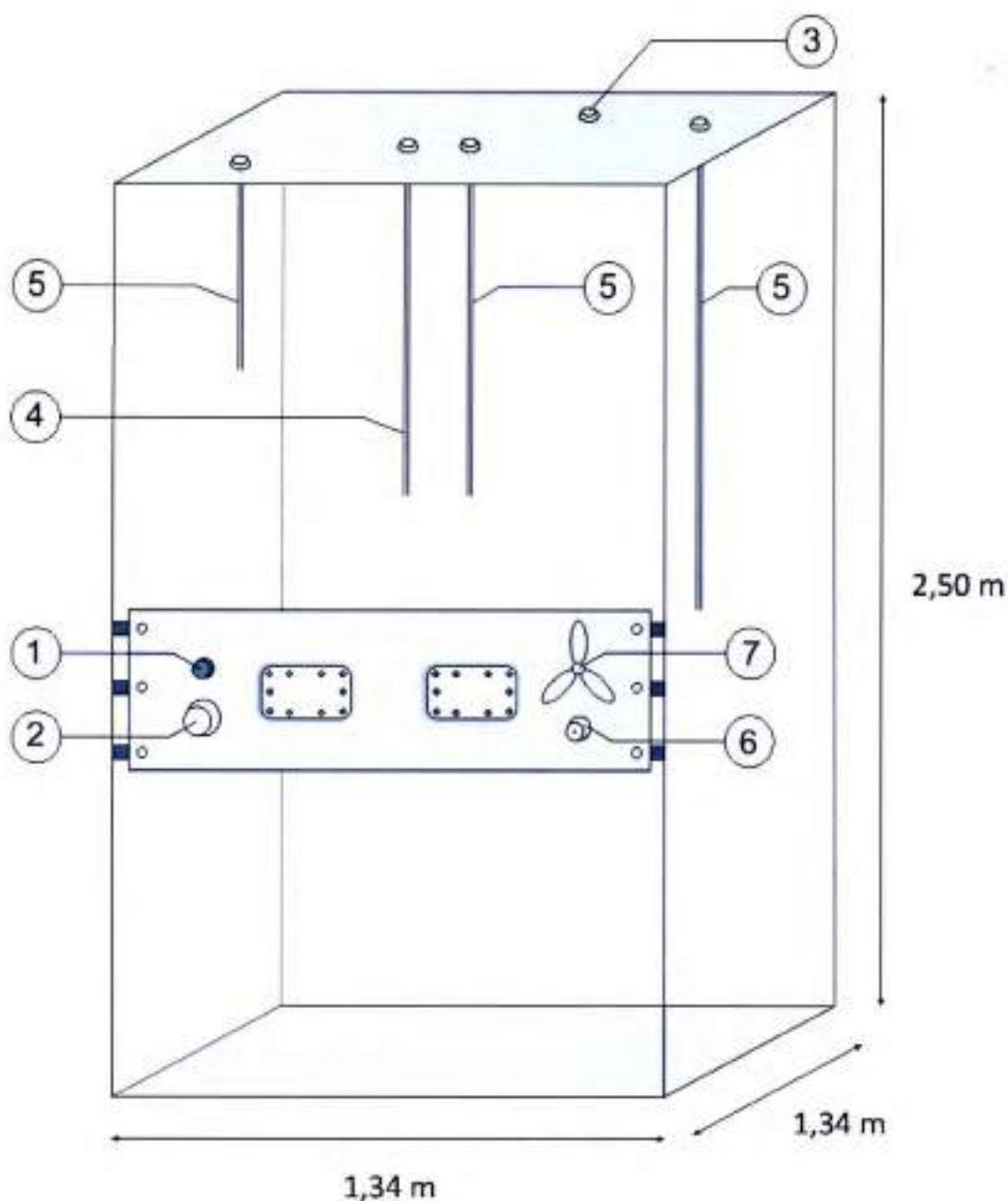


Figura 2.2. Esquema de la cámara de simulación de condiciones atmosféricas. (1) Transmisor electrónico de temperatura y humedad. (2) Salida de aire contaminado durante el proceso de limpieza. (3) Entrada de aire ultra puro durante el proceso de limpieza. (4) Tubo de acero inoxidable para entrada de reactantes desde la línea de vacío (5) Tubos de acero inoxidable para toma de muestra gaseosa desde el interior del reactor. (6) Puerto de teflón para toma de muestra por jeringa o introducción de reactantes en fase líquida. (7) Ventilador de Teflón.

2.1.3. Introducción de los Reactantes

Los reactantes pueden ser introducidos en el reactor de diferente manera, de acuerdo lo que resulte más conveniente para cada caso. Los reactantes en fase gaseosa son arrastrados por una corriente de aire ultra puro, a través de un tubo de Teflón, desde la línea de vacío descrita anteriormente hacia el centro del reactor, atravesando un tubo de acero inoxidable de 1,2m de longitud. El cálculo de las concentraciones de los reactantes en el interior de la cámara se realiza empleando la ecuación de estado de los gases ideales, para lo cual se debe tener en cuenta el volumen del reactor, el volumen del balón calibrado utilizado para la carga de dicho reactante y la presión introducida del mismo, además de las condiciones de presión y de temperatura en el laboratorio (ver Anexo I).

Por otro lado, para el ingreso de los reactantes líquidos, el reactor cuenta con un puerto de teflón (ver Figura 2.2) al que puede incorporarse una llave de alto vacío de paso recto (~5mL), modificada para colocarle un "septum" de silicona/Teflón (ver Figura 2.3). A través la misma se inyectan los reactivos al interior del reactor en fase líquida, directamente en una corriente de aire ultra puro a gran velocidad.

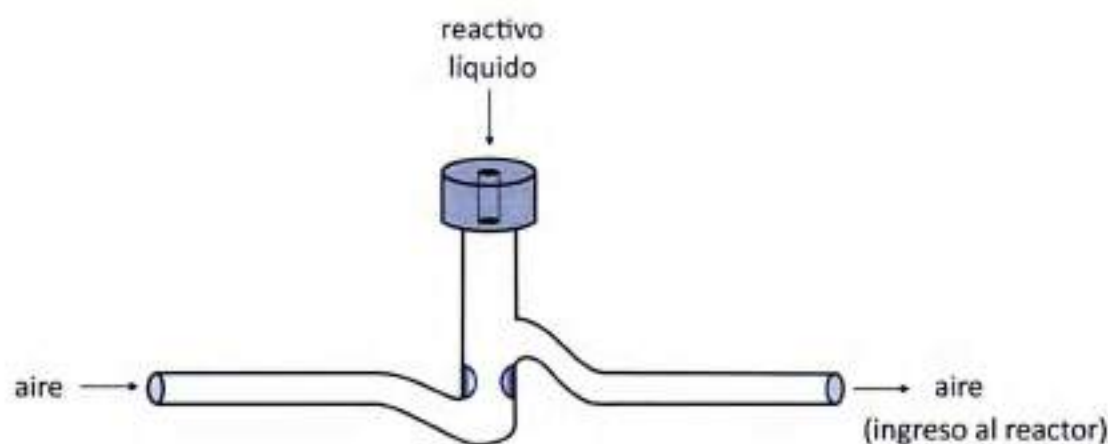
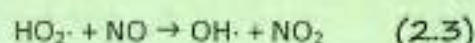
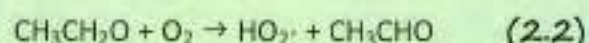
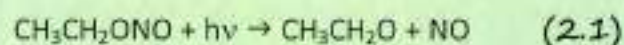


Figura 2.3. Esquema de la llave de alto vacío de paso recto modificada, por la cual a través de una corriente de aire ultra puro se ingresan los reactivos líquidos al interior de la cámara de reacción.

2.1.4. Sistemas de Iniciación de la Reacción

La generación del radical OH·, necesario para iniciar la oxidación de los COVs, se llevó a cabo mediante la fotólisis de etil nitrito (CH₃CH₂ONO) en presencia del oxígeno del aire, utilizando lámparas de longitud de onda larga ($\lambda > 360$ nm). El etil nitrito fue sintetizado en nuestro laboratorio a partir de nitrito de sodio, alcohol etílico y ácido sulfúrico (ver Anexo II), de acuerdo al método descrito por Atkinson y colaboradores (1981) [2]. Los procesos que ocurren son (reacción 2.1-2.3):



2.1.5. Toma de Muestra

La cámara cuenta con tres tubos de acero inoxidable, a través de los cuales se extrae muestra en forma gaseosa desde el centro, la parte superior e inferior del reactor. Estos están conectados mediante tubos de Teflón de ¼ de pulgada a una válvula manual de paso múltiple (de 1 y 5 mL) VICI Valco Instruments Co. Inc. Las muestras son tomadas periódicamente desde el reactor a través de dicha válvula. En las Figuras 2.4 y 2.5 se muestran un diagrama del sistema de toma de muestra descrito y un esquema del funcionamiento de la válvula de paso múltiple, respectivamente.

El puerto de Teflón mencionado en el apartado 2.1.3 puede utilizarse, alternativamente, para el muestreo a través de una jeringa para gases o empleando la técnica de micro-extracción en fase sólida, SPME (*Solid-phase Microextraction*). Esta técnica se describe en el siguiente capítulo. Para ello se reemplaza la llave de paso recto, conectada al puerto, por un "septum" de silicona.

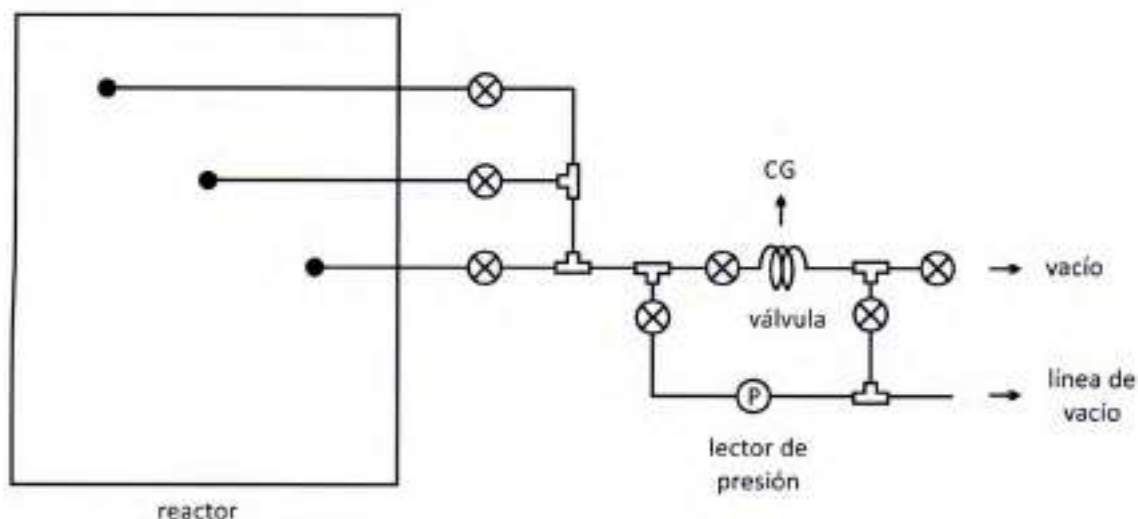


Figura 2.4. Diagrama del sistema de toma de muestra en forma gaseosa desde el reactor, a través de la válvula de paso múltiple.

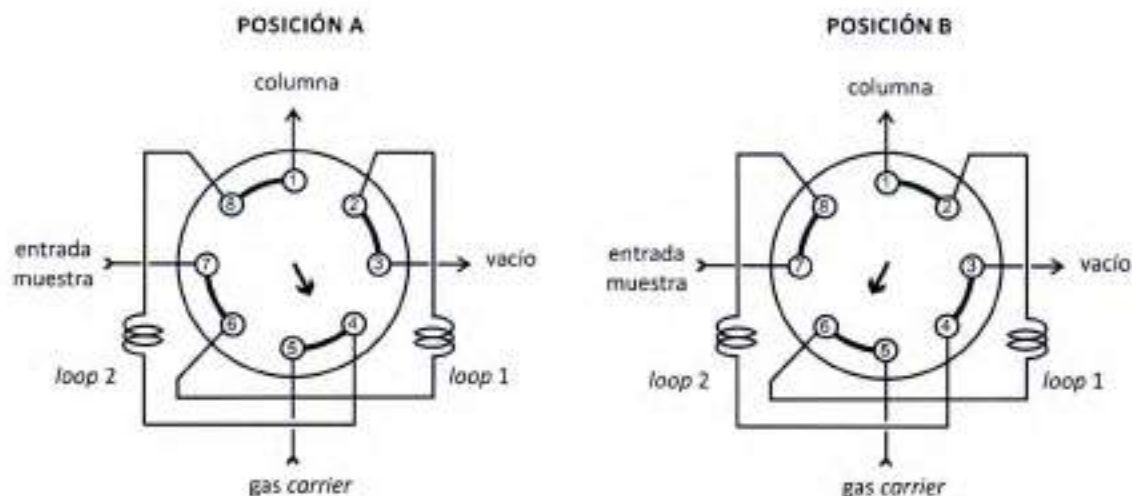


Figura 2.5. Esquema del funcionamiento de la válvula de paso múltiple. En la POSICIÓN A, luego de hacer vacío, el loop 1 se carga con la muestra. En la POSICIÓN B, la muestra retenida en el loop 1 se arrastra a través del gas portador hacia el interior de la columna del CG.

2.1.6. Sistema de Detección

Múltiples técnicas son empleadas en los estudios atmosféricos para determinar qué compuestos y en qué cantidad se encuentran presentes durante la reacción. Así, se puede enumerar técnicas como la Absorción, Fluorescencia, Quimiluminiscencia, Espectrometría de Masas, Cromatografía de Gas-Masa y FID (*Flame Ionization Detector*), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier, entre otros. En los trabajos de esta tesis se ha utilizado como sistema de detección un cromatógrafo de gases Clarus 500 Perkin Elmer (CG) con un detector por ionización de llama (FID), acoplado a un espectrómetro de masas Clarus 560 S Perkin Elmer (MS).

La cromatografía de gases es una técnica de separación, identificación y cuantificación basada en la distribución de los componentes de una mezcla entre dos fases inmiscibles, una estacionaria y otra móvil.

Esta técnica utiliza como fase móvil un gas inerte que fluye a través de una columna, que contiene a la fase estacionaria [3]. Los componentes básicos de un cromatógrafo de gases, se muestran en la Figura 2.6 y se detallan a continuación:



- El **GAS PORTADOR** es la fase móvil en cromatografía gaseosa. Su misión es llevar la mezcla de analitos, desde que se introduce en el sistema cromatográfico hasta la salida del detector, pasando a través de la columna donde se produce la separación de la mezcla. Debe ser de elevado grado de pureza, químicamente inerte y no interactuar ni con la columna ni con los componentes de la mezcla. En los experimentos desarrollados durante esta tesis se utilizó como gas portador, He de alta pureza (> 99,9995%) suministrado por la empresa Linde.

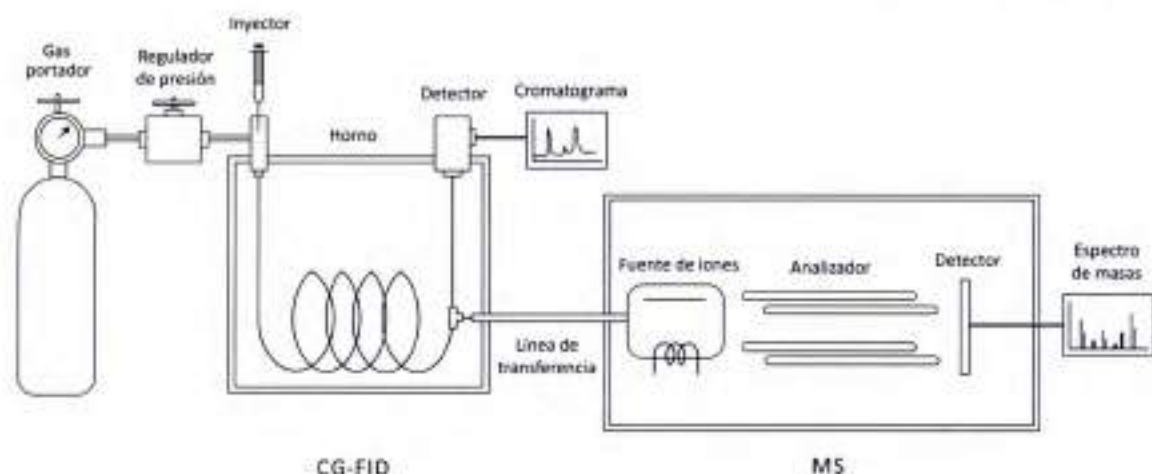


Figura 2.6. Esquema de los principales componentes de un cromatógrafo de gases y espectrómetro de masas.

- El **SISTEMA DE REGULACIÓN DE PRESIÓN** es necesario para conseguir un flujo constante de la fase móvil gaseosa, lo cual es de relevancia para garantizar resultados reproducibles. En este trabajo de tesis se utilizó un flujo de columna constante entre 3,5-4,7 mL/min.

- El **INYECTOR** es el canal de incorporación de los analitos a la corriente de gas portador, y el de vaporización de las muestras, en el caso que éstas sean introducidas en fase líquida. Así, la temperatura del inyector suele variar en función del tipo de experimento, debiendo ser superior a la del punto de ebullición del componente de la mezcla menos volátil, para evitar condensaciones de la muestra en el mismo. El inyector utilizado en este trabajo es tipo "Split/Splitless", es decir, permite con las válvulas abiertas o cerradas, dividiendo o pre-concentrando la muestra, respectivamente.

- El **HORNO** controla la temperatura de la columna, parte esencial del cromatógrafo de gases dado que contiene a la fase estacionaria y es en ella donde tienen lugar los procesos físico-químicos en los que se fundamenta la separación de los analitos. La columna puede ser empaquetada o rellena, en las que la fase estacionaria líquida está

retenida en un sólido inerte (soporte); o capilares, en las que la fase estacionaria se fija sobre las paredes interiores de un capilar. Concretamente en este trabajo de tesis se utilizó una columna capilar Elite 5 MS (30 m x 0,25 mm ID x 0,25 μm), que soporta una temperatura máxima de operación de 350°C. La misma es una columna de sílice fundida recubierta con una fase estacionaria formada de dimetilpolisiloxano (95%) y difenilo (5%) [4]. El dimetilpolisiloxano, de fórmula química $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, es un polímero de siloxano totalmente metilado que contiene unidades que se repiten, de fórmula $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$, el cual es estabilizado por el bloqueo de los grupos terminales con unidades trimetilsiloxílicas, de fórmula $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-$. El pequeño porcentaje de grupos fenilo imparte una naturaleza aromática a la fase estacionaria.

• El **DETECTOR** situado a la salida de la columna y a través del cual pasa el gas portador junto a los analitos ya separados, tiene por objeto medir las señales eléctricas que se originan cuando los diferentes componentes de una muestra atraviesan el sistema de detección. Dichas señales son amplificadas y registradas adecuadamente, obteniéndose una serie de picos que constituyen el cromatograma. La posición de los picos (tiempo de retención) se utiliza con fines cualitativos, mientras que el área de los mismos se relaciona con la concentración de los componentes de la muestra inyectada. Como se mencionó anteriormente este equipo cuenta con un detector FID y un detector de masas.

El sistema de detección mediante **ionización de llama FID**, consiste básicamente en un quemador donde se piroliza la muestra en una llama de oxígeno e hidrógeno. Durante la pirólisis de la muestra se producen iones y electrones que pueden conducir la electricidad a través de la llama. Entre el extremo del quemador y un electrodo colector, situado por encima de la llama, se aplica una diferencia de potencial de unos pocos cientos de voltios; la medición de la corriente que se origina (de unos 10^{-12} A) se realiza mediante un amplificador operacional de alta impedancia. El detector de ionización de llama responde al número de átomos de carbono que ingresan por unidad de tiempo, y por lo tanto es sensible a la masa; cuanto más átomos de carbono tenga una molécula, más fragmentos se producirán y más sensible será el detector al compuesto.

Estas propiedades hacen del detector de ionización de llama uno de los detectores generales más utilizados para el análisis de la mayoría de los compuestos orgánicos.

La espectrometría de masas está basada en la detección de fragmentos de moléculas previamente ionizadas. Cada tipo de molécula se fragmenta de una forma diferente produciendo un espectro de masas característico. Por este motivo, es muy útil en la identificación de productos de reacción.

En el espectrómetro de masas se producen principalmente tres procesos: primero la **ionización y fragmentación** de las moléculas en distintos iones, que son acelerados en un campo eléctrico. En segundo lugar, **los iones se separan en función de su relación masa/carga** mediante un campo eléctrico o magnético. Finalmente los **iones son detectados**.

El detector de masas empleado en este trabajo está conectado a la columna cromatográfica, insertándose ésta en una línea de transferencia, que se encuentra a 200°C para evitar condensaciones de la muestra y prepara a los analitos para que lleguen con una temperatura adecuada a la fuente de iones, la cual está a 150°C.

La fuente de iones con la que cuenta nuestro equipo es ionización electrónica, la cual está muy extendida, sobre todo, en lo referente al muestreo de compuestos orgánicos. Los electrones se generan al calentar un filamento cerámico y luego colisionan con las moléculas de la muestra en estado gaseoso.

Una vez producidos los iones es necesario separarlos en función de su masa. Esta operación se realiza en un analizador. El analizador con el que cuenta el equipo utilizado, es un cuadrupolo, el más utilizado en el análisis de moléculas orgánicas. Consiste en un dispositivo formado por cuatro barras cilíndricas dispuestas paralelamente, sobre las que se aplica una corriente continua, de tal forma que las barras diagonalmente opuestas tienen el mismo potencial. El haz de iones proveniente desde la fuente atraviesa este conjunto de barras por el centro de las mismas. Como el potencial a través de dichas barras es constante, no tiene ningún efecto en el movimiento de los iones a lo largo del

cuadrupolo, pero si sólo actuara esta corriente, los iones podrían dirigirse hacia fuera del centro hasta colisionar con las barras de cargas eléctricamente opuestas. Por este motivo, se superpone a la corriente continua una radiofrecuencia, que actúa alejando a los iones de las barras cuando se encuentran a punto de colisionar con las mismas.

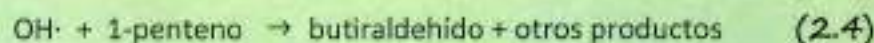
La trayectoria es única para cada relación masa/carga, de forma tal que el cuadrupolo actúa como un filtro y determina qué iones irán al detector [5]. Para la espectrometría de masas es necesario además, que el equipo trabaje en vacío, en torno a 10^{-5} - 10^{-6} Torr. En nuestro caso este vacío se consigue mediante un sistema de bombas: una primera bomba rotatoria EDWARDS RV3 y una segunda bomba turbomolecular de 70 L/s. Una vez separados los iones en el analizador son detectados y transformados en una señal que se pueda utilizar. Nuestro equipo tiene instalado un multiplicador de electrones, en donde los iones inciden sobre una placa recubierta por óxidos de tierras raras; al chocar contra la placa, ésta emite una corriente de electrones que son acelerados hacia una segunda placa, de la cual se vuelven a arrancar electrones que son acelerados hacia una tercer placa y así sucesivamente. Por medio de este detector se consiguen amplificaciones de la corriente iónica con factores de multiplicación de 10^5 ó mayores. Este tipo de detector presenta el inconveniente que las corrientes inicial y final no presentan una proporcionalidad suficientemente buena como para poder ser utilizados en determinaciones cuantitativas muy exactas.

Finalmente, el análisis de los resultados se llevó a cabo a través del *software* TurboMass™ GC/MS versión 5.4.2, proporcionado por el fabricante del equipo, el cual permite manejar tanto el detector de masas como el detector FID.

2.2. Validación del Sistema Experimental

El correcto funcionamiento del sistema experimental descrito se corroboró a través del estudio del rendimiento molar de productos de la reacción del radical OH· con 1-

penteno (reacción 2.4), a temperatura ambiente (298 ± 2 K) y presión atmosférica (750 ± 20 Torr). Esta reacción fue previamente estudiada por Atkinson y colaboradores (1995) [6].



2.2.1. Reactivos Empleados

- N_2 , Linde 999,999% (CAS: 7727-37-9)
- O_2 , Linde 99,999% (CAS: 7782-44-7)
- He, Linde > 99,9995% (CAS: 7440-59-7)
- NO, AGA > 99,0% (CAS: 10102-43-9)
- 1-penteno, Aldrich $\geq 98,5\%$ (CAS: 109-67-1)
- Butiraldehído, Sigma Aldrich 99% (CAS: 123-72-8)
- Formaldehído, Sigma Aldrich 37% p/v en agua (CAS: 50-00-0)
- O-(2,3,4,5,6)-pentafluorobenzilhidroxilamina (PFBHA), Aldrich $\geq 98\%$ (CAS: 57981-02-9)
- Etil nitrito fue sintetizado y purificado en nuestro laboratorio (ver Anexo II).

Los reactivos orgánicos fueron desgasificados y purificados mediante ciclos de destilación al vacío.

2.2.2. Comprobaciones Previas a los Experimentos de Rendimiento de Productos

En primer lugar y antes de comenzar con los experimentos correspondientes al estudio de productos, se realizaron las pruebas que se detallan a continuación:

* **ESTUDIO DE LA PÉRDIDA DE REACTIVOS CON LAS PAREDES DEL REACTOR.** Una vez introducido en el reactor el reactivo objeto de estudio, se realizaron corridas cromatográficas a lo largo del tiempo, para corroborar que no ocurriera disminución en la concentración del mismo; lo contrario, sería indicativo de pérdidas del reactante por reacciones heterogéneas.

* **FOTÓLISIS DE LOS REACTIVOS.** Bajo las mismas condiciones experimentales, pero en ausencia del precursor del radical OH⁻, el reactivo presente en el reactor, se sometió a la acción de la luz ultravioleta ($\lambda \approx 365$ nm) durante un tiempo equivalente al empleado en los experimentos llevados a cabo para la determinación del rendimiento molar de productos. El objetivo fue analizar la posible disminución en la concentración de los reactantes y productos por fotólisis.

En los experimentos llevados a cabo para evaluar la fotólisis de los compuestos estudiados, y las reacciones de los mismos con las paredes del reactor, la disminución total de la concentración de los reactantes (reactivos y productos) fue despreciable, con un valor inferior al 2% de la concentración inicial.

* **REACCIONES ENTRE LOS REACTANTES Y EL PRECURSOR DE LA ESPECIE REACTIVA (REACCIONES OSCURAS).** Para comprobar la ausencia de dichas reacciones, una vez que se introdujeron todos los reactantes y el precursor en la cámara, se tomaron cromatogramas sucesivos para observar si ocurría disminución de alguno de los compuestos de interés en ausencia de fotólisis. Se debe destacar que en dichos experimentos no se observaron reacciones oscuras, para el precursor del radical OH⁻ empleado.

* **ESTUDIO DE REPRODUCIBILIDAD DE LAS ÁREAS CROMATOGRÁFICAS.** Se ingresaron al reactor reactantes y productos, se tomaron sucesivamente muestras y se registraron las áreas de los picos cromatográficos, con el fin de determinar el error correspondiente al método de análisis del CG-FID y el error concerniente al proceso de extracción de la muestra. La reproducibilidad de las áreas cromatográficas en todos los experimentos realizados fue superior al 90%.

2.2.3. Parámetros Experimentales

Antes de comenzar el análisis de productos es importante seleccionar los parámetros experimentales del sistema de detección para obtener una buena resolución de los picos cromatográficos y así poder realizar un seguimiento adecuado del proceso.

En la Tabla 2.1. se exponen las condiciones fijadas en el CG-FID tras su optimización.

Tabla 2.1. Parámetros experimentales en el sistema de detección (CG-FID).

<i>Parámetros fijados en el CG-FID</i>	
Flujo de He	47 mL/min
Temperatura del inyector	200°C
Temperatura de la columna	Isoterma 32°C
Temperatura del detector	300°C
Split	1:100

2.2.4. Identificación de Productos

Para llevar a cabo el estudio cualitativo de los productos de la oxidación de 1-penteno, iniciada por su reacción con el radical OH·, se introdujeron en el reactor 1-penteno, CH₃CH₂ONO (precursor del radical OH·), y NO, el cual es agregado a la mezcla de reactantes para evitar la formación de O₃, y por lo tanto de radicales NO₃ [7]. Los reactivos se introdujeron en fase gaseosa a partir de la línea de vacío, utilizando aire como gas portador.

La concentración inicial de los reactantes en los experimentos de identificación de productos fue, en unidades de molécula cm⁻³: 4,7-6,5 x 10¹⁴ para 1-penteno, 8,5-10,0 x 10¹⁴

para $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}$ y $1,2-5,4 \times 10^{14}$ para NO . La fotólisis se realizó utilizando 6 lámparas negras ($\lambda=360 \text{ nm}$), las cuales se mantuvieron encendidas por periodos de $t=60-180 \text{ s}$.

Luego de cada periodo de fotólisis se tomaron muestras desde el reactor, en fase gaseosa, empleando la válvula de paso múltiple descrita en el apartado 2.1.5, y mediante la técnica de microextracción en fase sólida combinada con derivatización. Dicha técnica se detalla en el capítulo 3, apartado 3.1.1.4.

La identificación de los reactantes y productos se llevó a cabo a partir de los dos sistemas de detección mencionados anteriormente:

- **ANÁLISIS DEL ESPECTRO DE MASAS.** La identificación de los productos se llevó a cabo mediante una comparación que realiza el espectrómetro de masas entre el espectro de masas del producto (sustancia desconocida) y el espectro de una sustancia que aparece en la base de datos, esto es, determina la diferencia entre las intensidades de los picos espectrales a una masa/carga dada. Una similitud entre estos espectros $> 90 \%$ se considera aceptable.

Puede ocurrir que los productos no estén en la base de datos y por lo tanto no puedan ser identificados por el MS. En estos casos debe ser el propio investigador el que analice el espectro para determinar de qué compuesto se trata, analizando el ión molecular y sus fragmentaciones.

- **ANÁLISIS DEL TIEMPO DE RETENCIÓN (CG-FID).** Se comprueba que el tiempo de retención del producto generado durante la reacción en estudio coincida con el de una muestra comercial del mismo. Si esto no ocurre, la asignación del espectro de masas no ha sido correcta y debe repetirse el procedimiento con un nuevo compuesto.

*Una vez iniciada la reacción, se observó la aparición de dos nuevos picos cromatográficos correspondientes a los productos de reacción, los cuales fueron asignados como **butiraldehído** y **formaldehído**.*

El muestreo de 1-penteno y butiraldehído se llevó a cabo empleando la válvula de paso múltiple. La detección de formaldehído, en cambio, se realizó utilizando la técnica de microextracción en fase sólida combinada con derivatización, y dicho producto fue identificado a partir de su derivado por su reacción con PFBHA. En las Figuras 2.7 y 2.8 se muestra un ejemplo de los cromatogramas obtenidos a partir de los dos tipos de muestreo mencionados anteriormente.

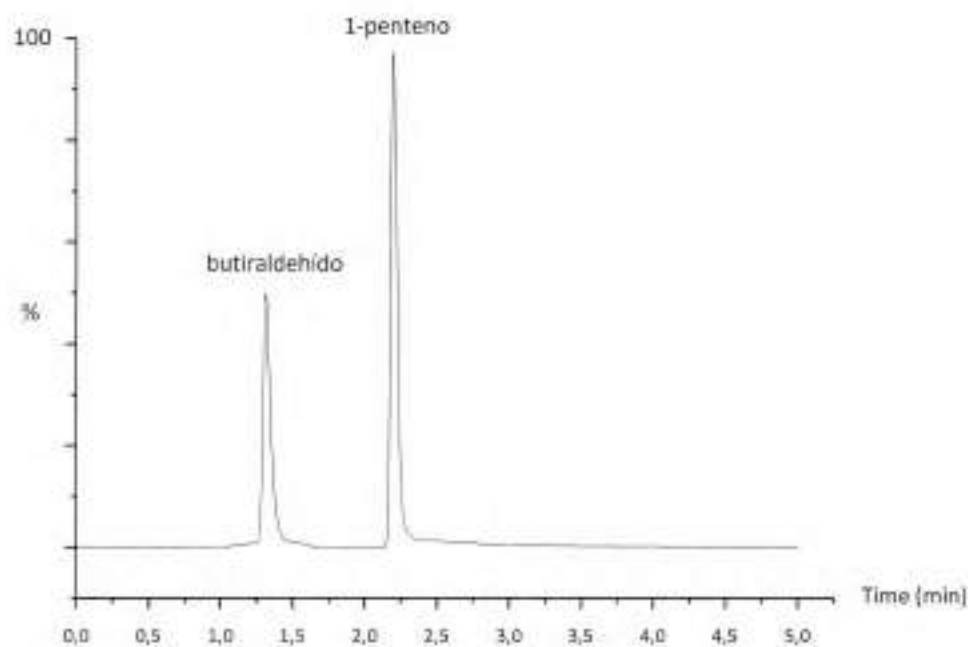


Figura 2.7. Cromatograma que muestra el tiempo de retención de 1-penteno y butiraldehído (muestreo mediante válvula de paso múltiple).

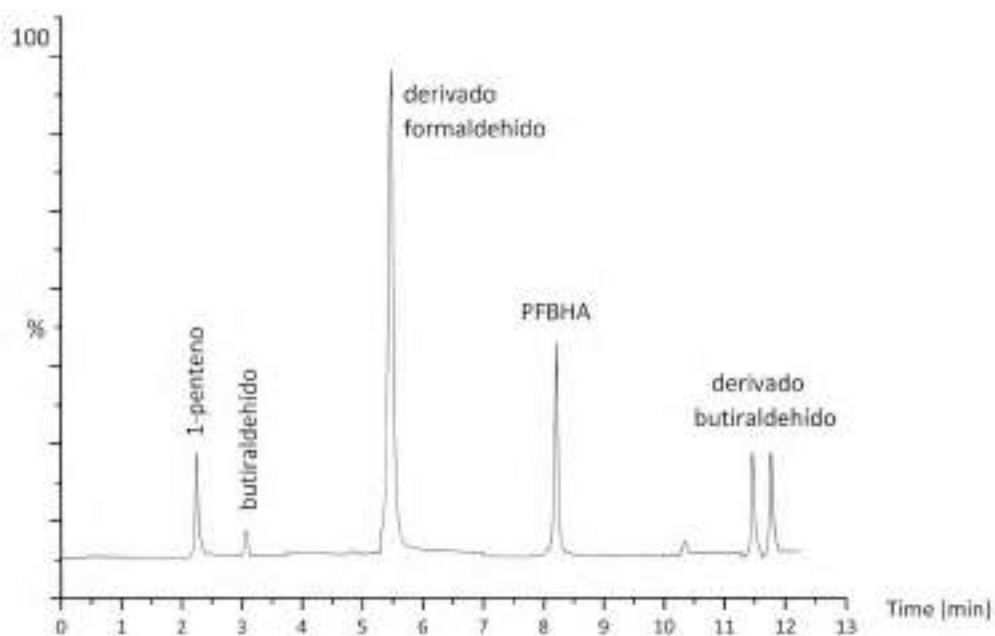


Figura 2.8. Cromatograma que muestra el tiempo de retención de 1-penteno, butiraldehído, PFBHA y los compuestos derivados de butiraldehído y formaldehído (muestreo mediante micro-extracción en fase sólida con derivatización).

2.2.5. Determinación del Rendimiento de Productos

El análisis cuantitativo de productos que permite discriminar la **importancia de los distintos canales de reacción**, se centra en la determinación del rendimiento molar (α) de cada producto identificado. Para realizar este análisis es imprescindible conocer la concentración tanto de los reactivos como de los productos a lo largo del tiempo de reacción, y esto se consigue a partir de la determinación del área de los picos en el cromatograma en el CG-FID.

2.2.5.1. Calibración de los Reactivos y Productos de Reacción

Para determinar la concentración de los reactivos y productos a lo largo del tiempo de reacción se realizan **curvas de calibración** con muestras comerciales, utilizando la siguiente relación (ecuación 2.1):

$$A_i = f_i \times C_i \quad (\text{ec. 2.1})$$

donde C_i es la cantidad total del compuesto i , A_i es el área del pico cromatográfico y f_i el factor de respuesta del detector hacia el compuesto. Representando A_i en función de C_i se obtiene el factor de respuesta f_i correspondiente al reactivo estudiado.

Cuando los productos generados no cuentan con estándares comerciales puede determinarse su concentración usando la calibración de otro compuesto, cuya elección se basa en el "**concepto de carbonos efectivos**" [8]. De acuerdo a este método, dos moléculas, con el mismo número y tipo de grupos funcionales, tendrán factores de respuestas semejantes en el detector FID.

Para examinar posibles interferencias durante el muestreo, entre los diferentes compuestos presentes en el reactor, las curvas de calibración se realizaron a partir de los compuestos puros, y luego en la mezcla con los demás reactantes y productos, utilizando aire como gas-baño. Cuando se empleó el muestreo a partir de la válvula de paso múltiple, las pendientes de las curvas de calibración en ausencia y presencia de los demás reactantes, para 1-penteno y butiraldehído, estuvieron en buen acuerdo, dentro del 5%. Cuando se utilizó la técnica de SPME con derivatización para la cuantificación de formaldehído, las curvas de calibración de formaldehído puro y en la mezcla con 1-penteno y butiraldehído, mostraron cierta dispersión y por lo tanto los resultados no fueron reproducibles. Esto puede atribuirse a la competencia de los diferentes compuestos carbonílicos (formaldehído y butiraldehído) por las moléculas de PFBHA adheridas a la microfibrá [9].

A continuación se muestra una de las gráficas obtenidas para calcular los factores de respuesta en el CG-FID para 1-penteno y butiraldehído (Figura 2.9). En la Tabla 2.2 se resume el rango de concentraciones de cada reactivo que se utilizó para realizar las curvas de calibración y los correspondientes factores de respuesta, calculados a partir de estas.

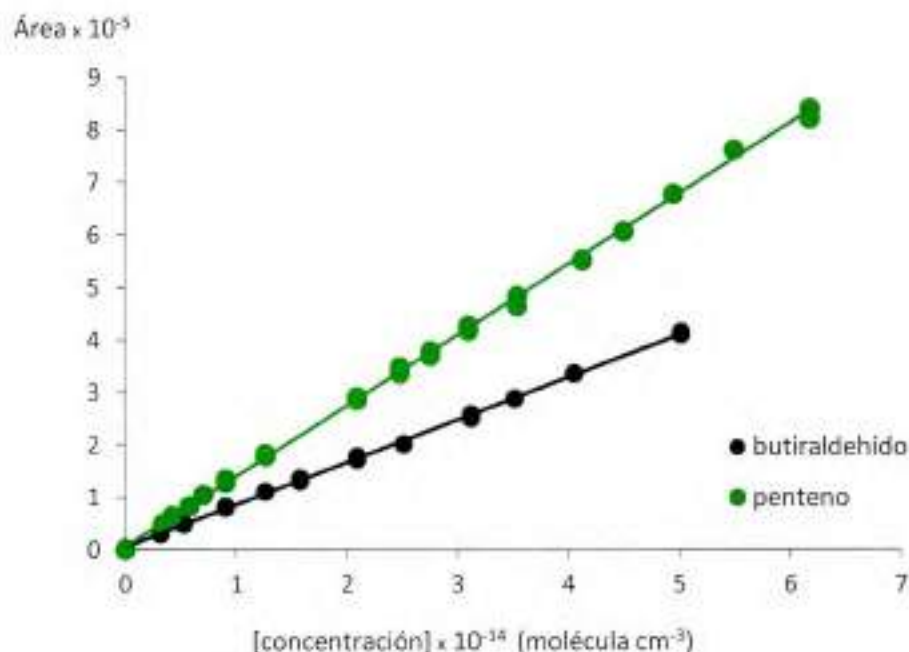


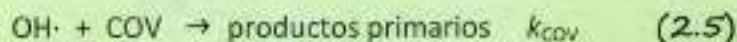
Figura 2.9. Representación del área cromatográfica frente a la concentración de los reactivos.

Tabla 2.2. Factores de respuesta de los reactivos en el sistema de detección (CG-FID) obtenidos a partir de la ecuación 2.1.

Compuesto	Rango de Concentración $\times 10^{-14}$ (molécula cm^{-3})	Factor de respuesta (10^{-6})
1-penteno	2,5 – 6,2	$1,39 \pm 0,02$
butiraldehído	2,5 – 5,0	$0,81 \pm 0,01$

2.2.5.2. Cálculo del Rendimiento

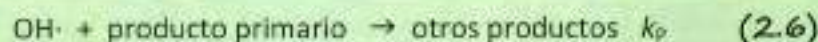
El rendimiento de un producto primario de una reacción de un dado COV con el radical OH· (reacción 2.5), se define como la cantidad absoluta de producto formado P , con el avance de la reacción en función de la cantidad absoluta del COV consumido [10],



Así, en función de las velocidades de formación del producto y desaparición del COV, el rendimiento molar α del producto primario se expresa como (ecuación 2.2):

$$\alpha = \frac{d[P]/dt}{d[\text{COV}]/dt} \quad (\text{ec. 2.2})$$

Los productos primarios también pueden reaccionar con el radical OH·, entonces su concentración a los diferentes tiempos de reacción es corregida para considerar su reacción secundaria con el radical OH·, cuya constante de velocidad es k_p (reacción 2.6).



Planteando las ecuaciones cinéticas de las reacciones 2.5 y 2.6 se obtienen las ecuaciones 2.3 y 2.4.

$$\frac{d[\text{COV}]}{dt} = -k_{\text{COV}} [\text{COV}][\text{OH}] \quad (\text{ec. 2.3})$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \alpha k_{\text{COV}} [\text{COV}][\text{OH}] - k_p [P][\text{OH}] \quad (\text{ec. 2.4})$$

De la ecuación 2.3 se obtiene $dt = \frac{-d[COV]}{k_{COV}[COV][OH]}$, y al ser sustituido en la ecuación 2.4 queda (ecuación 2.5):

$$-k_{COV} [COV][OH] \frac{d[P]}{d[COV]} = \alpha k_{COV}[COV][OH] - k_P[OH][P] \quad (ec. 2.5)$$

Si se define "x" como el grado de conversión del COV, e "y" como el cociente entre la concentración del producto primario P, respecto de la concentración inicial del COV, $[COV]_0$ (ecuaciones 2.6 y 2.7):

$$x \equiv 1 - \frac{[COV]}{[COV]_0} \quad (ec. 2.6)$$

$$y \equiv \frac{[P]}{[COV]_0} \quad (ec. 2.7)$$

Derivando estas dos últimas expresiones se obtiene (ecuaciones 2.8 y 2.9):

$$d[COV] = -[COV]_0 dx \quad (ec. 2.8)$$

$$d[P] = [COV]_0 dy \quad (ec. 2.9)$$

Si aplicamos las definiciones de "x" e "y" (ecuaciones 2.6 y 2.7, respectivamente) en la ecuación 2.5 resulta la siguiente ecuación diferencial (ecuación 2.10):

$$\frac{dy}{dx} + \frac{k_P}{k_{COV}} \frac{1}{(1-x)} y = \alpha \quad (ec. 2.10)$$

Resolviendo la ecuación diferencial, se obtiene la ecuación correspondiente a la curva que constituye un perfil de concentración del producto P, a lo largo de la reacción (ecuación 2.11).

$$y = \frac{\alpha}{1 - \frac{k_p}{k_{COV}}} (1 - x) \left[(1 - x)^{\left\{ \frac{k_p}{k_{COV}} - 1 \right\}} - 1 \right] \quad (\text{ec. 2.11})$$

A partir de la ecuación 2.11, se puede definir un factor de corrección para la concentración del producto P que se está analizando (ecuación 2.12).

$$F = \frac{(1 - x)^{\left\{ \frac{k_p}{k_{COV}} - 1 \right\}} - 1}{1 - \frac{k_p}{k_{COV}}} \quad (\text{ec. 2.12})$$

Finalmente, desarrollando la ecuación anterior, se obtiene la siguiente expresión para dicho factor de corrección [11] (ecuación 2.13).

$$F = \frac{k_{COV} - k_p}{k_{COV}} \frac{1 - \frac{[COV]_t}{[COV]_0}}{\left(\frac{[COV]_t}{[COV]_0} \right)^{\frac{k_p}{k_{COV}}} - \frac{[COV]_t}{[COV]_0}} \quad (\text{ec. 2.13})$$

Si multiplicamos el factor de corrección F por la concentración experimental del producto P a un tiempo dado $[P_t]$, obtenemos la concentración primaria de dicho producto, si no fuera consumido por reacciones secundarias con el radical OH-. Así, una vez realizada la corrección, el valor del rendimiento molar α se obtiene a partir de la siguiente ecuación (ecuación 2.14):

$$F \times [P_t] = \alpha ([COV]_0 - [COV]_t) \quad (\text{ec. 2.14})$$

Para llevar a cabo el estudio cuantitativo, se calculó el rendimiento molar α de butiraldehído, a partir de la pendiente de las gráficas de la concentración absoluta de butiraldehído, formado por la reacción 2.4, como función de la cantidad absoluta de 1-penteno consumido, según la ecuación 2.14 (Figura 2.10).

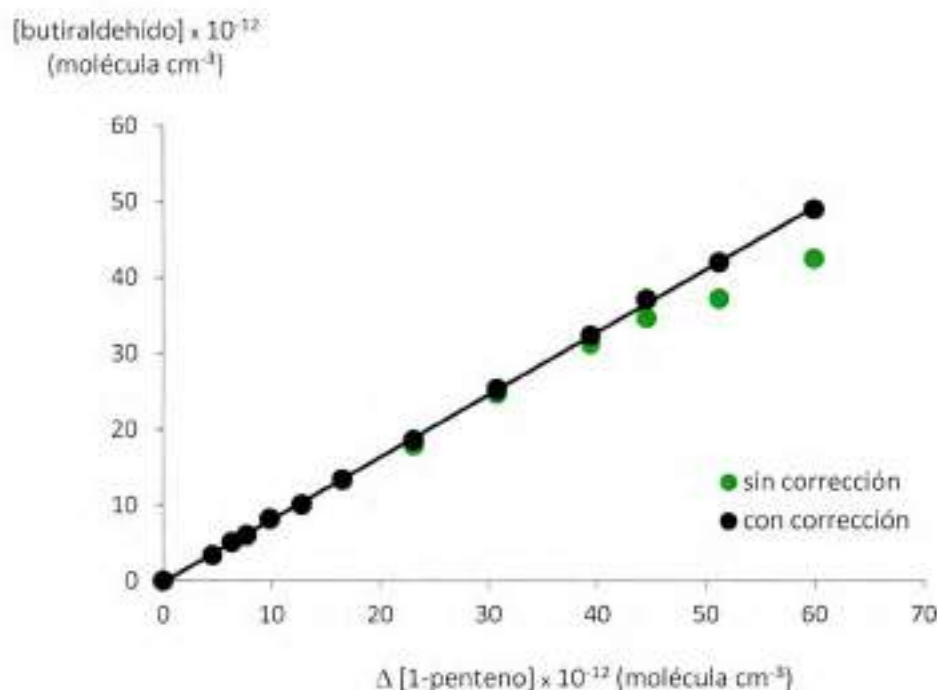


Figura 2.10. Representación de la concentración corregida y sin corregir de butiraldehído como producto de la reacción del radical OH con 1-penteno.

La concentración inicial de los reactantes en los experimentos de determinación del rendimiento molar de productos fue (en unidades de molécula cm^{-3}): $4,5\text{-}5,4 \times 10^{14}$ para 1-penteno, $6,0\text{-}6,8 \times 10^{14}$ para $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}$ y $0,97\text{-}1,67 \times 10^{14}$ para NO. La fotólisis se realizó

utilizando 4 lámparas negras ($\lambda = 360 \text{ nm}$), las cuales se mantuvieron encendidas por varios periodos de $t=15\text{-}180 \text{ s}$, hasta una conversión de los reactantes entre 5 – 15% en los diferentes experimentos.

En la Figura 2.10, se observa cierta curvatura en la concentración de butiraldehído, con el avance de la reacción debido a la química secundaria de este producto. Esta curvatura fue corregida, según el procedimiento descrito en el apartado 2.2.5.2, en el cual se tiene en cuenta la constante de velocidad de la reacción primaria, es decir, la oxidación de 1-penteno por el radical $\text{OH}\cdot$, y la reacción secundaria de butiraldehído con el mismo radical.

Las constantes de velocidad utilizadas para dicha corrección son las siguientes (en unidades de $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$): k (1-penteno + $\text{OH}\cdot$) = 31,4 [12] y k (butiraldehído + $\text{OH}\cdot$) = 24 [13], para las reacciones del radical $\text{OH}\cdot$ con 1-penteno y butiraldehído, respectivamente.

La corrección en la concentración de butiraldehído por su reacción secundaria con el radical $\text{OH}\cdot$ fue de un 13%, cuando la conversión de 1-penteno alcanzó el 15%.

Los productos identificados, el número de experimentos realizados, el máximo valor del factor de corrección F y los valores de α en cada uno de los experimentos se resumen en la Tabla 2.3.



El rendimiento molar para **butiraldehído** obtenido en este trabajo fue **$0,74 \pm 0,11$** .

El error experimental para cada uno de los experimentos individuales se considera como dos veces la desviación estándar ($2\sigma_{n-1}$), derivada a partir del ajuste de cuadrados mínimos en las gráficas de $F \times [P]_t$ vs $([\text{VOC}]_0 - [\text{VOC}]_t)$. El error informado en el valor final de α de cada producto obtiene considerando los valores extremos de los rendimientos molar. Así, a modo de ejemplo, el error informado para el rendimiento de butiraldehído en la reacción 2.4 es 0,11; este valor se obtiene a partir de la diferencia entre el valor extremo superior de su rendimiento de 0,83 ($0,81 + 0,02$), y el valor extremo inferior de 0,63 ($0,69 - 0,06$).

Tabla 2.3. Rendimiento molar (α) para los productos identificados para la reacción 2.4. y máximo valor del factor de corrección F, para cada experimento individual, junto al valor de α promedio.

COV	Productos Identificados	Número de experimento	Máximo valor del factor F	α
1-penteno	Butiraldehído	1	1,075	$0,7 \pm 0,1$
		2	1,018	$0,69 \pm 0,06$
		3	1,013	$0,81 \pm 0,02$
		Promedio		$0,74 \pm 0,11$
	Formaldehído	---	---	---

Atkinson y colaboradores [6] utilizando CG-FID y Espectroscopía de Absorción Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) y bajo condiciones experimentales similares a las empleadas en este trabajo de tesis, determinaron que el rendimiento molar de butiraldehído a partir de la reacción 2.4 es $0,73 \pm 0,09$. Por lo tanto, teniendo en cuenta la incerteza del valor para el rendimiento de butiraldehído obtenido en este trabajo y el de bibliografía, ambos resultados se encuentran en muy buen acuerdo.

A partir de estos resultados y como conclusión parcial, podemos decir que el sistema experimental utilizado permite reproducir de forma confiable los resultados experimentales obtenidos en otros laboratorios.

2.3. Bibliografía

- [1] Finlayson-Pitts B. J., Pitts J. N. (2000). "Chemistry of the upper and lower atmosphere: Theory, experiments and applications". Capítulo 5. Editorial: Academic Press, Nueva York, Estados Unidos.
- [2] Atkinson R., William C., Winer A., Pitts J. Jr. (1981). "An Experimental Protocol for the Determination of OH Radical Rate Constants with Organics Using Methyl Nitrite Photolysis as an OH Radical Source". Journal of the Air Pollution Control Association, 31, 1090.
- [3] Valcárcel Cases M., Gómez Hens A. (1988). "Técnicas analíticas de separación". Capítulo 19. Editorial: Reverté S.A., Barcelona, España.
- [4] <http://www.perkinelmer.com/catalog/category/id/dimethylpolysiloxane%205%20diphenyl%20elite5%20for%20clarus%20500%20gc>. Último acceso: 21 de septiembre de 2015.
- [5] Gennaro A. (2003). "Remington Farmacia". Tomo 1. Capítulo 34. Editorial Médica Panamericana S.A., Buenos Aires, Argentina.
- [6] Atkinson R., Tuazon E., Aschmann S. (1995). "Products of the Gas-Phase Reactions of a Series of 1-Alquenes and 1-Methylcyclohexene with the OH Radical in the Presence of NO". Environ. Sci. and Technol. 29, 1674.
- [7] Atkinson R., Carter W., Winer A., Pitts J. Jr. (1981). "An Experimental Protocol for the Determination of OH Radical Rate Constants with Organics Using Methyl Nitrite as an OH Radical Source". J. Air Pollut. Control Assoc., 31, 1090.
- [8] Scalon J., Wills D. (1985). "Calculation of flame ionization detector relative response factors using the effective carbon number concept". J. Chromatogr. Sci., 23, 233.
- [9] Koziel J., Jia M., Pawliszyn J. (2000). "Air sampling with porous solid-phase microextraction fibers". Anal. Chem., 72, 5178.

[10] Baxley J., Wells J. (1998). "The Hydroxyl Radical Reaction Rate Constant and Atmospheric Transformation Products of 2-Butanol and 2-Pentanol". *Inter. J. Chem. Kinet.*, 30, 745.

[11] Atkinson R., Aschmann S., Carter W., Winer A., Pitts J. Jr. (1982). "Alkyl Nitrate Formation from the NO_x-Air Photooxidations of C₂-C₈ n-alkenes". *J. Phys. Chem.*, 86, 4563.

[12] Atkinson R. (2007). "Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds: A Review". *Atmos. Environ.*, 41, S200.

[13] Atkinson R., Arey J. (2003). "Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds". *Chem. Rev.*, 103, 4605.

Estudio de los Productos de Alcoholes

Insaturados con el Radical OH.

3. Estudio de los Productos de Reacción de Alcoholes Insaturados con el Radical OH.

Los alcoholes pertenecen al grupo de los **compuestos orgánicos volátiles oxigenados (COVO_s)**, y son emitidos a la tropósfera, provenientes de fuentes antropogénicas y naturales. Así, estos compuestos llegan a la atmósfera como resultado de su uso como combustibles, como solventes y como intermediarios en la síntesis orgánica de un gran número de productos industriales. Por otro lado, la vegetación se constituye como una de las fuentes naturales más importantes; por ejemplo, se detectó una concentración superior a los 68 ppb de etanol en Porto Alegre, Brasil [1] y más de 3ppb de 2-metil-3-buten-1-ol en las montañas de Colorado, Estados Unidos [2].

Los COVO, tienen **profundos efectos sobre la química troposférica** a nivel local, regional e incluso global; así, son los que mantienen la capacidad foto-oxidativa de la atmósfera y además, varios de estos compuestos tienen un impacto potencial sobre el clima, debido a sus propiedades como gases de efecto invernadero y a su habilidad para formar aerosoles.

*El presente capítulo se centra en el estudio de las principales reacciones de degradación que sufren en la atmósfera los alcoholes insaturados **2-metil-2-propen-1-ol (221MPO)** y **3-metil-3-buten-1-ol (331MBO)**.*

El alcohol 221MPO es utilizado como intermediario en la síntesis de perfumes y como aditivo en la fabricación de plásticos de poliacrilato y resinas [3]. Las compañías químicas en China producen cerca de 500 toneladas métricas por mes de este alcohol [4].

*Por otro lado, el alcohol 331MBO es un compuesto orgánico volátil biogénico. Se ha detectado que es emitido por el centeno [5], una planta de la familia de las gramíneas y también, a través de las hojas del *Quercus ilex* [6], una especie vegetal arbórea de la familia de las fagáceas.*

El tipo de impacto atmosférico, local, regional o global, que presenten las emisiones de los alcoholes insaturados, dependerá del tiempo de persistencia de ellos en la atmósfera, el cual puede ser cuantificado a partir de la estimación de su correspondiente **tiempo de vida atmosférico global (τ_{global})**. La metodología empleada para calcular el τ_{global} de un compuesto emitido a la atmósfera será descrito en el capítulo 4.

El tiempo de vida troposférico de los COVs se estima considerando los datos cinéticos de las reacciones de degradación que sufren en la atmósfera. Estos procesos de degradación se deben principalmente a agentes oxidantes como el radical OH \cdot , el átomo de Cl \cdot , la molécula de O $_3$ y el radical NO $_3\cdot$, además de otros procesos como la fotólisis y la deposición húmeda y seca, de los compuestos de interés.

En lo referente a la reacciones de los alcoholes insaturados 221MPO y 331MBO con el radical OH·, los coeficientes de velocidad obtenidos por Cometto y colaboradores (2010) [7] fueron: $(9,2 \pm 1,3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $(9,7 \pm 1,8) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

Para el alcohol 221MPO, Rodriguez y colaboradores (2010) [8] determinaron el coeficiente de velocidad de su reacción con el átomo de Cl·: $(2,2 \pm 0,4) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Para el caso del alcohol 331MBO, Gai y colaboradores (2011) [9] obtuvieron los coeficientes de velocidad de sus reacciones con el átomo de Cl· y O₃: $(4,13 \pm 0,56) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $(6,80 \pm 1,29) \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Por otro lado, Noda y colaboradores (2002) [10] estudiaron el coeficiente de velocidad de la reacción del mismo alcohol con el radical NO₃·: $(2,7 \pm 0,2) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Para llevar a cabo el cálculo de los τ_{global} se consideraron las siguientes concentraciones para los oxidantes mencionados: para los radicales OH· y NO₃· (en unidades de radicales cm^{-3}) 1×10^6 [11] y 5×10^8 [12], respectivamente; para el átomo de Cl· 1×10^4 átomos cm^{-3} [13] y 7×10^{11} moléculas cm^{-3} [14], para la molécula de O₃.

A partir de los datos de literatura mencionados se puede estimar que los tiempos de vida troposféricos de los alcoholes 221MPO y 331MBO serán **2,95 h** y **1,15 h**, respectivamente. Estos valores representan el límite superior de persistencia de dichos compuestos orgánicos en la atmósfera, dado que algunos procesos de degradación no fueron considerados por carecer de información acerca de ellos.

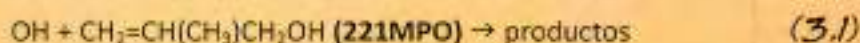
El análisis de estos tiempos de vida atmosféricos nos permite apreciar la marcada reactividad de estos compuestos, implicando que serán **rápidamente removidos en fase gaseosa cerca de sus fuentes de emisión**. Por lo tanto, para evaluar el impacto de la emisión de un compuesto a la atmósfera, es necesario considerar no sólo la cinética de sus reacciones de degradación, sino también cuales serán los **productos formados y los mecanismos de estas reacciones**.

El proceso de degradación atmosférica más importante de los alcoholes es su reacción con el radical OH·. Para el caso de los alcoholes saturados, esta reacción procede

por la abstracción de un átomo de hidrógeno, desde un enlace C-H en la cadena alquímica del alcohol y, en menor importancia, a partir del enlace O-H del mismo. El mecanismo propuesto para la reacción del radical OH·, con los alcoholes saturados, muestra que la abstracción del átomo de H es más favorable que ocurra en el carbono α [15].

Por otro lado, la reacción del radical OH· con los alcoholes insaturados, ocurre principalmente mediante la adición de estos oxidantes al doble enlace del alcohol. El mecanismo y los productos finales van a depender de la estructura molecular del alcohol insaturado.

*En este capítulo se analizaron los **productos** generados en la reacción de oxidación iniciada por el radical OH·, de los alcoholes insaturados 221MPO y 331MBO, a temperatura ambiente (298 ± 2) K y presión atmosférica (750 ± 20) Torr. Este trabajo constituye el primer estudio experimental de la determinación cualitativa y cuantitativa de los productos primarios de dichas reacciones (reacciones 3.1 y 3.2).*



Los resultados fueron utilizados para proponer los correspondientes mecanismos de reacción y con ello, dilucidar las vías de reacción más favorables.

*Finalmente, en este capítulo se presentan los valores de los **coeficientes de velocidad** de las reacciones del radical OH·, con los productos primarios formados a partir de las reacciones 3.1 y 3.2, empleando un método cinético indirecto.*

3.1. Metodología

En primer lugar se hará una breve descripción de la técnica de **micro-extracción en fase sólida SPME** (*Solid-phase Microextraction*) empleada en este trabajo para identificar y cuantificar los productos de las reacciones estudiadas.

3.1.1. Micro-Extracción en Fase Sólida (SPME)

La SPME es una técnica de muestreo y pre-concentración de los analitos en un solo paso que permite la transferencia directa de estos a un cromatógrafo de gases o a un cromatógrafo de líquidos, para su separación y cuantificación.

La SPME se basa en la extracción de los analitos desde la matriz de la muestra, mediante una fibra de sílice fundida recubierta de un soporte líquido (polímero), sólido (sorbente) o una combinación de ambos, seguido de la desorción de los analitos mediante temperatura en un cromatógrafo de gases, o por medio de un solvente orgánico en un cromatógrafo de líquidos. La fibra remueve los analitos desde la muestra por absorción, en el caso de un recubrimiento líquido o adsorción en el caso de recubrimiento sólido.

El pequeño tamaño de la fibra y su geometría cilíndrica permiten incorporarla a una jeringa. De esta forma, se facilita su manipulación y al mismo tiempo, se protege a la fibra cuando no se utiliza, ya que ésta permanece dentro de la aguja de la jeringa. En la Figura 3.1 se muestra un esquema del dispositivo comercial de SMPE.

A diferencia de las técnicas tradicionales de preparación de muestras, que intentan remover completamente los analitos de interés desde la matriz, en SPME la cantidad de

analito removido por la fibra, es proporcional a la concentración inicial del compuesto en la muestra [16].

Esta técnica presenta una serie de ventajas frente a las técnicas de pre-concentración como la extracción líquido-líquido y la extracción en fase sólida. SPME es muy simple, de bajo costo, puede ser automatizada, requiere pequeños volúmenes de muestra y generalmente no precisa de uso de disolventes orgánicos para llevar a cabo la pre-concentración. Otra ventaja que presenta es la posibilidad de utilizarse con todos los tipos de muestras ya sean gaseosas, líquidas o sólidas [17-19].

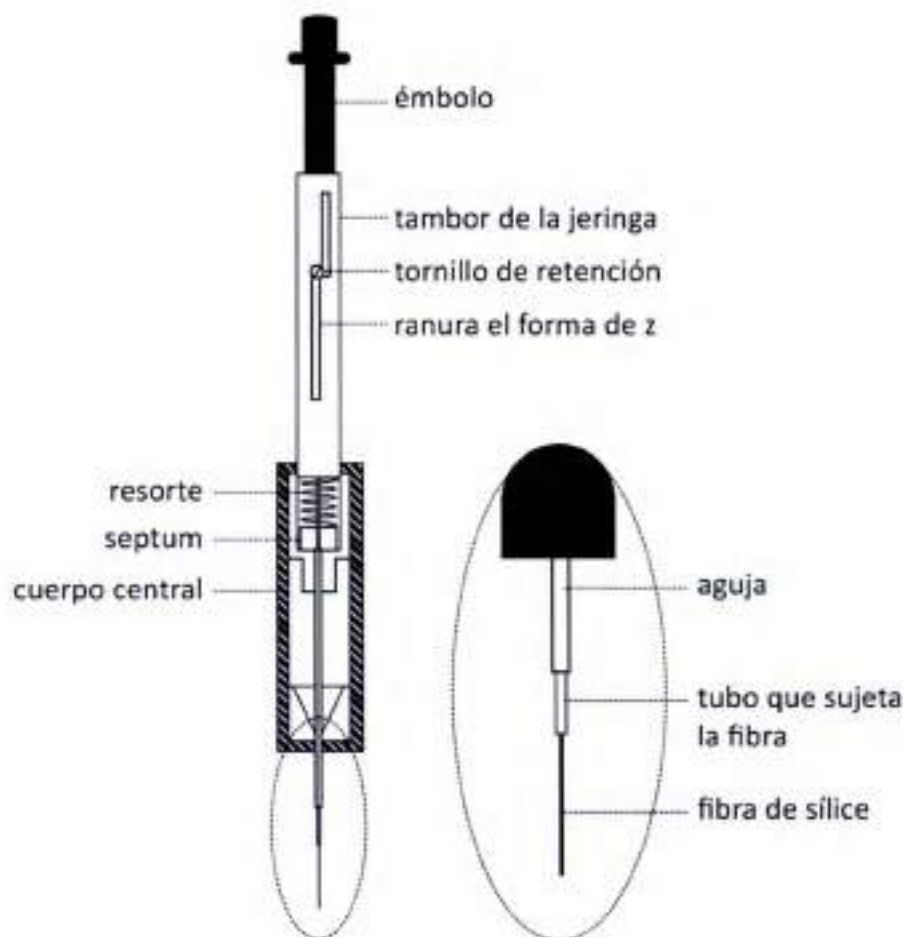


Figura 3.1. Esquema del dispositivo comercial de SPME.

3.1.1.1. Clasificación de las Fibras en SPME

Las fibras pueden ser clasificadas de acuerdo a su **polaridad** o al tipo de **mecanismo de extracción** (absorción o adsorción). En la Tabla 3.1 se muestran las fibras comercializadas por Supelco.

Las fibras de **polidimetilsiloxano (PDMS)** son las más utilizadas, ya que fueron las primeras fibras introducidas para SPME. Se trata de una fase polimérica líquida en donde los coeficientes de difusión de los analitos son mayores que en los recubrimientos sólidos. Estas fibras son las más adecuadas para los analitos apolares o poco polares. La extracción de los analitos de la muestra mediante las fibras de PDMS se debe principalmente a un fenómeno de absorción [20].

Las fibras de **poliacrilato (PA)** son adecuadas para analitos polares y aunque el recubrimiento es un polímero sólido cristalino, su baja densidad hace que los analitos sean absorbidos, al igual que en las fibras de PDMS [20]. Sin embargo, los coeficientes de difusión de los analitos en las fibras de PA son menores que los que poseen en las fibras de PDMS, por lo que en general los tiempos de extracción son mayores [21].

Las fibras en las que se combina más de un polímero se caracterizan por poseer partículas sólidas porosas de **divinilbenceno (DVB)** o **carboxen (CAR)** suspendidas en fases parcialmente entrelazadas de polímeros líquidos tipo PDMS o **carbowax (CW)**. Las de **polidimetilsiloxano/divinilbenceno (PDMS/DVB)** y **carboxen/ polidimetilsiloxano (CAR/PDMS)** son más adecuadas para la determinación de analitos volátiles polares, ya que la principal interacción entre la fibra y los analitos se produce por adsorción [19,20]. En general, en este tipo de fibras los coeficientes de distribución de los analitos son mayores que los que presentan las fibras de PDMS. En la Figura 3.2, se muestra la estructura química de algunos de los tipos de recubrimiento de las fibras de SPME.

El recubrimiento PDMS/DVB puede extraer grandes cantidades de COVs, particularmente cuando se utilizan tiempos de muestreo cortos y se trabaja en condiciones de no-equilibrio. En caso contrario, los analitos pueden competir por los poros, dificultando su cuantificación [22].

Tabla 3.1. Tipos de fibras comercializadas por Supelco para su uso en SPME.

<i>Fase estacionaria / espesor</i>	<i>Polaridad</i>	<i>Extracción</i>
Polidimetilsiloxano (PDMS)		
100 μm , fase no enlazada	no polar	absorción
30 μm , fase no enlazada	no polar	absorción
7 μm , fase enlazada	no polar	absorción
Polidimetilsiloxano / divinilbenceno (PDMS / DVB)		
65 μm , fase parcialmente entrecruzada	bipolar	adsorción
60 μm , fase parcialmente entrecruzada	bipolar	adsorción
65 μm , fase muy entrecruzada (<i>stableflex</i>)	bipolar	adsorción
Poliacrilato (PA)		
85 μm , fase parcialmente entrecruzada	polar	absorción
Carboxen/Polidimetilsiloxano (CAR/PDMS)		
75 μm , fase parcialmente entrecruzada	bipolar	adsorción
85 μm , fase muy entrecruzada (<i>stableflex</i>)	bipolar	adsorción
Carbomax/Divinilbenzene (CW/DVB)		
65 μm , fase parcialmente entrecruzada	polar	adsorción
70 μm , fase muy entrecruzada (<i>stableflex</i>)	polar	adsorción
Carbomax/Templated Resin (CW/TPR)		
50 μm , fase parcialmente entrecruzada	polar	adsorción

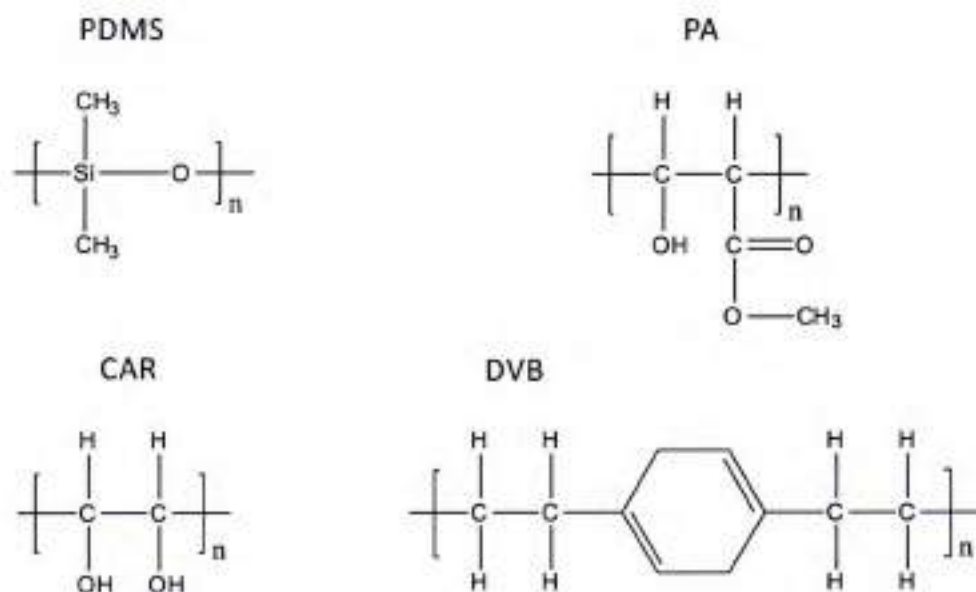


Figura 3.2. Estructura química de algunos de los recubrimientos comerciales para las fibras de SMPE.

3.1.1.2. Procedimiento de la SPME

En el proceso de SMPE se pueden diferenciar principalmente **dos etapas**:



1. Una primera **ETAPA DE EXTRACCIÓN** en la que la fibra recubierta del sorbente se pone en contacto con la muestra durante un **tiempo y temperatura determinada**. De esta manera se produce una migración de los analitos desde la muestra hacia la fibra, hasta que se alcanza el equilibrio.

Existen dos formas básicas de realizar la extracción en SPME en muestras líquidas: extracción por **inmersión directa**, o bien desde el **espacio de cabeza** de la muestra, modo de extracción que permite proteger la fibra de compuestos de elevado peso molecular, u otras interferencias no volátiles. En la Figura 3.3 se muestra un esquema del proceso de SPME por inmersión y por espacio de cabeza.

2. Después de la primera etapa, se realiza la **DESORCIÓN DE LOS ANALITOS** retenidos por la fibra. Ésta se realiza **térmicamente** si la SPME se acopla a la cromatografía gaseosa, o bien por **adición de un solvente orgánico** cuando la SPME se combina con cromatografía líquida.

La forma más habitual de llevar a cabo la desorción de los analitos es térmicamente en el inyector de un cromatógrafo de gases, de forma que al aumentar la temperatura, la afinidad de los compuestos por la fibra disminuye y los analitos son introducidos en la columna analítica por el flujo del gas portador.

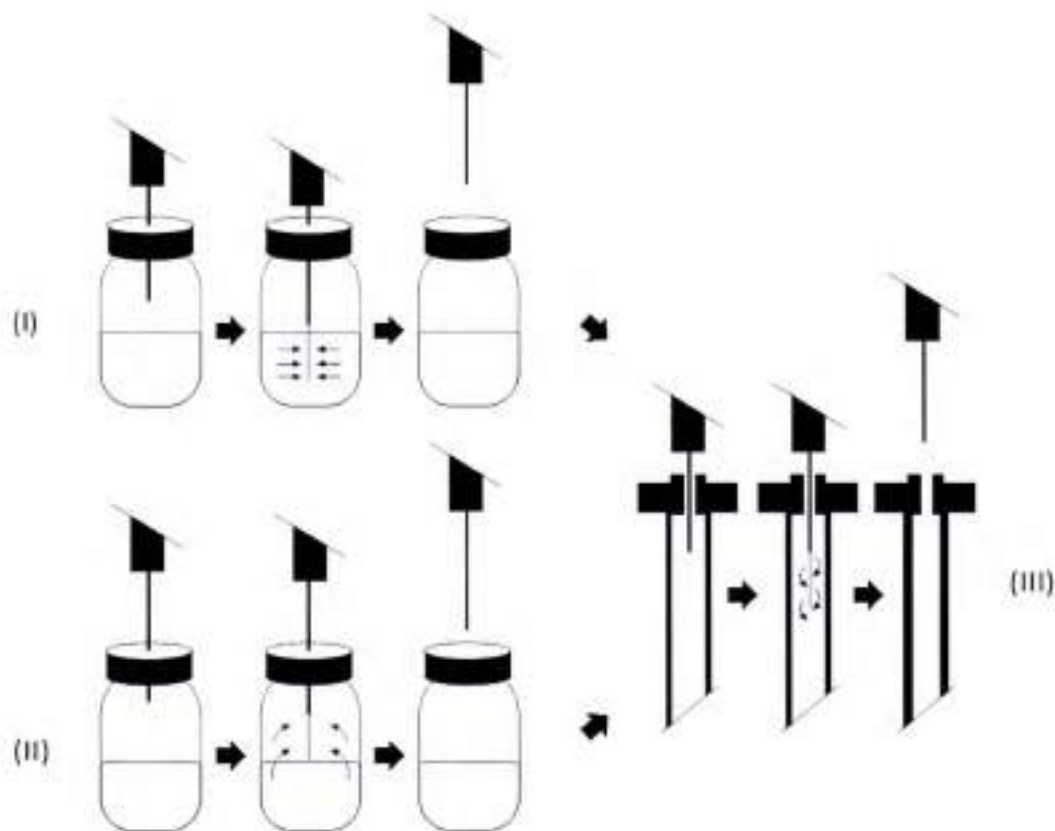


Figura 3.3. Esquema del proceso de SPME. (I) Extracción por inmersión directa. (II) Extracción desde el espacio de cabeza. (III) Desorción térmica en el CG.

3.1.1.3. Variables que Afectan el Proceso de SPME

El proceso de SPME se puede ver afectado por una serie de variables experimentales que pueden ser modificadas para **incrementar la eficacia del proceso de extracción**. Entre estas variables se encuentra la agitación de la muestra, el tiempo y la temperatura de extracción, parámetros que van a depender de la técnica analítica que se utilice a continuación para llevar a cabo la separación y cuantificación de los analitos.

Al desarrollar un método analítico basado en SPME es muy importante determinar el **TIEMPO DE EXTRACCIÓN** necesario para llegar al **estado de equilibrio**. El tiempo de equilibrio es aquel a partir del cual la cantidad de analito extraída se mantiene constante con el tiempo de exposición de la fibra a la muestra [19]. Sin embargo, para algunos compuestos el tiempo necesario para llegar a esta situación es muy largo, por lo que generalmente se opta por trabajar en condiciones de no-equilibrio y se seleccionan tiempos de extracción inferiores, para no alargar el tiempo de análisis [19,23]. En estos casos es muy importante controlar estrictamente el tiempo de exposición de la fibra a la muestra, ya que pequeñas oscilaciones en la medida de éste, pueden hacer variar de forma considerable la cantidad de analito extraída, como puede observarse en la Figura 3.4.

Para aumentar la velocidad de la extracción puede ser necesario utilizar un sistema de activación, de manera que se facilite la difusión de los analitos hacia la superficie de la fibra. Esto no es necesario con muestras gaseosas ya que la propia convección del aire es suficiente para llegar al equilibrio en forma rápida. En muestras líquidas, en cambio, se han utilizado diferentes modos de **AGITACIÓN** para compensar los bajos coeficientes de difusión de las matrices líquidas, como por ejemplo, barras magnéticas agitadoras, ultrasonidos o movimientos de la fibra o del vial.

Otro parámetro importante es la **TEMPERATURA DE EXTRACCIÓN**, la cual contribuye de dos formas completamente opuestas. Por un lado, un aumento de la temperatura provoca el aumento de los coeficientes de difusión de los analitos de la muestra y de las constantes de Henry, por lo que aumenta la cantidad de analito extraída. Por otro lado, según la ecuación 3.1, un aumento de la temperatura disminuye los coeficientes de

distribución del analito entre la muestra y la fibra, por lo que la eficacia de extracción se ve afectada negativamente [19].

$$K_{fs} = K_0 e^{\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (\text{ec. 3.1})$$

En la ecuación 3.1 K_0 es la constante de distribución entre la fibra y la muestra a una temperatura dada T_0 , ΔH es la variación de entalpía del analito cuando pasa de la muestra a la fibra y R es la constante de los gases.

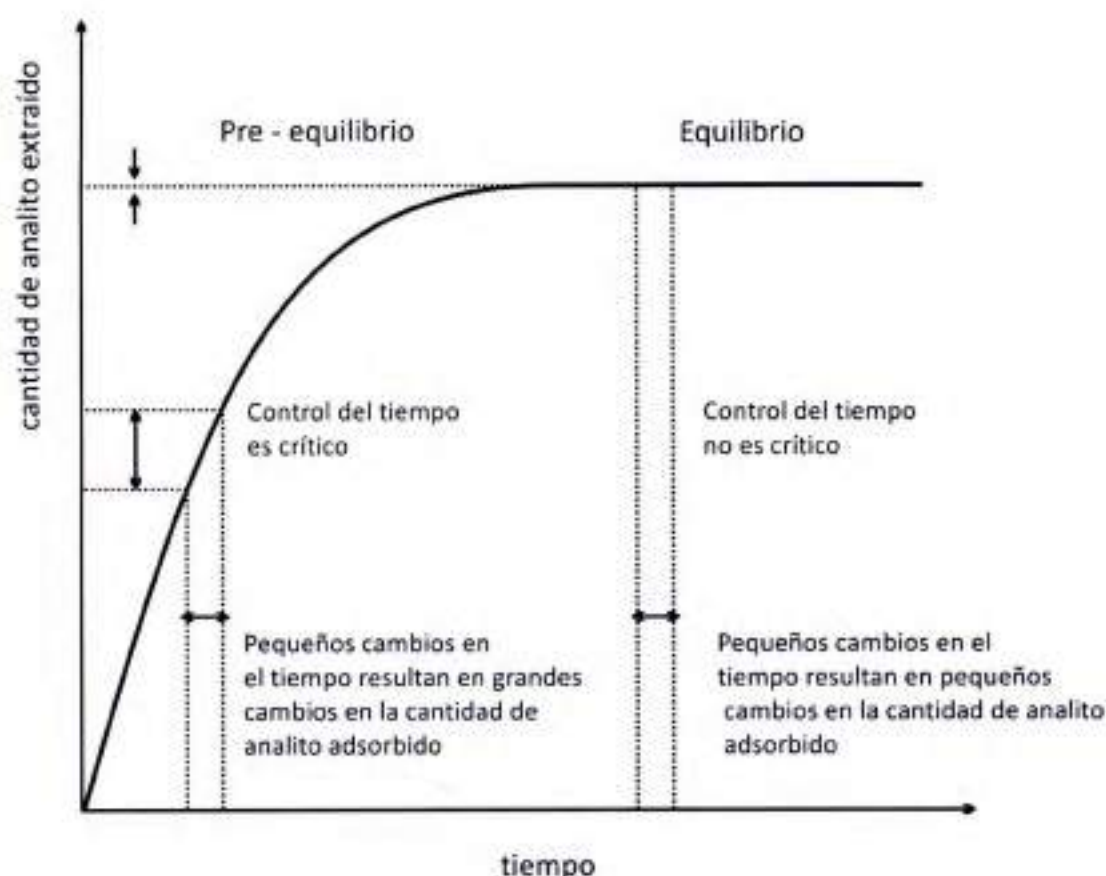


Figura 3.4. Curva que muestra la cantidad de analito extraída con el tiempo de exposición de la fibra.

Los parámetros que afectan a la etapa de **DESORCIÓN** dependen de si se hará en forma térmica o mediante la utilización de un solvente orgánico. Si la desorción se realiza térmicamente en un cromatógrafo de gases, los parámetros a optimizar son la temperatura y el tiempo de desorción. La temperatura se recomienda fijarla a la máxima temperatura de uso de la fibra informada por el fabricante, mientras que el tiempo de exposición de la fibra debe ser el adecuado para que la desorción de los analitos sea completa.

3.1.1.4. Derivatización en SPME

La SPME puede ser **combinada con la derivatización** de diferentes maneras. En la Figura 3.5 se resumen los diferentes modos en los que la etapa de derivatización puede ser combinada con SPME.

En la **DERIVATIZACIÓN DIRECTA** en la muestra, el reactivo derivatizante es añadido primero al vial que contiene la muestra de manera que se produce la derivatización de los analitos. A continuación los compuestos derivatizados son extraídos por la fibra y desorbidos en el instrumento analítico.

Por otro lado, la extracción de los analitos de la muestra puede realizarse mediante SPME y posteriormente llevar a cabo su derivatización, introduciendo la fibra en el vial que contiene al reactivo derivatizante. De este modo, la derivatización se lleva a cabo en la fibra y se denomina **DERIVATIZACIÓN TRAS LA EXTRACCIÓN**.

La **DERIVATIZACIÓN EN EL INYECTOR DEL CG** es también una alternativa en el caso que la reacción de derivatización se deba realizar a elevada temperatura. En este caso, los analitos y el reactivo derivatizante son extraídos simultáneamente o en dos etapas distintas. Posteriormente, la fibra es introducida en el inyector del CG donde se produce la reacción de derivatización al mismo tiempo que se produce la desorción de los analitos derivatizados [19].

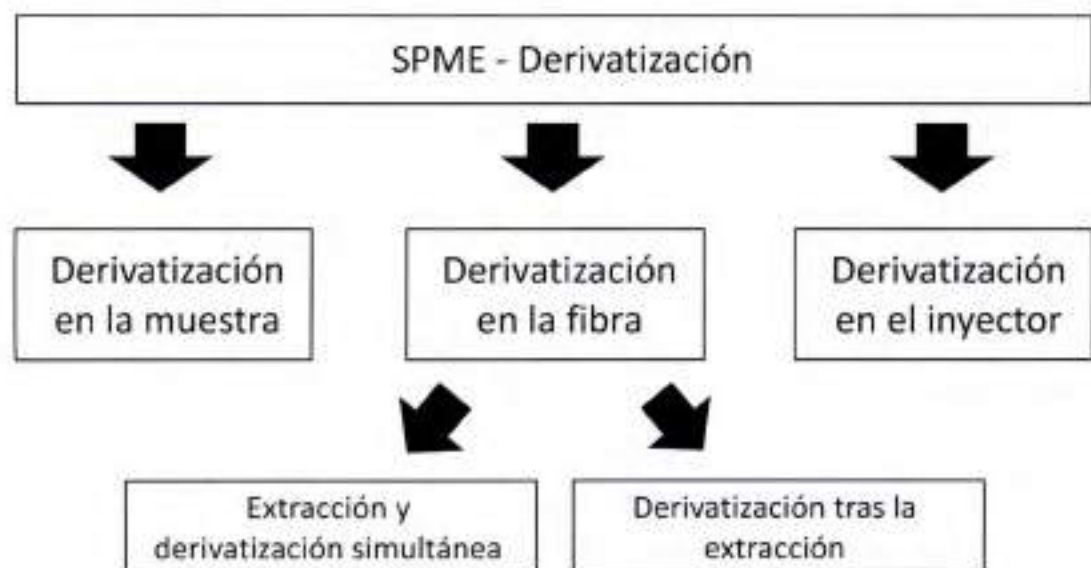


Figura 3.5. Posibles combinaciones de SPME con derivatización.

La combinación de la SPME con derivatización más interesante es la **EXTRACCIÓN Y DERIVATIZACIÓN** simultánea de los analitos. En este caso, la **eficacia de la extracción es mayor** que en los casos anteriores. La fibra es introducida en un vial conteniendo el reactivo derivatizante a una concentración muy elevada, de manera que quede saturada con dicho compuesto. A continuación se introduce la fibra en la muestra, donde se produce la extracción de los analitos y al mismo tiempo su derivatización. En este caso no se llega a una situación de equilibrio ya que los analitos son derivatizados a medida que son extraídos por la fibra. En la Figura 3.6 se ilustra el procedimiento.

A pesar de los buenos resultados obtenidos al combinar la SPME con la derivatización, la introducción de esta última etapa en el método analítico se evita, siempre que sea posible, por los problemas de repetibilidad y reproducibilidad que pueden surgir en algunos casos, debidos a la propia reacción de derivatización.

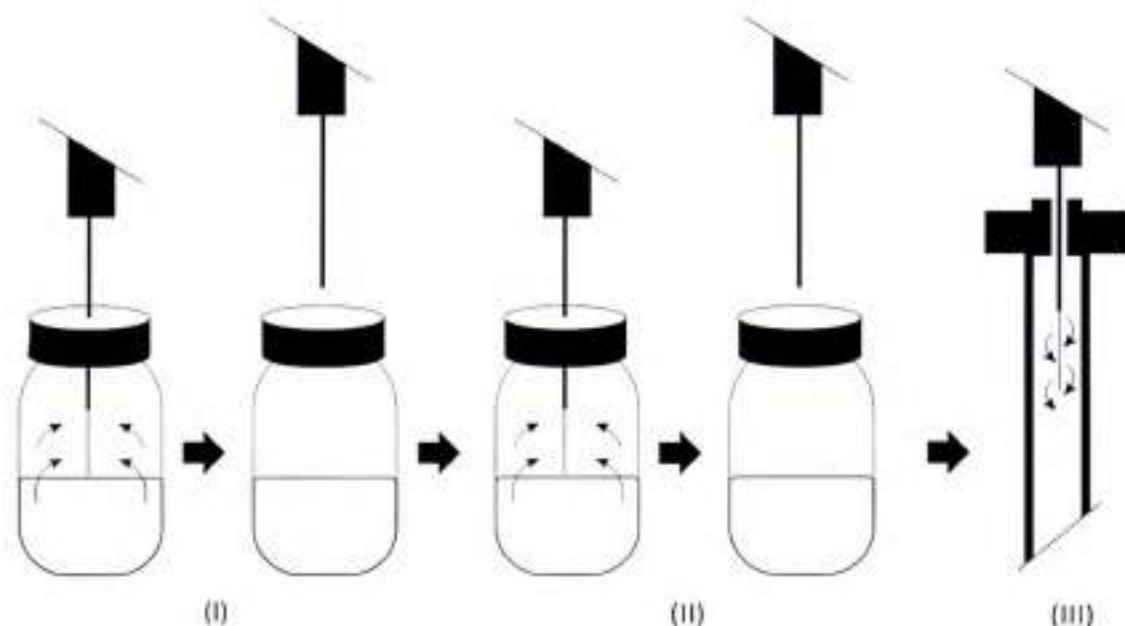


Figura 3.6. Esquema del proceso de derivatización y extracción de los analitos en forma simultánea. (I) Introducción de la fibra en el vial conteniendo el agente derivatizante. (II) Introducción de la fibra en la muestra. (III) Desorción de los analitos.

3.1.1.5. Metodología de Derivatización con PFBHA

El compuesto **O-2,3,4,5,6-(pentafluorobencil)-hidroxilamina (PFBHA)** ha sido ampliamente utilizado como agente derivatizante para la detección de **compuestos carbonílicos** [24-27]. La reacción que tiene lugar entre el compuesto carbonílico y el PFBHA se presenta en la Figura 3.7.

Los grupos carbonílicos presentes en la mezcla gaseosa son cuantificados a través de la formación de las correspondientes oximas, por reacción con el agente derivatizante PFBHA adherido a la fibra. La reacción tiene lugar en la superficie de la fibra.

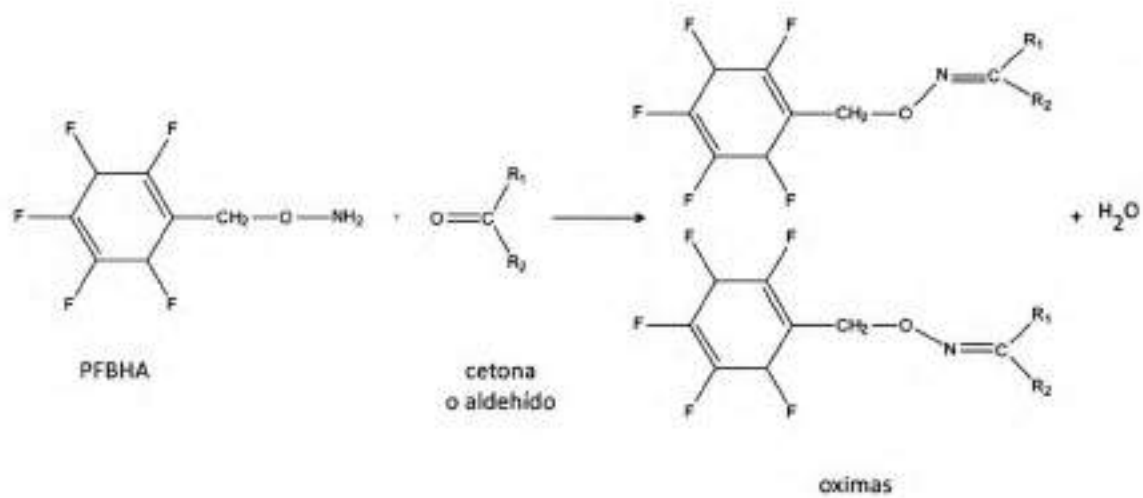


Figura 3.7. Reacción de derivatización de un compuesto carbonílico con PFBHA.

Como se observa en la Figura 3.7, cuando el agente derivatizante reacciona con el compuesto carbonílico, la presencia de diferentes grupos (R₁ y R₂) alrededor del doble enlace C=N genera diferentes isómeros E/Z. Este hecho, aplicando las condiciones cromatográficas apropiadas, puede resultar en dos picos bien resueltos en el cromatograma.

3.2. Sistema Experimental

El sistema experimental y el procedimiento seguido para estudiar los productos de las reacciones 3.1 y 3.2 es semejante al descrito en el estudio de productos de la reacción del radical OH· con 1-penteno, presentado en el capítulo 2. Por lo tanto aquí sólo se hará una breve mención de estos aspectos.

3.2.1. Reactivos Empleados

- N₂, Linde 999,999% (CAS: 7727-37-9)
- O₂, Linde 99,999% (CAS: 7782-44-7)
- He, Linde > 99,9995% (CAS: 7440-59-7)
- NO, AGA > 99,0% (CAS: 10102-43-9)
- 2-metil-2-propen-1-ol, Fluka ≥ 98% (CAS: 513-42-8)
- 3-metil-3-propen-1-ol, Sigma Aldrich ≥ 97% (CAS: 763-32-6)
- Formaldehído, Sigma Aldrich 37% p/v en agua (CAS: 50-00-0)
- 1-hidroxi-propan-2-ona, Aldrich 90% (CAS: 116-09-6)
- 4-hidroxi-butan-2-ona, Sigma Aldrich 95% (CAS: 590-90-9)
- 2-metil-tetrahidrofurano, Sigma Aldrich ≥ 99% (CAS: 96-47-9)
- O-(2,3,4,5,6)-pentafluorobenzil-hidroxilamina, Aldrich ≥ 98% (CAS: 57981-02-9)
- Etil nitrito fue sintetizado y purificado en nuestro laboratorio (ver Anexo II), de acuerdo al método descrito por Atkinson y colaboradores (1981) [28].

Los reactivos orgánicos fueron desgasificados y purificados, mediante ciclos de destilación al vacío.

3.3. Identificación de Productos

Para llevar a cabo la identificación de los productos de las reacciones 3.1 y 3.2 se introdujeron en el reactor en fase gaseosa, desde la línea de vacío y utilizando aire como gas portador, CH₃CH₂ONO (precursor del radical OH·) y NO, el cual es agregado a la mezcla para evitar la formación de NO₂· (ver apartado 2.2.4, capítulo 2). Los demás reactivos, 221MPO o 331MBO se inyectaron en fase líquida al interior de la cámara, en una corriente de aire ultra puro, a través de una llave de paso recto conectada al reactor mediante un puerto de teflón (ver apartado 2.1.3, capítulo 2).

Una vez iniciada la reacción, tras la generación de radical OH· a partir de la fotólisis de su precursor con lámparas de emisión UV de longitud de onda de 365 nm, se observó la aparición de nuevos picos cromatográficos correspondientes a los productos de reacción. La identificación de los reactantes y productos se llevó a cabo a partir del análisis de los espectros de masas y de sus tiempos de retención en el CG-FID (ver apartado 2.2.4, capítulo 2).



*Para la reacción de oxidación del alcohol **221MPO** con el radical OH·, los productos identificados fueron **formaldehído, 1-hidroxi-propan-2-ona y metacroleína.***

*Para la reacción de oxidación del alcohol **331MBO** iniciada por el radical OH·, los productos identificados fueron **formaldehído, 4-hidroxi-butan-2-ona y 2,3-dihidro-4-metil-furano.***

El muestreo de 221MPO, 331MBO, 1-hidroxi-propan-2-ona, metacroleína, 4-hidroxi-butan-2-ona y 2,3-dihidro-4-metil-furano se realizó empleando la técnica de micro-extracción en fase sólida, mientras que la detección de formaldehído se llevó a cabo utilizando la técnica de SPME combinada con derivatización. Dicho producto fue identificado y cuantificado a partir de su derivado por su reacción con el agente derivatizante PFBHA (O-2,3,4,5,6-pentafluorobencil-hidroxilamina).

Para llevar a cabo el **muestreo de los COVs** empleando la técnica SPME, se utilizó una fibra **CAR/PDMS** de **75 µm de espesor** (Supelco). Para determinar el tiempo de exposición de la fibra a la muestra, se realizó una gráfica de la cantidad de analitos adsorbidos en función del tiempo de exposición de la fibra. En la Figura 3.8 se muestran las curvas de saturación de la fibra con 221MPO, 1-hidroxi-propan-2-ona y metacroleína, en el estudio de la reacción 3.1, obtenidas experimentalmente.

Se decidió que el **tiempo de extracción sería de 3 min**, el cual fue cuidadosamente medido con un cronómetro, ya que este tiempo no es suficiente para alcanzar la saturación de la fibra. A pesar de trabajar en estas condiciones de no-equilibrio, los resultados en los diferentes experimentos fueron reproducibles.

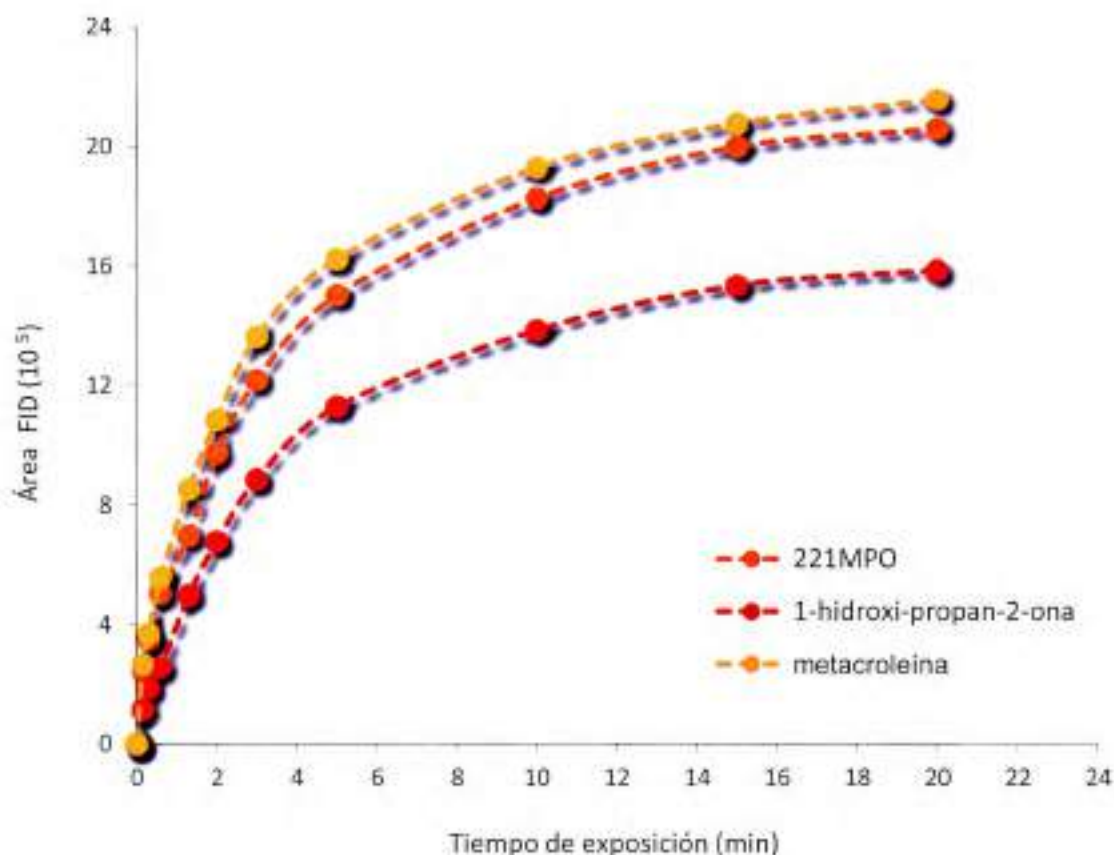


Figura 3.8. Curvas experimentales que muestran la cantidad de 221MBO, 1-hidroxi-propan-2-ona y metacroleína extraída desde el reactor, en función del tiempo de exposición de la fibra.

En la Figuras 3.9 y 3.10 se muestran ejemplos de los cromatogramas que fueron utilizados para identificar los productos de las reacciones estudiadas mediante la técnica de SPME.

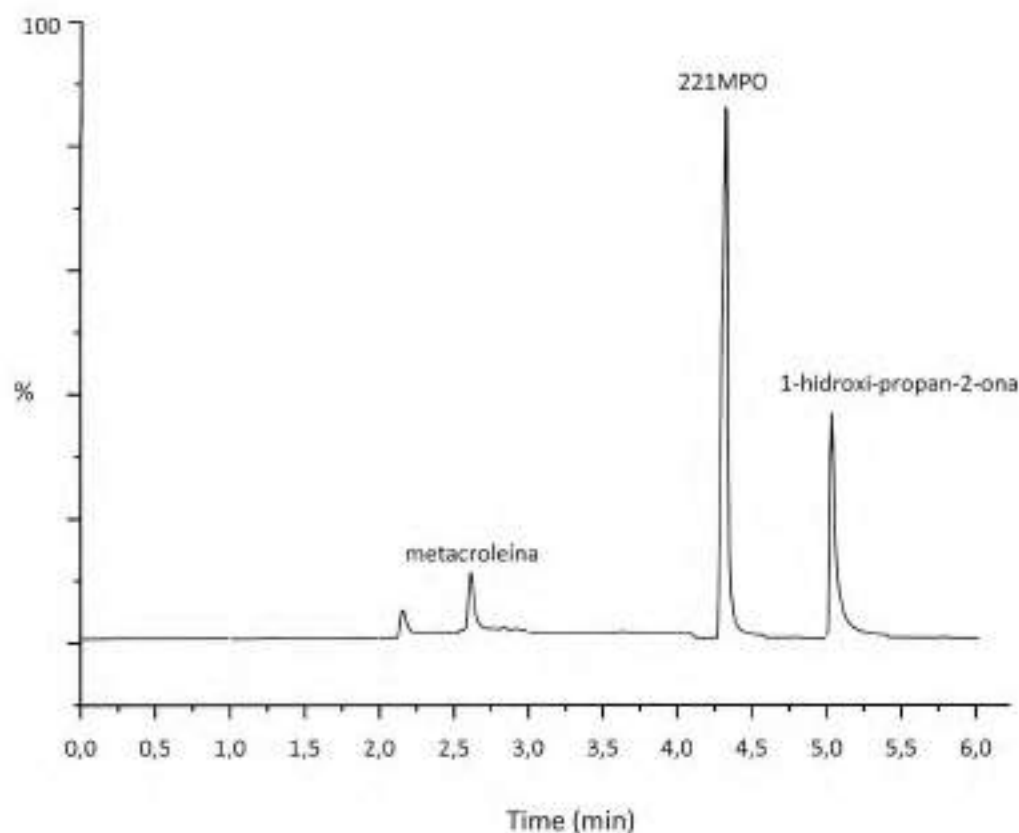


Figura 3.9. Cromatograma que muestra el tiempo de retención en el CG-FID de 221MPO, metacroleína y 1-hidroxi-propan-2-ona. Tipo de muestreo: SPME.



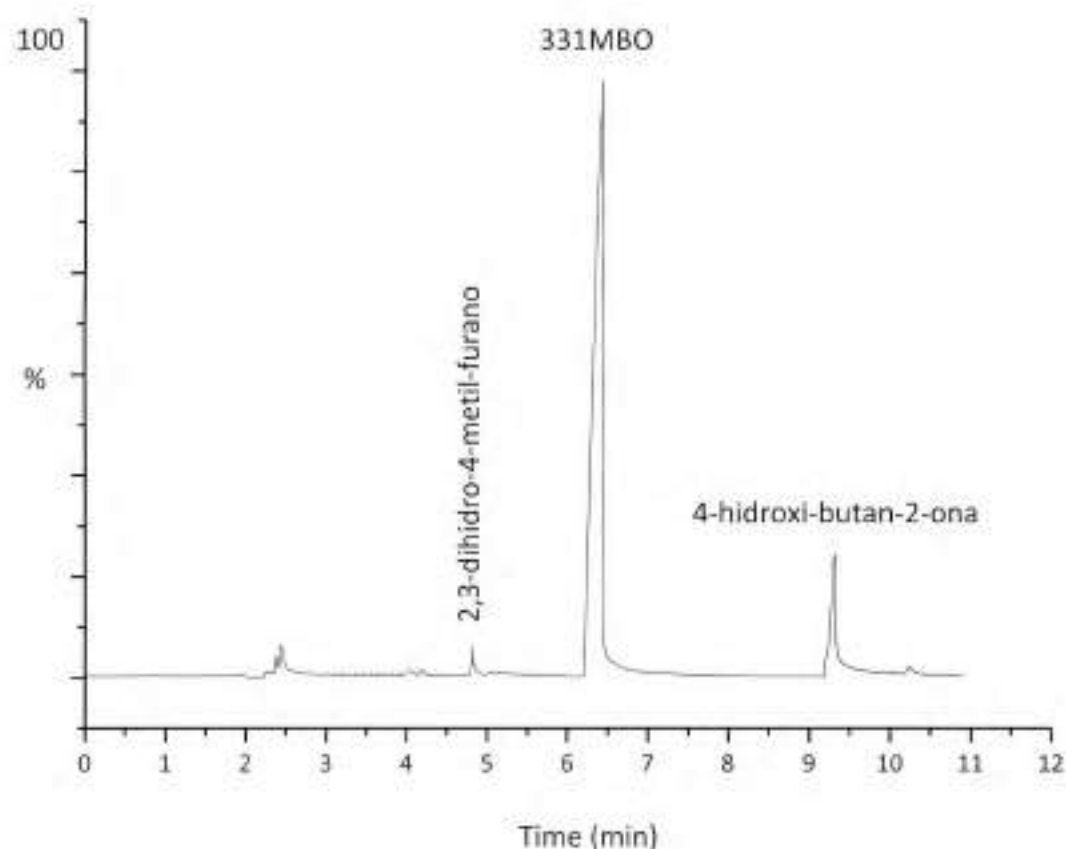


Figura 3.10. Cromatograma que muestra el tiempo de retención en el CG-FID de 331MBO, 2,3-dihidro-4-metil-furano y 4-hidroxi-butan-2-ona. Tipo de muestreo: SPME.

Cuando se trabajó con la técnica de SPME combinada con derivatización, para identificar y cuantificar formaldehído como producto de las reacciones 3.1 y 3.2, se empleó una fibra de PDMS-DVB de 65µm de espesor (Supelco). Se expuso la fibra por un tiempo de 5 min al espacio de cabeza de un vial (Vol=20 mL) conteniendo 5mL de una solución de PFBHA de concentración 17mg mL⁻¹.

En la Figura 3.11 se muestra la curva de saturación de la fibra con el agente derivatizante, obtenida experimentalmente. Si bien el tiempo de exposición de la fibra al



derivatizante no es suficiente para alcanzar la saturación de la misma, el estricto control del tiempo de exposición con la ayuda de un cronómetro, permitió obtener resultados reproducibles, aún en condiciones de no-equilibrio.

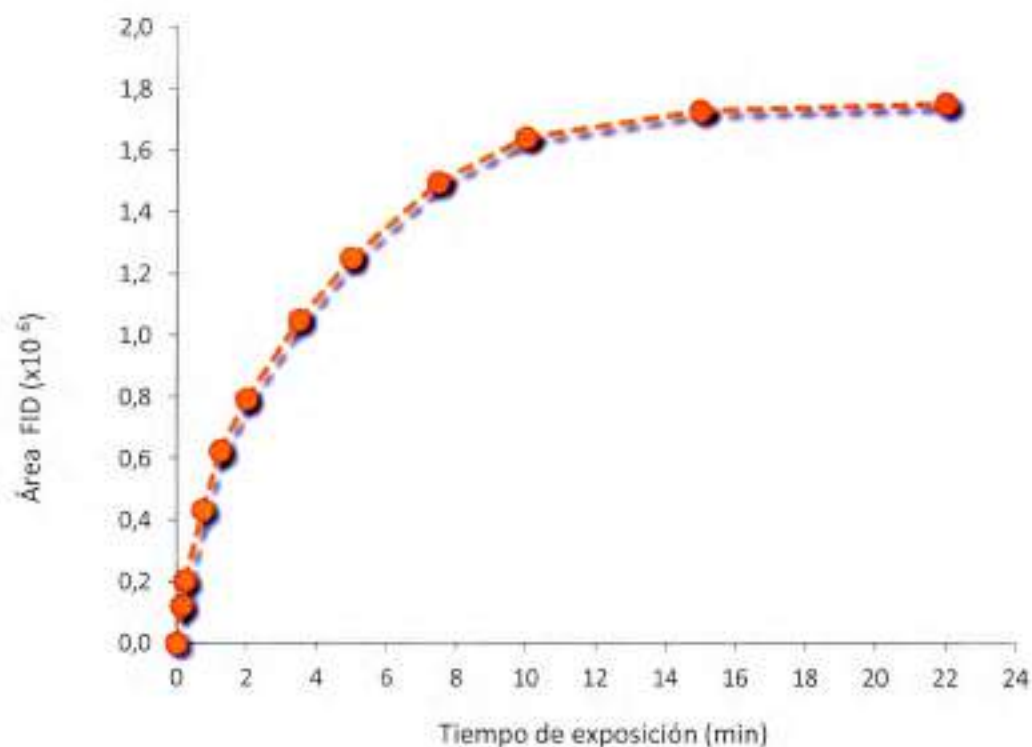


Figura 3.11. Curva experimental que muestra la cantidad de PFBHA extraída desde el espacio de cabeza, en función del tiempo de exposición de la fibra.

La fibra recubierta con el agente derivatizante se expuso al interior del reactor conteniendo los COVs a analizar por 20 segundos. Este tiempo de exposición se eligió ya que permite extraer una cantidad de formaldehído que da origen a una señal en el CG-FID lo suficientemente grande para cuantificarlo correctamente, y a la vez, evita la competencia por el agente derivatizante con los demás compuestos carbonílicos presentes en el reactor. A tiempos de exposición mayores a 1 min se observó dispersión en los datos, tal como ocurrió en la cuantificación de formoldehído junto a butiraldehído

en el estudio de la reacción de 1-penteno con el radical OH⁻ (ver apartado 2.2.5.1, capítulo 2). Luego de llevar a cabo la extracción y derivatización simultánea de los analitos, la fibra se colocó en el inyector del cromatógrafo de gases durante 2 min para asegurar la completa desorción de los compuestos derivatizados.

En la Figuras 3.12 y 3.13 se muestran ejemplos de los cromatogramas que fueron utilizados para identificar formaldehído en ambas reacciones. En el Anexo III se muestran los espectros de masas obtenidos experimentalmente, correspondientes a cada uno de los productos identificados, para las reacciones estudiadas.

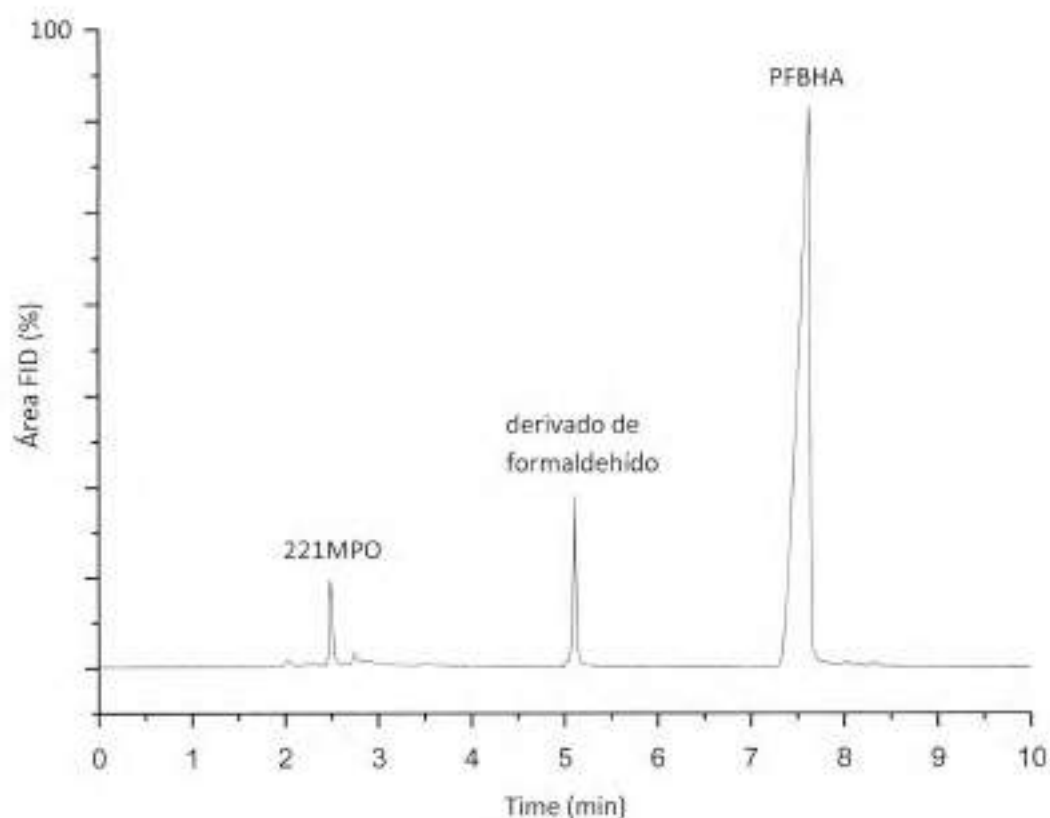


Figura 3.12. Cromatograma que muestra el tiempo de retención de PFBHA y la oxima de formaldehído, formada por su reacción con el agente derivatizante. Se observa además la presencia de 221MPO adherido a la fibra, debido a recubrimiento parcial de la fibra con PFBHA.

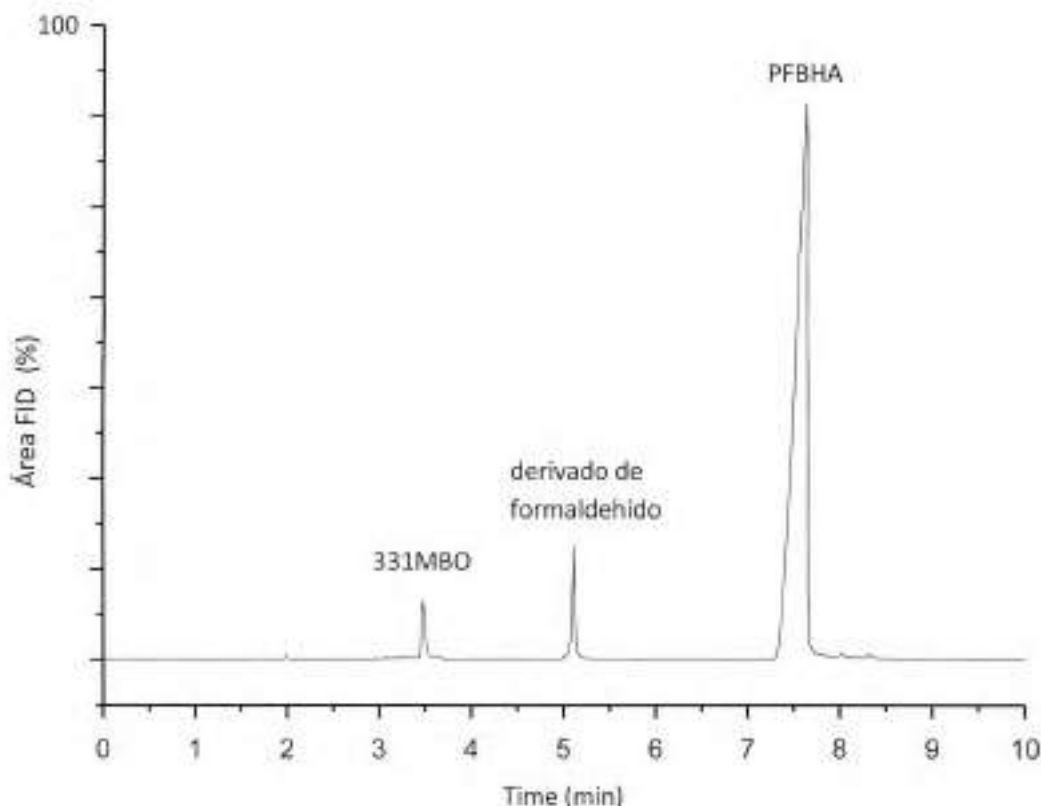


Figura 3.13. Cromatograma que muestra el tiempo de retención de PFBHA y la oxima de formaldehído formada por su reacción con el agente derivatizante. Se observa además la presencia de 331MBO adherido a la fibra, debido a recubrimiento parcial de la fibra con PFBHA.

3.4. Parámetros Experimentales

Antes de comenzar el análisis cuantitativo de productos es necesario seleccionar los parámetros experimentales de los equipos, para obtener una **buena resolución de los picos cromatográficos** y realizar un seguimiento adecuado del proceso.

En la Tabla 3.2 se exponen las condiciones fijadas en el equipo de detección (CG-FID-MS) para la determinación de los productos en las reacciones 3.1 y 3.2.

Tabla 3.2. Parámetros experimentales en el sistema de detección (CG-FID)

Parámetros fijados en el CG-FID para la reacción del radical OH· con

221MPO (muestreo mediante SPME)

Flujo de He	47 mL/min
Temperatura del inyector	210°C
Temperatura de la columna	Isoterma 31°C
Temperatura del detector	300°C
Split	Split-less

Parámetros fijados en el CG-FID para la reacción del radical OH· con

331MBO (muestreo mediante SPME)

Flujo de He	47 mL/min
Temperatura del inyector	210°C
Temperatura de la columna	Isoterma 70°C
Temperatura del detector	300°C
Split	Split-less

Parámetros fijados en el CG-FID para la cuantificación de Formaldehído⁽¹⁾

(muestreo mediante SPME con derivatización)

Flujo de He	47 mL/min
Temperatura del inyector	210°C
Temperatura de la columna	Isoterma 93°C
Temperatura del detector	300°C
Split	Split-less

(1) Parámetros fijados en el CG-FID para cuantificar formaldehído, tanto para las reacciones 3.1 y 3.2. Al igual que en el estudio de productos resultantes de la reacción 1-penteno + OH· → productos se realizaron las correspondientes comprobaciones previas a los experimentos de rendimiento de productos, mencionados en el apartado 2.2.2 (capítulo 2).

3.5. Determinación del Rendimiento de Productos

Como se detalla en la descripción del procedimiento experimental de la cuantificación de productos (capítulo 2, apartado 2.2.5), para llevar a cabo el estudio cuantitativo de los productos de reacción es necesario conocer sus concentraciones durante el transcurso de la reacción. Para ello, se realizaron curvas de calibración de reactantes y productos a partir de muestras comerciales de los mismos.

Las curvas de calibración se realizaron colocando en el reactor los compuestos puros, y luego en la mezcla con los demás reactantes y productos, utilizando aire como gas baño. En todos los casos, cuando se realizó la comparación entre las pendientes de las curvas de calibración de reactantes puros y en la mezcla, las mismas coincidieron dentro del 5%. De este modo se descarta que existan posibles interferencias entre los diferentes analitos durante el proceso de muestreo.

Las curvas de calibración correspondientes a la cuantificación de formaldehído mostraron una ordenada al origen mayor a cero, que se atribuye a la formación del derivado de formaldehído por su reacción con PFBHA, probablemente debido a la presencia de formaldehído en el aire ambiente [29] o en el agua con la cual se preparó la solución del derivatizante [30]. En la Figura 3.14, se muestra un ejemplo de los cromatogramas obtenidos a partir del muestreo del espacio de cabeza del vial conteniendo la solución de PFBHA, en el cual se observa un pico a 5,35 min que corresponde a la impureza antes mencionada.

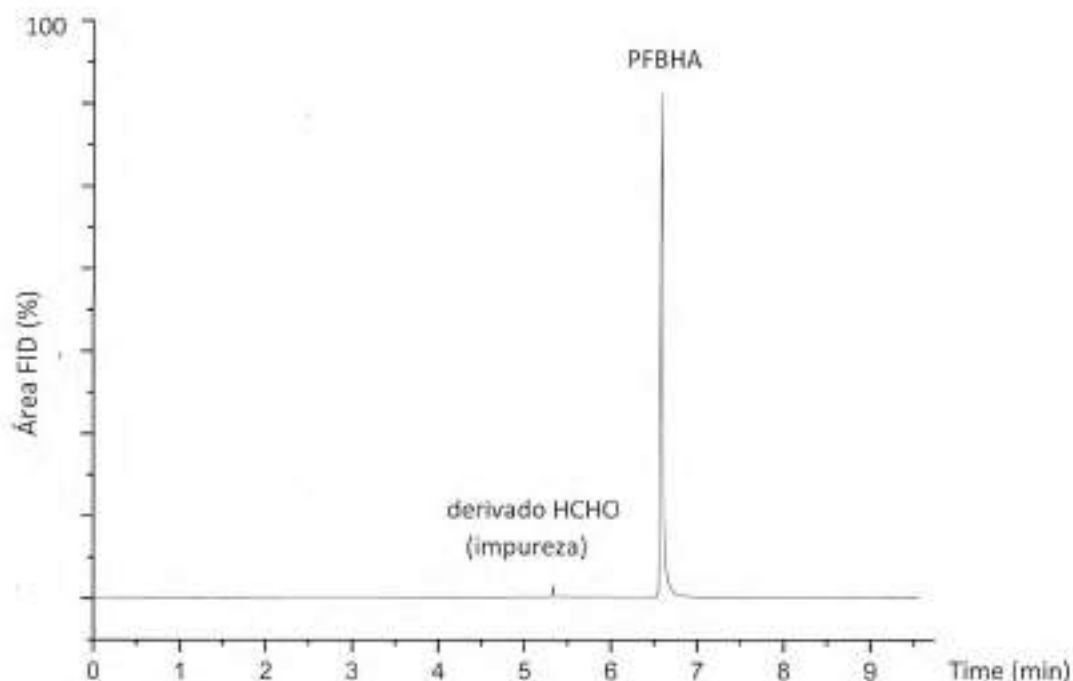


Figura 3.14. Cromatograma que muestra el tiempo de retención en el CG-FID, de PFBHA y el derivado de HCHO, que se presenta como impureza, durante el muestreo mediante SMPE con derivatización.

Para obtener el factor de respuesta de 2,3-dihidro-4-metilfurano, que no es un reactivo comercial, se optó por determinar su concentración empleando la calibración de 2-metil-tetrahidrofurano. Así, basándonos en el método de carbonos efectivos [31], ambos compuestos químicos, al compartir el mismo número de átomos de carbonos y tener estructuras químicas semejantes, presentarían una respuesta similar en el CG-FID.

En la Tabla 3.3 se resumen los intervalos de concentraciones de cada reactivo que se utilizó para realizar las curvas de calibración y los correspondientes factores de respuesta calculados a partir de ellas.

Tabla 3.3. Factores de respuesta de los reactivos en el sistema de detección (CG-FID), obtenidos a partir de la ecuación 2.1 (ver apartado 2.2.5.1, capítulo 2).

<i>Compuesto</i>	<i>Intervalo de Concentración</i> $\times 10^{-14}$ (molécula cm^{-3})	<i>Factor de respuesta</i>
221MPO	1,5 – 18,2	411274 ± 1030
1-Hidroxi-propan-2-ona	0,8 – 15,0	295903 ± 3301
Metacroleína	1,6 – 14,2	452402 ± 1586
Formaldehído	0,6 – 15,3	374904 ± 1443
331MBO	1,3 – 22,7	730223 ± 1137
4-Hidroxi-butan-2-ona	1,3 – 14,8	514715 ± 6109
2,3-Dihidro-4-metilfurano	0,3 – 10,2	812067 ± 1019

El rendimiento molar (α) de los productos en las reacciones 3.1 y 3.2, se calculó a partir de la pendiente de las gráficas de la concentración absoluta del producto formado como función de la cantidad absoluta del alcohol consumido (ver Figuras 3.14 y 3.15), según la ecuación 2.14 (capítulo 2).

La concentración inicial de los reactantes en los experimentos de determinación del rendimiento de productos fue, en unidades de molécula cm^{-3} : 2,2-3,7 $\times 10^{14}$ para 221MPO, 7,6-11,0 $\times 10^{14}$ para $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}$ y 1,0-9,8 $\times 10^{14}$ para NO en la reacción 3.1; y 1,2-4,2 $\times 10^{14}$ para 331MBO, 6,1-12,5 $\times 10^{14}$ para $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}$ y 4,1-9,4 $\times 10^{14}$ para NO en la reacción 3.2.

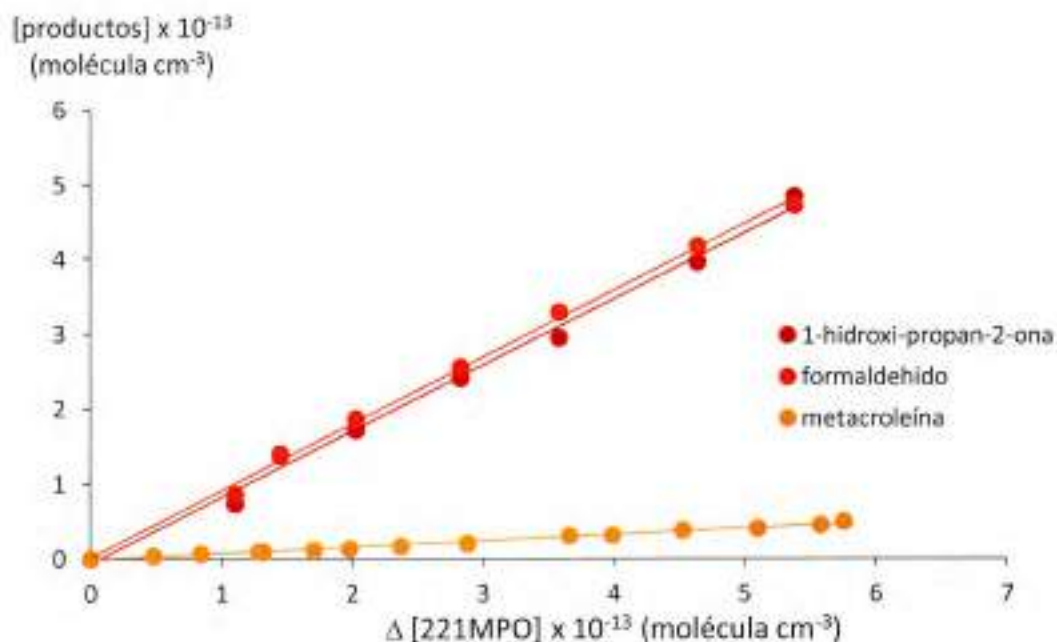


Figura 3.14. Representación de la concentración corregida de los productos de la reacción del radical OH con 221MPO.

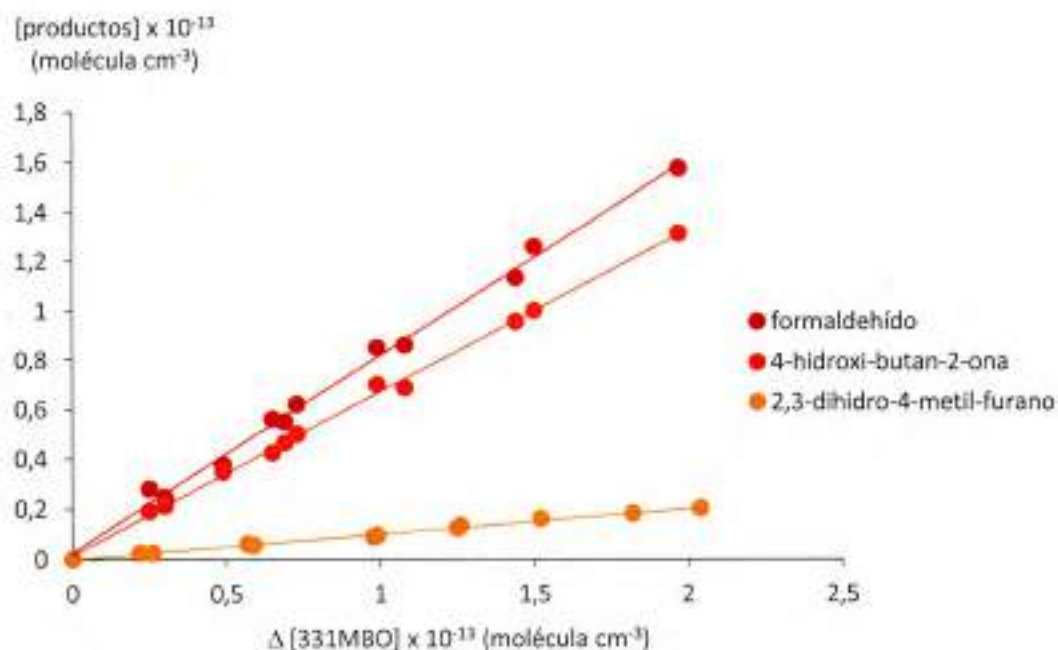


Figura 3.15. Representación de la concentración corregida de los productos de la reacción del radical OH con 331MBO.

La fotólisis se realizó utilizando 6 lámparas negras ($\lambda_{\text{máx}} = 360 \text{ nm}$), las cuales se mantuvieron encendidas por períodos de 10-90 s; hasta una conversión de los reactantes entre 10 – 40% en los diferentes experimentos.

La concentración de los productos a los diferentes tiempos de reacción fue corregida para considerar su reacción secundaria con el radical OH, empleando un factor de corrección calculado a partir de la ecuación 2.13 (capítulo 2), en la cual se tiene en cuenta la constante de velocidad de la reacción primaria, es decir la oxidación de 221MPO o 331MBO por el radical OH y la reacción secundaria de los productos con el mismo radical.

Las constantes de velocidad utilizadas para realizar dicha corrección son las siguientes (en unidades de $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$): $k(221\text{MPO} + \text{OH}) = (9,2 \pm 1,3)$ [7], $k(\text{formaldehído} + \text{OH}) = (0,85 \pm 0,16)$ [32], $k(1\text{-hidroxi-propan-2-ona} + \text{OH}) = (3,0 \pm 0,10)$ [32], $k(\text{metacroleína} + \text{OH}) = (2,9 \pm 0,7)$ [32], $k(331\text{MBO} + \text{OH}) = (9,7 \pm 1,8)$ [7], $k(4\text{-hidroxi-butan-2-ona} + \text{OH}) = (0,81 \pm 0,18)$ [33], $k(2,3\text{-dihidro-4-metil-furano} + \text{OH}) = (1,29 \pm 0,76)$ (ver apartado 3.6).

Los productos identificados, el número de experimentos, el máximo valor del factor de corrección F y los valores de α en cada uno de los experimentos, se resumen en las Tablas 3.4 y 3.5.



El rendimiento molar promedio para formaldehído, 1-hidroxi-propan-2-ona y metacroleína, para la reacción de oxidación del alcohol 221MPO con el radical OH, fue $0,84 \pm 0,13$; $0,74 \pm 0,11$ y $0,078 \pm 0,006$; respectivamente.

El rendimiento molar promedio para formaldehído, 4-hidroxi-butan-2-ona y 2,3-dihidro-4-metil-furano, para la reacción de oxidación del alcohol 331MBO con el radical OH, fue $0,81 \pm 0,11$; $0,68 \pm 0,08$ y $0,11 \pm 0,03$; respectivamente.

Tabla 3.4. Rendimiento α de los productos identificados para la reacción 3.1 y máximo valor del factor de corrección F para cada experimento individual junto al valor de rendimiento α promedio.

<i>COV</i>	<i>Productos Identificados</i>	<i>Número de experimento</i>	<i>Máximo valor del factor F</i>	α
221MPO	Formaldehído	1	1,080	$0,92 \pm 0,02$
		2	1,017	$0,84 \pm 0,04$
		3	1,019	$0,80 \pm 0,02$
		4	1,003	$0,80 \pm 0,02$
		Promedio		$0,84 \pm 0,13$
	1-Hidroxipropan-2-ona	1	1,019	$0,79 \pm 0,02$
		2	1,003	$0,77 \pm 0,02$
		3	1,005	$0,72 \pm 0,04$
		4	1,001	$0,68 \pm 0,09$
		Promedio		$0,74 \pm 0,11$
	Metacroleína	1	1,034	$0,072 \pm 0,002$
		2	1,064	$0,084 \pm 0,004$
		3	1,037	$0,079 \pm 0,002$
Promedio			$0,078 \pm 0,006$	

Tabla 3.5. Rendimiento α de los productos identificados para la reacción 3.2 y máximo valor del factor de corrección F para cada experimento individual junto al valor de α promedio.

<i>COV</i>	<i>Productos Identificados</i>	<i>Número de experimento</i>	<i>Máximo valor del factor F</i>	<i>α</i>
331MBO	Formaldehído	1	1,005	$0,83 \pm 0,09$
		2	1,011	$0,79 \pm 0,02$
		3	1,020	$0,80 \pm 0,04$
		Promedio		$0,81 \pm 0,11$
	4-Hidroxi-butan-2-ona	1	1,008	$0,73 \pm 0,02$
		2	1,017	$0,66 \pm 0,02$
		3	1,040	$0,66 \pm 0,06$
		Promedio		$0,68 \pm 0,08$
	2,3-Dihidro-4-metil-furano	1	1,011	$0,100 \pm 0,004$
		2	1,031	$0,098 \pm 0,006$
3		1,037	$0,13 \pm 0,001$	
Promedio			$0,11 \pm 0,03$	

El error experimental para cada uno de los experimentos individuales, se considera como dos veces la desviación estándar ($2\sigma_{n,1}$), derivada a partir del ajuste de cuadrados mínimos en las gráficas de $F \times [P]_t$ vs $([VOC]_0 - [VOC]_t)$. El error informado para el valor final de α se obtiene considerando los valores extremos de los rendimientos obtenidos en los diferentes experimentos (ver un ejemplo de dicho cálculo en el apartado 2.2.5.2, capítulo 2).

3.6. Mecanismo de la Reacción 221MPO + OH·

Como se muestra en la Figura 3.16, los resultados sugieren que la reacción del alcohol 221MPO con el radical OH· ocurre a través de dos vías: la **adición** al doble enlace del alcohol insaturado y la **abstracción** de un átomo de hidrógeno de alcohol.

La adición del radical OH· a los átomos de carbono del doble enlace del alcohol, conduce a la formación de dos posibles radicales β-hidroxiálquilo. En presencia de O₂ estos radicales pueden reaccionar para formar los correspondientes radicales β-hidroxiálquilperoxi, los cuales luego reaccionan con NO para producir radicales β-hidroxiálcoxi.

Los radicales β-hidroxiálcoxi, resultantes de la adición al átomo de C_γ, se pueden descomponer para formar los productos primarios observados en este trabajo, formaldehído y 1-hidroxi-propan-2-ona. Por otro lado, los radicales β-hidroxiálcoxi resultantes de la adición al átomo de carbono β se puede descomponer para dar nuevamente los productos mencionados o bien reaccionar con O₂ para formar CH₂(OH)C(CH₃)(OH)CHO. Este último compuesto no fue observado en los presentes experimentos, por lo que concluimos que su formación es despreciable bajo las condiciones experimentales trabajadas.

De acuerdo a lo mencionado anteriormente no es posible distinguir que vía de reacción es predominante, la adición al átomo de carbono β o al carbono γ, ya que ambas llevan a la formación de formaldehído y 1-hidroxi-propan-2-ona. A pesar de esto es posible confirmar que **la reacción ocurre principalmente a partir de la descomposición de los radicales β-hidroxiálcoxi.**

Con respecto al camino de reacción que involucra la abstracción de un átomo de hidrógeno de la molécula del alcohol, el único producto observado fue metacroleína, que resulta del ataque del radical OH· al átomo de carbono α, tal como se muestra en la Figura 3.16. Esto lleva en un primer paso a la formación de un radical α-hidroxiálquilo, el

cual en presencia de O_2 reacciona para generar un radical β -hidroxiperoxi, que elimina un radical $HO_2\cdot$ para finalmente formar metacroleína.

Este hecho sugiere que el **carbono α sería el sitio más favorable para la abstracción de un átomo de H**, lo cual podría deberse a la estabilización del radical formado por conjugación del electrón no apareado con el grupo hidroxilo [15, 34].

Los valores de los rendimientos calculados anteriormente permiten concluir que la **principal vía de reacción es la adición** del radical $OH\cdot$ al doble enlace del alcohol, mientras que la abstracción de hidrógeno es un canal minoritario. Estos resultados están de acuerdo con los mecanismos de oxidación sugeridos por Calvert y colaboradores (2011) [35] para este alcohol.

De acuerdo a los resultados obtenidos experimentalmente el balance de masa de carbono está incompleto, siendo el mismo de aproximadamente 85%. Se llegó a la conclusión que empleando técnicas de detección diferentes a las utilizadas en este trabajo, se podrían detectar nuevos productos tales como β -hidroxinitratos, resultantes de la reacción de NO con los dos radicales β -hidroxialquilperoxi. Así, por ejemplo Aschmann y colaboradores (1997) [36], Reisen y colaboradores (2003) [37], Ferronato y colaboradores (1998) [38], Alvarado y colaboradores (1999) [39] observaron la formación de radicales β -hidroxinitratos como productos de las reacciones de alcoholes insaturados con el radical $OH\cdot$, en presencia de NO_x y O_2 , en algunos casos estimando o midiendo su rendimiento molar entre 0,05 y 0,1. Estos valores equivaldrían a entre 10 y 20% de la masa de carbono en la reacción estudiada.

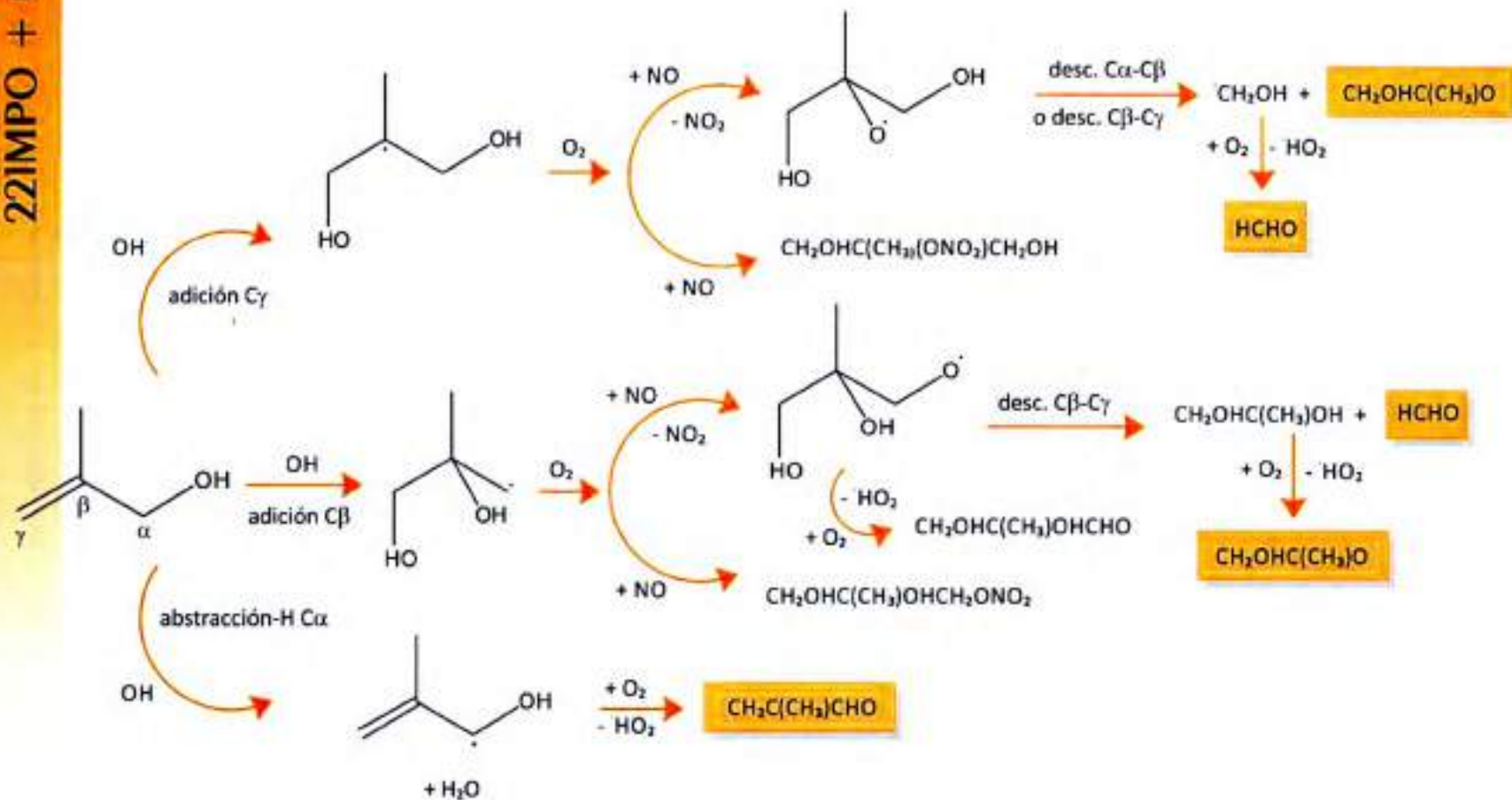


Figura 3.16: Mecanismo de reacción del radical OH· con el alcohol insaturado 2-metil-2-propen-1-ol

3.7. Mecanismo de la Reacción 331MBO + OH·

A diferencia de lo que ocurre con los resultados obtenidos para la reacción 3.1, **no se observó la formación de los productos esperados resultantes de la abstracción de un átomo de hidrógeno**, por lo que se puede concluir que en las condiciones experimentales trabajadas, la reacción 3.2 ocurriría principalmente a través de la adición del radical OH· al doble enlace del alcohol (ver Figura 3.17).

Tal como se describe para la reacción del alcohol 221MPO con el radical OH·, la adición de este radical a los átomos de carbono del doble enlace del alcohol 331MBO conduce a la formación de dos posibles radicales β-hidroxi-alcoxi. Los radicales β-hidroxi-alcoxi resultantes de la adición al átomo de Cδ se pueden descomponer, con una ruptura del enlace Cγ-Cδ, para formar los productos primarios formaldehído y 4-hidroxi-butan-2-ona, observados en este trabajo, o bien descomponer por la ruptura del enlace Cβ-Cγ, generando como productos finales HOCH₂C(O)CH₃ y CH₂(O)CH₂OH, de los cuales no se obtuvo indicio de su formación en las condiciones experimentales del presente trabajo.

Por otro lado, los radicales β-hidroxi-alcoxi resultantes de la adición al átomo de Cγ, se pueden descomponer por ruptura del enlace Cγ-Cδ, para dar nuevamente los productos formaldehído y 4-hidroxi-butan-2-ona.

Entonces, de acuerdo a lo mencionado anteriormente, no es posible distinguir que vía de reacción predomina, la adición al átomo de Cγ o Cδ, ya que ambas conducen a la formación de los mismos productos. Al igual que para la reacción del alcohol 221MPO con el radical OH·, es posible confirmar que la reacción del 331MBO con el mismo radical, ocurre principalmente a partir de la descomposición de los radicales β-hidroxi-alcoxi.

Para el caso del producto identificado como 2,3-dihidro-4-metilfurano no se pudo determinar un mecanismo energéticamente posible que explique su formación. En la bibliografía existente que estudia los productos de las reacciones de alcoholes insaturados con el radical OH·, no se ha observado la formación de este tipo de compuestos.

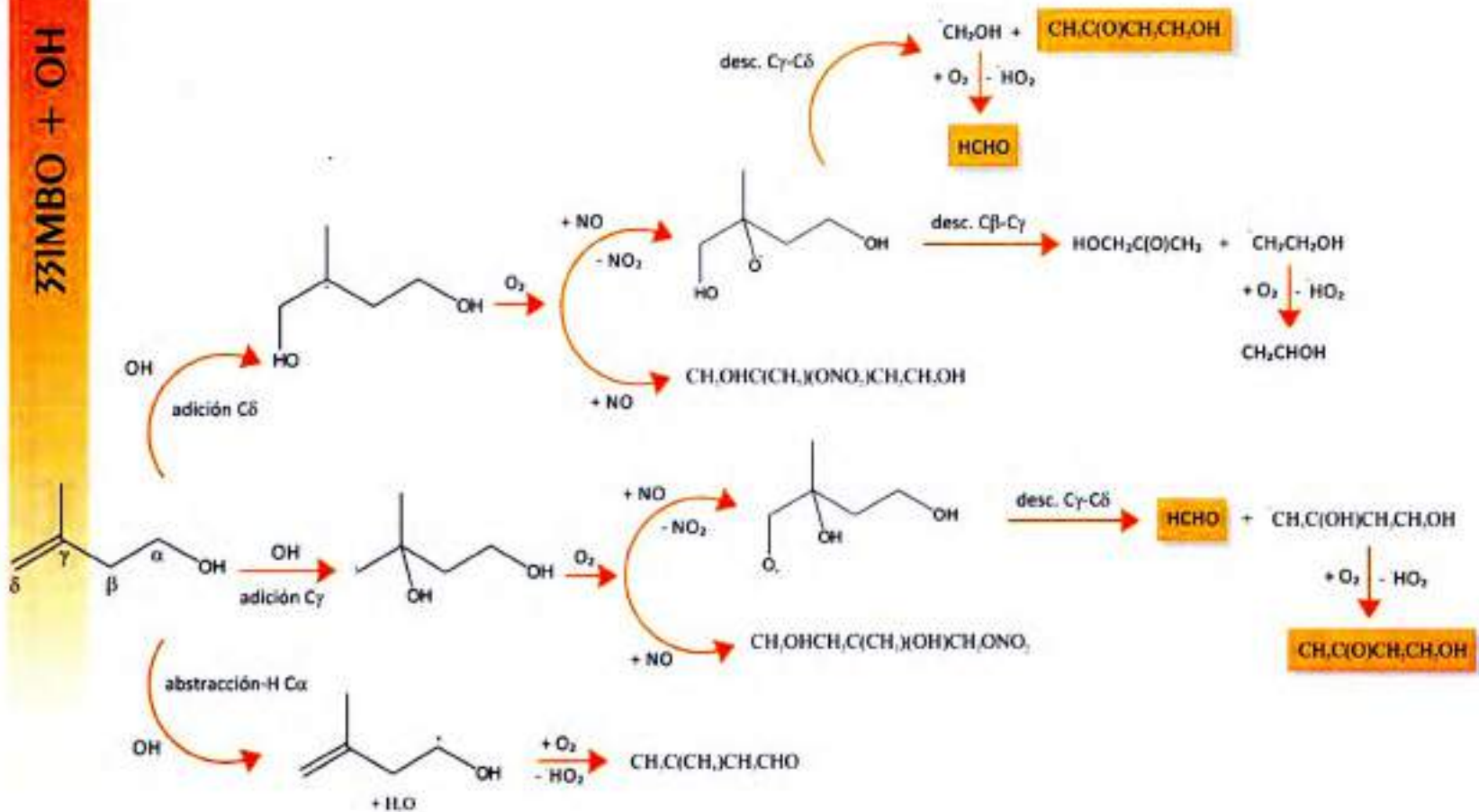
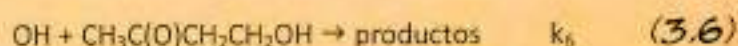
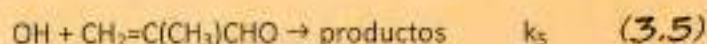
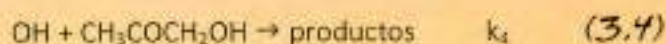


Figura 3.17: Mecanismo de reacción del radical OH· con el alcohol insaturado 3-metil-3-buten-1-ol

El balance de masa de carbono calculado a partir de los rendimientos de los productos observados es de aproximadamente 82%. Este valor inferior al 100%, podría indicar que durante la reacción 3.2 se forman otros productos, los cuales no pueden ser detectados con las técnicas empleadas en este trabajo, tal como ocurrió en el estudio de la reacción 3.1.

3.8. Determinación de Coeficientes de Velocidad

Utilizando el mismo sistema y procedimiento experimental descrito anteriormente para el estudio de productos, se determinaron los coeficientes de velocidad de las reacciones 3.3-3.7 a una temperatura de (298 ± 2) K y presión de (750 ± 20) torr. HCHO, CH₃COCH₂OH, CH₂=C(CH₃)CHO, CH₃C(O)CH₂CH₂OH y 2,3-dihidro-4-metil-furano se formaron *in situ*, a partir de las reacciones 3.1 y 3.2, según corresponda.



El modelo cinético empleado considera que las reacciones 3.3, 3.4 y 3.5 son paralelas y consecutivas a la reacción 3.1; mientras que las reacciones 3.3, 3.6 y 3.7 son paralelas y consecutivas a la reacción 3.2. Así, suponiendo que las reacciones 3.1-3.7 son los únicos procesos de pérdida para 221MPO, 331MBO y los productos primarios, la variación de la concentración de estos últimos con el tiempo está dada por la siguiente ecuación (ecuación 3.2) [40]:

$$\frac{d[P]}{dt} = \alpha k_{alcohol} [alcohol][OH] - k_p [P][OH] \quad (\text{ec. 3.2})$$

donde α es el rendimiento de los productos primarios HCHO, CH₃COCH₂OH, CH₂=C(CH₃)CHO, CH₃C(O)CH₂CH₂OH y 2,3-dihidro-4-metil-furano, en las reacciones 3.1 y 3.2 según corresponda, k_p representa los coeficientes de velocidad (k_3 , k_4 , k_5 , k_6 o k_7) para las reacciones del radical OH· con los productos primarios (reacciones 3.3-3.7) y $k_{alcohol}$ es el coeficiente de velocidad (k_1 o k_2) para las reacciones del radical OH· con los alcoholes 221MPO (reacción 3.1) o 331MPO (reacción 3.2). $[P]$, $[alcohol]$ y $[OH]$ son las concentraciones de cada uno de los productos, la concentración del alcohol (221MPO o 331MPO) y la concentración del radical OH·, respectivamente.

Integrando la ecuación 3.2 se obtiene (ecuación 3.3):

$$[P]_t = [alcohol]_0 \frac{\alpha k_{alcohol}}{(k_{alcohol} - k_p)} [e^{-k_p[OH]t} - e^{-k_{alcohol}[OH]t}] \quad (\text{ec. 3.3})$$

donde $[alcohol]_0$ es la concentración inicial del alcohol, $[P]_t$, $[alcohol]_t$ y $[OH]_t$ son las concentraciones de cada uno de los productos, la concentración del alcohol (221MPO o 331MBO) y la concentración del radical OH· a tiempo t , respectivamente.

Considerando que:

$$A \equiv [\text{alcohol}]_0 \frac{\alpha k_{\text{alcohol}}}{(k_{\text{alcohol}} - k_p)} \quad (\text{ec. 3.4})$$

$$x \equiv \ln \frac{[\text{alcohol}]_0}{[\text{alcohol}]_t} = k_{\text{alcohol}} [OH] \quad (\text{ec. 3.5})$$

$$B \equiv k_p - k_{\text{alcohol}} \quad (\text{ec. 3.6})$$

la ecuación 3.3 puede escribirse de la siguiente forma (ecuación 3.7) [41]:



$$[P]_t = A (e^{-x} - e^{-Bx}) \quad (\text{ec. 3.7})$$

La medición de la variación de la concentración de los productos $[P]_t$ se graficó en función del tiempo de reacción, definido como $\ln([\text{alcohol}]_0/[\text{alcohol}]_t)$, ver figuras 3.18 y 3.19. A partir del ajuste por cuadrados mínimos no lineales de los datos experimentales se obtuvieron los valores de la relación de coeficientes de velocidad, k_p/k_{alcohol} , con los cuales se determinó k_p para cada producto primario.

La concentración inicial de los reactantes (en unidades de molécula cm^{-3}) fue: $1,99-3,24 \times 10^{14}$ para 221MPO; $0,81-1,3 \times 10^{15}$ para $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}$ y $1,3-2,1 \times 10^{15}$ para NO en la reacción 3.1; y $2,04-2,31 \times 10^{14}$ para 331MBO, $1,21-1,5 \times 10^{15}$ para $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}$ y $1,1-2,8 \times 10^{15}$ para NO en la reacción 3.2. La fotólisis se realizó en intervalos de tiempo de 15-180 s, utilizando seis lámparas negras, hasta una conversión de los alcoholes de aproximadamente 97-99%.

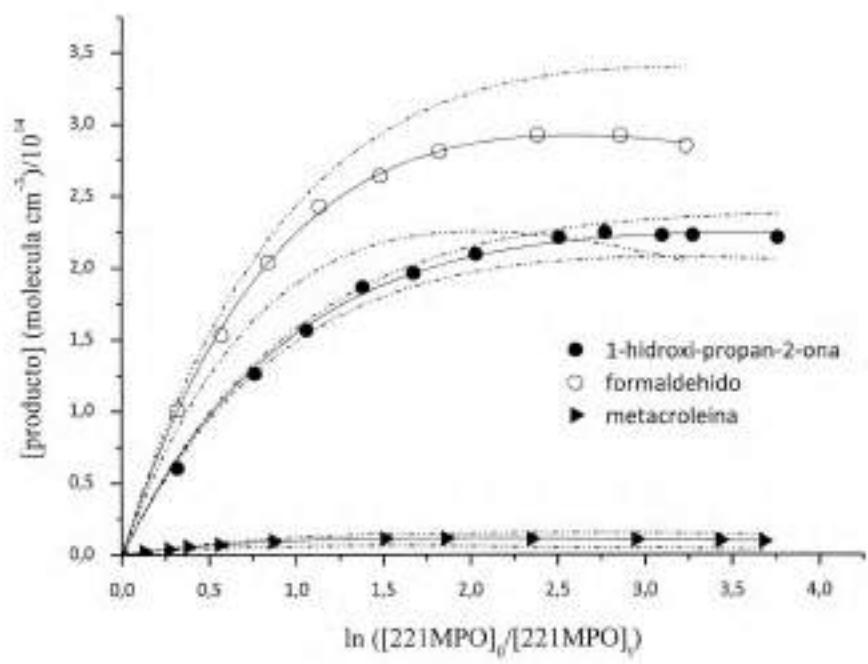


Figura 3.18. Gráficos de $[producto]_t$ en función de $\ln([221MPO]_0/[221MPO]_t)$, para la reacción 3.1.

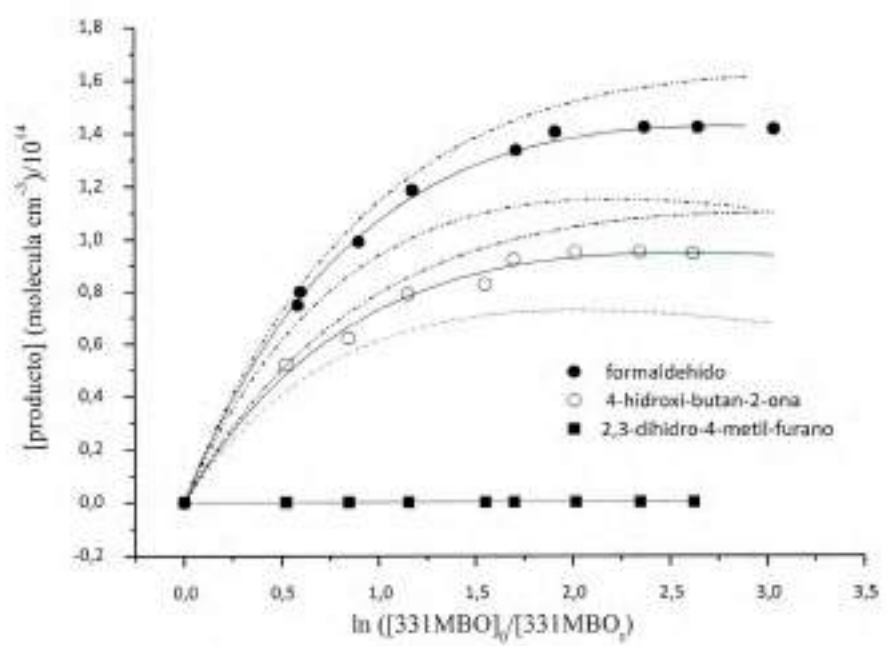


Figura 3.19. Gráfico de $[producto]_t$ en función de $\ln([331MBO]_0/[331MBO]_t)$, para la reacción 3.2.

En las Tablas 3.6 y 3.7 se presentan los valores obtenidos para las relaciones de $k_p/k_{alcohol}$ y el valor calculado para los diferentes coeficientes de velocidad k_p (k_3 , k_4 , k_5 , k_6 , k_7) junto a un resumen de algunos detalles experimentales.

Tabla 3.6. Resumen de la concentración inicial de 221MPO, las relaciones de coeficientes de velocidad $k_p/k_{alcohol}$, los valores de k_p para cada experimento, y los valores promedio obtenidos para k_3 , k_4 , k_5 .

Producto	Experimento	$[221MPO]_0$ moléculas cm^{-3}	$k_p/k_{alcohol}^{(1)}$	$k_p/10^{-12}$ $cm^3 molécula^{-1} s^{-1}$
Formaldehido	1	$3,24 \times 10^{14}$	$0,10 \pm 0,01$	$9,3 \pm 1,1$
	2	$2,07 \times 10^{14}$	$0,09 \pm 0,01$	$8,4 \pm 1,1$
	promedio			$8,9 \pm 1,6$
1-Hidroxi- propan-2-ona	1	$3,24 \times 10^{14}$	$0,023 \pm 0,010$	$2,1 \pm 0,8$
	2	$2,07 \times 10^{14}$	$0,024 \pm 0,009$	$2,2 \pm 0,9$
	promedio			$2,1 \pm 1,0$
Metacroleína	1	$3,24 \times 10^{14}$	$0,261 \pm 0,001$	$24,3 \pm 0,6$
	2	$2,07 \times 10^{14}$	$0,232 \pm 0,006$	$21,6 \pm 1,0$
	promedio			$22,9 \pm 2,3$

(1) El valor de $k_{alcohol}$ utilizado es el correspondiente al coeficiente de velocidad de la reacción del alcohol 221MPO con el radical OH·, determinado por Cometto et al. (2008) [7] de $(9,3 \pm 0,2) \times 10^{-11} cm^3 molécula^{-1} s^{-1}$.

Tabla 3.7. Resumen de la concentración inicial de 331MBO, las relaciones de coeficientes de velocidad $k_p/k_{alcohol}$, los valores de k_p para cada experimento, y los valores promedio obtenidos para k_3 , k_6 , k_7 .

Producto	Experimento	$[331MBO]_0$ moléculas cm^{-3}	$k_p/k_{alcohol}^{(1)}$	$k_p/10^{-12}$ $cm^3 molécula^{-1} s^{-1}$
Formaldehído	1	$2,19 \times 10^{14}$	$0,08 \pm 0,02$	$7,8 \pm 2,0$
	2	$2,31 \times 10^{14}$	$0,07 \pm 0,03$	$6,8 \pm 3,0$
	3	$2,04 \times 10^{14}$	$0,09 \pm 0,02$	$8,7 \pm 2,0$
	Promedio			$7,8 \pm 4,0$
4-Hidroxi- butan-2-ona	1	$2,19 \times 10^{14}$	$0,10 \pm 0,02$	$9,7 \pm 2,0$
	2	$2,31 \times 10^{14}$	$0,13 \pm 0,02$	$12,6 \pm 2,0$
	3	$2,04 \times 10^{14}$	$0,20 \pm 0,02$	$19,4 \pm 2,0$
	Promedio			$13,9 \pm 7,5$
2,3-Dihidro-4- metil-furano	1	$2,19 \times 10^{14}$	$0,17 \pm 0,04$	$16,5 \pm 4,0$
	2	$2,31 \times 10^{14}$	$0,12 \pm 0,02$	$11,6 \pm 2,0$
	3	$2,04 \times 10^{14}$	$0,11 \pm 0,02$	$10,7 \pm 2,0$
	Promedio			$12,9 \pm 7,6$

(1) El valor de $k_{alcohol}$ utilizado es el correspondiente al coeficiente de velocidad de la reacción del alcohol 331MBO con el radical OH·, determinado por Cometto et al. (2008) [7] de $(9,7 \pm 0,2) \times 10^{-11} cm^3 molécula^{-1} s^{-1}$.





Los valores obtenidos de $(8,3 \pm 4,3) \times 10^{-12}$, $(2,1 \pm 1,0) \times 10^{-12}$, $(22,9 \pm 2,3) \times 10^{-12}$ y $(13,9 \pm 7,5) \times 10^{-12}$, en unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, para k_3 , k_4 , k_5 y k_6 respectivamente, están en buen acuerdo con los valores recomendados por la IUPAC de $(8,5 \pm 1,6) \times 10^{-12}$ para k_3 [32], $(3,0 \pm 1,0) \times 10^{-12}$ para k_4 [32], $(29 \pm 7) \times 10^{-12}$ para k_5 [32] y $(8,1 \pm 1,8) \times 10^{-12}$ para k_6 [33].

Para cada experimento individual los errores de la relación k_p/k_{alcohol} corresponden a dos veces la desviación estándar ($2\sigma_{n-1}$) a partir del ajuste por cuadrados mínimos no lineales de los gráficos mencionados anteriormente. Los valores de k_3 , k_4 , k_5 , k_6 y k_7 correspondientes a cada experimento, incluyen el error del parámetro B y el del coeficiente de velocidad k_{alcohol} . El error de los valores de k_3 , k_4 , k_5 , k_6 y k_7 informado como el promedio resultante de los experimentos individuales, comprende los valores extremos de las determinaciones independientes.

En este método cinético, empleado para determinar los coeficientes de velocidad de forma indirecta, la sensibilidad disminuye a medida que decrece la relación k_p/k_{alcohol} ; por esta razón para cada producto se simularon dos curvas, en las cuales el valor de k_p/k_{alcohol} cambia por un factor de ± 2 con respecto al valor obtenido experimentalmente (ver Figuras 3.18 y 3.19). Puede observarse que a pesar de las limitaciones de este método, la dispersión en los datos está comprendida entre dichos límites.

A pesar de que los valores de R^2 del ajuste de cuadrados mínimos no lineales fue en todos los casos $> 0,98$, podríamos considerar un error de hasta un factor de 2, dada la naturaleza relativa e indirecta del método.



Según lo expuesto anteriormente este método puede ser utilizado como herramienta para estimar los coeficientes de velocidad de las reacciones de compuestos que no están disponibles comercialmente, tal como es el caso del 2,3-dihidro-4-metil-furano, producto resultante de la reacción del radical OH con el alcohol 331MBO.

3.9. Bibliografía

- [1] Grosjean E., Grosjean D., Ramussen R. (1998). "Ambient Concentrations, Sources, Emission Rates and Photochemical Reactivity of C_7 - C_{10} Hydrocarbons in Porto Alegre, Brazil". *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2061.
- [2] Goldan P., Kuster W., Fehsenfeld F., Montzka S. (1993). "The observation of a C_5 alcohol emission in a North American pine forest". *Geophysical Research Letters*, 20, 1093.
- [3] <http://www.unikem.com.cn/pages/iproduct12.htm>. Último acceso: 22 de septiembre de 2015.
- [4] http://www.made-in-china.com/products-search/hot-china-products/Methallyl_Alcohol.html. Último acceso: 17 de marzo de 2015.
- [5] Georg K., Monika B., Hans P., Hewitt C., Craig Duckham S., Rudolph J. (1995). "Relative contribution of oxygenated hydrocarbons to the total biogenic VOC emissions of selected mid-European agricultural and natural plant species". *Atmospheric Environment*, 29, 861.
- [6] Loreto F., Ciccioni P., Brancaleoni E., Cecinato A., Frattoni M., Sharkey T. (1996). "Different sources of reduced carbon contribute to form three classes of terpenoid emitted by *Quercus ilex* L. leaves". *Proc. Natl. Sci. USA. Plant Biology*, 93, 9966.
- [7] Cometto P., Dalmaso P., Taccone R., Lane S., Oussar F., Daële V., Melluoki A., Le Bras G. (2008). "Rate Coefficients for the Reaction of OH with a Series of Unsaturated Alcohols between 263 and 371 K". *J. Phys. Chem. A*, 112, 4444.
- [8] Rodríguez D., Rodríguez A., Soto A., Aranda A., Diaz-de-Mera Y., Notario A. (2008). "Kinetics of the reactions of Cl atoms with 2-buten-1-ol, 2-methyl-2-propen-1-ol, and 3-methyl-2-buten-1-ol as a function of temperature". *Journal of Atmospheric Chemistry*, 59, 187.
- [9] Gai Y., Ge M., Wang W. (2011). "Kinetics of the gas-phase reactions of the same unsaturated alcohols with Cl atoms and O_3 ". *Atmospheric Environment*, 45, 53.

- [10] Noda J., Nyman G., Langer S. (2002). "Kinetics of the gas-phase reaction of some unsaturated alcohols with the nitrate radical". *J. Phys. Chem. A*, 106, 945.
- [11] Prinn R., Huang J., Weiss R., Cunnold D., Fraser P., Simmonds P., McCulloch A., Harth C., Salameh P., O'Doherty S., Wang R., Porter L., Miller B. (2001). "Evidence for substantial variations of atmospheric hydroxyl radicals in the past two decades". *Science* 292, 1882.
- [12] Atkinson R. (2000). "Atmospheric chemistry of VOCs and NOx". *Atmos. Environ.* 34, 2063.
- [13] Platt U., Allan W., Lowe D. (2004). "Hemispheric average Cl atom concentrations from $^{13}C/^{12}C$ ratios on atmospheric methane". *Atmos. Chem. Phys.* 4, 2393.
- [14] Logan J. (1985). "Tropospheric ozone: Seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence". *J. Geophys. Res.*, 90, 10463.
- [15] Atkinson R., Baulch D., Cox R., Hampson R. Jr., Kerr J., Rossi M., Troe J. (1997). "Evaluated Kinetic, Photochemical and Heterogeneous Data for Atmospheric Chemistry: Supplement V. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry". *J. Phys. Chem.*, 26, 521.
- [16] <https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Supelco/Bulletin/11143.pdf>. Último acceso: 22 de septiembre de 2015.
- [17] Alpendurada M. (2000). "Solid-phase microextraction: a promising techniques for sample preparation in environmental analysis". *J. Chromatogr. A*, 889, 3.
- [18] https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Supelco/Application_Notes/4682.pdf. Último acceso: 22 de septiembre de 2015.
- [19] Pawliszyn J. (1997). "Solid phase microextraction, theory and practice". Capítulo 2. Editorial: Wiley-VCH, New York, Estados Unidos.
- [20] Gorecki T., Xu X., Pawliszyn J. (1999). "Theory of analyte extraction by selected porous polymer SPME fibers". *Analyst*, 124, 643.

- [21] Arthur C., Pawliszyn J. (1990). "Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers". *Anal. Chem.*, 62, 2145.
- [22] Gómez Alvarez E. (2008). "Desarrollo e implementación de una metodología basada en SPME para el muestreo y cuantificación de intermedios de reacción generados en el curso de reacciones en fase gaseosa en los reactores fotoquímicos EUPHORE. Aplicación al muestreo de carbonilos en las reacciones de fotooxidación de aromáticos". Tesis de Doctorado. Universidad de Córdoba, Córdoba, España.
- [23] Eisert R., Levsen K. (1996). "Solid-phase microextraction coupled to gas chromatography: a new method for the analysis of organics in water". *J. Chromatogr. A*, 733, 143.
- [24] Wang Q., O'Reilly J., Pawliszyn J. (2005). "Determination of low-molecular mass aldehydes by automated headspace solid-phase microextraction with in-fibre derivatisation". *Journal of Chromatography A*, 1071, 147.
- [25] Sai Hang Ho S., Zhen Yu J. (2002). "Feasibility of Collection and Analysis of Airborne Carbonyls by On-Sorbent Derivatization and Thermal Desorption". *Anal. Chem.*, 74, 1232.
- [26] Koziel J., Noah J., Pawliszyn J. (2001). "Field Sampling and Determination of Formaldehyde in Indoor Air with Solid-Phase Microextraction and On-Fiber Derivatization". *Environ. Sci. Technol*, 35, 1481.
- [27] Martos P., Pawliszyn J. (1998). "Sampling and Determination of Formaldehyde Using Solid-Phase Microextraction with On-Fiber Derivatization". *Anal. Chem.*, 70, 2311.
- [28] Atkinson R., William C., Winer A., Pitts J. Jr. (1981). "An Experimental Protocol for the Determination of OH Radical Rate Constants with Organics Using Methyl Nitrite Photolysis as an OH Radical Source". *Journal of the Air Pollution Control Association*, 31, 1090.
- [29] Ho S., Yu J. (2002). "Feasibility of Collection and Analysis of Airborne Carbonyls by On-sorbent Derivatization and Thermal Desorption". *Anal. Chem.*, 74, 1232.

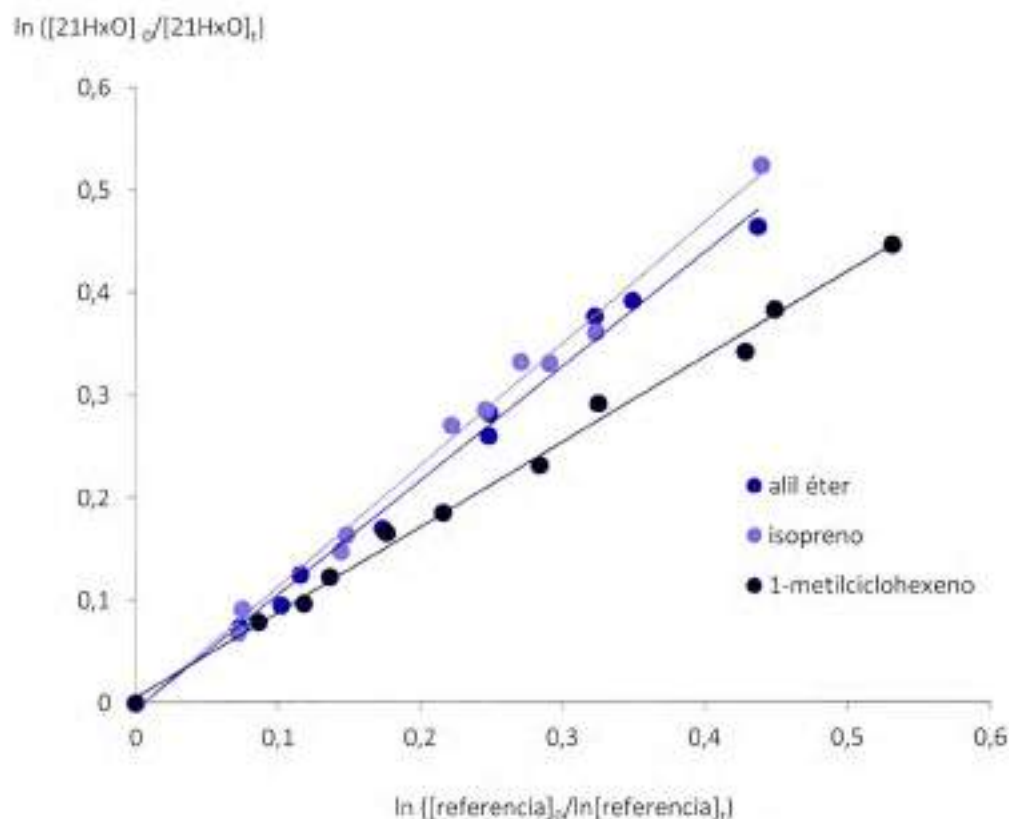


Figura 4.3. Ejemplo de los gráficos del $\ln([21HxO]_o/[21HxO]_i)$ en función de $\ln([referencia]_o/[referencia]_i)$, para la reacción del radical OH con (Z)-2-hexen-1-ol usando tres compuestos de referencia a 298 K y presión atmosférica.

La principal fuente de error de este método se atribuye al error asociado al valor del coeficiente de velocidad (k_{ref}) de la reacción utilizada como referencia.

Por otro lado, las incertezas experimentales generalmente están asociadas a: (1) alguna posible interferencia por reacciones secundarias, las cuales en este caso si ocurren son despreciables, de acuerdo a lo descrito anteriormente; (2) la relación señal/ruido en los cromatogramas que podría conducir a un inadecuado método de integración de las áreas de los picos cromatográficos y errores en las mediciones del volumen de la muestra extraído desde el reactor. Esta última fuente de error fue minimizada llevando a cabo un cuidadoso trabajo experimental.

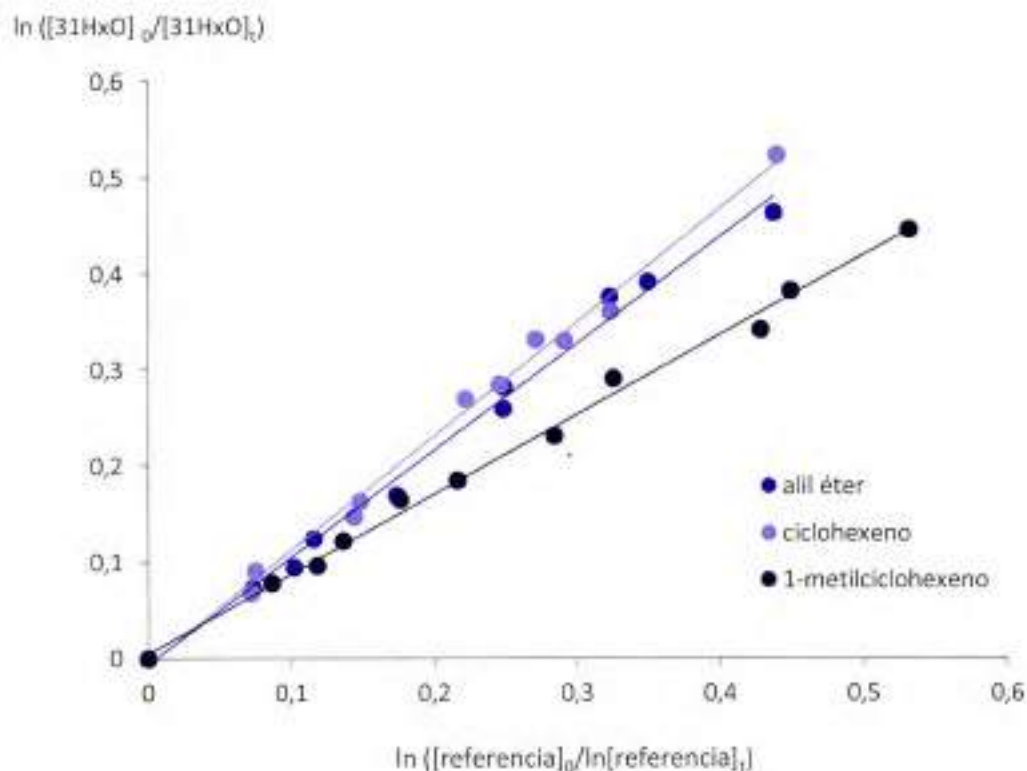


Figura 4.4. Ejemplo de los gráficos del $\ln([^{31}\text{HxO}]_0/[^{31}\text{HxO}]_t)$ en función del $\ln([referencia]_0/[referencia]_t)$, para la reacción del radical OH· con (E)-3-hexen-1-ol usando tres compuestos de referencia a 298 K y presión atmosférica.

En cada experimento individual el error atribuido al valor de coeficiente de velocidad, se calculó mediante propagación de errores, incluyendo dos veces la desviación estándar ($2\sigma_{m-1}$) derivada del ajuste por cuadrados mínimos de la pendiente de los gráficos de $\ln([alcohol]_0/[alcohol]_t)$ vs. $\ln([referencia]_0/[referencia]_t)$, y el error asociado a los coeficientes de velocidad de la reacción de referencia.

El error asociado al valor del coeficiente de velocidad informado para cada reacción estudiada, comprende los valores extremos de las determinaciones individuales. A dichos errores estadísticos se le debe adicionar una incerteza del 10%, debido a potenciales errores sistemáticos en la determinación de los coeficientes de velocidad k_i y k_{ref} .

4.4.1. Comparación con Valores de Literatura

El coeficiente de velocidad de la reacción del radical OH· con (*Z*)-3-hexen-1-ol ($k_{4.2}$) concuerda con el obtenido por Gibilisco y colaboradores (2013) [18] de $(1,2 \pm 0,2) \times 10^{-10}$ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹. Estos autores también emplearon una técnica cinética relativa, utilizando metil metacrilato y (*E*)-2-buten-1-ol como compuestos de referencia, H₂O₂ como precursor del radical OH·, una técnica de SPME para el muestreo y CG-FID como sistema de detección.

Se debe destacar que para la reacción OH· + (*E*)-2-hexen-1-ol, no se han reportado datos cinéticos previos, por lo tanto este trabajo constituye la primera determinación experimental del coeficientes de velocidad para dicha reacción.

4.5. Implicancias Atmosféricas

De acuerdo a lo expuesto al comienzo de este capítulo en referencia a la magnitud que representa la emisión biogénica de COVs a la atmósfera y teniendo en cuenta la influencia que los alcoholes insaturados pueden tener en la química de la troposfera, resulta de relevancia evaluar el rol que dichos compuestos jugarían en varios de los problemas atmosféricos-ambientales actuales, tales como la formación fotoquímica de ozono y el calentamiento terrestre, de los cuales deviene el cambio climático global.

*La escala temporal y espacial en la que un dado compuesto se dispersa en la atmósfera y con ello su destino y potencial impacto atmosférico, está determinada en gran medida por del tiempo de persistencia del compuesto en la troposfera, el cual puede ser cuantificado a partir de la estimación de su **TIEMPO DE VIDA ATMOSFÉRICO GLOBAL** "τ global".*

Este parámetro está determinado por los distintos procesos físicos y químicos de remoción que tienen lugar en la atmósfera y puede ser obtenido a partir de la siguiente ecuación (ecuación 4.10):



$$\tau_{global} = \left[\frac{1}{\tau_{OH}} + \frac{1}{\tau_{Cl}} + \frac{1}{\tau_{NO_3}} + \frac{1}{\tau_{O_3}} + \frac{1}{\tau_{fotólisis}} + \frac{1}{\tau_{otros\ procesos}} \right]^{-1} \quad (ec. 4.10)$$

donde τ indica el tiempo de vida y los subíndices, los diferentes procesos de remoción químicos y físicos. Dentro de los primeros podemos encontrar las **transformaciones fotoquímicas** y **reacciones con los radicales OH· y NO₃·, átomos de Cl· y moléculas de O₃**. Los procesos de remoción físicos comprenden a las deposiciones húmedas y secas (referidos en la ecuación 4.10 como "otros procesos").

Debemos indicar que, se designa por **deposición seca** a la remoción de contaminantes gaseosos o particulados, por adsorción en superficies sólidas. En tanto que la **deposición húmeda** corresponde a la adsorción de contaminantes en gotas seguido por precipitación, nieve o granizo. La velocidad de un proceso de deposición seca depende del coeficiente de partición gas/partícula de un dado compuesto y por ende, de su presión de vapor. Por otro lado, la constante de Henry indica la partición de equilibrio entre el aire y el agua de un determinado compuesto y es el factor determinante de la velocidad de deposición húmeda.

En forma general, considerando el proceso de remoción en la atmósfera de un compuesto A por su reacción con un agente oxidante particular X (reacción 4.7), el tiempo de vida atmosférico τ del compuesto A se define como el tiempo requerido para que su concentración decaiga hasta 1/e de su valor inicial, y estará dado tras la integración de la ecuación de velocidad de pseudo-primer-orden de la reacción 4.10, por la ecuación 4.11.





$$\tau = \frac{1}{k_x [X]} \quad (\text{ec. 4.11})$$

donde $[X]$ es la concentración estacionaria del agente oxidante.

Teniendo en cuenta que las secciones eficaces de absorción UV (σ), reportadas para butenoles, pentenoles y hexenoles, por debajo de los 290 nm, son menores a $1 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ [19-24] podemos suponer que los procesos fotolíticos de remoción de los hexenoles estudiados pueden ser considerados despreciables.

Con respecto a los procesos de deposición húmeda y seca, si bien la alta volatilidad de los alcoholes nos indica que su sedimentación por acción de la gravedad sería de escasa relevancia, la marcada solubilidad acuosa de los mismos nos permite señalar que su remoción de la atmósfera asociada a gotas de lluvia (lluvia, nieve) debería ser tenida en cuenta.

Entonces, con el objeto de evaluar la relevancia del proceso de deposición húmeda como mecanismo de remoción troposférica de los alcoholes estudiados se estimaron los tiempos de vida de los mismos con respecto a dicho proceso " $\tau_{\text{húmedo}}$ ". Para ello se utilizó la expresión indicada por Chen y colaboradores [25], resultante de considerar un modelo de caja (ver ecuación 4.12).

$$\tau_{\text{húmedo}} = \frac{H_{\text{atm}}}{J \times H \times R \times T} \quad (\text{ec. 4.12})$$

donde H_{atm} representa la cantidad de aire en la troposfera, equivalente a 6 km de aire a 1 atm de presión, J es la precipitación anual de 1000 mm año^{-1} , H es la constante de Henry

(dada en $M \text{ atm}^{-1}$), R es la constante universal de los gases (dada en $\text{atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y T es la temperatura (dada en K).

Teniendo en cuenta que los coeficientes de Henry para diferentes alcoholes insaturados se encuentra entre 20 y 200 $M \text{ atm}^{-1}$ (a 298 K) [26] podemos estimar un valor de τ_{humedo} para los alcoholes de interés de entre 15 meses y 12,5 años. Como se verá más adelante, este tiempo de vida es considerablemente mayor a los tiempos de vida de los alcoholes insaturados teniendo en cuenta los procesos de remoción por sus reacciones con los oxidantes troposféricos lo que indica que la deposición húmeda no es un proceso de remoción relevante.

No hay información disponible en bibliografía acerca de los coeficientes de velocidad de las reacciones de la molécula de O_3 con los alcoholes (*Z*)-2-hexen-1-ol y (*E*)-3-hexen-1-ol y de las reacciones del átomo de $\text{Cl}\cdot$ con 31HxO.

Se calculó entonces el tiempo de vida atmosférico global del alcohol 21HxO teniendo en cuenta sus reacciones con $\text{OH}\cdot$, $\text{NO}_3\cdot$ y con átomos de $\text{Cl}\cdot$; mientras que para el caso de alcohol 31HxO dicho cálculo se realizó en base a los datos cinéticos de su reacción con los radicales $\text{OH}\cdot$ y $\text{NO}_3\cdot$ (ver Tabla 4.4).

El tiempo de vida atmosférico de los alcoholes estudiados con respecto a la remoción por su reacción con el radical $\text{OH}\cdot$ se calculó a partir de los datos cinéticos obtenidos en el presente estudio. Los coeficientes de velocidad para las reacciones de (*Z*)-2-hexen-1-ol y (*E*)-3-hexen-1-ol con radicales $\text{NO}_3\cdot$ fueron determinadas por Zhao y colaboradores (2011), utilizando una técnica cinética relativa [27] y por Pfang y colaboradores (2006) utilizando la técnica de descarga en flujo [28]. La cinética de la reacción del alcohol (*E*)-3-hexen-1-ol con átomos de $\text{Cl}\cdot$ fue estudiada por Gibilisco y colaboradores (2014) empleando una técnica cinética relativa [29].

En la Tabla 4.4 se exponen los tiempos de vida atmosféricos de los alcoholes considerados en este trabajo con respecto a cada proceso de remoción y sus tiempos de vida atmosférico globales, que representan un límite superior de persistencia de dichos

compuestos orgánicos en la atmósfera, ya que de algunos de los procesos de remoción no se cuenta con los correspondientes datos cinéticos.

Tabla 4.4. Coeficientes de velocidad de las reacciones de los alcoholes insaturados estudiados, con los radicales OH· y NO₃·, y átomos de Cl·; los correspondientes tiempos de vida atmosférico (τ) y tiempos de vida atmosférico globales (τ_{global}).

Alcohol	k_{298} (OH·) /10 ⁻²²	k_{298} (NO ₃ ·) /10 ⁻²³	k_{298} (Cl·) /10 ⁻¹⁰	τ _{OH} (h)	τ _{NO₃} (h)	τ _{Cl} (h)	τ _{global} (h)
(Z)-HxO21	11,0±4,0	3,81±0,38 ^a	-	2,5	1,5	-	0,9
(E)-HxO31	8,0±1,0	4,43±0,91 ^b	3,42 ± 0,79 _c	3,5	1,2	81 ^c	0,9

^a Ref. [27]. ^b Ref. [28]. ^c Ref. [29]. Los valores de los coeficientes de velocidad están dados en unidades de cm³ molécula⁻¹ s⁻¹. El valor promedio de la concentración global, de radicales OH· (durante 12 horas diurnas) es de 1 x 10⁶ radicales cm⁻³ [30], de radicales NO₃· (durante 12 horas nocturnas) es de 5x10⁸ moléculas cm⁻³ [31], y de átomos de Cl· (durante 24 horas) es de 1 x 10⁴ moléculas cm⁻³ [32].



El análisis de la Tabla 4.4, sugiere que los compuestos estudiados, una vez emitidos a la atmósfera, tendrán una corta persistencia en ella, dada su marcada reactividad, y por lo tanto, serán rápidamente degradados cerca de sus fuentes de emisión, participando de la química troposférica a escala local y regional.

Los cálculos de los tiempos de vida atmosféricos globales están basados en suponer una distribución uniforme de los compuestos emitidos a la troposfera; sin embargo, los calculados en este trabajo no aseguran dicha condición. Así, el tiempo real de persistencia de dichos compuestos dependerá en gran medida de las condiciones temporales y locales de la atmósfera en las que sean liberados.

En regiones "ricas" en NO_x la emisión de estos alcoholes podría contribuir a la formación de O₃ en la capa inferior de la atmósfera, lo que representaría una disminución en la calidad del aire local y consecuentemente, en la calidad de vida de los seres humanos, y del ecosistema en general.

4.6. Estimación de Coeficientes de Velocidad mediante el Método de "Structure-activity relationships" (SAR)



Este método permite estimar el valor de los coeficientes de velocidad de las reacciones del radical OH- con una gran variedad de compuestos orgánicos, emitidos a la atmósfera, o formados en ella, lo que resulta de gran utilidad cuando no se dispone de los datos cinéticos experimentales de dichas reacciones.

El método SAR requiere sólo el conocimiento de la estructura del compuesto orgánico de interés, y la efectividad del método dependerá de la capacidad del mismo para cuantificar el efecto que, un dado grupo funcional, tiene sobre la reactividad de dicho compuesto.

Las reacciones de los hidrocarburos insaturados con el radical OH·, ocurren principalmente mediante la adición de este agente oxidante al doble enlace del compuesto orgánico, siendo la abstracción de un átomo de H, generalmente, un canal minoritario, a temperatura ambiente [39,40]. Por esta razón, en este trabajo el canal de abstracción no fue considerado para realizar los cálculos de los coeficientes de velocidad. Así, podemos realizar la siguiente aproximación: $k_{OH} = k_{adición} + k_{abstracción} \approx k_{adición}$.

Cuando se trata de compuestos orgánicos insaturados, los coeficientes de velocidad se estiman de acuerdo al número, tipo y posición de los grupos sustituyentes en el doble enlace, multiplicando el coeficiente de velocidad de una estructura básica, $k_{básica}$, por uno o más factores de grupo, $f_{(R)}$, los cuales reflejan el tipo de grupo sustituyente, unido al doble enlace; por definición $f(-CH_3)=1$:



$$k_{SAR} = k_{básica} \prod_{i=1}^{l-4} f_{(R)} \quad (ec. 4.13)$$

Se realizó una comparación entre los valores de los coeficientes de velocidad determinados en forma experimental (k_{exp}) y los coeficientes de velocidad calculados utilizando el método SAR (k_{SAR}) desarrollado por Atkinson en 1987 [33], para las reacciones de una serie de alcoholes insaturados con el radical OH· (ver Tabla 4.5).

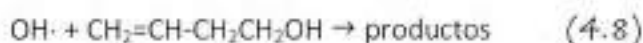
Tabla 4.5. Comparación entre los valores de los coeficientes de velocidad, determinados experimentalmente y calculados por el método SAR, para las reacciones del radical OH· con varios alcoholes insaturados, a 298 K (en unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$).

Alcohol insaturado	$k_{\text{exp}}(\text{OH}) / 10^{-11}$	$k_{\text{SAR}}(\text{OH}) / 10^{-11}$	$k_{\text{SAR}}/k_{\text{exp}}$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$	$(5,00 \pm 0,54)^a$	4,76 ^b	1,0
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$(5,9 \pm 0,9)^c$	5,26	0,9
$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_3$	$(5,87 \pm 0,63)^a$	6,05	1,0
$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	$(7,12 \pm 0,73)^d$	6,57	0,9
$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	$(6,49 \pm 0,82)^a$	5,52	0,8
$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	$(6,02 \pm 1,80)^e$	6,02 ^f	1,0
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	$(9,2 \pm 1,3)^c$	8,74	0,9
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$(9,7 \pm 1,8)^c$	10,28	1,1
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$	$(9,8 \pm 1,5)^c$	10,23	1,0
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{OH}$	$(15 \pm 1)^g$	14,77	1,0
<i>(Z)</i> - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$	$(10,6 \pm 1,5)^h$	9,58	0,9
<i>(Z)</i> - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$	$(11 \pm 1)^i$	9,58	0,9
<i>(Z)</i> - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$(10,6 \pm 1,2)^d$	11,28	1,1
<i>(E)</i> - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$	$(6,76 \pm 0,70)^d$	10,88	1,6
<i>(E)</i> - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$	$(6,15 \pm 0,75)^d$	10,88	1,8
<i>(E)</i> - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$(8,0 \pm 0,1)^j$	12,8	1,6

^a [34]; ^b Se utilizó un valor de $f_{\text{OH}} = 1,81$ para el grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$, el cual fue obtenido a partir de los siguientes coeficientes de velocidad: $k_{\text{exp}}(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH} + \text{OH})$ [34], $k_{\text{exp}}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{OH})$ [21] y $k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{OH} + \text{OH})$ [35]; ^c[21]; ^d[36]; ^e[37]; ^f Los valores de f_{OH} usados fueron obtenidos a partir del siguiente coeficiente de velocidad: $k_{\text{exp}}(\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{OH})$ [37]; ^g [35]; ^h [38]; ⁱ este trabajo.

Los valores de $k_{básica}$ utilizados fueron los publicados por Kwok y Atkinson (1995) [41] para las reacciones de una serie de alquenos con el radical OH·, y los valores de $f_{(R)}$ fueron obtenidos por Cometto y colaboradores (2008) [21]. El valor de $f_{(R)}$ para el grupo -CH₂OH [21] fue recalculado sin considerar el isómero -(E).

Así, a modo de ejemplo, si consideramos la siguiente reacción:



De acuerdo al procedimiento descrito anteriormente el coeficiente de velocidad de la reacción 4.8 determinado por el método SAR sería equivalente al coeficiente de velocidad de la reacción de la estructura básica CH₂=CHR, multiplicada por el factor de reactividad del grupo -CH₂CH₂OH:

$$\begin{aligned} k_{\text{SAR}} &= k_{\text{(CH}_2\text{-CH)}} \times f_{\text{(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)}} \\ &= 2,63 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecu}^{-1} \text{ s}^{-1} [36] \times 2,0 [21] \\ &= 5,26 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecu}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Al comparar este resultado con el valor del mismo coeficiente de velocidad obtenido experimentalmente: $k_{\text{exp}} = (5,9 \pm 0,9) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecu}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [21], se observa un excelente acuerdo entre ellos.

Cómo puede observarse en la Tabla 4.5, existe un muy buen acuerdo entre los valores de k_{exp} y k_{SAR} , siendo la relación entre ellos $0,8 < k_{\text{SAR}}/k_{\text{exp}} < 1,1$ excepto para los isómeros (E)- de los alcoholes, para los cuales los valores de $k_{\text{SAR}}/k_{\text{exp}}$ se encuentran en el intervalo de 1,6 – 1,8.

Teniendo en cuenta que los valores de $f_{(R)}$ utilizados en estos cálculos son muy similares, aproximadamente igual a 2 [21], podemos concluir que la tendencia de reactividad en las reacciones estudiadas está principalmente determinada por la estructura alifática de los alcoholes, correspondiente a los valores de $k_{\text{básico}}$ y por lo tanto, es independiente de la localización del doble enlace con respecto a la posición del grupo oxhidrilo, así como si el grupo -OH está unido a un átomo de carbono primario, secundario o terciario.

Se observan diferencias en los valores de k_{exp} entre los correspondientes isómeros (E)- y (Z)- de los alcoholes estudiados. Hasta el momento no se ha podido ofrecer una explicación para este comportamiento, sin embargo, este fenómeno no se ve reflejado en los valores de k_{SAR} por lo cual podemos concluir que, para este grupo de compuestos, el método SAR no predice correctamente los resultados observados experimentalmente.

4.7. Identificación de los Productos de Reacción

En el mismo sistema experimental y bajo condiciones similares a las utilizadas en el estudio cinético descrito anteriormente, se realizaron experimentos con el fin de identificar los productos de las reacciones 4.1 y 4.2.

Dichos experimentos fueron realizados utilizando aire ultra puro como gas baño, etil nitrito como precursor del radical OH- y un cromatógrafo de gases con detector FID acoplado a un espectrómetro de masas, como sistema de detección (ver apartado 2.1.6, capítulo 2). Se emplearon además las técnicas de SPME y SPME con derivatización con

PFBHA como agente derivatizante, para llevar a cabo la toma de muestras (ver apartado 3.3, capítulo 3).

Los principales productos identificados en las reacciones en fase gaseosa del radical OH· con 2HxO y 3HxO fueron butanal y propanal, respectivamente. Dichos productos sugieren que ambas reacciones proceden mediante la adición del radical al doble enlace del alcohol, siguiendo un mecanismo de reacción semejante al propuesto para las reacciones del radical OH· con los alcoholes 2-metil-2-propen-1-ol y 3-metil-3-buten-1-ol, descrito en el capítulo 3.

Los radicales β-hidroxiálquilo formados por la adición del radical OH·, en presencia de O₂ y NO, producen los correspondientes radicales β-hidroxiálcoxi, los cuales se pueden descomponer para formar los correspondientes aldehídos, observados experimentalmente. En la Figura 4.5 se muestra como ejemplo, un esquema del mecanismo propuesto para la reacción de degradación del alcohol 21HxO por su reacción con el radical OH·.

De acuerdo a los productos observados estas reacciones ocurren principalmente mediante la descomposición del enlace Cβ-Cγ de los radicales β-hidroxiálcoxi formados.

Utilizar diferentes técnicas de detección en futuros trabajos experimentales, permitiría obtener una distribución completa de los productos, así como determinar en forma detallada el mecanismo de reacción de estos alcoholes en la troposfera, con el objetivo de obtener una mejor comprensión de las implicancias atmosféricas asociadas a estos compuestos orgánicos.

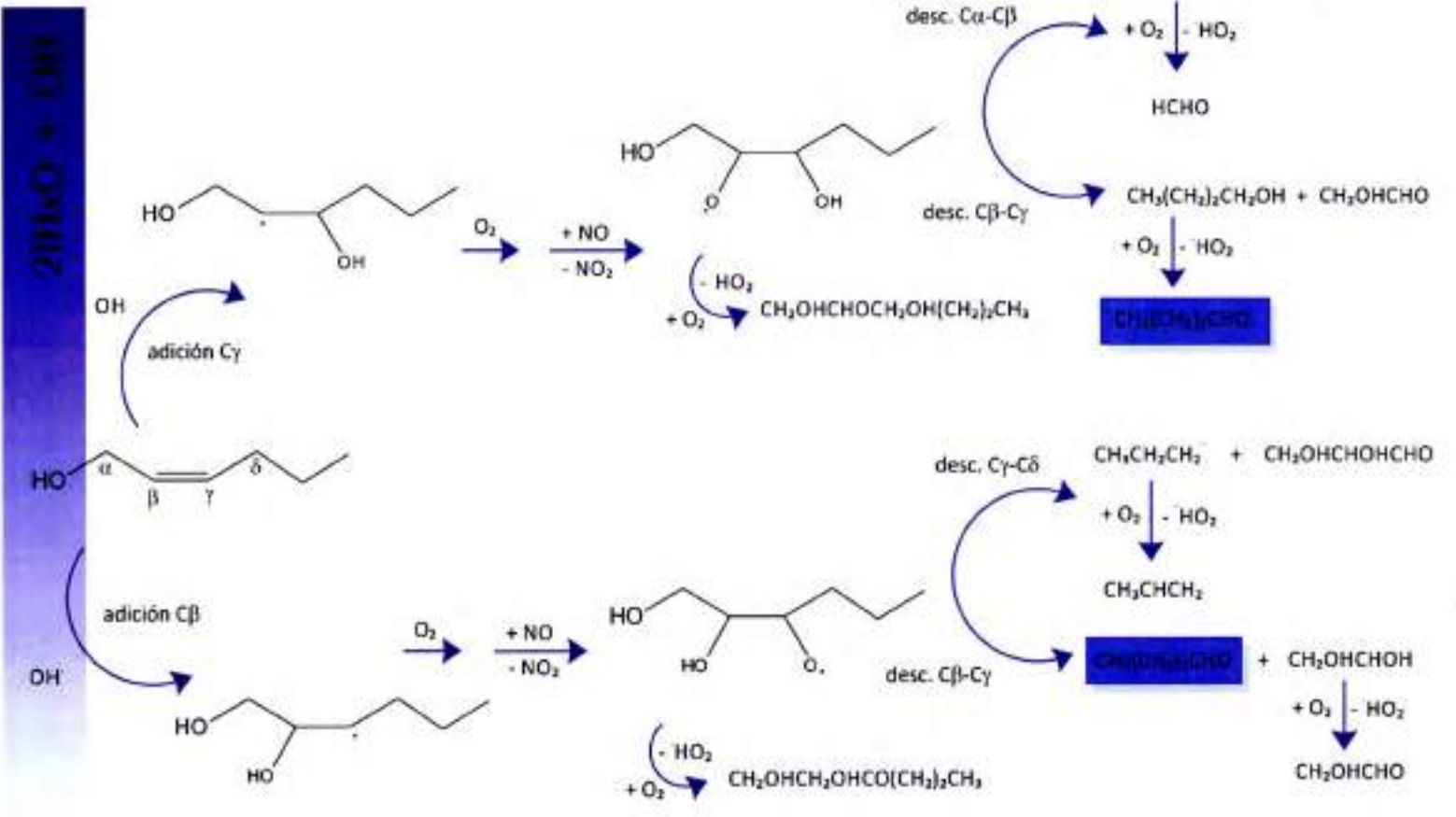


Figura 4.5: Mecanismo de reacción del radical OH· con el alcohol insaturado (Z)-2-hexen-1-ol

4.8. Bibliografía

- [1] Guenther A., Geron C., Pierce T., Lamb B., Harley P., Fall R. (2000). "Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America". *Atmos. Environ.*, 34, 2205.
- [2] Guenther A., Hewitt C., Erickson D., Fall R., Geron C., Graedel T., Harley P., Klinger L., Lerdau M., McKay W. A., Pierce T., Scholes B., Steinbrecher R., Tallamraju R., Taylor J., Zimmerman, P. (1995). "A global-model of natural volatile organic-compound emissions". *J. Geophys. Res. Atmos.*, 100, 8873.
- [3] Taiz L. y Zeiger E. (1991). "Plant Physiology". Editorial: Benjamin/Cummings Pub. Co. California, Estados Unidos.
- [4] Singass E., Sharkey T. (2000). "The effects of the high temperature on isoprene synthesis in oak leaves". *Plant Cell and Environment* 23, 751.
- [5] Ryals J., Ukness S., Ward E. (1994). "Systemic acquired-resistance". *Plant Physiology* 104, 1109.
- [6] Almaraz-Abarca N., Ávila-Reyes J., Herrera-Corral J., Naranjo-Jiménez N., González-Valdez L., González-Laredo R. (1998). "The feeding deterrent affect of a flavonol and a flavanone on the mexican vean beetle (*Epilachna varivestis* Mulsant)" *UBAMARI* 44, 33.
- [7] Echeverri F., Cardona G., Torres F., Pelaez C., Quiñoes W., Rentería E. (1991). "Ermanin: an insect deterrent flavonoid from *Pasiflora foetida* resin". *Phytochemistry* 30, 153.
- [8] Hadecek F. (2002). "Secondary metabolites as plant traits: current assessment and future perspectives". *Critical Reviews in Plant Science* 21, 273.
- [9] Kirstine W., Galbally I., Ye Y., Hooper M. (1998). "Emission of volatile organic compounds (primarily oxygenated species) from pasture". *J. Geophys. Res.* 103, 10605.
- [10] Watkins P., Wijesundera C. (2006). "Application of zNose™ for the analysis of selected grape aroma compounds". *Talanta* 70, 595.

- [11] Brahmi F., Flamini G., Issaoui M., Dhibi M., Dabbou S., Mastouri M., Hammami M. (2012). "Chemical composition and biological activities of volatile fractions from three Tunisian cultivars of olive leaves". *Med. Chem. Res.*, 21, 2863.
- [12] Finlayson-Pitts B., Pitts J. Jr. (1986). "Atmospheric chemistry: Fundamentals and experimental techniques". Editorial: John Wiley & Sons, Nueva York, Estados Unidos.
- [13] Atkinson R., William C., Winer A., Pitts J. Jr. (1981). "An Experimental Protocol for the Determination of OH Radical Rate Constants with Organics Using Methyl Nitrite Photolysis as an OH Radical Source". *Journal of the Air Pollution Control Association*, 31, 1090.
- [14] Baeza Romero M. (2003). "Estudio de la reactividad de heterociclos pentagonales con el radical NO₃". Tesis doctoral, Universidad de Castilla-La Mancha, España.
- [15] Peirone S., Aranguren Abrate J., Taccone R., Cometto P., Lane S. (2011). "Kinetic study of the OH-initiated photo-oxidation of four unsaturated (allyl and vinyl) ethers under simulated atmospheric conditions". *Atmos. Environ.* 45, 5325.
- [16] Atkinson R., Baulch D., Cox R., Crowley J., Hampson R., Hynes R., Jenkin M., Rossi M., Troe J. (2006). "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: volume II- gas phase reactions of organic species". *Atmos. Chem. Phys.* 6, 3625.
- [17] Aschmann S., Arey J., Atkinson R. (2012). "Kinetics and products for the reactions of OH radicals with cyclohexene, 1-methyl-1-cyclohexene, cis-cyclooctene, and cis-cyclodecene". *J. Phys. Chem. A.* 116, 9507.
- [18] Gibilisco R., Santiago A., Teruel M. (2013). "OH-initiated degradation of a series of hexenols in the troposphere. Rate coefficients at 298 K and 1 atm". *Atmospheric Environment*. 77, 358.
- [19] Jimenez E., Lanza B., Antinolo M., Albaladejo J. (2009). "Photooxidation of leaf-wound oxygenated compounds, 1-penten-3-ol, (Z)-3-hexen-1-ol, and 1-penten-3-one, initiated by OH radicals and sunlight". *Environ. Sci. Technol.* 43, 1831.

- [20] Aschmann S., Shu Y., Arey J., Atkinson R. (1997). "Products of the gas-phase reactions of *cis*-3-hexen-1-ol with OH radicals and O₃". *Atmos. Environ.* 31, 3551.
- [21] Cometto P., Dalmaso P., Taccone R., Lane S., Oussar F., Daele V., Mellouki A., LeBras G. (2008). "Rate coefficients for the reaction of OH with a series of unsaturated alcohols between 263 and 371 K". *J. Phys. Chem. A.* 112, 4444.
- [22] Kirstine W., Galbally I., Ye Y., Hooper M. (1998). "Emissions of volatile organic compounds (primarily oxygenated species) from pasture". *J. Geophys. Res.* 103, 10605.
- [23] Atkinson R., Arey J., Aschmann S., Corchnoy S., Shu Y. (1995). "Rate constants for the gas-phase reactions of *cis*-3-hexen-1-ol, *cis*-3-hexenylacetate, *trans*-2-hexenal, and linalool with OH and NO₃ radicals and O₃ at 296±2 K and OH radical formation yields from the O₃ reactions". *Int. Chem. Kinet.* 27, 941.
- [24] Aschmann S., Arey J., Atkinson R. (2012). "Kinetics and products of the reactions of OH radicals with cyclohexene, 1-methyl-1-cyclohexene, *cis*-cyclooctene and *cis*-cyclodecene". *J. Phys. Chem. A* 116, 9507.
- [25] Chen L., Takenaka N., Bandow H., Maeda Y. (2003). "Henry's law constants for C₂-C₃ fluorinated alcohols and their wet deposition in the atmosphere". *Atmos. Environ.* 37, 4817.
- [26] Sander R. (1999). "Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry". Max-Planck Institute of Chemistry-Air Chemistry Department, Maguncia, Alemania.
- [27] Zhao Z., Husainy S., Smith G., (2011). "Kinetics studies of the gas phase reactions of NO₃ radicals with series of 1-alkenes, dienes, cycloalkenes, alkenols and alkenals". *J. Phys. Chem. A* 115, 12161.
- [28] Pfang C., Martin R., Canosa-Mas C., Wayne R. (2006). "Gas-phase reactions of NO₃ and N₂O₅ with (*Z*)-hex-4-en-1-ol, (*Z*)-hex-3-en-1-ol (leaf alcohol), (*E*)-hex-3-en-1-ol, (*Z*)-hex-2-en-1-ol and (*E*)-hex-2-en-1-ol". *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 354.

- [29] Gibilisco R., Bejan I., Barnes I., Wiesen P., Teruel M. (2014). "Rate coefficients at 298 K and 1 atm for the tropospheric degradation of a series of C₆, C₇ and C₈ biogenic unsaturated alcohols initiated by Cl atoms". *Atmospheric Environment*. 94, 564.
- [30] Prinn R., Huang J., Weiss R., Cunnold D., Fraser P., Simmonds P., McCulloch A., Harth C., Salameh P., O'Doherty S., Wang R., Porter L., Miller B. (2001). "Evidence for Substantial Variations of Atmospheric Hydroxyl Radicals in the Past Two Decades". *Science*, 292, 1882.
- [31] Atkinson R. (2000). "Atmospheric chemistry of VOCs and NOx". *Atmos. Environ.* 34, 2063.
- [32] Wingenter O., Kubo M., Blake N., Smith T., Blake D., Rowland F. (1996). "Hydrocarbon and halocarbon measurements as photochemical and dynamical indicators of atmospheric hydroxyl, atomic chlorine, and vertical mixing obtained during Lagrangian flights". *J. Geophys. Res.* 101, 4331.
- [33] Atkinson R. (1987). "A structure-activity relationship for the estimation of rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with organic compounds". *Int. J. Chem. Kinet.* 19, 799.
- [34] Takahashi K., Hurley M., Wallington T. (2010). "Kinetics and mechanism of OH-initiated oxidation of small unsaturated alcohols". *Int. J. Chem. Kinet.* 42, 151.
- [35] Imamura T., Iida Y., Ohi K., Nagatani I., Nakagawa K., Patroescu-Klotz I., Hatakeyama S. (2004). "Rate coefficients for the gas-phase reactions of OH radicals with methylbutenols at 298 K". *Int. J. Chem. Kinet.* 36, 379.
- [36] Davis M., Burkholder J. (2011). "Rate coefficients for the gas-phase reaction of OH with (Z)-3-hexen-1-ol, 1-penten-3-ol, (E)-2-penten-1-ol and (E)-2-hexen-1-ol between 243 and 404 K". *Atmos. Chem. Phys.* 11, 3347.
- [37] Bernard F., Daële V., Mellouki A., Sidebottom H. (2012). "Studies of the gas phase reactions of linalool, 6-methyl-5-hepten-2-ol and 3-methyl-1-penten-3-ol with O₃ and OH radicals". *J. Phys. Chem. A* 116, 6113.

[38] Orlando J., Tyndall G., Ceazan N. (2001). "Rate coefficients and product yields from reaction of OH with 1-penten-3-ol, (Z)-2-penten-1-ol, and allyl alcohol (2-propen-1-ol)". J. Phys. Chem. A 105, 3564.

[39] Grosjean D., Grosjean E., Williams E. (1993). "Atmospheric chemistry of unsaturated alcohols". Environ. Sci. Technol. 27, 2478.

[40] Orlando J., Tyndal G. (2002). "Mechanism for the reactions of OH with two unsaturated aldehydes: crotonaldehyde and acrolein". J. Phys. Chem. A 106, 12252.

[41] Kwok E., Atkinson R. (1995). "Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for the gas-phase organic compounds using a structure-activity relationship. An update". Atmos. Environ. 29, 1685.

Estudio Teórico del Mecanismo de Reacción del Radical $\text{OH}\cdot$ con 3-buten-1-ol y 1-buteno

- [30] Wang Q., O'Reilly J., Pawliszyn J. (2005). "Determination of low-molecular mass aldehydes by automated headspace solid-phase microextraction with in-fibre derivatisation". *J. Chromatogr. A* 2005, 1071, 147.
- [31] Scalon J., Wills D. (1985). "Calculation of flame ionization detector relative response factors using the effective carbon number concept". *J. Chromatogr. Sci.*, 23, 233.
- [32] Atkinson R., Baulch D., Cox R., Crowley J., Hampson R., Hynes R., Jenkin M., Rossi M., Troe J., IUPAC Subcommittee. (2006). "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II – gas phase reactions of organic species". *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3625.
- [33] Aschmann S., Arey J., Atkinson R. (2000). "Atmospheric chemistry of selected hydroxycarbonyls". *J. Phys. Chem. A*, 104, 3998.
- [34] Mellouki A., Le Bras G., Sidebottom H. (2003). "Kinetics and Mechanisms of the Oxidation of Oxygenated Organic Compounds in the Gas Phase". *Chem. Rev.*, 103, 5077.
- [35] Calvert J., Mellouki A., Orlando J., Pilling M., Wallington T. (2011). "Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Oxygenates". Capítulo 2. Editorial: Oxford University Press, New York, Estados Unidos.
- [36] Aschmann S., Shu Y., Arey J., Atkinson R. (1997). "Products of the Gas-Phase Reactions of cis-3-Hexen-1-ol with OH Radicals and O₃". *Atmos. Environ.*, 31, 3551.
- [37] Reisen F., Aschmann S., Atkinson R., Arey J. (2003). "Hydroxyaldehyde products from hydroxyl radical reactions of Z-3-hexen-1-ol and 2-methyl-3-buten-2-ol quantified by SPME and API-MS". *Environ. Sci. Technol.*, 37, 4664.
- [38] Ferronato C., Orlando J., Tyndall G. (1998). "Rate and mechanism of the reactions of OH and Cl with 2-methyl-3-buten-1-ol". *J. Geophys. Res.*, 103, 25579.
- [39] Alvarado A., Tuazon E., Aschmann S., Arey J., Atkinson R. (1999). "Products and mechanisms of the gas-phase reactions of OH radical and O₃ with 2-methyl-3-buten-2-ol". *Atmos. Environ.*, 33, 2893.

[40] Atkinson R., Aschmann S., Carter W., Winer A., Pitts J. Jr. (1982). "Alkyl nitrate formation from the nitrogen oxide (NO_x)-air photooxidations of C_2 - C_8 n-alkanes". J.Phys. Chem., 86, 4563.

[41] Baker J., Atkinson R. (2004). "Rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with a series of hydroxyaldehydes at 296 ± 2 K". J.Phys. Chem. A, 108, 7032.

Determinación de los Coeficientes de Velocidad de las

Reacciones del Radical OH con Alcoholes Insaturados.

Implicancias Atmosféricas y Productos de Reacción.

4. Determinación de los Coeficientes de Velocidad de las Reacciones del Radical OH· con Alcoholes Insaturados. Implicancias Atmosféricas y Productos de Reacción.

Los compuestos orgánicos volátiles biogénicos (COVBs) son emitidos a la atmósfera en cantidades que excede a las emisiones de los compuestos orgánicos volátiles (COVs), provenientes de fuentes antropogénicas [1, 2].

El 99% del total de los COVBs son emitidos a partir de fuentes **vegetales terrestres** como bosques, praderas y tierras de cultivo, mientras que lo restante proviene de emisiones de organismos marinos.

Los COVBs son producidos por las plantas como parte de su **metabolismo secundario**, desempeñando funciones muy diversas y fundamentales, relacionadas principalmente con la protección del vegetal contra la luz ultravioleta [3], contra posibles daños causados por cambios rápidos de temperatura, contra el daño oxidativo [4] y contra el ataque de microorganismos [5] y de herbívoros [6, 7, 8].

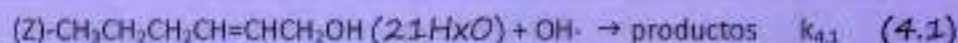
Los COVBs comprenden una gran variedad de compuestos que difieren en su peso molecular, grado de oxigenación y reactividad. En Norte América las emisiones de COVBs están dominadas por el isopreno (51%), terpenos (31%) y compuestos orgánicos oxigenados (16%).

El tiempo de residencia de los COVBs en la atmósfera es corto, desde horas a pocos meses y por lo tanto, su influencia en el forzamiento radiativo es relativamente pequeña. Sin embargo, la química en fase gaseosa de los COVBs afecta la calidad del aire a través de su impacto sobre la abundancia de HOx (OH· + HO₂·), la producción de ozono, la contribución a la formación de aerosoles orgánicos secundarios y la formación local de nitratos orgánicos, que también lleva al transporte de NO_x (NO_x= NO + NO₂) y la subsiguiente producción de ozono a escala regional y global.

Por esta razón es importante conocer no sólo la abundancia atmosférica de estos compuestos, sino también la velocidad de sus reacciones y principales vías de degradación. Esta información es requerida para el desarrollo de modelos de simulación, que tienen como objetivo evaluar futuros escenarios de la calidad del aire.

En este capítulo se presenta el estudio de los coeficientes de velocidad de las reacciones en fase gaseosa, a 298 K y presión atmosférica, del radical OH· con dos alcoholes insaturados de origen biogénico, (Z)-2-hexen-1-ol (21HxO) (reacción 4.1) y (E)-3-hexen-1-ol (31HxO) (reacción 4.2), mediante el empleo de una cámara de simulación colapsable, como técnica cinética relativa.





Cabe destacar que el alcohol 21HxO fue detectado en emisiones provenientes de la planta de trébol [9] y se encontró en importantes cantidades en las hojas de la planta de parra y en bayas de uva [10]. Por otro lado, el alcohol 31HxO es uno de los principales compuestos volátiles emitidos por la planta de olivo [11].

*En este trabajo se presenta además una comparación entre datos cinéticos obtenidos experimentalmente y los coeficientes de velocidad calculados a través del método **SAR (Structure-Activity Relationship)** para las reacciones del radical OH⁻ con una serie de alcoholes insaturados, con el objetivo de estudiar la influencia de la estructura de dichos alcoholes sobre la velocidad de sus reacciones de oxidación.*

Las implicancias atmosféricas de las reacciones 4.1 y 4.2 también fueron evaluadas calculando los tiempos de vida atmosféricos de los alcoholes estudiados. De manera adicional, y complementando con datos de literatura, se determinaron los productos de las reacciones de degradación troposférica de estos compuestos.

4.1. Fundamento Teórico

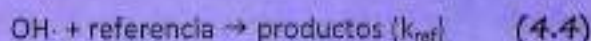
Los coeficientes de velocidad de las reacciones 4.1 y 4.2 fueron obtenidos utilizando un método cinético relativo.

Las **principales ventajas** que presenta este método son las siguientes:



- Las determinaciones cinéticas son llevadas a cabo bajo condiciones experimentales semejantes a las atmosféricas, empleando bajas concentraciones de reactantes y temperaturas y presiones similares a las que encontramos en la troposfera.
- Las mediciones por este método poseen mayor precisión que las realizadas por métodos absolutos, debido a que sólo se necesita conocer la concentración relativa del reactante de interés y del compuesto de referencia.
- No se requiere el seguimiento de la concentración de la especie reactiva, la cual generalmente es un radical libre altamente reactivo y por lo tanto, difícil de monitorear.
- En principio, las reacciones del agente oxidante con otros reactantes presentes en el reactor y distintos al reactivo orgánico de interés y al compuesto de referencia, no afectan a la determinación del coeficiente de velocidad que se quiere determinar.

El principio de este método cinético relativo consiste en medir la velocidad de decaimiento de la concentración de un dado COV (en este caso 21HxO ó 31HxO), debido a su reacción de oxidación iniciada por el radical OH· (reacción 4.3), en relación a la velocidad de disminución de la concentración de un compuesto de referencia (ref), por su reacción con la misma especie reactiva (reacción 4.4), cuyo coeficiente de velocidad es ampliamente conocido [12].



Considerando condiciones de estado estacionario para la especie reactiva (radical OH·) y suponiendo que el cambio en la concentración del alcohol insaturado y del compuesto de referencia durante el experimento se debe sólo a las reacciones directas con la especie reactiva, se obtienen las siguientes expresiones (ecuaciones 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4) para la velocidad de las reacciones 4.3 y 4.4:

$$-\frac{d[\text{alcohol}]}{dt} = k_{\text{alcohol}}[\text{alcohol}][\text{OH}\cdot] \quad (\text{ec. 4.1})$$

ó

$$-\frac{d \ln[\text{alcohol}]}{dt} = k_{\text{alcohol}}[\text{OH}\cdot] \quad (\text{ec. 4.2})$$

$$-\frac{d[\text{ref}]}{dt} = k_{\text{ref}}[\text{ref}][\text{OH}\cdot] \quad (\text{ec. 4.3})$$

ó

$$-\frac{d \ln[\text{ref}]}{dt} = k_{\text{ref}}[\text{OH}\cdot] \quad (\text{ec. 4.4})$$

Integrando las ecuaciones 4.2 y 4.4 entre t=0 y un tiempo t, se obtiene:

$$\ln[\text{alcohol}]_t = k_{\text{alcohol}} \int_0^t [\text{OH}\cdot] dt + \ln[\text{alcohol}]_0 \quad (\text{ec. 4.5})$$

$$\ln[\text{ref}]_t = k_{\text{ref}} \int_0^t [\text{OH}\cdot] dt + \ln[\text{ref}]_0 \quad (\text{ec. 4.6})$$

donde, $[alcohol]_0$, $[alcohol]_t$, $[ref]_0$ y $[ref]_t$ son las concentraciones del alcohol insaturado y del compuesto de referencia a tiempo cero y a tiempo t , respectivamente. Reordenando las ecuaciones 4.5 y 4.6, se obtiene (ecuaciones 4.7 y 4.8):

$$\ln \left\{ \frac{[alcohol]_0}{[alcohol]_t} \right\} = k_{alcohol} \int_0^t [OH \cdot] dt \quad (ec. 4.7)$$

$$\ln \left\{ \frac{[ref]_0}{[ref]_t} \right\} = k_{ref} \int_0^t [OH \cdot] dt \quad (ec. 4.8)$$

Dividiendo miembro a miembro las ecuaciones 4.7 y 4.8 se obtiene la siguiente expresión (ecuación 4.9):



$$\ln \left\{ \frac{[alcohol]_0}{[alcohol]_t} \right\} = \frac{k_{alcohol}}{k_{ref}} \ln \left\{ \frac{[ref]_0}{[ref]_t} \right\} \quad (ec. 4.9)$$

La ecuación 4.9 corresponde a una ecuación lineal simple con pendiente igual a $k_{alcohol}/k_{ref}$ y ordenada al origen igual a cero. Dado que el coeficiente de velocidad de la reacción utilizada como referencia (k_{ref}) es conocido, el coeficiente de velocidad de la reacción de interés ($k_{alcohol}$) puede calcularse multiplicando el valor de dicha pendiente por k_{ref} .

4.2. Sistema Experimental

El sistema experimental utilizado está formado por tres componentes principales: una **línea de vacío**, una **cámara de simulación atmosférica** y un **sistema de detección**. En la Figura 4.1 se muestra un diagrama simplificado del sistema experimental.

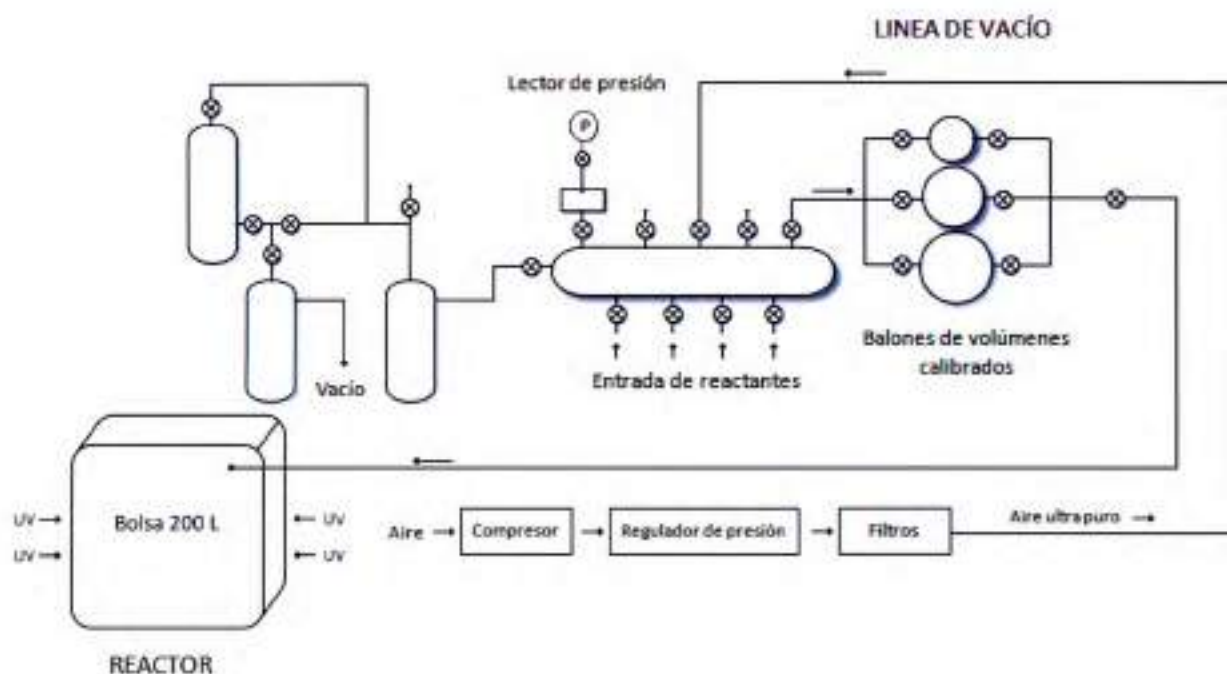


Figura 4.1. Esquema del sistema de vacío y cámara de simulación de condiciones atmosféricas.

4.2.1. Línea de Vacío

El diseño del sistema de vacío utilizado en este trabajo está descrito en el capítulo 2, apartado 2.1. Las presiones de los reactivos en fase gaseosa en su interior fueron medidas con un manómetro de capacitancia MKS Baratron (rango 0-10 Torr).

4.2.2. Cámara de Simulación Atmosférica

La cámara de simulación de condiciones atmosféricas (reactor) consiste en una **bolsa colapsable de película de Teflón**, de un volumen aproximado de **200 L** (ver Figura 4.2).

La fotólisis para generar la especie reactiva a partir del precursor adecuado, se realizó en una caja de madera cuyas paredes interiores se encuentran revestidas de láminas de aluminio. Consta de doce lámparas fluorescentes de emisión ultravioleta: seis lámparas germicidas (Phillips 30W) que emiten luz de longitud de onda máxima de 254 nm, y seis lámparas negras (Phillips 30W) que producen radiación de una longitud de onda máxima de 365 nm. Se utilizan unas u otras, dependiendo de la longitud de onda necesaria para realizar la fotólisis, en función del precursor de la especie reactiva elegido. La intensidad de la radiación se varía según la cantidad de lámparas encendidas.

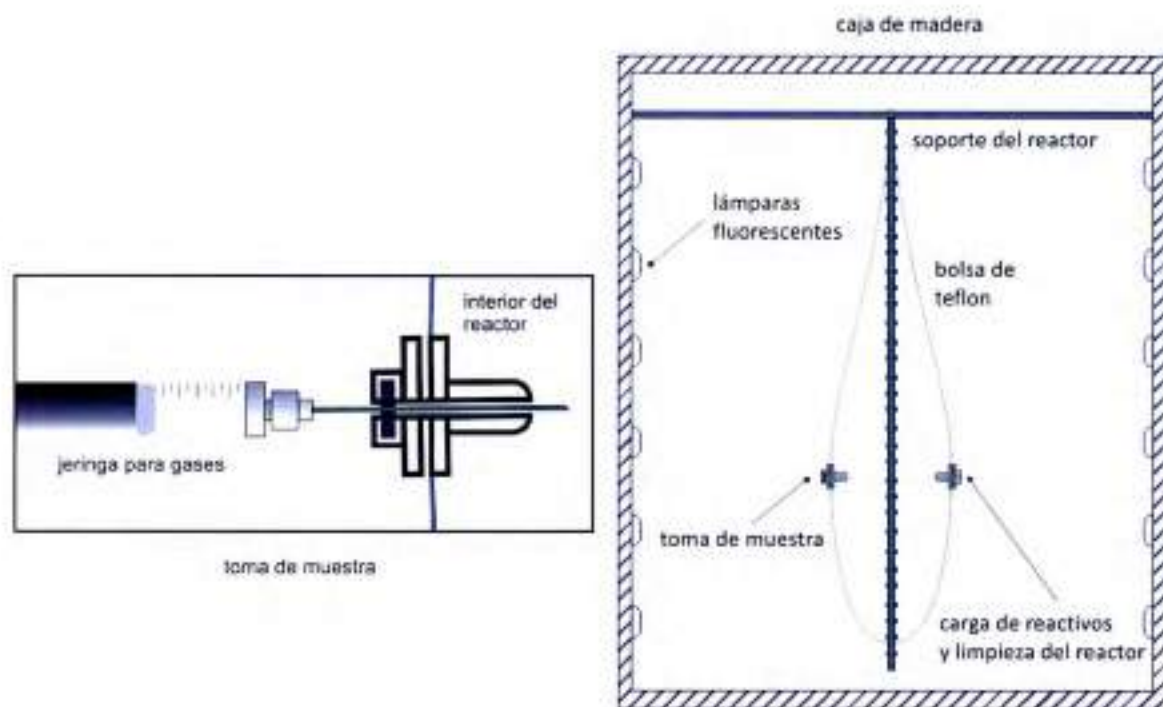


Figura 4.2. A la derecha, se muestra un esquema del reactor en el interior de la caja en la cual se llevó a cabo la fotólisis. A la izquierda se presenta en detalle, el puerto para la toma de muestra, provisto de un septum de silicona.

4.2.3. Sistema de Detección

En este trabajo se utilizó como sistema de detección un **cromatógrafo de gases con detección por ionización de llama** (CG-FID) Perkin Elmer Clarus 500. Este equipo cuenta con una columna capilar Elite 1 (30 m x 0,32 mm ID x 0,25 μm) que soporta una temperatura máxima de operación de 350°C. Esta es una columna de sílice fundida recubierta con una fase estacionaria de naturaleza no polar de dimetilpolisiloxano.

En el capítulo 2 (apartado 2.1.6) se realiza una breve descripción de los principios de la cromatografía gaseosa y de los principales componentes de un cromatógrafo de gases convencional.

4.2.4. Reactivos Empleados

- N_2 , Linde 999,999% (CAS: 7727-37-9)
- O_2 , Linde 99,999% (CAS: 7782-44-7)
- He, Linde > 99,9995% (CAS: 7440-59-7)
- NO, AGA > 99,0% (CAS: 10102-43-9)
- H_2O_2 70,5% (CAS: 7722-84-1) fue provisto por Atanor
- (Z)-2-hexen-1-ol, Sigma Aldrich 95% (CAS: 928-94-9)
- (E)-3-hexen-1-ol, Sigma Aldrich 98% (CAS: 928-97-2)
- Alil eter, Sigma Aldrich 98% (CAS: 557-40-4)
- 2-metil-1,3-butadieno, Sigma Aldrich 99% (CAS: 78-79-5)
- 1-metil-ciclohexeno, Sigma Aldrich 97% (CAS: 591-49-1)
- ciclohexeno, Sigma Aldrich 99% (CAS: 110-83-8)
- Etil nitrito fue sintetizado y purificado en nuestro laboratorio (ver Anexo II), de acuerdo al método descrito por Atkinson y colaboradores (1981) [13].

Los reactivos orgánicos fueron desgasificados y purificados mediante ciclos de destilación al vacío.

4.2.5. Elección del Compuesto de Referencia

Al momento de elegir un compuesto de referencia se debe tener en cuenta que el mismo cumpla con los siguientes requisitos [14]:



- Su señal en el cromatograma no debe superponerse con la de los demás compuestos presentes en el reactor.
- La respuesta del sistema de detección elegido con respecto a su concentración, debe ser lineal, de amplio rango y reproducible.
- El coeficiente de velocidad de la reacción de la especie reactiva con el compuesto de referencia debe ser ampliamente conocido, ya que de este valor y de su incertidumbre depende la magnitud y el error del coeficiente de velocidad a determinar.
- El coeficiente de velocidad de la reacción del agente oxidante con el compuesto de referencia y con el compuesto orgánico estudiado deben ser del mismo orden de magnitud, dadas las condiciones experimentales de competencia entre las dos reacciones.

4.2.6. Limpieza del Reactor

Antes de iniciar cada experimento debió llevarse a cabo la limpieza del reactor, que consistió en al menos cinco ciclos de llenado y vaciado de las bolsas de Teflón con N₂ o aire ultra puro.

De manera complementaria y en forma periódica, la cámara se llenó con una mezcla de O₂ y N₂ y se irradió por periodos de 20-30 min con lámparas germicidas para formar O₃. Después de este procedimiento la bolsa se limpió con N₂, tal como se describe en el párrafo anterior.

La correcta limpieza de la cámara se corroboró realizando un cromatograma de su contenido antes de incorporar en ella los reactantes.

4.2.7. Condiciones Experimentales

Antes de comenzar con la realización de los experimentos cinéticos propiamente dichos, es necesario seleccionar los parámetros experimentales de los equipos para obtener una buena resolución de los picos cromatográficos y realizar así un seguimiento adecuado del proceso.

En la Tabla 4.1 se exponen las condiciones fijadas en el equipo de detección (CG-FID) para la determinación de los coeficientes de velocidad de las reacciones estudiadas.

Tabla 4.1. Parámetros experimentales en el sistema de detección (CG-FID)

<i>Parámetros fijados en el CG-FID</i>	
Flujo de He	45 mL/min
Temperatura del inyector	200°C
Temperatura de la columna	50°C (10 min) – 30°C/min – 100°C (10 min)
Temperatura del detector	300°C
Split	100:1

4.2.8. Comprobaciones Previas a los Experimentos

Cinéticos

La posible desaparición de los reactantes orgánicos por fotólisis, por reacciones con la pared del reactor o bien por reacciones en oscuridad con los precursores del radical OH-, se evaluó a través de las "comprobaciones previas a los experimentos de rendimiento de productos" descritas en el capítulo 2, apartado 2.2.2. Los resultados obtenidos indicaron que tales interferencias no tiene un efecto observable durante la realización de los experimentos cinéticos propiamente dichos.

4.3. Experimentos Cinéticos

4.3.1. Cargado de los Reactivos

Los reactantes, el compuesto orgánico de interés y el compuesto de referencia, se introdujeron en fase gaseosa y en cantidades conocidas desde la línea de vacío, a través de un tubo de Teflón arrastrados por una corriente de N_2 o de aire ultra puro. El cálculo de las concentraciones de los reactantes (ver Anexo I) en el interior de la cámara se realizó empleando la ecuación de los gases ideales, para lo cual debió tenerse en cuenta, el volumen del reactor, el volumen del balón utilizado para realizar la carga de los reactantes y la presión introducida de los mismos, además de las condiciones de presión y temperatura en el laboratorio.

Se continuó con el llenado del reactor con N_2 o aire ultra puro, hasta alcanzar su volumen máximo, permitiendo luego que los reactantes se mezclen en su interior durante aproximadamente 1 hora, antes de comenzar con el proceso de fotólisis.

Las concentraciones iniciales de los reactantes orgánicos (hexenoles y compuestos de referencia) variaron en el intervalo 7,3-60 ppm.

4.3.2. Sistemas de Iniciación de la Reacción

La **generación del radical OH·** se llevó a cabo a partir de la fotólisis de dos precursores de este oxidante: **etil nitrito (CH_3CH_2ONO)** y **peróxido de hidrógeno (H_2O_2)**, con el objetivo de demostrar que los resultados cinéticos de los diferentes experimentos no se verían afectados por la utilización de una u otra especie precursora de dicho radical.

La mezcla de reactantes se fotolizó con lámparas de emisión UV de una longitud de onda máxima de 365 nm (lámparas negras) o longitud de onda máxima de 254 nm (lámparas germicidas) cuando se trabajó con H_2O_2 o CH_3CH_2ONO , respectivamente.

Cuando el precursor utilizado fue etil nitrito, se agregó NO a la mezcla de reactantes para evitar la formación de O_3 y, por lo tanto, de radicales NO_3 [15].

El H_2O_2 fue introducido en el reactor en fase líquida empleando una jeringa Hamilton, a través de una corriente de N_2 o de aire ultra puro, utilizando una llave de paso recto, descrita en el apartado 2.1.3, capítulo 2.

Las concentraciones iniciales de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}$, NO y H_2O_2 , variaron en el intervalo 35-37 ppm, 35-60 ppm y 180-250 ppm, respectivamente. La fotólisis se llevó a cabo utilizando seis lámparas que se mantuvieron encendidas por periodos de tiempo entre 1,2 y 2,3 min y 0,8 y 2,3 min para las reacciones 4.1 y 4.2, respectivamente.

4.3.3. Experimentos Cinéticos en Presencia y Ausencia de O_2

Los experimentos cinéticos fueron realizados utilizando **aire ultra puro o N_2** como gas diluyente de las mezclas de reacción. Para el primer caso, la presencia de O_2 en las cámaras de simulación resulta de interés, tanto para simular la concentración de este gas en la atmósfera, como para "secuestrar" los radicales libres ($\text{R}\cdot$) generados por el ataque del radical $\text{OH}\cdot$ a los reactantes orgánicos (RH). De este modo se evita posibles interferencias por reacciones secundarias, que se verían reflejadas como una curvatura en las gráficas que surgen de ajustar los datos experimentales a la ecuación 4.9.

4.3.4. Toma de Muestra

Transcurrido el tiempo necesario de homogenización de la mezcla y antes de dar inicio a la reacción, se tomó una muestra del contenido del reactor para determinar la concentración de los reactantes a tiempo cero de reacción. Este proceso de muestreo fue repetido 3 ó 4 veces con el fin de asegurarse que el área cromatográfica (proporcional a la concentración) fuese reproducible, ya que de la misma depende la validez de los datos obtenidos en el experimento.

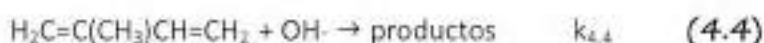
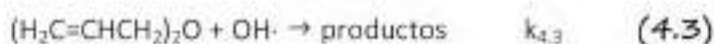
Luego, habiendo dado inicio a la reacción, se tomaron muestras de la mezcla gaseosa después de cada período de fotólisis, con el objetivo de monitorear la concentración de los reactantes a cada tiempo de reacción. Tal procedimiento se repitió al menos 5 ó 6 veces, hasta alcanzar como máximo el 50% de conversión del alcohol.

El muestreo se llevó a cabo empleando una jeringa para gases Hamilton (5,0 ± 1,0) mL.

4.4. Resultados y Discusión

Con el objetivo de demostrar la reproducibilidad de los resultados se utilizaron **tres compuestos de referencia** para determinar el valor de los coeficientes de velocidad de las reacciones estudiadas y se realizaron tres experimentos cinéticos con cada uno de estos compuestos de referencia.

El coeficiente de velocidad para la reacción del radical OH⁻ con 21HxO (reacción 4.1) fue determinado empleando (H₂C=CHCH₂)₂O (alil éter), H₂C=C(CH₃)CH=CH₂ (2-metil-1,3-butadieno) y C₆H₉CH₃ (1-metilciclohexeno) como compuestos de referencia. Por otro lado, el coeficiente de velocidad para la reacción del radical OH⁻ con 31HxO (reacción 4.2) fue determinado utilizando alil éter, C₆H₁₀ (ciclohexeno) y 1-metilciclohexeno como compuestos de referencia.



Los coeficientes de velocidad, en unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, de la reacción del radical OH· con los compuestos de referencias utilizados en este trabajo fueron los siguientes: $(6,8 \pm 0,7) \times 10^{-11}$ para alil éter [15], $(1,0 \pm 0,2) \times 10^{-10}$ para 2-metil-1,3-butadieno [16], $(9,81 \pm 0,18) \times 10^{-11}$ para 1-metil-ciclohexeno [17] y $(6,35 \pm 0,12) \times 10^{-11}$ para ciclohexeno [17].

En las Tablas 4.2 y 4.3 se muestra para cada reacción estudiada, los compuestos de referencia empleados, el intervalo de concentraciones iniciales de los reactantes, la relación entre los coeficientes de velocidad k_i/k_{ref} y el valor del coeficiente de velocidad calculado en cada caso. En las Figuras 4.3 y 4.4 se muestra un gráfico típico de $\ln[\text{alcohol}]_0/\ln[\text{alcohol}]_t$ en función de $\ln[\text{referencia}]_0/\ln[\text{referencia}]_t$ para la reacción del radical OH· con los alcoholes 21HxO y 31HxO, respectivamente.

La linealidad de los puntos en los gráficos obtenidos con coeficientes de correlación mayores a 95% y sus ordenadas al origen prácticamente nulas, junto al hecho que no se observan diferencias apreciables en los valores de los coeficientes de velocidad utilizando diferentes compuestos de referencia, en presencia y ausencia de O_2 , y con significativa variación en las concentraciones iniciales de los reactantes, sugieren que la interferencia de reacciones secundarias en la determinación de los coeficientes de velocidad es despreciable.

El valor del coeficiente de velocidad, $k_{4,1}$ y $k_{4,2}$ se calculó como el promedio de los resultados obtenidos en los diferentes experimentos individuales, con cada compuesto de referencia.



Los valores para los coeficientes de velocidad $k_{4,1}$ y $k_{4,2}$, obtenidos promediando los resultados de los diferentes experimentos realizados empleando diferentes compuestos de referencia se indican a continuación:

$$k_{4,1} = (1,1 \pm 0,4) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{4,2} = (0,8 \pm 0,1) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabla 4.2. Concentración inicial de los reactantes, relación de los coeficientes de velocidad k_i/k_{ref} , y valores calculados de los coeficientes de velocidad k_i , para las reacciones del radical OH- con (Z)-hexen-1-ol a 298 K y presión atmosférica.

Alcohol	[Alcohol] ₀ /ppm	Referencia	[Referencia] ₀ /ppm	k_i/k_{ref}	$k_i/10^{-10}$ ^b
(Z)- 2-hexen-1-ol	16,8		7,3	1,50 ± 0,08	1,0 ± 0,2 ^c
	8,4	Allil éter	16	1,75 ± 0,04	1,2 ± 0,1 ^c
	18		18	1,61 ± 0,06	1,1 ± 0,1
	20,3		10	1,10 ± 0,04	1,1 ± 0,3 ^c
	10	2-metil-1,3-butadieno	18	1,23 ± 0,04	1,2 ± 0,3 ^c
	18		18	1,09 ± 0,04	1,1 ± 0,3
	15		15	1,06 ± 0,06	1,04 ± 0,08 ^c
	9	1-metil-ciclohexeno	15	1,06 ± 0,06	1,04 ± 0,08
	18		9	1,14 ± 0,04	1,07 ± 0,06 ^{bc}
	Promedio				

^a Experimento llevado a cabo utilizando nitrito de etilo como fuente de radicales OH-

^b Unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$.

^c Experimentos llevados a cabo empleando aire ultra puro como gas baño.

Tabla 4.3. Concentración inicial de los reactantes, relación de los coeficientes de velocidad k_i/k_{ref} , y valores calculados de los coeficientes de velocidad k_i , para las reacciones del radical OH· con (*E*)-3-hexen-1-ol a 298 K y presión atmosférica.

Alcohol	[Alcohol] ₀ /ppm	Referencia	[Referencia] ₀ /ppm	k_i/k_{ref}	$k_i/10^{-10}$ ^b
<i>(E)</i> -3-hexen-1-ol	30		30	1,15 ± 0,06	0,8 ± 0,1 ^c
	60	Alil éter	30	1,14 ± 0,04	0,8 ± 0,1 ^c
	30		45	1,14 ± 0,08	0,8 ± 0,1
	15		30	1,24 ± 0,04	0,79 ± 0,04 ^c
	45	ciclohexeno	21	1,23 ± 0,06	0,78 ± 0,05 ^c
	21		21	1,19 ± 0,04	0,75 ± 0,04
	21		21	0,83 ± 0,04	0,81 ± 0,05
	60	1-metil- ciclohexeno	30	0,86 ± 0,06	0,84 ± 0,05 ^c
	8		16	0,81 ± 0,02	0,79 ± 0,03 ^{ac}
Promedio					0,8 ± 0,1

^a Experimento llevado a cabo utilizando nitrito de etilo como fuente de radicales OH·

^b Unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$.

^c Experimentos llevados a cabo empleando aire ultra puro como gas baño.

5. Estudio Teórico del Mecanismo de Reacción del Radical $\text{OH}\cdot$ con 3-buten-1-ol y 1-buteno

Una rama importante de la química es la **Química Teórica**, en la que se combinan métodos matemáticos con las leyes fundamentales de la física para estudiar procesos de interés químico. Las bases fundamentales de la química teórica son la mecánica cuántica y la mecánica estadística, que son las ciencias que relacionan las propiedades moleculares y macroscópicas con el movimiento y las interacciones de electrones y núcleos.

Se define a la química cuántica como la ciencia que trata de aplicar las leyes de la mecánica cuántica, para la resolución de los problemas de la química.

Los métodos de la química cuántica son especialmente útiles en la determinación de mecanismos de reacción ya que permiten calcular estructuras y propiedades de sistemas, independientemente de su estabilidad. Así, permiten identificar estados de transición y otros intermediarios de vida muy corta cuando los cuales los métodos experimentales no pueden ser utilizados, y a partir de los cuales, se puede estimar los coeficientes de velocidad y predecir los mecanismos de reacción.

Las reacciones de la química atmosférica tienen particularidades que las hacen especialmente susceptibles de ser estudiadas por métodos teóricos: en primer lugar, se trata de reacciones en fase gaseosa y a presión atmosférica, en donde las interacciones entre las moléculas de un gas son relativamente débiles y por lo tanto es posible estudiar las moléculas aisladas, sin preocuparse por los efectos del entorno. En segundo lugar, las moléculas gaseosas son en general relativamente pequeñas y es posible emplear los métodos de cálculo más precisos.

En el presente trabajo se han realizado una serie de cálculos mecano-cuánticos, para estudiar en forma detallada los perfiles de energía potencial y los coeficientes de velocidad de las reacciones del radical OH· con el alcohol insaturado 3-buten-1-ol (31B0) y su alqueno análogo 1-buteno (1B).

5.1. Antecedentes

Se sabe que la química atmosférica de los hidrocarburos insaturados se encuentra gobernada por las reacciones de adición del radical OH· [1]. Numerosos trabajos han reportado la cinética de las reacciones de diferentes alquenos con el radical OH·, así por ejemplo, para el caso de la reacción 1-buteno + OH·, Morris y Niki en 1971 [2] y Pastrana y Carr en 1975 [3] determinaron su coeficiente de velocidad a temperatura ambiente, mientras que Atkinson y Pitts (1975) [4] determinaron que el coeficiente de velocidad

de esta reacción muestra una dependencia negativa con la temperatura entre 297 y 425 K. Luego, algunos otros autores de manera complementaria a los trabajos mencionados anteriormente, publicaron nuevos valores de dicho coeficiente de velocidad, a temperatura ambiente [5-9]. Así, el valor recomendado para el coeficiente de velocidad de la reacción de 1-buteno + OH· expresado mediante la ecuación de Arrhenius, entre 280-420 K es: $6,54 \times 10^{-12} \exp [3,89/RT]$, en el cual el factor pre-exponencial y la energía de activación se encuentran expresados en $\text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$ y kJmol^{-1} , respectivamente [10,11].

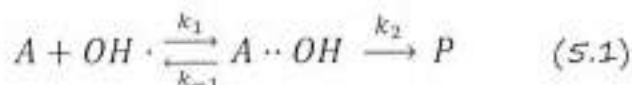
Por otro lado, el valor del coeficiente de velocidad a temperatura ambiente de la reacción 3-buten-1-ol + OH·, estudiada por Papagni y colaboradores mediante un método relativo, es de $(5,5 \pm 0,2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$ [12]. También se determinó experimentalmente la dependencia de dicho coeficiente de velocidad con la temperatura (263-371 K), mostrando un comportamiento de tipo no-Arrhenius, y con un coeficiente de velocidad, expresado a partir de la siguiente ecuación: $4,00 \times 10^{-12} \exp [6,51/RT]$, en unidades de $\text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$ y kJ mol^{-1} [13].

Se observó además, experimentalmente, que la reactividad de este alcohol insaturado hacia el radical OH· a 298 K, es aproximadamente el doble a la observada para la reacción 1-buteno + OH· [13].

En forma complementaria a estos resultados experimentales, Du y colaboradores (2010) [14] realizaron un estudio teórico de la superficie de energía potencial de un posible canal para la reacción 31BO + OH·, al nivel de teoría QCISD(T)/6-311++G(d,p)//MP2(full)/6-311G(d,p). Este trabajo sugiere que la reacción del radical OH· con los alcoholes insaturados lleva a la formación de un radical di-alcohol a través del canal de adición, con la formación de un complejo pre-barrera que se encuentra estabilizado en $6,4 \text{ kJmol}^{-1}$ en relación a los reactantes aislados. El complejo pre-barrera se convierte en los productos resultantes de la adición pasando a través de un punto de silla, también localizado energéticamente por debajo de los reactantes aislados (con energías relativas de $3,8$ y $4,8 \text{ kJmol}^{-1}$, cuando la adición del radical OH· ocurre en los átomos de carbono terminal y central, respectivamente).

Se han propuesto varias posibles explicaciones para justificar la medición experimental de un parámetro de Arrhenius negativo. La más aceptada propone que la reacción es compleja y ocurre en dos pasos (reacción 5.1) [15]. En el primer paso se forma pasando a través de un primer estado de transición (TS1), un complejo pre-barrera débilmente enlazado ($A \cdots OH$) que corresponde a un mínimo en la superficie de energía potencial y se encuentra en equilibrio con los reactantes A y OH.

El segundo paso corresponde a la formación irreversible del producto P, cuyo estado de transición (TS2) es más rígido que el primero y se encuentra más estabilizado energéticamente que los reactantes.



Si k_1 y k_{-1} son los coeficientes de velocidad para el primer paso y k_2 corresponde al coeficiente de velocidad del segundo paso, la aproximación del estado estacionario aplicada al complejo pre-barrera, lleva a una expresión para el coeficiente de velocidad de la reacción global, que se puede escribir como (ecuación 5.1):

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (ec. 5.1)$$

La barrera de energía para k_1 es aproximadamente del mismo tamaño que la de k_2 , sin embargo, el cambio de entropía es mucho mayor en la reacción inversa que en la formación de los productos. Suponiendo entonces que k_{-1} es considerablemente más grande que k_2 se obtiene (ecuación 5.2):

$$k \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} e^{\frac{(E_1 + E_2 - E_{-1})}{RT}} \quad (\text{ec. 5.2})$$

Dado que E_1 es cero, la energía de activación neta para la reacción global es (ecuación 5.3):

$$E_a = E_2 - E_{-1} = (E_{TS2} - E_{CP}) - (E_R - E_{CP}) = E_{TS2} - E_R \quad (\text{ec. 5.3})$$

Si la energía del estado de transición TS2 es menor que la de los reactivos aislados, entonces la energía de activación resultante del proceso completo es negativa.

*El principal objetivo de este trabajo fue buscar, sobre la base del estudio de los perfiles de energía potencial y del cálculo de los coeficientes de velocidad, una explicación a lo observado experimentalmente en referencia a la **mayor reactividad del alcohol 31BO** hacia el radical OH-, con respecto a la de su alqueno análogo 1-buteno y al **comportamiento no-Arrhenius** observado en ambas reacciones.*

5.2. Métodos Computacionales

La elección del **método de cálculo** es determinante al momento de obtener buenos resultados. Esta elección está fuertemente condicionada a aspectos físicos y químicos, como lo son el medio en que se encuentran los compuestos a estudiar, la naturaleza de dichos compuestos (moléculas en estado fundamental o en un estado excitado, moléculas neutras o iónicas, moléculas de tipo capa cerrada o de tipo

radicalario, etc.), las propiedades físicas y químicas que se deseen determinar, como así también deben ser tenidos en cuenta aspectos prácticos de tipo computacional, como la capacidad de cálculo de las máquinas disponibles y la viabilidad de los estudios a realizar.

Así, el conocimiento de las distintas metodologías desarrolladas por la química cuántica y su capacidad de ser aplicadas de forma práctica al estudio computacional de sistemas químicos, representa la clave para que los resultados obtenidos y las conclusiones que se puedan derivar de ellos, sean más o menos correctos y/o completos.

5.2.1. Introducción

En 1926 el físico austriaco Erwin Schrödinger propuso una ecuación para definir la función de onda Φ de cualquier sistema. La **ecuación de Schrödinger** independiente del tiempo, se puede expresar como (ecuación 5.4):

$$\hat{H}\Phi = E\Phi \quad (\text{ec. 5.4})$$

En dicha ecuación, \hat{H} representa el operador Hamiltoniano asociado a la energía de un sistema de núcleos y electrones, E representa la energía del sistema y Φ corresponde a la función de onda que representa el estado del sistema.

En unidades atómicas, el Hamiltoniano para un sistema de N electrones y M núcleos descritos por los vectores de posición r_i y R_A , respectivamente, viene dado por la siguiente expresión (ecuación 5.5):

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

(ec. 5.5)

siendo ∇^2 los operadores Laplacianos asociados a los electrones o a los núcleos; M_A la masa del núcleo relativa al electrón y Z_A el número atómico del núcleo correspondiente. En esta ecuación el primer término está asociado a la energía de los electrones, el segundo término está asociado a la energía cinética de los núcleos, el tercero corresponde a la atracción electrostática entre electrones y núcleos, el cuarto corresponde a la repulsión inter-electrónica y el último está asociado a la repulsión nuclear.

La ecuación de Schrödinger sólo tiene solución exacta para sistemas de dos partículas, por lo que es necesario el uso de aproximaciones para sistemas mayores.

En primer lugar se va a considerar la **aproximación de Born-Oppenheimer** [16]. Dado que los núcleos son mucho más pesados que los electrones se mueven de forma mucho más lenta, por lo tanto, se puede considerar que en una molécula los electrones se mueven en un campo de núcleos fijos, mientras que los núcleos ven el promedio del movimiento de los electrones. Es decir, la energía cinética nuclear se supone independiente de los electrones y como consecuencia, el término de energía potencial de atracción entre los electrones y los núcleos se elimina y el término de repulsión nuclear llega a ser una constante, que se evalúa para cada configuración nuclear (geometría). Entonces la ecuación de Schrödinger puede expresarse como (ecuación 5.6):

$$(\hat{H}_{el} + \hat{V}_N) \Psi_{el}(q_l; q_k) = E \Psi_{el}(q_l; q_k) \quad (\text{ec. 5.6})$$

donde el subíndice "el" indica la utilización de la aproximación de Born-Oppenheimer. El término \hat{H}_{el} contiene sólo el primer, tercer y cuarto término de la expresión 5.5, \hat{V}_N es la energía de repulsión nuclear y las coordenadas electrónicas q_l son variables independientes, mientras que las coordenadas nucleares q_k son parámetros.

Los programas de cálculo permiten ir variando automáticamente la posición de los núcleos, volver a calcular la energía en cada conformación y así determinar la geometría que corresponde a la mínima energía. El conjunto de las energías de todos los puntos constituye la superficie de energía potencial del sistema.

Aún así, la ecuación de Schrödinger continúa sin poder resolverse de forma exacta para sistemas que poseen más de un electrón, debido al término de repulsión interelectrónica. La química cuántica trata de desarrollar métodos que resuelvan esta ecuación de la forma más aproximada posible. Estos métodos se suelen clasificar como **métodos *ab initio***, en los que se calculan explícitamente todas las integrales necesarias para realizar el cálculo, sin más aproximaciones que las derivadas del nivel de cálculo escogido y **métodos semi-empíricos**, en los que algunas de las cantidades necesarias para el cálculo (generalmente ciertos conjuntos de integrales de cálculo muy costosas) son aproximadas o estimadas a partir de magnitudes empíricas.

En las siguientes secciones se describen brevemente los métodos computacionales y funciones de base más utilizadas en el desarrollo de cálculos teóricos, entre los que se incluyen los empleados en este trabajo.

5.2.1.1. Método Hartree-Fock

Si se calcula la energía del hamiltoniano sin tener en cuenta el término que acopla los movimientos electrónicos, se puede separar el operador en una suma de hamiltonianos unielectrónicos. En otras palabras, la esencia del modelo Hartree-Fock [17] radica en reemplazar el problema N -electrónico por N problemas monoeléctricos, en los que la repulsión electrón-electrón se trata de modo promediado. Para ello se considera que cada electrón se mueve bajo la acción de los núcleos y del potencial promedio de los otros $N-1$ electrones. La ecuación de Schrödinger del sistema es (ecuación 5.7):

$$\hat{H}\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (\text{ec. 5.7})$$

donde cada r_i representa las coordenadas del i ésimo electrón.

Un aspecto importante es el espín, ya que todos los electrones tienen un número cuántico de espín. El número cuántico de espín es una consecuencia de la aplicación de

la mecánica cuántica relativista a los electrones. Otra consecuencia de la aplicación de la mecánica cuántica relativista es lo que se conoce como principio de exclusión de Pauli, según el cual, dos electrones no pueden venir caracterizados por dos conjuntos iguales de números cuánticos. Este principio de exclusión tiene como consecuencia que la función de onda completa debe ser antisimétrica con respecto a la perturbación de dos electrones. Cuando se incluye en la función de onda polielectrónica el espín electrónico, y en definitiva el principio de exclusión de Pauli, se puede expresar dicha función mediante un determinante de Slater compuesto por los espín-orbitales de cada electrón. El operador Hamiltoniano es (ecuación 5.8):

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} \right] + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} \quad (\text{ec. 5.8})$$

donde N es el número de electrones y M el número de núcleos.

La última sumatoria de la ecuación 5.8 corresponde a la repulsión internuclear y se considera constante dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer; sumando su valor a la energía electrónica se obtiene la energía total. El Hamiltoniano electrónico es el siguiente (ecuación 5.9):

$$\hat{H}^{el} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} \right] + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{ec. 5.9})$$

Para sistemas de capas cerradas, todos los orbitales ocupados contienen dos electrones y las sumatorias tienen límite superior igual a $N/2$, que es el número de orbitales espaciales ϕ ocupados. La mejor función de onda es aquella que minimiza la energía electrónica. Los orbitales que minimizan la energía se obtienen variacionalmente, sujetos a las condiciones de normalización y de ortogonalidad donde la energía puede expresarse como (ecuación 5.10):

$$E = 2 \sum_{i=1}^{N/2} H_i^0 + \sum_{i=1}^{N/2-1} \sum_{j=i+1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij})$$

(ec. 5.10)

donde H_i^0 , J_{ij} y K_{ij} son las integrales de Coulomb y de intercambio, respectivamente (ecuaciones 5.11-5.13):

$$H_i^0 = \int \phi_i^*(1) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{1\alpha}} \right] \phi_i(1) dr_1$$

(ec. 5.11)

$$J_{ij} = \int \phi_i^*(1) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{1\alpha}} \right] \phi_j(1) dr_1$$

(ec. 5.12)

$$K_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) \phi_j(1) dr_1 dr_2$$

(ec. 5.13)

Los operadores de Coulomb y de intercambio son operadores monoeléctricos efectivos, es decir, el campo visto por un electrón depende de los espín orbitales de los otros electrones.

Las condiciones para optimizar la función de onda según el principio variacional, fueron deducidas por Slater, Fock y Hartree [18] en forma independiente. Se obtienen N ecuaciones integro-diferenciales acopladas de la forma (ecuación 5.14):

$$\hat{H}_i^{ef} \equiv \hat{F} = \hat{H}_i^0(1) + \sum_{j=1}^{N/2} [J_j(1) - K_j(1)]$$

(ec. 5.14)

Para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock de manera analítica, Roothaan [19] introdujo un procedimiento que consiste en expresar los orbitales como una combinación lineal de un conjunto de funciones conocidas, φ (ecuación 5.15):

$$\phi_i = \sum_{\nu=1}^k c_{\nu i} \varphi_{\nu}$$

(ec. 5.15)

De este modo, las ecuaciones integro-diferenciales se convierten en un conjunto de ecuaciones algebraicas (ecuación 5.16) que pueden ser escritas matricialmente como (ecuación 5.17):

$$\hat{F}(1) \sum_{\nu=1}^k c_{\nu i} \varphi_{\nu} = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^k c_{\nu i} \varphi_{\nu}$$

(ec. 5.16)

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \quad (\text{ec. 5.17})$$

En estas ecuaciones:

F es la matriz de Fock, cuyos elementos son: $F_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}^*(1) \hat{F}(1) \varphi_{\nu}(1) dr_1$

S es la matriz de solapamiento: $S_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}^*(1) \varphi_{\nu}(1) dr_1$

C es la matriz de los coeficientes de expansión, donde cada columna corresponde a un orbital molecular, y cada fila, se refiere a los coeficientes de una misma función de base, en los diferentes orbitales moleculares, y

E es la matriz de energías orbitales ϵ_i

Si el conjunto de funciones fuera completo la expansión sería en principio exacta, pero en la práctica el conjunto a emplear es siempre incompleto, lo que provoca que la selección de la base condicione la calidad de los resultados obtenidos. En general, una base más amplia da mejores resultados, pero la selección de la base adecuada para cada caso, se convierte en sí misma en un problema de investigación particular.

Para resolver la ecuación 5.17 es necesario un proceso iterativo, ya que \hat{P} también depende de los coeficientes. Se parte de unos coeficientes de prueba, con los que se construye una primera matriz densidad (P), cuyos elementos son (ecuación 5.18):

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{N/2} c_{\mu i} c_{\nu i}^* \quad (\text{ec. 5.18})$$

Utilizando esta matriz y las integrales mono y bielectrónicas se calcula la matriz de Fock, la cual se diagonaliza para obtener C . Con esta última se calcula una nueva matriz densidad, se determina si el proceso ha convergido o no y de ser necesario, se repite hasta la auto-consistencia de los coeficientes de la matriz densidad o de la energía. Este es el llamado **procedimiento autoconsistente (SCF)**.

Si se realiza un estudio más específico acerca de la forma de los espín orbitales se puede clasificar el método HF en tres modalidades, según si se adoptan o no restricciones de espín.

Se considera que un sistema es de capa cerrada cuando todos los electrones están apareados. En el modelo **Hartree-Fock Restringido (RHF)**, el número de ocupación de los orbitales es siempre igual a dos y se emplean funciones espaciales idénticas para cada par de electrones con espines opuestos. Cuando cada electrón está descrito por su propio espín-orbital, el modelo es el de **Hartree-Fock No Restringido (UHF)**. El modelo RHF en cambio, proporciona una función de onda que es autofunción de los operadores de espín S_z y S^2 .

En el modelo UHF los electrones con espín α son descritos por un conjunto de orbitales espaciales $\{\phi_j^\alpha\}$ con $j=1, 2, \dots, k$, y los electrones con espín β por un conjunto $\{\phi_j^\beta\}$ con $j=1, 2, \dots, k$. Como estos dos conjuntos de orbitales son diferentes hay que resolver dos sistemas de ecuaciones (ecuaciones 5.19 y 5.20):

$$\hat{F}^\alpha \phi_j^\alpha = \epsilon_j^\alpha \phi_j^\alpha \quad (\text{ec. 5.19})$$

$$\hat{F}^\beta \phi_j^\beta = \epsilon_j^\beta \phi_j^\beta \quad (\text{ec. 5.20})$$

donde \hat{F}^α y \hat{F}^β contienen la energía cinética, la de atracción nuclear y el potencial efectivo para los electrones α y β , respectivamente. En este caso, los potenciales efectivos incluyen las interacciones de Coulomb de un electrón con todos los electrones que forman el sistema y las de intercambio, solamente con aquellos de igual espín que el que se considera.

En el modelo UHF se calculan por separado los orbitales α y β . En consecuencia, los electrones α y β no tienen la misma distribución espacial y la función de onda resultante no es autofunción del operador \hat{S}^2 . Esto conduce a una **contaminación de espín** que conlleva a que el valor esperado de \hat{S}^2 para un determinante de Slater no restringido sea siempre mayor que el que debería corresponder.

Otra forma de construir las funciones de onda para moléculas de capa abierta es el de **Hartree-Fock restringido de capa abierta (ROHF)**. En este método, los electrones apareados tienen el mismo orbital espacial pero trata de forma no restringida los electrones desapareados. Aquí no hay contaminación de espín ya que las funciones de onda sí son funciones propias del operador \hat{S}^2 , pero la restricción de orbitales ocupados por pares aumenta la energía variacional, de modo que la metodología no está muy generalizada.

5.2.1.2. Método Perturbativo Møller-Plesset (MPn)

La teoría de las perturbaciones desarrollada por Møller y Plesset en 1934 [20], tiene como objetivo **incluir la energía de correlación**, que no contempla el método HF.

Esta aproximación se basa en asumir que las propiedades físicas de un sistema dado pueden obtenerse por perturbaciones a un sistema de referencia, suficientemente próximo al de interés. En el caso de la solución de la ecuación de Schrödinger el Hamiltoniano se divide en dos partes (ecuación 5.21): una parte llamada de orden cero correspondiente al sistema de referencia o no perturbado ($\hat{H}^{(0)}$) y otra parte correspondiente a la perturbación (\hat{H}'):

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}' \quad (\text{ec. 5.21})$$

donde λ es un parámetro que se introduce para poder aplicar la perturbación sistemáticamente, de modo que cuando $\lambda=0$ el sistema no está perturbado y cuando $\lambda=1$ representa al sistema perturbado.

El operador $\hat{H}^{(0)}$ de un sistema de N electrones y M núcleos se toma como la sumatoria de los operadores monoeléctricos de Fock. La perturbación es la diferencia entre las repulsiones electrónicas verdaderas y el potencial interelectrónico promedio Hartree-Fock, es decir (ecuación 5.22):

$$\hat{H} = \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \hat{g}(i) \quad (\text{ec. 5.22})$$

donde:

$$\hat{g}(i) = [\hat{J}(i) - \hat{K}(i)] \quad (\text{ec. 5.23})$$

siendo $\hat{J}(i)$ y $\hat{K}(i)$, los operadores de Coulomb y de intercambio, respectivamente.

En cuanto a la energía y a la función de onda, ambas se expresan como sumatorias de términos de creciente complejidad de acuerdo a la serie de Taylor, donde cada término constituye la contribución de orden n . Se llega entonces a las siguientes expresiones (ecuaciones 5.24 – 5.27):

$$E_i^{(0)} = \langle \phi_i^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \phi_i^{(0)} \rangle \quad (\text{ec. 5.24})$$

$$E_i^{(1)} = \langle \phi_i^{(0)} | \hat{H}' | \phi_i^{(0)} \rangle \quad (\text{ec. 5.25})$$

$$E_i^{(2)} = \langle \phi_i^{(0)} | \hat{H}' | \phi_i^{(1)} \rangle \quad (\text{ec. 5.26})$$

$$E_i^{(3)} = \langle \phi_i^{(0)} | \hat{H}' | \phi_i^{(2)} \rangle \quad (\text{ec. 5.27})$$

⋮

Los resultados obtenidos al aplicar el tratamiento de Möller y Plesset se conocen como series MP_n , según el orden n en que se termine la serie.

De las expresiones anteriores se deduce que la energía del estado base corregida hasta primer orden es (ecuación 5.28):

$$\begin{aligned} E_0^{(0)} + E_0^{(1)} &= \langle \phi^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \phi^{(0)} \rangle + \langle \phi^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \phi^{(0)} \rangle \\ &= \langle \phi^{(0)} | \hat{H}^{(0)} + \hat{H}' | \phi^{(0)} \rangle \\ &= \langle \phi^{(0)} | \hat{H} | \phi^{(0)} \rangle \quad (\text{ec. 5.28}) \end{aligned}$$

que es la integral variacional de la energía Hartree-Fock. Así, la corrección de primer orden no contribuye a mejorar esta energía y consecuentemente, la primera corrección posible es la de segundo orden (MP_2).

Debido a su eficiencia computacional, a los buenos resultados que da para propiedades moleculares y dado que converge en la gran mayoría de los casos, el método MP_n es uno de los más utilizados para tratar efectos de correlación electrónica en las propiedades moleculares de estados base.

Para especies de capa abierta que en general no son autofunciones de \hat{S}^2 , es posible emplear un operador de proyección, que actuando sobre la función de onda MP_2 de un estado de espín total S aniquila el componente $S+1$. Las energías proyectadas se denominan PMP_2 .

5.2.1.3. Funcionales de Densidad

La teoría del funcional de densidad (DFT, *Density Functional Theory*), representa una forma alternativa a la de los métodos *ab initio* convencionales de **introducir los efectos de la correlación electrónica** en la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica. De acuerdo con la DFT, la energía del estado fundamental de un sistema polieletrónico puede expresarse a partir de la densidad electrónica $\rho(r)$. Así, esta teoría permite reemplazar la función de onda de un sistema que depende de las $3N$ coordenadas de las N partículas, por la de la densidad electrónica que es una función de solamente tres coordenadas.

Esta teoría se basa en los teoremas de Hohenberg-Kohn (1951) [21] que demuestran que:



(1) Cualquier observable de un estado estacionario fundamental no degenerado, puede ser calculado en principio de forma exacta a partir de la densidad electrónica de este estado fundamental.

Para los casos en que el teorema es válido se tiene para la energía electrónica [ecuación 5.29]:

$$E_v[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho] \quad (\text{ec. 5.29})$$

donde $E_v[\rho]$ representa la energía electrónica como un funcional de la densidad, $\int \rho(\vec{r})$ es la densidad electrónica, $v(\vec{r})$ es el potencial externo (electrón-núcleo) y $F_{HK}[\rho]$ es un

funcional que engloba a los términos de energía cinética de los electrones $T[\rho]$ y los términos de interacción electrón-electrón $V_{ee}[\rho]$.

(2) La densidad electrónica de un estado fundamental no degenerado puede ser calculada en principio de forma exacta determinando aquella densidad que minimiza la energía del estado fundamental.

De la minimización del funcional de la energía con respecto a la densidad electrónica, se obtiene la ecuación fundamental de la teoría del funcional de la densidad (ecuación 5.30):

$$\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = v_n(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{ec. 5.30})$$

Esta ecuación da la fórmula para minimizar la energía y así determinar la densidad del estado fundamental. El problema que se presenta es que no se conoce con exactitud la expresión que relaciona F_{HK} con la densidad. En 1965 Kohn y Sham [22] propusieron un método para calcular la energía a partir de la densidad electrónica, similar al método del campo autoconsistente (SCF). En él se debe resolver la ecuación de autovalores (ecuación 5.31).

$$\hat{h}_{KS}\chi_i = \epsilon_i\chi_i \quad (\text{ec. 5.31})$$

en la cual se tiene:

$\hat{h}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r})$, donde el potencial efectivo $v_{eff}(\vec{r})$, se presenta como (ecuación 5.32):

$$v_{eff}(\vec{r}) = v_n(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + v_{XC}(\vec{r})$$

(ec. 5.32)

En esta última expresión el primer término corresponde al potencial de interacción núcleo-electrón, el segundo término viene derivado de la repulsión coulombiana, mientras que el tercero representa el potencial de correlación-intercambio.

Los orbitales χ_i son los llamados orbitales Kohn-Sham y permiten el cálculo de la densidad electrónica a partir de (ecuación 5.33):

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} |\chi_i(\vec{r})|^2$$

(ec. 5.33)

Al igual que en el método HF, en el procedimiento de resolución se parte de un conjunto de orbitales moleculares de prueba $\{\chi_i(\vec{r})\}$, con los que se determina la densidad electrónica mediante la expresión anterior. Esta densidad a su vez sirve para obtener $v_{eff}(\vec{r})$ y solucionar a continuación la ecuación de autovalores. Este proceso debe repetirse hasta llegar a la convergencia.

En la expresión anterior del potencial efectivo $v_{eff}(\vec{r})$ todo es conocido, excepto el potencial de correlación-intercambio $v_{xc}(\vec{r})$. Para poner en práctica la teoría de DFT se necesitan buenas aproximaciones a este potencial. En las **aproximaciones de la densidad local (LDA, Local Density Approach)** se asume que los efectos de correlación-intercambio son locales y dependen únicamente del valor de la densidad electrónica en cada punto. Se tratan separadamente las contribuciones a la correlación y al intercambio, utilizando una serie de modelos físicos y matemáticos. Como ejemplos de funcionales LDA se tienen el VWN y el PW. Esta aproximación funciona bien en sistemas en los que la densidad se mantiene aproximadamente constante. Sin embargo, no son adecuados para tratar sistemas con enlaces débiles ni para realizar predicciones termoquímicas fiables.

Las **correcciones de gradiente generalizado** a la energía de correlación-intercambio (GGA, *Generalized Gradient Approach*) consisten en introducir gradientes

de la densidad en la descripción de los efectos de correlación-intercambio. De esta forma se tiene en cuenta el valor de la densidad en cada punto y cómo varía esta densidad alrededor de cada punto. Una de las aproximaciones de este tipo es la corrección de Becke a la energía de intercambio [23], la cual añade un término de corrección a las expresiones LDA. Para la parte de correlación, las correcciones de gradiente generalizado más empleadas son las de Perdew (1986) [24] y las de Lee, Yang y Parr (1988) [25]. Ejemplos de estos métodos son los funcionales PW91 y BLYP. Con las correcciones GGA se mejoran las geometrías, las frecuencias y las densidades de carga LDA.

Los métodos DFT híbridos incluyen parcialmente el intercambio exacto procedente de un cálculo HF.

En este trabajo, se utilizó el funcional híbrido **BHandHLYP** [26] (ecuación 5.34):

$$v_{XC}^{BHandHLYP}[\rho(r)] = 0,5 v_X^{Slater} + 0,5 v_X^{HF} + 0,5 v_X^{Becke} + v_C^{LYP} \quad (ec. 5.34)$$

donde:

v_X^{Slater} es el funcional de intercambio local,

v_X^{HF} corresponde al intercambio en el modo HF,

v_X^{Becke} es un funcional de intercambio corregido por gradiente, y

v_C^{LYP} es el funcional de correlación

5.2.1.4. La Aproximación Coupled-Cluster

En la teoría Coupled-Cluster (CC) formulada en los años 60 por Čížek y Paldus [27-29], la forma de la función de onda deja de ser una expansión lineal para tomar una forma exponencial. Así la función de onda se postula como (ecuación 5.35):

$$\Phi = e^{\hat{T}}\Psi_0 \quad (\text{ec. 5.35})$$

donde Ψ_0 representa la función de onda HF del estado fundamental, Φ es la función de onda exacta del estado fundamental y \hat{T} es el operador de cluster que puede expandirse en función de los operadores de excitación (ecuación 5.36):

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \quad (\text{ec. 5.36})$$

donde \hat{T}_1 representa la excitación de un electrón, \hat{T}_2 representa la excitación de dos electrones y así sucesivamente.

Expandiendo la exponencial en la serie de Taylor, se obtiene (ecuación 5.37):

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2!} \hat{T}^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}^3 + \dots \quad (\text{ec. 5.37})$$

El procedimiento CC permite visualizar la representación de la función de onda exacta como una combinación lineal de determinantes de Slater, que incluyen Ψ_0 y todas las posibles excitaciones de los electrones, desde los orbitales ocupados a los virtuales.

Con el objeto de obtener una aproximación práctica desde el punto de vista computacional, es necesario truncar el operador de cluster \hat{T} . El primer nivel de aproximación consiste en truncar la expansión de \hat{T} hasta el operador de excitación de segundo orden: $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$. Esto da lugar al método de clusters acoplados simples y dobles (CCSD o Coupled Cluster Single and Double). Cuando son incluidas las tri-excitaciones se tiene el método CCSDT, el cual proporciona resultados muy precisos para las energías de correlación pero exige un gran coste computacional. Así, se ha desarrollado el método CCSD(T) en el que el efecto de las tri-excitaciones se incluyen de forma aproximada, de modo que se hace computacionalmente accesible.

5.2.1.5. Funciones de Base

Dada la imposibilidad de utilizar un conjunto infinito de funciones de base, en la práctica se emplean conjuntos finitos caracterizados por el tipo de funciones escogidas y su número. Principalmente se emplean dos tipos de funciones de base:

► Funciones de tipo **SLATER (STO, Slater Type Orbitals)**. Se pueden representar de forma general como: $\phi(r) = N e^{-\zeta r}$, donde N es la constante de normalización, ζ es el exponente de Slater y r es el módulo del vector de posición del electrón.

► Funciones de tipo **GAUSSIAN (GTO, Gaussian Type Orbitals)**. Se representan de forma general como: $g(r) = K e^{-\alpha r^2}$, donde K es la constante de normalización, α es el exponente del orbital de Gaussian y r el módulo del vector de posición del electrón.

En ambas ecuaciones los parámetros α y ζ son constantes que determinan el tamaño (extensión de radios) de la función.

La principal diferencia entre los dos tipos de funciones radica en la parte exponencial, que afecta su comportamiento cuando $r=0$ y a valores de r grandes. Cuando $r=0$ la función de Slater tiene una pendiente finita, mientras que la función Gaussiana tiene pendiente igual a cero. A valores grandes de r la función Gaussiana decae mucho más rápidamente que la función de Slater.

Las funciones de Slater describen mejor los orbitales que las funciones gaussianas. Sin embargo, estas últimas se utilizan mucho más extensamente debido a que son mucho más fáciles de integrar ya que tienen la propiedad de que el producto de dos de ellas es otra función gaussiana centrada entre las dos anteriores, lo que simplifica en gran manera los cálculos de las integrales electrónicas. Para solventar el problema de la descripción de los orbitales moleculares se emplean las llamadas **funciones gaussianas contraídas**, que consisten en combinaciones lineales fijas o contracciones de funciones gaussianas primitivas ϕ_p^{FG} , de forma que se aproximen lo máximo posible a los orbitales moleculares.

En cuanto al número de funciones de base también se puede realizar una clasificación, según la complejidad del conjunto escogido:



▶ Un conjunto de **BASE MÍNIMA** es aquel en el que la base está formada tomando para cada átomo en una molécula, todos los orbitales atómicos que describen la estructura de ese átomo aislado hasta la capa de valencia. Una de las bases más empleadas de este tipo es el STO-3G, donde una combinación lineal de 3 funciones gaussianas primitivas se ajusta a una función de tipo Slater.

▶ En los conjuntos de bases de **VALENCIA DESDOBLADA** cada orbital atómico de valencia está descrito por N funciones de base (DZ, TZ, ..., NZ), mientras que para no hacer demasiado costosos los cálculos, cada orbital interno está constituido por una única función gaussiana contraída. Por ejemplo, la base 4-31G implica que cada orbital interno está descrito por una función gaussiana contraída, la cual es combinación lineal de 4 gaussianas primitivas y cada orbital atómico de valencia está formado por la combinación de dos funciones gaussianas, una de ellas resultado de la contracción de 3 gaussianas primitivas y la otra correspondiente a una gaussiana libre.

▶ Como las funciones de base están restringidas a estar centradas en los núcleos esto limita su flexibilidad para describir las distribuciones electrónicas internucleares. Los conjuntos de **BASES POLARIZADAS** eliminan esta limitación añadiendo funciones con momentos angulares mayores que el requerido para el estado basal. Por ejemplo, en la base 6-31G* se añaden funciones de tipo *d* sobre los átomos de la segunda fila de la tabla periódica; en la base 6-31G** además de lo anterior se añaden funciones de tipo *p* para el H.

▶ Existen conjuntos de bases que incluyen **FUNCIONES DIFUSAS**. Son funciones de tipo *s* y *p* cuya extensión espacial es mucho mayor que las que participan, en mayor medida, en la descripción de los orbitales de valencia. Permiten a los electrones ocupar una región del espacio mayor. Son importantes en sistemas como moléculas con pares de electrones solitarios, aniones o estados excitados. Por ejemplo, la base 6-31+G* añade funciones difusas sobre los átomos pesados.

Se han desarrollado otro tipo de funciones de base destinadas a cálculos que incluyen correlación electrónica, cómo lo son las bases cc-pVDZ y cc-pVTZ [18]. Una **doble zeta (DZ)** se obtiene reemplazando cada STO de base mínima por dos STO que difieren en sus exponentes orbitales zeta. Así, se emplean dos funciones tipo *s* para el hidrógeno (1*s* y 1*s*'), cuatro funciones tipo *s* (1*s*, 1*s*', 2*s* y 2*s*') y dos funciones tipo *p* (2*p* y 2*p*') para los elementos de la segunda fila. Para los elementos de la tercera fila se utilizan seis funciones tipo *s* y cuatro funciones tipo *p*. El conjunto de **base triple zeta (TZ)** contiene tres veces más funciones de base que la base mínima y en ésta se utilizan seis funciones tipo *s* y tres funciones tipo *p* para los elementos de la segunda fila. Los términos **cuádruple zeta (QZ)** y **quíntuple zeta (5Z)** tienen la misma estructura. El término cc- significa que los conjuntos de bases son construidos de forma tal que las funciones con energía de correlación similar son incluidas en el mismo estado, independientemente del tipo de función de que se trate. La adición de funciones difusas origina las series aumentadas, las cuales consisten en adicionar una función extra con un exponente muy pequeño por cada momento angular, de tal forma que el aug-cc-pVTZ tiene funciones adicionales tipo *s*, *p* y *d*, cuyo máximo está a grandes distancias.

5.3. Metodología

Se estudiaron las reacciones de adición del radical OH· al alcohol 31BO y su alqueno análogo 1B, asumiendo el siguiente mecanismo de reacción:



donde A es 31BO ó 1-buteno, CP_π es el complejo pre-barrera, IM_{cen} e IM_{ter} son los productos de la adición del radical OH· a los átomos de carbono central y terminal,

respectivamente y k_i son los coeficientes de velocidad correspondientes a cada paso de reacción.

Se estudiaron las estructuras de todos los puntos estacionarios (reactantes, complejos pre barrera, puntos de silla y productos de la adición) involucrados en las reacciones de 1-buteno y de 3-buten-1-ol con el radical OH·. Se empleó el funcional híbrido **BHandHLYP** junto a los conjuntos de bases **cc-pVDZ (CCD)** y **aug-cc-pVDZ (ACCD)**. Se ha demostrado que para estudiar reacciones de adición del radical OH· a compuestos insaturados, este funcional da resultados comparables a los obtenidos empleando los métodos *ab initio* CCSD(T) y QCISD(T), más costosos computacionalmente [30].

Se realizó la optimización de la geometría de todos los puntos estacionarios y se calcularon las frecuencias vibracionales al mismo nivel de teoría, con el objetivo de caracterizar a cada uno de los puntos estacionarios. Los resultados del análisis vibracional se utilizaron para obtener la corrección de punto cero de las energías totales.

En esta tesis, los cálculos de estructura electrónica se llevaron a cabo utilizando el paquete de programas **Gaussian 09** [31].

Se observó contaminación de *spin* en los cálculos *DFT* y en todos los casos $\langle S^2 \rangle$ fue mayor a 0,754 (momento angular de *spin* que corresponde al estado doblete). La mayor contaminación de *spin* se registró en el cálculo de las estructuras de los puntos de silla, donde $\langle S^2 \rangle$ no superó 0,805.

A partir de las estructuras de los puntos de silla se calcularon los caminos de reacción de mínima energía que conectan a los complejos pre-barrera y los productos de adición (IM), utilizando el método de **coordenada de reacción intrínseca (IRC, intrinsic reaction coordinate)**.

Por otro lado, para calcular las coordenadas de reacción que conectan los reactantes a los complejos pre-barrera se realizaron *scans*, partiendo desde las estructuras de los complejos pre-barrera y aumentando progresivamente en 10 Å la



distancia inter-atómica C-OH_(radical), hasta que la distancia fue suficiente hasta obtener los reactantes aislados.

Dado que la adición del radical OH· a los alcoholes insaturados se espera que ocurra sin barrera de energía, para el cálculo de los coeficientes de velocidad no puede aplicarse la teoría del estado de transición convencional, y por lo tanto se requiere utilizar los métodos de la teoría del estado de transición variacional [32].

Los coeficientes de velocidad fueron calculados a partir de la teoría del estado de transición variacional canónica, en el intervalo de temperatura 200-400K, utilizando el programa **kcvt** desarrollado por Oliveira y Bauerfeldt (2012) [33]. Se trata un código computacional escrito en FORTRAN que calcula los coeficientes de velocidad, utilizando las propiedades moleculares de los puntos estacionarios y no estacionarios a lo largo de la coordenada de reacción, empleando las teorías del estado de transición convencional y variacional, respectivamente.

Brevemente, para el cálculo variacional, el programa **kcvt** transforma la curva de energía potencial vibracionalmente adiabática, en una curva de energía libre de Gibbs, para cada temperatura; dicha función de energía libre de Gibbs, $G(s, T)$, se ajusta a un polinomio de tercer o quinto grado, siendo s la coordenada de reacción. A cada temperatura, la función $G(s, T)$, se maximiza analíticamente para obtener el valor de la coordenada de reacción que corresponde a la localización del estado de transición, mientras que sus propiedades (frecuencias vibracionales, momentos de inercia y energía crítica) son interpoladas y sus valores, utilizados en la ecuación de Eyring convencional [34] para el intervalo de temperaturas mencionado.

Para evaluar el coeficiente de velocidad k_{-1} , aplicando la teoría variacional canónica (TVC) para las reacciones de disociación $CP_{\pi} \rightarrow 31BO + OH\cdot$ se utilizaron las propiedades moleculares de 20 puntos a lo largo de las curvas de energía potencial obtenidas a partir de los *scans* que conectan los complejos pre-reactivo con los reactantes aislados.

El mismo tratamiento se realizó para el cálculo de los coeficientes $k_2^{(cen)}$ y $k_2^{(ter)}$, para las reacciones $CP_x \rightarrow IM$ correspondiente a la adición al carbono central y terminal, respectivamente. En este caso se utilizaron las propiedades moleculares de 20 puntos a lo de las curvas de energía potencial que resultan del cálculo de de IRC.

El coeficiente de velocidad k_1 se determinó asumiendo el principio de reversibilidad microscópica. Las propiedades moleculares empleadas en los cálculos variacionales como parámetros en los archivos de entrada, se obtuvieron al nivel de teoría BHandHLYP, con los conjuntos de bases CCD y ACCD.

Los coeficientes de velocidad global (k_{global}) fueron calculados a partir de los coeficientes de velocidad variacional canónicos obtenidos para cada paso de reacción, en el mecanismo de reacción descrito anteriormente. Así, asumiendo estado estacionario se obtiene la siguiente ecuación (ecuación 5.38):

$$k_{global} = \sigma_r \left(\frac{k_3 k_2^{(cen)} + k_1 k_2^{(ter)}}{k_{-1} + k_2^{(cen)} + k_2^{(ter)}} \right) \quad (ec. 5.38)$$

donde σ_r es la degeneración del paso de reacción.

Las propiedades termoquímicas se calcularon utilizando relaciones termodinámicas estadísticas convencionales, asumiendo los modelos de oscilador armónico, rotor rígido y gas ideal [33].

También se calcularon los coeficientes de velocidad mediante la teoría del estado de transición variacional microcanónico, considerando la conservación de la energía y el momento angular, para un intervalo de valores de energía superiores a 210 kJ mol^{-1} y número cuántico J entre 0 y 200. Se calculó la suma de estados para los estados de transición de los pasos de reacción 1 y 2 ($N_1(E, J)$ y $N_2(E, J) = (N_2^{(cen)}(E, J) + N_2^{(ter)}(E, J)$, respectivamente), mediante un procedimiento variacional que permite la ubicación de los estados de transición microcanónicos a lo largo de cada camino de reacción,

utilizando el código RRKM [35]. Para $N_1(E, J)$ y $N_2(E, J)$, la suma efectiva de los estados se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación (ecuación 5.39):

$$\frac{1}{N_{ef}(E, J)} = \left(\frac{1}{N_1(E, J)} + \frac{1}{N_2(E, J)} - \frac{1}{N_{max}} \right) \quad (ec. 5.39)$$

N_{max} representa el máximo flujo a través de los estados de transición y el último término es por lo tanto considerado despreciable. Este procedimiento está de acuerdo con lo sugerido por Greenwald y colaboradores (2005) [36], quienes propusieron que no se debe esperar la partición canónica para especies estabilizadas por bajos valores de energía como los complejos pre-barrera $CP\pi$, aún cuando sean respetadas las restricciones para la energía y el momento angular. La expresión anterior asume la hipótesis ergódica entre dichos estados de transición, con probabilidades estadísticas de cruzar un estado de transición dado.

Finalmente, los coeficientes de velocidad de alta presión se calcularon a partir de la siguiente integral (ecuación 5.40):

$$k^\infty(T) = q_r \frac{1}{h Q_A Q_{OH} Q_{rel}} \int g_f N_{ef}(E, J) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dJ dE \quad (ec. 5.40)$$

donde σ_r , g_f , Q_A , Q_{OH} y Q_{rel} son la degeneración del camino de reacción, la degeneración de los estados rotacionales y las funciones de partición, para los compuestos insaturados (A), para el radical OH \cdot , y las funciones de partición traslacional relativas, respectivamente. k_B y h representan la constante de Boltzmann y la constante de Planck, respectivamente.

Se investigó también la contribución de los posibles conformeros de 3-buten-1-ol y 1-buteno a la cinética global, para sus reacciones con el radical OH \cdot , donde la población de cada uno de ellos fue predicha a partir de la distribución de Boltzmann a cada temperatura. Los coeficientes de velocidad final se calcularon a partir de los coeficientes de velocidad global determinados para cada conformero.

5.4. Resultados

5.4.1. Reacción 31BO + OH

Se estudió en primer lugar la superficie de energía potencial del 31BO con el objetivo de explorar los posibles conformeros de dicho compuesto y localizar de esta forma la geometría de mínima energía. Así, se realizaron *scans* sobre diferentes ángulos diedros del alcohol empleando el nivel de teoría BHandHLYP/ACCD. A partir de la rotación de tres ángulos de torsión correspondientes a los átomos de carbono C₁, C₂ y al grupo OH, se encontraron 27 posibles rotámeros. Se optimizó la geometría y se caracterizó mediante el cálculo de las frecuencias vibracionales, cada uno de los diferentes conformeros encontrados, siendo algunos de ellos identificados como imagen especular de otros, reduciéndose entonces el grupo a sólo 14 conformeros.

En la Figura 5.1 se muestran las estructuras de los 27 conformeros encontrados inicialmente para el 31BO. Los mismos se nombran de acuerdo a la rotación del ángulo de torsión: el primer número hace referencia a la rotación sobre el átomo de carbono C₂ (el cual da origen a tres posibles conformeros), el segundo número corresponde a la rotación sobre el átomo de carbono C₁ (el cual resulta en tres posibles conformeros para cada estructura inicial obtenida mediante la rotación sobre el C₂) y finalmente la letra identifica a los conformeros de acuerdo a la posición que adopta el H del grupo OH, como resultado de su rotación (la cual da origen a tres posibles nuevos conformeros para cada estructura obtenida por la rotación sobre el C₁). Entre paréntesis están dadas las geometrías especulares (notar que la reflexión del conformero 1-2a da como resultado sí mismo). La estructura denominada 2-3c (=3-1b) es la correspondiente al mínimo global de energía potencial.

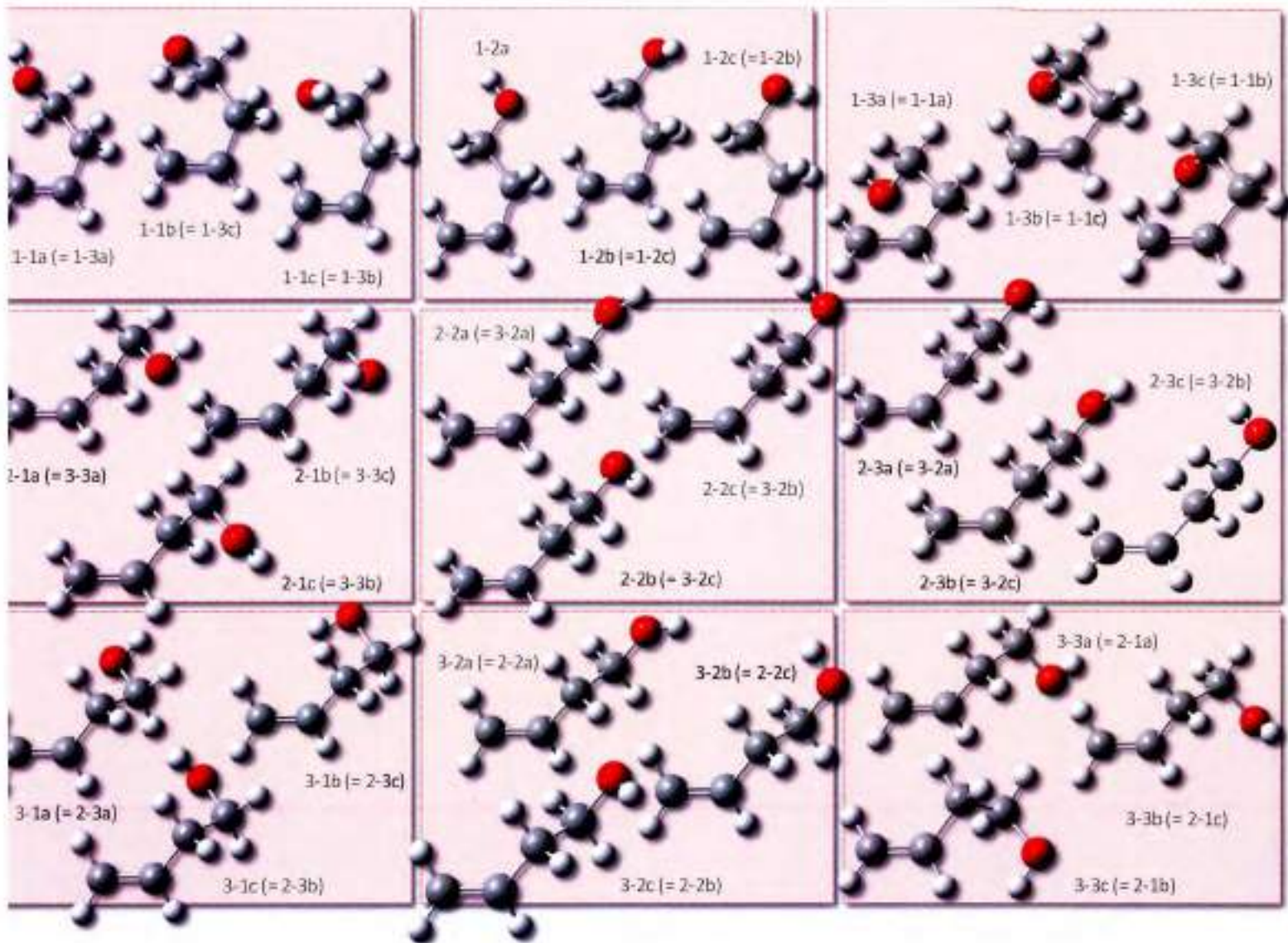


Figura 5.1: Conformeros del 31BO, obtenidos al nivel de teoría BHandHLYP/aug-cc-PVDZ

Los ángulos diedros del conformero de mínima energía del 3180 (conformero 2-3c) son los siguientes: $d_{OH C_1 C_2} = 51,4^\circ$, $d_{OC_1 C_2 C_3} = -65,1^\circ$ y $d_{C_1 C_2 C_3 C_4} = 109,8^\circ$ (los números de los átomos de carbono hacen referencia a la numeración convencional establecida por la IUPAC). Las distancias O-H, O-C₁, C₁-C₂, C₂-C₃, y C₃=C₄, son (en Å): 0,955; 1,408; 1,525; 1,497 y 1,328.

Las poblaciones de los conformeros se calcularon en función de la temperatura ($Pop_i(T)$), de acuerdo a la distribución de Boltzmann (ver ecuación 5.41):

$$Pop_i(T) = \frac{\exp(-\Delta G_i(T)/RT)}{\sum \exp(-\Delta G_j(T)/RT)} \quad (ec. 5.41)$$

En la Figura 5.2 se muestra la población de cada uno de los conformeros a diferentes temperaturas, obtenidas al nivel de teoría BHandHLYP, utilizando las bases CCD y ACCD. Como puede observarse, la población no es sensible a la calidad del conjunto de bases empleado, mientras que tal como se espera, si lo es con respecto a la temperatura. La población correspondiente al conformero de mínima de energía varía desde el 60 al 20% cuando la temperatura aumenta desde 200 hasta 500K. Los conformeros restantes contribuyen en menos del 15% a la población global.

Si comparamos la geometría del conformero de mínima energía con la informada por Du y colaboradores (2010) [14] obtenida al nivel de teoría MP2(full)/6-311G(d,p), muestran buen acuerdo con respecto a las distancias interatómicas; sin embargo, los ángulos diedros difieren significativamente, siendo la geometría reportada por Du similar a uno de los conformeros para el cual se calculó que su contribución a la población global a 298K es menor al 7%.

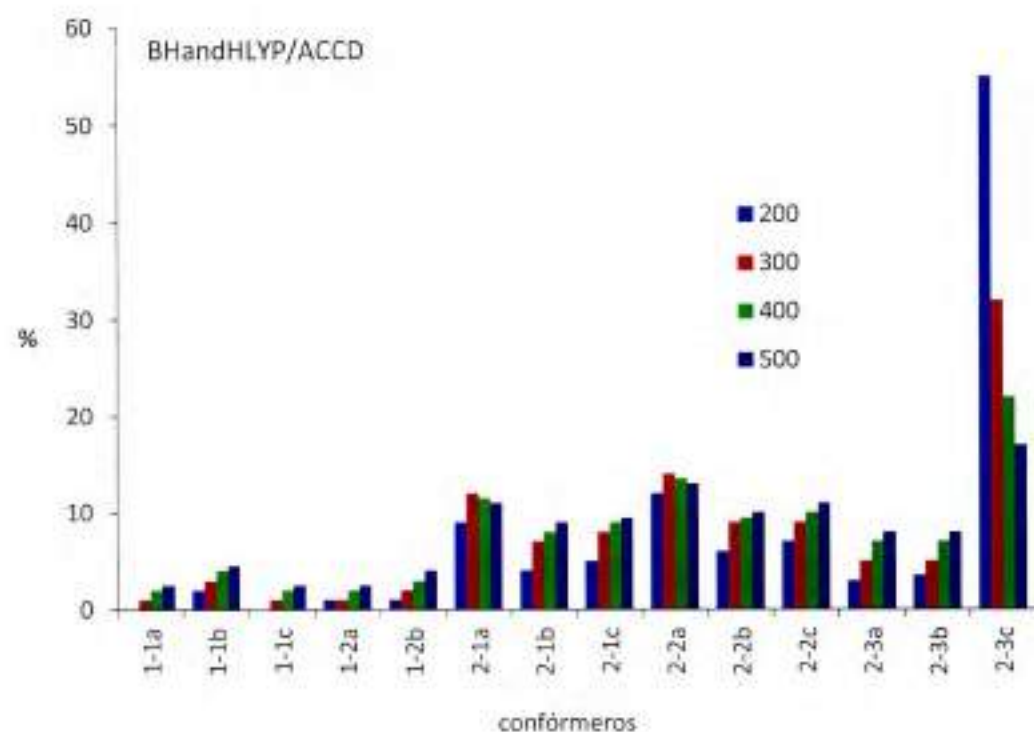
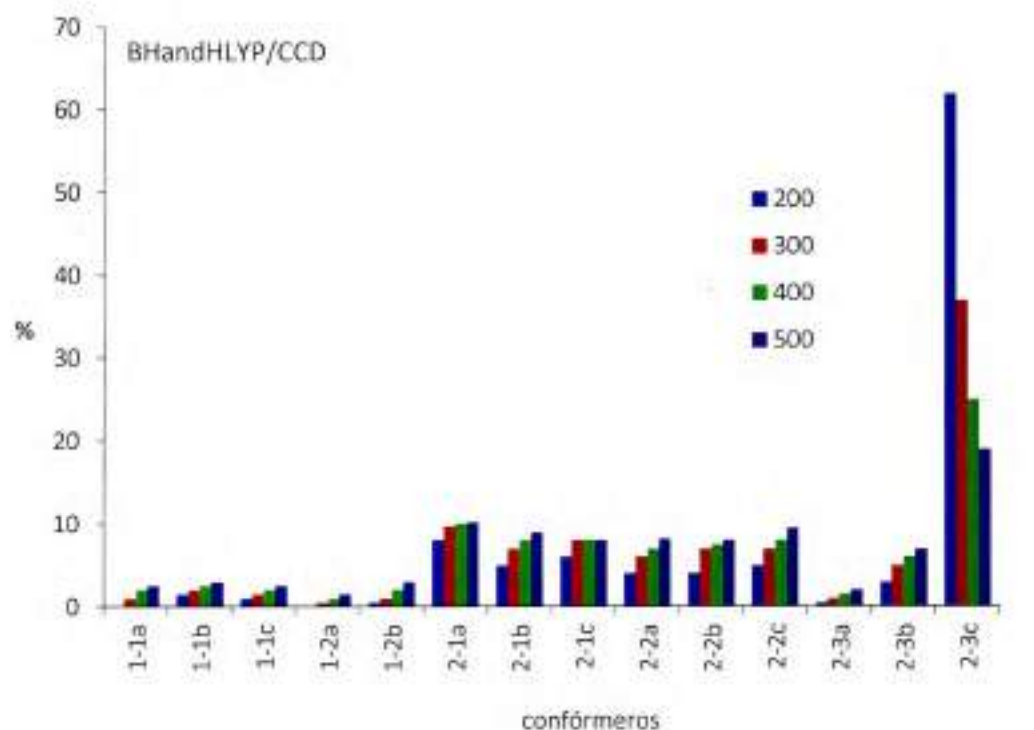


Figura 5.2. Población relativa porcentual obtenida para cada conformero del 31BO, en función de la temperatura, al nivel de teoría BHHandHLYP con los conjuntos de bases CCD y ACCD.



Tal como se menciona en el apartado 5.1, la dependencia negativa de los coeficientes de velocidad con la temperatura se atribuye a que estas reacciones ocurren a través de un mecanismo en el cual, en un primer paso, se forma reversiblemente un complejo pre-barrera, seguido por un paso de reacción irreversible, pasando a través de un punto de silla localizado a menor energía que los reactantes aislados [37,38]. Los complejos pre-barrera son generalmente estructuras débilmente enlazadas y pueden ser clasificadas como "sigma" (σ) o "pi" (π) de acuerdo a si el radical OH· se encuentra paralelo o perpendicular al plano que contiene al doble enlace del alcohol.

Los complejos pre-barrera tipo π se encuentran más estabilizados energéticamente con respecto a los complejos pre-barrera tipo σ , lo cual puede ser atribuido a que en los primeros ocurre una interacción no covalente entre el átomo de H (del radical OH·) y la densidad electrónica del doble enlace [39]. En el caso de la adición del radical OH· a alcoholes insaturados, se espera que ocurra además una interacción electrostática entre el átomo de O (del radical OH·) y el átomo de H (del grupo OH del alcohol), lo cual estabilizaría a los complejos pre-barrera tipo π y σ en esta reacción, con respecto a los complejos pre-barrera tipo π y σ en la superficie de energía potencial en la reacción de adición del radical OH· al alqueno 1-buteno [30].

La diferencia de energía entre los complejos pre-barrera tipo π y tipo σ es relativamente pequeña y la interconversión entre ellos es rápida, de modo que el primer paso de la reacción puede describirse sólo a través de la formación/disociación de los complejos pre-barrera tipo π , sin considerar entonces los complejos pre-barrera tipo σ .

Para la reacción 31BO + OH· se localizaron dos complejos pre-barrera tipo π (CP_{π}), correspondientes al ataque del radical OH· por arriba (CP_{π_sup}) y por debajo (CP_{π_inf}) del plano que contiene al doble enlace del alcohol (ver Figura 5.3). En el Anexo IV se detallan las propiedades moleculares (incluyendo las geometrías optimizadas, frecuencias vibracionales y energías electrónicas) de todos los puntos estacionarios obtenidos al nivel de teoría BHandHLYP/ACCD.



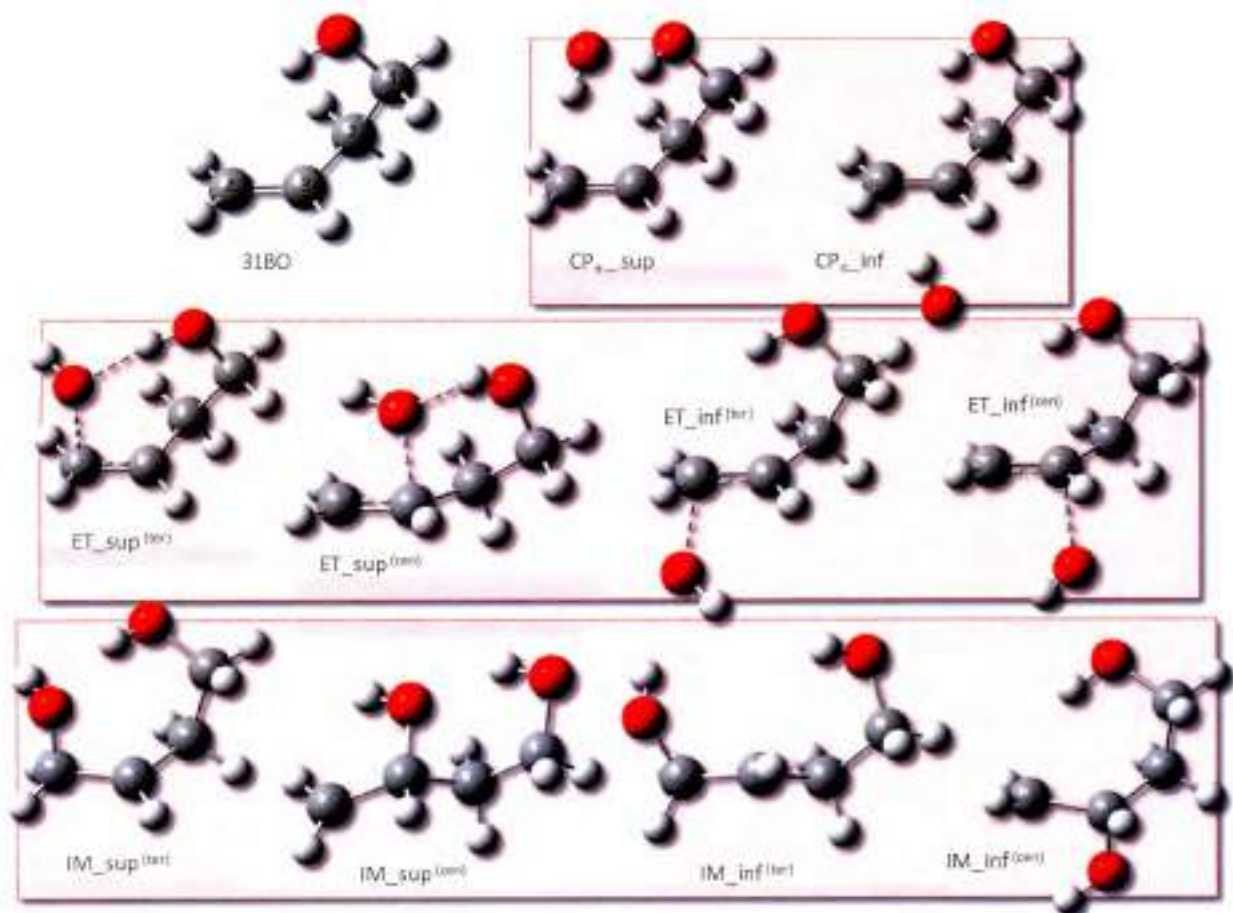


Figura 5.3. Estructuras para reactantes, complejos pre-barrera, puntos de silla y productos, para la reacción 31BO + OH.

La interacción electrostática adicional en los CP_{π} , que los estabiliza energéticamente con respecto a los reactantes aislados, sólo es observada en el complejo pre-barrera CP_{π_sup} . La diferencia de energía entre CP_{π_sup} y CP_{π_inf} corregida por la energía vibracional de punto cero es $5,11 \text{ kJ mol}^{-1}$, al nivel de teoría BHandHLYP/ACCD. Por otro lado, la energía relativa del complejo pre-barrera reportado por Du y colaboradores (2010) [14] es $-6,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, mientras que el complejo pre-barrera CP_{π_sup} localizado en este trabajo, se encuentra estabilizado con respecto a los reactantes aislados por $11,09 \text{ kJ mol}^{-1}$.



En relación a los parámetros geométricos obtenidos al nivel de teoría BHandHLYP/ACCD, las estructuras de los complejos pre-barrera $CP_{\pi\text{-sup}}$ y $CP_{\pi\text{-inf}}$, muestran al átomo de H del radical OH· orientado hacia la nube electrónica del doble enlace del alcohol, con ángulos diedros $d_{O(OH)C_4C_3C_2} = -102,3^\circ$ y $d_{O(OH)C_4C_3C_2} = 89,3^\circ$, respectivamente. Las distancias de enlace oxígeno-carbono son $O^{(OH)}-C_4 = 3,347 \text{ \AA}$ y $O^{(OH)}-C_3 = 3,297 \text{ \AA}$ para el complejo $CP_{\pi\text{-sup}}$, y $O^{(OH)}-C_4 = 3,491 \text{ \AA}$ y $O^{(OH)}-C_3 = 3,366 \text{ \AA}$ para el complejo $CP_{\pi\text{-inf}}$.

No se observaron cambios significativos en las distancias del doble enlace C_3-C_4 o $C_1-OH^{(alcohol)}$ en los complejos pre-barrera con respecto a las del alcohol 31BO, siendo las distancias de enlace $C_3-C_4 = 1,328 \text{ \AA}$, $1,328 \text{ \AA}$ y $1,330 \text{ \AA}$ para el alcohol insaturado, el $CP_{\pi\text{-sup}}$ y $CP_{\pi\text{-inf}}$, respectivamente. Por otro lado, las distancias de enlace $C_1-OH^{(alcohol)}$ son $0,955 \text{ \AA}$ en el 31BO, y $0,957 \text{ \AA}$ y $0,954 \text{ \AA}$ en los complejos $CP_{\pi\text{-sup}}$ y $CP_{\pi\text{-inf}}$, respectivamente. La distancia de enlace $C_3-O^{(OH)}$ ($0,966 \text{ \AA}$ en el alcohol) aumenta ligeramente a $0,970 \text{ \AA}$ en el $CP_{\pi\text{-inf}}$ y $0,972 \text{ \AA}$ en el $CP_{\pi\text{-sup}}$.

La geometría reportada por Du y colaboradores (2010) [14] no sugiere interacción alguna entre el radical OH· y el grupo funcional OH en el alcohol 31BO, tal como ocurre en la estructura del $CP_{\pi\text{-inf}}$ presentada en este trabajo. Sin embargo, en el complejo pre-barrera $CP_{\pi\text{-sup}}$, el átomo de oxígeno (del radical OH·) interactúa con el átomo de H (del grupo alcohol) con una distancia interatómica de $2,044 \text{ \AA}$. Esto posiblemente sea la razón que explique las diferencias de energía relativa observadas entre los complejos prebarrera $CP_{\pi\text{-sup}}$, $CP_{\pi\text{-inf}}$ y el reportado por Du. La energía relativa para el complejo pre-barrera calculada por Du y colaboradores [14], al nivel de teoría QCISD(T)/6-31++G8d,p//MP2/6-311G(d, p), se encuentra en buen acuerdo con la energía relativa calculada en este trabajo para el complejo $CP_{\pi\text{-inf}}$ al nivel de teoría BHandHLYP/ACCD de $-5,98 \text{ kJmol}^{-1}$.

Los puntos de silla correspondientes a la adición del radical OH· al alcohol por arriba del doble enlace, al carbono central (ET-sup^(cen)) y al carbono terminal (ET-sup^(ter)), se encuentran localizados energéticamente por debajo de los reactantes, estabilizados por $5,02$ y $5,10 \text{ kJ mol}^{-1}$ respectivamente, al nivel de teoría BHandHLYP/ACCD. Tal como



ocurre con el CP_{π} -sup, estos estados de transición muestran una interacción entre el átomo de oxígeno (del radical OH·) y el átomo de hidrógeno (del grupo alcohol), con distancias interatómicas de 1,882 Å (ET-sup^(cen)) y 1,911 Å (ET-sup^(ter)). Las geometrías de los estados de transición ET-sup^(cen) y ET-sup^(ter) se asemejan a estructuras cíclicas con anillos de seis y siete miembros, respectivamente. Las distancias interatómicas O-C son 2,156 Å (O-C₃, ET-sup^(cen)) y 2,172 Å (O-C₄, ET-sup^(ter)).

Otra característica importante de la geometría de los estados de transición es la distancia del doble enlace C₃=C₄, la cual aumenta en los ET-sup con respecto al 31BO y los CP_{π} -sup, siendo 1,357 Å en el ET-sup^(cen) y 1,353 Å en el ET-sup^(ter).

Los puntos de silla en los que la adición del radical OH· al átomo de carbono central y terminal ocurre por debajo del plano que contiene al doble enlace del alcohol, ET-inf^(cen) y ET-inf^(ter), presentan energías menores que la de los reactantes aislados. Sin embargo cuando se incluye la energía vibracional de punto cero, la energía de éstos se vuelve positiva con valores de 3,39 y 3,77 kJ mol⁻¹ respectivamente, al nivel de teoría BHandHLYP/ACCD. Las distancias interatómicas O-C son: 2,100 Å (O-C₃, ET-inf^(cen)) y 2,123 Å (O-C₄, ET-inf^(ter)), ligeramente menores que las correspondientes a los valores encontrados para los ET-sup. Las distancias C₃=C₄ son 1,357 Å (ET-inf^(cen)) y 1,352 Å (ET-inf^(ter)).

Los cálculos de IRC se realizaron para obtener los perfiles de reacción que conducen a la formación de los productos de adición resultantes de la adición del radical OH· al átomo de carbono central (IM^(cen)) o terminal (IM^(ter)) y a través del ataque superior o inferior, al plano que contiene al doble enlace del alcohol.

A lo largo de la coordenada de reacción se evidencian cambios estructurales, como el aumento de la distancia del doble enlace C₃=C₄ y la disminución de la distancia O-C.

En la Figura 5.3 se muestran las estructuras obtenidas para los complejos prebarrera, puntos de silla y productos, obtenidos al nivel de teoría BHandHLYP/ACCD. En

la Tabla 5.1 se resumen sus energías relativas obtenidas al nivel de teoría BHandHLYP con los conjuntos de bases CCD y ACCD.

Tabla 5.1. Energías relativas (con respecto a los reactantes aislados, en unidades de kJ mol^{-1}), para diferentes puntos estacionarios de la reacción $3\text{IBO} + \text{OH}\cdot$, calculados al nivel de teoría BHandHLYP, con los conjuntos de bases cc-pVDZ (CCD) y aug-cc-pVDZ (ACCD).

<i>BHandHLYP</i>	<i>CCD</i>		<i>ACCD</i>	
	ΔE	ΔE_0^a	ΔE	ΔE_0^a
3IBO + OH·	0,00	0,00	0,00	0,00
CP _{π} -sup	-30,67	-23,97	-16,99	-11,09
ET-sup ^(ter)	-23,39	-13,64	-14,56	-5,10
ET-sup ^(cen)	-23,01	-13,81	-14,35	-5,02
IM-sup ^(ter)	-139,72	-135,06	-125,84	-121,30
IM-sup ^(cen)	-133,53	-129,92	-122,87	-119,38
CP _{σ} -inf	-13,26	-8,62	-10,84	-5,98
ET-inf ^(ter)	-0,75	5,23	-2,68	3,77
ET-inf ^(cen)	-4,73	1,59	-2,84	3,39
IM-inf ^(ter)	-120,16	-116,50	-115,76	-112,21
IM-inf ^(cen)	-115,32	-112,30	-110,25	-107,14

(a) Energías relativas corregidas por la energía vibracional de punto cero.

5.4.2. Reacción 1-buteno + OH·

La molécula de 1-buteno muestra tres conformeros: 1B_1, 1B_2 y 1B_3, siendo 1B_3 imagen especular de 1B_1 (Figura 5.4). El conformero 1B_1 es más estable que el conformero 1B_2 y la diferencia energética entre ambos es de $1,44 \text{ kJ mol}^{-1}$, al nivel de teoría BHandHLYP/ACCD (o $1,50 \text{ kJ mol}^{-1}$, al nivel de teoría BHandHLYP/CCD).

Los ángulos diedros $dC_1C_2C_3C_4$ de los conformeros 1B_1 y 1B_2 son $120,3^\circ$ y $0,0^\circ$ respectivamente. Partiendo de estas dos geometrías se localizaron los correspondientes complejos pre-barrera, puntos de silla y productos de adición, al nivel de teoría BHandHLYP con los conjuntos de bases CCD y ACCD.

Debido a su simetría los complejos pre-barrera y puntos de silla, resultantes de la adición del radical OH· al conformero 1B_2, por arriba y por debajo del plano que contiene al doble enlace, son indistinguibles. Aún así, se consideraron los puntos estacionarios debido a la adición a los átomos de carbono central y terminal.

En la Figura 5.4 se muestran las geometrías de los puntos estacionarios incluyendo los complejos pre-barrera y puntos de silla, para la reacción 1-buteno + OH·, mientras que en la Tabla 5.2 se resumen los valores de energía relativa de los mismos, con respecto a la de los reactantes aislados.

Debido a que el procedimiento computacional empleado para la descripción de la reacción 1-buteno + OH· es el mismo que el adoptado para el estudio de la reacción 31BO + OH· y las observaciones generales son también muy similares, en este apartado se omite una discusión detallada y sólo se hará referencia a las diferencias encontradas entre ambas reacciones.

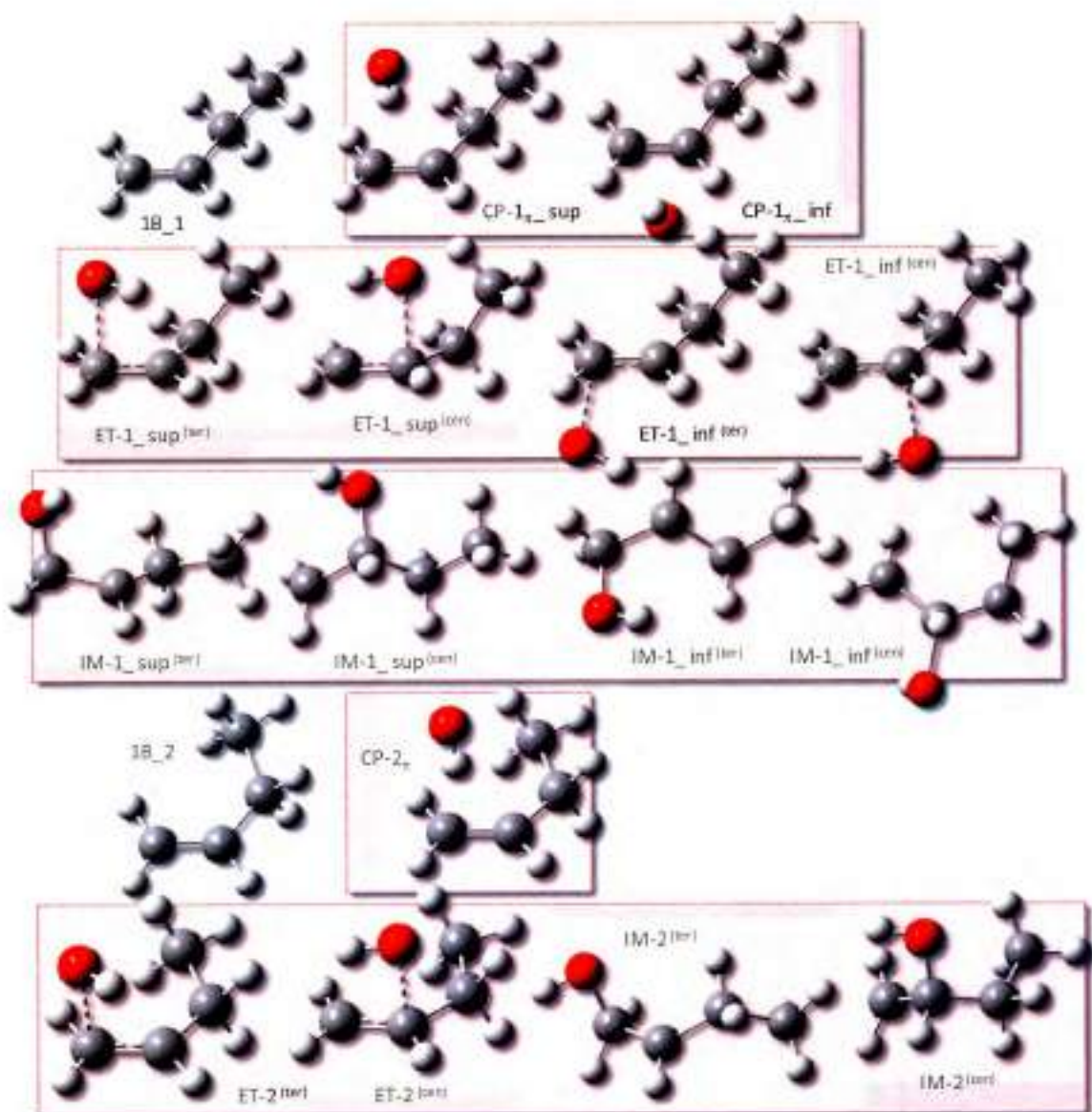


Figura 5.4. Estructuras para reactantes, complejos pre-barrera, puntos de silla y productos, para la reacción 1buteno + OH.

Tabla 5.2. Energías relativas (con respecto a los reactantes aislados, en unidades de kJ mol^{-1}), para diferentes puntos estacionarios de la reacción 1-buteno + OH \cdot , calculados al nivel de teoría BHandHLYP, con los conjuntos de bases cc-pVDZ (CCD) y aug-cc-pVDZ (ACCD).

BHandHLYP	CCD		ACCD	
	ΔE	ΔE_0^a	ΔE	ΔE_0^a
1B-1 + OH \cdot	0,00	0,00	0,00	0,00
CP-1 π -sup	-21,50	-15,19	-13,35	-7,95
ET-1-sup ^(ter)	-8,46	-0,46	-6,60	0,50
ET-1-sup ^(cen)	-5,90	0,67	-3,80	2,72
IM-1-sup ^(ter)	-125,12	-108,92	-118,69	-103,24
IM-1-sup ^(cen)	-124,37	-110,54	-119,04	-105,46
CP-1 π -inf	-18,83	-12,93	-12,84	-7,74
ET-1-inf ^(ter)	-4,55	2,22	-5,88	0,84
ET-1-inf ^(cen)	-5,59	1,09	-4,92	1,63
IM-1-inf ^(ter)	-125,12	-108,92	-118,69	-103,24
IM-1-inf ^(cen)	-121,46	-108,08	-116,19	-103,11
1B-2 ^b + OH \cdot	0,75	1,50	0,58	1,44
CP-2 π^b	-20,67	-14,60	-13,59	-8,40
ET-2 ^(ter) b	-7,54	-0,21	-6,84	0,17
ET-2 ^(cen) b	-7,23	-0,97	-5,76	0,94
IM-2 ^(ter) b	-124,29	-108,19	-117,20	-101,83
IM-2 ^(cen) b	-122,34	-108,97	-116,70	-103,56

(a) Energías relativas corregidas por la energía vibracional de punto cero.

(b) La energía del rotámero 1B-2 se informa, relativa al mínimo global (1B_1), mientras que los valores de energía de los complejos pre-barrera, puntos de silla y productos de adición son relativos a la energía de los reactantes aislados (1B_2 + OH \cdot).

En la Figura 5.5 se muestra una comparación de los perfiles de energía calculados al nivel de teoría BHandHLYP/ACCD, de las reacciones del radical OH· con 3IBO y 1-buteno. En primer lugar, el ataque del radical por arriba del doble enlace del 3IBO da como resultado los complejos pre-barrera y puntos de silla más estabilizados energéticamente, debido a la formación del enlace puente hidrógeno que se observa entre el átomo de oxígeno del radical OH· y el átomo de hidrógeno del grupo alcohol del 3IBO. Por otro lado, no se observa una diferencia significativa en las energías de los puntos de silla cuando la adición ocurre en el carbono central o terminal del doble enlace del alcohol, lo que sugiere que dichos canales de reacción serían competitivos.

Caso contrario, la adición del radical OH· por debajo del doble enlace del 3IBO resulta en los complejos pre-barrera y puntos de silla menos estabilizados, mientras que los puntos estacionarios de la reacción 1-buteno + OH· se encuentran ubicados energéticamente entre los dos caminos de reacción mencionados anteriormente.

La altura de la barrera de energía para la adición del radical OH· al átomo de carbono terminal del 3IBO es ligeramente mayor que la correspondiente a la adición al átomo de carbono central (ver Figura 5.5 [B]); la situación inversa se observa para la adición del mismo radical a 1-buteno. Sin embargo, dicha diferencia en las barreras de energía entre estos caminos de reacción no es suficiente para esperar la prevalencia de uno sobre otro.

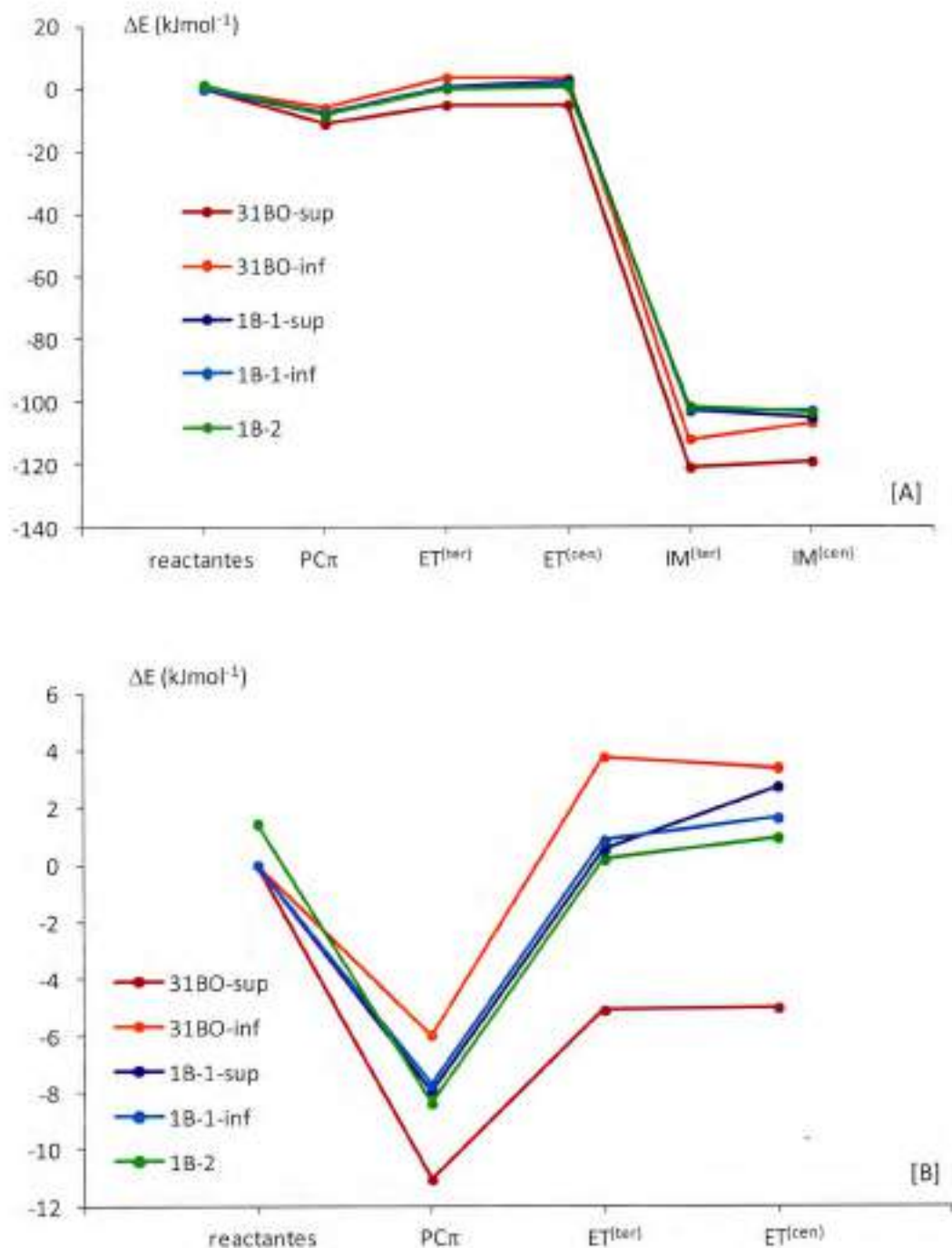


Figura 5.5. [A] Perfil de energía calculado al nivel de teoría BHandHLYP/ACCD, para las reacciones del radical OH· con 31BO y 1B. [B] Perfil de energía ampliado en la región de los complejos pre-barrera y puntos de silla. Se incluyen las correcciones por energía vibracional de punto cero.

5.4.3. Coeficientes de Velocidad de la reacción

31BO + OH·

A partir de los valores de los coeficientes de velocidad k_1 , k_{-1} , $k_2^{(cen)}$ y $k_2^{(ter)}$ se calcularon los coeficientes de velocidad k_{sup} y k_{inf} , de acuerdo a la ecuación 5.38, correspondientes a la adición del radical OH· por arriba y por debajo del plano que contiene al doble enlace del 31BO, respectivamente. Finalmente, el coeficiente de velocidad k_{global} se calculó como la suma de k_{sup} y k_{inf} . Dado que sólo se tiene en cuenta un conformero para 31BO la degeneración de la reacción se asume igual a 1.

Los coeficientes de velocidad de la reacción 31BO + OH· se muestran en la Tabla 5.3. Todos los coeficientes de velocidad (k_1 , k_{-1} , $k_2^{(cen)}$ y $k_2^{(ter)}$) siguen un comportamiento tipo Arrhenius, aumentando a medida que se incrementa la temperatura. Los coeficientes de velocidad k_{sup} aumentan cuando aumenta la temperatura hasta alcanzar 300 K (BHandHLYP/CCD) o 250 K (BHandHLYP/ACCD) y comienzan a decrecer a medida que la temperatura aumenta hasta alcanzar 500 K. Los coeficientes de velocidad k_{inf} aumentan en todo el intervalo de temperatura estudiado pero, al nivel de teoría BHandHLYP/CCD sus valores son significativamente menores a los coeficientes de velocidad k_{sup} , por lo tanto su contribución al coeficiente de velocidad global es menor y como resultado, la dependencia de k_{global} con la temperatura es similar a la del coeficiente de velocidad k_{sup} . Al nivel de teoría BHandHLYP/ACCD a bajas temperaturas los coeficientes de velocidad global se encuentran más influenciados por los coeficientes de velocidad k_{sup} , mientras que a temperaturas más altas los coeficientes de velocidad k_{sup} y k_{inf} tienen influencias similares en los valores de k_{global} . Así, el coeficiente de velocidad global aumenta hasta alcanzar los 250 K y luego disminuye hasta permanecer constante entre los 350 y 500 K.

Los valores de los coeficientes de velocidad k_{global} obtenidos al nivel de teoría BHandHLYP/ACCD son 8 veces menores que aquellos calculados empleando el conjunto de bases CCD. Esto es consecuencia de los mayores valores de k_1 y los menores valores de la suma $k_{-1} + k_2^{(cen)} + k_2^{(ter)}$ encontrados al nivel de teoría BHandHLYP/CCD.

Tabla 5.3. Coeficientes de velocidad variacional canónicos k_1 ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$), k_{-1} , $k_2^{(ter)}$, $k_2^{(con)}$ (s^{-1}), k_{sup} , k_{inf} y k_{global} calculados al nivel de teoría BHandHLYP, con las bases cc-pVDZ (CCD) y aug-cc-pVDZ (ACCD), para la reacción de adición del radical OH- al 3-buten-1-ol, como función de la temperatura (T en K).

T (K)	superior					inferior					k_{global}
	k_1	k_{-1}	$k_2^{(ter)}$	$k_2^{(con)}$	k_{sup}	k_1	k_{-1}	$k_2^{(ter)}$	$k_2^{(con)}$	k_{inf}	
200	$1,62 \times 10^{-12}$	$1,36 \times 10^7$	$1,65 \times 10^9$	$1,77 \times 10^9$	$1,61 \times 10^{-12}$	$4,89 \times 10^{-12}$	$3,94 \times 10^{10}$	$1,07 \times 10^8$	$3,20 \times 10^8$	$5,25 \times 10^{-14}$	$1,67 \times 10^{-12}$
250	$4,58 \times 10^{-12}$	$7,41 \times 10^8$	$5,30 \times 10^9$	$5,44 \times 10^9$	$4,28 \times 10^{-12}$	$7,97 \times 10^{-12}$	$1,65 \times 10^{11}$	$5,36 \times 10^8$	$9,48 \times 10^8$	$7,11 \times 10^{-14}$	$4,36 \times 10^{-12}$
300	$9,64 \times 10^{-12}$	$1,07 \times 10^{10}$	$1,12 \times 10^{10}$	$1,12 \times 10^{10}$	$6,53 \times 10^{-12}$	$1,17 \times 10^{-11}$	$4,24 \times 10^{11}$	$1,53 \times 10^9$	$1,91 \times 10^9$	$9,40 \times 10^{-14}$	$6,62 \times 10^{-12}$
CCD 350	$1,68 \times 10^{-11}$	$7,09 \times 10^{10}$	$1,88 \times 10^{10}$	$1,85 \times 10^{10}$	$5,80 \times 10^{-12}$	$1,64 \times 10^{-11}$	$8,51 \times 10^{11}$	$3,17 \times 10^9$	$3,11 \times 10^9$	$1,20 \times 10^{-13}$	$5,92 \times 10^{-12}$
400	$2,58 \times 10^{-11}$	$2,86 \times 10^{11}$	$2,73 \times 10^{10}$	$2,68 \times 10^{10}$	$4,10 \times 10^{-12}$	$2,21 \times 10^{-11}$	$1,44 \times 10^{12}$	$5,43 \times 10^9$	$4,45 \times 10^9$	$1,51 \times 10^{-13}$	$4,25 \times 10^{-12}$
450	$3,65 \times 10^{-11}$	$8,37 \times 10^{11}$	$3,63 \times 10^{10}$	$3,54 \times 10^{10}$	$2,88 \times 10^{-12}$	$2,87 \times 10^{-11}$	$2,22 \times 10^{12}$	$8,20 \times 10^9$	$5,84 \times 10^9$	$1,81 \times 10^{-13}$	$3,06 \times 10^{-12}$
500	$4,65 \times 10^{-11}$	$1,86 \times 10^{12}$	$4,52 \times 10^{10}$	$4,41 \times 10^{10}$	$2,13 \times 10^{-12}$	$3,65 \times 10^{-11}$	$3,02 \times 10^{12}$	$1,13 \times 10^{10}$	$7,24 \times 10^9$	$2,23 \times 10^{-13}$	$2,35 \times 10^{-12}$
200	$2,47 \times 10^{-13}$	$3,17 \times 10^9$	$1,79 \times 10^{10}$	$1,50 \times 10^{10}$	$2,25 \times 10^{-13}$	$1,22 \times 10^{-11}$	$5,56 \times 10^{11}$	$9,94 \times 10^8$	$8,99 \times 10^8$	$4,14 \times 10^{-14}$	$2,67 \times 10^{-13}$
250	$7,76 \times 10^{-14}$	$3,91 \times 10^9$	$3,31 \times 10^{10}$	$2,70 \times 10^{10}$	$7,29 \times 10^{-13}$	$1,33 \times 10^{-11}$	$1,17 \times 10^{12}$	$3,06 \times 10^9$	$2,58 \times 10^9$	$6,38 \times 10^{-14}$	$7,92 \times 10^{-13}$
300	$1,74 \times 10^{-12}$	$2,08 \times 10^{11}$	$4,83 \times 10^{10}$	$3,88 \times 10^{10}$	$5,14 \times 10^{-13}$	$1,42 \times 10^{-11}$	$1,82 \times 10^{12}$	$6,34 \times 10^9$	$5,13 \times 10^9$	$8,90 \times 10^{-14}$	$6,03 \times 10^{-13}$
ACCD 350	$3,17 \times 10^{-12}$	$6,70 \times 10^{11}$	$6,20 \times 10^{10}$	$4,95 \times 10^{10}$	$4,52 \times 10^{-13}$	$1,49 \times 10^{-11}$	$2,38 \times 10^{12}$	$1,05 \times 10^{10}$	$8,29 \times 10^9$	$1,17 \times 10^{-13}$	$5,69 \times 10^{-13}$
400	$4,98 \times 10^{-12}$	$1,57 \times 10^{12}$	$7,37 \times 10^{10}$	$5,87 \times 10^{10}$	$3,88 \times 10^{-13}$	$1,55 \times 10^{-11}$	$2,81 \times 10^{12}$	$1,52 \times 10^{10}$	$1,18 \times 10^{10}$	$1,48 \times 10^{-13}$	$5,36 \times 10^{-13}$
450	$7,00 \times 10^{-12}$	$2,91 \times 10^{12}$	$8,35 \times 10^{10}$	$6,66 \times 10^{10}$	$3,43 \times 10^{-13}$	$1,59 \times 10^{-11}$	$3,10 \times 10^{12}$	$2,00 \times 10^{10}$	$1,55 \times 10^{10}$	$1,80 \times 10^{-13}$	$5,23 \times 10^{-13}$
500	$8,92 \times 10^{-12}$	$4,54 \times 10^{12}$	$9,18 \times 10^{10}$	$7,34 \times 10^{10}$	$3,13 \times 10^{-13}$	$1,63 \times 10^{-11}$	$3,27 \times 10^{12}$	$2,49 \times 10^{10}$	$1,92 \times 10^{10}$	$2,17 \times 10^{-13}$	$5,30 \times 10^{-13}$

La menor energía de estabilización de los complejos pre-barrera y puntos de silla utilizando el conjunto de bases ACCD da como resultado que los valores de k_{-1} , $k_2^{(cen)}$ y $k_2^{(tar)}$ sean mayores debido a las menores barreras de energías, y por lo tanto la suma $k_{-1} + k_2^{(cen)} + k_2^{(tar)}$ contribuye a disminuir los valores del coeficiente de velocidad global.

Por otro lado, los valores de k_1 son calculados considerando los valores de k_{-1} , los cuales son mayores al nivel de teoría BHandHLYP/ACCD debido a la menor barrera de energía para la reacción de descomposición, y la reversibilidad microscópica, en donde la diferencia en la energía libre de Gibbs entre el complejo CP π y los reactantes aislados es menor al nivel de teoría BHandHLYP/CCD, dando como resultado una mayor constante de equilibrio. Entre estas dos tendencias opuestas la constante de equilibrio prevalece, incrementando los valores de k_1 al nivel de teoría BHandHLYP/CCD.

Finalmente, si comparamos los coeficientes de velocidad calculados con el obtenido experimentalmente [13] de $5,70 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 298 K, los valores de los coeficientes de velocidad variacional canónicos son 9 y 95 veces menores empleando los niveles de teoría BHandHLYP/CCD y BHandHLYP/ACCD, respectivamente. Esto indica que es necesario refinar el modelo cinético para lograr una mejor descripción de los coeficientes de velocidad.

En la Tabla 5.4 se resumen los coeficientes de velocidad calculados aplicando la teoría variacional microcanónica (TVmC) en el intervalo de temperaturas 200-500 K. Se observa una dependencia negativa con la temperatura. Considerando los resultados obtenidos con el método TVmC/BHandHLYP/ACCD, se obtuvieron importantes mejoras empleando la teoría variacional microcanónica con respecto a los coeficientes de velocidad variacional canónicos.

Tabla 5.4. Coeficientes de velocidad variacional microcanónicos ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) k_{sup} , k_{inf} y k_{global} , calculados al nivel de teoría BHandHLYP, con las bases cc-pVDZ (CCD) y aug-cc-pVDZ (ACCD), para la reacción de adición del radical OH· al 3-buten-1-ol, como función de la temperatura (T en K).

	T	k_{sup}	k_{inf}	k_{global}
CCD	200	$3,20 \times 10^{-10}$	$7,85 \times 10^{-12}$	$3,28 \times 10^{-10}$
	250	$2,17 \times 10^{-10}$	$5,52 \times 10^{-12}$	$2,26 \times 10^{-10}$
	300	$1,44 \times 10^{-10}$	$4,69 \times 10^{-12}$	$1,49 \times 10^{-10}$
	350	$9,49 \times 10^{-11}$	$4,37 \times 10^{-12}$	$9,93 \times 10^{-11}$
	400	$6,38 \times 10^{-11}$	$4,27 \times 10^{-12}$	$6,81 \times 10^{-11}$
	450	$4,41 \times 10^{-11}$	$4,29 \times 10^{-12}$	$4,84 \times 10^{-11}$
	500	$3,16 \times 10^{-11}$	$4,39 \times 10^{-12}$	$3,60 \times 10^{-11}$
ACCD	200	$9,40 \times 10^{-11}$	$2,97 \times 10^{-11}$	$1,24 \times 10^{-10}$
	250	$5,40 \times 10^{-11}$	$1,75 \times 10^{-11}$	$7,15 \times 10^{-11}$
	300	$3,35 \times 10^{-11}$	$1,29 \times 10^{-11}$	$4,63 \times 10^{-11}$
	350	$2,21 \times 10^{-11}$	$1,07 \times 10^{-11}$	$3,28 \times 10^{-11}$
	400	$1,55 \times 10^{-11}$	$9,50 \times 10^{-12}$	$2,50 \times 10^{-11}$
	450	$1,14 \times 10^{-11}$	$8,90 \times 10^{-12}$	$2,03 \times 10^{-11}$
	500	$8,90 \times 10^{-12}$	$8,65 \times 10^{-12}$	$1,76 \times 10^{-11}$

A 298 K, los coeficientes de velocidad calculados son $1,51 \times 10^{-10}$ y $4,7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ (a los niveles de teoría TVmC/BHandHLYP/CCD y TVmC/BHandHLYP/ACCD, respectivamente); este último en muy buen acuerdo con el resultado obtenido experimentalmente [13].

La Figura 5.6 muestra los coeficientes de velocidad calculados al nivel de teoría TVC y TVmC (en ambos casos, obtenidos a partir de las propiedades moleculares, y energías predichas al nivel de teoría BHandHLYP/aug-cc-pVDZ), junto a los coeficientes de velocidad determinados experimentalmente, representados en un gráfico de Arrhenius

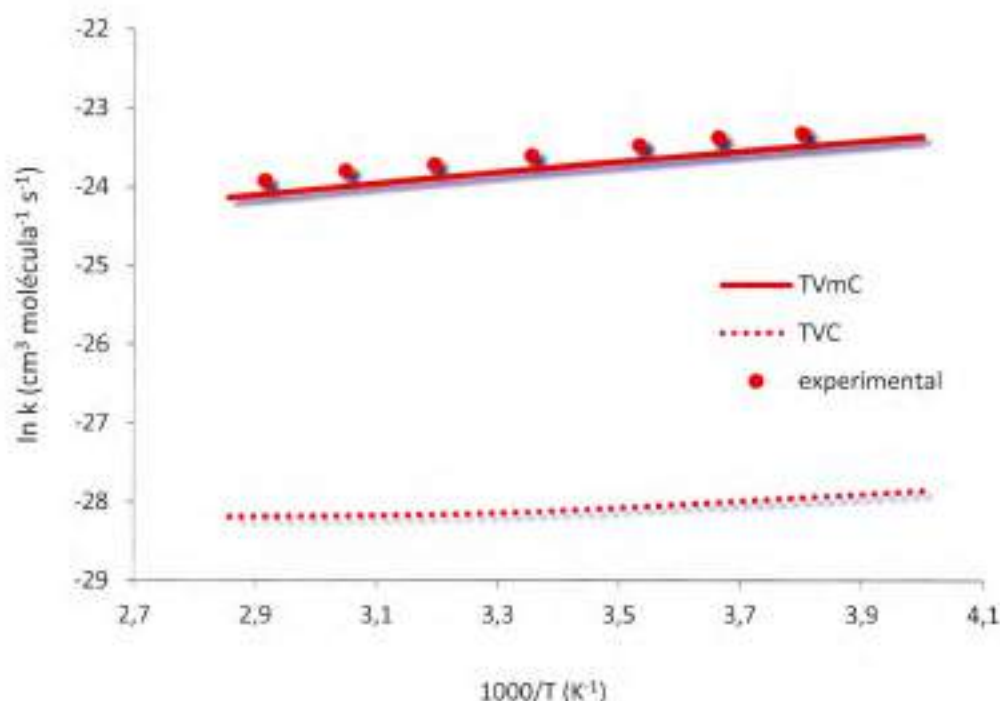



Figura 5.6. Coeficientes de velocidad variacional canónicos y microcanónicos, y coeficientes de velocidad obtenidos experimentalmente, para la reacción $31\text{BO} + \text{OH}$, en unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, como función de la temperatura, T (en K). Los coeficientes de velocidad teóricos fueron calculados en base al método BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.

En la Figura 5.6 se puede observar que los coeficientes de velocidad calculados empleando el método TVmC/BHandHLYP/ACCD se encuentran en muy buen acuerdo con los valores experimentales. Estos coeficientes de velocidad pueden expresarse de

acuerdo a la ecuación 5.42, en buen acuerdo con la ecuación de Arrhenius obtenida experimentalmente (los parámetros, en unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ y kJ/mol):


$$k(T) = 0,44 \times 10^{-11} \exp\left(\frac{5,87}{RT}\right)$$

(ec. 5.42)

5.4.4. Reacción del Radical OH· con el Alqueno y el Alcohol Insaturado: Comparación Cinética.

Dado que ambos conformeros del 1-buteno pueden contribuir a la cinética de la reacción, se consideró un mecanismo con ambos puntos de partida. Por otra parte, los puntos estacionarios muestran imágenes especulares no superponibles y por lo tanto, cada degeneración de la reacción se supone igual a 2.

Para el primer conformero 1B_1, los pasos de reacción son los mismos que los obtenidos para el mecanismo de la reacción $31\text{BO} + \text{OH}\cdot$ y los correspondientes coeficientes de velocidad k_1 , k_{-1} , $k_2^{(\text{cen})}$ y $k_2^{(\text{ter})}$ se calcularon para la adición del radical OH· por arriba y por debajo del plano que contiene al doble enlace del alqueno. El coeficiente de velocidad global k_1^{global} , se calculó como la suma de los coeficientes de velocidad $k_{\text{sup}}^{(1)}$ y $k_{\text{inf}}^{(1)}$.

Para el segundo conformero 1B_2, el ataque del radical OH· por encima y por debajo del plano que contiene al doble enlace es indistinguible y por lo tanto, los correspondientes coeficientes de velocidad k_1 , k_{-1} , $k_2^{(\text{cen})}$ y $k_2^{(\text{ter})}$, conducen directamente al coeficiente de velocidad k_2^{global} .

Finalmente, el coeficiente de velocidad global k_{global} , se calcula a partir de los coeficientes de velocidad global obtenidos para cada conformero $k_1^{(\text{global})}$ y $k_2^{(\text{global})}$ y la población de los mismos a cada temperatura.

En la Tabla 5.5, se muestran los coeficientes de velocidad k_1 , k_{-1} , $k_2^{(\text{ceni})}$ y $k_2^{(\text{ter})}$, calculados con la teoría variacional canónica para la reacción de ambos conformeros del 1-buteno con el radical OH·. En la Tabla 5.6 se resumen los coeficientes de velocidad globales $k_1^{(\text{global})}$, $k_2^{(\text{global})}$ y k_{global} calculados por los métodos variacional canónico y microcanónico.

A 298K, el coeficiente de velocidad determinado por el método TVC/BHandHLYP es $7,78 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $9,22 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, empleando los conjuntos de bases cc-pVDZ y aug-cc-pVDZ, respectivamente. Estos valores son 40 veces menores que el valor experimental ($3,14 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [10] y no se observa el comportamiento no-Arrhenius esperado. Al nivel de teoría TVmC/BHandHLYP/ACCD el coeficiente de velocidad calculado a 298 K, es $3,95 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, valor que se encuentra en buen acuerdo con el dato experimental.

Tabla 5.5. Coeficientes de velocidad variacional canónicos k_1 ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$), k_{-1} , $k_2^{(ceni)}$ y $k_2^{(ter)}$ (s^{-1}), y k_{sup} , k_{int} y k_{global} ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$), calculados al nivel de teoría BHandHLYP con los conjuntos de bases cc-pVDZ (CCD) y aug-cc-pVDZ (ACCD), para la reacción de adición del radical OH a los conformeros 1B_1 y 1B_2 de 1-buteno, como función de la temperatura (T, en K)

T (K)	1B_1 ^{sup}				1B_1 ^{inf}				1B_2			
	k_1	k_{-1}	$k_2(c)$	$k_2(t)$	k_1	k_{-1}	$k_2(c)$	$k_2(t)$	k_1	k_{-1}	$k_2(c)$	$k_2(t)$
200	$3,65 \times 10^{-12}$	$2,52 \times 10^0$	$5,30 \times 10^7$	$1,11 \times 10^8$	$3,44 \times 10^{-12}$	$6,29 \times 10^9$	$1,33 \times 10^8$	$1,12 \times 10^8$	$2,51 \times 10^{13}$	$2,04 \times 10^9$	$2,73 \times 10^9$	$1,35 \times 10^8$
250	$4,74 \times 10^{-12}$	$2,11 \times 10^{10}$	$3,44 \times 10^8$	$6,29 \times 10^8$	$5,52 \times 10^{-12}$	$4,77 \times 10^{10}$	$6,81 \times 10^8$	$6,83 \times 10^8$	$4,07 \times 10^{13}$	$1,96 \times 10^{10}$	$1,43 \times 10^9$	$7,48 \times 10^8$
300	$5,58 \times 10^{-12}$	$8,15 \times 10^{10}$	$1,18 \times 10^9$	$1,96 \times 10^9$	$8,11 \times 10^{-12}$	$1,87 \times 10^{11}$	$1,99 \times 10^9$	$2,24 \times 10^9$	$5,98 \times 10^{13}$	$8,93 \times 10^{10}$	$4,28 \times 10^9$	$2,30 \times 10^9$
350	$6,22 \times 10^{-12}$	$2,03 \times 10^{11}$	$2,83 \times 10^9$	$4,35 \times 10^9$	$1,13 \times 10^{11}$	$4,99 \times 10^{11}$	$4,25 \times 10^9$	$5,16 \times 10^9$	$8,21 \times 10^{13}$	$2,63 \times 10^{11}$	$9,31 \times 10^9$	$5,05 \times 10^9$
400	$6,71 \times 10^{-12}$	$3,87 \times 10^{11}$	$5,42 \times 10^9$	$7,84 \times 10^9$	$1,47 \times 10^{11}$	$1,02 \times 10^{12}$	$7,46 \times 10^9$	$9,57 \times 10^9$	$1,07 \times 10^{13}$	$5,88 \times 10^{11}$	$1,66 \times 10^{10}$	$9,04 \times 10^9$
450	$7,10 \times 10^{-12}$	$6,18 \times 10^{11}$	$8,95 \times 10^9$	$1,23 \times 10^{10}$	$1,90 \times 10^{11}$	$1,83 \times 10^{12}$	$1,15 \times 10^{10}$	$1,54 \times 10^{10}$	$1,35 \times 10^{13}$	$1,09 \times 10^{12}$	$2,61 \times 10^{10}$	$1,41 \times 10^{10}$
500	$7,42 \times 10^{-12}$	$8,77 \times 10^{11}$	$1,34 \times 10^{10}$	$1,77 \times 10^{10}$	$2,39 \times 10^{11}$	$2,92 \times 10^{12}$	$1,63 \times 10^{10}$	$2,24 \times 10^{10}$	$1,63 \times 10^{13}$	$1,76 \times 10^{12}$	$3,74 \times 10^{10}$	$2,01 \times 10^{10}$
200	$2,46 \times 10^{-12}$	$5,77 \times 10^{10}$	$6,81 \times 10^8$	$3,21 \times 10^9$	$4,14 \times 10^{-12}$	$5,23 \times 10^{10}$	$1,18 \times 10^9$	$1,89 \times 10^9$	$4,07 \times 10^{13}$	$4,84 \times 10^{10}$	$9,64 \times 10^9$	$1,84 \times 10^9$
250	$3,97 \times 10^{-12}$	$2,37 \times 10^{11}$	$2,35 \times 10^9$	$8,62 \times 10^9$	$4,99 \times 10^{-12}$	$1,52 \times 10^{11}$	$3,49 \times 10^9$	$5,11 \times 10^9$	$6,63 \times 10^{13}$	$2,10 \times 10^{11}$	$5,80 \times 10^9$	$4,98 \times 10^9$
300	$5,79 \times 10^{-12}$	$6,10 \times 10^{11}$	$5,32 \times 10^9$	$1,63 \times 10^{10}$	$5,73 \times 10^{-12}$	$2,97 \times 10^{11}$	$7,07 \times 10^9$	$9,70 \times 10^9$	$9,60 \times 10^{13}$	$5,53 \times 10^{11}$	$5,62 \times 10^9$	$9,48 \times 10^9$
350	$8,02 \times 10^{-12}$	$1,21 \times 10^{12}$	$9,45 \times 10^9$	$2,53 \times 10^{10}$	$6,31 \times 10^{-12}$	$4,56 \times 10^{11}$	$1,16 \times 10^{10}$	$1,51 \times 10^{10}$	$1,32 \times 10^{13}$	$1,12 \times 10^{12}$	$9,17 \times 10^9$	$1,49 \times 10^{10}$
400	$1,07 \times 10^{-11}$	$2,03 \times 10^{12}$	$1,45 \times 10^{10}$	$3,48 \times 10^{10}$	$6,71 \times 10^{-12}$	$5,99 \times 10^{11}$	$1,68 \times 10^{10}$	$2,08 \times 10^{10}$	$1,75 \times 10^{13}$	$1,90 \times 10^{12}$	$1,32 \times 10^{10}$	$2,06 \times 10^{10}$
450	$1,37 \times 10^{-11}$	$3,05 \times 10^{12}$	$2,01 \times 10^{10}$	$4,43 \times 10^{10}$	$6,90 \times 10^{-12}$	$7,06 \times 10^{11}$	$2,22 \times 10^{10}$	$2,65 \times 10^{10}$	$2,25 \times 10^{13}$	$2,87 \times 10^{12}$	$1,74 \times 10^{10}$	$2,65 \times 10^{10}$
500	$1,72 \times 10^{-11}$	$4,21 \times 10^{12}$	$2,61 \times 10^{10}$	$5,33 \times 10^{10}$	$6,88 \times 10^{-12}$	$7,65 \times 10^{11}$	$2,78 \times 10^{10}$	$3,20 \times 10^{10}$	$2,82 \times 10^{13}$	$4,01 \times 10^{12}$	$2,17 \times 10^{10}$	$3,22 \times 10^{10}$

CCD

ACCD

Tabla 5.6. Coeficientes de velocidad variacional canónicos y microcanónicos $k_{sup}^{(1)}$, $k_{inf}^{(1)}$, $k_{global}^{(1)}$, $k_{global}^{(2)}$ y k_{global} ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$), calculados al nivel de teoría BHandHLYP con los conjuntos de bases cc-pVDZ (CCD) y aug-cc-pVDZ (ACCD), para la reacción de adición del radical OH· a los conformeros 1B_1 y 1B_2 de 1-buteno, como función de la temperatura (T, en K).

T (K)	CVT					mCVT				
	$k_{sup}^{(1)}$	$k_{inf}^{(1)}$	$k_{global}^{(1)}$	$k_{global}^{(2)}$	k_{global}	$k_{sup}^{(1)}$	$k_{inf}^{(1)}$	$k_{global}^{(1)}$	$k_{global}^{(2)}$	k_{global}
200	$4,46 \times 10^{-13}$	$2,58 \times 10^{-13}$	$7,04 \times 10^{-13}$	$8,35 \times 10^{-13}$	$7,22 \times 10^{-13}$	$9,76 \times 10^{-12}$	$6,91 \times 10^{-12}$	$1,67 \times 10^{-11}$	$2,23 \times 10^{-11}$	$1,74 \times 10^{-11}$
250	$4,18 \times 10^{-13}$	$3,07 \times 10^{-13}$	$7,25 \times 10^{-13}$	$8,13 \times 10^{-13}$	$7,38 \times 10^{-13}$	$6,40 \times 10^{-12}$	$5,35 \times 10^{-12}$	$1,18 \times 10^{-11}$	$1,49 \times 10^{-11}$	$1,22 \times 10^{-11}$
300	$4,14 \times 10^{-13}$	$3,59 \times 10^{-13}$	$7,73 \times 10^{-13}$	$8,20 \times 10^{-13}$	$7,81 \times 10^{-13}$	$4,93 \times 10^{-12}$	$4,67 \times 10^{-12}$	$9,60 \times 10^{-12}$	$1,15 \times 10^{-11}$	$9,91 \times 10^{-12}$
CCD 350	$4,25 \times 10^{-13}$	$4,18 \times 10^{-13}$	$8,43 \times 10^{-13}$	$8,50 \times 10^{-13}$	$8,44 \times 10^{-13}$	$4,18 \times 10^{-12}$	$4,39 \times 10^{-12}$	$8,57 \times 10^{-12}$	$9,74 \times 10^{-12}$	$8,77 \times 10^{-12}$
400	$4,45 \times 10^{-13}$	$4,81 \times 10^{-13}$	$9,26 \times 10^{-13}$	$8,95 \times 10^{-13}$	$9,20 \times 10^{-13}$	$3,79 \times 10^{-12}$	$4,31 \times 10^{-12}$	$8,10 \times 10^{-12}$	$8,78 \times 10^{-12}$	$8,22 \times 10^{-12}$
450	$4,73 \times 10^{-13}$	$5,50 \times 10^{-13}$	$1,02 \times 10^{-12}$	$9,62 \times 10^{-13}$	$1,01 \times 10^{-12}$	$3,59 \times 10^{-12}$	$4,35 \times 10^{-12}$	$7,94 \times 10^{-12}$	$8,25 \times 10^{-12}$	$8,00 \times 10^{-12}$
500	$5,07 \times 10^{-13}$	$6,24 \times 10^{-13}$	$1,13 \times 10^{-12}$	$1,03 \times 10^{-12}$	$1,11 \times 10^{-12}$	$3,51 \times 10^{-12}$	$4,48 \times 10^{-12}$	$7,99 \times 10^{-12}$	$7,98 \times 10^{-12}$	$7,99 \times 10^{-12}$
200	$3,11 \times 10^{-13}$	$4,59 \times 10^{-13}$	$7,70 \times 10^{-13}$	$4,46 \times 10^{-13}$	$7,26 \times 10^{-13}$	$4,09 \times 10^{-11}$	$6,98 \times 10^{-11}$	$1,11 \times 10^{-10}$	$4,28 \times 10^{-11}$	$1,01 \times 10^{-10}$
250	$3,51 \times 10^{-13}$	$5,33 \times 10^{-13}$	$8,84 \times 10^{-13}$	$6,47 \times 10^{-13}$	$8,48 \times 10^{-13}$	$2,33 \times 10^{-11}$	$3,94 \times 10^{-11}$	$6,27 \times 10^{-11}$	$2,47 \times 10^{-11}$	$5,69 \times 10^{-11}$
300	$3,96 \times 10^{-13}$	$6,13 \times 10^{-13}$	$1,01 \times 10^{-12}$	$5,11 \times 10^{-13}$	$9,27 \times 10^{-13}$	$1,62 \times 10^{-11}$	$2,72 \times 10^{-11}$	$4,34 \times 10^{-11}$	$1,72 \times 10^{-11}$	$3,91 \times 10^{-11}$
ACCD 350	$4,47 \times 10^{-13}$	$6,99 \times 10^{-13}$	$1,15 \times 10^{-12}$	$5,56 \times 10^{-13}$	$1,05 \times 10^{-12}$	$1,27 \times 10^{-11}$	$2,12 \times 10^{-11}$	$3,39 \times 10^{-11}$	$1,35 \times 10^{-11}$	$3,04 \times 10^{-11}$
400	$5,06 \times 10^{-13}$	$7,92 \times 10^{-13}$	$1,30 \times 10^{-12}$	$6,12 \times 10^{-13}$	$1,18 \times 10^{-12}$	$1,09 \times 10^{-11}$	$1,80 \times 10^{-11}$	$2,89 \times 10^{-11}$	$1,15 \times 10^{-11}$	$2,58 \times 10^{-11}$
450	$5,67 \times 10^{-13}$	$8,91 \times 10^{-13}$	$1,46 \times 10^{-12}$	$6,77 \times 10^{-13}$	$1,32 \times 10^{-12}$	$9,80 \times 10^{-12}$	$1,62 \times 10^{-11}$	$2,60 \times 10^{-11}$	$1,03 \times 10^{-11}$	$2,32 \times 10^{-11}$
500	$6,37 \times 10^{-13}$	$9,97 \times 10^{-13}$	$1,63 \times 10^{-12}$	$7,48 \times 10^{-13}$	$1,47 \times 10^{-12}$	$9,18 \times 10^{-12}$	$1,51 \times 10^{-11}$	$2,43 \times 10^{-11}$	$9,61 \times 10^{-12}$	$2,16 \times 10^{-11}$

La Figura 5.7 muestra los coeficientes de velocidad calculados al nivel de teoría TVC y TVmC (en ambos casos, obtenidos a partir de las propiedades moleculares y energías predichas al nivel de teoría BHandHLYP/aug-cc-pVDZ), junto a los coeficientes de velocidad determinados experimentalmente, representados en un gráfico de Arrhenius.

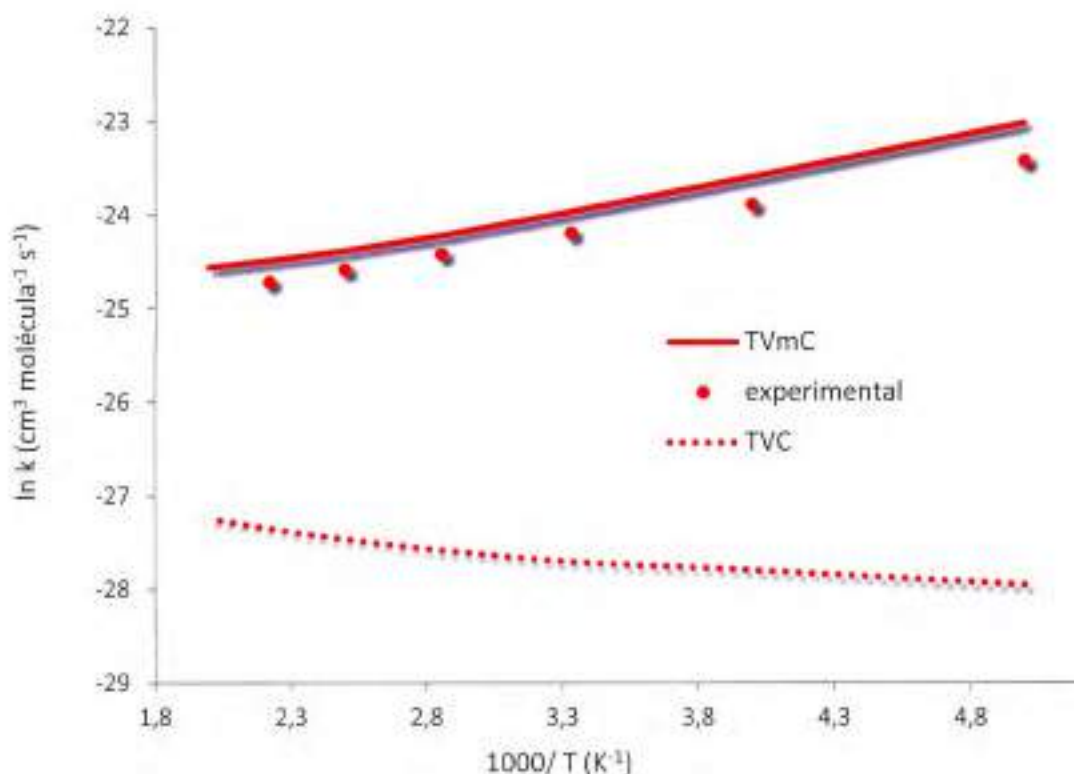



Figura 5.7. Coeficientes de velocidad variacional canónicos y microcanónicos y coeficientes de velocidad obtenidos experimentalmente para la reacción $1B + OH^-$, en unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, como función de la temperatura T (en K). Los coeficientes de velocidad teóricos fueron calculados en base al método BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.



Los coeficientes de velocidad calculados por este método disminuyen con el aumento de la temperatura y siguen la siguiente expresión (los parámetros están dados en unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ y kJ/mol):


$$k(T) = 0,71 \times 10^{-11} \exp\left(\frac{4,33}{RT}\right)$$

(ec. 5.43)

Los coeficientes de velocidad TVmC/BHandHLYP/ACCD para la reacción de 1-buteno + OH· se encuentran sobreestimados con respecto a los valores experimentales en el intervalo de temperatura 250-450 K. En el mismo intervalo de temperatura, los valores de los coeficientes de velocidad para la reacción 31BO + OH· están subestimados. A pesar de estas tendencias opuestas que muestran los resultados teóricos, los coeficientes de velocidad para la reacción 31BO + OH· pueden compararse con los de la reacción 1-buteno + OH·, observándose que a bajas temperaturas el alcohol reacciona con el radical OH· más rápidamente que el alqueno. Por ejemplo, a 298 K la relación de los coeficientes de velocidad $k_{\text{OH}}^{31\text{BO}} / k_{\text{OH}}^{1\text{B}}$ es 1,19; mientras que la misma relación calculada a partir de datos experimentales es igual a 1,52. A medida que la temperatura aumenta $k_{\text{OH}}^{31\text{BO}} / k_{\text{OH}}^{1\text{B}}$ disminuye, invirtiéndose la reactividad una vez alcanzados los 400 K con un valor de 0,97. A esta temperatura la reactividad del alcohol y del alqueno hacia el radical OH· es aproximadamente igual y se esperaría que con un incremento adicional de la temperatura, el alqueno reaccione más rápidamente que el alcohol.

Desafortunadamente no hay datos experimentales que apoyen esta predicción teórica, sin embargo, la extrapolación de las expresiones de Arrhenius experimentales, para la reacción del radical OH· con el alqueno y el alcohol sugieren que la inversión de la reactividad podría ocurrir cercano a los 500 K. La relación $k_{\text{OH}}^{31\text{BO}} / k_{\text{OH}}^{1\text{B}}$, calculada y experimental, se muestra en la Figura 5.8.

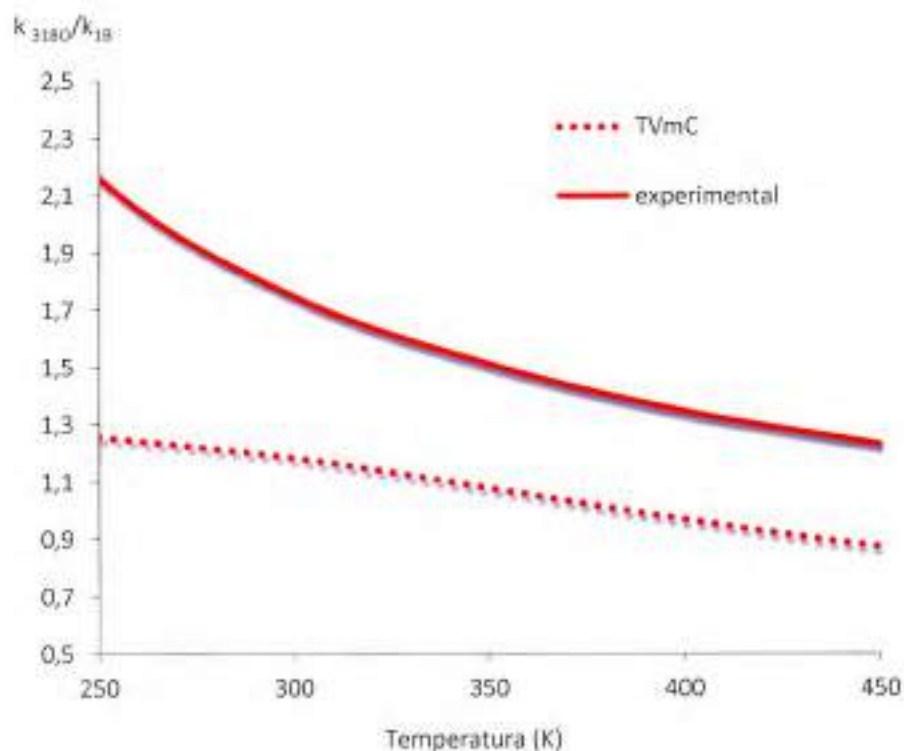


Figura 5.8. Relación $k_{\text{OH}}^{3180}/k_{\text{OH}}^{18}$ como función de la temperatura (K).

A bajas temperaturas la cinética de la reacción $31\text{BO} + \text{OH}\cdot$ está dominada por el canal de adición por arriba del plano que contiene al doble enlace, en donde los puntos estacionarios (CP_x y puntos de silla) se encuentran estabilizados por enlaces de tipo puente hidrógeno. A medida que la temperatura aumenta, también lo hace la contribución del canal de adición del radical $\text{OH}\cdot$, por debajo del doble enlace del alcohol, por lo tanto la estabilización de los complejos CP_x y puntos de silla, debido a enlaces tipo puente hidrógeno pierde importancia en la cinética de adición del radical $\text{OH}\cdot$; más aún, deja de ser un factor importante para regular la reactividad del alcohol insaturado con respecto a la de su alqueno análogo.

El buen acuerdo entre los datos experimentales y los resultados teóricos contribuyen a la validación de la metodología teórica empleada para el estudio de reacciones de adición del radical OH· a compuestos insaturados. Esto permite recomendar este procedimiento de cálculo para la predicción teórica de cualquier otra reacción en la cual, pasando a través de un complejo pre-barrera y un punto de silla, se forme un intermediario de reacción fuertemente estabilizado, o un producto.



5.5. Bibliografía

- [1] Seinfeld J., Pandis S. (2006). "Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change". Capítulo 6. Editorial: Wiley, New York, Estados Unidos.
- [2] Morris E., Niki H. Jr. (1971). "Reactivity of hydroxyl radicals with olefins". J. Phys. Chem., 75, 3640.
- [3] Pastrana A, Carr R Jr. (1975). "Kinetics of the reaction of hydroxyl radicals with ethylene, propylene, 1-butene and trans-2-butene". J. Phys. Chem., 79,765.
- [4] Atkinson R., Pitts J. Jr. (1975). "Rate constants for the reaction of OH radicals with propylene and the butenes over the temperature range 297-425 K". J. Chem. Phys., 63, 3591.
- [5] Davis D. (1977). "Investigation of Important Hydroxyl Radical Reactions in the Perturbed Troposphere". EPA-600/3-77-11.
- [6] Ravishankara A., Wagner S., Fischer S., Smith G., Schiff R., Watson R., Tesi G., Davis D. (1978). "A kinetics study of the reactions of OH with several aromatic and olefinic compounds". Int. J. Chem. Kin., 10, 783.
- [7] Nip W., Paraskevopoulos G. (1979). "Rates of OH radical reactions. VI. Reactions with C_3H_6 , 1- C_4H_8 and 1- C_5H_{10} at 297 K". J. Chem. Phys., 71, 2170.
- [8] Biermann H., Harris G., Pitts J. Jr. (1982). "Photoionization mass spectrometer studies of the collisionally stabilized product distribution in the reaction of hydroxyl radicals with selected alkenes at 298 K". J. Phys. Chem., 86, 2958.
- [9] Atkinson R., Aschmann S. (1984). "Rate constants for the reaction of OH radicals with a series of alkenes and dialkenes at 295 ± 1 K". Int. J. Chem. Kinet., 16, 1175.
- [10] Atkinson R. (1986). "Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions". Chem. Rev., 86, 69.

- [11] Atkinson R. (1989). "Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds". J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 1.
- [12] Papagni C., Arey J., Atkinson R. (2001). "Rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with a series of unsaturated alcohols". Int. J. Chem. Kinet., 33, 142.
- [13] Cometto P., Dalmaso P., Taccone R., Lane S., Oussar F., Daële V., Mellouki A., Le Bras G. (2008). "Rate coefficients for the reaction of OH with a series of unsaturated alcohols between 263 y 371 K". J. Phys. Chem. A, 112, 4444.
- [14] Du B., Feng C., Zhang W. Mu L. (2010). "Theoretical study of the mechanisms for the reaction of OH with $CH_2=CHCH_2CH_2OH$ ". Chem. Phys., 367, 52.
- [15] Alvarez-Idaboy R., Mora-Diez N., Vivier-Bunge A. (2000). "A quantum chemical and classical transition state theory explanation of negative activation energies in OH addition to substituted ethenes". J. Am. Chem. Soc., 122, 3715.
- [16] Born M., Oppenheimer J. (1927). Ann. Physik., 84, 457.
- [17] Hartree D. (1928). "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods". Proc. Cambridge Phil. Soc., 24, 89.
- [18] Levine I. (2001). "Química cuántica". 5ta. Edición. Capítulo 11. Editorial: Pearson Educación S. A., Madrid, España.
- [19] Roothaan C. (1951). "New developments in molecular orbital theory". Rev. Mod. Phys., 23, 69.
- [20] Moller C., Plesset M. (1934). "Note on an approximation treatment for many-electron systems". Phys., Rev., 46, 618.
- [21] Roothaan C. (1951). "New developments in molecular orbital theory". Rev. Mod. Phys. 23, 69.
- [22] Kohn W., Sham L. (1965). "Self-consistent equations including Exchange and correlation effects". Phys. Rev. A., 140, A1133.

- [23] Becke A. (1988). "Density-functional Exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior". *Phys. Rev. A*, 38, 3098.
- [24] Perdew J. (1986). "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas". *Phys. Rev. B*, 33, 8822.
- [25] Lee C., Yang W., Parr R. (1988). "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density". *Phys. Rev. B*, 37, 785.
- [26] Becke A. (1993). "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange". *J. Chem. Phys.*, 98, 1372.
- [27] Čížek J. (1969). "On the use of the cluster expansion and the technique of diagrams in calculations of correlation effects and molecules". *Adv. Chem. Phys.*, 14, 35.
- [28] Čížek J., Paldus J. (1971). "Correlation problems in atomic and molecular systems III. Rederivation of the coupled-pair many-electron theory using the traditional quantum chemical methods". *Int. J. Quantum Chem.*, 5, 359.
- [29] Čížek J., Paldus J. (1980). "Coupled cluster approach". *Phys. Scripta*, 21, 251.
- [30] Barbosa T., Nieto J., Cometto P., Lane S., Bauerfeldt G., Arbilla G. (2014). "Theoretical calculations of the kinetics of the OH reaction with 2-methyl-2-propen-1-ol and its alkene analogs". *RSC Adv.*, 4, 20830.
- [31] Frisch M., Trucks G., Schlegel H., Scuseria G., Robb M., Cheeseman J., G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Blondo, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.R. J.A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kund, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, Dapprich S., Daniels A., Farkas Ö.,

Foresman J., Ortiz J., Cioslowski J., Fox D. (2009), *Gaussian09, revision A.02*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT.

[32] Truhlar D., Garret B. (1984). *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 35, 159.

[33] Oliveira R., Bauerfeldt G. (2012). "Implementation of a variational code for the calculation of rate constants and application to barrierless dissociation and radical recombination reactions: $\text{CH}_3\text{OH}=\text{CH}_3 + \text{OH}$ ". *Int. J. Quantum Chem.*, 112, 3132.

[34] Steinfeld J., Francisco J. Hase W. (1999). "Chemical Kinetics and Dynamics". Capítulo 10. Editorial: Upper Saddle River, New Jersey, Estados Unidos.

[35] Zhu L., Hase W. (1990). "Comparison of models for calculating the RRKM unimolecular rate constants $k(E, J)$ ". *Chem. Phys. Lett.* 1990, 175, 117.

[36] Greenwald E., North S., Georgievskii Y., Klippenstein S. (2005). "Two transition state model for radical - Molecule Reactions: A case study of the addition of OH to C_2H_4 ". *J. Phys. Chem. A*, 109, 6031.

[37] Singleton D., Cvetanovic R. (1976). "Temperature dependence of the reaction of oxygen atoms with olefins". *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 6812.

[38] Alvarez-Idaboy J., Mora-Diez N., Boyd R., Vivier-Bunge A. (2001). "On the importance of prereactive complexes in molecule-radical reactions: hydrogen abstraction from aldehydes by OH". *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 2018.

[39] Piqueras M., Crespo R., Nebot-Gil I. Tomás F. (2001). "Thermochemical analysis of the $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ reaction using accurate theoretical methods". *J. Mol. Struct-Theochem.* 537, 199.

SCIENCE

Conclusiones

Se resumen a continuación las principales conclusiones que pueden extraerse de este trabajo de investigación:

Primera. Con respecto a la determinación del rendimiento molar de butiraldehído, producto de la reacción de 1-penteno con el radical $\text{OH}\cdot$, el muy buen acuerdo entre los datos existentes en literatura y los resultados obtenidos experimentalmente en este trabajo de tesis, empleando una cámara de simulación atmosférica de gran volumen construida en nuestro laboratorio, fue utilizado para evaluar el correcto funcionamiento del reactor. Esto permitió llevar a cabo en este sistema el estudio de los productos de reacciones de interés atmosférico en fase gaseosa, a presión atmosférica y temperatura ambiente, empleando cromatografía gaseosa con detección por ionización de llama y de espectrometría de masas como sistemas de detección.

Segunda. La puesta a punto de la técnica de SPME y SPME con derivatización permitió la identificación y cuantificación de los productos de las reacciones estudiadas.

Tercera. La identificación y cuantificación de los productos de las reacciones de oxidación iniciadas por el radical $\text{OH}\cdot$, de los alcoholes insaturados 2-metil-2-propen-1-ol y 3-metil-3-buten-1-ol, a presión atmosférica y temperatura ambiente, constituye el primer estudio experimental de la determinación cualitativa y cuantitativa de los productos primarios de estas reacciones. Los resultados obtenidos indican que la vía principal de reacción a 298 K es la adición del radical $\text{OH}\cdot$ al doble enlace del alcohol, siendo la abstracción de un átomo de hidrógeno, un canal de reacción minoritario. Los productos derivan de la ruptura de un enlace C-C en el radical formado tras la adición del radical $\text{OH}\cdot$ al alcohol.

Cuarta. Considerando los rendimientos de los productos observados, en ninguna de las reacciones estudiadas se alcanzó un balance de masa de carbono del 100 %. Esto implica que deben existir otras vías de reacción presentes en el mecanismo que no son detectables con nuestro sistema experimental.

Quinta. Los productos mayoritarios detectados son aldehidos y cetonas. Estos compuestos son fotoquímicamente reactivos, dando lugar a contaminantes secundarios (O_3 , peroxiacilnitratos, etc.), pudiendo tener efectos contaminantes similares o mayores que los ocasionados por sus precursores.

Sexta. Los resultados obtenidos este trabajo de tesis en referencia al estudio de los coeficientes de velocidad de las reacciones del radical $OH\cdot$ con formaldehído, 1-hidroxi-propan-2-ona, metacroleína, 4-hidroxi-butan-2-ona y 2,3-dihidro-4-metil-furano (productos de las reacciones del 2-metil-2-propen-1-ol y 3-metil-3-buten-1-ol con el radical $OH\cdot$), mediante una técnica cinética indirecta con formación *in situ* de los reactantes, están en buen acuerdo con los existentes en literatura, lo que permite suponer que el procedimiento seguido puede ser utilizado para estimar los coeficientes de velocidad de las reacciones de compuestos no disponibles comercialmente.

Séptima. El valor medido para el coeficiente de velocidad de la reacción *trans*-3-hexen-1-ol + $OH\cdot \rightarrow$ productos, empleando una técnica cinética relativa, se encuentra en buen acuerdo con el existente en literatura, mientras que este trabajo constituye la primera determinación experimental para el coeficiente de velocidad de la reacción *cis*-2-hexen-1-ol + $OH\cdot \rightarrow$ productos.

Octava. Los tiempos de vida atmosféricos globales calculados para los alcoholes *cis*-2-hexen-1-ol y *trans*-3-hexen-1-ol indican que los mismos podrán ser efectivamente removidos en la troposfera y cerca de sus fuentes de emisión. Debido a esta relativa corta persistencia en la atmósfera, las contribuciones de estos compuestos a la destrucción del ozono estratosférico o al calentamiento global pueden ser considerados despreciables. Sin embargo en zonas "ricas" en NO_x podrán contribuir a la formación de ozono troposférico, disminuyendo la calidad del aire y consecuentemente afectando la vida de los seres vivos.

Novena. En el cálculo de los coeficientes de velocidad variacional canónicos y microcanónicos para las reacciones del radical $OH\cdot$ con el alcohol insaturado 3-buten-1-ol y su alqueno análogo 1-buteno, empleando el nivel de teoría BHandHLYP, la dinámica de la reacción de adición del radical $OH\cdot$ a los compuestos insaturados se describe por la formación inicial de un complejo pre-barrera tipo π , para transformarse luego en un compuesto intermediario de adición, pasando a través de un punto de silla.

Décima. El grupo funcional OH· en el alcohol 3-buten-1-ol juega un papel fundamental en la estabilización de algunos de los complejos pre-barrera, intermediarios y puntos de silla, en la superficie de energía potencial de la reacción 3-buten-1-ol + OH·, lo que no se observa en la reacción 1-buteno + OH·. Este hecho explicaría la mayor reactividad hacia el radical OH· que presenta el alcohol frente al alqueno. Empleando el método del estado de transición variacional microcanónico, al nivel de teoría BHandHLYP/aug-cc-pVDZ, ambas reacciones mostraron comportamiento no-Arrhenius, tal como es observado en forma experimental.

Décimo primera. Cabe destacar que los resultados obtenidos en este trabajo de tesis contribuyen a aumentar la base de datos existente para reacciones de interés atmosférico, empleada para mejorar la calidad de los modelos atmosféricos.

Publicaciones Científicas

Silvina A. Peirone, Pablo M. Cometto, Silvia I. Lane **(2014)**. "*Carbonyl primary products yields and mechanisms of the OH-initiated photo-oxidation of 1-pentene and 2-methyl-2-propen-1-ol*". Chem.Phys.Chem., 15, 3848. DOI: 10.1002/cphc.201402159

Silvina A. Peirone, Javier A. Barrera, Raúl A. Taccone, Pablo M. Cometto, Silvia I. Lane. **(2014)**. "*Relative rate coefficients of OH radical reactions with (Z)-2-hexen-1-ol and (E)-3-hexen-1-ol. Atmospheric Implications*". Atmos. Environ., 85, 92. DOI:10.1016/j.atmosenv.2013.11.076

Silvina Peirone, Jorge D. Nieto, Pablo Cometto, Thaís da Silva Barbosa, Glauco Favilla Bauerfeldt, Graciela Arbilla, Silvia Lane. **(2015)**. "*Comparative Kinetics of the 3-buten-1-ol and 1-butene reactions with OH Radicals: A Density Functional Theory/RRKM Investigation*". J. Phys. Chem. A 119, 3171. DOI: 10.1021/jp5 12544x.

THE
S
E
C
O
N
D
V
O
L
U
M
E

Anexo I: Cálculo de la concentración de los reactivos en el reactor

Para llevar a cabo el estudio de productos de reacción, es indispensable calcular la concentración de los reactivos que se introducen en el reactor. Dicho cálculo se basa en suponer un comportamiento ideal de los gases con los cuales se trabaja; de este modo se cumple que:

$$n = \frac{P V}{R T}$$

(ec. A1.1)

donde n es el número de moles del gas, P es la presión (en atmósferas), V es el volumen (en litros), R es la constante de los gases ideales ($0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) y T es la temperatura (en Kelvin).

El número de moles de cada gas, que se introduce en el reactor, y que proviene desde un balón de volumen calibrado en la línea de vacío, puede calcularse de acuerdo a la siguiente expresión:

$$n_{gas} = \frac{P_{gas} V_{balón}}{RT}$$

(ec. A1.2)

donde P_{gas} es la presión del gas en el balón de volumen calibrado y $V_{balón}$ es el volumen del balón de volumen calibrado.

Por lo tanto, el número de moléculas del gas, en el volumen del balón será:

$$N_{gas} = N_{AV} \frac{P_{gas} \cdot V_{balón}}{RT}$$

(ec. A1.3)

donde N_{AV} es el número de Avogadro.

Así, la concentración de cada gas, en el reactor será:

$$[C] = N_{AV} \frac{P_{gas} \cdot V_{balón}}{(V_{reactor})RT \times 10^{-3}} \text{ (moléculas cm}^{-3}\text{)}$$

(ec. A1.4)

donde $V_{reactor}$ es el volumen del reactor.

Anexo II: Síntesis de Etil nitrito

El etil nitrito fue sintetizado (ver reacción AII.1), de acuerdo al método descrito por Atkinson R. y colaboradores (1981) [1]. El procedimiento seguido consistió en el agregado gota a gota de 30 mL de H₂SO₄ 50% (Cicarelli 98% Pro Análisis, CAS: 7664-93-9), desde una ampolla de decantación, a un balón conteniendo una solución formada por 30 mL de CH₃CH₂OH (Cicarelli 99%, CAS: 64-17-5) y 20 mL de H₂O saturada de NaNO₂ (Cicarelli Pro Analysis, CAS: 7632-00-0).



El CH₃CH₂OH producido es arrastrado por una corriente de nitrógeno ultra-puro, haciéndolo pasar a través de una serie de trampas, la primera, conteniendo una solución saturada de NaOH, para eliminar el H₂SO₄, la segunda, CaCl₂ anhidro, y finalmente, la última, es una trampa sumergida en nitrógeno líquido, en la cual se recolecta el CH₃CH₂ONO producido.

El etil nitrito, a continuación, es desgasificado, destilado al vacío y almacenado en nitrógeno líquido, en oscuridad.

[1] Atkinson R., William C., Winer A., Pitts J. Jr. (1981). "An Experimental Protocol for the Determination of OH Radical Rate Constants with Organics Using Methyl Nitrite Photolysis as an OH Radical Source". *Journal of the Air Pollution Control Association*, 31, 1090.

Anexo III: Espectros de masas, obtenidos experimentalmente, correspondientes a cada uno de los productos identificados, en el estudio de las reacciones del radical $\text{OH}\cdot$ con los alcoholes 221MPO y 331MBO.

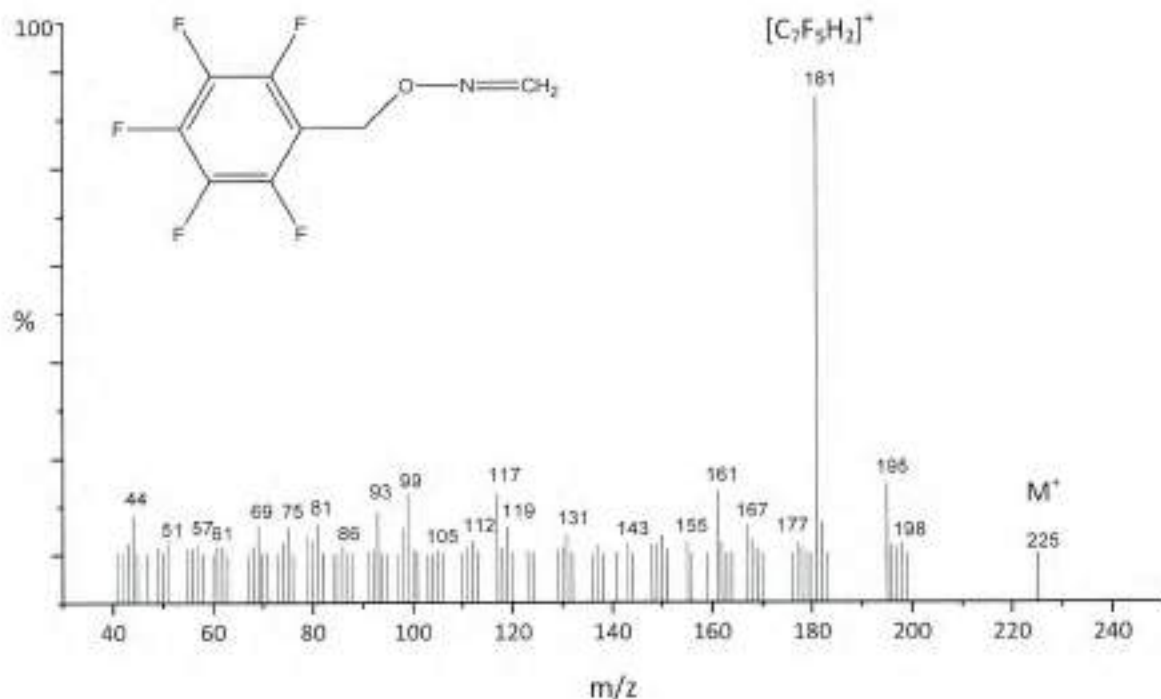


Figura AIII.1: Espectro de masas, obtenido experimentalmente, correspondiente al producto identificado como la oxima de HCHO (reacción 3.1 y 3.2).

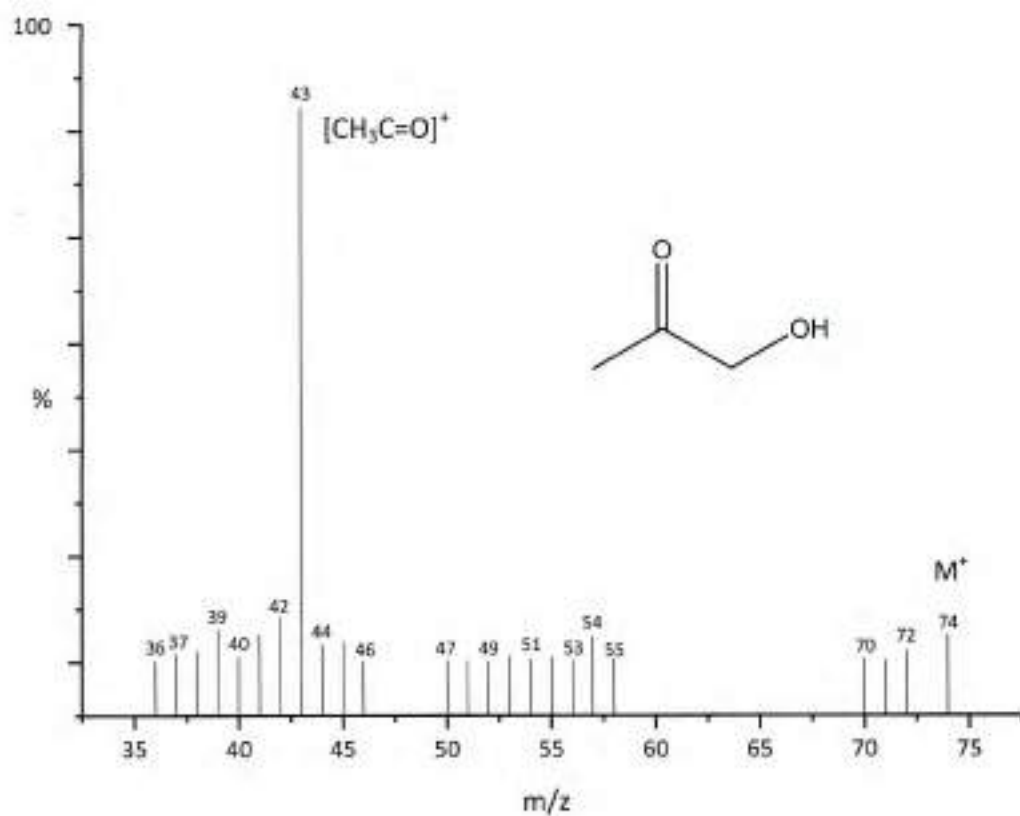


Figura AIII.2: Espectro de masas, obtenido experimentalmente, correspondiente al producto identificado como 1-hidroxi-propan-2-ona (reacción 3.1).

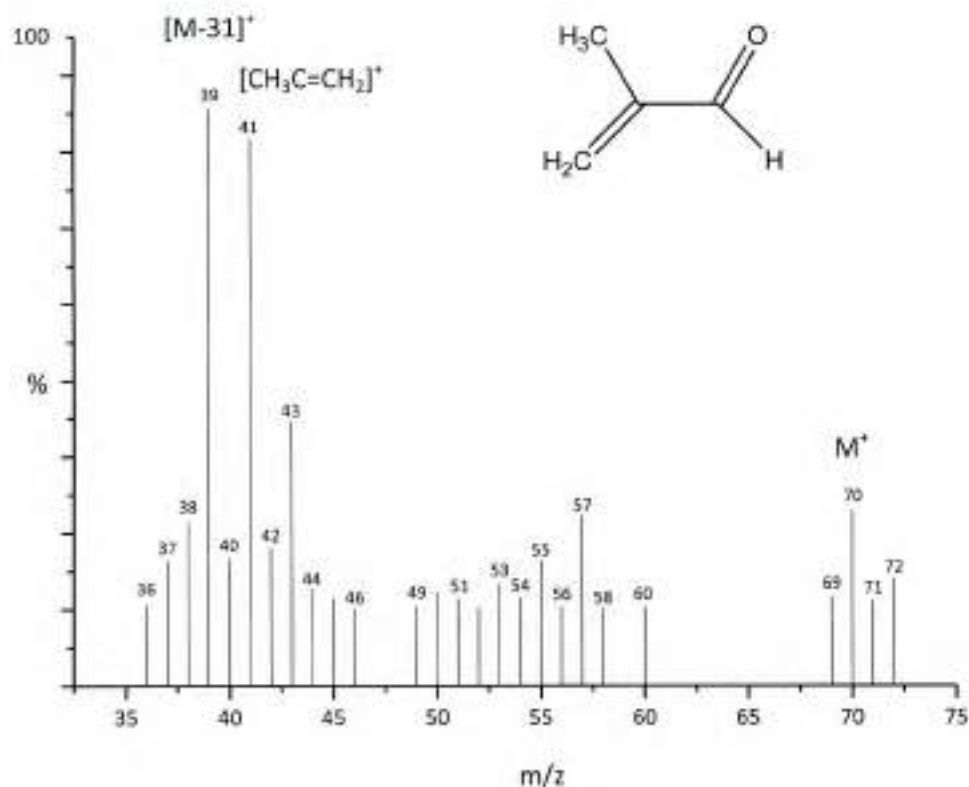


Figura AIII.3: Espectro de masas, obtenido experimentalmente, correspondiente al producto identificado como metacroleína (reacción 3.1).

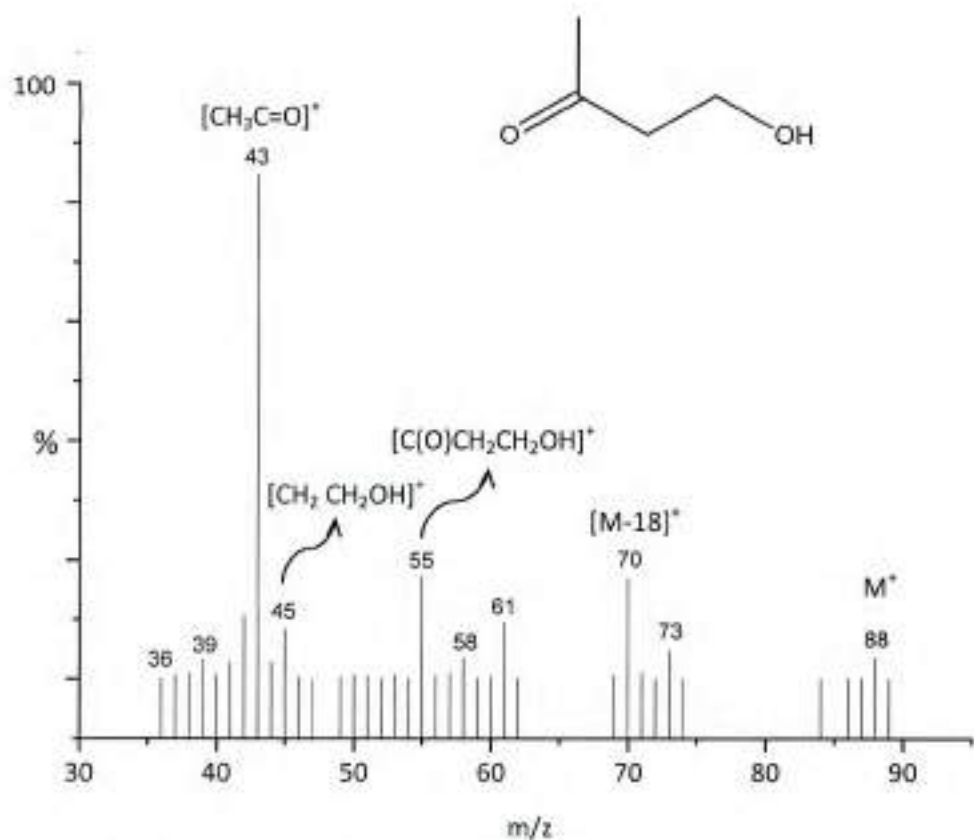


Figura AIII. 4: Espectro de masas, obtenido experimentalmente, correspondiente al producto identificado como 4-hidroxi-butan-2-ona (reacción 3.2).

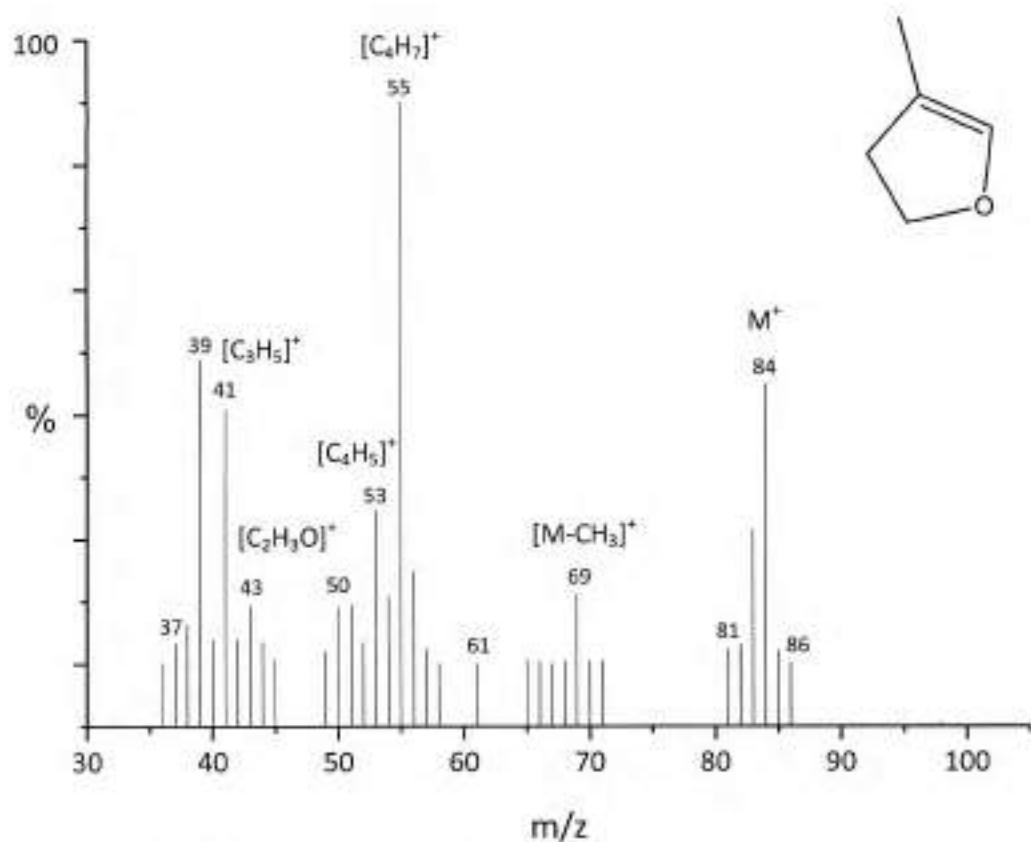


Figura AIII. 5: Espectro de masas, obtenido experimentalmente, correspondiente al producto identificado como 2,3-dihidro-4-metilfurano (reacción 3.2).

Anexo IV: Propiedades moleculares

A: Propiedades moleculares (geometrías optimizadas, frecuencias vibracionales y energías electrónicas) calculadas al nivel de teoría BHandHLYP/ACCD para los conformeros de 3-buten-1-ol.

3-buten-1-ol - Conformero 1-1a (= 1-3a)

Coordenadas cartesianas (angstroms)

	X	Y	Z
C	-1,6133	-0,8943	0,1598
H	-2,6205	-1,2875	0,1083
H	-0,8314	-1,5810	0,4552
C	-1,3625	0,3697	-0,1536
H	-2,1913	0,9963	-0,4725
C	-0,0340	1,0656	-0,1174
H	-0,1432	1,9838	0,4689
H	0,2296	1,3891	-1,1295
C	1,1278	0,2862	0,4573
H	0,8597	-0,1152	1,4405
H	1,9772	0,9636	0,5900
O	1,4734	-0,7600	-0,4312
H	2,2248	-1,2326	-0,0878

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

106,72	166,34	255,58	292,47	395,37	552,69
624,01	859,14	913,47	1001,61	1034,88	1054,87
1076,16	1118,08	1182,95	1243,97	1296,98	1351,73
1375,30	1438,71	1487,87	1498,08	1506,38	1554,88
1781,28	3090,07	3105,07	3129,69	3140,50	3229,08
3246,04	3333,43	4007,30			



3-buten-1-ol - Conformero 1-1b (= 1-3c)

Coordenadas cartesianas (angstroms)

	X	Y	Z
C	0,36924	0,38981	1,77081
H	0,36359	0,37711	2,85287
H	1,34178	0,44107	1,29545
C	-0,76649	0,36198	1,08270
H	-1,69837	0,32169	1,63973
C	-0,91897	0,38951	-0,41150
H	-1,32712	1,36371	-0,70273
H	-1,66928	-0,35060	-0,70300
C	0,34857	0,13123	-1,20404
H	1,12475	0,85605	-0,93535
H	0,14446	0,25590	-2,26688
O	0,82753	-1,18864	-1,05960
H	0,90586	-1,39100	-0,13106

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

135,11	157,11	278,64	357,86	412,05	586,65
599,17	858,03	914,57	1001,04	1020,40	1057,82
1074,67	1131,86	1159,95	1251,92	1282,05	1373,18
1402,76	1435,44	1472,90	1496,87	1501,49	1555,60
1772,44	3100,15	3105,30	3147,44	3190,26	3231,13
3241,56	3322,55	3980,31			

3-buten-1-ol - Corfórmero 1-1c (= 1-3b)

Coordenadas cartesianas (angstroms)

	X	Y	Z
C	0,28104	0,16437	1,81410
H	0,27294	0,14217	2,89642
H	1,24357	0,25962	1,32972
C	-0,84949	0,05747	1,12831
H	-1,77856	-0,06337	1,67924
C	-1,00682	0,09182	-0,36351
H	-1,75270	0,85318	-0,61674
H	-1,44714	-0,85634	-0,69794
C	0,24052	0,38152	-1,17826
H	0,70749	1,30552	-0,83659
H	-0,04327	0,52574	-2,22606
O	1,24113	-0,61037	-1,07575
H	0,87706	-1,45463	-1,32591

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

121,02	165,77	243,64	296,82	396,71	557,74
629,89	856,34	909,02	1010,81	1034,50	1050,50
1072,38	1104,12	1169,50	1215,27	1324,18	1375,82
1407,35	1438,15	1468,25	1497,17	1501,65	1547,33
1779,66	3080,61	3103,30	3120,86	3184,41	3228,18
3246,00	3335,29	3990,72			

3-buten-1-ol - Corfómero 1-2a**Coordenadas cartesianas (angstroms)**

	X	Y	Z
C	0,52487	-0,00012	2,10865
H	0,52444	-0,00013	3,19096
H	1,49458	-0,00021	1,62669
C	-0,61428	-0,00001	1,42693
H	-1,54586	0,00007	1,98586
C	-0,77641	-0,00001	-0,06138
H	-1,36878	0,87086	-0,35766
H	-1,36881	-0,87086	-0,35765
C	0,50862	-0,00001	-0,85601
H	1,10311	-0,88651	-0,61316
H	1,10327	0,88630	-0,61288
O	0,15693	0,00025	-2,22658
H	0,94576	-0,00060	-2,75864

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

124,12	163,18	218,43	292,70	395,96	583,14
584,47	833,56	955,87	994,92	1026,23	1067,43
1119,97	1130,48	1146,86	1273,59	1290,95	1352,25
1373,89	1403,66	1496,64	1506,56	1523,61	1563,70
1776,58	3094,36	3116,13	3127,56	3153,57	3233,32
3244,01	3325,35	4012,98			

3-buten-1-ol - Corfómero 1-2b (= 1-2c)

Coordenadas cartesianas (angstroms)

	X	Y	Z
C	0,52882	0,00629	2,10690
H	0,52951	0,00554	3,18920
H	1,49773	0,00497	1,62384
C	-0,61185	0,01079	1,42781
H	-1,54255	0,01318	1,98842
C	-0,77294	0,01749	-0,06183
H	-1,35147	0,89836	-0,35621
H	-1,38662	-0,84541	-0,34769
C	0,51657	-0,00271	-0,85974
H	1,10797	-0,88888	-0,60841
H	1,12023	0,87403	-0,62713
O	0,28195	0,05833	-2,25167
H	-0,19399	-0,71957	-2,52748

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

123,47	160,12	216,79	285,55	402,43	578,51
582,25	819,06	962,89	999,38	1025,29	1066,28
1096,30	1131,69	1159,15	1210,32	1341,86	1366,81
1380,75	1430,69	1479,22	1500,56	1512,27	1554,78
1776,12	3090,02	3108,74	3135,53	3193,24	3233,06
3244,78	3327,36	3992,34			

3-buten-1-ol - Corfómero 2-1a (= 3-3a)**Coordenadas cartesianas (angstroms)**

	X	Y	Z
C	1,61241	0,45499	1,62182
H	1,62377	0,45836	2,70431
H	2,57439	0,43344	1,12123
C	0,47401	0,48134	0,94095
H	-0,46786	0,50252	1,47921
C	0,37271	0,47897	-0,55219
H	1,37031	0,43108	-0,99448
H	-0,09418	1,40877	-0,89102
C	-0,45350	-0,67400	-1,09180
H	-0,03761	-1,62497	-0,74341
H	-0,42156	-0,66510	-2,18625
O	-1,78394	-0,51666	-0,63575
H	-2,30954	-1,25863	-0,91634

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

90,60	139,20	253,35	298,60	401,08	491,16
694,07	865,89	897,90	998,86	1012,94	1065,83
1110,43	1135,16	1165,59	1265,48	1289,68	1346,21
1356,24	1402,10	1485,51	1491,23	1510,46	1553,96
1778,04	3091,04	3112,55	3135,39	3169,08	3224,90
3261,45	3318,57	4011,41			

3-buten-1-ol - Corfórmero 2-1b (= 3-3c)**Coordenadas cartesianas (angstroms)**

	X	Y	Z
C	1,51627	0,56931	1,60658
H	1,52408	0,57082	2,68908
H	2,47950	0,54748	1,10886
C	0,38074	0,60245	0,92063
H	-0,55608	0,64063	1,47046
C	0,27439	0,59206	-0,57226
H	1,26820	0,70112	-1,01426
H	-0,33183	1,43995	-0,90314
C	-0,35456	-0,68329	-1,12320
H	0,26806	-1,54597	-0,86555
H	-0,40654	-0,62267	-2,21022
O	-1,68327	-0,88201	-0,68634
H	-1,68030	-1,15839	0,22496

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

76,47	142,63	281,16	298,70	411,48	487,22
702,31	854,00	890,95	1005,59	1008,10	1056,01
1085,53	1135,29	1185,13	1227,82	1303,76	1358,69
1397,30	1420,73	1451,68	1490,39	1513,32	1540,83
1776,96	3109,07	3116,08	3166,48	3188,48	3225,24
3236,26	3320,61	3999,73			

3-buten-1-ol - Corfórmero 2-1c (= 3-3b)**Coordenadas cartesianas (angstroms)**

	X	Y	Z
C	1,64527	0,41212	1,61846
H	1,66212	0,40777	2,70084
H	2,60447	0,39115	1,11268
C	0,50316	-0,44356	0,94429
H	-0,43478	0,45961	1,49015
C	0,39180	0,44335	-0,54776
H	1,38386	0,35160	-0,99721
H	-0,02267	1,40053	-0,88708
C	-0,49335	-0,67614	-1,08088
H	-0,13568	-1,64032	-0,71991
H	-0,45018	-0,69203	-2,17484
O	-1,83191	-0,57685	-0,63873
H	-2,23310	0,19919	-1,01944

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

95,25	140,35	268,57	312,54	400,96	503,45
692,72	864,69	889,78	1000,76	1012,24	1054,69
1080,02	1135,76	1173,15	1224,93	1315,10	1357,12
1396,43	1415,56	1453,37	1492,44	1511,79	1543,33
1778,62	3085,71	3106,35	3154,72	3190,82	3225,64
3257,31	3319,56	3989,04			

3-buten-1-ol - Corfórmero 2-2a (= 3-2a)**Coordenadas cartesianas (angstroms)**

	X	Y	Z
C	1,29560	0,50527	2,01426
H	1,29316	0,50361	3,09674
H	2,26267	0,50627	1,52396
C	0,16630	0,51301	1,31843
H	-0,77811	0,51379	1,85755
C	0,07512	0,51639	-0,17495
H	1,07089	0,57732	-0,61709
H	-0,48605	1,39257	-0,51256
C	-0,62952	-0,71685	-0,70760
H	-1,61918	-0,80972	-0,24624
H	-0,05275	-1,61164	-0,45240
O	-0,74652	-0,57836	-2,10959
H	-1,16344	-1,35229	-2,47410

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

93,50	110,65	255,03	283,92	412,60	472,33
666,11	828,25	973,39	1003,71	1035,95	1060,86
1072,56	1124,06	1212,46	1268,10	1283,89	1347,21
1358,22	1374,69	1488,94	1500,89	1523,63	1556,64
1780,70	3086,91	3119,70	3128,71	3180,49	3224,43
3233,88	3321,80	4010,50			

3-buten-1-ol - Corfórmero 2-2b (= 3-2c)**Coordenadas cartesianas (angstroms)**

	X	Y	Z
C	1,29513	0,50460	2,01224
H	1,29205	0,50160	3,09469
H	2,26248	0,50077	1,52254
C	0,16616	0,51749	1,31604
H	-0,77887	0,52133	1,85398
C	0,07709	0,51312	-0,17776
H	1,07329	0,57244	-0,61935
H	-0,48018	1,39720	-0,50991
C	-0,62925	-0,72848	-0,70706
H	-1,61807	-0,82572	-0,24440
H	-0,05764	-1,61911	-0,44755
O	-0,73482	-0,73617	-2,11425
H	-1,26923	0,00044	-2,39677

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

92,69	117,47	251,85	289,76	413,26	476,82
664,13	813,47	976,07	1005,37	1029,03	1063,41
1071,92	1130,15	1166,71	1245,64	1322,17	1346,73
1371,08	1421,06	1462,48	1494,17	1519,00	1548,18
1780,05	3090,27	3095,50	3169,53	3195,28	3225,01
3234,45	3322,47	3990,15			

3-buten-1-ol - Corfórmero 2-2c (= 3-2b)**Coordenadas cartesianas (angstroms)**

	X	Y	Z
C	1,28171	0,51529	2,01165
H	1,27991	0,50998	3,09404
H	2,24909	0,51777	1,52171
C	0,15207	0,52614	1,31647
H	-0,79248	0,52515	1,85516
C	0,05585	0,52578	-0,17654
H	1,05617	0,60693	-0,61148
H	-0,51982	1,39179	-0,51554
C	-0,63139	-0,72736	-0,70455
H	-1,62230	-0,82633	-0,26014
H	-0,05518	-1,61518	-0,42422
O	-0,84287	-0,68513	-2,09936
H	-0,00183	-0,66814	-2,54686

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

95,84	116,12	248,23	298,38	411,85	475,76
666,31	813,53	975,93	1004,42	1023,72	1061,41
1090,91	1129,09	1147,90	1256,99	1317,68	1352,91
1366,03	1419,47	1462,73	1494,71	1519,00	1547,57
1779,89	3106,70	3111,59	3153,67	3185,72	3225,23
3234,55	3321,78	3991,29			

3-buten-1-ol - Corfórmero 2-3a (= 3-1a)**Coordenadas cartesianas (angstroms)**

	X	Y	Z
C	1,19292	0,74478	1,68328
H	1,18900	0,75208	2,76569
H	2,16023	0,73084	1,19422
C	0,06519	0,74546	0,98719
H	-0,88185	0,74885	1,52209
C	-0,02773	0,75192	-0,50649
H	0,97091	0,70976	-0,94556
H	-0,49069	1,68825	-0,83610
C	-0,86180	-0,38434	-1,06631
H	-0,98948	-0,24336	-2,14464
H	-1,85612	-0,37844	-0,60466
O	-0,19847	-1,60312	-0,80238
H	-0,72570	-2,32990	-1,11801

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

76,32	130,45	257,81	304,65	418,83	477,77
656,02	883,70	918,57	999,29	1020,86	1036,90
1063,22	1149,21	1193,47	1254,87	1298,73	1344,32
1363,07	1402,30	1486,73	1492,55	1509,03	1552,13
1784,61	3081,99	3106,31	3124,09	3171,62	3222,79
3234,10	3322,43	4009,27			

3-buten-1-ol - Corfórmero 2-3b (= 3-1c)**Coordenadas cartesianas (angstroms)**

	X	Y	Z
C	1,23719	0,73807	1,66036
H	1,22833	0,75813	2,74244
H	2,20792	0,71432	1,17753
C	0,11272	0,74298	0,95820
H	-0,83683	0,76091	1,48731
C	0,02835	0,72990	-0,53533
H	1,03070	0,63298	-0,96394
H	-0,37083	1,68740	-0,88885
C	-0,87752	-0,36305	-1,08516
H	-0,93322	-0,27360	-2,17540
H	-1,88887	-0,24304	-0,69432
O	-0,48321	-1,66454	-0,71322
H	0,42405	-1,80817	-0,96746

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

88,66	123,24	253,20	290,80	420,23	497,40
655,70	880,21	915,67	997,86	1004,85	1040,34
1067,25	1140,33	1159,80	1259,92	1305,62	1361,13
1389,88	1415,71	1463,53	1493,25	1509,74	1545,23
1782,58	3091,80	3107,21	3137,81	3178,33	3225,44
3235,90	3321,23	3987,73			

3-buten-1-ol - Corfórmero 2-3c (= 3-1b)**Coordenadas cartesianas (angstroms)**

	X	Y	Z
C	0,98460	0,82583	1,63142
H	0,97657	0,82966	2,71399
H	1,95350	0,85183	1,14569
C	-0,14208	0,80747	0,92905
H	-1,08994	0,78467	1,46209
C	-0,22655	0,77165	-0,56487
H	0,75387	0,96652	-1,00354
H	-0,91271	1,54871	-0,91540
C	-0,73574	-0,57408	-1,07017
H	-0,83640	-0,54952	-2,15482
H	-1,72659	-0,78061	-0,64796
O	0,15335	-1,62893	-0,78681
H	0,37343	-1,60509	0,14184

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

90,84	161,36	283,08	381,08	438,33	459,40
685,57	873,66	914,38	1008,64	1013,58	1036,66
1070,17	1139,58	1192,70	1246,45	1289,85	1359,13
1389,70	1409,58	1466,30	1488,02	1514,12	1546,70
1774,95	3086,86	3116,49	3174,78	3190,06	3223,57
3233,41	3322,98	3961,05			

BHandHLYP/ACCD **Energía electrónica** = -232,32220450 hartrees

B: Propiedades moleculares (geometrías optimizadas, frecuencias vibracionales y energías electrónicas) calculadas al nivel de teoría BHandHLYP/ACCD para los complejos pre-barrera en la superficie de energía potencial de la reacción 3-buten-1-ol + OH.

PC π -sup

Coordenadas cartesianas (angstroms)

	X	Y	Z
C	0,79421	1,46324	1,32195
H	0,90716	1,46313	2,39947
H	1,63451	1,82056	0,73772
C	-0,34022	1,08079	0,74204
H	-1,15846	0,74237	1,37504
C	-0,61762	1,09597	-0,72756
H	0,24357	1,48800	-1,27134
H	-1,46015	1,77254	-0,90989
C	-0,99061	-0,26578	-1,31028
H	-1,34526	-0,12334	-2,33124
H	-1,81554	-0,70614	-0,73787
O	0,09508	-1,15318	-1,39543
H	0,28935	-1,53017	-0,53771
O	0,97583	-1,87902	1,35560
H	1,06303	-0,91469	1,43755

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

51,22	97,45	119,70	128,41	168,59	252,25
302,88	346,97	419,06	474,69	620,81	674,84
864,16	920,28	1005,98	1008,04	1047,27	1081,88
1142,82	1179,65	1268,85	1294,91	1361,91	1391,65
1435,65	1456,33	1484,80	1510,57	1538,51	1766,76
3089,68	3103,37	3173,92	3182,64	3216,63	3228,95
3318,47	3746,91	3912,97			



PC π -inf

Coordenadas cartesianas (angstroms)

	X	Y	Z
C	-1,28084	-1,09297	0,43257
H	-2,19918	-1,22146	0,99161
H	-0,96128	-1,92272	-0,18785
C	-0,57898	0,03505	0,49852
H	-0,94701	0,84190	1,12819
C	0,67601	0,31867	-0,26558
H	1,04570	-0,59213	-0,73998
H	1,44878	0,67989	0,41917
C	0,45425	1,37956	-1,33900
H	1,39903	1,60769	-1,83059
H	0,08556	2,30461	-0,88050
O	-0,41632	0,94712	-2,35773
H	-1,23846	0,66074	-1,96739
O	1,08356	-1,54586	2,96117
H	0,40627	-1,41047	2,28078

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

28,14	35,10	94,78	108,75	166,67	273,62
303,56	357,90	372,00	439,39	462,85	694,88
872,86	915,65	1010,99	1017,36	1038,11	1082,27
1138,58	1189,59	1248,48	1292,26	1360,15	1392,24
1412,17	1464,24	1489,65	1516,48	1546,15	1767,12
3091,60	3122,35	3178,56	3195,88	3223,93	3233,10
3323,26	3785,82	3971,12			

C: Propiedades moleculares (geometrías optimizadas, frecuencias vibracionales y energías electrónicas) calculadas al nivel de teoría BHandHLYP/ACCD para los puntos de silla en la superficie de energía potencial de la reacción 3-buten-1-ol + OH.

ET-sup^(ter)

Coordenadas cartesianas (angstroms)

	X	Y	Z
C	1,00649	0,76153	1,36968
H	1,02748	0,75662	2,44856
H	1,95927	0,72661	0,85548
C	-0,12440	1,06706	0,69336
H	-1,04487	1,17182	1,26065
C	-0,24529	1,15802	-0,78831
H	0,74100	1,17434	-1,25534
H	-0,76127	2,08757	-1,05010
C	-1,05153	-0,00729	-1,37063
H	-1,20963	0,16639	-2,43534
H	-2,03848	-0,04307	-0,89217
O	-0,38945	-1,23447	-1,25823
H	-0,16373	-1,39516	-0,33590
O	0,68904	-1,38707	1,37387
H	1,58190	-1,54862	1,05440

Frecuencias vibracionales (cm^{-1})

272,05i	65,76	156,34	187,53	207,56	280,58
326,90	430,79	487,66	688,27	720,93	739,16
873,37	919,60	990,76	1011,70	1021,91	1040,60
1146,22	1199,51	1272,48	1288,40	1341,92	1374,35
1431,73	1480,06	1506,48	1518,75	1545,53	1665,46
3078,24	3110,35	3174,56	3180,69	3241,92	3244,29
3354,58	3780,16	3902,25			

BHandHLYP/ACCD Energía electrónica = -308,04507650 hartrees

ET-sup^(con)

Coordenadas cartesianas (angstroms)

	X	Y	Z
C	1,36479	0,81651	1,51760
H	1,36898	0,81504	2,59891
H	2,32138	0,80446	1,00900
C	0,20073	0,80270	0,82076
H	-0,72710	0,90770	1,36983
C	0,11751	0,98919	-0,66272
H	1,08464	0,78706	-1,12659
H	-0,10726	2,04985	-0,82677
C	-0,96107	0,17629	-1,37057
H	-1,09188	0,56655	-2,38010
H	-1,91706	0,29962	-0,84554
O	-0,63014	-1,17760	-1,50648
H	-0,46052	-1,51511	-0,62360
O	-0,07281	-1,30088	1,20547
H	0,82070	-1,59548	1,40253

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

248,97i	61,87	174,27	233,82	255,62	296,63
330,98	402,03	509,77	609,91	680,45	730,84
848,40	919,04	942,59	1003,60	1040,20	1056,61
1155,91	1198,21	1280,16	1288,31	1328,26	1383,64
1435,83	1479,81	1502,63	1516,96	1544,13	1642,38
3076,61	3096,71	3170,77	3179,47	3232,83	3275,83
3339,95	3835,85	3906,49			

ET-inf (tor)

Coordenadas cartesianas (angstroms)

	X	Y	Z
C	0,71256	0,59184	1,30250
H	0,68106	0,66393	2,37980
H	1,68894	0,59799	0,83958
C	-0,39207	0,27269	0,59120
H	-1,34178	0,18981	1,11449
C	-0,41640	0,04365	-0,88440
H	0,55182	0,29545	-1,31888
H	-1,16744	0,69352	-1,34500
C	-0,76675	-1,39871	-1,23746
H	-0,83688	-1,50434	-2,31933
H	-1,74291	-1,66236	-0,81352
O	0,21863	-2,31709	-0,82509
H	0,36125	-2,22556	0,11355
O	0,68617	2,69628	1,02524
H	-0,25649	2,86118	1,11708

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

285,31i	48,26	83,74	123,80	169,08	209,38
300,57	367,72	437,30	481,50	715,05	734,72
869,39	907,24	1003,05	1010,85	1025,76	1039,82
1135,68	1187,28	1242,24	1286,60	1337,60	1380,39
1411,23	1462,09	1483,88	1514,69	1544,89	1663,30
3089,20	3113,37	3183,49	3195,20	3226,92	3259,07
3358,52	3909,27	3974,84			

BHandHLYP/ACCD Energía electrónica = -308,04055080 hartrees

ET-inf (con)

Coordenadas cartesianas (angstroms)

	X	Y	Z
C	0,95262	0,32910	1,38468
H	0,94393	0,33620	2,46624
H	1,91599	0,35321	0,88914
C	-0,20175	0,35769	0,67216
H	-1,13642	0,24738	1,20875
C	-0,26710	0,18588	-0,81311
H	0,67010	0,50680	-1,27074
H	-1,06743	0,81094	-1,21006
C	-0,54006	-1,26367	-1,20139
H	-0,65441	-1,33224	-2,28249
H	-1,47773	-1,60449	-0,74711
O	0,51717	-2,13580	-0,87213
H	0,68105	-2,09018	0,06648
O	-0,50692	2,42996	0,82745
H	0,38073	2,76507	0,98322

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

293,21i	67,51	93,11	128,08	195,27	232,58
288,44	367,18	438,58	479,09	642,78	739,49
870,41	902,54	937,39	1010,76	1033,76	1051,76
1136,01	1185,73	1242,71	1288,97	1329,81	1380,02
1412,45	1461,31	1483,43	1518,01	1543,92	1643,52
3092,57	3143,92	3194,42	3198,42	3229,87	3271,38
3335,82	3905,57	3971,73			

BHandHLYP/ACCD Energía electrónica = -308,04061080 hartrees

D: Propiedades moleculares (geometrías optimizadas, frecuencias vibracionales y energías electrónicas) calculadas al nivel de teoría BHandHLYP/ACCD, para los productos en la superficie de energía potencial para la reacción 3-buten-1-ol + OH.

IM-sup^(ter)

Coordenadas cartesianas (angstroms)

	X	Y	Z
C	0,60347	-0,32252	1,53840
H	0,56233	-0,31951	2,63028
H	1,65113	-0,30095	1,22434
C	-0,12332	0,84799	0,98691
H	-1,01744	1,17169	1,50771
C	0,14054	1,38248	-0,37777
H	1,21285	1,36123	-0,59328
H	-0,19041	2,42351	-0,43266
C	-0,57357	0,61087	-1,49760
H	-0,41455	1,13206	-2,44235
H	-1,65220	0,59732	-1,30205
O	-0,07783	-0,68936	-1,67578
H	-0,16552	-1,17446	-0,85234
O	-0,01436	-1,52568	1,04972
H	0,46862	-2,28342	1,36923

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

57,86	127,13	188,54	290,91	308,60	332,23
421,59	474,18	624,15	639,51	843,47	889,72
976,89	1013,57	1023,73	1127,73	1166,24	1176,80
1248,26	1263,51	1271,07	1324,69	1363,91	1420,87
1442,21	1487,82	1496,84	1512,11	1543,77	1548,22
3088,20	3105,20	3108,54	3155,41	3158,31	3175,99
3259,43	3854,60	3979,05			

BHandHLYP/ACCD Energía electrónica = -308,08719870 hartrees



IM-sup (cen)

Coordenadas cartesianas (angstroms)

	X	Y	Z
C	2,05506	0,90624	0,64799
H	2,06518	0,92380	1,73001
H	2,99535	0,92908	0,11448
C	0,78230	0,63186	-0,06697
H	0,85410	1,01451	-1,09274
C	0,45613	-0,85887	-0,14834
H	0,41376	-1,27548	0,86024
H	1,27737	-1,34957	-0,67611
C	-0,84747	-1,16037	-0,87451
H	-0,90303	-2,22752	-1,09171
H	-0,86304	-0,63008	-1,83605
O	-1,99320	-0,85429	-0,11893
H	-1,88015	0,02615	0,23579
O	-0,31934	1,26454	0,58429
H	-0,13535	2,19406	0,68412

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

77,58	162,35	192,05	249,95	333,36	351,02
406,37	479,41	533,24	535,71	579,23	836,40
903,72	948,22	1012,60	1092,64	1133,74	1155,10
1170,29	1244,70	1271,75	1338,48	1364,80	1415,56
1426,31	1442,08	1490,17	1495,66	1503,06	1545,92
3068,24	3079,72	3128,81	3174,98	3181,17	3232,82
3352,93	3940,82	3992,40			

IM-inf (ter)

Coordenadas cartesianas (angstroms)

	X	Y	Z
C	0,44091	1,64213	-0,74452
H	1,35706	1,73403	-0,14745
H	0,74515	1,74054	-1,79409
C	-0,19274	0,32048	-0,50208
H	-1,25247	0,23597	-0,72828
C	0,62278	-0,92123	-0,39662
H	1,57008	-0,71040	0,10778
H	0,88327	-1,28773	-1,40183
C	-0,08907	-2,04740	0,33644
H	0,52462	-2,94738	0,32594
H	-1,03267	-2,28254	-0,16967
O	-0,31646	-1,75613	1,69768
H	-0,81717	-0,94724	1,76129
O	-0,42605	2,73157	-0,51083
H	-0,72910	2,69741	0,39222

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

57,48	59,68	168,74	196,50	299,39	323,26
354,34	461,04	510,60	518,37	860,62	905,32
961,01	1033,49	1110,01	1139,96	1148,28	1166,85
1209,90	1235,97	1259,36	1323,83	1400,70	1412,30
1438,30	1465,23	1484,44	1492,78	1523,02	1546,41
3034,12	3069,24	3091,36	3096,27	3137,83	3192,62
3232,95	3979,74	3986,80			

BHandHLYP/ACCD Energía electrónica= -308,08361490 hartrees



IM-inf (can)

Coordenadas cartesianas (angstroms)

	X	Y	Z
C	1,08285	0,87286	0,86933
H	1,11851	1,07305	1,93228
H	2,01670	0,75510	0,33365
C	-0,19073	0,95691	0,09999
H	-1,02692	1,07655	0,79792
C	-0,46806	-0,25400	-0,78288
H	0,36303	-0,38980	-1,47807
H	-1,35474	-0,01846	-1,37608
C	-0,71693	-1,54555	-0,02454
H	-1,10888	-2,29582	-0,71010
H	-1,47564	-1,38712	0,75187
O	0,44570	-2,12149	0,53329
H	0,86715	-1,48689	1,10763
O	-0,16155	2,07587	-0,78713
H	0,08483	2,85705	-0,29973

Frecuencias vibracionales (cm^{-1})

68,37	127,15	153,57	256,95	303,01	329,73
361,33	390,30	470,61	542,20	619,81	836,86
891,79	973,17	1011,21	1070,53	1124,77	1146,56
1174,61	1227,71	1282,33	1319,28	1384,78	1411,35
1419,14	1455,61	1470,88	1500,28	1517,99	1544,07
3082,01	3096,71	3131,71	3183,58	3190,89	3223,15
3341,33	3955,84	3986,75			

E: Propiedades moleculares (geometrías optimizadas, frecuencias vibracionales y energías electrónicas) calculadas al nivel de teoría BHandHLYP/ACCD para los conformeros de 1-buteno.

1-buteno - Conformero 1B_1

Coordenadas cartesianas (angstroms)

	X	Y	Z
C	1,11347	0,34429	1,46621
H	1,11246	0,34190	2,54874
H	2,08050	0,34916	0,97541
C	-0,01632	0,34420	0,77079
H	-0,96132	0,33652	1,30967
C	-0,11532	0,33999	-0,72232
H	-0,63548	1,24685	-1,04745
H	0,88754	0,37869	-1,15340
C	-0,86620	-0,87677	-1,25707
H	-1,87748	-0,92528	-0,84729
H	-0,94792	-0,83747	-2,34453
H	-0,35201	-1,80057	-0,98682

Frecuencias vibracionales (cm^{-1})

107,57	236,95	324,93	445,65	674,03	814,21
889,74	997,66	1013,41	1055,49	1072,51	1129,65
1235,81	1324,68	1357,28	1384,54	1443,27	1494,50
1512,45	1522,67	1533,80	1778,81	3106,28	3116,04
3154,74	3188,46	3195,37	3221,21	3231,07	3319,43

BHandHLYP/ACCD **Energía electrónica** = -157,12706380 hartrees

1-butene - Conformero 1B_2

Coordenadas cartesianas (angstroms)

	X	Y	Z
C	0,57468	-0,00005	1,53004
H	0,57336	-0,00008	2,61242
H	1,54267	-0,00004	1,04518
C	-0,56261	-0,00002	0,84599
H	-1,49694	-0,00003	1,40150
C	-0,71330	0,00002	-0,64526
H	-1,31770	-0,86905	-0,92620
H	-1,31770	0,86910	-0,92616
C	0,58099	0,00004	-1,44047
H	1,18353	-0,88269	-1,21904
H	0,37073	0,00010	-2,51057
H	1,18355	0,88274	-1,21896

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

169,21	277,69	288,81	564,63	582,42	825,49
874,58	997,24	1035,25	1062,19	1066,53	1142,59
1183,20	1327,40	1371,89	1419,07	1455,62	1493,20
1510,83	1527,92	1538,81	1777,09	3100,22	3121,69
3122,97	3192,06	3196,65	3229,12	3243,96	3327,33

BHandHLYP/ACCD **Energía electrónica** = -157,12684320 hartrees

F: Propiedades moleculares (geometrías optimizadas, frecuencias vibracionales y energías electrónicas) calculadas al nivel de teoría BHandHLYP/ACCD para los complejos pre-barrera en la superficie de energía potencial de la reacción 1-buteno + OH.

PC π -1-sup

Coordenadas cartesianas (angstroms)

	X	Y	Z
C	0,95762	0,90716	1,21895
H	0,96822	0,86885	2,30091
H	1,91900	0,94686	0,71838
C	-0,18238	0,93476	0,53502
H	-1,12013	0,90449	1,08581
C	-0,30299	1,01220	-0,95433
H	0,69331	1,01580	-1,40142
H	-0,76980	1,96781	-1,21387
C	-1,14056	-0,12143	-1,54121
H	-0,68825	-1,09280	-1,33664
H	-1,23477	-0,01073	-2,62224
O	0,71749	-2,42645	0,88496
H	0,64923	-1,46082	0,95590
H	-2,14689	-0,12400	-1,11711

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

44,20	54,63	110,64	128,08	237,26	294,38
336,67	412,81	449,60	680,43	816,27	890,30
1004,98	1015,46	1061,75	1077,33	1133,80	1237,12
1324,29	1358,47	1383,06	1449,40	1495,81	1511,41
1525,97	1534,47	1769,02	3108,06	3118,86	3158,20
3191,96	3201,94	3221,38	3230,13	3320,25	3761,65

PC π -1-inf

Coordenadas cartesianas (angstroms)

	X	Y	Z
C	1,59754	0,37637	0,33149
H	1,60110	0,40779	1,41560
H	2,55992	0,33451	-0,16277
C	0,46251	0,40987	-0,35977
H	0,51406	0,39087	-1,44607
C	-0,91093	0,49032	0,22854
H	-0,84261	0,47598	1,31822
H	-1,47679	-0,39932	-0,06561
C	-1,66877	1,73211	-0,23409
H	-1,15375	2,64166	0,07875
H	-2,67570	1,74902	0,18495
O	0,67605	-2,92623	0,01264
H	0,94173	-1,99717	0,10098
H	-1,75845	1,75452	-1,32214

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

27,11	42,52	112,26	118,10	235,73	293,64
326,95	398,42	447,19	686,94	815,08	890,44
1006,03	1015,25	1061,41	1076,46	1131,61	1236,10
1326,85	1358,16	1386,58	1445,03	1495,26	1512,55
1523,85	1534,54	1769,91	3109,39	3118,74	3159,46
3192,70	3199,08	3222,64	3231,67	3320,48	3769,96



$PC\pi-2$

Coordenadas cartesianas (angstroms)

	X	Y	Z
C	-0,20418	1,46076	-0,61102
H	-0,80726	2,35953	-0,62704
H	0,02345	1,01014	-1,56893
C	0,24841	0,96029	0,53527
H	-0,01115	1,47444	1,45716
C	1,09921	-0,26115	0,70865
H	2,00575	0,03625	1,24569
H	0,57664	-0,94415	1,38594
C	1,47417	-0,99278	-0,56866
H	2,03758	-0,34875	-1,24613
H	2,09396	-1,85999	-0,34014
O	-2,54076	-0,89951	0,05271
H	-1,88769	-0,18440	-0,01520
H	0,58916	-1,34974	-1,09853

Frecuencias vibracionales (cm^{-1})

26,70	53,33	118,63	180,48	273,32	287,31
322,96	415,12	563,49	594,65	825,67	872,88
1005,15	1034,87	1061,15	1076,51	1144,63	1183,45
1327,38	1370,84	1419,18	1455,39	1492,37	1509,33
1528,26	1536,25	1767,06	3106,03	3121,95	3130,62
3191,51	3200,91	3230,10	3242,74	3328,36	3758,60

G: Propiedades moleculares (geometrías optimizadas, frecuencias vibracionales y energías electrónicas) calculadas al nivel de teoría BHandHLYP/ACCD para los puntos de silla en la superficie de energía potencial de la reacción 1-buteno + OH,

ET-1-sup^(tsr)

Coordenadas cartesianas (angstroms)

	X	Y	Z
C	-1,19038	0,61431	-0,09733
C	-1,23691	0,74870	1,42334
C	0,20081	0,64319	-0,63770
C	0,77262	-0,34894	-1,35050
O	1,41489	-1,57589	0,31131
H	-1,67919	-0,31193	-0,40398
H	-1,75689	1,43921	-0,54296
H	-0,72319	-0,08805	1,89750
H	-2,26839	0,76313	1,77828
H	-0,75844	1,67443	1,75092
H	0,79664	1,52038	-0,39621
H	1,76568	-0,24198	-1,76218
H	0,19786	-1,20370	-1,67777
H	1,82993	-0,88793	0,83906

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

230,93i	66,86	96,92	176,72	214,20	250,89
361,40	451,12	687,31	720,52	813,11	889,37
1000,98	1012,34	1025,23	1065,56	1120,23	1236,42
1323,30	1341,10	1373,78	1439,91	1492,33	1510,76
1524,32	1536,00	1674,75	3101,02	3117,67	3164,29
3190,21	3204,98	3226,34	3257,49	3355,09	3910,87

ET-1-sup^(cen)

Coordenadas cartesianas (angstroms)

	X	Y	Z
C	1,23709	0,57389	1,28855
H	1,24559	0,56157	2,37059
H	2,19366	0,60333	0,78121
C	-0,02487	0,72086	-0,88662
H	-0,06087	1,80128	-1,06476
H	0,88890	0,35627	-1,35853
C	-1,24770	0,07501	-1,52165
H	-2,16686	0,44559	-1,06228
H	-1,29169	0,30846	-2,58639
H	-1,22133	-1,00613	-1,40235
C	0,07727	0,52494	0,59557
O	0,04699	-1,64282	0,62101
H	0,63993	-1,84701	1,34938
H	-0,85400	0,55103	1,15000

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

243,42i	81,79	112,57	191,58	229,85	251,31
339,76	466,60	595,20	713,14	801,71	883,24
936,12	1019,89	1022,37	1085,25	1128,84	1232,28
1325,17	1339,13	1375,28	1448,70	1494,73	1502,28
1523,22	1536,50	1656,83	3100,20	3122,72	3163,40
3188,63	3227,53	3230,28	3265,89	3331,36	3910,17

BHandHLYP/ACCD Energía electrónica = -232,84583260 hartrees

ET-1-inf^(ter)**Coordenadas cartesianas (angstroms)**

	X	Y	Z
C	-0,83814	0,17633	0,75877
C	-0,82228	0,18280	2,28604
C	0,53481	0,17772	0,17226
C	1,00754	-0,74865	-0,68718
O	0,23269	0,08520	-2,51942
H	-1,38895	-0,69048	0,38972
H	-1,37606	1,06255	0,40686
H	-0,32971	-0,70952	2,67567
H	-1,83827	0,21073	2,68233
H	-0,28882	1,05473	2,67051
H	1,18039	1,00798	0,44919
H	2,03274	-0,72515	-1,02654
H	0,43416	-1,63373	-0,92365
H	0,42148	1,01205	-2,34815

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

239,71i	57,69	86,04	160,93	197,89	236,12
375,78	447,61	693,47	722,11	809,52	888,76
998,57	1007,34	1028,68	1064,97	1117,61	1235,62
1318,51	1340,84	1373,99	1443,07	1492,69	1511,84
1523,60	1534,23	1672,50	3107,95	3117,40	3164,86
3191,81	3197,51	3226,71	3257,97	3356,14	3911,25

BHandHLYP/ACCD Energía electrónica = -232,84662320 hartrees

ET-1-inf (cen)

Coordenadas cartesianas (angstroms)

	X	Y	Z
C	-0,85431	0,05252	0,52249
C	-0,83027	0,08167	2,04950
C	0,52766	0,05528	-0,05150
C	1,16294	-1,05163	-0,50415
O	0,12935	0,84882	-1,98586
H	-1,39100	-0,83224	0,17375
H	-1,39070	0,92338	0,14660
H	-0,33326	-0,80148	2,45413
H	-1,84553	0,11316	2,44765
H	-0,30010	0,96264	2,41752
H	1,11497	0,94925	0,12005
H	2,20218	-1,02147	-0,80226
H	0,63733	-1,99342	-0,61188
H	0,23513	0,08261	-2,55671

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

265,72i	65,39	83,42	182,75	225,38	238,70
388,16	440,64	632,34	721,29	813,12	889,23
933,10	1010,01	1037,82	1063,99	1121,92	1237,57
1316,86	1334,71	1372,46	1442,71	1489,12	1518,02
1523,80	1538,39	1650,08	3117,17	3137,78	3179,07
3193,49	3202,33	3228,34	3273,10	3333,33	3907,63

BHandHLYP/ACCD Energía electrónica = -232,84625900 hartrees

ET-2 (tar)

Coordenadas cartesianas (angstroms)

	X	Y	Z
C	-1,31044	0,42367	-0,29900
C	-1,33330	0,51231	1,21747
C	0,04576	0,44163	-0,92839
C	1,22711	0,47599	-0,27616
O	1,41243	-1,63218	0,12996
H	-1,82093	-0,49043	-0,62141
H	-1,89541	1,24248	-0,73224
H	-0,78559	-0,31760	1,66465
H	-2,36010	0,47794	1,58281
H	-0,88774	1,44522	1,56781
H	0,06172	0,38290	-2,01352
H	2,15604	0,54031	-0,82366
H	1,28530	0,61937	0,79173
H	1,17250	-1,96435	-0,73940

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

240,80i	83,37	105,22	182,34	249,74	289,25
303,51	563,46	640,96	704,59	826,73	873,61
1001,97	1022,36	1041,31	1056,44	1129,92	1185,72
1322,01	1348,75	1417,06	1454,15	1490,10	1505,20
1528,85	1543,80	1674,22	3095,86	3117,67	3124,29
3194,00	3206,58	3232,04	3268,45	3363,79	3913,36

ET-2 (cen)

Coordenadas cartesianas (angstroms)

	X	Y	Z
C	-1,13075	0,32438	-0,13811
C	-1,15055	0,41300	1,37812
C	0,22583	0,35904	-0,77329
C	1,36605	0,79296	-0,18418
O	0,67493	-1,69961	-0,47761
H	-1,62533	-0,59135	-0,46367
H	-1,70888	1,14989	-0,56803
H	-0,57081	-0,39878	1,81839
H	-2,17407	0,33638	1,74629
H	-0,74456	1,36167	1,73408
H	0,23338	0,21837	-1,84710
H	2,27800	0,90076	-0,75662
H	1,41633	1,00965	0,87389
H	1,63304	-1,72598	-0,41165

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

282,04i	94,19	133,72	203,14	248,09	289,51
303,08	553,77	580,40	729,19	808,04	868,73
930,80	1028,73	1038,25	1057,05	1132,71	1183,87
1327,77	1341,21	1418,72	1453,08	1486,74	1507,69
1529,37	1539,22	1647,71	3105,01	3123,70	3168,86
3194,48	3205,74	3241,79	3275,48	3341,72	3916,62

H: Propiedades moleculares (geometrías optimizadas, frecuencias vibracionales y energías electrónicas) calculadas al nivel de teoría BHandHLYP/ACCD para los productos en la superficie de energía de la reacción 1-buteno + OH).

IM-1-sup (^{ter})

Coordenadas cartesianas (angstroms)

	X	Y	Z
C	1,06375	-0,06038	-0,32677
C	2,26347	0,60255	0,33705
C	-0,05329	-0,35295	0,61233
C	-1,42095	-0,66275	0,11458
O	-1,95372	0,34729	-0,73071
H	0,69429	0,55980	-1,14710
H	1,38911	-1,00042	-0,79893
H	1,98850	1,56685	0,76846
H	3,06562	0,77244	-0,38254
H	2,66178	-0,02067	1,14070
H	0,17802	-0,57044	1,64975
H	-2,09574	-0,85330	0,95446
H	-1,41634	-1,56445	-0,50833
H	-1,95338	1,17305	-0,25392

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

48,31	95,48	221,76	245,86	311,81	347,03
424,85	592,22	794,75 8	869,75	981,87	1023,84
1069,20	1094,16	1155,98	1188,38	1238,09	1303,59
1347,84	1401,27	1443,87	1447,78	1472,24	1505,46
1524,45	1528,83	1530,52	3030,34	3089,45	3116,07
3131,16	3140,51	3185,46	3193,00	3252,63	3980,15

BHandHLYP/ACCD **Energía electrónica** = -232,88959060 hartrees

IM-1-sup (con)

Coordenadas cartesianas (angstroms)

	X	Y	Z
C	-1,75526	-0,80757	-0,00107
H	-2,09798	-1,57524	0,67957
H	-2,21154	-0,73482	-0,97997
C	0,74084	-0,66298	-0,20403
H	0,78504	-1,67573	0,20287
H	0,66474	-0,75585	-1,28985
C	1,99692	0,10790	0,17340
H	2,09293	0,19198	1,25862
H	2,88714	-0,39943	-0,20186
H	1,97500	1,11426	-0,24240
C	-0,54105	-0,00522	0,30303
O	-0,60845	1,27923	-0,30024
H	-1,42459	1,69885	-0,04493
H	-0,45185	0,10937	1,39180

Frecuencias vibracionales (cm^{-1})

115,59	166,02	230,61	250,52	331,33	365,79
468,99	504,49	569,91	798,09	859,95	958,51
1033,00	1091,29	1102,01	1169,91	1186,71	1295,06
1353,95	1356,23	1415,38	1437,36	1448,16	1494,32
1510,15	1521,80	1533,48	3062,37	3117,71	3126,14
3166,36	3185,80	3214,49	3229,73	3348,61	3995,45

IM-1-inf (tar)

Coordenadas cartesianas (angstroms)

	X	Y	Z
C	0,96554	-0,29566	-0,47181
C	2,33835	-0,31126	0,18742
C	0,02889	0,69783	0,12061
O	-2,00798	-0,62345	0,22588
H	1,08524	-0,07836	-1,54462
H	0,51367	-1,28966	-0,42915
H	2,81462	0,66973	0,12623
H	2,99762	-1,03325	-0,29654
H	2,26246	-0,57943	1,24284
H	0,43340	1,61010	0,54627
H	-1,82184	-0,78923	1,14625
C	-1,43575	0,62655	-0,13269
H	-1,94955	1,44378	0,38224
H	-1,65392	0,72917	-1,20177

Frecuencias vibracionales (cm^{-1})

48,32	95,39	221,78	245,86	311,78	347,01
424,87	592,16	794,75	869,71	981,88	1023,84
1069,20	1094,16	1155,95	1188,34	1238,09	1303,60
1347,86	1401,23	1443,84	1447,78	1472,23	1505,46
1524,45	1528,82	1530,52	3030,31	3089,68	3116,06
3131,37	3140,50	3185,45	3193,00	3252,59	3980,18

IM-1-inf (cen)

Coordenadas cartesianas (angstroms)

	X	Y	Z
C	0,74123	-0,60276	-0,31463
C	2,02820	0,07100	0,13984
C	-0,79165	1,39151	-0,12308
O	-1,64884	-0,83540	0,06995
H	0,65639	-0,55381	-1,40492
H	0,76255	-1,65987	-0,04530
H	2,06868	1,12089	-0,15495
H	2,89739	-0,42535	-0,29367
H	2,12908	0,02747	1,22672
H	-1,73654	1,84838	0,13886
H	-0,05139	1,99046	-0,63477
H	-1,89915	-0,75394	-0,84709
C	-0,51657	-0,00576	0,30743
H	-0,40363	-0,03499	1,39819

Frecuencias vibracionales (cm^{-1})

92,19	119,97	226,72	262,37	307,37	418,39
431,39	482,66	590,49	805,62	864,27	958,67
1022,37	1076,93	1096,15	1184,60	1209,07	1265,83
1308,65	1376,15	1427,79	1445,23	1449,67	1499,99
1520,27	1527,65	1535,66	3080,45	3111,26	3117,91
3166,62	3188,96	3195,53	3239,01	3355,32	3972,00

BHandHLYP/ACCD Energía electrónica = -232,88863990 hartrees

IM-2 (tor)

Coordenadas cartesianas (angstroms)

	X	Y	Z
C	-1,09762	0,04617	-0,51274
C	-2,02818	-0,69893	0,45333
C	-0,04173	0,82647	0,19301
O	1,94523	-0,29395	-0,64369
H	-0,62872	-0,67384	-1,18583
H	-1,70176	0,71688	-1,13008
H	-1,46975	-1,40700	1,06808
H	-2,78689	-1,25783	-0,09770
H	-2,53875	-0,00304	1,12171
H	-0,32461	1,73959	0,70615
H	2,01742	0,39363	-1,30038
C	1,29151	0,23892	0,49848
H	1,92643	0,98043	0,99286
H	1,20088	-0,61299	1,18226

Frecuencias vibracionales (cm^{-1})

27,97	99,46	213,69	283,05	311,07	333,83
477,72	611,59	800,77	869,27	967,99	996,95
1054,31	1085,32	1164,01	1191,77	1232,22	1318,53
1359,50	1401,05	1429,69	1443,73	1462,25	1513,38
1521,84	1529,36	1532,64	3086,78	3114,37	3115,71
3128,16	3164,59	3189,58	3194,02	3251,78	3980,09

IM-2^(cen)

Coordenadas cartesianas (angstroms)

	X	Y	Z
C	0,83955	-0,23030	0,71114
C	1,71692	-0,17406	-0,53023
C	-0,91472	1,39005	-0,12425
O	-1,10695	-0,98859	-0,40617
H	0,90720	-1,21999	1,16868
H	1,18927	0,49002	1,45451
H	1,36852	-0,88032	-1,28308
H	2,74785	-0,42701	-0,27819
H	1,71883	0,82341	-0,97293
H	-1,00714	2,25410	0,52011
H	-0,88118	1,53946	-1,19517
H	-2,01901	-0,82410	-0,62630
C	-0,64374	0,04485	0,45061
H	-1,15675	-0,03009	1,41811

Frecuencias vibracionales (cm⁻¹)

114,42	171,52	230,33	261,11	332,32	366,48
438,44	528,77	637,31	807,44	837,91	946,64
1032,27	1056,59	1106,83	1172,75	1193,43	1286,07
1329,68	1409,71	1415,87	1421,05	1453,97	1497,69
1513,42	1524,89	1535,96	3067,07	3123,73	3127,37
3164,32	3191,13	3211,39	3232,70	3350,40	3994,99

BHandHLYP/ACCD Energía electrónica = -232,58785213 hartrees