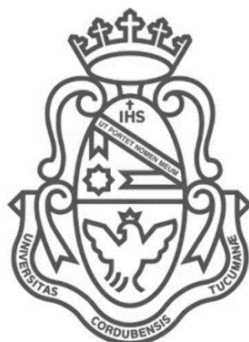


Universidad Nacional de Córdoba

Doctorado en Ciencias Químicas



Efecto catalítico del agua en los procesos de degradación atmosférica de COVs, iniciados por el radical $\bullet\text{OH}$

Autor:

Qco. Rafael Alejandro Jara Toro

Director:

Dr. Gustavo A. Pino

El presente trabajo de Tesis Doctoral fue realizado en:

INFIQC
Departamento de Físicoquímica
Facultad de Ciencias Químicas
Centro Láser de Ciencias Moleculares
UNC

El presente trabajo de Tesis fue realizado en el INFIQC, Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Centro Láser de Ciencias Moleculares, Universidad Nacional de Córdoba, bajo la dirección del Prof. Dr. Gustavo A. Pino, y se presenta a consideración de dicha Facultad para optar el grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Prof. Dr. Gustavo A. Pino

Prof. Dra. Silvia I. Lane

Prof. Dr. Juan E. Argüello

Prof. Dra. Elizabeth L. Moyano

Prof. Dra. Rosana M. Romano
(Evaluador externo)

21 de marzo de 2018

Agradecimientos

A mis padres

Por su amor, apoyo y esfuerzo

A mi familia

Por su cariño y apoyo

A Vivi

Por su amor, paciencia y compañía

A Gustavo

Por la confianza y enseñanzas

A mis amigos

Por el día a día

A la comisión evaluadora

Por sus consejos

A CONICET, ANPCyT-FONCyT,
INFIQC, Depto de fisicoquímica y UNC

Porque gracias a ustedes he llegado a donde estoy

Tabla de contenido

LISTA DE ABREVIATURAS	9
INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA ATMOSFÉRICA	11
1.1. DESCRIPCIÓN, COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA	13
1.2. CONTAMINACIÓN AMBIENTAL	16
1.2.1. <i>Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs)</i>	17
1.2.2. <i>Radical hidroxilo (•OH)</i>	18
1.3. REPRESENTACIÓN DEL AIRE HÚMEDO, IMPLICANCIAS DE LA DISTRIBUCIÓN DEL VAPOR DE AGUA E IMPORTANCIA DE LAS INTERACCIONES NO COVALENTES	21
1.4. OBJETIVOS	24
FUNDAMENTOS Y METODOLOGÍAS EXPERIMENTALES Y TEÓRICAS DE LA CINÉTICA EN FASE GASEOSA	25
2.1. INTRODUCCIÓN	27
2.2. MÉTODO CINÉTICO RELATIVO	28
2.2.1. <i>Principios del método cinético relativo</i>	29
2.2.2. <i>Sistema de manipulación de gases o líquidos</i>	30
2.2.3. <i>Cámara de simulación de condiciones atmosféricas (Reactor)</i>	32
2.2.4. <i>Sistema de detección</i>	34
2.2.5. <i>Sistema de generación y cuantificación del radical •OH</i>	34
2.2.6. <i>Pureza de los reactantes y determinación de la humedad relativa</i>	36
2.2.7. <i>Experimentos de control</i>	37
2.3. METODOS TEÓRICOS EN CINÉTICA QUÍMICA	38
2.3.1. <i>Teoría de la estructura electrónica</i>	43
2.3.1.1. <i>Conjuntos de base</i>	44
2.3.1.2. <i>Correlación electrónica dinámica</i>	46
2.3.2. <i>Teoría del funcional de la densidad</i>	48
2.3.3. <i>Cálculo de coeficientes de velocidad</i>	50
2.3.3.1. <i>Teoría del estado de transición</i>	50
2.3.3.2. <i>Teoría microcanónica de RRKM</i>	54
1-CLOROBUTANO: CINÉTICA, MECANISMOS DE REACCIÓN E IMPLICANCIAS ATMOSFÉRICAS	59
3.1. INTRODUCCIÓN	61
3.2. METODOLOGIA	62
3.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES	63
3.3.1. <i>Determinaciones cinéticas</i>	63
3.3.2. <i>Determinación de los productos de reacción</i>	67
3.4. RESULTADOS TEÓRICOS	70
3.4.1. <i>Estructuras y población de los diferentes conformeros</i>	70
3.4.2. <i>Superficies de energía potencial esquemáticas y caminos de reacción</i>	74
3.5. DISCUSIÓN	77
3.5.1. <i>Elección del compuesto de referencia</i>	77
3.5.2. <i>Mecanismo de reacción</i>	77
3.5.3. <i>Estimación teórica del coeficiente de velocidad</i>	83
3.5.4. <i>Implicancias atmosféricas</i>	86
3.5.4.1. <i>Tiempo de vida atmosférico</i>	86
3.5.4.2. <i>Potencial de calentamiento global (GWP)</i>	88

3.5.4.3. Potencial de creación de O ₃ troposférico	90
3.5.4.4. Potencial de acidificación	91
3.6. CONCLUSIONES	92
OXIDACIÓN DE ALCOHOLES ALIFÁTICOS POR EL RADICAL •OH: CATÁLISIS POR AGUA.....	95
4.1. INTRODUCCIÓN	97
4.2. METODOLOGÍA	101
4.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	102
4.3.1. Efecto del agua sobre el porcentaje de conversión de ROHs.....	102
4.3.2. Velocidad de pérdida del reactante por deposición húmeda con la pared.....	103
4.3.3. Determinación de los coeficientes de velocidad en función de la humedad.....	106
4.4. RESULTADOS TEÓRICOS	112
4.4.1. Estructura y estabilidad de los complejos	113
4.4.2. Superficies de energía potencial.....	115
4.4.2. Momentos dipolares.....	118
4.5. DISCUSIÓN	124
4.5.1. Mecanismos de reacción	124
4.5.2. Coeficientes de velocidad teóricos.....	130
4.6. IMPLICANCIAS ATMOSFÉRICAS DEL EFECTO CATALÍTICO.....	140
4.7. CONCLUSIONES	144
CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS.....	147
BIBLIOGRAFÍA	153
ANEXOS.....	169
ANEXO I. PUNTOS ESTACIONARIOS Y ENERGÍAS RELATIVAS DE LOS CANALES DE LA REACCIÓN C₄H₉Cl +	
•OH	169
ANEXO II. ENERGÍAS RELATIVAS DE LAS REACCIONES ENTRE C₄H₉Cl CON EL RADICAL •OH.....	173
ANEXO III. CURVAS DE CALIBRACIÓN	175
ANEXO IV. INCERTEZAS Y ERRORES	177
ANEXO V. ESTRUCTURAS OPTIMIZADAS DE LOS PUNTOS ESTACIONARIOS EN LAS REACCIONES ROHs +	
•OH	178
ANEXO VI. ENERGÍAS RELATIVAS DE LAS REACCIONES ENTRE ROHs CON EL RADICAL •OH.....	191

LISTA DE ABREVIATURAS

H_R = Humedad relativa

vdW = Interacciones de Van der Waals

pte-H = interacciones puente de Hidrógeno

COVs = compuestos orgánicos volátiles

COVOs = compuestos orgánicos volátiles oxigenados

Ref = compuesto de referencia

QY = rendimiento cuántico

SEP = superficie de energía potencial

TST = teoría del estado de transición

RRKM = teoría de reacciones unimoleculares de Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus

TS = estado de transición

CR = complejo reactivo

CP = complejo producto

Pro = producto

τ = tiempo de vida atmosférico

RE = eficiencia radiativa

GWP = potencial de calentamiento global

ROHs = alcoholes en estudio

W = molécula de agua



CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA ATMOSFÉRICA

1.1. DESCRIPCIÓN, COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA

La química atmosférica estudia los compuestos químicos presentes en la atmósfera, su origen, distribución, transformación en otros compuestos, y finalmente, su remoción. Estas sustancias pueden estar en el estado gaseoso, líquido y sólido. La composición de la atmósfera está dominada por los gases nitrógeno (N_2), y oxígeno (O_2) en proporciones que se mantienen invariables en el espacio, hasta altitudes de aproximadamente 100 km. Todos los otros compuestos son minoritarios, con muchos de ellos presentes en cantidades trazas.

En la Tabla 1.1 se muestra la composición química actual de la atmósfera a nivel superficial. Como puede verse, más del 99,9% de la atmósfera está conformada por compuestos químicos que permanecen constantes a cualquier altitud: N_2 (78,1%), O_2 (20,9%), y argón, Ar, (0,93%).^[1]

Tabla 1.1. Composición química actual de la atmósfera a nivel superficial. Los componentes se muestran agrupados en tres grupos según su tiempo de permanencia en la atmósfera.^[1]

Componentes gaseosos	Volumen en porcentaje	Tiempo de residencia atmosférico
Permanentes:		
Nitrógeno (N_2)	78,08	$\sim 1 \times 10^6$ años
Oxígeno (O_2)	20,95	$\sim 5 \times 10^3$ años
Argón (Ar)	0,93	...
Helio (He)	0,00052	$\sim 1 \times 10^7$ años
Neón (Ne)	0,0018	...
Criptón (Kr)	0,00011	...
Xenón (Xe)	0,0000087	...
Variables:		
Dióxido de carbono (CO_2)	0,03	15 años
Metano (CH_4)	0,00015	5 años
Hidrógeno (H_2)	0,00005	7 años
Monóxido de dinitrógeno (N_2O)	0,00002	8 años
Ozono (O_3)	0,000002	2 años
Muy variables:		
Agua (H_2O)	0-5	10 días
Monóxido de carbono (CO)	0,00001	0,5 años
Amoníaco (NH_3)	0,0000006	7 días

Dióxido de nitrógeno (NO ₂)	0,0000001	6 días
Dióxido de azufre (SO ₂)	0,00000002	3 días
Sulfuro de hidrógeno (H ₂ S)	0,00000002	2 días
Compuestos Orgánicos Volátiles	0,000002	Horas a años

Excluyendo el vapor de agua, los otros constituyentes minoritarios como dióxido de carbono (CO₂), ozono (O₃), etc., comprenden el 1% restante de la atmósfera. Y aunque parecen estar en abundancias muy pequeñas, las especies traza como el vapor de agua y el ozono juegan un rol clave en el balance de energía de la Tierra mediante la participación en procesos radiativos. Algunas de estas especies son creadas y destruidas en regiones particulares y/o están estrechamente vinculadas con los fenómenos de transporte; debido a ésto, la concentración de estos compuestos minoritarios es altamente variable. Por esta razón, tales especies son tratadas separadamente de los principales constituyentes atmosféricos.^[2]

Al tratar la química atmosférica, es más conveniente separar la discusión en diferentes sistemas químicos o regiones de la atmósfera, las cuales pueden ser descritas por sus característicos gradientes de temperatura verticales (Figura 1.1).^[2] En este trabajo, la atención estará exclusivamente dirigida a la tropósfera y por este motivo, en los próximos párrafos nos concentraremos en su descripción.

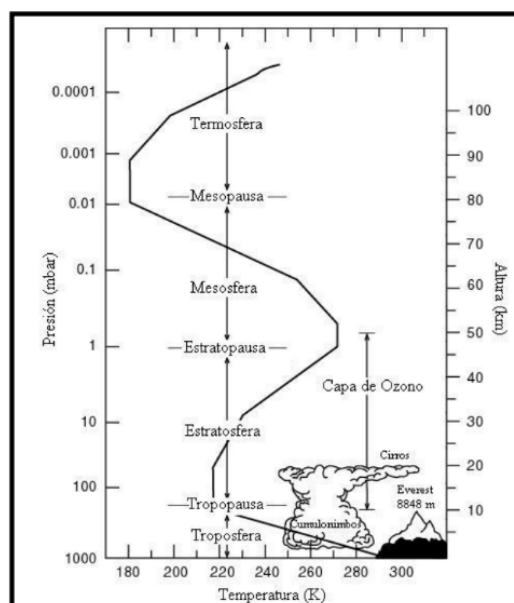


Figura 1.1. Representación de las capas de la atmósfera según el gradiente de temperatura.^[3]

La tropósfera es la región más baja de la atmósfera, extendiéndose desde la superficie terrestre hasta la tropopausa, que se encuentra alrededor de unos 10 a 18 km de altura, dependiendo de la latitud. Cerca del 90% de la masa atmosférica se encuentra en esta región. Parte de la radiación que llega a la tropósfera es absorbida por la superficie terrestre y luego es reemitida de nuevo a la atmósfera, calentando la masa de aire cercana a la superficie, y produciendo un gradiente de temperatura negativo a medida que aumenta la altura de la columna de aire. Este gradiente de temperatura negativo conduce a un rápido movimiento vertical de los gases por convección lo cual favorece a que todas las especies estén bien mezcladas en esta región y sean transportadas a la tropopausa en cuestión de días, la velocidad depende de las condiciones atmosféricas. Escencialmente, todo el vapor de agua, nubes, y precipitaciones se dan en la tropósfera, lo cual provee un importante mecanismo de eliminación de contaminantes de la atmósfera.

El intercambio de materia entre la tropósfera y la estratósfera está limitado a las especies poco reactivas, debido a que se genera una barrera invisible entre ambas regiones, concebida por una inversión térmica. La razón de este cambio se le atribuye a una serie de reacciones fotoquímicas conocidas como el ciclo de Chapman,^[2] las cuales involucran a las moléculas de O₃ y O₂.

Este ciclo es responsable de la concentración estacionaria del O₃ en la estratósfera. Este compuesto químico es esencial para la vida en la Tierra, porque absorbe la radiación solar de alta energía, a longitudes de onda entre 200 nm y 300 nm, y débilmente en la región visible. A longitudes de onda cercanas a 310 nm, el O₃ se disocia en O₂ (¹Δ_g) y O (¹D), ambos electrónicamente excitados. La reacción (R. 1.2) libera energía en forma de calor, ya que para que se pueda formar el O₃ es necesario que éste sea estabilizado por colisiones con un tercer cuerpo. Además, el exceso de energía disponible luego de la absorción de radiación en la reacción (R. 1.4) también es liberada como calor. Estas dos reacciones son las responsables del incremento de temperatura en la estratósfera.^[2]



Como resultado de esta absorción de radiación, la luz solar que llega a la tropósfera, comúnmente conocida como radiación actínica, tiene longitudes de onda mayores de 290 nm, estableciendo límites en la fotoquímica troposférica. Por lo tanto, sólo aquellas moléculas que absorben radiación a longitudes de onda mayores de 290 nm pueden sufrir fotodisociación y otros procesos fotoquímicos primarios.

Al ir disminuyendo la concentración de O₃, empieza a disminuir la temperatura (mesósfera), y sigue una región en la cual el N₂, el O₂ como también especies atómicas empiezan a absorber la radiación solar con $\lambda < 200$ nm, generando de nuevo un incremento en la temperatura (termósfera). Las zonas de transición entre estas regiones atmosféricas son conocidas como estratopausa (entre estratósfera y mesósfera) y mesopausa (entre mesósfera y termósfera).

1.2. CONTAMINACIÓN AMBIENTAL

La atmósfera es un medio oxidante. Muchos gases traza con importancia medioambiental son removidos de la atmósfera por oxidación, incluyendo el metano (CH₄) y otros compuestos orgánicos, monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), y gases de azufre, entre otros. Para adquirir conocimientos de la composición de la atmósfera, es crucial entender los procesos y las velocidades a las cuales estas especies son oxidadas. Cambios en el poder oxidante de la atmósfera podrían tener un amplio intervalo de implicancias en la contaminación del aire, formación de aerosoles, forzamiento radiativo de efecto invernadero y destrucción de la capa de ozono.

Generalmente, cuando en la actualidad hablamos de contaminación del aire, hacemos referencia a los contaminantes presentes en la atmósfera en respuesta a la actividad que desarrolla el hombre sobre la Tierra. 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, y sean capaces de dañar los recursos naturales o alterar el equilibrio ecológico de la zona.^[4]

Los contaminantes pueden provenir de fuentes biogénicas o antropogénicas, y éstas a su vez pueden clasificarse en dos grupos:^[5] a) contaminantes primarios, que son aquellas sustancias emitidas directamente a la atmósfera desde las fuentes, como SO₂ o CO; y por otra parte, b) los contaminantes secundarios que son aquellos que se generan en la atmósfera a través de procesos químicos y/o fotoquímicos que sufren los contaminantes primarios, siendo estos en ocasiones los causantes de los problemas de contaminación más graves, como la contaminación fotoquímica y la destrucción del ozono estratosférico.

1.2.1. COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVs)

El CH_4 es por lejos el compuesto orgánico más abundante en la tropósfera. 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. En 2007, el IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) 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 basura.^[6] Sin embargo, el CH_4 al oxidarse de forma relativamente lenta en la tropósfera (su tiempo de vida atmosférico es de 12 años) no contribuye de manera significativa, por ejemplo, en la formación de ozono troposférico, en comparación de otros compuestos orgánicos. En este sentido, la atención se ha centrado en los denominados Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) en los que se engloba a todos los compuestos orgánicos diferentes del metano, y particularmente en los COVs Oxigenados (COVOs).

Hay muchas evidencias de la presencia de COVOs en la atmósfera^[7,8] y las mediciones de campo indican que son importantes componentes traza en la tropósfera.^[7] Estos compuestos 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 hidrocarburos presentes en la misma.^[9,10] Los COVOs están fuertemente involucrados en muchos procesos atmosféricos y juegan un papel central en los procesos químicos que determinan la capacidad oxidante de la atmósfera. Se piensa también, que estos compuestos hacen una contribución significativa a la fracción orgánica de aerosoles atmosféricos.^[11]

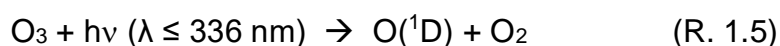
Una familia muy importante, dentro de los COVOs, es la de los alcoholes alifáticos. Se conoce la existencia de una gran cantidad de alcoholes en la atmósfera, como componentes traza. Dentro de estos alcoholes, el metanol (CH_3OH) es el más abundante y además representa el COVO más abundante en la tropósfera, alcanzando concentraciones entre 1 y 10 ppbv (partes por billón en volumen) en la atmósfera continental.^[12] La principal fuente de emisión de CH_3OH se da en el crecimiento de las plantas, donde las mediciones del flujo de este compuesto, en las hojas de varias especies de plantas, han demostrado que es comparable al de otros COVs biogénicos importantes como el isopreno.^[13,14] Otras fuentes de CH_3OH en la atmósfera son las reacciones atmosféricas, la descomposición de las plantas, la quema de biomasa, los biocombustibles, los vehículos y la industria.^[14] El etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) también presenta una gran abundancia en la tropósfera puesto que, junto con el CH_3OH , han sido utilizados como aditivos en combustibles con el objetivo de reducir las emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos provenientes de los automóviles.^[15,16] Por su lado, el 1-propanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) es ampliamente usado como solvente en la producción de diferentes componentes electrónicos y también es emitido a la atmósfera en grandes cantidades.

Se ha generado la necesidad de conocer la contribución de estos COVOs a la capacidad oxidante de la atmósfera debido al aumento de la liberación antropogénica. Es por ello que, el interés en el estudio de su degradación en la atmósfera ha crecido enormemente en los últimos años.

Existe una gran variedad de procesos por los cuales los COVs pueden ser removidos de la tropósfera. En el caso de los COVOs, las principales vías de degradación troposféricas ocurren mediante reacciones de oxidación por medio de $\bullet\text{OH}$, O_3 , NO_x y Cl .^[17-20] Estas proceden, principalmente, por mecanismos de abstracción de átomos de hidrógeno presentes en la estructura química del COVO, o por adición del radical, átomo o molécula si el COVO presenta insaturaciones.^[9]

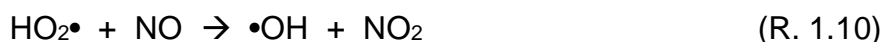
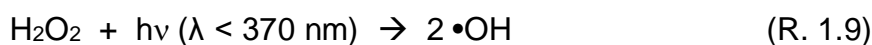
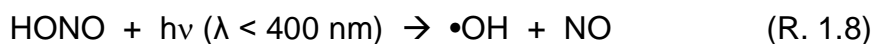
1.2.2. RADICAL HIDROXILO ($\bullet\text{OH}$)

En la tropósfera en particular, la química consiste principalmente en reacciones entre radicales y moléculas neutras, siendo la química de oxidación diurna dominada por el $\bullet\text{OH}$. Las emisiones antropogénicas y biogénicas de un gran número de fuentes, incluyendo la quema de combustibles fósiles y la agricultura, dan lugar a abundancias relativamente grandes de contaminantes en la tropósfera y cuando se consideran cuestiones como la calidad del aire y el calentamiento global, la química de la tropósfera es muy importante. Se ha considerado al radical $\bullet\text{OH}$ como la principal especie reactiva que inicia los procesos de degradación en la baja atmósfera por lo cual ha sido llamado la “aspiradora troposférica” o el “detergente troposférico”.^[17-21] El radical $\bullet\text{OH}$ se forma predominantemente a través de la reacción del vapor de agua con átomos de $\text{O}(^1\text{D})$ que se forman, a su vez, a través de la fotólisis del O_3 troposférico, de acuerdo con el siguiente mecanismo:



Como se mencionó en la sección anterior, muchos de los contaminantes traza de la tropósfera son COVs, los cuales contribuyen al calentamiento global y/o problemas de calidad del aire como la formación de smog y sus reacciones con el radical $\bullet\text{OH}$ es a menudo el proceso de remoción dominante para estas especies. Como tal, la vida atmosférica de estos COVs es muy sensible tanto a la velocidad de su reacción con $\bullet\text{OH}$ como a la concentración local de dicho radical en un punto del planeta.

Por otro lado, en atmósferas contaminadas, el radical $\bullet\text{OH}$ puede formarse por fotodisociación del ácido nitroso (HONO) y del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y por reacción del radical hidroperoxilo ($\text{HO}_2\bullet$) con óxido nítrico (NO).^[2]

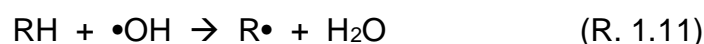


Sin embargo, recientemente se han encontrado indicios de que HONO podría ser la principal fuente de radicales $\bullet\text{OH}$ en la tropósfera, responsable de hasta un 60% de su producción, incluso en atmósferas no contaminadas.^[22,23] Este hecho ha resultado controversial, debido a que aún no existe una explicación clara de cómo puede ser generado el HONO en ambientes no contaminados y, por lo tanto, es un tema de gran interés actual.

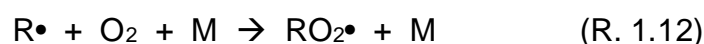
La química del radical $\bullet\text{OH}$ presenta dos características importantes e interrelacionadas que son claves en los procesos químicos de remoción de la tropósfera. La primera es su inherente reactividad y la segunda es su alta concentración, siendo en promedio de 2×10^6 radicales cm^{-3} durante el día.^[24]

Con el objeto de presentar el mecanismo de reacción generalizado durante la oxidación atmosférica de un COV saturado, nos valdremos de la reacción entre el radical $\bullet\text{OH}$ 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 $\text{R}\bullet$, siendo generalmente esta etapa la determinante de la velocidad en este tipo de reacciones, por este motivo será la que se estudiará por métodos teóricos:

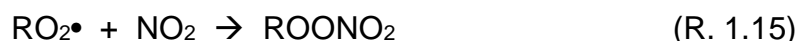
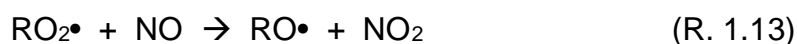


El radical $\text{R}\bullet$ reacciona con oxígeno atmosférico conduciendo a la formación de un radical alquilperoxilo $\text{RO}_2\bullet$:



En presencia de NO_x , el radical $\text{RO}_2\bullet$, oxida al NO transformándose en un radical alcoxilo ($\text{RO}\bullet$), y seguido de una serie de reacciones conduce a la formación

de ozono troposférico (R. 1.16 seguido de R. 1.7). O bien puede asociarse al NO dando lugar a la formación de alquilnitratos RONO₂. Asimismo, el radical RO₂• puede proceder por otro canal que involucra a NO₂, generando peroxialquilnitratos ROONO₂ (R. 1.15).

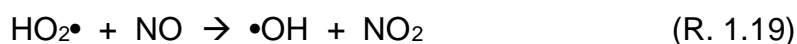
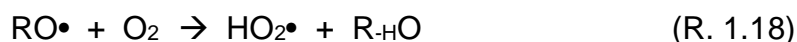


En ausencia de NO_x, el radical RO₂• reacciona consigo mismo generando 2 moléculas de RO• + O₂ (R. 1.17 seguido de R. 1.7).



El destino de los radicales RO• formados en la reacción (R. 1.13) 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 (RH). En términos generales, estos intermediarios pueden desaparecer por tres vías de reacción, la reacción con O₂ (R. 1.18 y 1.19), la descomposición térmica (R. 1.20) y la isomerización (R.1.21).^[9]

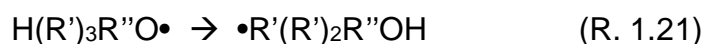
La reacción del radical RO• con O₂, vía abstracción de hidrógeno, conduce a la formación de un producto carbonílico (aldehído o cetona) y del radical HO₂•, el cual oxida otra molécula de NO lo que conlleva la regeneración de radicales •OH y la generación de O₃ por la fotodisociación del NO₂.



Otro canal de reacción de los radicales RO• es su descomposición térmica, con formación de un compuesto carbonílico y un radical alquilo. Se debe destacar que la ruptura se da de forma tal que se genere el radical alquilo más estable.



La tercera vía de reacción de los radicales RO• es la isomerización o reordenamiento intramolecular. Este proceso convierte al radical RO• en un radical hidroxialquilo y transcurre generalmente a través de un estado de transición de seis miembros.



1.3. REPRESENTACIÓN DEL AIRE HÚMEDO, IMPLICANCIAS DE LA DISTRIBUCIÓN DEL VAPOR DE AGUA E IMPORTANCIA DE LAS INTERACCIONES NO COVALENTES

La atmósfera tiene muchos componentes químicos y procesos que interactúan de manera no lineal y la complejidad que surge al tratar de estudiarla ha sido abordada por un enfoque reduccionista donde se mide cada coeficiente de velocidad o propiedad fotoquímica relevante de forma individual. En algunos casos esta metodología puede proporcionar datos realistas, pero es esperable que, en muchos otros, no sea suficiente para entender el sistema en estudio.

Siguiendo esta idea, la atmósfera generalmente se ha considerado una mezcla de aire seco y vapor de agua ($\text{H}_2\text{O}_{(v)}$) en varias proporciones. Aunque su abundancia varíe considerablemente, el $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ solo representa hasta máximo un 5% de la masa total del aire según las condiciones climáticas (Tabla 1.1). Ahora si la fase gaseosa del sistema en presencia de la fase de agua condensada está en equilibrio, se dice que está saturada, donde los valores de saturación describen la cantidad máxima de vapor que puede ser soportada por el aire a una temperatura y presión dada.

La presión de saturación del vapor depende exponencialmente de la temperatura. Así, el aire puede soportar substancialmente más vapor a altas temperaturas que a bajas temperaturas. Por esta razón, el vapor de agua es producido eficientemente en los trópicos, donde la temperatura de la superficie del mar corresponde a una alta presión de vapor de equilibrio. Por el contrario, el vapor de agua disminuye a través de la condensación y la precipitación, después de que las masas de aire desplazadas se hayan enfriado a través del trabajo de expansión adiabática y hayan sufrido una fuerte reducción de la proporción de mezcla de saturación. La condensación también ocurre en altas latitudes, después de que las parcelas de aire desplazadas se hayan enfriado mediante transferencia de calor radiativa y conductora.

La producción de vapor en una superficie oceánica sólo puede darse si el componente de agua absorbe calor latente para soportar la transformación de la fase, esa cantidad de energía necesaria es obtenida por el océano o directamente de la

radiación de onda corta. Cuando el agua se recondensa, el calor latente es liberado al aire que rodea al agua condensada y permanece en la atmósfera después de que el agua haya precipitado de nuevo a la superficie. Por lo tanto, el ciclo anterior no produce un intercambio permanente de masa sino una transferencia neta de calor del océano a la atmósfera.^[25]

A temperaturas y presiones representativas de la atmósfera, la presión de vapor de saturación rara vez supera los 45 Torr. Es por esta razón que el vapor de agua solo existe en proporciones traza en la atmósfera.

La cantidad de H₂O en la tropósfera es variable, depende de lo que habitualmente se conoce como grado de humedad del aire. Es más significativa la humedad relativa (H_R) que la humedad absoluta ya que de la primera dependen la mayor parte de los efectos meteorológicos y biológicos causados por el vapor de agua, mientras que la segunda al depender de la temperatura, varía mucho de unos puntos a otros de la atmósfera entonces no resulta ser una magnitud útil meteorológicamente. Por lo tanto, la H_R es definida como el cociente entre la humedad absoluta y la que habría si el aire estuviese saturado de vapor de agua a la temperatura considerada, o lo que es lo mismo, el cociente entre la presión parcial del H₂O en la mezcla de gases de la atmósfera (P_v) y la presión de vapor de equilibrio o de saturación (P_{sat}) a la temperatura considerada. La H_R, expresada en %, vendrá definida por:

$$\%H_R = \frac{P_v}{P_{sat}} * 100 \quad (\text{Ec. 1.1})$$

La humedad relativa no es una medida directa de la concentración de vapor, sino más bien describe hasta qué punto el sistema llega al punto de saturación.

Así, un valor de %H_R = 100 implica saturación y precipitaciones acuosas: rocío, lluvia, niebla. Un valor constante de la humedad absoluta, valor constante de P_v supone una disminución de la humedad relativa con el aumento de la temperatura ya que P_{sat} aumenta con T. Ésta es la causa de que el aire parezca húmedo por las mañanas y más seco a mediodía, aunque la humedad absoluta no haya cambiado.

Debido a su alta concentración, el agua es la tercera especie más abundante en la atmósfera, lo cual le permitirá formar concentraciones apreciables de agregados moleculares enlazados mediante interacciones débiles de van der Waals (vdW) o intermedias (interacciones dipolares y puentes de hidrógeno, pte-H) con otras especies atmosféricas como O₂, N₂, Ar, •OH, HO₂•, RO₂•, O₃, OCS, SO₂, SO₃, NO, •SH, ⁻ClO, NH₃, HNO₃, HCl, H₂SO₄, ácidos orgánicos, aldehídos, cetonas, alcoholes, etc. Por esto es de gran interés para la comunidad científica estudiar el rol que presentan el H₂O y estos agregados en la química de la atmósfera.^[26-32]

La abundancia de varios de estos agregados ha sido estimada en función de la altitud. Debido a que la presión parcial de los diferentes gases disminuye con la altura, se ha encontrado una consecuente disminución de estos complejos, tal y como se muestra en la Figura 1.2.^[27] Esta dependencia de la concentración de complejos con la altura no es fácilmente predecible, ya que si bien las presiones parciales de sus constituyentes disminuye, también lo hace la temperatura, lo cual como consecuencia produce un aumento en la constante de equilibrio para su formación.

A pesar de que la concentración de complejos en la capa más superficial de la tropósfera sea baja, debido a la temperatura terrestre relativamente alta, en algunos casos (ej: dímero de agua, $(\text{H}_2\text{O})_2$) alcanzan concentraciones del orden de las ppmv, comparables con las de la concentración de CH_4 (1,7 ppmv).^[33] Además, se conoce que sus efectos pueden ser relevantes para la química de la atmósfera y el clima del planeta. Tal es el caso de los complejos unidos a través de pte-H entre ozono y agua ($\text{O}_3\cdots\text{H}_2\text{O}$) que, aunque tengan una abundancia estimada en menos del 0,001% del O_3 total, la fotoquímica de este agregado ha sido propuesta como la responsable en conducir a la formación de radicales $\bullet\text{OH}$ en cantidades atmosféricamente apreciables a energías de excitación menores que las requeridas para la fotólisis de O_3 libre, como consecuencia de las interacciones moleculares responsables de la formación de los complejos, produciendo corrimientos batocrómicos en las bandas de absorción con respecto a sus monómeros constituyentes, (R. 1.5 - 1.7).^[34]

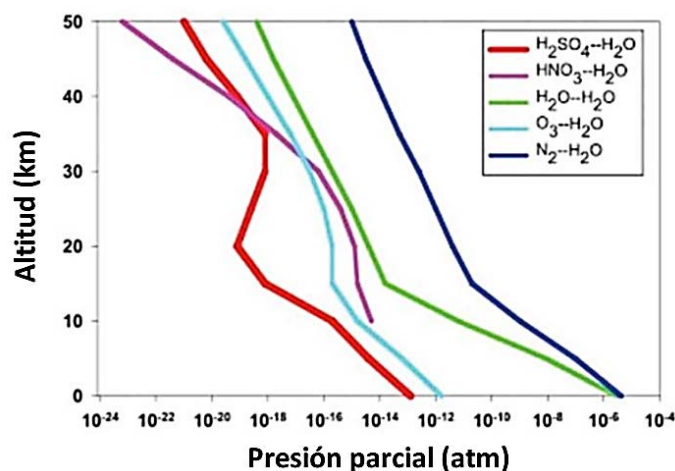


Figura 1.2. Abundancia de complejos entre constituyentes atmosféricos y H_2O en función de la altitud.^[27]

Asimismo, se ha informado que la formación de complejos con H_2O , produce incrementos en el ancho y la intensidad de las líneas en las bandas de los espectros vibrorotacionales de los monómeros, aumentando, por lo tanto, su efecto de gases invernadero.^[28-32] No obstante, este efecto sólo es relevante en aquellos agregados de especies que presentan una concentración atmosférica suficientemente alta.^[27]

Este es el caso, por ejemplo, de los agregados $O_2...H_2O$, $N_2...H_2O$ e incluso el $(H_2O)_2$, para los cuales se ha encontrado que transiciones vibracionales en el infrarrojo cercano, correspondientes a sobretonos del dímero, contribuyen significativamente a la absorción de radiación solar en atmósferas tropicales.^[34]

1.4. OBJETIVOS

En base a los antecedentes planteados, el objetivo general de este trabajo de tesis es realizar un estudio experimental y teórico de las reacciones entre el radical $\bullet OH$ con compuestos orgánicos volátiles de interés en la química atmosférica, a fin de entender el rol que juegan las interacciones de van der Waals y puente de hidrógeno en la dinámica de colisiones y, por lo tanto, en la cinética de la reacción.

En este sentido, como objetivos específicos se proponen:

- Obtener datos cinéticos y mecanísticos (coeficientes de velocidad e identificación de productos) de las reacciones entre compuestos orgánicos volátiles con el radical $\bullet OH$ bajo distintos grados de humedad relativa a temperatura ambiente.
- Realizar un estudio teórico sobre estas reacciones a distintos niveles de teoría, para profundizar en la comprensión de los mecanismos de reacción, especialmente en las etapas elementales determinantes de las velocidades de estas reacciones.
- Evaluar el impacto atmosférico que tienen los compuestos en estudio por medio del tiempo de vida, potencial de efecto invernadero y potencial de destrucción del ozono estratosférico.



CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS Y METODOLOGÍAS EXPERIMENTALES Y TEÓRICAS DE LA CINÉTICA EN FASE GASEOSA

2.1. INTRODUCCIÓN

Para la química atmosférica la evaluación cuantitativa de la velocidad de un proceso particular es de gran importancia, el conocimiento de los principales parámetros cinéticos como los coeficientes de velocidad y su dependencia con la presión y la temperatura, su energía de activación y el rendimiento de los distintos productos permite obtener una mejor comprensión de los mecanismos de las reacciones químicas involucradas. Dichos parámetros cinéticos, los cuales se obtienen a partir de determinaciones experimentales, deben ser lo más representativos posible de las condiciones atmosféricas. Esto garantiza su aplicabilidad al modelado de la química troposférica con el objetivo de estudiar el cambio climático o la calidad del aire.

Los coeficientes de velocidad de reacciones químicas se pueden determinar de forma relativa o absoluta, dependiendo de la técnica experimental utilizada. Las técnicas desarrolladas para las determinaciones del tipo relativas, comúnmente, son estáticas diferenciándose entre sí por el material y volumen del reactor, así como por los métodos de detección. Resumidamente, consisten en medir el coeficiente de velocidad desconocido de la reacción del compuesto de interés A contra una especie reactiva B, relativo al coeficiente de velocidad conocido de un compuesto de referencia C contra la misma especie reactiva B.^[2,35-37] En cuanto a las técnicas absolutas, permiten determinar de forma directa el coeficiente de velocidad de la reacción del compuesto A contra B, sin necesidad de utilizar una reacción de referencia, por lo cual requieren “el seguimiento” en tiempo real de la evolución de alguna de las especies involucradas en la reacción. Los métodos absolutos pueden clasificarse como estáticos o dinámicos dependiendo del régimen de flujo de los gases en el sistema experimental.^[2,35-37]

En todo estudio cinético se sigue la variación temporal de la concentración (o una magnitud directamente proporcional a la misma) de uno de los reactantes o de un producto de reacción. El método de detección utilizado debe ser sensible a la magnitud de los cambios de concentración y, además, debe ser lo suficientemente rápido como para observar el cambio en la escala temporal en la que se produce. Los métodos de detección incluyen la fluorescencia, quimioluminiscencia, espectrometría de masas, espectroscopía de absorción, espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier, cromatografía gaseosa acoplada a algún detector, etc. Estas técnicas se pueden utilizar en forma convencional, analizando la señal de interés a determinados intervalos de tiempo (segundos, minutos, horas), en cuyo caso es necesaria una reacción de referencia para determinar los coeficientes de velocidad. Otras técnicas utilizan el seguimiento de la señal en tiempo real (ms, μ s, ns) luego de la producción instantánea pulsada de una especie reactiva, generalmente mediante

un pulso de luz o de una onda de choque térmica, en cuyo caso la determinación del coeficiente de velocidad es absoluta.^[2]

Teniendo en cuenta estas clasificaciones, en esta tesis doctoral se utilizaron técnicas experimentales relativas para la obtención de parámetros cinéticos de las reacciones estudiadas, las cuales se describirán a continuación.

2.2. MÉTODO CINÉTICO RELATIVO

Una gran parte de las determinaciones de los coeficientes de velocidad para las reacciones en fase gaseosa de interés atmosférico que se encuentran en bibliografía se han determinado mediante técnicas relativas. Con esto se refiere a que, para la determinación de dichos parámetros, se utiliza un coeficiente de velocidad, k_{Ref} , perfectamente conocido y que se toma como valor de referencia para calcular el valor del coeficiente de velocidad de la reacción en estudio, k_{COV} , mediante la determinación experimental de la relación $\left(\frac{k_{COV}}{k_{Ref}}\right)$.^[2]

Dentro de las ventajas de esta metodología se encuentran las siguientes: las mediciones realizadas por este método son más precisas 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 a distintos tiempos de reacción. Las especies, cuyas concentraciones se monitorean para realizar la determinación de los parámetros cinéticos, son moléculas estables y fáciles de seguir por técnicas como espectroscopía infrarroja o cromatografía gaseosa, ventaja sobre otras técnicas que requieren el seguimiento de la especie reactiva, la cual generalmente, es un radical altamente reactivo y, por lo tanto, difícil de monitorear. En principio, las reacciones del agente oxidante con otros compuestos presentes en el reactor, y distintos al reactante de interés y al compuesto de referencia, no afectan a la determinación del coeficiente de velocidad que se quiere determinar. En particular, en este trabajo se eligió trabajar con cámaras de simulación de condiciones atmosféricas de gran volumen, que permiten que las determinaciones cinéticas sean llevadas a cabo bajo condiciones representativas de la atmósfera: bajas concentraciones de reactantes, altas presiones de aire o N_2 . Además, en estos sistemas es posible utilizar una gran cantidad de técnicas de muestreo y análisis.^[2]

Como desventajas se puede mencionar la existencia, en algunos casos, de reacciones secundarias (entre el COV que se está estudiando y algún producto de reacción) y heterogéneas (reacciones con las paredes del reactor), las cuales se ven minimizadas con la utilización de cámaras de gran volumen como las de este trabajo.

Finalmente, se requiere un valor exacto del coeficiente de velocidad de la reacción que se usa como referencia.^[2]

El sistema experimental consta de cuatro partes: sistema de manejo y carga de gases o líquidos, la cámara de simulación de condiciones atmosféricas (reactor), sistema de generación de la especie oxidante y el sistema de detección.

2.2.1. PRINCIPIOS DEL MÉTODO CINÉTICO RELATIVO

En el método cinético relativo, se sigue la disminución de la concentración del compuesto de interés (COV) en la reacción R. 2.1 con respecto a la disminución de la concentración del compuesto de referencia (Ref) en la reacción R. 2.2.^[2]



Considerando que los cambios en las concentraciones de COV y de Ref, durante el experimento, sólo se deben a las reacciones directas con el radical $\bullet\text{OH}$, resulta que:

$$-\frac{d[\text{COV}]}{dt} = k_{\text{COV}}[\text{COV}][\bullet\text{OH}] \quad (\text{Ec. 2.1})$$

$$-\frac{d[\text{Ref}]}{dt} = k_{\text{Ref}}[\text{Ref}][\bullet\text{OH}] \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Reordenando las Ecuaciones 2.1 y 2.2 e integrandolas entre $t = 0$ y un tiempo t , se obtienen las siguientes expresiones:

$$\ln\left(\frac{[\text{COV}]_0}{[\text{COV}]_t}\right) = k_{\text{COV}} \int_0^t [\bullet\text{OH}] dt \quad (\text{Ec. 2.3})$$

$$\ln\left(\frac{[\text{Ref}]_0}{[\text{Ref}]_t}\right) = k_{\text{Ref}} \int_0^t [\bullet\text{OH}] dt \quad (\text{Ec. 2.4})$$

donde $[COV]_0$, $[COV]_t$, $[Ref]_0$ y $[Ref]_t$ son las concentraciones del reactante orgánico y del compuesto de referencia a tiempo cero y a tiempo t , respectivamente.

Dividiendo miembro a miembro las ecuaciones anteriores, se obtiene la siguiente expresión:

$$\ln\left(\frac{[COV]_0}{[COV]_t}\right) = \frac{k_{COV}}{k_{Ref}} \ln\left(\frac{[Ref]_0}{[Ref]_t}\right) \quad (\text{Ec. 2.5})$$

Dado que el coeficiente de velocidad k_{Ref} de la reacción R. 2.2 es conocida, el coeficiente de velocidad de la reacción de interés k_{COV} puede ser calculado a partir de la pendiente de la línea recta que se obtiene al representar gráficamente $\ln\left(\frac{[COV]_0}{[COV]_t}\right)$ versus $\ln\left(\frac{[Ref]_0}{[Ref]_t}\right)$. Dicha pendiente se corresponde con el coeficiente de velocidad relativo $\frac{k_{COV}}{k_{Ref}}$.

Si se emplea la cromatografía gaseosa (CG) acoplada a algún sistema de detección para hacer el seguimiento de la reacción, se debe tener en cuenta, al momento de elegir un compuesto de referencia, que su tiempo de retención en el cromatograma no debe coincidir con el de los demás compuestos presentes en el reactor (reactantes o productos). La respuesta del sistema de detección elegido con respecto a su concentración debe ser lineal en un amplio intervalo de concentraciones y su valor reproducible. El coeficiente de velocidad de la reacción de la especie reactiva con el compuesto de referencia debe ser muy bien conocido, ya que de este valor y de su incertidumbre depende la magnitud y el error del coeficiente de velocidad a determinar. Finalmente, los coeficientes de velocidad de la reacción del agente oxidante con el compuesto de referencia y con el COV estudiado, deben ser del mismo orden de magnitud.

2.2.2. SISTEMA DE MANIPULACIÓN DE GASES O LÍQUIDOS

Existen distintas formas de manipular e introducir los reactantes a la cámara de reacción, dependiendo de si los compuestos se encuentran en fase gaseosa o líquida a temperatura ambiente. Los reactantes que se encuentran en fase gaseosa son arrastrados por una corriente de aire ultra puro o N_2 5.0, a través de un tubo de Teflón, desde una línea de vacío hacia la cámara de reacción. 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 la cual se debe tener en cuenta el volumen del reactor, el volumen del balón utilizado para la carga de dicho reactante, la temperatura y la presión introducida del mismo.

La línea de vacío construida con vidrio Pyrex opera como sistema de manipulación de los compuestos químicos en estado gaseoso, a través de la cual se realizan las acciones de purificación y cargado de los mismos en el reactor. Este sistema de vacío está constituido por una tubería con varios puertos de entrada de 1/4 de pulgada y un conjunto de balones de diferentes volúmenes previamente calibrados, de 326, 1156 y 3350 cm³. El sistema es evacuado mediante una bomba de vacío Edwards E2M18, acoplada a una trampa enfriada con nitrógeno líquido, previo al ingreso de la bomba, para evitar que sea contaminada con compuestos químicos. La presión en la línea de vacío se mide con un manómetro de capacitancia MKS Baratron (0 - 10 Torr).

Uno de los balones calibrados es seleccionado para la incorporación de los reactantes al reactor, de acuerdo a la presión de vapor de los mismos y la masa que se desea cargar. La introducción de los reactantes gaseosos se realiza por expansión desde los recipientes que los contienen a la línea de vacío, previamente evacuada. Desde el balón, los reactivos son arrastrados hacia la cámara por una corriente de N₂ o aire ultra puro.

Para el caso de los compuestos que se encuentran en fase líquida a temperatura ambiente, en el reactor se ha instalado un puerto de teflón, al que se le puede incorporar una llave de alto vacío de paso recto (~ 5 mL), la cual se ha modificado colocándole un “septum” de silicona/teflón, como muestra la Figura 2.1. A través de esta llave se inyectan los reactantes líquidos directamente al interior del reactor a través de una corriente de aire ultra puro o N₂ a gran velocidad.

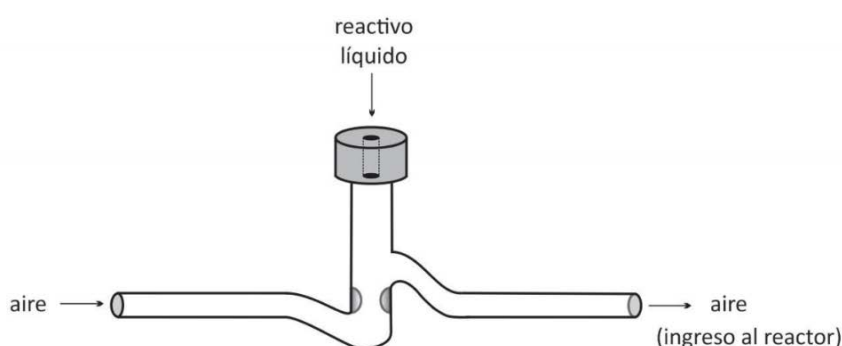


Figura 2.1. Esquema de la llave de alto vacío de paso recto modificada para los experimentos, por la cual, a través de una corriente de aire ultra puro se ingresan los reactivos líquidos al interior de la cámara de reacción.

2.2.3. CÁMARA DE SIMULACIÓN DE CONDICIONES ATMOSFÉRICAS (REACTOR)

Las cámaras de simulación de condiciones atmosféricas constituyen un sistema especialmente apropiado para este tipo de estudios de reacciones en fase gaseosa en condiciones cercanas a las de la atmósfera real.^[2] Las aplicaciones generales de estos reactores fotoquímicos incluyen la reproducción de las transformaciones atmosféricas de los COVs, la determinación de los coeficientes de velocidad, la identificación y/o cuantificación de productos de reacción lo que permite la elucidación de mecanismos de reacción, el estudio de material particulado, tanto su formación como la determinación de sus propiedades, etc.

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 y las capacidades instrumentales, técnicas analíticas y aplicaciones ambientales.

Según la fuente de radiación, las cámaras pueden dividirse en dos categorías: cámaras externas cuya fuente de radiación es la luz solar y cámaras internas irradiadas por luz artificial. La principal ventaja de las cámaras al aire libre es la disponibilidad de luz natural, con todo el intervalo de longitudes de onda de la radiación solar, proporcionando resultados más realistas. Sin embargo, en estos sistemas el espectro solar varía con la nubosidad y el ángulo cenital solar y, por lo tanto, la distribución de la radiación suele ser, a pesar de los avances tecnológicos, difícil de modelar. 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 la humedad. Asimismo, existen fotorreactores de unos pocos litros (L) hasta de cientos de metros cúbicos (m³).^[2]

Los reactores de gran volumen son instalaciones muy equipadas con una alta relación volumen/superficie, 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 nitrógeno/oxígeno o sistemas de filtración y purificación del aire externo. El gran inconveniente del primer caso es su elevado costo. Las capacidades instrumentales y técnicas analíticas integradas en los simuladores dependen, principalmente, del enfoque de las investigaciones y las líneas de trabajo.

Las determinaciones cinéticas fueron realizadas, utilizando como reactor una bolsa colapsable de Teflón, de aproximadamente 80 L de volumen. Se utiliza este material principalmente porque es transparente a la radiación ultravioleta, relativamente inerte y accesible económicamente. La bolsa se encuentra en el interior

de una caja de madera que consta de doce lámparas fluorescentes de emisión ultravioleta: seis lámparas germicidas (Philips 30W), que emiten luz de 254 nm de longitud de onda, y seis lámparas negras (Philips 30W), las cuales producen radiación de 365 nm de longitud de onda. El interior de las paredes de la caja de fotólisis se encuentran recubiertas de láminas de aluminio para maximizar la reflexión de la luz emitida por las lámparas, hacia el reactor que se encuentra en el centro de la caja (Figura 2.2). Para evitar el aumento de temperatura en el interior de la bolsa cuando las lámparas están en funcionamiento, se acopló un ventilador refrigerante en un extremo de la caja de fotólisis. La temperatura, dentro de la caja de fotólisis y por lo tanto en el reactor, fue monitoreada de manera permanente con un termómetro colgado en el interior de la caja.

Luego de cada experimento la cámara se limpia mediante un flujo continuo de aire ultra puro, hasta que se consiguen las condiciones de humedad adecuadas y se corrobora la ausencia de COVs y otros compuestos que podrían haber quedado pegados en sus paredes.

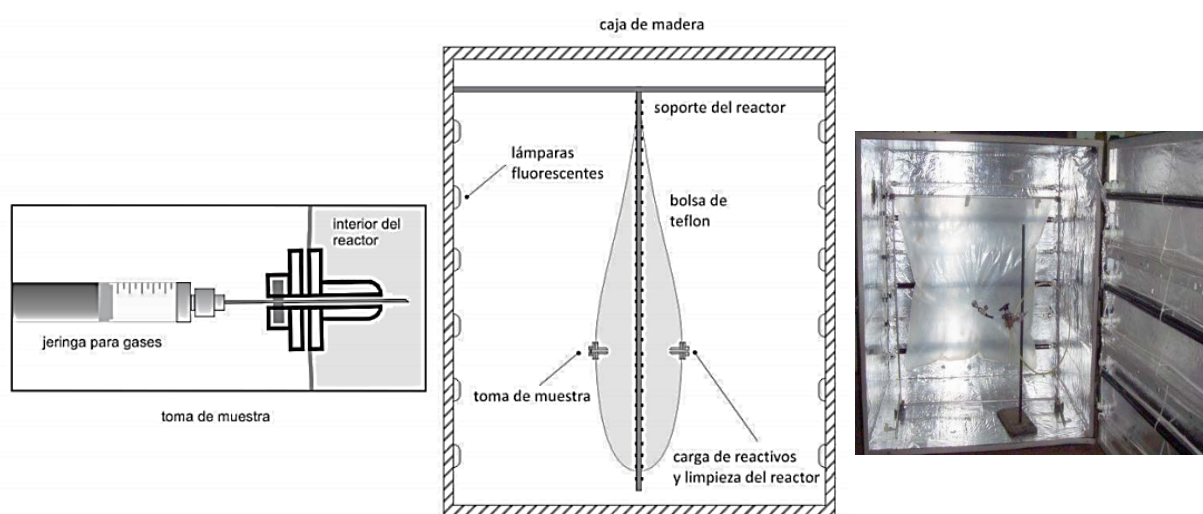


Figura 2.2. En el centro, se muestra un esquema del reactor, dentro de la caja donde se llevó a cabo la fotólisis. A la izquierda se presenta en detalle, un puerto para la toma de muestra, provisto de un septum de silicona. A la derecha se muestra una fotografía de la cámara de reacción.

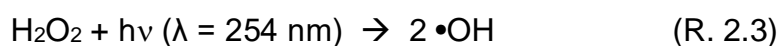
2.2.4. SISTEMA DE DETECCIÓN

La detección y cuantificación de los diferentes compuestos, se llevó a cabo mediante cromatografía gaseosa (CG) con 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 DI x 0,25 μ m) que soporta una temperatura máxima de 350 °C. Esta columna es de sílice fundida, recubierta con una fase estacionaria, de naturaleza no polar, de dimetilpolisiloxano. Las muestras fueron tomadas del reactor e incorporadas al cromatógrafo utilizando una jeringa para gases (Hamilton “gas tight” de un volumen igual a 5 mL).

Como ya se mencionó en la sección 2.1, además de conocer los coeficientes de velocidad de las reacciones relevantes en la química atmosférica, es muy importante conocer los mecanismos de reacción, así como la identificación y la cuantificación de los productos de reacción, los cuales se identificaron mediante cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas cuadrupolar (CG-EM), utilizando otro cromatógrafo de gases Clarus 500 Perkin Elmer (CG) con un detector FID acoplado a un espectrómetro de masas Clarus 560 S Perkin Elmer. 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.

2.2.5. SISTEMA DE GENERACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DEL RADICAL •OH

En este trabajo se estudiaron reacciones del radical •OH, el cual se puede producir por la fotólisis de diversos precursores a alguna de las dos longitudes de onda disponibles (254 nm y 365 nm). En esta tesis se eligió la fotólisis de H₂O₂ a 254 nm, según la siguiente reacción:



El rendimiento cuántico (QY) para la producción del radical bajo estas condiciones es 2,^[38] y tiene la ventaja de que no genera otro tipo de radicales que podrían interferir en el estudio de las reacciones de interés.

Suponiendo que durante la fotólisis la concentración de radicales •OH es constante e igual a una concentración fotoestacionaria, la concentración dependiente del tiempo del COV puede describirse mediante las siguientes ecuaciones:

$$\frac{-\partial[\text{COV}]}{\partial t} = k[\text{COV}][\bullet\text{OH}] \quad (\text{Ec. 2.6})$$

$$\ln \frac{[\text{COV}]_0}{[\text{COV}]_t} = k[\bullet\text{OH}]t \quad (\text{Ec. 2.7})$$

En la Figura 2.3 se muestra el gráfico de $\ln \frac{[\text{COV}]_0}{[\text{COV}]_t}$ frente a t , donde la concentración de los radicales $\bullet\text{OH}$ se obtiene de la pendiente. La concentración fotoestacionaria de radicales $\bullet\text{OH}$ fue del orden de $2,3 \times 10^8$ radicales cm^{-3} e independiente del %HR. Además, algunos experimentos también se realizaron añadiendo metanol (CH_3OH) además de n-pentano (C_5H_{12}) y obteniendo la misma concentración fotoestacionaria de radicales $\bullet\text{OH}$.

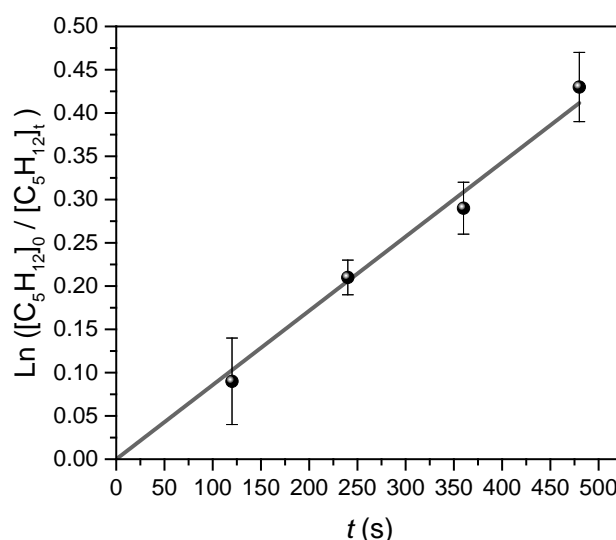


Figura 2.3. Determinación de la concentración fotoestacionaria de radicales $\bullet\text{OH}$ a 70 %HR. La pendiente es $(8,6 \pm 0,2) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y $[\bullet\text{OH}] = 2,3 \times 10^8$ radicales cm^{-3} .

Por otra parte, se calculó la concentración fotoestacionaria de los radicales $\bullet\text{OH}$ con el software Kintecus,^[39] considerando la sección eficaz de absorción de H_2O_2 a 254 nm $(7,4 \pm 0,3) \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$,^[40] $\text{QY} = 2$ y suponiendo que el flujo total de las lámparas dentro de la bolsa es el informado por el fabricante, ya que la caja de fotólisis está completamente cubierta por papel de aluminio para maximizar el flujo de fotones dentro de la misma. En la simulación se incluyeron las reacciones de los radicales $\bullet\text{OH}$ con C_5H_{12} , CH_3OH y H_2O_2 , a las concentraciones iniciales utilizadas en

el experimento: $9,8 \times 10^{14}$ moléculas cm^{-3} , $9,2 \times 10^{14}$ moléculas cm^{-3} y $3,2 \times 10^{17}$ moléculas cm^{-3} . La concentración fotoestacionaria de radicales $\bullet\text{OH}$ calculada fue de $1,8 \times 10^8$ radicales cm^{-3} , en buen acuerdo con la estimación experimental (Figura 2.4).

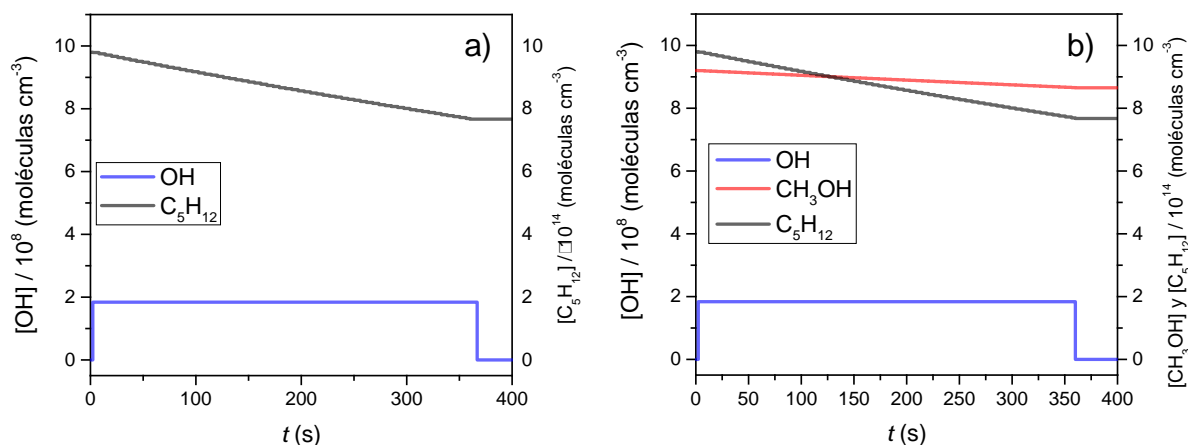


Figura 2.4. Concentración fotoestacionaria de radicales $\bullet\text{OH}$ calculada con el software Kintecus.^[39] En a) y b) se observan los perfiles de concentración en la simulación de un periodo de reacción de 6 min, mostrando que en presencia de C_5H_{12} o en presencia de $\text{C}_5\text{H}_{12} + \text{CH}_3\text{OH}$, respectivamente, la concentración fotoestacionaria de $\bullet\text{OH}$ permanece constante en un valor de $1,8 \times 10^8$ radicales cm^{-3} .

2.2.6. PUREZA DE LOS REACTANTES Y DETERMINACIÓN DE LA HUMEDAD RELATIVA

Todos los reactantes fueron desgasificados y su pureza fue confirmada por GC-FID antes de cada experimento.

La solución de H_2O_2 fue burbujeada con N_2 de alta pureza durante 3-4 días antes de usarla, con el fin de reducir el contenido de H_2O . Dado que el H_2O_2 no puede obtenerse libre de H_2O , su concentración fue determinada por titulación estándar con KMnO_4 .^[41] Normalmente, el contenido de H_2O determinado fue inferior al 10% P/P. El % H_R final se alcanzó añadiendo una cantidad de H_2O neta en la bolsa y teniendo en cuenta el H_2O aportada por parte del H_2O_2 . La humedad total se calculó considerando ambas fuentes de agua. Finalmente, el % H_R se midió en la bolsa durante el experimento mediante un transductor de humedad y temperatura E + E Electronic

Serie 31. En todos los casos, el %HR calculado estuvo en muy buena concordancia con la medición directa como se muestra en la Figura 2.5, para la cual la pendiente es 0,99. Incluso a un alto %HR donde la condensación podría ser importante, los valores medidos coinciden con los calculados, indicando que toda el agua dentro de la bolsa está en la fase gaseosa y la condensación puede ser despreciada.

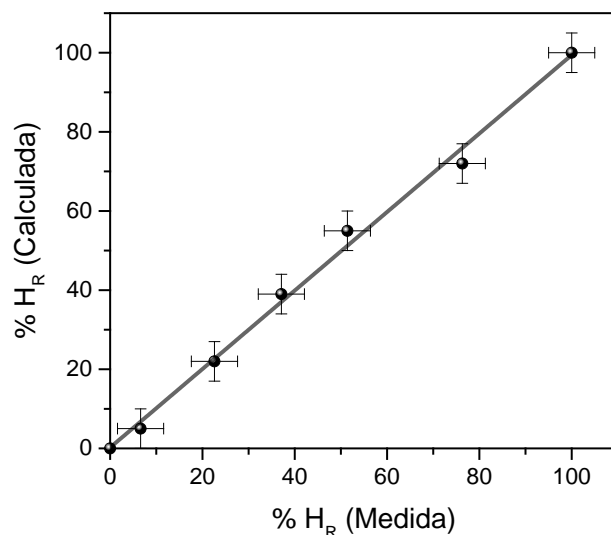


Figura 2.5. Relación entre el %HR calculado y el %HR medido dentro de la bolsa usando un higrómetro. La incerteza estimada dada por la precisión del higrómetro es de 5 %HR.

2.2.7. EXPERIMENTOS DE CONTROL

Para poder asegurar que la disminución de las concentraciones tanto del COV como del Ref, se deban únicamente a la reacción con el radical $\bullet\text{OH}$, se realizaron los siguientes experimentos de control:

- 1) Cada reactante fue cargado individualmente al reactor y se realizaron corridas cromatográficas secuenciales para evaluar que no hubiera disminución de la concentración con el tiempo; lo contrario sería indicativo de pérdidas del reactante por reacciones heterogéneas con las paredes del reactor.
- 2) Para comprobar la ausencia de reacciones a oscuras se introdujeron los reactantes y el precursor en la bolsa y se analizaron muestras por CG-FID

a diferentes tiempos para observar si había disminución en la concentración de alguno de los compuestos de interés en ausencia de fotólisis.

- 3) Bajo las mismas condiciones experimentales, pero en ausencia del precursor de la especie reactiva, los reactantes fueron irradiados con luz ultravioleta ($\lambda \approx 254$ nm) durante el mismo tiempo que el empleado en los experimentos cinéticos, con el objeto de analizar si había una disminución en la concentración de los reactantes por reacciones fotoquímicas.

2.3. METODOS TEÓRICOS EN CINÉTICA QUÍMICA

Los resultados experimentales en esta tesis fueron complementados con cálculos teóricos. En esta sección se pretende dar una visión general de los diferentes métodos teóricos que se han aplicado para calcular los coeficientes de velocidad haciendo énfasis en las herramientas teóricas utilizadas.

Fundamentado en numerosas mediciones experimentales, Svante Arrhenius fue el primero en describir la variación de la constante de velocidad de una reacción química con la temperatura (T), la cual se ajusta bien a la siguiente ecuación:^[42]

$$k(T) = A e^{-(E_a/RT)} \quad (\text{Ec. 2.8})$$

donde A es el factor preexponencial y E_a es la energía de activación para la reacción. La ecuación de Arrhenius es una ecuación macroscópica y estrictamente empírica y probablemente una de las más conocidas en la química.

Usualmente en la literatura al igual que en este trabajo, el coeficiente de velocidad de reacción es llamado como constante de velocidad, sin embargo, formalmente no es una constante propiamente dicha, debido a que es una función de la temperatura, $k(T)$. Más allá de que la ecuación de Arrhenius predice una dependencia exponencial del coeficiente de velocidad con la temperatura, muchas veces esta funcionalidad no se cumple y la misma depende de la superficie de energía potencial (SEP) sobre la cual transcurre la reacción.^[35] Cuando dos moléculas interactúan hay varias fuerzas atractivas y repulsivas que surgen debido a las diversas interacciones entre los electrones y los núcleos en el sistema. A medida que cambia la configuración de los diversos átomos, también lo hace la energía potencial debida a las mencionadas interacciones. La forma en que la energía del sistema cambia a

medida que los átomos se mueven define la SEP para la reacción.^[43] Esta SEP es equivalente al “paisaje” que deben recorrer los átomos que conforman el sistema, para llegar de reactantes a productos, pasando por valles y montañas. Por lo tanto, la inclinación de los contornos de energía influirá en la forma en que los átomos se mueven a través de la SEP y determinará los movimientos que faciliten el paso de reactantes a productos.

Por supuesto, cuando se consideran los sistemas poliatómicos sólo se pueden visualizar simultáneamente dos coordenadas de las muchas (lineales, $3N-5$ o no lineales, $3N-6$) coordenadas posibles en cualquier diagrama SEP. En un sistema grande, considerar solamente dos coordenadas a la vez es poco informativo, por lo que es común considerar el cambio en la energía potencial a lo largo de una sola coordenada llamada coordenada de reacción.

Esta coordenada de reacción también denominada comúnmente como trayectoria de energía mínima (*Minimum Energy Path*, MEP) o coordenada intrínseca de reacción (*Intrinsic Reaction Coordinate*, IRC) corresponde a la secuencia de cambios de coordenadas atómicas que conduce a la trayectoria más favorable, o de menor energía, desde reactantes a productos.

En el transcurso de una reacción, será necesario romper y rehacer uno o más enlaces químicos y para romper un enlace químico se requiere energía. En otros términos, separar dos átomos es un proceso energícamente desfavorable y tal proceso se manifiesta como una barrera en el SEP para esa reacción. La energía de activación en la ecuación de Arrhenius se relaciona a menudo con la diferencia de energía entre la parte superior de la barrera y los reactantes. Una representación de este tipo de SEP para la reacción $A + BC \rightarrow AB + C$ a lo largo de la coordenada de reacción se muestra en la Figura 2.6. Dependiendo de la altura de la barrera de energía, sólo una fracción de las colisiones entre las moléculas A y BC, tendrá suficiente energía para reaccionar. A medida que se aumenta la temperatura, la energía de colisión media será mayor y por lo tanto la fracción de colisiones exitosas aumentará y el coeficiente de velocidad mostrará una dependencia creciente con el aumento de la temperatura.

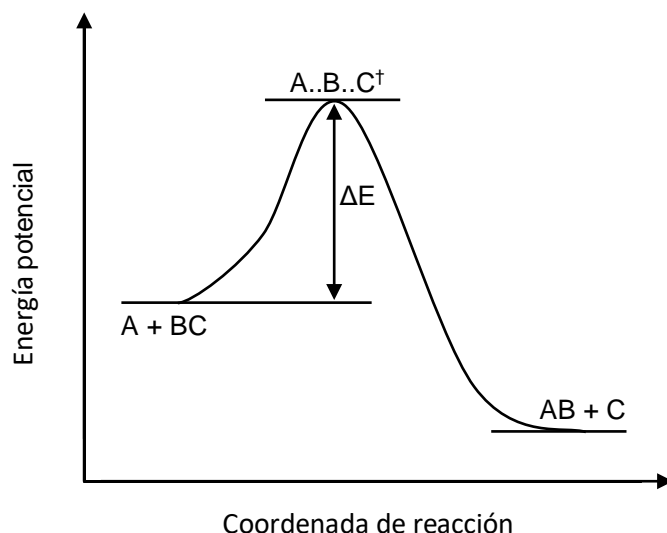


Figura 2.6. Ejemplo gráfico de la variación de la energía potencial a lo largo de la coordenada de reacción para una reacción con barrera de energía.

Este comportamiento detallado anteriormente y esperable desde el punto de vista de la intuición química, es el descrito por la ecuación de Arrhenius (Ec. 2.8). Sin embargo, se sabe desde hace mucho tiempo que los entornos de baja temperatura presentan a menudo una rica variedad de reacciones con coeficientes de velocidad sorprendentemente grandes, mostrando un aumento de este coeficiente con la disminución de la temperatura y por lo tanto energía de activación aparente con valores negativos.^[44-53] A este tipo de comportamiento se lo conoce como no-Arrhenius y ha habido un gran interés en el último tiempo en alcanzar un mejor entendimiento del mismo.^[54]

Las primeras reacciones que mostraron estos grandes coeficientes de velocidad a baja temperatura fueron aquellas que implicaban reacciones entre especies iónicas o reacciones ion-molécula neutra.^[44-53] En este caso, la reacción está dominada por las fuerzas de atracción de largo alcance entre las dos especies que reaccionan y en lugar de exhibir una barrera, la SEP posee en su lugar un pozo de potencial (Figura 2.7). En este tipo de SEP, las dos especies que colisionan ($A + BC$) se adhieren simplemente para formar un aducto de asociación (ABC) y los coeficientes de velocidad para tales reacciones, tienden a ser independientes de la temperatura o exhiben una dependencia negativa con la misma.

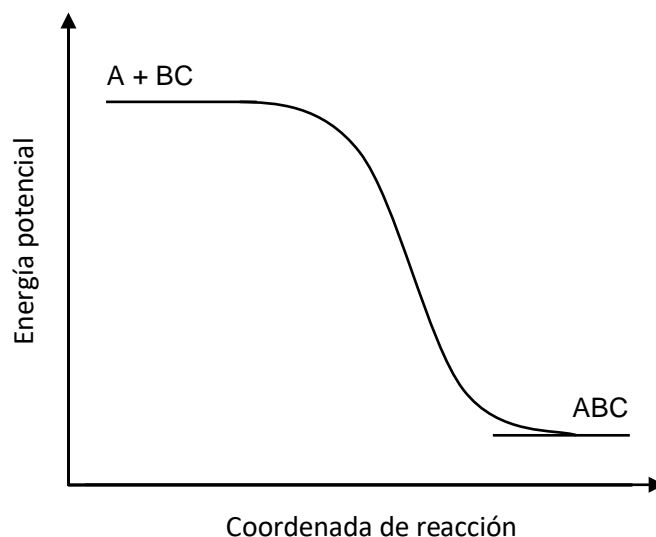


Figura 2.7. Ejemplo gráfico de la variación de la energía potencial a lo largo de la coordenada de reacción para una reacción de asociación, la cual no cuenta con barrera de energía.

Las dos superficies de energía potencial esquemáticas mostradas representan los casos limitantes de una reacción con y sin barrera de activación, pero en realidad, las SEP reactivas son mucho más complejas. Las reacciones discutidas hasta ahora han sido presentadas como reacciones elementales. Por otro lado, podemos considerar que la reacción hipotética entre las moléculas A y BC puede ocurrir a través de un mecanismo más complejo, como el que se presenta a continuación:



donde los reactantes forman en primer lugar el aducto o complejo ABC para luego formar los productos AB + C o disociarse de nuevo a reactantes. Cuando un sistema reactivo se estudia experimentalmente, generalmente estará constituido de un número de pasos elementales y el coeficiente de velocidad medido será una combinación de los coeficientes de velocidad para estas reacciones elementales. Esta complejidad se refleja en las SEP para los sistemas reales, lo que lleva a una combinación de los esquemas de la SEP mostrados anteriormente (Figura 2.8).

Por lo tanto, de forma resumida, las reacciones que tienen el comportamiento esquematizado en la Figura 2.6 son las únicas que son representadas por la Ec. 2.8 a cualquier valor de temperatura. Mientras que las reacciones que involucran procesos de asociación para la formación de un aducto tienen comportamientos no-Arrhenius, donde la etapa de asociación se ve favorecida por el descenso de la temperatura, ya que de esta forma el aducto formado no tendría la energía suficiente para disociarse.^[54, 55]

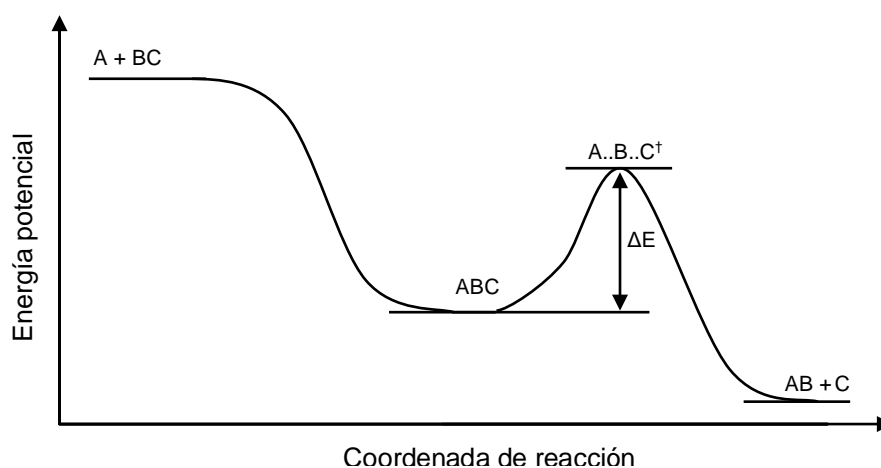


Figura 2.8. Ejemplo gráfico de la coordenada de reacción para una reacción compleja donde se involucra la formación de un complejo intermediario.

A medida que las superficies de energía potencial se vuelven más complejas, se trata de simplificar el tratamiento teórico del problema y en vez de calcular los cambios de energía a lo largo de la IRC, sólo se evalúan las energías de los puntos estacionarios (las barreras y pozos) y estos se conectan simplemente por líneas rectas. Este tipo de gráfico de energía potencial será el más común en esta tesis, ya que los cálculos que describen la forma de la IRC no son triviales y generalmente no hay suficientes datos disponibles para representar con precisión el cambio en la energía potencial en función de las coordenadas de reacción.

La discusión anterior muestra cómo a partir de una idea aproximada de la forma de la SEP, pueden hacerse predicciones cualitativas de los coeficientes de velocidad de la reacción. Sin embargo, para realizar cálculos a partir de teorías de procesos de velocidad, deben conocerse al menos las energías y propiedades vibracionales y rotacionales de las especies correspondientes a los puntos estacionarios de la SEP, tales como reactantes, estados de transición, intermediarios y productos.^[56, 57]

En tal sentido, y con el fin de complementar las mediciones experimentales, en esta tesis doctoral, se emplearon métodos teóricos para evaluar los puntos relevantes

de las SEP y en algunos casos las IRC, como así también calcular los coeficientes de velocidad de las reacciones estudiadas.

Para ello, las estructuras y energía de las especies en los puntos estacionarios de la SEP se evaluaron mediante cálculos de estructura electrónica y las constantes de velocidad fueron calculadas con teorías estadísticas, tales como la del estado de transición (*Transition State Theory*, TST) y la de reacciones unimoleculares de Rice, Ramsperger, Kassel y Marcus (RRKM).^[35]

2.3.1. TEORÍA DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

La forma en que se obtienen datos de energía potencial para un sistema particular es a través de cálculos de la teoría de la estructura electrónica. Específicamente esto implica resolver la ecuación de Schrödinger para una configuración dada de los átomos del sistema para obtener la energía total:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{Ec. 2.9})$$

Donde \hat{H} es el operador hamiltoniano, Ψ es la función de onda total y E es la energía total para el sistema. El hamiltoniano para un sistema de núcleos y electrones representa la energía cinética de los núcleos, los electrones y la energía potencial debido a las interacciones núcleo-núcleo, electrón-electrón y núcleo-electrón. Un electrón tiene aproximadamente 1/1804 la masa de un protón y consecuentemente se mueve significativamente más rápido. Como primera aproximación podemos entonces suponer que los electrones reaccionarán instantáneamente ante cualquier cambio en las coordenadas nucleares en la medida en que los dos movimientos puedan considerarse separables. Esto se conoce como la aproximación de Born-Oppenheimer y mediante el uso de esta aproximación, los movimientos nucleares y electrónicos pueden ser desacoplados como:

$$(\hat{H}_e + \hat{H}_N)\Psi_e = E_e\Psi_e \quad (\text{Ec. 2.10})$$

Donde \hat{H}_N es la energía relacionada a las interacciones núcleo-núcleo y \hat{H}_e es el hamiltoniano electrónico. El primer término se evalúa como una constante para una geometría dada en la aproximación de Born-Oppenheimer, ya que los núcleos se

consideran estacionarios en la escala temporal del movimiento de los electrones, entonces el término que corresponde a la energía cinética de los núcleos puede ser eliminado, mientras que \hat{H}_e es igual a:

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V \quad (\text{Ec. 2-11})$$

siendo ∇ el operador gradiente y V la energía potencial del sistema.

La eliminación del término de interacciones núcleo-núcleo simplifica la ecuación de Schrödinger para un sistema molecular, sin embargo, el término de energía potencial entre electrones todavía impide una solución analítica de la ecuación de Schrödinger para todos los casos excepto el más simple (molécula ión hidrógeno, H_2^+). La solución exacta a la ecuación de Schrödinger puede ser aproximada realizando cálculos extremadamente detallados, sin embargo, cuanto más detallado sea el cálculo, más recursos informáticos se necesitan y como tal, debe alcanzarse un compromiso entre precisión y eficiencia. Los cálculos de la teoría de la estructura electrónica se caracterizan por el nivel de teoría utilizado y el conjunto de bases utilizado y, en las siguientes secciones, se explicarán estos conceptos.

2.3.1.1. CONJUNTOS DE BASE

La ecuación de Schrödinger (Ec. 2.9) para un sistema molecular no puede ser resuelta exactamente por lo que es necesario proponer una forma inicial de Ψ antes de realizar cualquier cálculo de la teoría de la estructura electrónica. Habiendo escogido una forma funcional para Ψ es necesario afinar la función de onda de conjetura y esto se logra mediante el uso del principio variacional. El principio de variación se expresa matemáticamente como sigue:

$$\int \Phi \hat{H} \Phi \, dr \geq E_0 \quad (\text{Ec. 2.12})$$

Donde \hat{H} es el operador hamiltoniano de la Ec. 2.11 y E_0 es el autovalor más bajo, que en este caso es la energía del estado electrónico fundamental de la molécula sobre la cual se están realizando los cálculos. A partir de esta relación se

puede ver que la energía calculada usando una función de onda de prueba Φ será siempre mayor o igual que la energía verdadera del estado fundamental, de manera tal que variando Φ para minimizar la energía total, se puede encontrar la función de onda óptima.

Esto plantea entonces la cuestión de qué forma debe adoptar Ψ . En principio, se podría utilizar cualquier forma funcional, aunque una elección obvia es formar la función de onda de prueba Φ como una combinación lineal de funciones de onda atómicas (orbitales) centradas en los núcleos del sistema:

$$\Psi = \sum_{i=1}^N a_i \Phi_i \quad (\text{Ec. 2.13})$$

Donde Φ_i son funciones elegidas para representar los orbitales atómicos, y los a_i son coeficientes que pueden variar según el principio variacional. Cuanto mayor sea el número de orbitales atómicos N , Φ llegará a abarcar todo el espacio de coordenadas y como tal, más próxima estará la energía variacional E a la verdadera energía de estado fundamental E_0 . El objetivo del diseño de conjuntos de bases es elegir una forma funcional para la función de onda de prueba que describa con precisión las regiones químicamente importantes del espacio de coordenadas con el número mínimo de funciones de base N .

Mientras que el uso de orbitales atómicos como funciones de base es atractivo desde el punto de vista químico, en términos computacionales tales funciones necesitan ser integradas numéricamente lo cual tiene un gran costo computacional. Debido a esto, en los conjuntos de bases modernos los orbitales atómicos son comúnmente aproximados por una combinación lineal de funciones gaussianas que pueden ser integradas analíticamente.^[57]

Se han desarrollado diferentes metodologías de conjuntos de bases y han sido optimizados para la mayoría de los átomos. Las dos familias de conjuntos de bases utilizadas en esta tesis son los conjuntos de base de Pople,^[58] y los conjuntos de bases de correlación consistente de Dunning y colaboradores,^[59] los cuales serán descritos brevemente.

Un ejemplo de una base Pople es la 6-31+G** y esta nomenclatura puede traducirse de la siguiente manera:^[57] el 6 inicial indica que 6 funciones gaussianas o primitivas forman la combinación lineal para los electrones centrales y los números 3 y 1 siguientes indican la cantidad de funciones primitivas utilizadas para los electrones de valencia. El hecho de que haya dos números y el guion indica que el conjunto de base es descontraído, lo que significa que los orbitales de electrones de valencia se forman a partir de dos combinaciones lineales separadas, una con 3 funciones

primitivas y una con 1 función primitiva. El signo + indica que se han incluido funciones difusas, las cuales están especialmente diseñadas para tratar interacciones de largo alcance, que pueden ser mal descritas por los orbitales atómicos normales. Finalmente, los dos signos * indican que se han incluido funciones de polarización adicionales, es decir, orbitales p en orbitales de hidrógeno y orbitales d y f en los elementos más pesados.

Otro tipo común de conjunto de bases es la familia de correlación consistente desarrollada por Dunning y colaboradores.^[59] Estos conjuntos de bases se denotan cc-pVDZ, cc-pVTZ... etc, donde se añaden simultáneamente funciones de polarización que permiten incorporar de forma consistente la correlación radial y angular y los D (doble), T (triple) ... etc., indican a si los orbitales de valencia son formados a partir de 2 o 3... etc orbitales atómicos. Además, con el prefijo “aug” se añaden funciones difusas.^[59] Estos conjuntos de bases son particularmente adecuados para su uso en esquemas de extrapolación que tienen como objetivo aproximar al conjunto de base infinita, y el número de funciones de polarización se incrementa sistemáticamente de acuerdo con la cantidad de descontracción de orbitales moleculares en los orbitales atómicos que los conforman.

2.3.1.2. CORRELACIÓN ELECTRÓNICA DINÁMICA

Resolver las ecuaciones de Hartree-Fock es relativamente eficiente en términos de recursos computacionales, sin embargo, las funciones de onda Ψ_{HF} obtenidas a partir de tales cálculos no son autofunciones del verdadero Hamiltoniano electrónico para el sistema, sino que son funciones propias de los operadores de Fock (f_i) estrechamente relacionados. Aunque estos operadores de Fock captan gran parte de la naturaleza química de un sistema molecular, están limitados por la manera muy aproximada en la que tratan la repulsión entre electrones. El término del potencial de Fock ($V^{\text{HF}}_{[j]}$) tiene en cuenta esta repulsión de una manera promedio, tal que no describen el movimiento instantáneo de electrones, el cual se conoce como correlación de electrones. Así, mientras que la teoría de Hartree-Fock es útil para dar predicciones cualitativas, los cálculos cuantitativos requieren el uso de métodos o niveles de teoría más avanzados.^[57]

Desde una perspectiva de correlación dinámica, hay tres métodos o niveles de teoría que se usan comúnmente para tratar la correlación electrónica. Estos son la interacción de configuración (CI), la teoría de las perturbaciones de orden “n” (MPn) y la teoría de clústeres acoplados (CC), siendo los dos últimos los tratamientos utilizados en esta tesis.^[60,61]

Aunque la teoría de Hartree-Fock es incapaz de tener en cuenta la correlación electrónica, las funciones de onda de Hartree-Fock, todavía describen gran parte del carácter de un sistema molecular y la filosofía general utilizada en el tratamiento de la correlación electrónica es utilizar la función de onda determinante de Hartree-Fock, Ψ_{HF} , como una primera aproximación hacia una función de onda más precisa. Esta función de onda más precisa se puede escribir como una combinación lineal:

$$\Psi_e = a_0 \Psi_{HF} + a_1 \Psi_1 + \dots \quad (\text{Ec. 2.14})$$

donde el término principal en la combinación lineal es la función de onda de Hartree-Fock ponderada por el coeficiente a_0 . De esta manera, usando el principio variacional, la combinación lineal anterior puede ser minimizada con el fin de aproximar más exactamente la verdadera función de onda electrónica para el sistema.

La teoría de las perturbaciones y la teoría de los clústeres acoplados presentan una metodología similar a la teoría de la interacción de la configuración, pero difieren en su implementación. La teoría de la perturbación es aplicable a muchos campos y problemas y fue adaptada para su uso en los cálculos de la teoría de la estructura electrónica por Moller y Plesset.^[62] En este método, la función de onda de Hartree-Fock se usa nuevamente como una aproximación de primer orden y entonces la función de onda verdadera para el sistema se aproxima actuando con un operador perturbador sobre esta función de onda de Hartree-Fock.

Como se mencionó anteriormente el valor de “n” en la nomenclatura del método MPn se refiere al orden de los términos en los que se termina la expansión de la perturbación. Al aumentar n, la función de onda perturbada se acerca cada vez más a la función de onda verdadera, pero a un mayor costo computacional. El método más utilizado de la teoría de la perturbación es MP2. Este nivel de teoría es generalmente menos preciso que los cálculos con los métodos de clústeres acoplados individuales y dobles QCISD o CCSD, pero se utiliza a menudo como un método relativamente eficiente desde el punto de vista computacional para optimizar las geometrías de las especies moleculares. Al aumentar n, la función de onda de la teoría de perturbaciones se aproxima a la verdadera función de onda de muchos electrones para el sistema, pero a valores mayores a $n = 4$, los métodos de CC y los CI representan una forma más eficiente desde el punto de vista computacional para alcanzar el mismo nivel de precisión en el cálculo.

El otro nivel de teoría que se debe considerar es el de CC que da resultados muy similares a la teoría de interacción cuadráticamente convergente. En la teoría de CC, la función de onda de muchos electrones se expresa de la siguiente manera:

$$\Psi = e^T \Psi_{HF} \quad (\text{Ec. 2.15})$$

donde

$$T = T_1 + T_2 + \dots + T_n \quad (\text{Ec. 2.16})$$

n es el número de electrones y T_i es un operador que genera funciones de onda con excitaciones electrónicas. El operador T puede ser truncado en un cierto grado de excitación electrónica siendo el nivel de teoría CCSD(T), en los que las excitaciones de triple electrón que se tratan de forma perturbada han surgido como el "estándar de oro" de la teoría de estructura electrónica. Por supuesto, es posible aumentar la precisión del cálculo mediante la inclusión de excitaciones adicionales, pero esto es computacionalmente impracticable, siendo de suficiente precisión para la mayoría de los sistemas los métodos nombrados anteriormente.

2.3.2. TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

Mientras que los niveles de teoría descritos hasta ahora se basan en la determinación de la función de onda de muchos electrones, los cálculos del funcional de la densidad (DFT) siguen una metodología diferente en la cual se determina la energía electrónica y otras propiedades moleculares 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. Los cálculos DFT modernos, siguen el procedimiento del campo autoconsistente (*Self-Consistent Field*, SCF), formulado por Kohn y Sham,^[63-65] pero los detalles matemáticos serán omitidos. El punto importante es que, mediante el uso de diferentes funcionales, los cálculos DFT tienen en cuenta hasta cierto punto la correlación de electrones, pero con un costo computacional comparable al de los cálculos de Hartree-Fock. La desventaja de los cálculos DFT es que no hay una manera sistemática de mejorar la exactitud del cálculo ya que los diferentes funcionales son esencialmente semiempíricos y mientras un funcional particular puede funcionar bien para un tipo específico de sistema, eso no es garantía de que darán resultados precisos para un sistema no relacionado.

El funcional BHandHLYP, fue empleado para algunos sistemas estudiados en esta tesis, utilizando las bases 6-311++G(d,p), este conjunto de bases incluyen funciones difusas, para considerar la naturaleza relativamente difusa de los pares de electrones libres.

Este método DFT considerado híbrido incluye parcialmente, el intercambio exacto procedente de un cálculo Hartree-Fock, combinado con las correcciones de gradiente generalizado a la energía de correlación-intercambio (*Generalized Gradient Approach*, GGA), las cuales consisten en introducir gradientes de la densidad, en la descripción de los efectos de correlación-intercambio.

$$v_{XC}^{BHandHLYP}[\rho(r)] = 0,5v_X^{Slater} + 0,5v_X^{HF} + 0,5v_X^{Becke} + 0,5v_C^{LYP} \quad (\text{Ec. 2.17})$$

donde v_X^{Slater} es el funcional de intercambio local,^[65,66] v_X^{HF} corresponde al intercambio Hartree-Fock, v_X^{Becke} es un funcional de intercambio corregido por gradiente^[67] y v_C^{LYP} es el funcional de correlación.^[68,69]

De esta forma, se tiene en cuenta, el valor de la densidad en cada punto, y cómo varía esta densidad, alrededor de los mismos, mejorando así, las geometrías, las frecuencias y las densidades de carga obtenidas con las aproximaciones de la densidad local (*Local Density Approach*, LDA).

Para los cálculos realizados en esta tesis se emplearon los niveles de teoría MP2 y BHandHLYP con los conjuntos de base aug-cc-pVDZ y 6-311++G(d,p), mientras que el refinamiento de la energía se hizo al nivel CCSD(T). Se determinaron las geometrías y las frecuencias vibracionales de todos los puntos estacionarios. Para los mínimos locales o globales se comprobó que todas las frecuencias fuesen reales, mientras que en los estados de transición una frecuencia imaginaria, correspondiente al modo de vibración de la coordenada de la reacción, debe ser observada para el punto de silla.

Una vez caracterizados los puntos estacionarios, se calcularon las propiedades termodinámicas de equilibrio a 294,15 K y 296,15 K según el experimento lo amerite, a través de las ecuaciones de la termodinámica estadística,^[57] adoptando las aproximaciones de gas ideal, rotor rígido y oscilador armónico.

Los cálculos se realizaron de manera irrestricta (*Unrestricted*, U) debido a la característica de capa abierta de las especies radicalarias involucradas en las reacciones. Por esto, fue necesario asegurarse que no exista contaminación de “spin” controlando el valor S2, donde $S2 = s(s + 1)$, siendo “s” el “spin” total.

2.3.3. CÁLCULO DE COEFICIENTES DE VELOCIDAD

Existen muchas metodologías para calcular teóricamente los coeficientes de velocidad, las cuales pueden clasificarse de forma generalizada bajo teorías estadísticas, métodos de trayectoria clásica y cálculos de dispersión cuántica. Para esta tesis sólo se han utilizado cálculos estadísticos que se pueden realizar de manera rutinaria y pueden arribar a un excelente acuerdo, al menos cualitativo entre la teoría y el experimento.^[70]

Dos teorías que abordan de manera sencilla la reactividad química son la teoría de colisiones simples y la TST. Ambas teorías conservan el término exponencial a partir de la ecuación de Arrhenius, pero luego evalúan el factor preexponencial A , con expresiones que implican constantes físicas conocidas y parámetros moleculares. La parte exponencial de estas teorías está relacionada con la E_{act} . El término en el denominador del exponente en la ecuación de Arrhenius (Ec. 2.8) representa la energía interna media de una molécula a una temperatura dada. Cuando la energía de activación aumenta, en relación con la energía interna promedio, entonces el número de colisiones reactivas disminuyen exponencialmente y, por lo tanto, el coeficiente de velocidad.

El primer método para calcular los coeficientes de velocidad es el de la teoría de colisiones, pero está limitado en su precisión. Los valores de coeficientes de velocidad obtenidos a partir de esta teoría a menudo se pueden utilizar para obtener resultados cualitativos en un intervalo de temperatura limitado, pero rara vez reproducen con exactitud los valores experimentales. Esto se debe en gran parte al supuesto inicial de que las moléculas que reaccionan son esferas rígidas que no tienen en cuenta ninguna interacción química entre las mismas, además de considerar que todas las colisiones conducen a reacción.

Un método más detallado para calcular las constantes de velocidad es proporcionado por la teoría del estado de transición.

2.3.3.1. TEORÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN

Esta teoría se basa en la suposición que a medida que la reacción avanza de reactantes a productos, se forma un estado transitorio entre los dos cuerpos que chocan, el cual está en equilibrio con los reactantes. La constante de velocidad k es el resultado promedio de la contribución de un número enorme de estados de características muy diferentes. Para entender cuáles son los factores que determinan

el valor de k y, por tanto, de la velocidad de una reacción química, hay que entrar en el campo de la dinámica de las reacciones químicas, el cual aporta una descripción microscópica de una reacción y permite seguir el curso de cada colisión individual. En teoría, de la información que se obtiene de la dinámica se podría calcular cualquier propiedad cinética. Sin embargo, en la práctica, el enorme número de colisiones que habría que considerar para obtener un valor preciso del coeficiente de velocidad hace inviable esta posibilidad para reacciones con una elevada cantidad de núcleos, especialmente si existe una barrera energética, aunque sea pequeña. Una de las alternativas posibles es la TST, una aproximación estadística a la dinámica, formulada inicialmente en 1935 por Eyring, Evans y Polanyi.^[71,72] Esta teoría predice el coeficiente de velocidad de reacciones térmicas (activadas térmicamente), sirviéndose para ello de las propiedades de la SEP dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer. En concreto, solamente las propiedades locales de la SEP en unas pequeñas regiones de la misma son necesarias, esto es, puntos mínimos de dicha superficie (los cuales se corresponden con reactantes y productos de la reacción) y los estados de transición (TS) que son puntos de la SEP que cumplen con las siguientes características:

- Son puntos estacionarios de la SEP. Es decir, el módulo del vector gradiente de la energía en dicho punto es nulo.
- Los autovalores del hessiano de la energía calculados en este punto son todos mayores de cero excepto uno de ellos que es negativo.
- Es el punto de menor energía que cumple todas las propiedades anteriores.

Sin embargo, si bien el concepto de TS está bien definido en base a las propiedades de la SEP, la TST usa un concepto más general, aunque a la vez más ambiguo. Este concepto es el de superficie divisoria entre reactantes y productos.

Considerando la reacción en la que los reactantes A y B forman los productos C y D a través del TS AB^\ddagger , representada por el siguiente mecanismo cinético:



y teniendo en cuenta el equilibrio térmico entre AB^\ddagger y los reactantes A + B, supuesto por la TST, el cual se caracteriza por su constante de equilibrio K^\ddagger que puede

expresarse como $K^\ddagger = k_0/k_{-0}$, se llega a la siguiente expresión para la velocidad de reacción:

$$\frac{d[Prod]}{dt} = k_1 \frac{k_0}{k_{-0}} [A][B] = k_1 K^\ddagger [A][B] \quad (\text{Ec. 2.18})$$

donde K^\ddagger puede expresarse en términos termodinámicos (de la energía libre estándar, G°) o utilizando la mecánica estadística en función de las funciones de partición molecular tanto de los reactantes como del estado de transición, obteniendo:

$$k_1 K^\ddagger = k_1 e^{(-\Delta G^\ddagger/RT)} \quad (\text{Ec. 2.19})$$

$$k_1 K^\ddagger = k_1 \frac{Q_{AB^\ddagger}}{Q_A Q_B} e^{(-\Delta E_0^\ddagger/RT)} \quad (\text{Ec. 2.20})$$

siendo R la constante de los gases ideales, T la temperatura de trabajo, Q_i las funciones de partición totales para las especies A , B y del estado de transición AB^\ddagger . ΔE_0^\ddagger y ΔG^\ddagger es la diferencia de energía electrónica y libre estándar respectivamente, entre el nivel fundamental de energía de los reactantes y el nivel fundamental de energía del TS.

Cuando los dos reactantes forman el TS, uno de los $(3N-6)$ modos vibracionales en la nueva especie posee una frecuencia imaginaria. Esta frecuencia imaginaria corresponde al modo vibracional del TS que describe el movimiento nuclear sobre la barrera de energía potencial, que conecta reactantes con productos y se transforma en un movimiento traslacional de estos últimos. En virtud de la separabilidad de los movimientos a lo largo de la coordenada de reacción del resto de movimientos moleculares, esta vibración puede separarse de la función de partición molecular para el estado de transición y luego evaluarse como sigue:

$$Q_{vib} = \lim_{v^\ddagger \rightarrow 0} \frac{1}{1 - e^{-(hv^\ddagger/k_B T)}} \approx \frac{k_B T}{hv^\ddagger} \quad (\text{Ec. 2.21})$$

donde ν^\ddagger es la frecuencia vibracional imaginaria, k_B es la constante de Boltzmann y h es la constante de Planck.

Finalmente, si cada complejo activado que se forma se disocia para dar productos, el coeficiente de descomposición unimolecular k_1 se puede equiparar con la frecuencia vibracional imaginaria dando el resultado final:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} e^{-\left(\Delta G^\ddagger / RT\right)} \quad (\text{Ec. 2.22})$$

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{AB}^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-\left(\Delta E_0^\ddagger / RT\right)} \quad (\text{Ec. 2.23})$$

Por lo tanto, conociendo el valor de ΔG^\ddagger o de ΔE_0^\ddagger y las Q_i , lo cual se puede obtener de cálculos de estructura electrónica, como los descritos en la sección anterior, se puede estimar el valor de la constante de velocidad de una reacción.

La teoría del estado de transición en su formulación canónica es la más usada para determinar los coeficientes de velocidad de una reacción química gracias a la simpleza matemática que presenta. Pero debido a esta ventaja dicho formalismo solo puede ser tenido en cuenta como una aproximación al verdadero coeficiente de velocidad ya que no se consideran los recruzamientos ni los efectos cuánticos.

La transferencia o abstracción de átomo de H a través de efecto túnel, es el efecto cuántico más importante que puede afectar de manera considerable el valor del coeficiente de velocidad. La probabilidad de este proceso ($\Gamma(T)$) puede ser evaluada por el método de Wigner (Ec. 2.24).^[73,74]

$$\Gamma(T) = 1 + \left(\frac{1}{24}\right) \left(\frac{h\nu^\ddagger}{RT}\right)^2 \quad (\text{Ec. 2.24})$$

Esta aproximación funciona razonablemente bien si la contribución al coeficiente de velocidad proviene de un túnel cercano a la parte superior de la barrera, es decir, si este comportamiento cuántico es de importancia pequeña a moderada en comparación con las transiciones clásicas (sobre la barrera). Esto debería ser el caso para una temperatura por encima de T_c pero no por debajo, donde el "tuneleo" es el mecanismo de transición dominante.

$$T_c = \frac{hv^\ddagger}{2\pi R} \quad (\text{Ec. 2.25})$$

Teniendo en cuenta la mejora a la TST (Ec. 2.24) a través de la corrección por efecto túnel, y empleando la formulación termodinámica, los coeficientes de velocidad son obtenidos a partir de:

$$k = \Gamma(T) \frac{k_B T}{h} e^{-\left(\Delta G^\ddagger/RT\right)} \quad (\text{Ec. 2.26})$$

De esta forma se pueden evaluar los coeficientes de velocidad de todas las etapas elementales hasta la etapa determinante de la velocidad de la reacción y utilizar estos valores para hacer una estimación teórica del valor del coeficiente de velocidad global de la reacción, el cual se compara con el valor experimental obtenido.

2.3.3.2. TEORÍA MICROCANÓNICA DE RRKM

Después de una serie de modificaciones al mecanismo de Lindemann, se desarrolló la teoría de las reacciones unimoleculares de Rice, Ramsperger, Kassel y Marcus (RRKM).^[35,75] Esta teoría es un modelo mecánico estadístico microcanónico para reacciones unimoleculares y se refiere a menudo como la teoría de cuasi-equilibrio.^[76] La hipótesis fundamental es que se mantiene un conjunto microcanónico de estados vibracionales para un reactante a medida que se descompone de forma unimolecular en los productos. Es esencialmente la formulación de la TST para moléculas aisladas. El coeficiente de velocidad proviene del uso de la mecánica clásica y también tiene la hipótesis del no recruzamiento del TS hacia reactantes, una vez que se alcanza la superficie crítica, al igual que en la TST.

Para determinar los coeficientes de velocidad que se obtienen del formalismo RRKM, en esta tesis, se ha realizado un análisis de las ecuaciones maestras utilizando el código MESMER.^[77] MESMER es un código abierto C++ diseñado para formular y resolver una ecuación maestra de fracción energética de un sistema reactivo para el que se conoce la superficie de energía potencial.

En la ecuación maestra de fracción energética integrada en MESMER, la SEP se divide en fracciones de energía de cierto tamaño, definido por el usuario, dentro de las cuales se realiza el conteo de estados y se determina la densidad de los mismos por unidad de energía (en cm^{-1}). El programa calcula entonces el cambio en

el tiempo de la población $n_i(E)$ de cada fracción de especies $\left(\frac{dn_i(E)}{dt}\right)$ de reactantes a fracciones de la misma energía total en el TS (Figura 2.8).

En caso de reacciones bimoleculares, el cálculo puede realizarse a través de la convolución de las densidades de estados del par reaccionante. Si la reacción bimolecular tiene un estado de transición bien definido, la teoría RRKM se utiliza para calcular los coeficientes de velocidad. Alternativamente, si la reacción no posee barrera, se puede usar el método de la transformada inversa de Laplace (ILT) para obtener coeficientes de velocidad microcanónicos para el camino de asociación. El método ILT también puede usarse para reacciones de disociación a productos bimoleculares.^[77]

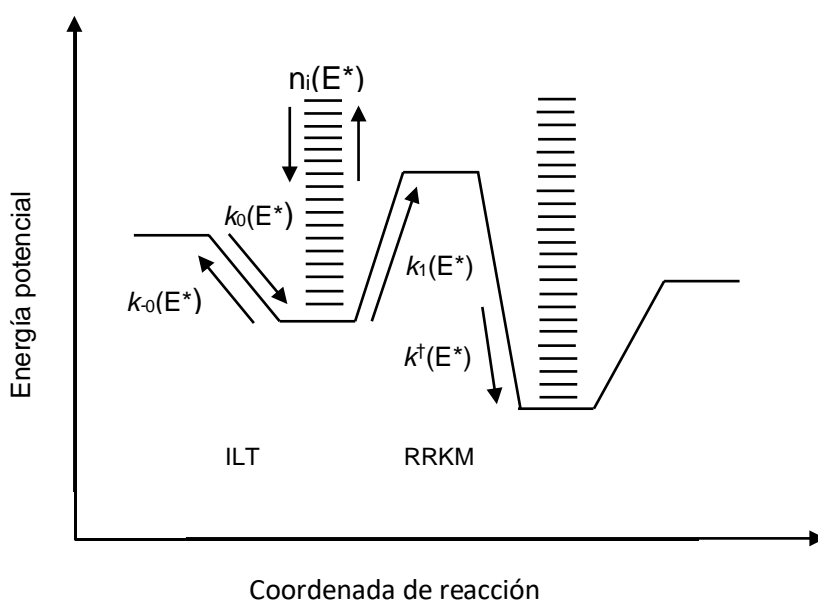


Figura 2.8. Implementación de la ecuación maestra de fracción energética a la SEP.

El mecanismo implicado en esta teoría es un mecanismo de tipo Lindemann para una disociación unimolecular con la inclusión de un estado de transición como se muestra a continuación:



Esta teoría incluye la consideración explícita de la energía molecular interna y el mecanismo se ha ampliado para incluir tanto la molécula energizada A^* como el estado de transición A^\ddagger , antes de la formación de los productos. Se requiere entonces la evaluación de la relación de coeficientes de velocidad $\frac{k_0(E^*)}{k_{-0}(E^*)}$ que es igual a la constante de equilibrio para la formación de A^* y el coeficiente de velocidad para la formación de A^\ddagger y para hacer esto se hace un tratamiento donde las expresiones de equilibrio se calculan como una relación de las funciones de partición molecular.

Para evaluar $k_1(E^*)$, se usa el enfoque de la TST donde se plantea la hipótesis del estado estacionario, seguido de un tratamiento matemático que permite obtener la expresión RRKM:

$$k_1(E^*) = \frac{W(E^*)}{hN(E^*)} \quad (\text{Ec. 2.27})$$

donde,

$$W(E^*) = \sum_{E_0}^{E^*} P(E^*) \quad (\text{Ec. 2.28})$$

Siendo $N(E^*)$ la densidad de estados vibrorotacionales de reactantes y $P(E^*)$ es el número de estados vibrorotacionales del estado de transición con una energía total menor o igual que E^* .

Luego de la obtención de los coeficientes de velocidad microcanónicos para cada etapa individual, pueden determinarse sus correspondientes coeficientes térmicos ($k(T)$) de la forma que se muestra a continuación:

$$k(T) = \int_0^{E^*} D(E^*) * k(E^*) dE^* \quad (\text{Ec. 2.29})$$

donde $D^\ddagger(E^*)$ es la distribución de la energía interna en la molécula a una dada T .

Sumado a esto, se puede incluir el efecto túnel dentro de la expresión RRKM estándar mediante una simple modificación a la suma de estados del estado de transición de la siguiente manera:

$$k_1(E^*) = \frac{W_t(E^*)}{hN(E^*)} \quad (\text{Ec. 2.30})$$

donde $W_t(E^*)$ es la convolución de las probabilidades de transmisión por túnel:

$$W_t(E^*) = \int_{-E_0}^{E^*-E_0} N(E^* - E_t) * P_t(E_t) dE_t \quad (\text{Ec. 2.31})$$

donde E_0 es la altura de la barrera clásica en dirección hacia productos, E_t es la energía relativa a la parte superior de la barrera de energía en la coordenada de reacción.

En MESMER las correcciones de efecto túnel se hacen a través de una barrera asimétrica de Eckart en la que las probabilidades de transmisión por túnel se calculan de la siguiente manera:^[78]

$$P_t(E_t) = \frac{\sinh(a) * \sinh(b)}{\sinh^2\left(\frac{a+b}{2}\right) * \cosh^2(c)} \quad (\text{Ec. 2.32})$$

donde,

$$a = \frac{4\pi\sqrt{E_t+E_0}}{hv^\ddagger(E_0^{-0,5}+V_1^{-0,5})} \quad (\text{Ec. 2.33})$$

$$b = \frac{4\pi\sqrt{E_t+V_1}}{hv^\ddagger(E_0^{-0,5}+V_1^{-0,5})} \quad (\text{Ec. 2.34})$$

$$c = 2\pi \sqrt{\frac{E_0V_1}{(hv^\ddagger)^2} - \frac{1}{16}} \quad (\text{Ec. 2.35})$$

siendo V_1 la altura de barrera clásica de la reacción.



CAPÍTULO 3

1-CLOROBUTANO: CINÉTICA, MECANISMOS DE REACCIÓN E IMPLICANCIAS ATMOSFÉRICAS

3.1. INTRODUCCIÓN

Entre los COVs de interés atmosférico, los compuestos halogenados forman uno de los grupos más importantes de productos químicos producidos industrialmente. Muchos de ellos han sido designados como contaminantes prioritarios por la agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (*Environmental Protection Agency*, EPA) debido a su recalcitrancia, toxicidad, carcinogenicidad y potencial de teratogenicidad.^[79]

Las industrias químicas producen grandes cantidades de haloalcanos de cadena corta, que se utilizan como disolventes orgánicos, agentes desengrasantes, pesticidas y productos intermedios para la síntesis de otros compuestos orgánicos. Al igual que ha ocurrido con otros tantos productos químicos industriales, estos compuestos han causado numerosos casos de contaminación ambiental debido a la eliminación inadecuada de residuos, los vertidos accidentales o la liberación intencional.^[80]

Debido a todo esto, los procesos de degradación de compuestos halogenados han recibido considerable atención ya que estas especies pueden ser acumuladas en la tropósfera y luego transportadas a la estratósfera, donde son fotolizados por la luz solar, liberando átomos de Cl que contribuyen a la disminución de la capa de O₃. Por lo tanto, el estudio cinético y mecanístico de las reacciones en fase gaseosa del radical •OH con estas especies es esencial para evaluar la estabilidad, el destino atmosférico y sus potenciales impactos sobre la calidad del aire y los seres vivos.

El compuesto 1-clorobutano (C₄H₉Cl) se usa como producto intermedio para la síntesis de catalizadores y otros compuestos en la industria química. Se produce en sistemas cerrados, y no hay datos disponibles para el uso del consumidor. En base a los datos disponibles, se conoce que su volumen de producción era de aproximadamente 800 toneladas año⁻¹ entre 1990-1993 solo en Japón y que no revela ninguna ecotoxicidad notable, pero tiene cierto potencial de mutagenicidad, aunque se supone que la exposición es baja.^[81]

Se considera que se degrada de forma relativamente rápida por vía fotoquímica en aire con longitudes de onda < 200 nm.^[82] Hasta la fecha solo existen dos determinaciones del coeficiente de velocidad de la reacción de este compuesto con el radical •OH, llevadas a cabo por diferentes metodologías. En uno de los artículos científicos se empleó un reactor de flujo rápido monitoreando la concentración de •OH por fluorescencia inducida por láser (LIF). Los radicales fueron generados por la reacción $H + NO_2 \rightarrow \bullet OH + NO$, y los átomos de H fueron producidos por una descarga de microondas de una mezcla H₂/He. El coeficiente de velocidad informado en este trabajo fue $(2,00 \pm 0,15) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[83] En el otro artículo, el radical •OH

se generó por radiólisis de H₂O en presencia de Ar como gas transportador y se monitoreó la concentración del radical •OH por espectroscopia de absorción UV resuelta en el tiempo. En este caso, el coeficiente de velocidad informado fue $(1,67 \pm 0,40) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[84]

Debido a los pocos estudios encontrados sobre este compuesto y a que ninguno de ellos fue realizado en condiciones presentes en la atmósfera, se procedió a determinar el coeficiente de velocidad para esta reacción empleando el método cinético relativo simulando las condiciones atmosféricas. Por otro lado, se identificaron los productos de la reacción, ya que no hay información relacionada con el destino de este compuesto luego de los procesos de degradación. El estudio cinético y mecanístico se complementó con la evaluación del posible impacto ambiental de este compuesto por medio de la determinación de su tiempo de vida atmosférico (τ), eficiencia radiativa (RE), potencial de calentamiento global (GWP) y la producción fotoquímica de O₃.

3.2. METODOLOGIA

Antes de las determinaciones cinéticas se hicieron las pruebas de reactividad a oscuras y de fotólisis de las especies en estudio para eliminar 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, como se explica en detalle en apartado 2.3. Los resultados obtenidos indicaron que tales interferencias no resultaron de importancia durante la realización de los experimentos cinéticos propiamente dichos.

Los experimentos cinéticos fueron realizados utilizando aire o N₂ ultra puros como gas diluyente de las mezclas de reacción. Con el objetivo de demostrar la reproducibilidad de los resultados, se utilizaron diferentes compuestos de referencia para determinar el valor del coeficiente de velocidad de la reacción estudiada. Como compuestos de referencia se emplearon el C₅H₁₂, iso-propanol (iso-C₃H₇OH), C₂H₅OH y CH₃OH, cuyos correspondientes coeficientes de velocidad para la oxidación por el radical •OH son: $k_{\text{C}_5\text{H}_{12}} = (3,7 \pm 0,1) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}} = (5,2 \pm 0,08) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = (3,23 \pm 0,06) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $k_{\text{CH}_3\text{OH}} = (0,93 \pm 0,07) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ respectivamente.^[85-87]

Las concentraciones iniciales de C₄H₉Cl fueron $9,8 \times 10^{14} \text{ moléculas cm}^{-3}$, mientras que las concentraciones de C₅H₁₂, iso-C₃H₇OH, C₂H₅OH y CH₃OH fueron de $9,8 \times 10^{14} \text{ moléculas cm}^{-3}$, $9,8 \times 10^{14} \text{ moléculas cm}^{-3}$, $9,3 \times 10^{14} \text{ moléculas cm}^{-3}$ y $9,6 \times 10^{14}$

moléculas cm^{-3} , respectivamente. Las concentraciones de H_2O_2 utilizadas fueron de $3,2 \times 10^{17}$ moléculas cm^{-3} .

Para realizar una correcta evaluación del destino de los COVs, determinar los porcentajes de conversión y los mecanismos de las reacciones clave en fase gaseosa, se requiere principalmente analizar los productos que se generan durante la degradación iniciada por los radicales. En este contexto se ha podido comprender mejor el proceso de la disminución del O_3 en la estratosfera, los procesos acoplados a la producción de oxidantes troposféricos y los que controlan la abundancia de agentes climáticos clave como el CH_4 .^[2]

Con el objetivo de obtener más información respecto al mecanismo de reacción y las vías de degradación atmosférica de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, se procedió a la identificación de los productos de la reacción, llevando a cabo distintos experimentos en las mismas condiciones empleadas para la determinación de los coeficientes de velocidad. La mezcla de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ y el precursor del radical $\bullet\text{OH}$ fueron irradiados por un tiempo total de 8 min en ausencia del compuesto de referencia tanto en aire como N_2 . Las muestras fueron analizadas mediante GC-MS empleando las condiciones mencionadas en la sección 2.2.4.

Se realizaron cálculos de estructura electrónica usando el método BHandHLYP, en conjunto con la base 6-311++G(d,p), ya que esta metodología ha sido usada satisfactoriamente por otros autores para estudiar las reacciones de abstracción de átomos de H por el radical $\bullet\text{OH}$.^[88-91] Se ha observado que empleando este funcional combinado con CCSD(T) (CCSD(T)//BHandHLYP) se obtienen resultados confiables en las energías electrónicas,^[90] basado sobre el hecho que las diferencias entre las geometrías obtenidas por BHandHLYP y las obtenidas por CCSD son insignificantes.^[91,92] Para determinar la naturaleza de los puntos estacionarios, sean estados de transición o mínimos se usó el análisis del número de frecuencias imaginarias.

3.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.3.1. DETERMINACIONES CINÉTICAS

El coeficiente de velocidad de la reacción $\bullet\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ a 296,16 K fue determinado por el método cinético relativo, en 1 atm de aire o N_2 , con diferentes

compuestos de referencia. En la Figura 3.1 se muestra un gráfico típico de $\ln\left(\frac{[COV]_0}{[COV]_t}\right)$ frente a $\ln\left(\frac{[Ref]_0}{[Ref]_t}\right)$ (Ec. 2.5), para determinaciones en atmósferas de aire y N₂, utilizando C₅H₁₂ e iso-C₃H₇OH como compuestos de referencia.

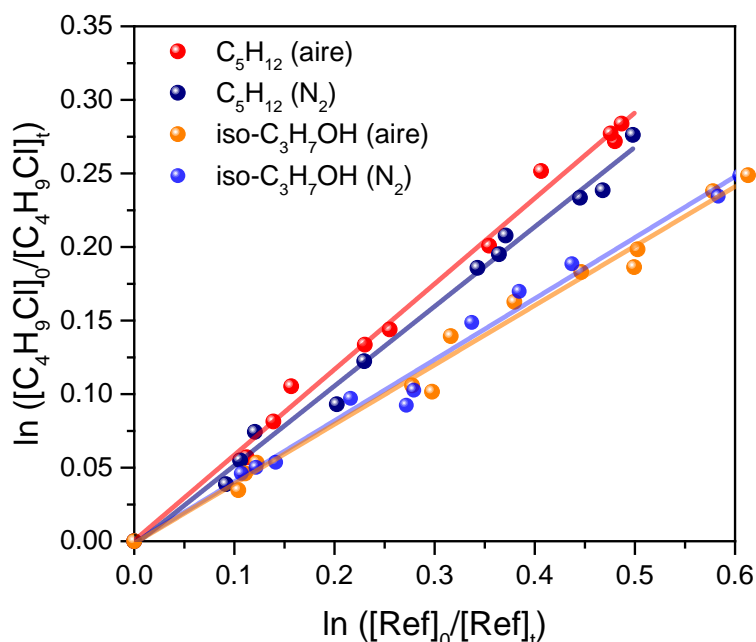


Figura 3.1. Ejemplo de los datos cinéticos relativos obtenidos para la reacción de radicales •OH con C₄H₉Cl a 296 K y presión atmosférica bajo diferentes compuestos de referencia y gas baño.

En la Tabla 3.1 se informan los coeficientes de velocidad de la reacción •OH + C₄H₉Cl determinados frente a diferentes compuestos de referencia, en aire y N₂. Cabe notar que el valor del coeficiente de velocidad es aproximadamente $(2,1 \pm 0,1) \times 10^{-12}$ cm³ moléculas⁻¹ s⁻¹ cuando se emplea C₅H₁₂ o iso-C₃H₇OH como compuestos de referencia, mientras que los valores obtenidos cuando se emplean CH₃OH o C₂H₅OH como compuestos de referencia son sustancialmente menores. Por tal motivo y considerando que con dos compuestos de referencia se obtiene el mismo coeficiente de velocidad, se consideró que podría ser necesario reevaluar el coeficiente de velocidad de las reacciones CH₃OH + •OH y C₂H₅OH + •OH, los cuales podrían tener un error en su determinación.

Tabla 3.1. Coeficientes de velocidad relativos, k_{cov} , para la reacción de radicales $\bullet\text{OH}$ con $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ a 296,15 K y presión atmosférica.

Ref.	Concentración ($\times 10^{14}$ molécula cm^{-3})	k_{Ref} ($\times 10^{-12}$ cm^3 molécula $^{-1}$ s^{-1})	COV	k_{cov} ($\times 10^{-12}$ cm^3 molécula $^{-1}$ s^{-1})	Gas baño	
C_5H_{12}	9,8	$3,7 \pm 0,1$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}^a$	$2,1 \pm 0,1$ $2,2 \pm 0,1$	N_2 Aire	
iso- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	9,8	$5,2 \pm 0,1$		$2,2 \pm 0,1$ $2,1 \pm 0,1$	N_2 Aire	
CH_3OH	9,3	$0,93 \pm 0,07$		$1,5 \pm 0,2$ $(2,2 \pm 0,2)^b$ $1,3 \pm 0,3$ $(2,0 \pm 0,3)^b$	N_2 Aire	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	9,6	$3,23 \pm 0,06$		$1,9 \pm 0,2$ $1,9 \pm 0,2$	N_2 Aire	
Valor promedio^c de $k_{cov} = (2,1 \pm 0,2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$						

a. Concentración de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$: $9,8 \times 10^{14}$ molécula cm^{-3} .

b. Empleando $k_{Ref - \text{húmedo}} = 1,4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para la reacción $\text{CH}_3\text{OH} + \bullet\text{OH}$.

c. El valor promedio fue obtenido de las múltiples determinaciones realizadas con C_5H_{12} como Ref.

Para ello, se procedió a realizar una mezcla de H_2O_2 con CH_3OH y C_5H_{12} como compuesto de referencia. La mezcla fue fotolizada y el coeficiente de velocidad de la reacción entre CH_3OH y el radical $\bullet\text{OH}$, se determinó a partir de la pendiente del gráfico mostrado en la Figura 3.2. El valor del coeficiente obtenido a partir de esta determinación fue $(1,4 \pm 0,2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, el cual difiere del valor informado en bibliografía $(0,93 \pm 0,07) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[87]

Hasta el momento, el H_2O_2 había sido utilizado como se obtiene del proveedor (aprox. 200 vol), y es bien sabido que tiene un alto contenido de agua, la cual estaba siendo introducida en la cámara de reacción conjuntamente con el precursor del radical $\bullet\text{OH}$.

Resultados previos mostraron una fuerte tendencia de CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ y $\bullet\text{OH}$ a formar complejos estabilizados por pte-H con moléculas de H_2O , los cuales podrían catalizar las reacciones estudiadas, conduciendo a un aumento en el coeficiente de velocidad observado, como en el caso de la reacción $\text{CH}_3\text{CHO} + \bullet\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$.^[93]

Teniendo en cuenta los dos hechos mencionados en los párrafos anteriores, se procedió a purificar el precursor del radical $\bullet\text{OH}$, mediante el burbujeo del reactivo (H_2O_2) con N_2 durante un mínimo de 48 h, luego de lo cual se tituló con KMnO_4 y se determinó que el contenido de agua disminuyó por debajo del 10% P/P.

Con este reactivo de mayor pureza, disminuido en el contenido de agua, se procedió a determinar el coeficiente de velocidad de la reacción $\text{CH}_3\text{OH} + \bullet\text{OH}$, bajo las mismas condiciones descritas anteriormente.

En la Figura 3.2 se muestra el correspondiente gráfico, junto al determinado con el reactivo húmedo. A simple vista se observa que la pendiente de la última determinación es menor que la anterior, indicando que el coeficiente de velocidad es menor. El valor obtenido, bajo condiciones de menor humedad fue $(0,9 \pm 0,1) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, el cual se encuentra en mejor acuerdo con el valor de bibliografía.

Utilizando el coeficiente de velocidad de $\text{CH}_3\text{OH} + \bullet\text{OH}$, determinado bajo condiciones de H_2O_2 húmedo, como coeficiente de referencia para la determinación del coeficiente de velocidad de la reacción $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl} + \bullet\text{OH}$, se obtiene un valor promedio de $(2,1 \pm 0,3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para esta última, el cual está en buen acuerdo con los valores obtenidos utilizando C_5H_{12} e iso- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ como compuestos de referencia.

Claramente $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ presenta el mismo problema que CH_3OH , es decir que sus coeficientes de velocidad son dependientes de la humedad del medio de reacción. Ambos compuestos pueden formar complejos por pte-H con moléculas de agua, lo cual podría catalizar sus reacciones, por lo cual se decidió estudiar este proceso más profundamente y es el objetivo principal del capítulo 4 de esta tesis.

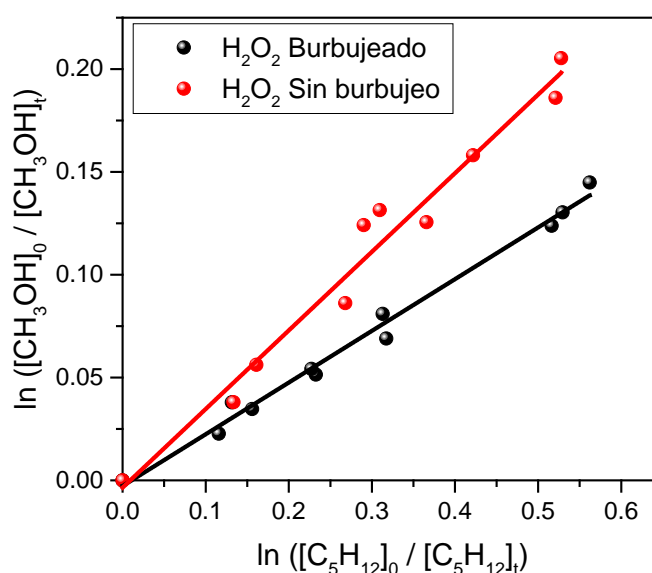


Figura 3.2. Datos cinéticos relativos obtenidos para la reacción de $\bullet\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH}$ a 296,15 K y presión atmosférica empleando C_5H_{12} como compuestos de referencia y aire como gas baño. El precursor del radical $\bullet\text{OH}$ (H_2O_2) se empleó como se obtiene del proveedor y burbujeadó con N_2 por aproximadamente 48 h.

3.3.2. DETERMINACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

En las Figuras 3.3 y 3.4 se presentan ejemplos de los cromatogramas obtenidos para esta reacción con detector FID y de iones totales (*Total Ion Chromatogram*, TIC), respectivamente. Por otro lado, en las Figuras 3.5 a 3.10, se muestran los espectros de masa obtenidos para cada uno de los cinco productos observados provenientes de la reacción del haloalcano con el radical. Por comparación de los espectros de masas con los almacenados en la base de datos de la NIST (NIST mass spectral search program, ver. 2.0d), se pudo determinar la identidad de los productos observados como 1-cloro-3-butanona, 1-cloro-2-butanona, 1-cloro-2-butanol, 3-hidroxi-butanalaldehído y 3-cloro-2-butanol. Se obtuvieron los mismos resultados tanto en aire como en N₂.

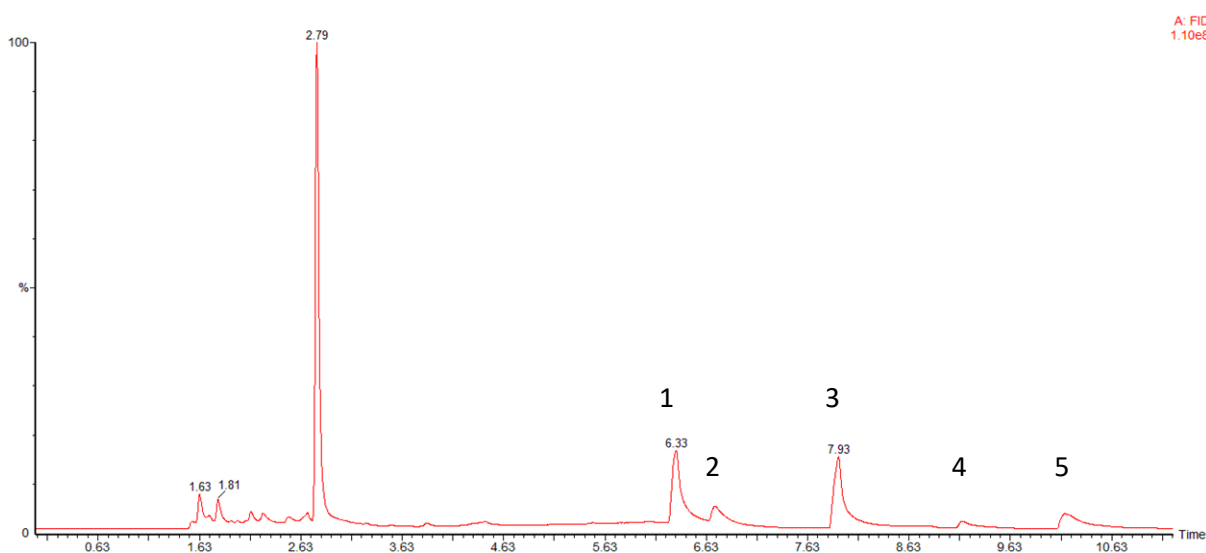


Figura 3.3. Cromatograma obtenido con detección FID para la reacción $C_4H_9Cl + \bullet OH$ en ausencia de compuesto de referencia, tiempo de irradiación de 8 min y aire como gas baño.

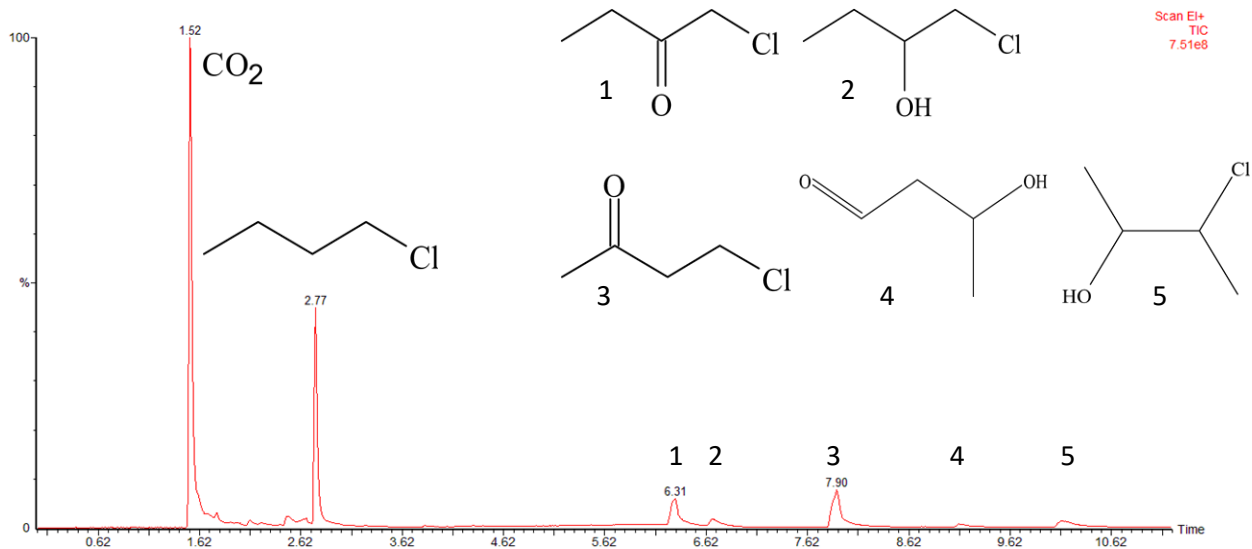


Figura 3.4. Cromatograma TIC obtenido para la reacción $C_4H_9Cl + \bullet OH$. Aparecen indicados los productos de la reacción por 1, 2, 3, 4 y 5 en los cuales se tomaron espectros de masas. En ausencia de compuesto de referencia, tiempo de irradiación de 8 min y aire como gas baño.

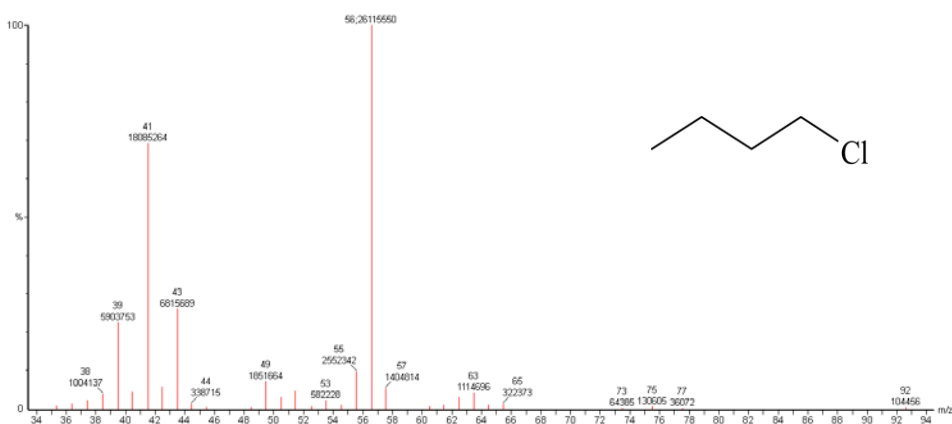


Figura 3.5. Espectro de masas del C_4H_9Cl . Grado de concordancia = 93,1%.

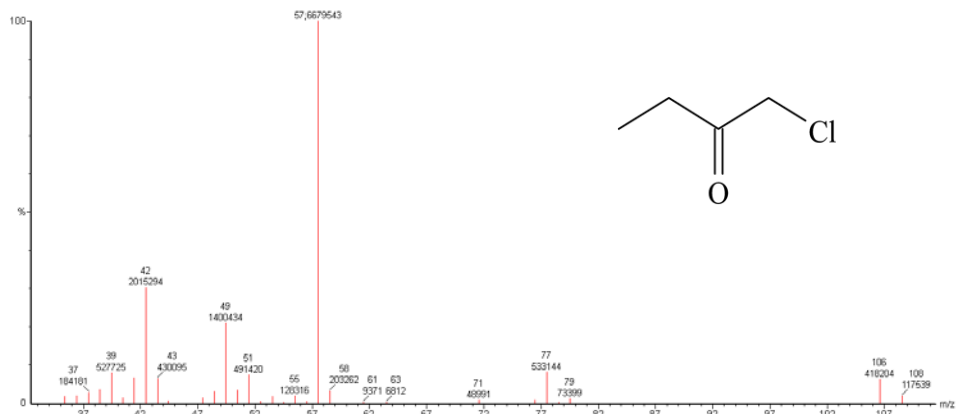


Figura 3.6. Espectro de masas del 1-cloro-2-butanona (1). Grado de concordancia = 81,9%.

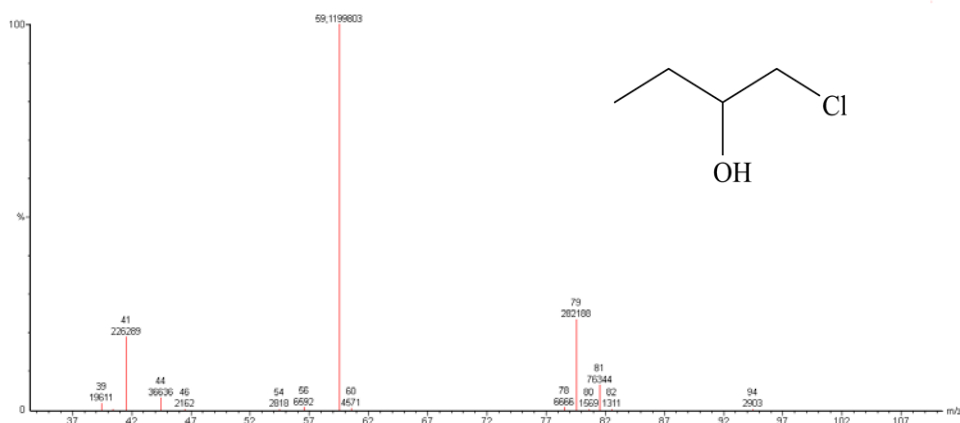


Figura 3.7. Espectro de masas del 1-cloro-2-butanol (2). Grado de concordancia = 73,5%.

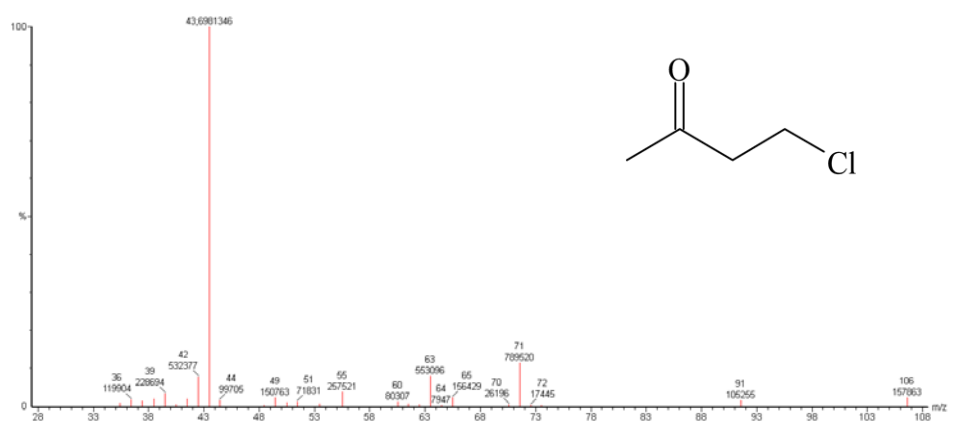


Figura 3.8. Espectro de masas del 1-cloro-3-butanona (3). Grado de concordancia = 89,4%.

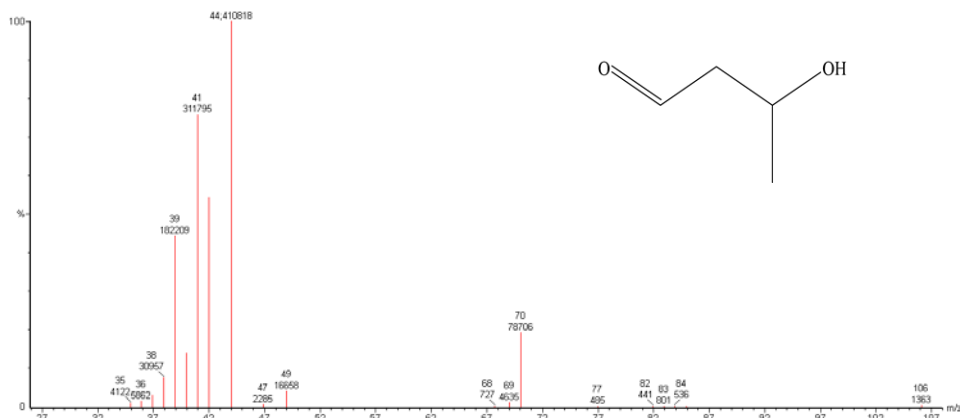


Figura 3.9. Espectro de masas del 3-hidroxi-butanal (4). Grado de concordancia = 71,5%.

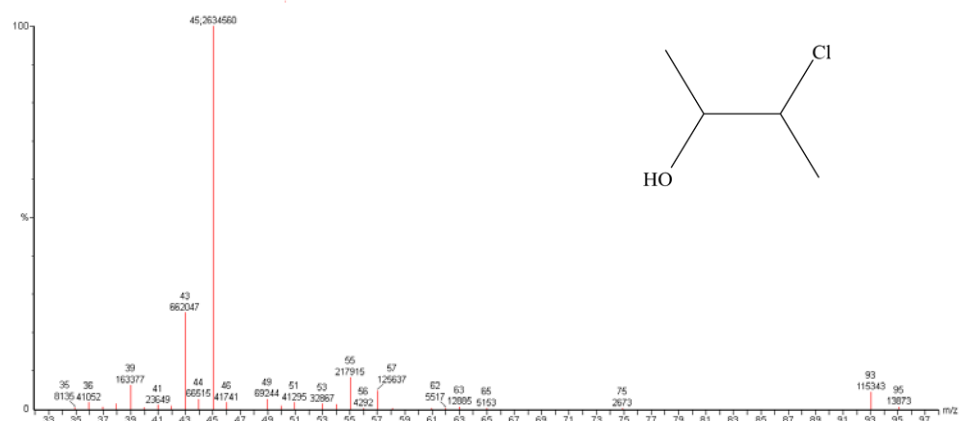


Figura 3.10. Espectros de masas del 3-cloro-2-butanol (5). Grado de concordancia = 82,7%.

3.4. RESULTADOS TEÓRICOS

3.4.1. ESTRUCTURAS Y POBLACIÓN DE LOS DIFERENTES CONFÓRMEROS

Para obtener más información respecto al posible mecanismo de reacción, se llevaron a cabo los cálculos de estructura electrónica de energía y estabilidad de reactantes, productos, intermediarios y estados de transición (TS) usando el método BHandHLYP, en conjunto con las bases 6-311++G(d,p).

Dada la flexibilidad de la cadena de C_4H_9Cl y sabiendo que a temperatura ambiente la energía térmica es suficiente para generar rotaciones internas, en una primera instancia se realizó el análisis conformacional de esta molécula, con el objeto de obtener información respecto a las poblaciones de los distintos conformeros, la distribución espacial de los enlaces en cada uno de ellos y como esta disposición podría afectar la reacción con el radical $\bullet OH$. Para ello se hizo un barrido de los ángulos diedros para los enlaces $C_\alpha-C_\beta$ y $C_\beta-C_\gamma$.

En la Figura 3.11 se muestran los resultados obtenidos a partir de los barridos de los dos ángulos diedros, observando 5 conformaciones estables. La nomenclatura para diferenciar entre cada uno de los conformeros se da en función a la orientación espacial del átomo de Cl y del grupo CH_3 , respecto al plano descrito por la cadena carbonada restante. Cuando el grupo se encuentra en el mismo plano de la cadena carbonada restante se dice que está en posición *anti* (*a*), mientras que si se encuentra por fuera del plano se dice que está en posición *gauche* (*g*). En la nomenclatura, se nombra primero la posición del átomo de Cl y segundo la posición del grupo CH_3 .

En literatura se hallaron estudios de la isomería rotacional de C_4H_9Cl , basados en la interpretación de los espectros vibracionales, a partir de los cuales se determinó que en el estado sólido cristalino sólo existe la forma *aa*, mientras que en los estados líquido y gaseoso las formas *aa*, *ag*, *ga* y *gg* coexisten.^[94] Otros resultados informados hasta ahora sobre el equilibrio conformacional en fase gaseosa son bastante contradictorios. En un estudio a través de microondas de baja resolución sólo se observaron las bandas de dos conformeros (*aa* y *ag*), pero no se dio una estimación de las abundancias relativas.^[95] En estudios de difracción de electrones (ED), el rotámero *gt* resultó ser el más abundante por encima de 50% del total. La segunda conformación más abundante fue la *aa*, si bien no se observó mucha diferencia de población con las restantes.^[96,97] En un espectro IR en matriz de argón, se encontraron evidencias de que los conformeros con el átomo Cl en posición *anti* (*aa* y *ag*) deberían ser tan abundantes como los conformeros con el átomo de Cl en posición *gauche* (*ga*, *gg* y *gg'*) en la fase gaseosa.^[98]

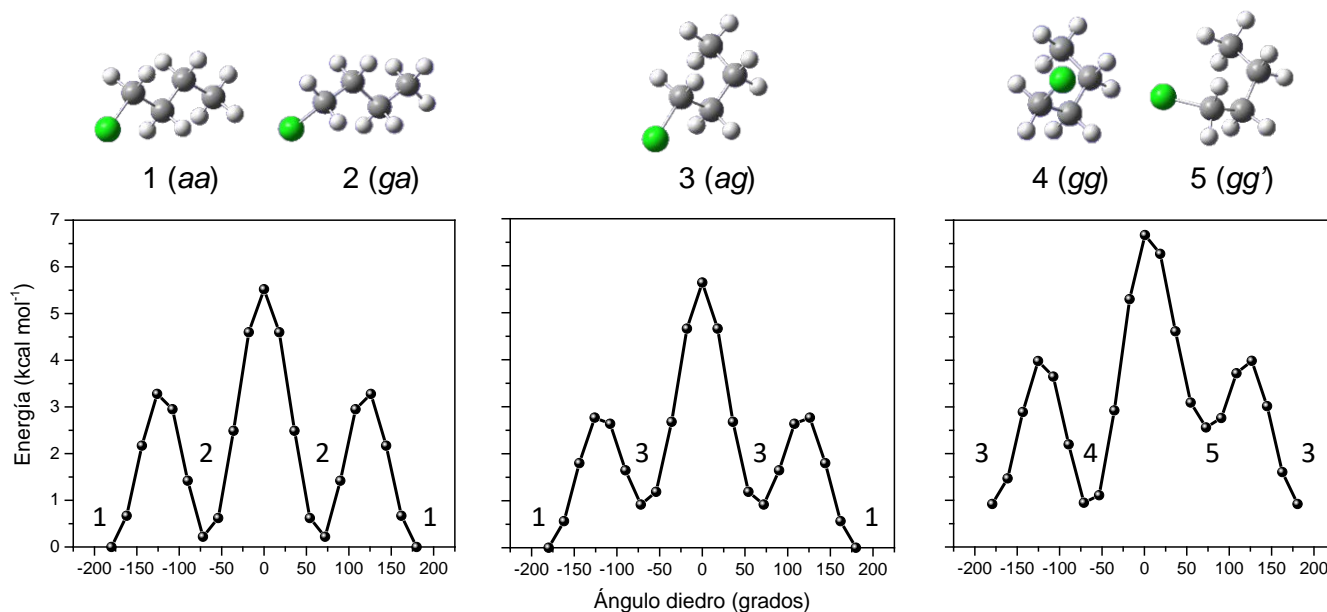
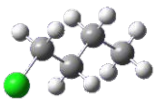
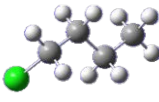
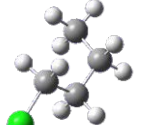
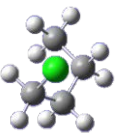
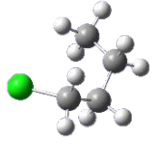


Figura 3.11. Perfil de energía electrónica relativa + ZPE para la isomerización conformacional de C_4H_9Cl en función de los ángulos diedros $C_\alpha-C_\beta$ y $C_\beta-C_\gamma$ obtenidos por BHandHlyp/6-311++G(d,p). Izquierda: barrido del ángulo diedro $C_\alpha-C_\beta$ en el conformero *aa*. Centro: barrido del ángulo diedro $C_\beta-C_\gamma$ en el conformero *aa*. Derecha: barrido del ángulo diedro $C_\alpha-C_\beta$ en el conformero *ag*.

En la Tabla 3.2 se muestran los valores de $\Delta G^\circ_{296,15K}$ para cada conformero, calculados considerando las aproximaciones de oscilador armónico y rotor rígido para el cálculo de las funciones de partición y las correspondientes abundancias relativas ($P_i(296,15K)$) de cada uno de ellos teniendo en cuenta una distribución térmica de energía tipo Boltzmann a 296,15 K, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$P_i(T) = \frac{N_i}{N_{total}} = \frac{e^{-\Delta G_i^\circ/RT}}{\sum e^{-\Delta G_i^\circ/RT}} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Tabla 3.2. Abundancia relativa de los posibles conformeros del C₄H₉Cl obtenidos por diferentes niveles de teoría.

Conformero	Método			
	BHandHlyp/6-311++G(d,p)		CCSD(T)/ 6-311++G(d,p)//BHandHlyp/6-311++G(d,p)	
	$\Delta G^{\circ}_{296,15K}$ (kcal mol ⁻¹)	$P_i(296,15 K)$ (%)	$\Delta G^{\circ}_{296,15K}$ (kcal mol ⁻¹)	$P_i(296,15 K)$ (%)
 (aa)	0,0	45,6	0,0	35,2
 (ga)	0,2	32,4	0,1	31,5
 (ag)	0,9	10,7	0,7	11,4
 (gg)	0,9	10,6	0,3	20,7
 (gg')	2,5	0,7	2,0	1,2

Como se mencionó al inicio de la sección 3.2 el método BHandHLYP brinda buenos resultados en la predicción de geometrías y frecuencias vibracionales, pero

no es el funcional más adecuado ya que falla en la estimación de las energías. Por lo cual, las mismas fueron refinadas a nivel CCSD(T).^[92] A modo de comparación en la Tabla 3.2 se muestran los valores de $\Delta G^{\circ}_{296,15K}$ relativos calculados por ambos métodos, informados en la misma tabla.

3.4.2. SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL ESQUEMÁTICAS Y CAMINOS DE REACCIÓN

Conociendo la isomería rotacional de este compuesto, se realizó una búsqueda exhaustiva de los posibles canales de reacción para cada uno de sus conformeros. Se encontraron 23 canales de reacción correspondientes a los 5 conformeros, donde todos pasan a través de un complejo prereactivo unido a través de una interacción por pte-H entre el radical $\bullet\text{OH}$ y el átomo de cloro.

De los 23 canales de reacción, 14 canales corresponden a los 2 conformeros más estables (66,7% de la población total a nivel CCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/6-311++G(d,p)). Para estos 14 canales de reacción, las energías de los puntos estacionarios fueron refinadas a nivel CCSD(T). Para los 9 canales restantes asociados a los otros 3 conformeros (33,3% de la población total a nivel CCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/6-311++G(d,p)), solo se calcularon las energías de los puntos estacionarios a nivel BHandHLYP.

La nomenclatura elegida para diferenciar los canales de reacción correspondientes a cada uno de los conformeros observados se explica a continuación:

La identidad de los puntos estacionarios estará dada por las iniciales CR-*j*, TS-*j* o CP-*j*, las cuales representarán al complejo prereactivo, estado de transición o complejo preproducto, respectivamente. Cada una de estas iniciales estará acompañada de un subíndice que indicará el conformero de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ que está participando en la reacción con el radical $\bullet\text{OH}$ (*aa*, *ga*, *ag*, *gg* o *gg'*). Seguido de *j* que indicará el átomo de carbono al cual se le abstraerá el átomo de H con las letras α_i , β_i , γ_i o δ_i según sea el caso, y el subíndice *i* indicará si la abstracción del átomo de H ocurre en el mismo plano de la posición del átomo de Cl o en el plano contrario con el número 1 o 2, respectivamente. El número 3 indicará la abstracción restante en el grupo CH_3 terminal.

En la Figura 3.12 se muestra como ejemplo el perfil de energía potencial relativo para los conformeros más abundantes (*aa* y *ga*). A partir de este perfil se puede observar que las barreras energéticas más bajas corresponden a la abstracción de H de C_γ y C_β , lo que llevaría a una producción más rápida de las cetonas correspondientes, coincidiendo con los productos finales observados experimentalmente. Las estructuras de todos los puntos estacionarios encontrados y

las energías relativas de los caminos de reacción para los conforméros *aa* y *ga* se informan en las Tablas 1A y 2A en los Anexos I y II, respectivamente.

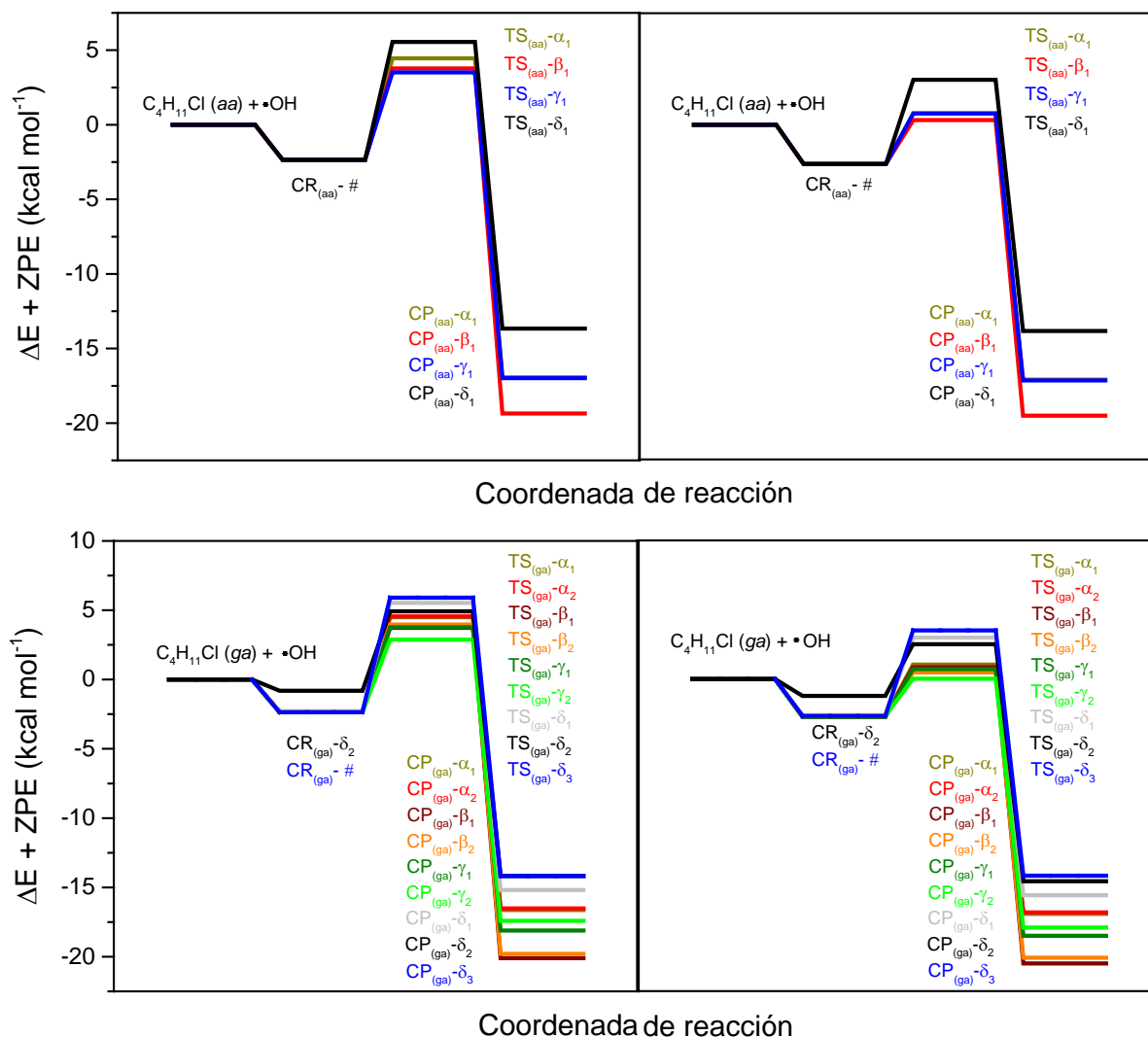


Figura 3.12. Energías relativas para la reacción del radical $\bullet\text{OH}$ con los conforméros más estables (*aa* – superior y *ga* - inferior) del 1-clorobutano. Las energías fueron calculadas con el nivel de teoría BHandHLYP con el conjunto de base 6-311++G(d,p), el gráfico a la derecha tiene en cuenta el refinamiento de la energía al nivel de teoría CCSD(T).

Como se mostrará en la sección 3.2.2, las abstracciones de átomos de H de los C_β y C_γ permiten explicar la formación de los productos 1-cloro-2-butanona, 1-cloro-3-butanona y 1-cloro-2-butanol. Sin embargo, la formación de los productos 3-

cloro-2-butanol y 3-hidroxi-butanalaldehído requiere de la migración del átomo de Cl al C_β o de la eliminación del átomo de Cl, respectivamente.

Los cálculos de estructura electrónica permitieron observar que cuando se da la abstracción del átomo de H del C_β puede ocurrir una isomerización, donde el átomo de Cl puede transferirse del C_α al C_β , o bien el átomo de Cl puede liberarse. La energía ganada debido a la exotermicidad de la reacción permitiría que alguno de estos dos canales de degradación pueda ocurrir fácilmente (Figura 3.13). Lo que podría explicar la aparición de los productos de reacción 3-cloro-2-butanol y 3-hidroxi-butanalaldehído. En la siguiente sección se explicará en mayor detalle el mecanismo de reacción que explicaría la aparición de estos productos.

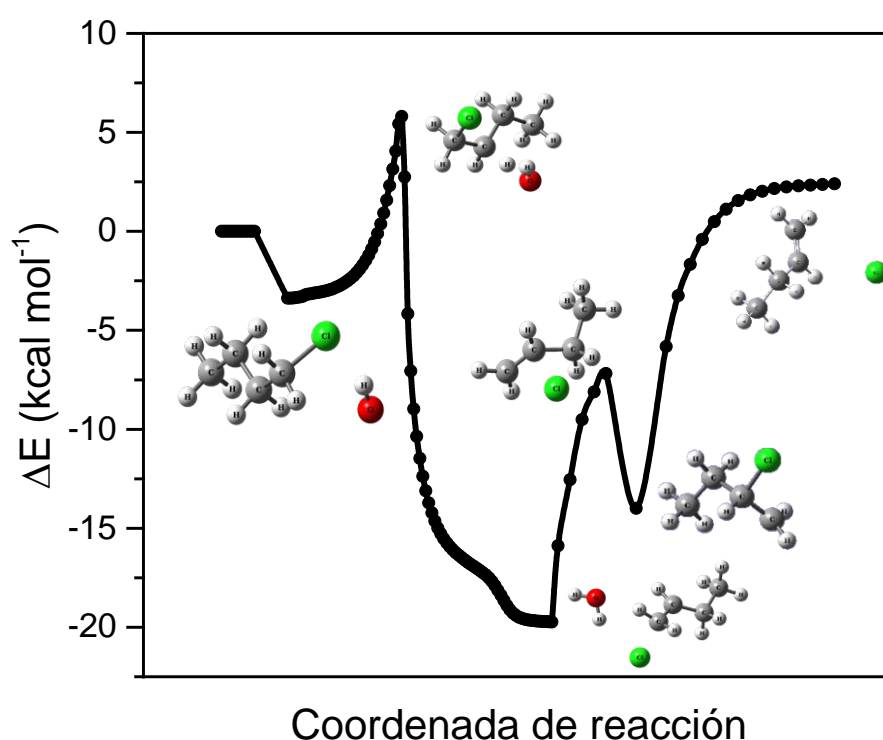


Figura 3.13. Esquema de energía potencial al nivel de teoría BHandHLYP/6-311++G(d,p) para la reacción entre el radical $\bullet\text{OH}$ con $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ (Conformero *ga*) a través del C_β , asociado al posible mecanismo de formación de los productos 3-cloro-2-butanol y 3-hidroxi-butanalaldehído.

3.5. DISCUSIÓN

3.5.1. ELECCIÓN DEL COMPUESTO DE REFERENCIA

Como se observó en la sección 2.2.1, en los métodos cinéticos relativos, la elección de la reacción y compuesto de referencia es de suma importancia. En particular, CH₃OH y C₂H₅OH son utilizados comúnmente como compuestos de referencia; sin embargo, se ha demostrado en este trabajo que el coeficiente de velocidad de las reacciones de estas especies con el radical •OH, depende de la humedad del medio de reacción, un aspecto que no se había tenido en cuenta en ninguna de las investigaciones realizadas lo cual nunca había sido tenido en cuenta hasta el momento.

Un ejemplo del uso equivocado de un compuesto de referencia es la reacción de hidroxiacetona (C₃H₆O₂) con el radical •OH,^[99-105] para la cual se han observado resultados atípicos que en algunos casos podrían ser explicados con los resultados obtenidos en este trabajo de tesis. Para esta reacción se han informado 8 valores distintos del coeficiente de velocidad, algunos de los cuales se explican en función de la dependencia del coeficiente con la presión total del sistema.^[104] Sin embargo, en otro caso, en el que el coeficiente de velocidad fue determinado por un método relativo usando CH₃OH y C₂H₅OH como compuestos de referencia, se obtuvieron valores para este coeficiente más bajo que los informados por otros autores.^[101] El resultado podría ser explicado si se tiene en cuenta el mismo efecto observado en esta tesis. Adelantamos que la razón de esta dependencia es que ambos alcoholes pueden formar complejos por pte-H con moléculas de H₂O, lo cual cataliza sus reacciones con el radical •OH que también forma complejos con la molécula de H₂O. El estudio de este proceso es el objetivo del capítulo 4 de esta tesis.

Por lo tanto, se toma el valor del coeficiente de velocidad de la reacción C₄H₉Cl + •OH, determinado utilizando C₅H₁₂ como compuesto de referencia, como el valor correcto $(2,1 \pm 0,2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, el cual a su vez se encuentra en buen acuerdo con el informado previamente por Loison *et al.* $[(2,00 \pm 0,15) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}]$,^[83] indicando que probablemente el valor informado por Markert y Nielsen $[(1,67 \pm 0,40) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}]$ ^[84] bajo condiciones de alta humedad, sea erróneo.

3.5.2. MECANISMO DE REACCIÓN

Los cálculos de estructura electrónica muestran que la etapa determinante de la velocidad es la etapa inicial de abstracción de un átomo de H de alguno de los átomos de C de la molécula, preferencialmente C_β y C_γ, debido al efecto inductivo (-I)

generado por el átomo de Cl, ya que al ser tan electronegativo tiende a desplazar la densidad electrónica hacia él. Esto produce un aumento en la energía de los enlaces C-H más cercanos al átomo de Cl, donde se encuentra la mayor densidad electrónica, de manera tal que ($C_\alpha > C_\beta > C_\gamma$). El grupo metilo (C_δ) es la excepción ya que el estado de transición para la abstracción de un H de este grupo es similar al radical primario que se produciría como intermediario, el cual es muy inestable y por lo tanto la barrera de energía asociada a este proceso es alta. En este sentido, se espera que los enlaces C-H más activados para la abstracción sean $C_\beta < C_\gamma$ y, por lo tanto, serán los radicales más abundantes en la reacción y los que llevarán a los productos mayoritarios.

Los posibles canales de reacción de abstracción se muestran en las Figuras 3.14, 3.15 y 3.16. En la Figura 3.14 se observa la etapa determinante de la velocidad en la reacción, la cual involucra la abstracción de un átomo de H presente en cualquier átomo de carbono generando el nuevo radical correspondiente.

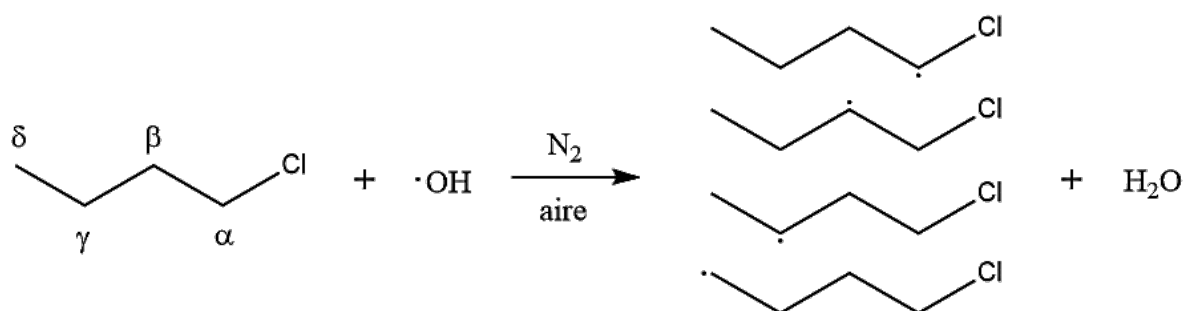


Figura 3.14. Esquema de la etapa determinante de la reacción $\cdot\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$.

En la Figura 3.15 se observa que a partir de la formación de estos radicales ($\text{R}\cdot$), comienza a ocurrir una serie de reacciones que llevan a los productos finales de la reacción. Si bien se determinó que los productos son los mismos cuando la reacción ocurre en aire o N_2 , el mecanismo de reacción que conduce a los mismos dependerá de la presencia o ausencia de O_2 en el medio de reacción.

El mecanismo convencional, es el que se plantea a continuación en presencia de O_2 :

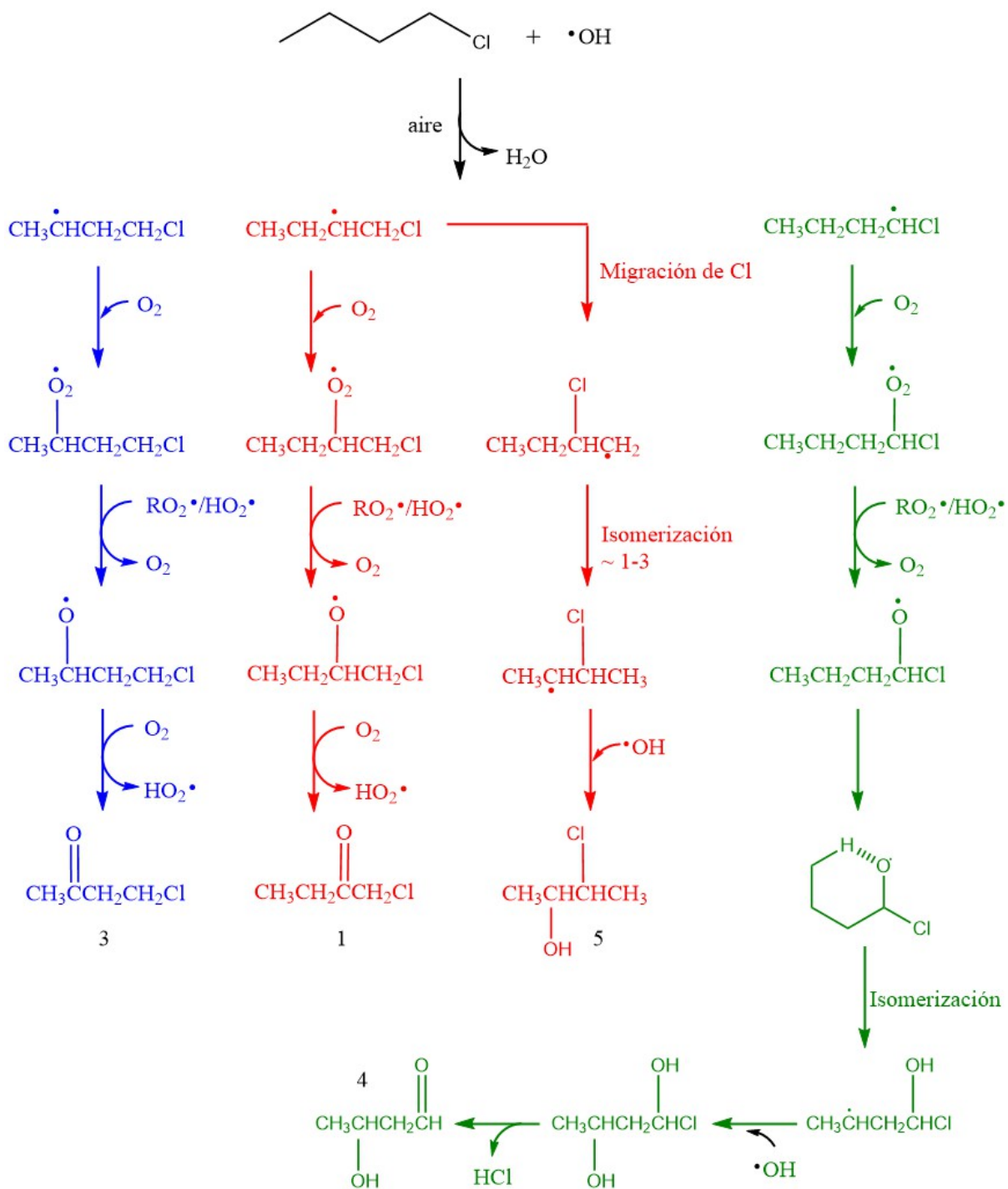


Figura 3.15. Mecanismo de la reacción $\cdot\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ empleando aire como gas baño.

El producto 4-clorobutanol no fue observado, debido a que la formación de los radicales primarios en el C_δ son poco favorables energéticamente y en caso de formarse, lo haría en cantidades muy bajas. Por lo tanto, podría encontrarse en

concentraciones por debajo del límite de detección de la técnica utilizada. Por lo que no es considerado y no se muestra en la Figura 3.15.

En verde se muestra el posible mecanismo para la generación del producto 3-hidroxi-butanaldehído, el cual puede ser obtenido a través de la abstracción de un átomo de H en el C_α por parte del radical $\bullet\text{OH}$, seguido de una serie de etapas que llevan a una isomerización debido a la formación de un anillo de 6 miembros que facilita la interacción entre el átomo de O con un átomo de H del C_δ , lo que permitiría la formación del aldehído correspondiente y la aparición de un radical primario en el C_δ , el cual rápidamente isomeriza mediante la transferencia de un átomo de H al C_γ , donde luego hay adición del radical $\bullet\text{OH}$ seguido de la eliminación de HCl.

Como se puede ver en la Figura 3.13, los cálculos computacionales muestran que luego de la abstracción del átomo de H en el C_β por el radical $\bullet\text{OH}$, el átomo de Cl puede migrar de su posición en el C_α al C_β . Debido a esta migración de Cl se genera un radical primario en el C_α que se puede estabilizar rápidamente por un intercambio de un átomo de H del C_γ al C_α , lo que permitiría la adición de radical $\bullet\text{OH}$ y la generación del producto 3-cloro-2-butanol, el cual fue observado experimentalmente (Figura 3.15 se muestra el mecanismo en color rojo).

En la Figura 3.15 también se muestran los mecanismos de reacción para la generación de los productos mayoritarios 1-cloro-3-butanona y 1-cloro-2-butanona en color azul y rojo respectivamente, el cual es consistente con el mecanismo generalizado mostrado en la sección 1.2.2.

Para el caso del mecanismo de reacción en ausencia de O_2 no es posible plantear la formación del radical $\text{RO}_2\bullet$ a partir de la adición de esta molécula al radical formado en la primera etapa mostrada en la Figura 3.14. Sin embargo, debido a que la concentración del radical $\bullet\text{OH}$ se encuentra en un estado fotoestacionario, durante los períodos de irradiación, se puede considerar que puede recombinarse con el radical $\text{R-H}\bullet$ generado luego de la abstracción de un átomo de H para formar los correspondientes alcoholes. Estos alcoholes son luego oxidados por otro radical $\bullet\text{OH}$, de la forma convencional en el carbono adyacente del grupo alcohol como se muestra en la Figura 3.16 a continuación:

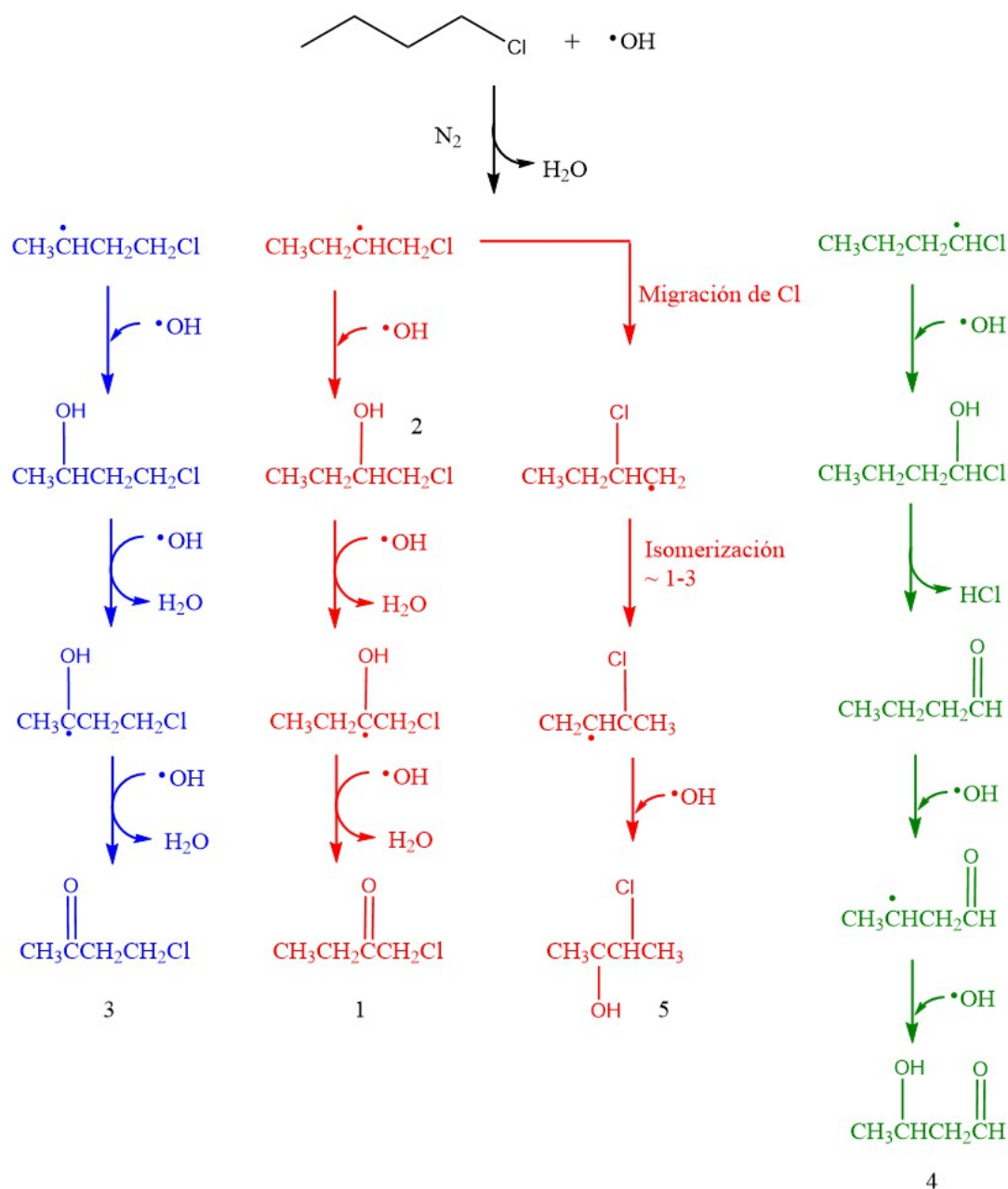


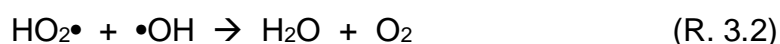
Figura 3.16. Mecanismo de la reacción $\cdot\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ empleando N_2 como gas baño.

Se puede observar que cada uno de los productos observados experimentalmente pueden ser explicados por medio de reacciones sucesivas con el radical $\cdot\text{OH}$. Para la formación de los productos mayoritarios (1-cloro-3-butanona y 1-cloro-2-butanona en color azul y rojo respectivamente) ocurre un reordenamiento que generará la cetona observada a partir de los alcoholes correspondientes. Si bien los alcoholes son los productos primarios de la reacción, no se observaron grandes concentraciones ya que los coeficientes de velocidad de degradación por parte del radical $\cdot\text{OH}$ son mucho mayores que los de cetonas.

En el caso de la abstracción del átomo de H en los C_α y C_β era esperable observar los productos 2-cloro-2-butanol y 2-hidroxi-butanaldehído. Para el primer producto luego de la migración del átomo de Cl, el radical se desplazaría a la posición más estable la cual corresponde al carbono terciario, mientras que para el segundo producto la segunda abstracción de átomo de H por parte del radical $\bullet\text{OH}$ ocurriría en el carbono adyacente al grupo carbonilo. Debido a la proximidad de estos nuevos grupos formados, generarían una inestabilidad en la molécula que llevaría a su rápida degradación, por lo tanto, los productos observados fueron el 3-cloro-2-butanol y 3-hidroxi-butanaldehído ya que son mucho más estables que sus isómeros (ver mecanismo en la Figura 3.16 en rojo y verde respectivamente).

Otra forma de explicar estos resultados está relacionada con la intervención del radical $\text{HO}_2\bullet$ presente en grandes concentraciones en el medio de reacción, debido a la reacción rápida entre el radical $\bullet\text{OH}$ y H_2O_2 ($k = 2,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$).^[106] Se sabe que las reacciones del radical $\text{HO}_2\bullet$ con COVSs son muy lentas por lo cual no se espera que compita con la reacción primaria del COV con el radical $\bullet\text{OH}$. Sin embargo, este radical se puede recombinar con radical el $\text{R-H}\bullet$ generando un peróxido de alquilo inestable que al descomponerse lleva a la formación de la cetona correspondiente y eliminación de H_2O .

Otra posibilidad es que el radical $\text{HO}_2\bullet$ se recombine consigo mismo ($k = 1,9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[107] o con el radical $\bullet\text{OH}$ ($k = 1,1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[108] generando H_2O_2 o H_2O respectivamente y O_2 de acuerdo a las siguientes reacciones:



Y debido a la rápida aparición de O_2 llevaría a que el mecanismo de reacción ocurra a través de los pasos mostrados en la Figura 3.15.

Estos tres mecanismos de reacción mencionados anteriormente en ausencia de O_2 estarían ocurriendo en simultaneo y aunque no se puede conocer cual de ellos es el verdaderamente importante en la formación de los productos observados, si explican el hecho de que no haya ninguna diferencia con los productos identificados bajo las condiciones experimentales que involucran la presencia de O_2 .

3.5.3. ESTIMACIÓN TEÓRICA DEL COEFICIENTE DE VELOCIDAD

A partir de los 2 conformeros más estables, los cuales representan el 66,7 % de la población total del C₄H₉Cl, se calcularon los coeficientes de velocidad de reacción con el radical •OH para cada canal obtenido. El coeficiente de velocidad para cada uno de los 14 canales de reacción se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$k_{ij} = \Gamma \frac{k_B T}{h} e^{(-\Delta G^\circ / RT)} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

siendo Γ el coeficiente de transmisión por túnel calculado por el método de Wigner (Ec. 2.24), k_B es la constante de Boltzmann, h es la constante de Plank, R es la constante de gases y ΔG° es la energía libre estándar de activación, empleando el nivel de teoría CCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/6-311++G(d,p).

Luego de tener el coeficiente de velocidad para cada canal individual, se calculó la k_{global} (Ec. 3.3), la cual corresponde al aporte de una k_i , de un conformero en particular, que tendrá una población dada a una temperatura de 296,15 K.

$$k_{global} = \sum_i k_i P_i = \sum_i \sum_j (k_{ij}) P_i \quad (\text{Ec. 3.3})$$

Como se mencionó, el coeficiente final, será la sumatoria de los coeficientes de cada conformero multiplicado por la población de éste y calculando el aporte relativo de cada proceso de abstracción de átomos de hidrógeno en los diferentes carbonos (Tabla 3.3), se puede conocer la influencia de cada canal en la reacción de C₄H₉Cl + •OH.

Tabla 3.3. ΔG° , coeficiente de efecto túnel, coeficiente de reacción y aporte relativo de cada abstracción de átomos de H unidos a los diferentes átomos de carbono en la reacción de las conformaciones más abundantes con el radical $\bullet\text{OH}$ calculados a partir del nivel de teoría CCSD(T)/6-311++G(d,p)//BHandHLYP/6-311++G(d,p).

Átomo	Confórmero <i>aa</i>				Confórmero <i>ga</i>			
	$\Delta G^\circ_{296,15\text{K}}$ (kcal mol ⁻¹)	Γ	k_{ij}^a	Aporte relativo (%)	$\Delta G^\circ_{296,15\text{K}}$ (kcal mol ⁻¹)	Γ	k_{ij}^a	Aporte relativo (%)
C_{α}-1	8,5	3,7	1,6x10 ⁻¹³	31,4	8,8	3,8	9,8x10 ⁻¹⁴	10,9
C_{α}-2	-----	-----	-----	-----	8,6	3,8	1,3x10 ⁻¹³	14,4
C_{β}-1	8,4	3,6	1,8x10 ⁻¹³	35,3	8,4	2,9	1,5x10 ⁻¹³	16,7
C_{β}-2	-----	-----	-----	-----	8,7	3,7	1,1x10 ⁻¹³	12,2
C_{γ}-1	8,4	2,7	1,6x10 ⁻¹³	31,4	8,9	3,5	7,6x10 ⁻¹⁴	8,4
C_{γ}-2	-----	-----	-----	-----	7,9	2,7	3,2x10 ⁻¹³	35,5
C_{δ}-1	10,3	3,6	8,3x10 ⁻¹⁵	1,6	10,5	3,1	4,0x10 ⁻¹⁵	0,4
C_{δ}-2	-----	-----	-----	-----	9,9	3,3	1,3x10 ⁻¹⁴	1,4
C_{δ}-3	-----	-----	-----	-----	10,8	3,0	2,6x10 ⁻¹⁵	0,3
	$k_i = \Sigma k_{ij}$		5,1x10⁻¹³		$k_i = \Sigma k_{ij}$		9,0x10⁻¹³	

a) Unidades en cm³ molécula⁻¹ s⁻¹

Como se puede ver en la Tabla 3.3, la tendencia promedio de la abstracción de átomos de H por el radical $\bullet\text{OH}$ es $C_\gamma > C_\beta > C_\alpha$. Pero, cuando el radical $\bullet\text{OH}$ interacciona con C₄H₉Cl en la conformación *gt* se vuelve importante la posición espacial del átomo de Cl. Este hecho se puede observar claramente cuando la abstracción de H ocurre a través del C _{γ} , ya que si ocurre en el mismo plano donde está posicionado el átomo de Cl el aporte relativo es significativamente menor a que si la abstracción de H ocurre en el plano contrario al átomo de Cl. El caso opuesto se observa cuando la abstracción de átomo de H ocurre en C _{β} .

En la Figura 3.17 se muestran las geometrías de los TS en la conformación gt cuando la abstracción del átomo de H se da en el C β y C γ , donde se observan las configuraciones espaciales presentes en el compuesto activado. Para el C β , la interacción entre el radical •OH y el átomo de Cl en el estado de transición permite la formación de un ciclo de 6 miembros lo cual estabiliza el TS. Para el C γ ocurre el efecto opuesto al estar en el mismo plano tanto el radical •OH como el átomo de Cl unidos a través de pte-H, ya que esta interacción genera una desestabilización en el TS porque produce una tensión en la cadena carbonada, ya que el radical •OH necesita formar un ángulo aproximado de 96° respecto al H abstraible para que se encuentre en una posición óptima para la abstracción.

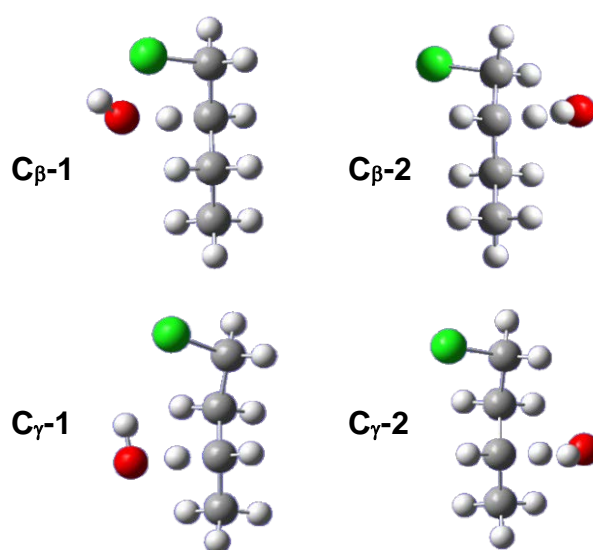


Figura 3.17. Comparación de la configuración espacial de los TS en la reacción entre C $_4$ H $_9$ Cl en su conformación gt con el radical •OH. En la parte superior se muestran los TS correspondientes a la abstracción de H en el C β . En la parte inferior se muestran los TS correspondientes a la abstracción de H en el C γ .

Conociendo de forma más precisa como ocurre el proceso de abstracción del átomo de H por parte del radical •OH a nivel molecular, se puede concluir que el coeficiente de velocidad global calculado es:

$$k_{\text{global}} = 1,4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

donde, el conformero *aa* que tiene una abundancia relativa del 35,2 % aporta un coeficiente de velocidad de $k_{aa} = 5,1 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y el conformero *ga* con una abundancia relativa del 31,5 % aporta un coeficiente de velocidad $k_{ga} = 9 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, al coeficiente de velocidad global de la reacción $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl} + \bullet\text{OH}$.

Sabiendo que falta un aporte por parte de las otras tres conformaciones al coeficiente de velocidad de aproximadamente el 33 %, el coeficiente de velocidad calculado está en buen acuerdo con los resultados obtenidos experimentalmente.

3.5.4. IMPLICANCIAS ATMOSFÉRICAS

3.5.4.1. TIEMPO DE VIDA ATMOSFÉRICO

Al incremento de gases en la tropósfera se le responsabiliza de la aparición de nuevos problemas medioambientales como lo son el calentamiento global, las lluvias ácidas, la formación de smog fotoquímico y la destrucción de la capa de ozono estratosférico. En respuesta a esto, a partir de los datos cinéticos se han estimado algunos factores indicativos del impacto atmosférico que podría tener la emisión de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$.

La alta reactividad de los radicales $\bullet\text{OH}$ aporta el proceso principal de eliminación para muchos gases traza y las estimaciones de la concentración media en estado estacionario de $\bullet\text{OH}$ permiten determinar el tiempo de vida de estas especies en la atmósfera. El tiempo de vida es una cantidad fundamental en la predicción de la composición atmosférica, ya que determina la medida en que la concentración local de gases traza estará influenciada por el transporte y hasta qué punto los gases se transportarán desde su fuente. El análisis de la concentración y eliminación de gases traza, utilizando modelos matemáticos que contienen una representación de estos procesos, ha llevado a una mejor comprensión de la composición atmosférica global y sus cambios. Estos modelos podrían predecir, por ejemplo, las concentraciones actuales y futuras de algún compuesto químico teniendo en cuenta el impacto de las emisiones debidas a las actividades humanas.

El radical OH es el más reactivo, pero no el único oxidante de importancia en los procesos de degradación de los constituyentes atmosféricos. Otras especies que participan en estos procesos son O_3 , H_2O_2 y otros peróxidos, radicales libres oxidantes como HO_2 , NO_3 y átomos de halógeno. El tiempo de vida media de los gases traza (τ_x) se determina por la suma del efecto de todos los procesos de eliminación química para del compuesto gaseoso, lo que incluye las reacciones con todas las especies reactivas mencionadas:

$$\tau_{global} = \left[\sum_X \frac{1}{\tau_X} \right]^{-1} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

donde

$$\tau_X = \left[\frac{1}{k_X[X]} \right] \quad (\text{Ec. 3.3})$$

siendo X = •OH, Cl, etc.

Teniendo en cuenta el coeficiente de velocidad determinado en este trabajo, $(2,1 \pm 0,2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para la reacción del C₄H₉Cl con •OH, el coeficiente de velocidad informado para la reacción del C₄H₉Cl con Cl $[(11,1 \pm 0,5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}]$,^[109] la concentración media global de radical •OH ($1 \times 10^6 \text{ radicales cm}^{-3}$)^[110] y la concentración global media de Cl de ($1 \times 10^3 \text{ átomos cm}^{-3}$)^[111] se calcularon los tiempos de vida atmosféricos para C₄H₉Cl. Si bien es importante conocer todos los posibles procesos de degradación de cualquier especie (reacciones con O₃ y NO₃, fotólisis por la radiación proveniente del sol y procesos de deposición tanto húmeda como seca), para C₄H₉Cl no se encontraron estudios sobre estos otros procesos. Sin embargo, es de esperar que al igual que para otros alcanos halogenados, la velocidad de remoción troposférica sea dominada principalmente por sus reacciones con el radical OH y Cl, por lo cual es razonable suponer que las contribuciones de los otros procesos sean despreciables.

Los tiempos de vida calculados se encuentran informados en la Tabla 3.4 indicando que el proceso de remoción dominante para este compuesto es la reacción diurna con los radicales •OH. Debido a que el tiempo de vida global de este compuesto es 5,2 días, se eliminará rápidamente de la tropósfera teniendo un impacto local o regional, aunque estos resultados podrían depender de la ubicación de la emisión, la estación del año y las condiciones atmosféricas.

Tabla 3.4. Tiempo de vida atmosférico (τ_X) y tiempo vida global (τ_{global}) estimados para C₄H₉Cl.

COV	τ_{OH} (Días)	τ_{Cl} (Días)	τ_{global} (Días)
C ₄ H ₉ Cl	5,5	104	5,2

3.5.4.2. POTENCIAL DE CALENTAMIENTO GLOBAL (GWP)

Otra preocupación que se genera por la emisión de COVs es la contribución al calentamiento global. Si bien el efecto invernadero es un fenómeno en si natural, el incremento de la temperatura en los últimos años tiene una marcada correlación con el aumento en la concentración de contaminantes en la atmósfera que no permiten la disipación de la energía infrarroja. Debido a los distintos tiempos de residencia en la atmósfera que presentan los gases de efecto invernadero se introdujo el concepto de Potencial de Calentamiento Global (*Global Warming Potential, GWP*). Se trata del efecto del forzamiento radiativo de una masa unitaria de un gas de efecto invernadero emitida instantáneamente a la atmósfera, a lo largo de un horizonte determinado de tiempo y considerando en ese tiempo su decaimiento por los procesos de remoción. Generalmente, se expresa en forma relativa al GWP de un gas de referencia como es el CO₂, dada la importancia que este último reviste en el problema del cambio climático. De acuerdo con esta definición, el GWP depende del horizonte de tiempo que se adopte. En el *Protocolo de Kyoto*, para realizar las equivalencias entre los distintos gases de efecto invernadero, se adoptó 100 años como horizonte de tiempo.^[112, 113]

Dado que el forzamiento radiativo depende del número, la intensidad y la posición de las bandas de absorción infrarroja que presenta el compuesto en estudio, para calcular su magnitud como punto de partida fue necesario determinar experimentalmente el espectro de absorción IR y las secciones eficaces de absorción en función del número de onda del compuesto de interés.

La eficacia radiativa para el C₄H₉Cl se estimó a partir de los espectros IR correspondientes, registrados en la región de 500-1500 cm⁻¹ a 298 K usando el método de Pinnock.^[114]

La Figura 3.18 muestra la gráfica correspondiente de la sección transversal frente al número de onda (cm⁻¹), obtenido promediando cuatro espectros infrarrojos entre 0,5 y 5,0 Torr de compuesto puro. La sección eficaz de absorción promedio en cada punto se obtuvo mediante la ley de Lambert-Beer:

$$\sigma_i = \frac{A^{int}}{l * n} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

siendo A^{int} la absorción integrada para el intervalo espectral de 10 cm⁻¹, l el paso óptico de la celda infrarroja en cm y n la concentración del compuesto en unidades de moléculas cm⁻³. El valor de la sección eficaz de absorción IR integrada es de 1,0x10⁻¹⁷ cm² molécula⁻¹.

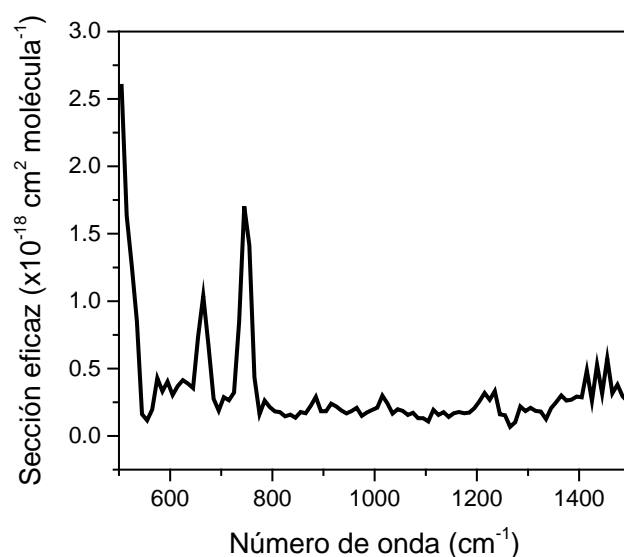


Figura 3.18. Espectro infrarrojo de C₄H₉Cl a 298,15 K en unidades absolutas de sección eficaz de absorción.

En este modelo, el forzamiento radiativo por unidad de sección eficaz de absorción, para el cielo terrestre promedio, es parametrizado en intervalos de 10 cm⁻¹ para un incremento de 1 ppb (una parte por billón) en el COV.

El GWP se calcula empleando como tiempo horizonte 20 y 100 años y puede ser obtenido empleando la siguiente expresión:

$$GWP_{COV} = \frac{\tau_{COV}}{\tau_{Ref}} * \frac{M_{Ref}}{M_{COV}} * \frac{RF_{COV}}{RF_{Ref}} * \frac{(1-e^{-t/\tau_{COV}})}{(1-e^{-t/\tau_{Ref}})} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

$$RF_{COV} = \sum_{i=1}^{100} F_i^\sigma \sigma_i \quad (\text{Ec. 3.5})$$

donde F_i^σ , en unidades de W m⁻²(cm⁻¹)⁻¹(cm² molécula⁻¹)⁻¹, es el forzamiento radiativo RF del cielo terrestre por unidad de sección eficaz de absorción por cm⁻¹ para el intervalo espectral $i = 10$ cm⁻¹, y σ_i , en unidades de cm² molécula⁻¹ cm⁻¹, es la sección eficaz de absorción integrada en cada intervalo espectral de 10 cm⁻¹.

Por definición, el GWP para el CO₂ en todos los horizontes temporales es 1. Como se puede observar en la Tabla 3.5, debido a que el compuesto en estudio tiene

un tiempo de vida corto, presenta un valor de GWP menor al de CO₂, por lo que su emisión a la atmósfera contribuiría poco al calentamiento global de la Tierra. Si bien el modelo provee resultados significativos en la evaluación de la influencia de los gases de efecto invernadero al calentamiento global, éste se basa en una serie de aproximaciones que limitan la exactitud cuantitativa del método.

Tabla 3.5. Tiempo de vida global (τ_{global}), forzamiento radiativo (RF), y potencial de calentamiento global (GWP) para C₄H₉Cl.

COV	τ_{global} (años)	RF_{COV}	GWP_{COV} (20 años)	GWP_{COV} (100 años)
C ₄ H ₉ Cl	0,014	0,014	0,44	0,11

3.5.4.3. POTENCIAL DE CREACIÓN DE O₃ TROPOSFÉRICO

La liberación de COVs en la tropósfera también puede contribuir a la formación fotoquímica del ozono troposférico, que es un problema creciente en el mundo en desarrollo y sigue siendo el problema más generalizado de la contaminación atmosférica en los países industrializados. Bajo estas condiciones, el O₃ se presenta como un compuesto nocivo e irritante que puede acarrear innumerables problemas de salud, tanto para el ser humano como para el normal desarrollo de plantas y animales. Sin embargo, su presencia en la tropósfera es de crucial importancia ya que además de ser un oxidante, es el precursor de los agentes oxidantes troposféricos como los radicales •OH y NO₃ que permiten la degradación de otros contaminantes trazas.

La eficacia de C₄H₉Cl, en la formación de O₃ troposférico, se evaluó examinando la producción promedio de O₃ durante la reacción del 99% del COV con el radical •OH, utilizando la siguiente ecuación:^[115]

$$[O_3]_{media} = \frac{n(k_{COV})^2}{4,6(2,7*10^{-5}-k_{COV}[•OH])} * \left(\frac{1}{k_{COV}[•OH]} - \frac{1-e^{-\left(\frac{1,24*10^{-4}}{k_{COV}[•OH]}\right)}}{2,7*10^{-5}} \right) \quad (\text{Ec. 3.6})$$

donde k_{COV} es el coeficiente de velocidad obtenido para el C_4H_9Cl , n es el máximo posible de moléculas de O_3 que pueden producirse a partir de una molécula de COV obtenido de la cantidad de átomos de C y H presentes ($n_C + n_H$). El número máximo de moléculas de O_3 que se pueden producir a partir del C_4H_9Cl es 13. Los valores obtenidos de la concentración media de ozono producida por la reacción de 1 ppm de este COV fueron de 5,9 ppm. Teniendo en cuenta la escala de Bufalini *et al.*^[116] Se podría estimar que la degradación de este compuesto contribuye significativamente a la formación de ozono en la tropósfera y podría generar problemas a la salud ya que según la EPA el límite de exposición en una jornada de 8 horas es de 0,07 ppm.^[117]

3.5.4.4. POTENCIAL DE ACIDIFICACIÓN

Se conoce que la acidez del agua de lluvia empieza a ser preocupante cuando el pH es inferior a 5,6. En general se sabe que este fenómeno se debe a la incorporación y formación de compuestos ácidos en la atmósfera a partir de las emisiones (como partículas y gases) biogénicas y/o antropogénicas. Aunque el término lluvia ácida hace referencia a la deposición húmeda de sustancias de carácter ácido, la cual es el resultado de los procesos a través de los cuales la precipitación arrastra los contaminantes ácidos que se encuentran dentro de las nubes o debajo de ellas, también se incluye bajo esta denominación la deposición seca de especies ácidas, la cual es más factible que tenga lugar cerca de las fuentes de emisión de tales especies contaminantes donde sus concentraciones son elevadas.^[118,119]

Si bien H_2SO_4 , HNO_3 y HCl son las especies ácidas más relevantes en la atmósfera, debemos puntualizar que la oxidación troposférica de compuestos orgánicos volátiles que contienen Cl, F, N o S en sus estructuras químicas también podrían contribuir a la acidificación atmosférica, dado que generalmente producen especies de carácter ácido que parcialmente llegan a la superficie de la Tierra en procesos de deposición húmeda.

El Potencial de Acidificación (AP) puede ser definido, entonces, como el número de potenciales equivalentes ácidos (H^+) por unidad de masa de un dado compuesto con respecto al número de H^+ por unidad de masa del compuesto de referencia, siendo el SO_2 el gas propuesto para este fin. El número n de potenciales equivalentes ácidos en la molécula puede ser obtenido sumando el número de átomos de Cl, F, N y dos veces el número de átomos de S presentes en su estructura. Así, el AP de un COV relativo al SO_2 está dado por:^[120]

$$AP_{COV} = \frac{M_{SO_2}}{M_{COV}} * \frac{n_{Cl} + n_F + n_N + 2n_S}{2} \quad (\text{Ec. 3.7})$$

donde M_{SO_2} y M_{COV} son los pesos moleculares del dióxido de azufre y del COV, respectivamente, y n_x es el número de átomos de Cl, F, N y S en la molécula. La importancia de este índice radica en la evaluación del potencial que tiene una sustancia de contribuir a la acidificación de la atmósfera y la biósfera, debido a la generación y posterior remoción de productos ácidos durante la oxidación troposférica de tal sustancia.

El valor de AP que presenta C_4H_9Cl en relación a SO_2 es 0,35, indicando que, durante la degradación de este COV, es de esperar que algunos de los productos halogenados sean removidos de la atmósfera por precipitaciones, pudiendo hidrolizar para generar ácido clorhídrico (HCl) y dicho ácido podría contribuir con episodios de “lluvia ácida” que se presenten en lugares cercanos a sus fuentes de emisión.

3.6. CONCLUSIONES

Considerando los resultados obtenidos, debemos destacar las siguientes conclusiones acerca del destino e impacto atmosférico del C_4H_9Cl :

El coeficiente de velocidad de la reacción de oxidación de C_4H_9Cl por $\bullet OH$ es $k = (2,1 \pm 0,2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A partir de cálculos de estructura electrónica se determinaron las estructuras conformacionales más abundantes las cuales representan aproximadamente el 67 % de la población total. Teniendo en cuenta estas estructuras, se determinaron todas las posibles vías reactivas y mediante la TST se calculó el coeficiente de velocidad global $k_{\text{global}} = 1,4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, el cual se encuentra en buen acuerdo con el resultado experimental.

Por otro lado, se lograron caracterizar cinco productos de reacción: 1-cloro-2-butanona, 1-cloro-3-butanona, 3-cloro-2-butanol, 3-hidroxi-butanalaldehído y 1-cloro-2-butanol, de los cuales 1-cloro-3-butanona y 1-cloro-2-butanona, presentaron la mayor intensidad en la señal de FID y MS, por lo cual se consideró que son los productos más abundantes. Estos compuestos son formados a partir de la abstracción de átomos de H en los C_γ y C_β del reactante, lo cual está de acuerdo con los cálculos de estructura electrónica que indican que las barreras energéticas asociadas con estos canales de reacción son las más bajas.

Por último, se calcularon distintos marcadores de impacto ambiental de C_4H_9Cl con el fin de evaluar los posibles riesgos asociados con su uso y emisión. El tiempo de vida atmosférico estimado es de 5,2 días, lo que indica que este compuesto se degradará cerca de sus fuentes de emisión y como consecuencia sus posibles impactos serán locales. También, se determinó que su contribución al calentamiento global es despreciable, sin embargo, podría tener efectos significativos en la

formación de O₃ troposférico y especies asociadas con la acidificación de lluvias y como consecuencia de su rápida degradación química, el destino de sus productos de reacción podría ser de importancia en problemas medioambientales. Por lo tanto, se sugiere el estudio de las reacciones e impactos atmosféricos de 1-cloro-3-butanona y de 1-cloro-2-butanona.



CAPÍTULO 4

**OXIDACIÓN DE ALCOHOLES ALIFÁTICOS POR
EL RADICAL $\bullet\text{OH}$: CATÁLISIS POR AGUA**

4.1. INTRODUCCIÓN

Los efectos del agua en los procesos atmosféricos han adquirido mayor relevancia debido a la capacidad de esta molécula de formar ptes-H tanto aceptora como donora, lo que favorece la formación de complejos muy estables, en fase gaseosa, con otras especies presentes en la atmósfera, en particular las oxigenadas, como se explicó en el capítulo 1 (sección 1.3), lo que hace a esta molécula una parte fundamental para poder comprender la química en nuestra atmósfera.^[27,121-123]

Han sido ampliamente estudiados una gran variedad de complejos de agua tanto con moléculas^[27,121,124-127] como con radicales.^[27,122,125-128] Debido a las interacciones intermoleculares con la molécula de agua, las propiedades espectroscópicas de esos radicales o moléculas se ven afectadas y por lo tanto se modifican muchos de sus procesos físicos y químicos, pudiendo influir tanto en la química atmosférica como en el clima de la Tierra.

Entre las propiedades que han mostrado mayores cambios con la formación del complejo con agua, se encuentran las frecuencias de algunas transiciones infrarrojas como así también la aparición de nuevas frecuencias y el aumento de las intensidades de aquellas transiciones correspondientes a enlaces involucrados en la formación del pte-H, lo cual modifica sustancialmente la transferencia radiativa con respecto a la molécula libre. Esto a su vez, afecta el balance radiativo repercutiendo en un aumento en el calentamiento global.^[121,129]

Estas interacciones intermoleculares también perturban los estados electrónicos de las especies químicas involucradas dando lugar a cambios en los espectros de absorción electrónica, tales como la intensidad de absorción o corrimientos espectrales que pueden activar reacciones fotoinducidas que no tendrían lugar en el compuesto libre en la región actínica de la superficie terrestre.^[27,127,130]

Finalmente, la que más interesa desde el punto de vista del objetivo de esta tesis, es la influencia que estos complejos podrían tener en la velocidad y mecanismos de degradación de las especies que los componen.

Los efectos químicos de la formación de complejos con moléculas de agua han sido observados en reacciones molécula-molécula, radical-radical y molécula-radical.^[127] Uno de los casos más estudiados entre las reacciones molécula-molécula, es la hidrólisis del trióxido de azufre (SO_3) para formar H_2SO_4 , la cual mostró ser catalizada por la participación de 2 moléculas de agua.^[131-133] También se han observado los efectos catalíticos del agua sobre la reacción del radical $\text{HO}_2\bullet$ consigo mismo, como resultado de la formación del complejo $\text{HO}_2\bullet \dots \text{H}_2\text{O}$, cuya concentración da cuenta de hasta el 30% del total de radicales $\text{HO}_2\bullet$ en condiciones atmosféricas.^[134] Para esta reacción, se ha demostrado que si no se incluye la reacción catalizada por

agua en los modelos atmosféricos, se generan grandes errores en las simulaciones.^[122]

En los últimos años se hallaron evidencias de que una molécula de agua podría catalizar las reacciones de oxidación de acetaldehído (CH_3CHO) y propanalaldehído ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$) con el radical $\bullet\text{OH}$ a muy bajas temperaturas ($<120\text{ K}$).^[93,135] Para entender el papel que desempeñaba el agua en estas reacciones los autores recurrieron a cálculos de estructura electrónica, donde compararon los perfiles de energía de la reacción seca con la reacción donde participa una molécula de agua, observando que el H_2O estabiliza energéticamente todos los puntos estacionarios de la superficie de energía potencial debido a la formación de un complejo prereactivo generado por la interacción entre el COV, el radical y el H_2O ($\text{COVs}\dots\bullet\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O}$), lo cual conduce a la aceleración de la reacción.^[93]

Sin embargo, la estabilidad de estos complejos y, por lo tanto, su concentración, dependen fuertemente de la temperatura del medio de reacción. Estudios teóricos recientes, mostraron que la catálisis a bajas temperaturas ($< 120\text{ K}$) ocurre debido a que la concentración de estos complejos es apreciable como para observar sus efectos. Sin embargo, a temperatura ambiente dicha concentración es muy baja y los efectos catalíticos asociados a estos complejos, son despreciables, bajo esas condiciones, frente a la reacción desnuda.^[136]

A partir de estos estudios se han realizado una gran cantidad de trabajos teóricos en los cuales se plantea la posibilidad del efecto catalítico por parte de una molécula de agua en este tipo de reacciones y la mayoría de ellos han llegado a la conclusión de que las especies intermediarias presentan una concentración muy baja para observar dicho efecto bajo condiciones atmosféricas.^[120,126-128,136,137] Todas estas investigaciones teóricas invitan a realizar nuevos experimentos sobre otros sistemas y especialmente bajo condiciones atmosféricas más realistas, como temperatura ambiente y presión atmosférica para desentrañar el papel del agua en la oxidación troposférica de los COVOs.

Como se mencionó en la sección 1.3, los COVOs juegan un papel importante en la química atmosférica, siendo los alcoholes, ROHs, una clase importante de estos compuestos oxigenados ya que son ampliamente utilizados como solventes, combustibles y aditivos de combustible.^[138-140]

En particular, los alcoholes CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ y $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ son de los COVOs más simples y abundantes en la atmósfera. En el último tiempo, la comunidad científica se ha enfocado cada vez más en desarrollar fuentes de combustible renovables y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. En este sentido, el uso de estos alcoholes, tanto como biocombustibles puros o como aditivos, ha cobrado una gran relevancia, lo cual ha aumentado sus emisiones a la atmósfera.^[141]

Como el alcohol más simple, el CH_3OH es también una importante especie intermediaria formada en la combustión de hidrocarburos y combustibles oxigenados. Su combustión produce significativamente menos contaminantes que la gasolina. Por lo tanto, puede ser considerado como un combustible alternativo prometedor.^[141] En los últimos años, el interés en el $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ se ha intensificado después de un cambio en la forma de producirlo (a partir de biomasa de las plantas) y del surgimiento de pruebas que indican que las reservas mundiales de combustibles fósiles líquidos son limitadas. Por lo que la producción de biocombustibles ofrece una alternativa adicional de combustible.

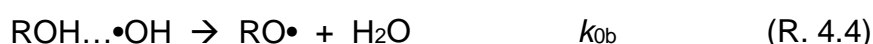
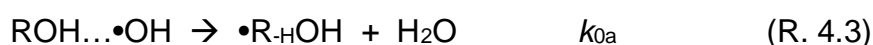
El $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ es uno de los biocombustibles preferidos porque puede utilizarse en los motores de combustión interna existentes, con poca o ninguna modificación, tiene una densidad de energía similar a la gasolina, se puede mezclar con gasolina para formar un combustible compuesto, es líquido a temperatura ambiente y puede ser transportado y almacenado sin requisitos especiales de presurización o criogenia. Es considerado más amigable con el medio ambiente que el petróleo y aunque el CH_3OH tiene una composición química más simple, el $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ es más fácil de producir a partir de fuentes naturales.^[142,143]

También ha habido un creciente interés en el desarrollo de celdas de combustible de membrana de intercambio protónico de alcohol/aire (*Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, PEMFC), particularmente para aplicaciones en vehículos eléctricos, donde se han considerado alcoholes como CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, etc. Entre los diferentes alcoholes posibles, CH_3OH es el combustible orgánico más prometedor porque su uso como combustible tiene varias ventajas en comparación con el hidrógeno: alta solubilidad en electrolitos acuosos, combustible líquido disponible a bajo costo, fácil de manipular, transportar, almacenar y una alta densidad teórica de energía (6 kWh kg^{-1}) comparable a la de la gasolina ($10\text{-}11 \text{ kWh kg}^{-1}$).^[144,145]

Sumado a todas las posibles fuentes de emisión antropogénicas, también son formados de manera natural en la tropósfera por fotooxidación de hidrocarburos diferentes al CH_4 o son emitidos directamente por la vegetación y la quema de biomasa.^[14,146,147]

Debido a este aumento en el uso de los ROHs y el consecuente aumento de sus emisiones a la atmósfera se vuelve cada vez más importante la necesidad de comprender en detalle su química en el contexto de la calidad del aire. La oxidación atmosférica de estas especies procede principalmente por la reacción de oxidación por el radical $\bullet\text{OH}$, que se inicia a través de abstracción de un átomo de hidrógeno del ROH. Esta reacción de abstracción es asistida por la formación de un complejo pre-reactivo formado por un pte-H entre el radical y el alcohol.

Se han determinado los coeficientes de velocidad de reacción a temperatura ambiente (298 K) en ausencia de agua para el CH₃OH, C₂H₅OH y C₃H₇OH, los cuales fueron $k = 9,3 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k = 3,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $k = 5,9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ respectivamente.^[86,87] El mecanismo de reacción propuesto es el siguiente:



siendo R = (CH₃-, C₂H₅- y C₃H₇-)

El mecanismo involucra la formación de un complejo unido por pte-H entre ROH y el radical $\bullet\text{OH}$ (ROH... $\bullet\text{OH}$). Este complejo energizado puede descomponerse a reactantes (R. 4.2) o conducir a productos por dos canales de reacción diferentes. El primero ocurre cuando la abstracción del átomo de H se da sobre un átomo de carbono (R. 4.3), mientras que el segundo canal de reacción tiene lugar cuando la abstracción se da sobre el grupo $\bullet\text{OH}$ del alcohol (R 4.4); siendo el coeficiente de velocidad global ($k_{\text{obs}} = k_{0a} + k_{0b}$) el determinado experimentalmente.

En particular, para el caso del CH₃OH, esta reacción ha sido ampliamente estudiada y muestra un comportamiento no Arrhenius en el intervalo de temperatura 56- 870 K.^[87,148-151] Recientemente, se informó un aumento del coeficiente de velocidad de reacción a temperaturas por debajo de 200 K, como consecuencia del hecho de que a esas temperaturas el complejo prereactivo enlazado por pte-H tiene una vida suficientemente larga para formar productos a través de efecto túnel, pero no tiene energía suficiente para volver a reactantes.^[148-153] La existencia de dicho complejo pudo ser demostrada gracias a la caracterización espectroscópica en nanogotas de He.^[154]

Este mismo efecto fue observado en las reacciones de C₂H₅OH, C₃H₇OH, CH₃COCH₃ y CH₃OCH₃, con el radical $\bullet\text{OH}$, mostrando la versatilidad de la formación de los complejos intermediarios en las reacciones del radical $\bullet\text{OH}$ con COVOs.^[152, 155]

4.2. METODOLOGÍA

Se realizó el estudio del efecto de la H_R sobre el coeficiente de velocidad para las reacciones de ROHs con $\bullet OH$ en una cámara de simulación atmosférica a 294,15 K. El coeficiente de velocidad de la reacción se determinó de manera relativa a la reacción de $\bullet OH$ con un compuesto de referencia (Pentano, C_5H_{12} , y Heptano, C_7H_{16}), los cuales no forman complejos unidos a H con el radical $\bullet OH$ y/o moléculas de agua. Todos los experimentos se llevaron a cabo utilizando el método cinético relativo descrito en la sección 2.2 a $(294,15 \pm 2)$ K y presión atmosférica (750 ± 10) torr de aire sintético o N_2 ultra puro, usando la fotólisis de H_2O_2 a 254 nm como fuente de radicales $\bullet OH$.

Las concentraciones iniciales de los ROH's fueron usualmente $9,2 \times 10^{14}$ moléculas cm^{-3} , sin embargo, para el CH_3OH se realizaron algunos experimentos a $4,6 \times 10^{14}$ y $9,4 \times 10^{15}$ moléculas cm^{-3} , mientras que la concentración de C_5H_{12} y C_7H_{16} se mantuvo constante a $9,8 \times 10^{14}$ moléculas cm^{-3} . Las concentraciones de H_2O_2 utilizadas se encontraron en el intervalo $(1,6 - 32) \times 10^{16}$ moléculas cm^{-3} , mientras que la concentración fotoestacionaria estimada de radicales $\bullet OH$ varió de $3,4 \times 10^7$ a $2,3 \times 10^8$ radicales cm^{-3} dependiendo de la concentración inicial de H_2O_2 y la cantidad de lámparas utilizadas para la fotólisis, como se explicó en la sección 2.2.5.

La mezcla conformada por el alcohol, el Ref junto con el H_2O_2 se dejaron en la cámara de reacción y en oscuridad durante aproximadamente 2 horas previo a su fotólisis. Todos los compuestos mostraron ser estables en oscuridad, indicando que la oxidación por parte del H_2O_2 es despreciable. Además, no se observó fotólisis del alcohol o el compuesto de referencia cuando se irradió la mezcla de los reactantes durante 15 min utilizando todas las lámparas, en ausencia de la fuente de radicales $\bullet OH$.

En el Anexo III, se muestran las curvas de calibración cromatográficas de los reactantes, los cuales muestran una buena linealidad en el intervalo de concentración utilizado en este trabajo y a partir de los cuales se estimaron la precisión y sensibilidad del método de detección.

Utilizando métodos computacionales se realizaron las optimizaciones de las geometrías y el cálculo de las frecuencias de los puntos estacionarios a nivel MP2. Generalmente MP2 tiene una fuerte tendencia a subestimar las energías de estabilización de interacciones dispersivas del tipo ptes-H simples y cíclicos, dispersiones y mezclas de interacciones, sobre estimando las energías de interacción de los complejos. Por este motivo se hizo un refinamiento de la energía a nivel CCSD(T) y se empleó el conjunto de base de Dunning y colaboradores (aug-cc-

pVDZ), las cuales tienen asociado un error promedio de $\approx 2 \text{ kcal mol}^{-1}$, siendo este valor mucho menor que el error medio asociado al utilizar solo el nivel MP2.^[57, 156]

4.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.3.1. EFECTO DEL AGUA SOBRE EL PORCENTAJE DE CONVERSIÓN DE ROHS

Puesto que los coeficientes de velocidad de las reacciones se determinaron de manera relativa y en función de la H_R , en una primera instancia se realizaron experimentos para caracterizar el sistema y descartar posibles interferencias por otro tipo de procesos.

Para el caso de la reacción $\text{CH}_3\text{OH} + \bullet\text{OH}$, se determinó la dependencia en el porcentaje de conversión con la H_R , simultáneamente con la de C_5H_{12} , utilizado como compuesto de Ref. Para ello, las mezclas con diferentes % H_R fueron irradiados por un periodo de 6 min, luego de lo cual se determinaron las concentraciones restantes de CH_3OH y C_5H_{12} y se calcularon los correspondientes porcentajes de conversión.

En la Figura 4.1 se muestran los resultados de experimentos realizados por duplicado. Las determinaciones se realizaron añadiendo solamente uno de los reactantes (CH_3OH o C_5H_{12}) o ambos a la vez. Como se puede observar, el aumento en el porcentaje de conversión con la H_R sólo se ve en el caso del CH_3OH y no en el C_5H_{12} , cuya conversión puede considerarse independiente de la humedad y, por lo tanto, asegura que cualquier efecto del agua sobre los coeficientes de velocidad es debido a la reacción de $\text{CH}_3\text{OH} + \bullet\text{OH}$ y no de la de $\text{C}_5\text{H}_{12} + \bullet\text{OH}$.

El hecho de que la conversión sea la misma cuando sólo uno de los reactantes o ambos están presentes, está de acuerdo con que la concentración fotoestacionaria de los radicales $\bullet\text{OH}$ es también la misma (sección 2.2.5). La diferencia debe observarse sólo después de que las lámparas se apagan y los radicales $\bullet\text{OH}$ restantes reaccionen de acuerdo con la velocidad de cada reacción. Sin embargo, esta cantidad de radicales representa alrededor del 1% de los radicales totales consumidos durante el experimento y, por lo tanto, es un efecto despreciable en la conversión de los reactantes.

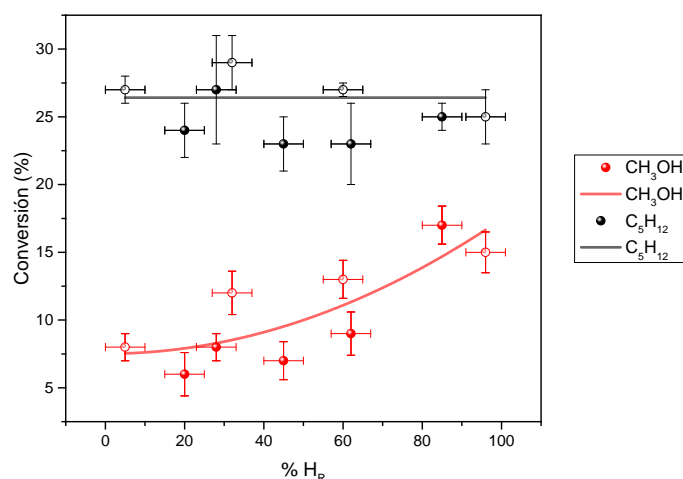


Figura 4.1. Dependencia de los porcentajes de conversión del CH₃OH (círculo rojo) y C₅H₁₂ (círculo negro) con %H_R, a 6 min de fotólisis en presencia de H₂O₂. Los círculos llenos corresponden a los datos de los experimentos que contenían solo CH₃OH o C₅H₁₂, mientras que los círculos abiertos corresponden a los datos del experimento con CH₃OH y C₅H₁₂ presentes en la bolsa. Las líneas indican un ajuste a una función constante (gris) y a una función cuadrática (roja). Las barras de error representan la dispersión de 2 medidas independientes.

4.3.2. VELOCIDAD DE PÉRDIDA DEL REACTANTE POR DEPOSICIÓN HÚMEDA CON LA PARED

Es bien conocido que la humedad puede favorecer la deposición de compuestos polares como los ROH sobre las paredes de los recipientes, lo cual no ocurre con alcanos como C₅H₁₂. Esto podría producir una pérdida selectiva de ROH frente al compuesto de referencia, lo cual llevaría a conclusiones erróneas. Por lo tanto, la mezcla de reacción que contiene el ROH, Ref y aire se mantuvo durante 1 hora antes de añadir agua mientras que la relación $\frac{[ROH]}{[Ref]}$ fue seguida por GC-FID. Después de ese tiempo, se añadió una cantidad de agua tal que llevara a un aumento de la humedad relativa hasta aproximadamente 95% y se siguió la relación $\frac{[ROH]}{[Ref]}$ durante aproximadamente 4 horas más, los resultados se muestran en las Figuras 4.2 a 4.4. Como se puede observar en las Figuras 4.2 a 4.4, las concentraciones iniciales de los ROHs disminuyen instantáneamente. Esta disminución se debe a un rápido proceso de deposición en las paredes de la bolsa, asistido por el H₂O. Para el caso del CH₃OH la concentración inicial disminuye hasta el 76% aproximadamente, la cual se recupera de forma rápida hasta el 86% de la concentración inicial, estabilizándose

después de 1 h de la adición de H₂O y permaneciendo constante durante al menos 3 horas. Para los casos de C₂H₅OH y C₃H₇OH la concentración disminuyó hasta el 87% y 85% de la concentración inicial y permaneció constante durante las 3 horas restantes.

Es de notar que hemos elegido graficar la relación $\frac{[ROH]}{[Ref]}$ en lugar de las concentraciones individuales porque de esta manera se compensan los errores de muestreo y de inyección punto a punto y, por lo tanto, la dispersión de los datos experimentales es menor. Sin embargo, se comprobó que la concentración del compuesto de referencia se mantuvo invariable durante el experimento antes y después de la adición de agua, mientras que las concentraciones de los ROHs siguieron la misma tendencia que las relaciones graficadas en las Figuras 4.2 a 4.4.

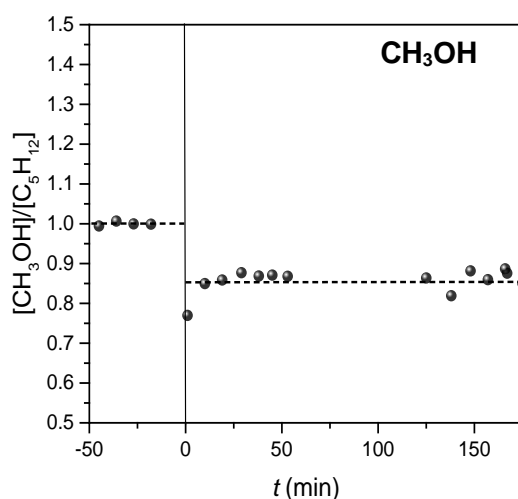


Figura 4.2. Relación $([ROH])/([Ref])$ vs. tiempo para el CH₃OH, antes y después de la adición de 17,6 Torr de agua a 294,15 K (95 %H_R). La concentración de los reactantes fue de $9,2 \times 10^{14}$ moléculas cm⁻³. La línea vertical indica la adición de agua (t = 0 min) y la línea punteada horizontal sirve como ayuda visual.

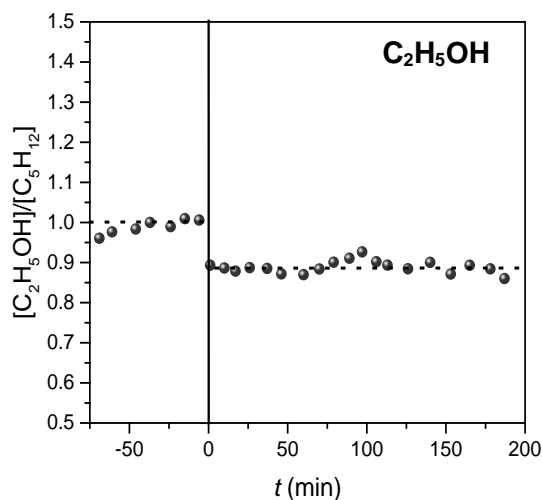


Figura 4.3. Relación $([ROH])/([Ref])$ vs. tiempo para el C_2H_5OH , antes y después de la adición de 17,6 Torr de agua a 294,15 K (95 %HR). La concentración de los reactantes fue de $9,2 \times 10^{14}$ moléculas cm^{-3} . La línea vertical indica la adición de agua ($t = 0$ min) y la línea punteada horizontal sirve como ayuda visual.

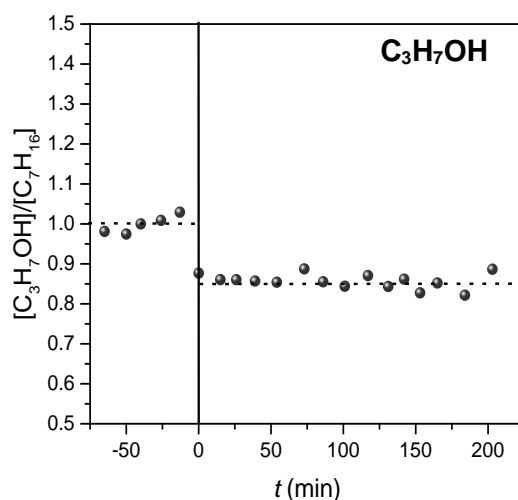


Figura 4.4. Relación $([ROH])/([Ref])$ vs. tiempo para el C_3H_7OH , antes y después de la adición de 17,6 Torr de agua a 294,15 K (95 %HR). La concentración de los reactantes fue de $9,2 \times 10^{14}$ moléculas cm^{-3} . La línea vertical indica la adición de agua ($t = 0$ min) y la línea punteada horizontal sirve como ayuda visual.

Esto significa que la humedad realmente facilita la deposición de los ROH's sobre la pared de la bolsa. Sin embargo, alcanza el equilibrio antes de la primera irradiación, ya que las mezclas para todos los experimentos se dejaron estabilizar antes de la fotólisis durante 2 horas (sección 2.3). Por lo tanto, la concentración efectiva inicial de CH₃OH, C₂H₅OH y C₃H₇OH en la bolsa es 14%, 10% y 15% menor que las concentraciones esperadas, respectivamente, debido a la pérdida por deposición sobre pared. No obstante, cuando comienza la reacción de los ROHs con •OH, el cambio en la concentración del reactante sólo se debe a la reacción con el radical y no a la pérdida por deposición. También vale la pena señalar que para un método cinético relativo no es importante conocer la concentración absoluta inicial de los reactantes. Por lo tanto, la pérdida del ROH en las paredes húmedas de la bolsa antes de la reacción, no afecta la determinación de los coeficientes de velocidad de las reacciones.

4.3.3. DETERMINACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE VELOCIDAD EN FUNCIÓN DE LA HUMEDAD

Se determinaron los coeficientes de velocidad global (k_{obs}) para las reacciones de CH₃OH, C₂H₅OH y C₃H₇OH con el radical •OH usando el método cinético relativo convencional descrito en el capítulo 2. Este coeficiente k_{obs} corresponde al coeficiente de velocidad global para la formación de productos totales según las reacciones R. 4.1 a R. 4.4, sin discriminar el rendimiento de cada canal reactivo. Las mezclas se fotolizaron por 5 o 6 períodos de 2 min, hasta 10 o 12 min de fotólisis total. Después de cada período de fotólisis, la concentración de las especies estudiadas se determinó por triplicado o cuadruplicado por GC - FID.

Los coeficientes de velocidad globales de las reacciones se obtuvieron a partir de las pendientes de los gráficos de $\ln\left(\frac{[COV]_0}{[COV]_t}\right)$ frente a $\ln\left(\frac{[Ref]_0}{[Ref]_t}\right)$ a diferentes %HR para CH₃OH, C₂H₅OH y C₃H₇OH. En las Figuras 4.5a, 4.6a y 4.7a, se muestran resultados típicos de los análisis individuales en cada período de fotólisis para cada uno de los ROHs, mientras que en las Figura 4.5b, 4.6b y 4.7b, se muestran los valores medios de las diferentes determinaciones con sus correspondientes desviaciones estándar (σ_{n-1}). Las incertidumbres de los coeficientes de velocidad obtenidos a partir de la pendiente derivada de estos gráficos se explican con más detalle en el Anexo IV.

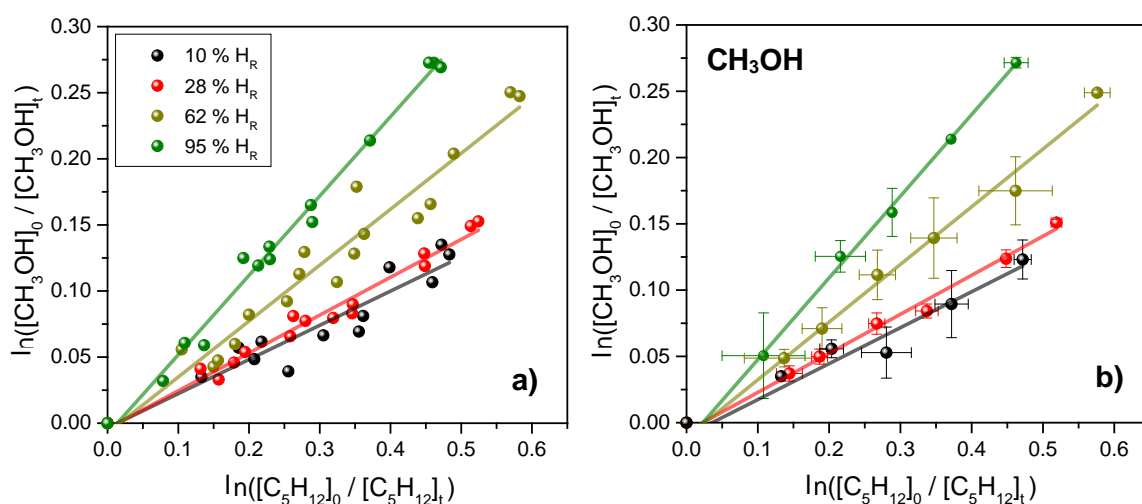


Figura 4.5. Gráficos típicos de $\ln \frac{[CH_3OH]_0}{[CH_3OH]_t}$ vs. $\ln \frac{[C_5H_{12}]_0}{[C_5H_{12}]_t}$ a 294,15 K y 750 Torr de aire a varios %H_R. a) Cada punto corresponde al resultado de 3 ó 4 análisis individuales en cada periodo de fotólisis. b) Cada punto corresponde al valor medio y las barras de error representan la desviación estándar (σ_{n-1}) de las 3 ó 4 determinaciones individuales en cada periodo de fotólisis.

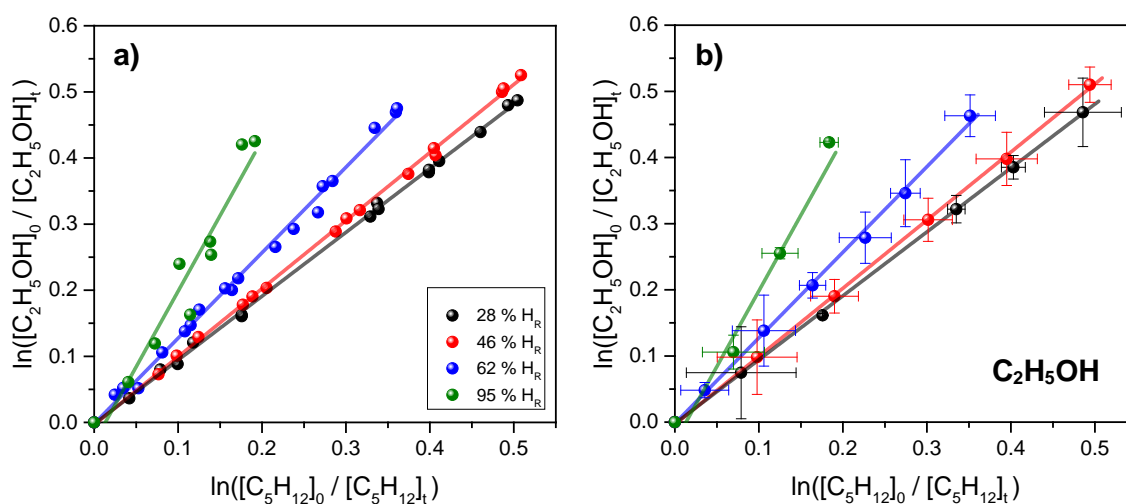


Figura 4.6. Gráficos típicos de $\ln \frac{[C_2H_5OH]_0}{[C_2H_5OH]_t}$ vs. $\ln \frac{[C_5H_{12}]_0}{[C_5H_{12}]_t}$ a 294,15 K y 750 Torr de aire a varios %H_R. a) Cada punto corresponde al resultado de 3 ó 4 análisis individuales en cada periodo de fotólisis. b) Cada punto corresponde al valor medio y las barras de error representan la desviación estándar (σ_{n-1}) de las 3 ó 4 determinaciones individuales en cada periodo de fotólisis. Los círculos y los cuadros corresponden a las determinaciones donde se empleó como compuesto de referencia C₅H₁₂ o C₇H₁₆ respectivamente.

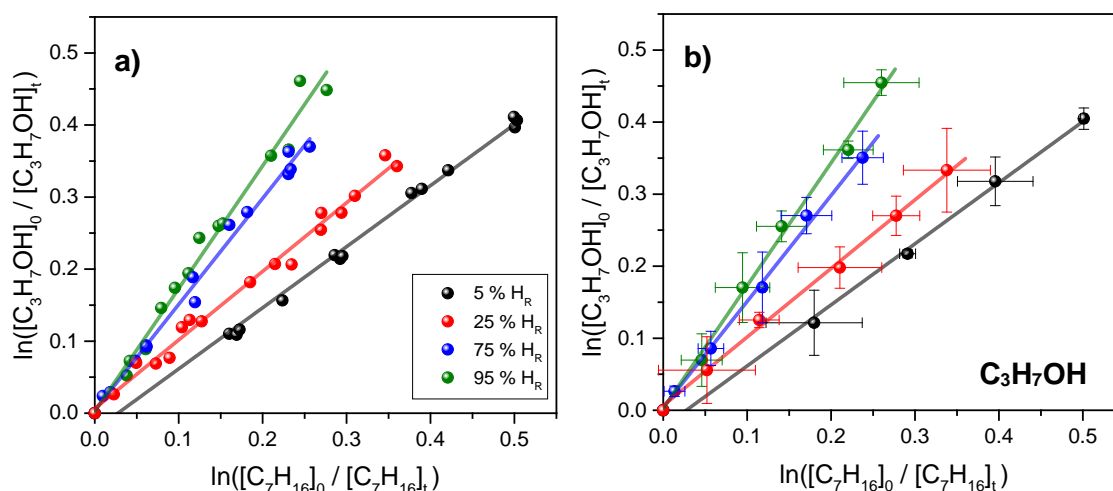


Figura 4.7. Gráficos típicos de $\ln \frac{[C_3H_7OH]_0}{[C_3H_7OH]_t}$ vs. $\ln \frac{[C_7H_{16}]_0}{[C_7H_{16}]_t}$ a 294,15 K y 750 Torr de aire a varios %HR. a) Cada punto corresponde al resultado de 3 ó 4 análisis individuales en cada periodo de fotólisis. b) Cada punto corresponde al valor medio y las barras de error representan la desviación estándar (σ_{n-1}) de las 3 ó 4 determinaciones individuales en cada período de fotólisis. Los círculos y los cuadros corresponden a las determinaciones donde se empleó como compuesto de referencia C_5H_{12} o C_7H_{16} respectivamente.

En las Figuras 4.8, 4.9 y 4.10 se muestra la dependencia de los coeficientes de velocidad a 294,15 K con el %HR para las reacciones del radical $\bullet OH$ con CH_3OH , C_2H_5OH y C_3H_7OH respectivamente. Estas gráficas muestran claramente una inesperada dependencia del coeficiente de velocidad de reacción con %HR. Esta dependencia podría deberse a un aumento de la velocidad de pérdida del ROH sobre la superficie húmeda de la bolsa, con relación a los compuestos de referencia. Sin embargo, esto fue descartado sobre la base de los resultados experimentales mostrados en la sección 4.3.2; sugiriendo, por lo tanto, que la misma se debe a un efecto catalítico del H_2O sobre la velocidad de la reacción. Este efecto, probablemente, se omitió en publicaciones anteriores porque el %HR en esos trabajos fue mucho menor que el 50% de H_R (<11,5 torr de H_2O), donde el efecto es despreciable.^[86,87]

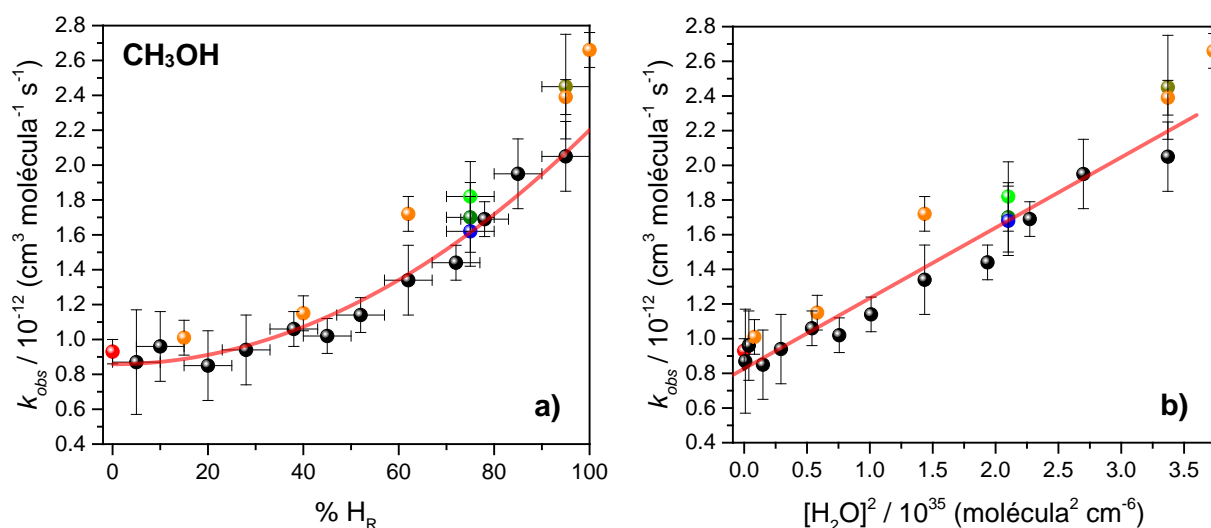


Figura 4.8. Dependencia del coeficiente de velocidad global (k_{obs}) a 294,15 K para la reacción $\text{CH}_3\text{OH} + \bullet\text{OH}$ respecto: a) la humedad relativa ambiente (% H_R) y b) la concentración de agua a la segunda potencia. Se determinó el coeficiente de velocidad en relación con el coeficiente de velocidad para la reacción $\text{C}_5\text{H}_{12} + \bullet\text{OH}$ en 1 atm de aire o N_2 , con concentraciones iniciales diferentes de H_2O_2 ($\times 10^{17}$ moléculas cm^{-3}), $\bullet\text{OH}$ ($\times 10^8$ radicales cm^3) y CH_3OH ($\times 10^{14}$ moléculas cm^{-3}), con $[\text{C}_5\text{H}_{12}] = (9,8 \pm 0,4) \times 10^{14}$ moléculas cm^{-3} en todos los casos. • $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,2 \pm 0,2$, $[\bullet\text{OH}] = 2,3 \pm 0,2$, $[\text{CH}_3\text{OH}] = 9,2 \pm 0,2$; • $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,2 \pm 0,2$, $[\bullet\text{OH}] = 1,4 \pm 0,2$, $[\text{CH}_3\text{OH}] = 9,2 \pm 0,2$; • $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,2 \pm 0,2$, $[\bullet\text{OH}] = 2,3 \pm 0,2$, $[\text{CH}_3\text{OH}] = 4,7 \pm 0,4$; • $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,2 \pm 0,2$, $[\bullet\text{OH}] = 2,3 \pm 0,2$, $[\text{CH}_3\text{OH}] = 9,2 \pm 0,2$; • $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,16 \pm 0,01$, $[\bullet\text{OH}] = 0,34 \pm 0,05$, $[\text{CH}_3\text{OH}] = 9,2 \pm 0,4$; • $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,2 \pm 0,2$, $[\bullet\text{OH}] = 2,3 \pm 0,2$, $[\text{CH}_3\text{OH}] = 9,2 \pm 0,2$ en N_2 ; • coeficiente de velocidad reportado por otros autores.^[87]

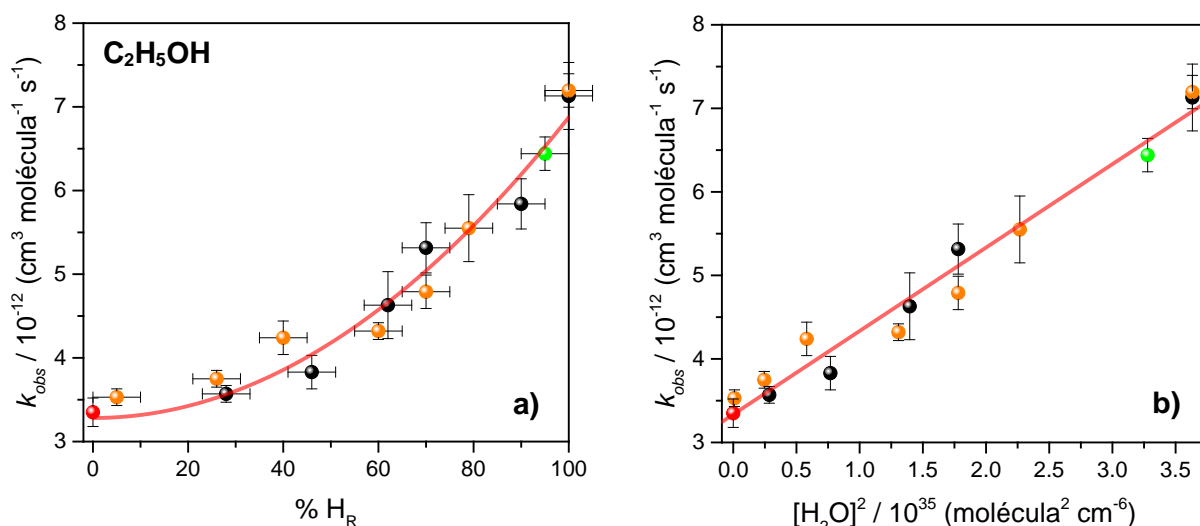


Figura 4.9. Dependencia del coeficiente de velocidad global (k_{obs}) a 294,15 K para la reacción $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \bullet\text{OH}$ respecto: a) la humedad relativa ambiente ($\% H_R$) y b) la concentración de agua a la segunda potencia. Se determinó el coeficiente de velocidad en relación con el coeficiente de velocidad para la reacción C_5H_{12} y $\text{C}_7\text{H}_{16} + \bullet\text{OH}$ en 1 atm de aire (\bullet) o N_2 (\circ), con $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = (9,2 \pm 0,4) \times 10^{14}$ moléculas cm^{-3} y $[\text{C}_5\text{H}_{12}$ y $\text{C}_7\text{H}_{16}] = (9,8 \pm 0,4) \times 10^{14}$ moléculas cm^{-3} en todos los casos. \bullet coeficiente de velocidad medido en una bolsa teflón de 60 L; \circ coeficiente de velocidad reportado por otros autores.^[87]

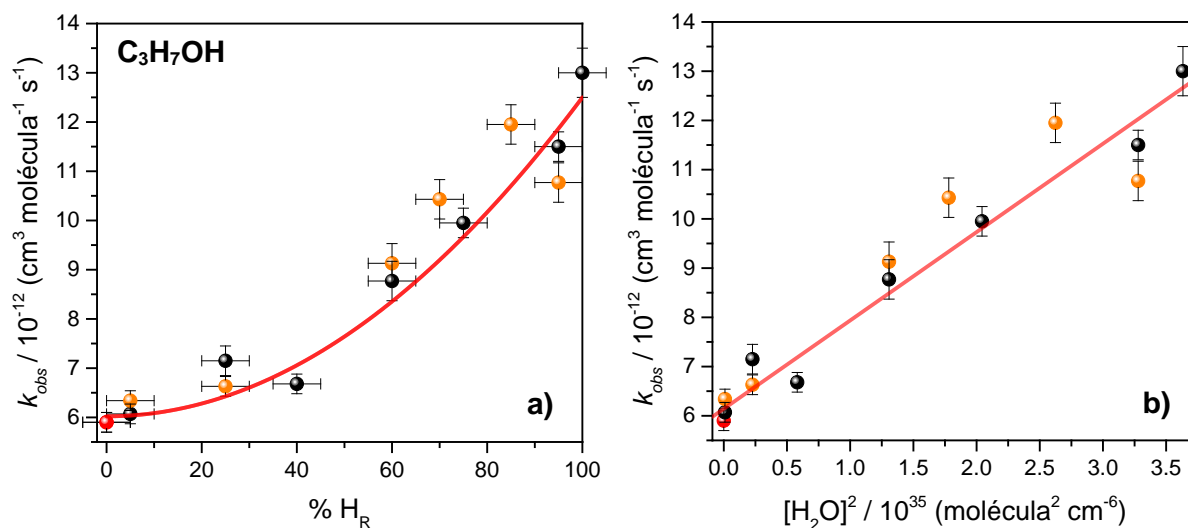


Figura 4.10. Dependencia del coeficiente de velocidad global (k_{obs}) a 294,15 K para la reacción $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \bullet\text{OH}$ respecto: a) la humedad relativa ambiente ($\% H_R$) y b) la concentración de agua a la segunda potencia. Se determinó el coeficiente de velocidad en relación con el coeficiente de velocidad para la reacción C_5H_{12} y $\text{C}_7\text{H}_{16} + \bullet\text{OH}$ en 1 atm de aire (\bullet) o N_2 (\circ), con $[\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}] = (9,2 \pm 0,4) \times 10^{14}$ moléculas cm^{-3} y $[\text{C}_5\text{H}_{12}$ y $\text{C}_7\text{H}_{16}] = (9,8 \pm 0,4) \times 10^{14}$ moléculas cm^{-3} en todos los casos. \bullet coeficiente de velocidad reportado por otros autores.^[86]

Se realizaron múltiples determinaciones, bajo diferentes condiciones para descartar que el efecto observado en los coeficientes de velocidad de las reacciones de los ROHs y el radical $\bullet\text{OH}$ se deba a algún proceso diferente a la presencia de agua. En el pie de la Figuras 4.8, 4.9 y 4.10 se indican las correspondientes condiciones de cada experimento y en sus respectivas figuras se puede observar que no se presenta un comportamiento diferente bajo estas condiciones.

Las Figuras 4.8a, 4.9a y 4.10a muestran que la reacción no es de primer orden respecto a la concentración de vapor de agua como se espera para una catálisis por una única molécula de agua. Este comportamiento puede ser ajustado satisfactoriamente por una función de segundo orden. En la Tabla 4.1 se muestran los valores de los coeficientes de segundo orden y las intersecciones correspondientes a los ajustes, las cuales corresponden a los coeficientes de velocidad de las reacciones en ausencia de agua (reacción seca), estando en muy buen acuerdo con los coeficientes de velocidad informados previamente por otros autores (Tabla 4.1).^[86,87] Notablemente, el coeficiente lineal es bajo y se encuentra dentro del error del ajuste para todos los casos, lo que indica que la catálisis por una sola molécula de agua es despreciable.

Tabla 4.1. Ajuste cuadrático a los valores obtenidos de k_{obs} vs %HR para la reacción $\bullet\text{OH} + \text{ROH}$.

ROH	Coefficientes de segundo orden ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1} \% \text{HR}^{-1}$)	Intersecciones ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$k_{\text{Bibliografía}}$ ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)
CH ₃ OH	$(1,34 \pm 0,2) \times 10^{-16}$	$(0,86 \pm 0,06) \times 10^{-12}$	$0,9 \times 10^{-12}$ a
C ₂ H ₅ OH	$(3,5 \pm 0,4) \times 10^{-16}$	$(3,28 \pm 0,1) \times 10^{-12}$	$3,3 \times 10^{-12}$ a
C ₃ H ₇ OH	$(6,48 \pm 0,8) \times 10^{-16}$	$(6,02 \pm 0,2) \times 10^{-12}$	$5,9 \times 10^{-12}$ b

a son valores tomados de la referencia [87]

b son valores tomados de la referencia [86]

Las Figuras 4.8b, 4.9b y 4.10b muestran una dependencia lineal entre k_{obs} y $[\text{H}_2\text{O}]^2$ a 294,15 K, la cual se ajusta a una función del tipo $k_{\text{obs}} = k_s + k_{h2} * [\text{H}_2\text{O}]^2$, confirmando la dependencia cuadrática con la concentración de H₂O y, por lo tanto, la hipótesis de que son necesarias dos moléculas de agua para catalizar la reacción. En la ecuación anterior, k_s y k_{h2} , hacen referencia a los coeficientes de velocidad para las reacciones en ausencia de agua o secas y en presencia de agua o húmedas, respectivamente, mientras que el subíndice 2 hace referencia a la participación de 2 moléculas de agua en la catálisis. Los respectivos valores de k_s y k_{h2} se informan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Ajuste lineal a los valores obtenidos de k_{obs} vs $[\text{H}_2\text{O}]^2$ para la reacción $\bullet\text{OH} + \text{ROH}$.

ROH	Coefficientes de cuarto orden ($\text{cm}^9 \text{molécula}^{-3} \text{s}^{-1}$)	Intersecciones ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$k_{\text{Bibliografía}}$ ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)
CH ₃ OH	$(4,1 \pm 0,9) \times 10^{-48}$	$(0,83 \pm 0,06) \times 10^{-12}$	$0,9 \times 10^{-12}$ a
C ₂ H ₅ OH	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-47}$	$(3,3 \pm 0,1) \times 10^{-12}$	$3,3 \times 10^{-12}$ a
C ₃ H ₇ OH	$(1,8 \pm 0,1) \times 10^{-47}$	$(6,1 \pm 0,2) \times 10^{-12}$	$5,9 \times 10^{-12}$ b

a son valores tomados de la referencia [87]

b son valores tomados de la referencia [86]

4.4. RESULTADOS TEÓRICOS

La dependencia cuadrática del coeficiente de velocidad de reacción con la concentración de agua se ha observado previamente en la reacción de hidrólisis de SO_3 para producir H_2SO_4 ,^[130,157] y más recientemente en la reacción del intermediario de Criegee más simple ($\text{CH}_2\text{OO}\bullet$) con vapor de agua.^[158,159] En ambos casos el mecanismo detallado sigue siendo controversial.

Por un lado, el dímero de agua, $(\text{H}_2\text{O})_2$, está presente en la atmósfera a concentraciones apreciables (10^{14} - 10^{15} moléculas cm^{-3}),^[160, 161] lo que lo hace tan abundante como el metano bajo ciertas condiciones. Se ha sugerido que, aunque esta concentración sólo representa 0,1-0,2% del total de agua en la atmósfera, podría tener implicancias importantes en varias reacciones de interés atmosférico.^[128,162]

Por otro lado, se ha especulado que la presencia de complejos $\bullet\text{OH}\dots(\text{H}_2\text{O})_n$ en la tropósfera podría tener efectos significativos sobre el balance de absorción solar y la reactividad del radical $\bullet\text{OH}$,^[163] pero los cálculos teóricos predijeron que estas especies no son abundantes.^[127,164] Sin embargo, el complejo $\bullet\text{OH}\dots(\text{D}_2\text{O})_{n=1,2}$ se ha estabilizado en nanogotas de He y se ha caracterizado espectroscópicamente.^[165] Además, también se espera que existan complejos de $\text{CH}_3\text{OH}\dots(\text{H}_2\text{O})_n$ en la tropósfera, los cuales también han sido aislados y caracterizados en nanogotas de He.^[166]

Recientemente, como consecuencia de este trabajo de tesis, se ha sugerido que en los probables mecanismos de reacción que podrían explicar la dependencia cuadrática del coeficiente de velocidad con la concentración de agua, podría estar implicada la participación de alguno o varios de los siguientes complejos de equilibrio: $\bullet\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O}$, $\text{ROH}\dots\text{H}_2\text{O}$, $(\text{H}_2\text{O})_2$, $\bullet\text{OH}\dots(\text{H}_2\text{O})_2$ y $\text{ROH}\dots(\text{H}_2\text{O})_2$.^[167]

4.4.1. ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS

Con el objetivo de obtener información sobre el mecanismo de reacción, se llevaron a cabo cálculos de estructura electrónica, los cuales nos permitirían conocer la identidad de los posibles complejos de equilibrio mencionados en el párrafo anterior, los valores de energías de activación relativos y los canales de reacción para las vías húmeda y seca.

En una primera instancia, y con el objeto de estimar la abundancia bajo las condiciones de trabajo de los complejos $\bullet\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O}$, $\text{ROH}\dots\text{H}_2\text{O}$, $(\text{H}_2\text{O})_2$, $\bullet\text{OH}\dots(\text{H}_2\text{O})_2$ y $\text{ROH}\dots(\text{H}_2\text{O})_2$, se determinaron las constantes de equilibrio (K_{eq}) para la formación de los mismos a partir de los valores de energía libre de Gibbs estándar (ΔG°) a 294,15 K, calculados con el programa Gaussian09.^[168] Los resultados se muestran en la Tabla 4.3. Para los $\Delta G^\circ_{294,15\text{K}}$ de todos los complejos de equilibrio se tuvo en cuenta un error de $\pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ sobre las energías, debido a la precisión del método empleado para el refinamiento de la misma. Sin embargo, se espera que este error sea mayor, puesto que en el cálculo de las funciones de partición se utilizan frecuencias vibracionales armónicas y la aproximación del rotor rígido para las constantes rotacionales. En tal sentido, en la última columna de la Tabla 4.3 se informa el intervalo de valores que pueden tomar las $K_{\text{eq-}294,15\text{K}}$ en función del error asignado en $\Delta G^\circ_{294,15\text{K}}$.

Observando la Tabla 4.3 se puede concluir que los únicos complejos que podrían encontrarse en concentraciones apreciables, a las condiciones de trabajo, son $\bullet\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O}$, $\text{ROH}\dots\text{H}_2\text{O}$, $(\text{H}_2\text{O})_2$ ya que sus $\Delta G^\circ_{294,15\text{K}}$ de formación son menores a $2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. En tal sentido, una posibilidad es considerar un mecanismo catalítico, en el que la reacción entre los complejos $\text{ROH}\dots\text{H}_2\text{O} + \bullet\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O}$, ocurre a través de una SEP modificada respecto a la de la reacción seca $\text{ROH} + \bullet\text{OH}$, como se sugirió para la reacción $\text{CH}_3\text{CHO} + \bullet\text{OH}$ catalizada por una molécula de H_2O .^[93]

La otra posibilidad es que el dímero de agua actúe como un par colisionante muy eficiente en la estabilización del complejo prereactivo $\bullet\text{OH}\dots\text{ROH}$ en la reacción seca, estabilizándolo por debajo de la energía umbral para la disociación hacia reactantes.

Tabla 4.3. ΔG° a 294,15 K (kcal mol⁻¹) y las correspondientes $K_{\text{eq-294,15K}}$ calculadas al nivel de teoría CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ para la formación de varios complejos de pte-H que involucran H₂O con •OH o ROH. Las frecuencias vibracionales armónicas no fueron escaladas. Los valores disponibles de $\Delta G^\circ_{294,15K}$ y $K_{\text{eq-294K}}$ previamente determinados por otros autores se indican en rojo a modo de comparación.

Complejos de equilibrio	$\Delta G^\circ_{294,15K}$ (± 1 kcal mol ⁻¹)	$K_{\text{eq-294,15K}}$	
		^a cm ³ molécula ⁻¹ ^b cm ⁶ molécula ⁻²	$K_{\text{eq-294K}}^{\text{max}} - K_{\text{eq-294K}}^{\text{min}}$ ^a cm ³ molécula ⁻¹ ^b cm ⁶ molécula ⁻²
2H ₂ O \rightleftharpoons (H ₂ O) ₂	2,32	7,6 x 10 ⁻²² ^a	4,2 x 10 ⁻²¹ - 1,4 x 10 ⁻²² ^a
	1,68	2,3 x 10 ⁻²¹ ^{a, c}	
•OH + H ₂ O \rightleftharpoons •OH(H ₂ O)	1,59	2,6 x 10 ⁻²¹ ^a	1,5 x 10 ⁻²⁰ - 4,8 x 10 ⁻²² ^a
	1,14	5,7 x 10 ⁻²¹ ^{a, d}	
•OH + 2H ₂ O \rightleftharpoons •OH(H ₂ O) ₂	3,19	6,8 x 10 ⁻⁴² ^b	3,8 x 10 ⁻⁴¹ - 1,2 x 10 ⁻⁴² ^b
	3,31	5,5 x 10 ⁻⁴² ^{b, d}	
CH ₃ OH + H ₂ O \rightleftharpoons CH ₃ OH(H ₂ O)	2,39	6,7 x 10 ⁻²² ^a	3,7 x 10 ⁻²¹ - 1,2 x 10 ⁻²² ^a
	2,31	7,7 x 10 ⁻²² ^a	4,2 x 10 ⁻²¹ - 1,4 x 10 ⁻²² ^a
CH ₃ OH + 2H ₂ O \rightleftharpoons CH ₃ OH(H ₂ O) ₂	2,95	1,0 x 10 ⁻⁴¹ ^b	5,7 x 10 ⁻⁴¹ - 1,9 x 10 ⁻⁴² ^b
	5,73	8,8 x 10 ⁻⁴⁴ ^b	4,9 x 10 ⁻⁴³ - 1,6 x 10 ⁻⁴⁴ ^b
C ₂ H ₅ OH + H ₂ O \rightleftharpoons C ₂ H ₅ OH(H ₂ O)	2,28	8,0 x 10 ⁻²² ^a	4,4 x 10 ⁻²¹ - 1,4 x 10 ⁻²² ^a
	2,52	5,4 x 10 ⁻²² ^a	3,0 x 10 ⁻²¹ - 9,7 x 10 ⁻²³ ^a
	2,24	8,7 x 10 ⁻²² ^a	4,8 x 10 ⁻²¹ - 1,6 x 10 ⁻²² ^a
	2,25	8,6 x 10 ⁻²² ^a	4,7 x 10 ⁻²¹ - 1,5 x 10 ⁻²² ^a
	2,55	5,1 x 10 ⁻²² ^a	2,8 x 10 ⁻²¹ - 9,2 x 10 ⁻²³ ^a
C ₃ H ₇ OH + H ₂ O \rightleftharpoons C ₃ H ₇ OH(H ₂ O)	2,17	9,8 x 10 ⁻²² ^a	5,4 x 10 ⁻²¹ - 1,8 x 10 ⁻²² ^a
	2,22	8,9 x 10 ⁻²² ^a	4,9 x 10 ⁻²¹ - 1,6 x 10 ⁻²² ^a
	2,99	2,4 x 10 ⁻²² ^a	1,3 x 10 ⁻²¹ - 4,3 x 10 ⁻²³ ^a
	2,13	1,0 x 10 ⁻²¹ ^a	5,8 x 10 ⁻²¹ - 1,9 x 10 ⁻²² ^a
	2,28	8,1 x 10 ⁻²² ^a	4,5 x 10 ⁻²¹ - 1,5 x 10 ⁻²² ^a
	2,14	1,0 x 10 ⁻²¹ ^a	5,7 x 10 ⁻²¹ - 1,8 x 10 ⁻²² ^a
	2,35	7,1 x 10 ⁻²² ^a	3,9 x 10 ⁻²¹ - 1,3 x 10 ⁻²² ^a
	2,16	9,9 x 10 ⁻²² ^a	5,5 x 10 ⁻²¹ - 1,8 x 10 ⁻²² ^a
	2,47	5,9 x 10 ⁻²² ^a	3,2 x 10 ⁻²¹ - 1,1 x 10 ⁻²² ^a
	2,42	6,4 x 10 ⁻²² ^a	3,5 x 10 ⁻²¹ - 1,1 x 10 ⁻²² ^a
	2,93	2,7 x 10 ⁻²² ^a	1,5 x 10 ⁻²¹ - 4,8 x 10 ⁻²³ ^a
	2,02	1,3 x 10 ⁻²¹ ^a	7,0 x 10 ⁻²¹ - 2,3 x 10 ⁻²² ^a
	1,90	1,5 x 10 ⁻²¹ ^a	8,6 x 10 ⁻²¹ - 2,8 x 10 ⁻²² ^a
2,18	9,5 x 10 ⁻²² ^a	5,3 x 10 ⁻²¹ - 1,7 x 10 ⁻²² ^a	

c son valores tomados de la referencia [162]

d son valores tomados de la referencia [164]

4.4.2. SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL

Con el fin de obtener más información sobre el mecanismo, los puntos estacionarios relevantes en la SEP se calcularon a nivel de teoría uCCSD(T)/aug-cc-pVDZ//uMP2/aug-cc-p-VDZ para la reacción seca y para la reacción con una ($\bullet\text{OH} + \text{ROH}\dots\text{H}_2\text{O}$ u $\bullet\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O} + \text{ROH}$) y dos moléculas de agua ($\bullet\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O} + \text{ROH}\dots\text{H}_2\text{O}$ y $\bullet\text{OH}\dots\text{ROH} + (\text{H}_2\text{O})_2$) considerando el argumento anterior. Las SEP's esquemáticas para las reacciones secas y con una y dos moléculas de agua, son mostradas en las Figuras 4.11 – 4.14 para CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ y $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, respectivamente.

Las estructuras optimizadas y las energías relativas de todos los complejos de equilibrio, los complejos prereactivos (CR_i), los estados de transición (TS_i), los complejos preproducto (CP_i) y productos (Pro_i) se muestran en las Tablas 3A – 14A de los Anexos V y VI.

Los complejos de equilibrio entre el radical $\bullet\text{OH}$ y el agua, estarán identificados por $\bullet\text{OH}\text{-W}$ y $\bullet\text{OH}\text{-WW}$, donde W y WW indican la cantidad de moléculas de agua que participan en el complejo.

Para los complejos de equilibrio C_j , formados entre ROH y H_2O , j indicará distintas estructuras de equilibrio de complejos con una molécula de agua ($\text{C}_j\text{-W}$) o con dos moléculas de agua ($\text{C}_j\text{-WW}$).

Para el caso de CR_i , TS_i , CP_i y Pro_i , el subíndice i indicará el átomo por el cual se va a dar la abstracción de H por parte del radical $\bullet\text{OH}$. Los átomos de carbono estarán representados por las letras α_n , β_n y γ_n según sea el caso y para la abstracción por el grupo alcohol se representará por on , siendo n los diferentes canales de reacción que puedan existir para una misma abstracción de H. Al final también se agregarán las letras W o WW para indicar la presencia de una o dos moléculas de agua, respectivamente.

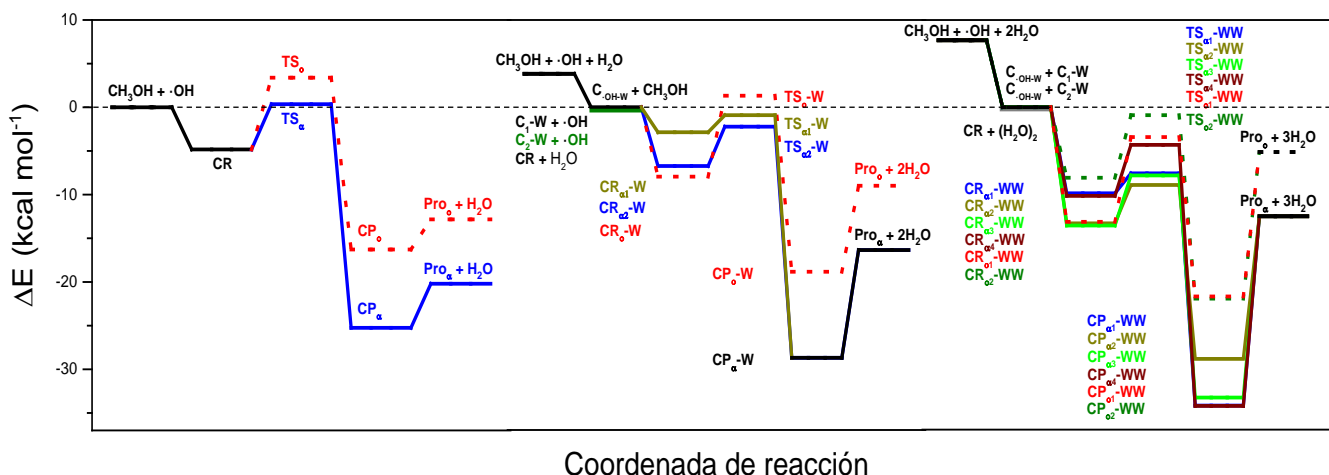


Figura 4.11. Energías relativas (en kcal mol⁻¹), incluyendo la corrección ZPE, de los puntos estacionarios calculados al nivel de teoría uCCSD(T)/aug-cc-pVDZ//uMP2/aug-cc-pVDZ para la reacción entre el radical OH y CH₃OH sin y con una o dos moléculas de H₂O.

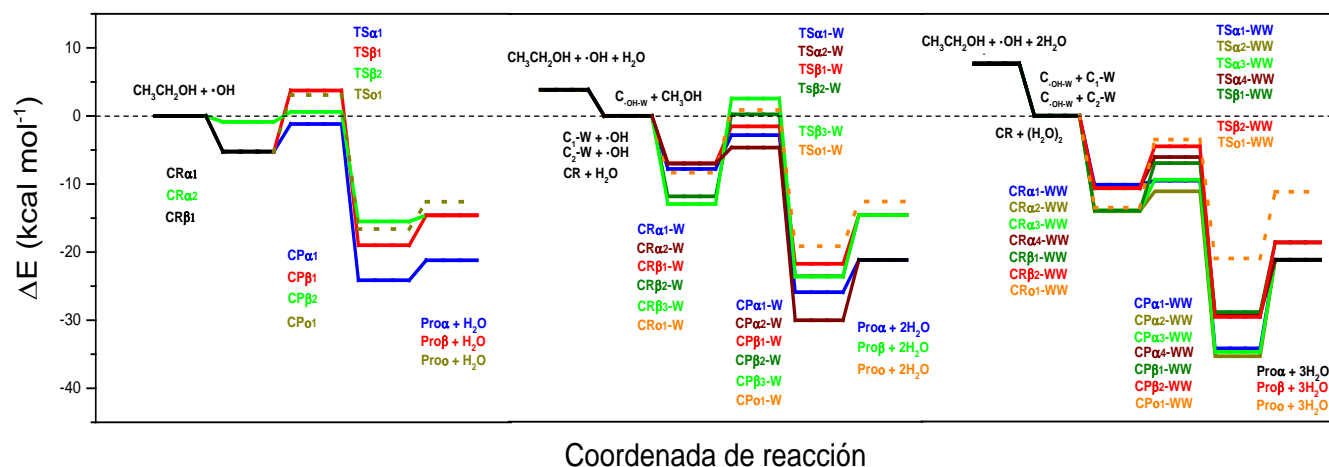


Figura 4.12. Energías relativas (en kcal mol⁻¹), incluyendo la corrección ZPE, de los puntos estacionarios calculados al nivel de teoría uCCSD(T)/aug-cc-pVDZ//uMP2/aug-cc-pVDZ para la reacción entre el radical OH y C₂H₅OH-1 sin y con una o dos moléculas de H₂O.

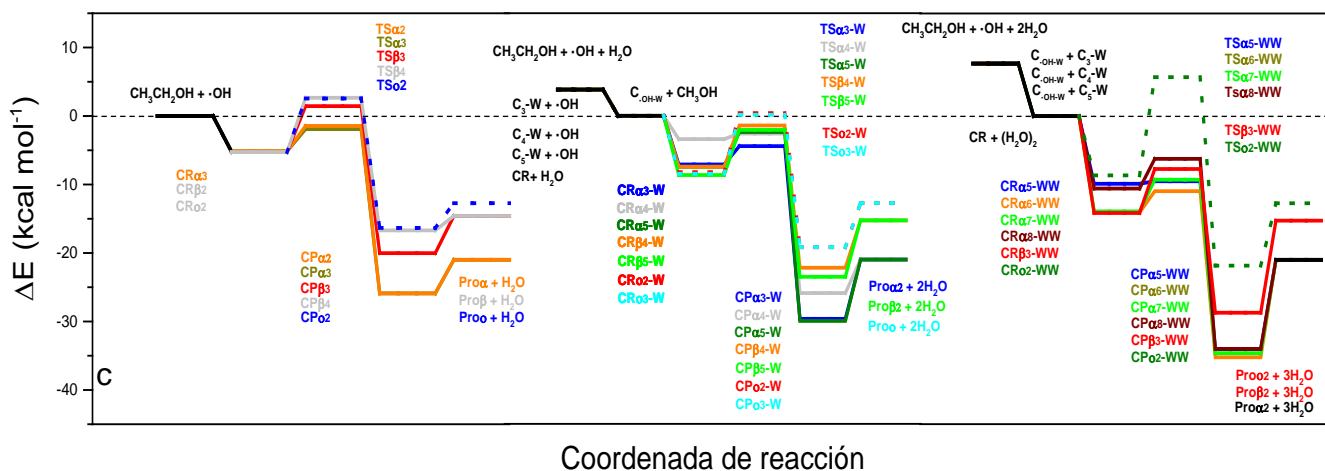


Figura 4.13. Energías relativas (en kcal mol⁻¹), incluyendo la corrección ZPE, de los puntos estacionarios calculados al nivel de teoría uCCSD(T)/aug-cc-pVDZ//uMP2/aug-cc-pVDZ para la reacción entre el radical OH y C₂H₅OH-2 sin y con una o dos moléculas de H₂O.

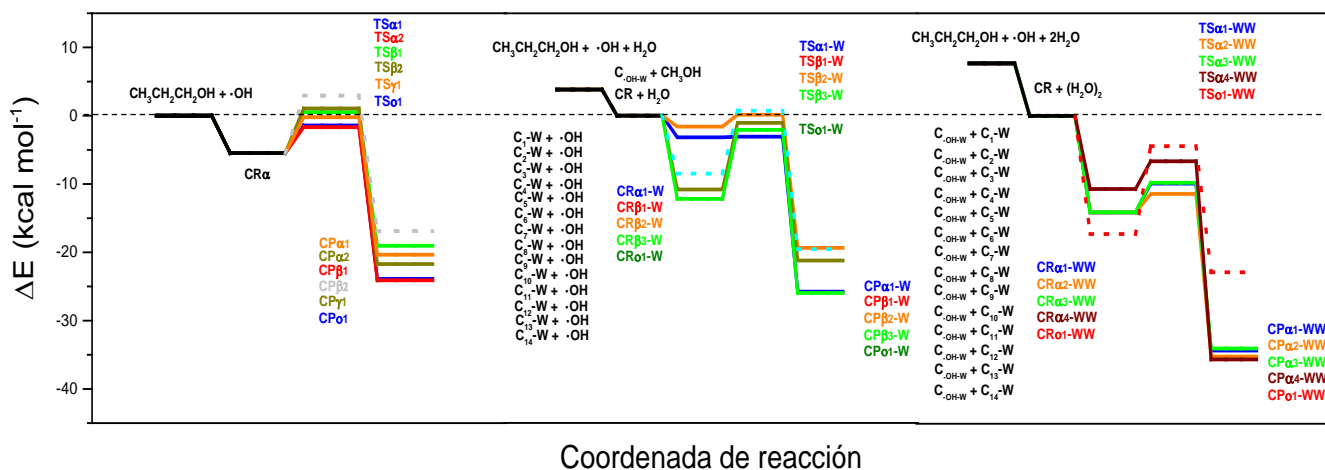


Figura 4.14. Energías relativas (en kcal mol⁻¹), incluyendo la corrección ZPE, de los puntos estacionarios calculados al nivel de teoría uCCSD(T)/aug-cc-pVDZ//uMP2/aug-cc-pVDZ para la reacción entre el radical OH y C₃H₇OH-1 sin y con una o dos moléculas de H₂O.

Las SEPs para las reacciones de oxidación de los ROHs presentan un comportamiento similar entre ellas (Figuras 4.11 – 4.14), lo que se ve reflejado en los resultados experimentales. Las SEP's calculadas para las reacciones secas son las mismas que las obtenidas en trabajos previos (izquierda en las Figuras 4.11 – 4.14).^[148,151,169-173]

En las reacciones $\bullet\text{OH} + \text{ROHs} + \text{H}_2\text{O}$, las barreras están altamente estabilizadas, pero esto supondría que los tres reactantes deberían coincidir en una colisión, lo que es muy improbable. Por este motivo, se considera que la reacción ocurre entre alguno de los complejos de equilibrio $\bullet\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O}$ o $\text{ROH}\dots\text{H}_2\text{O}$ con ROH u $\bullet\text{OH}$, respectivamente. En la parte central de las Figuras 4.11 – 4.14 se muestran las SEP's para este proceso y se puede observar que las barreras de energía para las reacciones $\bullet\text{OH} + \text{ROH}\dots\text{H}_2\text{O}$, $\bullet\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O} + \text{ROH}$ u $\bullet\text{OH}\dots\text{ROH} + \text{H}_2\text{O}$ no cambian mucho, en comparación con las de las correspondientes reacciones secas (Tablas 6A – 14A del Anexo VI). Por lo tanto, es de esperar que el efecto catalítico de una molécula de agua sea insignificante, lo cual está de acuerdo con la observación experimental.


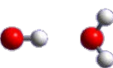
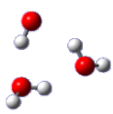



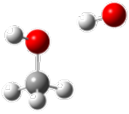
Finalmente, se tuvo en cuenta la reacción entre los complejos $\bullet\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O} + \text{ROH}\dots\text{H}_2\text{O}$ y/o el complejo reactivo (CR_i) $\text{ROH}\dots\bullet\text{OH} + (\text{H}_2\text{O})_2$, considerando que bajo las condiciones de trabajo los complejos $\bullet\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O}$, $\text{ROH}\dots\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{H}_2\text{O})_2$ son los más abundantes (Tabla 4.3) y que el CR_i se forma en la reacción seca. La energía de estos reactantes está entre 1 kcal mol⁻¹ y 12 kcal mol⁻¹ por encima de la barrera de energía más alta de estas reacciones. Sumado a esto, se observa que los momentos dipolares de $\bullet\text{OH}$, H₂O y ROHs, aumentan mediante el acomplejamiento con una molécula de agua (Tabla 4.4), induciendo interacciones de mayor alcance y, por lo tanto, una sección eficaz de reacción aumentada, lo cual conduce a un aumento en el coeficiente de velocidad de reacción.

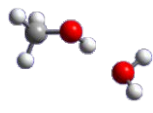
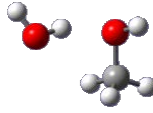
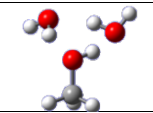
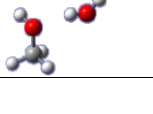
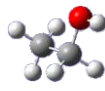

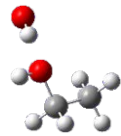
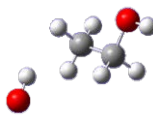
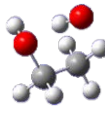
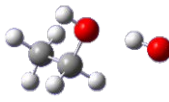
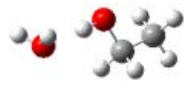
4.4.2. MOMENTOS DIPOLARES

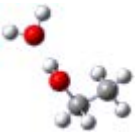

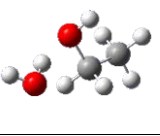
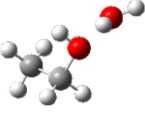
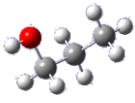
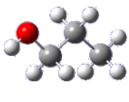
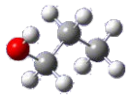
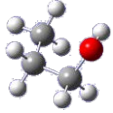
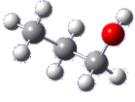
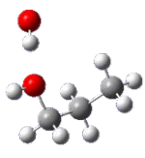
En la Tabla 4.4 se muestran los momentos dipolares para todas las especies consideradas en este trabajo. Los momentos dipolares fueron calculados al nivel de teoría uMP2/aug-cc-pVDZ y en los compuestos más simples se pudo emplear el método uCCSD(T)/aug-cc-pVDZ, encontrando un buen acuerdo entre ambos métodos y con las determinaciones experimentales informadas en la literatura.^[154,165,174-177] Por este motivo dicha propiedad solo fue obtenida a partir del nivel de teoría MP2/aug-cc-pVDZ para las especies más complejas, como el caso del C₂H₅OH y C₃H₇OH. En todos los casos se observa el mismo comportamiento, el

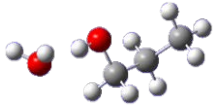
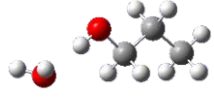
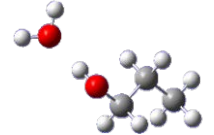
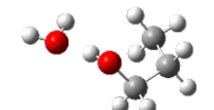
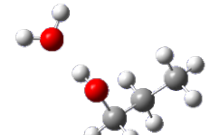
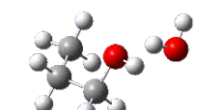
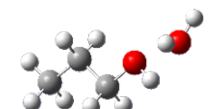
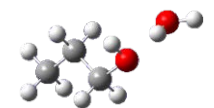
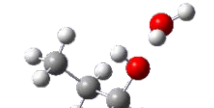
momento dipolar de los complejos X...H₂O es sustancialmente mayor que el de X aislado (X = •OH, ROH, H₂O). Este valor vuelve a disminuir para los complejos X...(H₂O)₂. Cabe destacar, que los complejos •OH...ROH también poseen un momento dipolar elevado (≈ 4 D) y mayor que los momentos dipolares de •OH o ROH aislados.

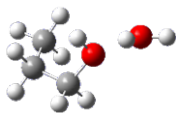
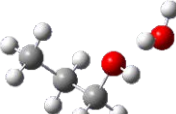
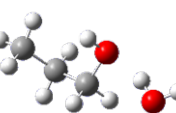
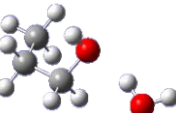
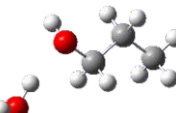
Tabla 4.4. Momento dipolar (μ D⁻¹) y estructuras optimizadas a un nivel de teoría uMP2/aug-cc-pVDZ y uCCSD(T)/aug-cc-pVDZ para los complejos unidos por pte-H entre H₂O y •OH o COVO. Los valores experimentales reportados en la literatura se presentan en rojo, para su comparación.

Reactante	Estructura	μ (D) MP2	μ (D) CCSD(T)
Radical •OH			
•OH		1,77	1,65 (1,67) ^a
•OH-W		4,20	3,98 (3,75) ^b
•OH-WW		1,85	1,74
H₂O			
H ₂ O		2,02	(1,85) ^c
(H ₂ O) ₂		2,71	(2,64) ^d
CH₃OH			
CH ₃ OH		1,83	1,71 (1,68) ^e
CR		4,14	(4,03) ^f

C ₁ -W		2,84	2,72
C ₂ -W		2,09	2,38
C ₁ -WW		1,20	1,01
C ₂ -WW		0,95	0,57
C₂H₅OH			
C ₂ H ₅ OH-1		1,74	----
C ₂ H ₅ OH-2		1,87	----
CR-1		3,98	----
CR-2		1,43	----
CR-3		3,98	----
CR-4		4,29	----
C ₁ -W		2,80	----

C ₂ -W		2,94	----
C ₃ -W		1,95	----
C ₄ -W		2,21	----
C ₅ -W-		2,09	----
C₃H₇OH			
C ₃ H ₇ OH-1		1,66	----
C ₃ H ₇ OH-2		1,65	----
C ₃ H ₇ OH-3		1,92	----
C ₃ H ₇ OH-4		1,90	----
C ₃ H ₇ OH-5		1,83	----
CR-1		4,01	----

C ₁ -W		2,91	----
C ₂ -W		2,77	----
C ₃ -W		3,01	----
C ₄ -W		3,27	----
C ₅ -W		3,05	----
C ₆ -W		1,53	----
C ₇ -W		1,81	----
C ₈ -W		2,06	----
C ₉ -W		2,72	----

C ₁₀ -W		2,04	----
C ₁₁ -W		2,00	----
C ₁₂ -W		2,38	----
C ₁₃ -W		2,34	----
C ₁₄ -W		2,27	----

a son valores experimentales tomados de la referencia [174]
b son valores experimentales tomados de la referencia [165]
c son valores experimentales tomados de la referencia [176]
d son valores experimentales tomados de la referencia [177]
e son valores experimentales tomados de la referencia [175]
f son valores experimentales tomados de la referencia [154]

Por lo tanto, estos resultados teóricos que muestran una disminución considerable de las barreras de activación para las reacciones que involucran dos moléculas de agua y el hecho de que los complejos reactantes tengan un momento dipolar aumentado, respecto al de las especies libres, puede explicar cualitativamente la dependencia cuadrática del coeficiente de velocidad experimental con la concentración de agua.

4.5. DISCUSIÓN

4.5.1. MECANISMOS DE REACCIÓN

Considerando los resultados experimentales y teóricos, se puede concluir que la reacción seca entre $\bullet\text{OH}$ y ROHs compite con la reacción catalizada con dos moléculas de agua. Estos resultados indican que la catálisis por una molécula de agua no tendría un efecto significativo ya que las barreras energéticas no sufren una gran estabilización por la intervención de esta especie. Por otro lado, y de manera cualitativa, se determinó que la catálisis por dos moléculas de agua, podría ser consecuencia de dos factores principales: 1) la fuerte estabilización de las barreras de energía potencial que quedan por debajo de la energía de reactivos y 2) el momento dipolar alto de los complejos entre $\bullet\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O}$, $\text{ROH}\dots\text{H}_2\text{O}$, $\bullet\text{OH}\dots\text{ROH}$ y $(\text{H}_2\text{O})_2$ propuestos como posibles reactivos.

Sabiendo que el comportamiento experimental y las SEP para todos los ROHs presentan un comportamiento similar, se utilizará como sistema modelo la reacción entre el radical $\bullet\text{OH}$ y el CH_3OH . En base a la discusión previa, se plantea un mecanismo de reacción que explica los resultados experimentales.

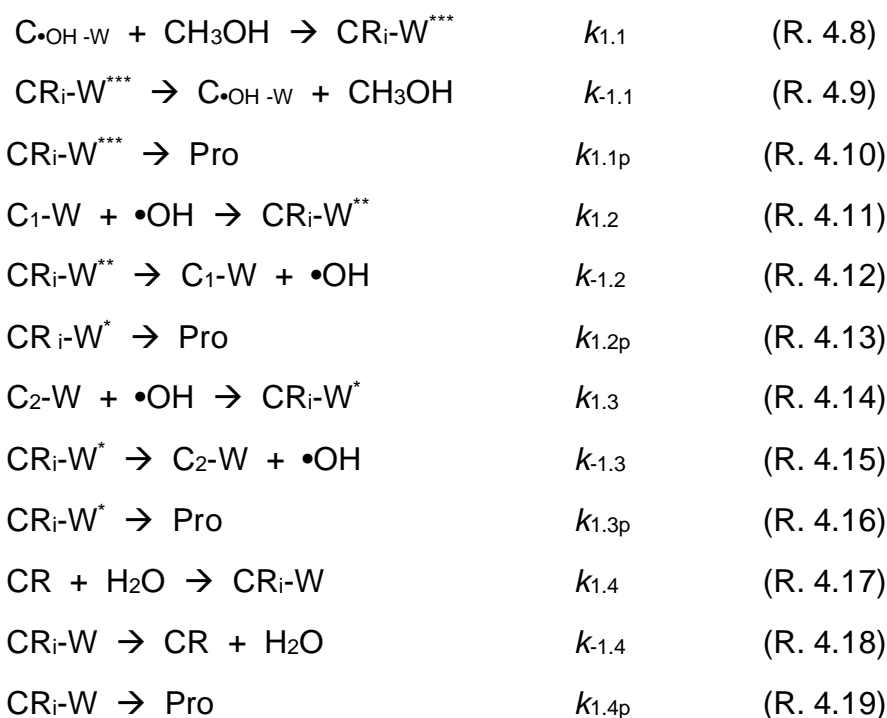
El mecanismo para la reacción seca ya ha sido informado previamente en literatura:^[148,151,171]



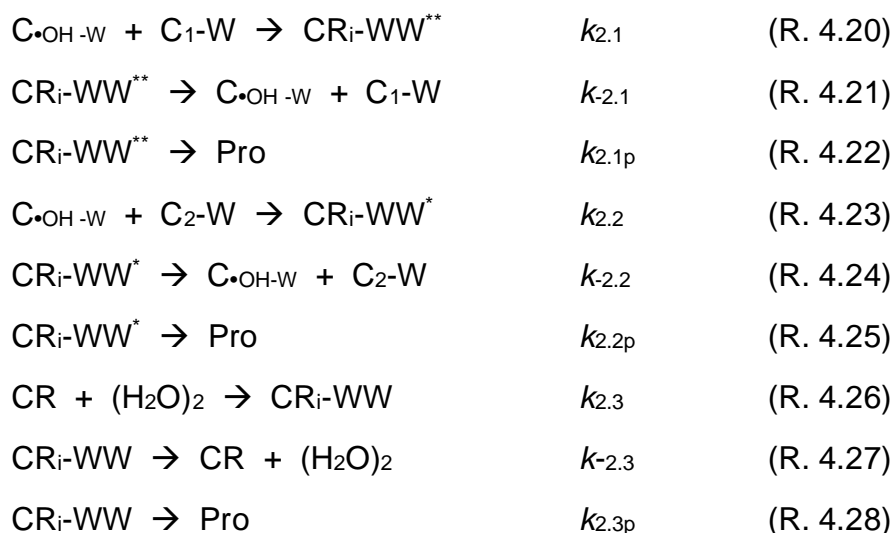
Como es sabido, en ambientes húmedos, una fracción de los reactivos se encuentran formando complejos con una molécula de agua. Por lo tanto, en el medio de la reacción también se encuentran estos complejos que pueden actuar como reactivos y cuyas concentraciones pueden ser obtenidas a partir de los valores de las constantes de equilibrio que fueron calculadas e informadas en la Tabla 4.3.

Teniendo en cuenta la reacción entre los mencionados complejos, el mecanismo se amplía de la siguiente forma:

Participación de una molécula de agua



Participación de dos moléculas de agua

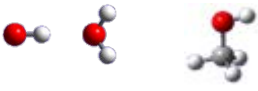
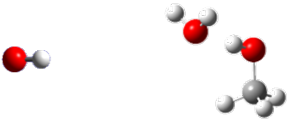
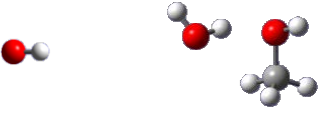
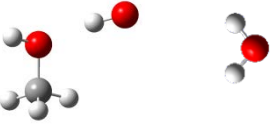


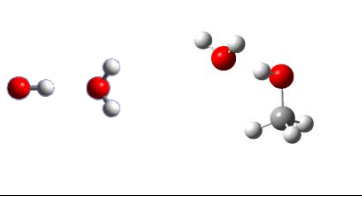
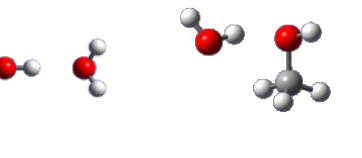
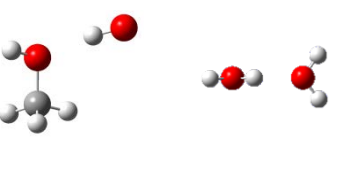
donde $k_{1,j}$ y $k_{2,j}$ son los coeficientes de velocidad de las reacciones con una o dos moléculas de agua, respectivamente, partiendo del complejo C_j . Cada una de estas reacciones podrán llevarse a cabo a través de distintos canales i que incluyen

diferentes CR_i, TS_i y diferentes vías de abstracción de átomos de H. Los complejos reactantes C₁-W y C₂-W, corresponden a distintas estructuras del complejo CH₃OH...H₂O, cuya diferencia energética (Tabla 4.5) conducirá a la formación de CR_i con distintos contenidos energéticos (***, ** o *) y, por lo tanto, a distintos coeficientes de disociación, tanto hacia reactantes como hacia productos.

En las reacciones de etanol y propanol, este análisis es más complicado debido al aumento en la cantidad de estructuras que pueden adquirir los complejos con agua.

Tabla 4.5. Energías relativas al par colisionante más estable, considerando la corrección de energía de punto cero (ZPE) en la reacción entre •OH y ROH en presencia de dos moléculas de H₂O.

Reacción	Estructuras	ΔE (kcal mol ⁻¹)
H ₂ O		
C•OH-W + CH ₃ OH		0,00
•OH + C ₁ -W		-0,01
•OH + C ₂ -W		-0,39
CR + H ₂ O		-0,98
2H ₂ O		

$C\cdot_{OH-W} + C_1-W$		0,00
$C\cdot_{OH-W} + C_2-W$		-0,37
$CR + (H_2O)_2$		-0,32

El tiempo de vida del complejo CR a temperatura ambiente ha sido estimado del orden de 21 ps.^[151] Por otro lado, la concentración máxima de H₂O y (H₂O)₂ puede alcanzar valores de $\approx 6 \times 10^{17}$ moléculas cm⁻³ y $8 \cdot 9 \times 10^{14}$ dímeros cm⁻³ al 100% de humedad relativa ambiente. Considerando la teoría de esferas rígidas, la frecuencia colisional de esa cantidad de agua y dímeros de agua a 294,15 K se estima en $\approx 10^7$ y 10^4 colisiones s⁻¹, respectivamente. Por lo tanto, en el tiempo de vida del complejo CR, éste sufrirá alrededor de $\approx 10^{-4}$ y 10^{-7} colisiones con H₂O y (H₂O)₂, respectivamente. Por tal motivo, se desprecia la contribución de las reacciones R. 4.17 y 4.26 y consecuentemente de las reacciones R. 4.18, R. 4.19, R. 4.27 y R. 4.28 a la velocidad total de la reacción.

Por lo tanto, de acuerdo con el mecanismo planteado, la velocidad de la reacción estará dada por:

$$v = \frac{d[Pro]}{dt} = k_{0p}[CR] + k_{1.1p}[CR_i - W^{***}] + k_{1.2p}[CR_i - W^{**}] + k_{1.3p}[CR_i - W^*] + k_{2.1p}[CR_i - WW^{**}] + k_{2.2p}[CR_i - WW^*]$$

(Ec. 4.1)

Planteando la aproximación de estado estacionario para los complejos pre-reactivos provenientes de la reacción sin catalizar ([CR_i]), catalizada por una molécula de agua ([CR_i-W^{***}], [CR_i-W^{**}] y [CR_i-W^{*}]) y por dos moléculas de agua ([CR_i-WW^{**}] y [CR_i-WW^{*}]) tenemos que:

$$[CR] = \frac{k_0}{k_{-0} + k_{0p}} [\bullet OH][CH_3OH] \quad (\text{Ec. 4.2})$$

$$[CR_i - W^{***}] = \frac{k_{1.1}[C \bullet OH - W][CH_3OH]}{k_{-1.1} + k_{1.1p}} \quad (\text{Ec. 4.3})$$

$$[CR_i - W^{**}] = \frac{k_{1.2}[C_1 - W][\bullet OH]}{k_{-1.2} + k_{1.2p}} \quad (\text{Ec. 4.4})$$

$$[CR_i - W^*] = \frac{k_{1.3}[C_2 - W][\bullet OH]}{k_{-1.3} + k_{1.3p}} \quad (\text{Ec. 4.5})$$

$$[CR_i - W^{**}] = \frac{k_{2.1}[C \bullet OH - W][C_1 - W]}{k_{-2.1} + k_{2.1p}} \quad (\text{Ec. 4.6})$$

$$[CR_i - W^*] = \frac{k_{2.2}[C \bullet OH - W][C_2 - W]}{k_{-2.2} + k_{2.2p}} \quad (\text{Ec. 4.7})$$

reemplazando las Ec. 4.2 – 4.7 en la Ec.4.1:

$$v = \left[\frac{k_0 k_{0p}}{k_{-0} + k_{0p}} + \left(\frac{k_{1.1} k_{1.1p} K_{eqC \bullet OH - W}}{k_{-1.1} + k_{1.1p}} + \frac{k_{1.2} k_{1.2p} K_{eqC_1 - W}}{k_{-1.2} + k_{1.2p}} + \frac{k_{1.3} k_{1.3p} K_{eqC_2 - W}}{k_{-1.3} + k_{1.3p}} \right) [H_2O] \right. \\ \left. + \left(\frac{k_{2.1} k_{2.1p} K_{eqC \bullet OH - W} K_{eqC_1 - W}}{k_{-2.1} + k_{2.1p}} + \frac{k_{2.2} k_{2.2p} K_{eqC \bullet OH - W} K_{eqC_2 - W}}{k_{-2.2} + k_{2.2p}} \right) [H_2O]^2 \right] [\bullet OH][CH_3OH]$$

(Ec. 4.8)

siendo

$$k_{obs}(H_2O) = \frac{k_0 k_{0p}}{k_{-0} + k_{0p}} + \left(\frac{k_{1.1} k_{1.1p} K_{eqC \cdot OH-W}}{k_{-1.1} + k_{1.1p}} + \frac{k_{1.2} k_{1.2p} K_{eqC_1-W}}{k_{-1.2} + k_{1.2p}} + \frac{k_{1.3} k_{1.3p} K_{eqC_2-W}}{k_{-1.3} + k_{1.3p}} \right) [H_2O] \\ + \left(\frac{k_{2.1} k_{2.1p} K_{eqC \cdot OH-W} K_{eqC_1-W}}{k_{-2.1} + k_{2.1p}} + \frac{k_{2.2} k_{2.2p} K_{eqC \cdot OH-W} K_{eqC_2-W}}{k_{-2.2} + k_{2.2p}} \right) [H_2O]^2$$

(Ec. 4.9)

donde, K_{eqC_i-W} son las constantes de equilibrio para la formación de los complejos C_i-W , informados en la Tabla 4.3.

La Ec. 4.9 puede ser reescrita como:

$$k_{obs}(H_2O) = k_s + k_{h1}[H_2O] + k_{h2}[H_2O]^2 \quad (\text{Ec. 4.10})$$

siendo k_s el coeficiente de velocidad global experimental de la reacción seca, informado en la Tabla 4.1:

$$k_s = \frac{k_0 k_{0p}}{k_{-0} + k_{0p}} = \sum_i \frac{k_{0i} k_{0pi}}{k_{-0i} + k_{0pi}} \quad (\text{Ec. 4.11})$$

y k_{h1} es el coeficiente de velocidad de la reacción catalizada por una molécula de agua y k_{h2} es el coeficiente de velocidad de la reacción catalizada por dos moléculas de agua:

$$k_{h1} = \frac{k_{1.1} k_{1.1p} K_{eqC \cdot OH-W}}{k_{-1.1} + k_{1.1p}} + \frac{k_{1.2} k_{1.2p} K_{eqC_1-W}}{k_{-1.2} + k_{1.2p}} + \frac{k_{1.3} k_{1.3p} K_{eqC_2-W}}{k_{-1.3} + k_{1.3p}} \quad (\text{Ec. 4.12})$$

$$k_{h2} = \left(\frac{k_{2.1} k_{2.1p}}{k_{-2.1} + k_{2.1p}} K_{eqC_1-W} + \frac{k_{2.2} k_{2.2p}}{k_{-2.2} + k_{2.2p}} K_{eqC_2-W} \right) K_{eq \cdot OH-W} \quad (\text{Ec. 4.13})$$

Si se consideran los distintos canales de reacción i (abstracción de H del C_{α} o del grupo OH (o) o distinto CR_i y TS_i) a partir del mismo par colisionante j , las Ec. 4.11, 4.12 y 4.13 pueden ser reescritas de la siguiente forma generalizada:

$$k_s = \sum_i \frac{k_{oi}k_{opi}}{k_{-oi} + k_{opi}} \quad (\text{Ec. 4.14})$$

$$k_{h1} = \sum_{j=1}^m K_{eqC_{j-w}} \sum_{i=2.1}^{q_j} \left(\frac{k_{ji}k_{jpi}}{k_{-ji} + k_{jpi}} \right) + K_{eqC_{\cdot OH-w}} \sum_{i=2.1}^{q_j} \left(\frac{k_{ji}k_{jpi}}{k_{-ji} + k_{jpi}} \right) \quad (\text{Ec. 4.15})$$

$$k_{h2} = \left[\sum_{j=1}^m K_{eqC_{j-w}} \sum_{i=2.1}^{q_j} \left(\frac{k_{ji}k_{jpi}}{k_{-ji} + k_{jpi}} \right) \right] K_{eqC_{\cdot OH-w}} \quad (\text{Ec. 4.16})$$

Y

$$n = \sum_{j=1}^m (q_j) \quad (\text{Ec. 4.17})$$

siendo n el número total de canales reactivos y q_j la cantidad de canales reactivos de cada C_j .

4.5.2. COEFICIENTES DE VELOCIDAD TEÓRICOS

Los cálculos de los coeficientes de velocidad ofrecen una manera fiable de explorar detalles dinámicos de una reacción con el objeto de dilucidar qué canales reactivos están operando y explicar el comportamiento experimental observado. Por este motivo se llevó a cabo el cálculo de los coeficientes de velocidad del mecanismo planteado con la teoría de RRKM.

Si bien la TST ha sido elegida en la mayor parte de trabajos donde se estudia el efecto catalítico del agua en las reacciones atmosféricas, gracias a la simplicidad de su implementación.^[136,178-183] Debido a la superficialidad de los pozos de energía potencial de los complejos prereactivos cuando participan en la reacción dos moléculas de agua, sugieren que la suposición de $k_{-0} \gg k_{op}$ no es válida, porque el análisis de estado estacionario que conduce a la ecuación se implementa a nivel canónico, lo que en efecto supone que los complejos de van der Waals tienen una distribución térmica de estados. Esta distribución térmica sólo se produciría si los complejos sufrieran muchas colisiones antes de reaccionar, por lo tanto, la TST no es aplicable.^[184] Una suposición más apropiada es que la dinámica en la región del

complejo ocurre en un ambiente libre de colisiones donde la energía total, E , con la que se forma la especie intermediaria y el momento angular total J se conservan, lo que puede obtenerse a partir de la teoría de RRKM.

Para el cálculo de los coeficientes de velocidad de las etapas elementales del mecanismo de reacción, a través de la teoría de RRKM, se empleó el software MESMER, como se mencionó en la sección 2.4.3. Este software es un código abierto que resuelve la ecuación maestra para reacciones con múltiples pozos de energía potencial. Los coeficientes de velocidad calculados para las etapas elementales del mecanismo descrito por las reacciones R. 4.5 – R. 4.28, fueron reemplazados en la Ec. 4.9 para obtener k_s , k_{h1} y k_{h2} teóricos, los cuales se compararon con los valores experimentales informados en la Tabla 4.2.

En las Figuras 4.15 y 4.16, se observan los coeficientes microcanónicos de asociación ($k_0(E)$), disociación ($k_{-0}(E)$) y de cruce hacia productos ($k_{0p}(E) = k_{0a}(E) + k_{0b}(E)$) para la reacción seca $\bullet\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH}$, en ausencia o presencia del efecto túnel. En ambos casos el coeficiente $k_{-0}(E)$ se hace cero a un valor cercano a 5 kcal mol^{-1} dando la energía necesaria para la disociación del complejo, consistente con los ΔE relativos obtenidos para los puntos estacionarios (Figura 4.11). También se grafica la distribución de la energía interna $D(E)$ tanto para los reactantes termalizados a $294,15 \text{ K}$, como para el complejo prereactivo naciente.

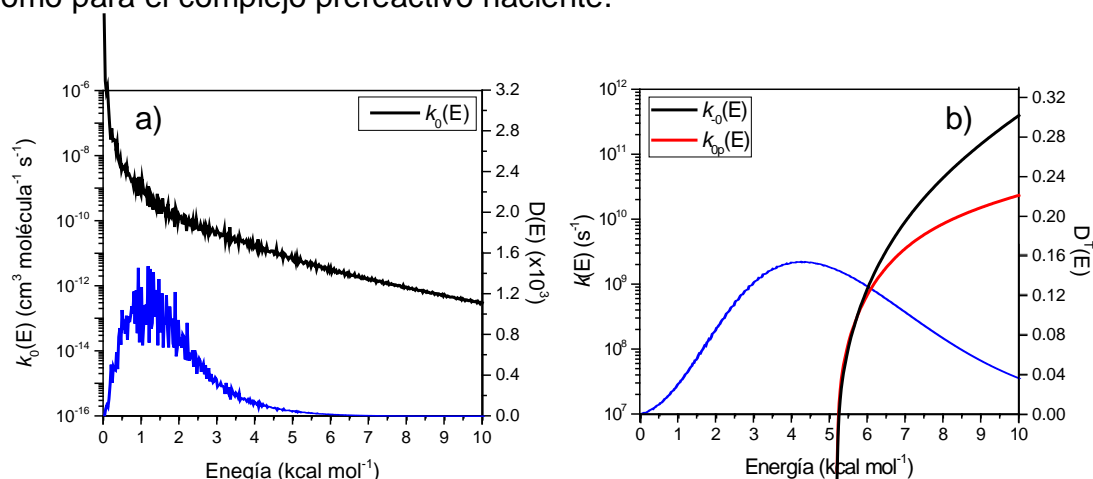


Figura 4.15. Coeficientes de velocidad microcanónicos calculados sin corrección de efecto túnel, para la reacción $\bullet\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH}$: a) se observan los coeficientes bimoleculares de asociación de reactantes y b) los coeficientes unimoleculares para la disociación y el cruce de la barrera energética para el complejo CR. En ambos casos se muestra la distribución de energía interna de los reactantes (a) y de CR (b). El eje y a la izquierda de los gráficos muestra la escala de las $k(E)$, mientras que a la derecha muestra la escala de la energía interna ($D(E)$).

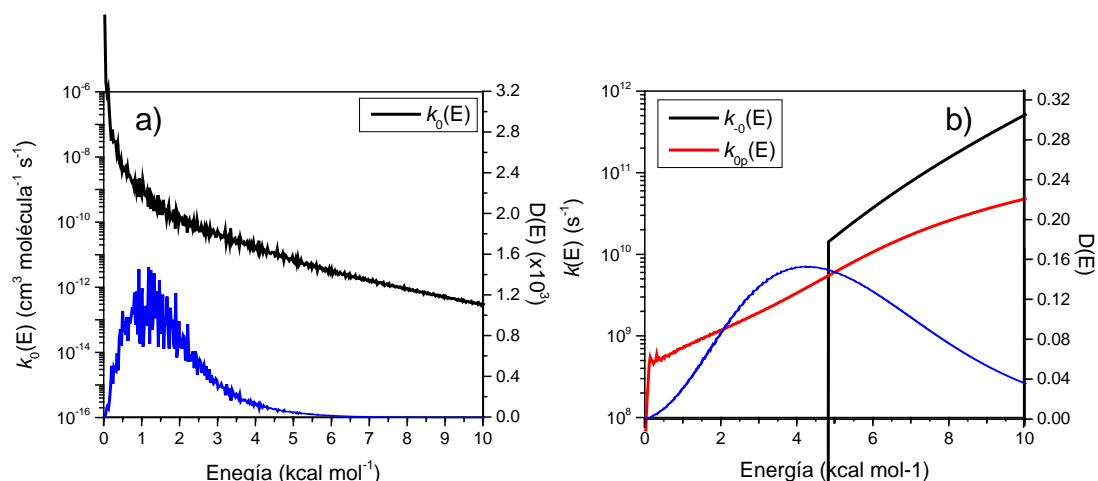


Figura 4.16. Coeficientes de velocidad microcanónicos calculados con corrección de efecto túnel, para la reacción $\bullet\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH}$: a) se observan los coeficientes bimoleculares de asociación de reactantes y b) los coeficientes unimoleculares para la disociación y el cruce de la barrera energética para el complejo CR. En ambos casos se muestra la distribución de energía interna de los reactantes (a) y de CR (b). El eje y a la izquierda de los gráficos muestra la escala de las $k(E)$, mientras que a la derecha muestra la escala de la energía interna ($D(E)$).

Los coeficientes canónicos o térmicos $k_0(T)$, $k_{-0}(T)$ y $k_{0p}(T)$ se calculan a partir de la Ec. 2.29.

En la Tabla 4.6 se muestran los valores de los $k_i(T)$ obtenidos para esta reacción sin y con la corrección por efecto túnel, la cual se llevó a cabo por medio del método de Eckart, como se explicó en la sección 2.3.3.2.^[185] Observando las Ecs. 2.32 – 2.35, el cálculo del efecto túnel por este método depende de la frecuencia imaginaria y el nivel de teoría empleado (MP2) para calcularlas tiende a sobrestimarlas, por lo tanto, se espera que haya una sobrestimación del coeficiente de velocidad en un factor de 2 – 3.^[186]

Tabla 4.6. Coeficientes de velocidad canónicos obtenidos del aporte de los coeficientes de velocidad microcanónicos calculados en función de la distribución de energía interna para la reacción $\bullet\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH}$, sin y con la inclusión del factor de efecto túnel de Eckart.

$\bullet\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH}$	k_0 ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)	k_{-0} (s^{-1})	k_{0a} (s^{-1})	k_{0b} (s^{-1})	k_{0p} (s^{-1})	k_g ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)
Sin túnel	$1,6 \times 10^{-10}$	$4,6 \times 10^{10}$	$6,0 \times 10^7$	$5,5 \times 10^5$	$6,0 \times 10^7$	$2,1 \times 10^{-13}$
Con túnel	$1,6 \times 10^{-10}$	$4,6 \times 10^{10}$	$5,3 \times 10^8$ ($1,8 \times 10^8$)	$1,1 \times 10^9$ ($3,7 \times 10^8$)	$1,6 \times 10^9$ ($5,5 \times 10^8$)	$5,5 \times 10^{-12}$ ($1,9 \times 10^{-12}$)
Valor experimental Tabla 4.2						$(8,3 \pm 0,6) \times 10^{-13}$

Entre paréntesis se encuentra el resultado obtenido por la corrección a la sobrestimación de las frecuencias imaginarias generada por el método MP2 (factor 3).

Los coeficientes de velocidad para cada etapa y para la reacción global, son similares a los informados en la literatura^[87] y además se observa un buen acuerdo con el valor del coeficiente experimental determinado en este trabajo para la reacción seca $(8,3 \pm 0,6) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, así como en trabajos previos de otros autores.^[87]



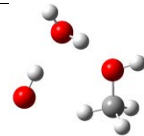
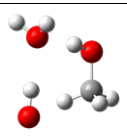
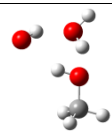
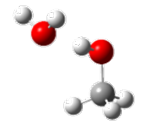

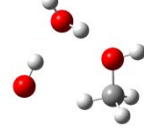
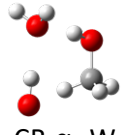
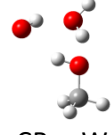
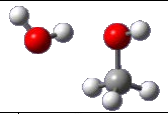

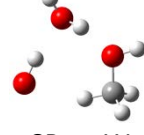
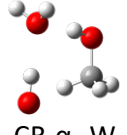
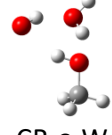
El mecanismo planteado teniendo en cuenta la participación de una o dos moléculas de agua (R. 4.8 y 4.28) en la reacción $\bullet\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH}$, muestra que el coeficiente de velocidad observado depende de la concentración de los complejos en equilibrio, las cuales pueden ser representadas en función de la constante de equilibrio, por lo tanto, se emplearon las $K_{\text{Eq-294,15K}}$ informadas en la Tabla 4.3. Ruscic^[162] ha obtenido la K_{Eq} del dímero de agua empleando un nivel de cálculo mucho más preciso, lo que permite notar que las K_{Eq} obtenidas por medio del nivel de cálculo empleado en esta tesis, si bien son más pequeñas, están de acuerdo con los resultados reportados en la literatura.^[162,165]

En las Tablas 4.7 y 4.8 se muestran todas las $k(T)$ obtenidas a partir de la teoría de RRKM (Ec. 2.29) para todas las vías de reacción que involucran una o dos moléculas de agua en el mecanismo de la reacción.

Reemplazando los valores de $k_{h2.1}$ y $k_{h2.2}$ en la Ec. 4.12, y utilizando los valores de las $K_{\text{Eq-294,15K}}$ informadas en la Tabla 4.3, se obtiene:

$$k_{h2} = 9,0 \times 10^{-51} \text{ cm}^9 \text{molécula}^{-3} \text{s}^{-1}$$

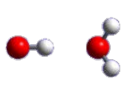
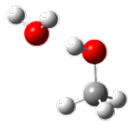
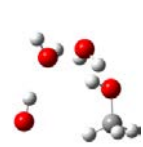
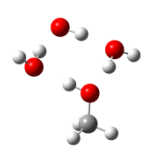
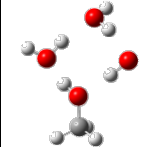
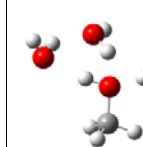
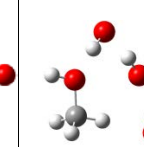
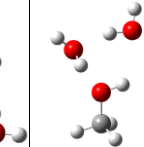
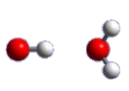
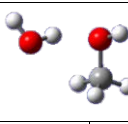
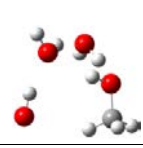
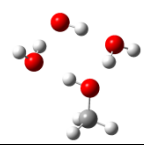
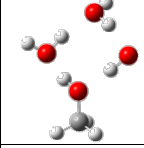
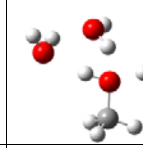
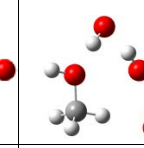
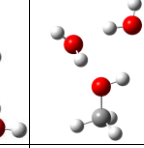
Tabla 4.7. Coeficientes de velocidad obtenidos por la teoría RRKM para todos los canales observados en la reacción $\bullet\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$.

Reactantes				
$\text{C}_{\bullet\text{OH-W}}$		+		CH_3OH
Canales de reacción	 CR- α_1 -W	 CR- α_2 -W	 CR-o-W	Reacción seca
$k_{1.1i}^a$	$2,1 \times 10^{-10}$	$2,5 \times 10^{-10}$	$9,3 \times 10^{-10}$	$1,6 \times 10^{-10}$
$k_{-1.1i}^b$	$5,1 \times 10^{10}$	$4,8 \times 10^{12}$	$3,7 \times 10^{10}$	$4,6 \times 10^{10}$
$k_{1.1pi}^b$	$3,0 \times 10^9$	$2,2 \times 10^{10}$	$3,0 \times 10^8$	$5,5 \times 10^8$
k_{h1i}^c	$3,0 \times 10^{-32}$	$3,0 \times 10^{-33}$	$1,9 \times 10^{-32}$	
k_{h1}^c	$5,2 \times 10^{-32}$			
Reactantes				
$\text{C}_1\text{-W}$		+		$\bullet\text{OH}$
Canales de reacción	 CR- α_1 -W	 CR- α_2 -W	 CR-o-W	Reacción seca
$k_{1.2i}^a$	$2,1 \times 10^{-10}$	$2,5 \times 10^{-10}$	$9,3 \times 10^{-10}$	$1,6 \times 10^{-10}$
$k_{-1.2i}^b$	$5,1 \times 10^{10}$	$4,8 \times 10^{12}$	$3,7 \times 10^{10}$	$4,6 \times 10^{10}$
$k_{1.2pi}^b$	$3,0 \times 10^9$	$2,2 \times 10^{10}$	$3,0 \times 10^8$	$1,6 \times 10^9$
k_{h1i}^c	$3,0 \times 10^{-32}$	$3,0 \times 10^{-33}$	$1,9 \times 10^{-32}$	
k_{h1}^c	$5,2 \times 10^{-33}$			
Reactantes				
$\text{C}_2\text{-W}$		+		$\bullet\text{OH}$
Canales de reacción	 CR- α_1 -W	 CR- α_1 -W	 CR-o-W	Reacción seca
$k_{1.3}^a$	$2,2 \times 10^{-10}$	$3,0 \times 10^{-10}$	$1,1 \times 10^{-9}$	$1,6 \times 10^{-10}$
$k_{-1.3}^b$	$3,8 \times 10^{10}$	$4,0 \times 10^{12}$	$3,0 \times 10^{10}$	$4,6 \times 10^{10}$

$k_{1.3p}^b$	$3,0 \times 10^9$	$2,1 \times 10^{10}$	$3,0 \times 10^8$	$1,6 \times 10^9$
k_{h1i}^c	$4,2 \times 10^{-32}$	$4,1 \times 10^{-33}$	$2,8 \times 10^{-32}$	
k_{h1}^c	$7,4 \times 10^{-32}$			

- a. Unidades en $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$
b. Unidades en s^{-1}
c. Unidades en $\text{cm}^6 \text{molécula}^{-2} \text{s}^{-1}$

Tabla 4.8. Coeficientes de velocidad obtenidos por la teoría RRKM para todos los canales observados en la reacción $\bullet\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$.

$\text{C}\bullet\text{OH}-\text{W}$  $+$  C_1-W							
Canales de reacción							Reacción seca
$k_{2.1i}^a$	$2,3 \times 10^{-9}$	$5,8 \times 10^{-8}$	$4,4 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^{-8}$	$2,6 \times 10^{-9}$	$7,2 \times 10^{-8}$	$1,6 \times 10^{-10}$
$k_{-2.1i}^b$	$6,2 \times 10^{11}$	$4,2 \times 10^{10}$	$3,6 \times 10^{10}$	$5,1 \times 10^{11}$	$2,1 \times 10^{12}$	$2,7 \times 10^{11}$	$4,6 \times 10^{10}$
$k_{2.1pi}^b$	$7,7 \times 10^9$	$7,7 \times 10^8$	$2,0 \times 10^8$	$2,0 \times 10^7$	$1,2 \times 10^9$	$1,4 \times 10^8$	$1,6 \times 10^9$
$k_{h2.1i}^c$	$5,0 \times 10^{-53}$	$1,8 \times 10^{-51}$	$4,3 \times 10^{-52}$	$8,9 \times 10^{-55}$	$2,6 \times 10^{-54}$	$6,6 \times 10^{-53}$	
$k_{h2.1}^c$	$2,3 \times 10^{-51}$						
$\text{C}\bullet\text{OH}-\text{W}$  $+$  C_2-W							
Canales de reacción							Reacción seca
$k_{2.2i}^a$	$3,4 \times 10^{-9}$	$3,3 \times 10^{-8}$	$5,3 \times 10^{-8}$	$1,6 \times 10^{-8}$	$3,0 \times 10^{-9}$	$3,9 \times 10^{-8}$	$1,6 \times 10^{-10}$
$k_{-2.2i}^b$	$5,5 \times 10^{11}$	$2,1 \times 10^{10}$	$2,1 \times 10^{10}$	$5,4 \times 10^{11}$	$1,6 \times 10^{12}$	$1,3 \times 10^{11}$	$4,6 \times 10^{10}$
$k_{2.2pi}^b$	$8,2 \times 10^9$	$7,5 \times 10^8$	$7,5 \times 10^8$	$2,1 \times 10^7$	$8,1 \times 10^8$	$1,1 \times 10^9$	$1,6 \times 10^9$
$k_{h2.2i}^c$	$1,0 \times 10^{-52}$	$2,3 \times 10^{-51}$	$3,7 \times 10^{-51}$	$1,1 \times 10^{-54}$	$3,0 \times 10^{-54}$	$6,5 \times 10^{-52}$	
$k_{h2.2}^c$	$6,7 \times 10^{-51}$						

- a. Unidades en $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$
b. Unidades en s^{-1}
c. Unidades en $\text{cm}^9 \text{molécula}^{-3} \text{s}^{-1}$

El coeficiente k_{h2} calculado teóricamente es menor que el experimental $(4,1 \pm 0,9) \times 10^{-48} \text{ cm}^9 \text{ molécula}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Sin embargo, cabe notar que, por un lado, las $K_{\text{eq-294,15K}}$ utilizadas para el cálculo de este coeficiente podrían tomar valores mayores de hasta un orden de magnitud cada una, en función del error del cálculo, lo cual aumentaría hasta en un valor de dos órdenes de magnitud el coeficiente de velocidad, acercándose así al valor experimental.

Por otro lado, debido a la naturaleza polar de los complejos de equilibrio $C_{\text{OH-W}}$ y C_{j-W} , los complejos pre-reactivos (CR_i) que se forman, son muy estables y las barreras de energía para el canal de productos son muy bajas, haciendo muy superficiales los pozos de energía potencial, lo cual se ha demostrado que conduce a un comportamiento no RRKM en este tipo de sistemas.^[187-194] La teoría RRKM es una teoría estadística en la que la constante de velocidad se calcula a partir de propiedades de la mecánica estadística, y una comprensión de la dinámica real de la disociación de especies intermediarias es innecesaria. Sin embargo, en este tipo de sistemas, despreciar la dinámica de la reacción podría conducir a grandes errores en el cálculo de los coeficientes de velocidad.

Como consecuencia de la gran estabilidad de estos complejos intermediarios y las barreras más bajas para descomponer a productos que para descomponer hacia reactivos, cabría esperar que las k_{-ji} sean despreciables frente a k_{jpi} ($k_{-ji} \ll k_{jpi}$), Como resultado de esta aproximación, cada término de la Ec. 4.16 se simplifica a:

$$\frac{k_{ji}k_{jpi}}{k_{-ji} + k_{jpi}} \cong k_{ji} \quad (\text{Ec. 4.18})$$

y por lo tanto:

$$k_{h2} \cong \left[\sum_{j=1}^m K_{\text{eq}C_{j-W}} \sum_{i=2.1}^{q_j} k_{ji} \right] K_{\text{eq}C_{\text{OH-W}}} \quad (\text{Ec. 4.19})$$

Usando los valores de $K_{\text{eq-294,15K}}$ informadas en la Tabla 4.3 y los valores de las constantes de asociación $k_{2.1i}$ y $k_{2.2i}$ de la Tabla 3.8, se obtiene un valor aproximado de $k_{h2} \approx 1,3 \times 10^{-48} \text{ cm}^9 \text{ molécula}^{-3} \text{ s}^{-1}$, el cual está en muy buen acuerdo con el valor experimental de $(4,1 \pm 0,9) \times 10^{-48} \text{ cm}^9 \text{ molécula}^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Tabla 4.2).

Esto indica que cuando colisionan los complejos $\bullet\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CH}_3\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O}$ para formar el complejo prereactivo $\bullet\text{OH}\dots\text{CH}_3\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O}\dots\text{H}_2\text{O}$, en cualquiera de sus geometrías, la etapa reversible para regresar a reactivos se vuelve poco competitiva frente a la descomposición a productos, la cual ocurre de manera prácticamente inmediata, debido a la baja barrera de este último proceso. Por lo tanto, la etapa determinante de la velocidad es la de asociación o colisión de los dos complejos

reactantes, caracterizada por la constante de captura o asociación (k_{ji}), la cual estará condicionada por la velocidad media a la temperatura de trabajo y la sección eficaz de la colisión de los reactantes (σ). La única barrera al movimiento de aproximación de los reactantes es la barrera centrífuga, la cual es muy baja frente a la energía traslacional de los mismos, motivo por el cual se puede despreciar. Por lo tanto, la velocidad global de la reacción estará condicionada por la sección eficaz de reacción, conduciendo a constantes de asociación grandes cuanto mayor sea la distancia de interacción efectiva del par colisionante.

En general, se ha observado que las reacciones iónicas presentan coeficientes de captura o asociación de alrededor de $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Para reacciones entre especies iónicas con moléculas con un elevado momento dipolar ($\mu \approx 3 \text{ D}$) los coeficientes de velocidad se encuentran en el orden de magnitud de $10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mientras que para moléculas con bajo momento dipolar ($\mu \approx 1 \text{ D}$) son del orden de $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[44-51] Por lo tanto, es de esperar que en el caso de las reacciones de $\bullet\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O}$ ($\mu = 4,20 \text{ D}$) y $\text{CH}_3\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O}$ ($\mu = 2,09 - 2,84 \text{ D}$) se obtengan coeficientes de asociación de valores en el intervalo entre 10^{-8} - $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ como los informados en la Tabla 4.8. Por el contrario, la constante de asociación para los reactantes de la reacción seca $\bullet\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH}$, $k_0 = 1,6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, es uno o dos órdenes de magnitud menor debido a los momentos dipolares menores de los reactantes.

Estos resultados indicarían que la catálisis por dos moléculas de agua en el caso de esta reacción está gobernada por el momento dipolar de los complejos reactantes y sus consecuentemente altos coeficientes de asociación obtenidos.

De igual forma, la Tabla 4.7, muestra el cálculo de los coeficientes de velocidad para la reacción catalizada por una molécula de agua ($\bullet\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O}$ u $\bullet\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$), pero debido a la similitud entre la SEP de esta reacción con la SEP de la reacción seca (Figura 4.11), se espera que no presente un comportamiento no RRKM.

En la Figura 4.17, se muestra el comportamiento del coeficiente de velocidad teórico en función del % H_R . El coeficiente de velocidad observado ($k_{\text{obs}}(\text{H}_2\text{O})$) se obtuvo reemplazando los coeficientes de velocidad informados en las Tablas 4.7 y 4.8 en la Ec. 4.9, teniendo en cuenta tanto la reacción con una molécula de H_2O como con dos moléculas de H_2O y para esta última se consideró el comportamiento no RRKM. Como se puede apreciar, el comportamiento cuadrático observado experimentalmente fue simulado, además de que se permite diferenciar cual es el aporte catalítico tanto de una o dos moléculas de H_2O al coeficiente de velocidad global para la reacción entre CH_3OH y el radical $\bullet\text{OH}$. Resulta evidente que el efecto catalítico se obtiene como consecuencia directa de la participación de dos moléculas de agua pasando por múltiples procesos. Para llegar a conocer de forma precisa cuánto aportan cada uno de estos procesos es necesario acudir a la dinámica semiclásica.

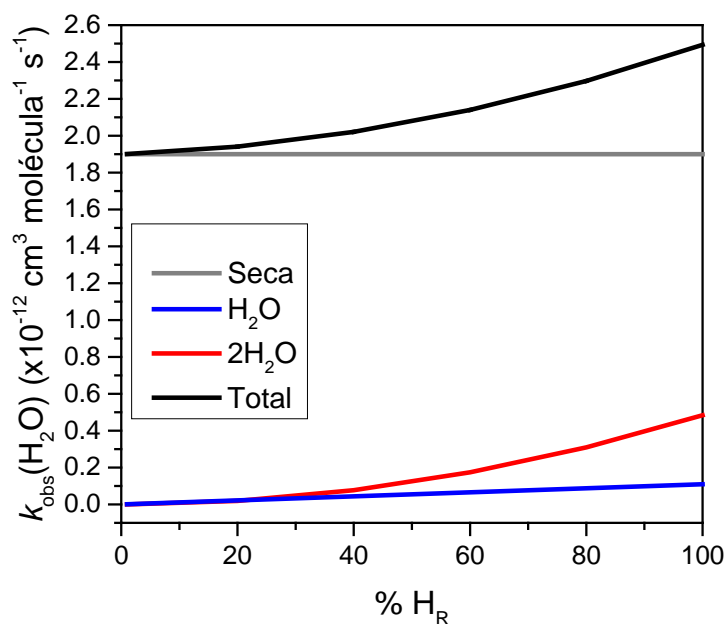


Figura 4.17. Coeficientes de velocidad teóricos obtenidos de la Ec. 4.9 para la reacción $\bullet\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH}$, en función del %H_R. Se muestra el aporte de la reacción con una y dos moléculas de agua al coeficiente de velocidad global. Nivel de teoría CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ.

A medida que aumenta la cadena alifática de los ROH, también lo hace el número de complejos C_j-W y la cantidad de canales reactivos *i*, para cada uno de ellos. Teniendo en cuenta las Ec. 4.20 y 4.21:

$$k_{h2} \cong \left[\sum_{j=1}^m K_{eqC_{j-W}} \sum_{i=1}^{q_j} k_{ji} \right] K_{eqC_{OH-W}} \quad (\text{Ec. 4.20})$$

con

$$n = \sum_{j=1}^m (q_j) \quad (\text{Ec. 4.21})$$

y haciendo las aproximaciones de que las $K_{eqC_{j-W}}$ son iguales para todo *j* y que los k_{ji} también lo son para todo *ji*, la Ec. 4.18 se aproxima a:

$$k_{h2} \cong n k_{ji} K_{eqC_{j-W}} K_{eqC_{OH-W}} \quad (\text{Ec. 4.22})$$

Esta ecuación indica que debería existir una dependencia lineal entre el número n de canales reactivos totales y el valor del coeficiente de velocidad de la reacción catalizada por dos moléculas de agua.

Para CH_3OH se hallaron 2 complejos $\text{C}_j\text{-W}$, cada uno de los cuales puede ser asociado a 6 canales de reacción, dando un total de $n = 12$ canales (Tabla 4.3). Por otro lado, en el caso de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ se encontraron 5 $\text{C}_j\text{-W}$, cada uno de los cuales tiene un promedio de 7 canales de reacción, conduciendo a un total de $n = 35$ canales totales (Tabla 4.3). Finalmente, para $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ se hallaron 14 $\text{C}_j\text{-W}$, cada uno de los cuales puede tener un promedio de 5 canales de reacción dando lugar a un total de $n = 70$ canales (Tabla 4.3).

En la Figura 4.18 se observa la dependencia lineal de los k_{h2} experimentales con el número de canales reactivos n encontrados para los tres alcoholes estudiados, indicando que el aumento de la k_{h2} con el largo de la cadena alquílica del ROH podría ser debido a la presencia de mayor número de isómeros de los complejos reactantes y al aumento en los posibles canales de reacción.

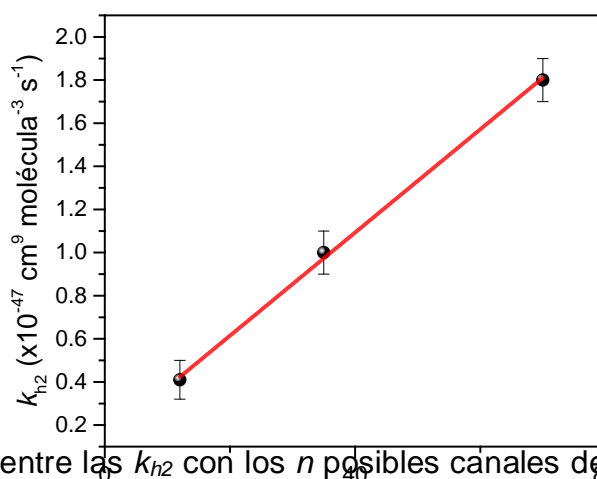


Figura 4.18. Relación entre las k_{h2} con los n posibles canales de reacción de ROHs + $\bullet\text{OH}$ en presencia de 2 moléculas de H_2O .

Sin embargo, al igual que en el caso de la reacción $\text{CH}_3\text{OH} + \bullet\text{OH}$ catalizada por dos moléculas de agua, la velocidad de este proceso para los otros ROH's también podría estar determinada exclusivamente por el alto coeficiente de asociación del complejo $\bullet\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O}$ con los correspondientes complejos $\text{ROH}\dots\text{H}_2\text{O}$. El valor alto de este coeficiente de asociación mostró estar gobernado por el momento dipolar grande de los complejos reactantes. En todos los casos el complejo $\bullet\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O}$ es el mismo, sin embargo, los valores de los momentos dipolares promedio (Tabla 4.4) de los complejos $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O}$ y $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O}$ son superiores al momento dipolar

promedio de los complejos $\text{CH}_3\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O}$, lo cual predice un coeficiente de asociación más grande para las reacciones de etanol y propanol que para la de metanol.

Muy probablemente, la dependencia real de k_{h2} con el largo de la cadena alquílica del ROH sea una combinación de ambos efectos: mayor momento dipolar de los complejos reactivos y mayor número de canales reactivos para los alcoholes de mayor tamaño.

4.6. IMPLICANCIAS ATMOSFÉRICAS DEL EFECTO CATALÍTICO

A pesar de una intensa búsqueda en los últimos años, este es el primer resultado experimental informado^[167] en el cual se muestra la catálisis por agua y por lo tanto un efecto real de la humedad relativa ambiente sobre la velocidad de oxidación de COVOs por el radical $\bullet\text{OH}$ bajo condiciones atmosféricas *cuasi reales*.

Este resultado no solo es relevante para determinaciones de laboratorio, sino también para la química atmosférica; indicando, por ejemplo, que en las regiones tropicales o en días húmedos estos ROHs deben oxidarse más rápido de lo esperado, reduciendo su tiempo de vida atmosférica, lo cual implica una reevaluación de los modelos atmosféricos globales y locales que simulan la concentración de estos compuestos.

Para estos ROHs el sumidero principal en la atmósfera parece ser la oxidación por $\bullet\text{OH}$, que da una vida troposférica promedio de 10-13 días bajo condiciones secas para el CH_3OH , alrededor de 3 días para el $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ y 1,5 días para el $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$. Se sugirió que este proceso representa entre el 60% y 70% del sumidero global de CH_3OH y $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, además de la deposición seca a la Tierra el 26%, la deposición húmeda entre el 6% y el 10%, la captación por el océano el 5% y la oxidación en fase acuosa en nubes, la cual representa menos del 1% para CH_3OH .^[195-197] Para el caso de $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ no se encontraron datos bibliográficos de determinaciones a nivel atmosférico.

Por otro lado, en la bibliografía se encuentra una gran dispersión en el tiempo de vida troposférico predicho para estos ROH's, variando entre 4,7 y 12 días para CH_3OH y entre 1,1 y 3,7 días para $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.^[195-203] En ambos casos, el tiempo de vida más largo corresponde al valor obtenido a partir de considerar que el sumidero más importante es la reacción del ROH con el radical $\bullet\text{OH}$.

Esta disparidad de valores surge de la necesidad de ajustarlos *a priori* con el único objetivo de que los modelos atmosféricos teóricos reproduzcan los valores de concentración global o local de estos compuestos. Sin embargo, como se muestra a

continuación, la variación en el tiempo de vida global observado en la mayoría de los trabajos publicados se puede reproducir considerando la dependencia que presenta el coeficiente de la velocidad de reacción de los ROHs con el radical $\bullet\text{OH}$ frente al $\%H_R$, hallada en este trabajo. Las Figuras 4.19 a 4.21 muestran el tiempo de vida calculado para los tres ROHs a tres concentraciones diferentes de radical $\bullet\text{OH}$ como una función de $\%H_R$, considerando solo el proceso de oxidación por $\bullet\text{OH}$ a partir de la siguiente ecuación:

$$\tau_x = \left[\frac{1}{k_x[\bullet\text{OH}]} \right] \quad (\text{Ec. 4.21})$$

donde k_x es el coeficiente de velocidad global para la reacción de oxidación del ROH por radical $\bullet\text{OH}$, incluyendo su dependencia con $\%H_R$ (Tabla 4.1).

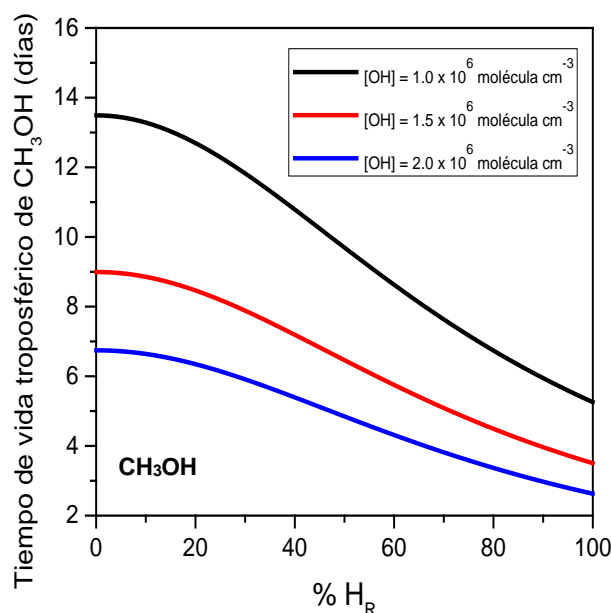


Figura 4.19. Dependencia del tiempo de vida troposférico del CH_3OH debido a la oxidación iniciada por el radical $\bullet\text{OH}$ con el $\%H_R$. Considerando diferentes $[\bullet\text{OH}]$: (—) $1,0 \times 10^6$ radicales cm^{-3} , (—) $1,5 \times 10^6$ radicales cm^{-3} , (—) $2,0 \times 10^6$ radicales cm^{-3} .

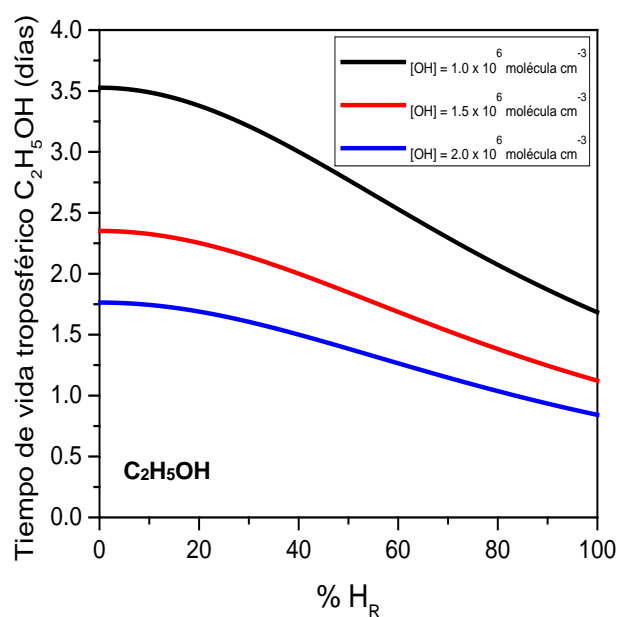


Figura 4.20. Dependencia del tiempo de vida troposférico del C₂H₅OH debido a la oxidación iniciada por el radical •OH con el %H_R. Considerando diferentes [•OH]: (—) 1,0x10⁶ radicales cm⁻³, (—) 1,5x10⁶ radicales cm⁻³, (—) 2,0x10⁶ radicales cm⁻³.

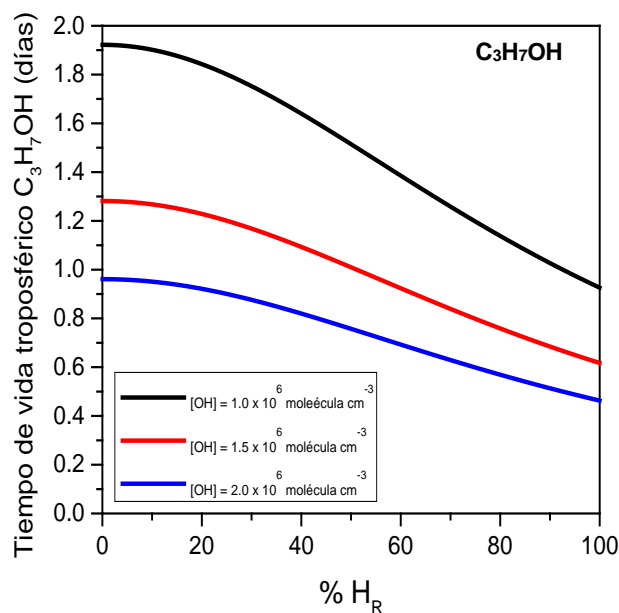


Figura 4.21. Dependencia del tiempo de vida troposférico del C₃H₇OH debido a la oxidación iniciada por el radical •OH con el %H_R. Considerando diferentes [•OH]: (—) 1,0x10⁶ radicales cm⁻³, (—) 1,5x10⁶ radicales cm⁻³, (—) 2,0x10⁶ radicales cm⁻³.

Se espera que estos resultados permitan suministrar datos cinéticos realistas a los modelos químicos atmosféricos, donde la inclusión de la dependencia con %H_R podría ajustar las tasas de cambio en las concentraciones mundiales de estos ROHs.

Con relación a esto, recientemente se informó que el modelo estándar IMAGESv2 sobreestima en aproximadamente un 40% la concentración observada de CH₃OH en la isla de La Reunión, situada en el océano Índico y con una H_R media muy alta (70%).^[199] Los autores sugieren que esta diferencia se debe al hecho de que las emisiones biogénicas de CH₃OH son menores que las predichas por el modelo. Sin embargo, nuestras determinaciones muestran que el coeficiente de velocidad para la reacción de oxidación de CH₃OH por radicales •OH a %H_R = 70% ($k_{70\%} = 1,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$) es 50% más alto que el coeficiente de velocidad en condiciones secas utilizado para calcular el tiempo de vida de metanol en ese trabajo.^[199] Por lo tanto, la dependencia del coeficiente de velocidad con H_R podría ser otra razón para la discrepancia entre la concentración experimental y modelada de CH₃OH en la isla de La Reunión.

Las concentraciones derivadas del modelo IMAGESv2, también fueron comparadas con las determinaciones realizadas, a través del espacio, por el sensor térmico infrarrojo IASI a bordo del satélite MetOp.^[198] El nuevo modelo optimiza las fuentes de emisión y sumideros, mostrando grandes mejoras en comparación con un modelo más simple propuesto por Jacob *et al.*^[12] Sin embargo, las mejores simulaciones empleando el modelo optimizado sobreestiman la concentración mensual de metanol en algunos lugares como: Sumatra, Borneo, Australia del Norte, Atlántico Sur, Océano Índico Norte y el Pacífico Sur.^[198] Este es otro ejemplo en el que los modelos no simulan las áreas tropicales.

Por otro lado, las concentraciones de CH₃OH en la capa oceánica mixta (OML) determinadas por aeronaves y mediciones de superficie fueron sobrestimadas por un modelo global de transporte químico 3-D (GEOS-Chem).^[203] Para ajustar las concentraciones de metanol, los autores sugirieron una absorción mejorada del océano que representa el 41% del sumidero total, convirtiéndose entonces en un sumidero mundial importante de metanol atmosférico, comparable en magnitud a la oxidación por •OH (35%). Esto contrasta con un informe anterior^[195] en el que se sugirió que la absorción oceánica representaba solo el 5% del sumidero atmosférico total de esta especie y la oxidación por el radical •OH representaba el 63%. Sin embargo, la concentración de CH₃OH calculada podría reducirse considerando la dependencia de su tiempo de vida con H_R, y esto daría un valor más realista que el obtenido a partir de la variación de la velocidad de absorción oceánica.

Al estudiar la distribución atmosférica global de C₂H₅OH por el Modelo de transporte químico MOZART-4, también se observó que se tiende a sobrestimar las

mediciones realizadas en zonas costeras (Trinidad Head, Chebogue Point) y las mediciones en barcos por el Atlántico Norte. Esto indica que posiblemente las concentraciones de C_2H_5OH en esos lugares, son menores debido al aumento del coeficiente de velocidad de degradación de este compuesto con H_R .^[197]

4.7. CONCLUSIONES

Se observó una dependencia cuadrática del coeficiente de velocidad de las reacciones entre los ROHs estudiados y el radical $\bullet OH$ con la humedad presente en el medio de reacción, en condiciones atmosféricas *cuasi* reales. Este resultado permite arribar a la conclusión que la reacción a 294,15 K puede ser catalizada por dos moléculas de H_2O .

Por otro lado, y por medio de cálculos de estructura electrónica se demostró que hay una reducción de las barreras de activación de estas reacciones, por la formación de complejos por pte-H entre los reactantes y H_2O . En los casos en los que en la reacción global intervienen dos moléculas de H_2O , estas barreras se estabilizan por debajo de la energía de los reactantes. Por medio de la teoría estadística de RRKM se calcularon los coeficientes de velocidad de los procesos elementales involucrados en el mecanismo propuesto.

Se observó que la teoría de RRKM sobreestima la reacción reversible de descomposición de los complejos prereactivos a reactantes frente a la descomposición a productos. Debido a la poca profundidad de los pozos de energía potencial de los complejos intermediarios y a las barreras bajas para su descomposición a productos, es de esperar que estos procesos presenten un comportamiento no RRKM. Esto permite suponer, entonces, que la velocidad de descomposición hacia reactantes es despreciable frente a la descomposición hacia productos, la cual ocurre de manera inmediata una vez que se forma el complejo. Por lo tanto, la etapa determinante de la velocidad de la reacción es la asociación de los complejos reactantes para formar el complejo prereactivo. Este coeficiente se estimó con el programa MESMER, siendo del orden de $10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, cuyo valor es superior al límite colisional para reacciones de especies neutras. Sin embargo, los complejos reactantes $\bullet OH \dots H_2O$ y $ROH \dots H_2O$ poseen momentos dipolares sustancialmente más altos que los de las correspondientes especies libres ($\bullet OH$ y ROH). Las interacciones de largo alcance de estos dipolos serían, por lo tanto, las responsables del coeficiente de asociación aumentado y, por lo tanto, de la catálisis por dos moléculas de H_2O .

Se observó un aumento del coeficiente de reacción global asociado a la reacción catalizada, con el aumento del largo de la cadena alquílica del ROH, el cual fue asociado a un incremento en el momento dipolar del complejo ROH...H₂O con el largo de la cadena R, y un aumento en el número de isómeros del mencionado complejo y de la cantidad de canales de reacción posibles.

Por último, se discutió respecto a las discrepancias observadas, particularmente en zonas tropicales, entre las mediciones de campo de concentración de CH₃OH y C₂H₅OH y las predichas por modelos atmosféricos teóricos, las cuales podrían reconciliarse considerando las dependencias con H_R de los coeficientes de velocidad de las reacciones de oxidación de los ROHs por el radical •OH, encontrados en este trabajo de tesis.



CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

Como se mencionó en la introducción de esta tesis, debido a la industrialización acelerada, la emisión antropogénica de diferentes gases ha ido modificando profundamente la composición química de la atmósfera, lo que simultáneamente fue generando consecuencias en el clima y la evolución de la vida en la Tierra. La contaminación del aire afecta de forma directa a nuestra calidad de vida además de causar serios problemas ambientales entre los que se destacan el efecto invernadero, la contaminación fotoquímica de la tropósfera, la lluvia ácida y la destrucción de la capa de ozono.

En este contexto, se hicieron estudios para conocer como un COV puede interferir en los procesos atmosféricos, sobre todo en el caso de compuestos químicos que se sintetizan en gran escala, como es el caso de haloalcanos y alcoholes alifáticos.

En el capítulo 3, se volvió a determinar el coeficiente de velocidad de la reacción $C_4H_9Cl + \bullet OH$ a 296 K bajo condiciones atmosféricas *cuasi reales*, cuyos resultados mostraban discrepancia con los valores informados en bibliografía.^[83,84] En base a los estudios realizados en este trabajo se concluyó que el valor del coeficiente de velocidad de esta reacción es $(2,1 \pm 0,1) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, el cual está de acuerdo con el valor informado previamente por Loison *et al.*^[83]

En base a este coeficiente de velocidad se determinaron algunos índices de impacto ambiental (potencial de calentamiento global, producción de ozono troposférico y acidificación). A partir de estos resultados se concluyó que este haloalcano se degrada muy rápidamente por la reacción con el radical $\bullet OH$ y, por lo tanto, sólo podría tener un efecto local o regional, pudiendo ser particularmente importante en el proceso de creación de O_3 troposférico y acidificación de las lluvias.

Además, con el objeto de conocer el destino de este compuesto debido a la oxidación generada por el radical $\bullet OH$, se determinaron los productos de la reacción, por medio de GC-FID y GC-MS, tanto en presencia como en ausencia de O_2 . Se identificaron 5 productos de reacción: 1-cloro-2-butanona, 1-cloro-3-butanona, 3-cloro-2-butanol, 3-hidroxi-butanaldehído y 1-cloro-2-butanol, siendo 1-cloro-3-butanona y 1-cloro-2-butanona los más abundantes. Como consecuencia de la rápida degradación química de C_4H_9Cl , el destino de sus productos de reacción podría ser de importancia en problemas medioambientales. Por lo tanto, como perspectiva futura, se sugiere el estudio de las reacciones e impactos atmosféricos de 1-cloro-3-butanona y de 1-cloro-2-butanona.

A través de cálculos de estructura electrónica se determinó que la etapa limitante de la velocidad de la reacción corresponde a la abstracción de un átomo de H de la molécula por parte del radical $\bullet OH$. Estos cálculos mostraron que las barreras de activación más bajas corresponden a la abstracción de H de los C_γ y C_β , los cuales conducen a la formación de los productos mayoritarios observados experimentalmente.

Mediante la TST y utilizando los resultados de los cálculos de estructura electrónica, se calculó el coeficiente de velocidad global de la reacción, considerando solo los dos conformeros más abundantes, los cuales dan cuenta de aproximadamente el 67 % de la población total de C₄H₉Cl. El valor de coeficiente obtenido bajo esta consideración fue $k_{global} = 1,4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ el cual está en muy buen acuerdo con el dato experimental previamente obtenido.

Finalmente, debe resaltarse que el valor del coeficiente de velocidad de la reacción fue determinado utilizando varios compuestos de referencia y peculiarmente se observó que cuando se usó CH₃OH o C₂H₅OH con tal fin, el valor del coeficiente fue menor, lo cual condujo a la redeterminación de los coeficientes de velocidad de la reacción de referencia CH₃OH + •OH. El valor de coeficiente obtenido bajo las condiciones de trabajo aquí estudiadas fue mayor $(1,4 \pm 0,2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ que el informado en bibliografía $[(0,93 \pm 0,07) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}]$.^[87] Utilizando este nuevo valor como coeficiente de velocidad de referencia, se obtuvo nuevamente el valor esperado $(2,1 \pm 0,3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para la reacción C₄H₉Cl + •OH.

Cabe aclarar que el H₂O₂ utilizado como precursor fotoquímico de radicales •OH contiene un alto porcentaje de humedad que es introducida en la cámara de reacción. Por lo cual, luego de secarlo por burbujeo con N₂ durante 48 h, se realizó nuevamente la determinación del coeficiente de velocidad de la reacción CH₃OH + •OH en condiciones secas, obteniendo un valor de $(0,9 \pm 0,1) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, el cual se encuentra en buen acuerdo con el dato informado en bibliografía.^[83]

La diferencia observada en el valor del coeficiente de velocidad de la reacción CH₃OH + •OH con el porcentaje de humedad del medioambiente, condujo al planteo del objetivo del capítulo 4 de este trabajo. En tal sentido y teniendo evidencias de que posiblemente el H₂O interviene de alguna forma en las reacciones del radical •OH con ROHs, el capítulo 4 se destinó a estudiar en detalle el efecto observado y comprender el rol del agua en las reacciones del radical •OH, bajo condiciones atmosféricas y a temperatura ambiente. Para lograr este objetivo se hizo un estudio sistemático de la dependencia del coeficiente de velocidad de las reacciones ROHs + •OH con el grado de humedad relativa ambiente.

En este estudio se demostró que las reacciones entre el •OH y los alcoholes alifáticos de cadena corta exhiben un aumento en los coeficientes de velocidad en presencia de agua. Dicho aumento presenta una dependencia cuadrática del coeficiente de velocidad con la concentración de agua en fase gaseosa, indicando que la catálisis es producida por dos moléculas de H₂O. Esta es la primera vez que el efecto catalítico del agua en reacciones entre •OH y COV's es observado bajo condiciones atmosféricas. Más aún, todos los trabajos teóricos previos predecían que en caso de existir dicha catálisis, debía ser dada por una sola molécula de agua.^[136,178-183]

En base a estos resultados se concluyó que el agua verdaderamente puede catalizar estas reacciones a temperatura ambiente, y que el proceso catalítico no depende de una molécula de agua sino de dos moléculas de agua.^[167]

Para estudiar el mecanismo de la reacción se hicieron cálculos de estructura electrónica para determinar la identidad y energía relativa de todos los canales de reacción posibles, tanto para la reacción entre los ROHs con el radical •OH en ausencia como en presencia de una y dos moléculas de agua.

Los cálculos computacionales muestran que las barreras de energía potencial para la reacción disminuyen sustancialmente cuando se considera la reacción entre los complejos de equilibrio (•OH...H₂O + ROH...H₂O).

Los coeficientes de velocidad de las etapas elementales de los múltiples canales de reacción para la reacción en ausencia y en presencia de una y dos moléculas de agua, fueron calculados por la teoría de RRKM, mediante el uso del programa MESMER.

Los resultados indican, que las barreras de activación sustancialmente bajas para el caso de la reacción con dos moléculas de agua ocasionan un comportamiento no RRKM para la reacción, sugiriendo que ni bien se produce la colisión •OH...H₂O + ROH...H₂O, el complejo intermediario resultante se descompone inmediatamente a productos. Como consecuencia de esta rápida disociación, se concluyó que la etapa limitante de la velocidad corresponde a la de asociación de los complejos reactantes, cuyos coeficientes de velocidad fueron calculados en el intervalo 10⁻⁸-10⁻⁹ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹, en muy buen acuerdo con el valor estimado experimentalmente (4,2x10⁻⁸ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹).

También se concluyó que el valor aumentado de los coeficientes de velocidad de asociación, por encima del límite colisional, son consecuencia de los altos momentos dipolares de los complejos reactantes •OH...H₂O y ROH...H₂O que favorecen sus interacciones de largo alcance.

Estos mismos cálculos, permiten concluir que la catálisis por una molécula de agua es despreciable por dos razones: 1) la estabilización de las barreras de activación no es suficiente como para poder despreciar la etapa reversible y 2) los coeficientes de velocidad de las reacciones de asociación son del orden de 10⁻¹⁰ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹ como consecuencia de los momentos dipolares más bajos de los reactantes.

Otra conclusión de este trabajo es que el incremento de los coeficientes de velocidad con la humedad ambiente conduce a diferencias dramáticas en los tiempos de vida atmosféricos de estos compuestos, dependiendo de la zona del planeta donde se encuentren. De manera tal que, para predecir correctamente los niveles de contaminación, los modelos atmosféricos deben ser mejorados incluyendo la dependencia de los coeficientes de velocidad con la humedad. Esto permitirá reproducir de manera más adecuada y con menos aproximaciones, las concentraciones de contaminantes en todo el planeta, lo cual resulta fundamental

para hacer predicciones de la composición futura de la atmósfera y, por lo tanto, de los factores que afectan al clima del planeta.

El aumento en el coeficiente de velocidad de la reacción de ROH + •OH con la humedad amerita nuevas investigaciones sobre el efecto del agua en muchas otras reacciones entre COVOs y el radical •OH. Como perspectiva futura, en esta temática, se sugiere centrar la investigación en reacciones que puedan formar complejos con agua, por ejemplo, alcoholes cíclicos, aldehídos, ácidos carboxílicos, etc. Estos trabajos permitirían adquirir un mayor entendimiento en la dinámica de estas reacciones, las cuales ocurren a través de la formación de complejos prerreactivos altamente estabilizados entre los radicales y las moléculas polares tales como agua, metanol, etc. y cuyos efectos en la atmósfera aún son desconocidos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. M. Alfayate Blanco, M. N. Gonzáles Delgado, C. O. Barrenetxea, A. Pérez Serrano y F. J. Rodríguez Vidal, *Contaminación ambiental: una visión desde la química*, Madrid: Ed. Ediciones Paraninfo, 2002.
- [2] B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts Jr, *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications*, Cambridge: Ed. Academic Press, 1999.
- [3] G. P. Brasseur, J. J. Orlando y G. S. Tyndall, *Atmospheric chemistry and global change (Topics in environmental chemistry)*, New York: Oxford University Press USA, 1999.
- [4] A. Palacios y L. América, *Introducción a la toxicología ambiental*, Metepec: Ed. Centro panamericano de ecología humana y salud (ECO)/OPS/OMS, Metepec: ECO, 1997.
- [5] J. E. Figueruelo y M. Marino Dávila, *Química física del ambiente y de los procesos medioambientales*, Barcelona: Ed. Reverté, 2004.
- [6] R. K. Pachauri y A. Reisinger, «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,» IPCC, Ginebra, 2007.
- [7] H. Singh, Y. Chen, A. Staudt, D. Jacob, D. Blake, B. Heikes and J. Snow, «Evidence from the Pacific troposphere for large global sources of oxygenated organic compounds,» *Nature*, vol. 410, p. 1078–1081, 2001.
- [8] A. C. Lewis, N. Carslaw, P. J. Marriott, R. M. Kinghorn, P. Morrison, A. L. Lee, K. D. Bartle and M. J. Pilling, «A larger pool of ozone-forming carbon compounds in urban atmospheres,» *Nature*, vol. 405, p. 778–781, 2000.
- [9] R. Atkinson and J. Arey, «Atmospheric degradation of volatile organic compounds,» *Chem. Rev.*, vol. 103, p. 4605–4638, 2003.
- [10] A. Mellouki, G. Le Bras and H. Sidebottom, «Kinetics and mechanisms of the oxidation of oxygenated organic compounds in the gas phase,» *Chem. Rev.*, vol. 103, p. 5077–5096, 2003.
- [11] M. Kanakidou, J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, I. Barnes, F. J. Dentener, M. C. Facchini, R. Van Dingenen, B. Ervens, A. Nenes, C. J. Nielsen, E. Swietlicki, J. P. Putaud, Y. Balkanski, S. Fuzzi, J. Horth, G. K. Moortgat, R. Winterhalter, C. E. L. Myhre, K. Tsigaridis, E. Vignati, E. G. Stephanou and J. Wilson, «Organic aerosol and global climate modelling: a review,» *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 5, p. 1053–1123, 2005.

- [12] D. J. Jacob, B. D. Field, Q. Li, D. R. Blake, J. de Gouw, C. Warneke, A. Hansel, A. Wisthaler, H. B. Singh and A. Guenther, «Global budget of methanol: constraints from atmospheric observations,» *J. Geophys. Res.*, vol. 110, p. D08303-1 – D08303-17, 2005.
- [13] A. H. Goldstein and I. E. Galbally, «Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere,» *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, p. 1514–1521, 2007.
- [14] R. C. Macdonald and R. Fall, «Detection of substantial emissions of methanol from plants to the atmosphere,» *Atmos. Environ.*, vol. 27A, p. 1709–1713, 1993.
- [15] «Guidance on Estimating Motor Vehicle Emission Reduction from the Use of Alternative Fuels and Fuel Blends,» U.S.E.P.A., Report No. 1 APA-AA-TSS-PA-87-4, Ann Arbor, 1998.
- [16] E. Grosjean, D. Grosjean, R. Gunawardena and R. A. Rasmussen, «Ambient concentrations of ethanol and methyl tert-butyl ether in Porto Alegre, Brazil, March 1996–April 1997,» *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, p. 736–742, 1998.
- [17] H. Levy II, «Normal atmosphere: large radical and formaldehyde concentrations predicted,» *Science*, vol. 173, p. 141–143, 1971.
- [18] D. H. Ehhalt, H. P. Dorn and D. Poppe, «The chemistry of the hydroxyl radical in the troposphere,» *Proc. R. Soc. Edinburgh.*, vol. 97, p. 17–34, 1990.
- [19] A. M. Thompson, «The oxidizing capacity of the earth's atmosphere: probable past and future changes,» *Science*, vol. 256, p. 1157–1165, 1992.
- [20] R. Atkinson, «Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x,» *Atmos. Environ.*, vol. 34, p. 2063–2101, 2000.
- [21] T. E. Graedel, *Chemical Compounds in the Atmosphere*, New York: Academic Press, 1978.
- [22] S. Gligorovski, R. Strekowski, S. Barbati and D. Vione, «Environmental implications of hydroxyl radicals (•OH),» *Chem. Rev.*, vol. 115, p. 13051–13092, 2015.
- [23] J. Kleffmann, T. Gavriloaiei, A. Hofzumahaus, F. Holland, R. Koppmann, L. Rupp, E. Schlosser, M. Siese and A. Wahner, «Daytime formation of nitrous acid: A major source of OH radicals in a forest,» *Geo. Res. Lett.*, vol. 32, p. L05818-1 – L05818-4, 2005.
- [24] R. Hein, P. J. Crutzen and M. Heimann, «An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle,» *Global Biogeochem. Cycles*, vol. 11, p. 43–76, 1997.
- [25] M. L. Salby, *Fundamentals of Atmospheric Physics*, Boulder: Academic Press, 1996.
- [26] S. Aloisio and J. S. Francisco, «Radical–Water complexes in earth's atmosphere,» *Acc. Chem. Res.*, vol. 33, p. 825–830, 2000.
- [27] V. Vaida, «Perspective: water cluster mediated atmospheric chemistry,» *J. Chem. Phys.*, vol. 135, p. 020901-1 – 020901-8, 2011.

- [28] V. Vaida, «Spectroscopy of photoreactive systems: implications for atmospheric chemistry,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, p. 5–18, 2009.
- [29] V. Vaida and J. E. Headrick, «Physicochemical properties of hydrated complexes in the earth's atmosphere,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, p. 5401–5412, 2000.
- [30] H. G. Kjaergaard, T. W. Robinson, D. L. Howard, J. S. Daniel, J. E. Headrick and V. Vaida, «Complexes of importance to the absorption of solar radiation,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 107, p. 10680–10686, 2003.
- [31] V. Vaida, J. S. Daniel, H. G. Kjaergaard, L. M. Goss and A. F. Tuck, «Atmospheric absorption of near infrared and visible solar radiation by the hydrogen bonded water dimer,» *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, vol. 127, p. 1627–1643, 2001.
- [32] V. Vaida, H. G. Kjaergaard and K. J. Feierabend, «Hydrated complexes: relevance to atmospheric chemistry and climate,» *Int. Rev. Phys. Chem.*, vol. 22, p. 203–219, 2003.
- [33] E. J. Dlugokencky, E. G. Nisbet, R. Fisher and D. Lowry, «Global atmospheric methane: budget, changes and dangers,» *Phil. Trans. R. Soc. A*, vol. 369, p. 2058–2072, 2011.
- [34] G. J. Frost and V. Vaida, «Atmospheric implications of the photolysis of the ozone-water weakly bound complex,» *J. Geophys. Res., Atmos.*, vol. 100, p. 18803–18809, 1995.
- [35] M. J. Pilling and P. W. Seakins, *Reaction Kinetics*, Oxford: Oxford University Press, 1995.
- [36] Á. González Ureña, *Cinética Química*, Madrid: Síntesis, 2001.
- [37] J. H. Seinfeld and S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, Hoboken: Wiley-Interscience, 2006.
- [38] G. L. Vaghjiani and A. R. Ravishankara, «Photodissociation of H_2O_2 and CH_3OOH at 248 nm and 298 K: quantum yields for OH, O (^3P) and H (^2S),» *J. Chem. Phys.*, vol. 92, p. 996–1003, 1990.
- [39] J. C. Ianni, *Kintecus, Windows Version 2.80*, www.kintecus.com, 2002.
- [40] G. L. Vaghjiani and A. R. Ravishankara, «Absorption cross sections of CH_3OOH , H_2O_2 , and D_2O_2 vapors between 210 and 365 nm at 297 K,» *J. Geophys. Res.*, vol. 94, p. 3487–3492, 1989.
- [41] N. V. Klassen, D. Marchington and H. C. E. McGowan, « H_2O_2 determination by the I_3^- method and by KMnO_4 titration,» *Anal. Chem.*, vol. 66, p. 2921–2925, 1994.
- [42] K. J. Laidler, «The development of the Arrhenius equation,» *J. Chem. Educ.*, vol. 61, p. 494–498, 1984.
- [43] M. Brouard, *Reaction Dynamics*, Oxford: Oxford University Press, 1998.
- [44] N. G. Adams, D. Smith and D. C. Clary, «Rate coefficients of the reactions of ions with polar molecules at interstellar temperatures,» *Astrophys. J.*, vol. 296, p. L31–L34, 1985.

- [45] D. C. Clary , D. Smith and N. G. Adams, «Temperature dependence of rate coefficients for reactions of ions with dipolar molecules,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 119, p. 320–326, 1985.
- [46] J. Troe, «Statistical adiabatic channel model for ion–molecule capture processes,» *J. Chem. Phys.*, vol. 87, p. 2773–2780, 1987.
- [47] N. Marković and S. Nordholm, «Quantum effects on ion–dipole capture rate coefficients,» *J. Chem. Phys.*, vol. 91, p. 6813–6821, 1989.
- [48] N. Marković and S. Nordholm, «Simple estimation of thermal capture rates for ion-dipole collisions by canonical effective potential methods,» *Chem. Phys.*, vol. 135, p. 109–122, 1989.
- [49] D. C. Clary, C. E. Dateo and D. Smith , «Rates for the reactions of open-shell ions with molecules,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 167, p. 1–6, 1990.
- [50] T. Stoecklin and D. C. Clary, «Fast reactions between a linear molecule and a polar symmetric top,» *J. Mol. Struct.*, vol. 341, p. 53–61, 1995 .
- [51] J. Troe, «Statistical adiabatic channel model for ion–molecule capture processes. II. Analytical treatment of ion–dipole capture,» *J. Chem. Phys.*, vol. 105, p. 6249–6262, 1996.
- [52] I. W. M. Smith and B. R. Rowe, «Reaction kinetics at very low temperatures: laboratory studies and interstellar chemistry,» *Acc. Chem. Res.*, vol. 33, p. 261–268, 2000.
- [53] I. W. M. Smith, «Reactions at very low temperatures: gas kinetics at a new frontier,» *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 45, p. 2842–2861, 2006.
- [54] I. R. Sims, «Low-temperature reactions: tunnelling in space,» *Nat. Chem.*, vol. 5, p. 734–736, 2013.
- [55] N. M. Donahue, «Reaction barriers: origin and evolution,» *Chem. Rev.*, vol. 103, p. 4593–4604, 2003.
- [56] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Chichester: Wiley, 2007.
- [57] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, Chichester: Wiley, 2004.
- [58] W. J. Hehre, R. F. Stewart and J. A. Pople, «Self-consistent molecular-orbital methods. I. Use of gaussian expansions of slater-type atomic orbitals,» *J. Chem. Phys.*, vol. 51, p. 2657–2664, 1969.
- [59] D. E. Woon and T. H. Dunning Jr, «Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. V. Core-valence basis sets for boron through neon,» *J. Chem. Phys.*, vol. 103, p. 4572–4585, 1995.
- [60] C. Moller and M. S. Plesset, «Note on an approximation treatment for many-electron systems,» *Phys. Rev.*, vol. 46, p. 0618–0622, 1934.

- [61] J. Cizek, «On correlation problem in atomic and molecular systems. calculation of wavefunction components in ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods,» *J. Chem. Phys.*, vol. 45, p. 4256–4266, 1966.
- [62] C. Moller and M. S. Plesset, «Note on an approximation treatment for many-electron systems,» *Phys. Rev.*, vol. 46, p. 618–622, 1934.
- [63] W. Kohn, A. D. Becke and R. G. Parr, «Density functional theory of electronic structure,» *J. Phys. Chem.*, vol. 100, p. 12974–12980, 1996.
- [64] R. G. Parr, «Density functional theory,» *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 34, p. 631–656, 1983.
- [65] W. Kohn and L. Sham, «Self-consistent equations including exchange and correlation effects,» *Phys. Rev.*, vol. 140, p. A1133–A1138, 1965.
- [66] C. Roothaan, «Direct dynamics study of the stereomutation of cyclopropane,» *Rev. Mod. Phys.*, vol. 23, p. 69–89, 1951.
- [67] A. D. Becke, «Density-functional thermochemistry III. The role of exact exchange,» *J. Chem. Phys.*, vol. 98, p. 5648–5652, 1993.
- [68] C. Lee, W. Yang and R. Parr, «Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density,» *Phys. Rev. B*, vol. 37, p. 785–789, 1988.
- [69] J. Cizek, «On the correlation problem in atomic and molecular systems. Calculation of wavefunction components in Ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods,» *J. Chem. Phys.*, vol. 45, p. 4256–4266, 1966.
- [70] T. Baer and W. L. Hase, *Unimolecular reaction dynamics : theory and experiments. The international series of monographs on chemistry*, New York: Oxford University Press, 1996.
- [71] H. Eyring, «The activated complex in chemical reactions,» *J. Chern. Phys.*, vol. 3, p. 107–115, 1935.
- [72] M. G. Evans and M. Polanyi, «Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution,» *Trans. Faraday Soc.*, vol. 21, p. 875–894, 1935.
- [73] E. Wigner, «The transition state method,» *Trans. Faraday Soc.*, vol. 34, p. 29–41, 1938,.
- [74] R. T. Skodje and D. G. Truhlar, «Parabolic tunneling calculations,» *J. Phys. Chem.*, vol. 85, p. 624–628, 1981.
- [75] P. J. Robinson and K. A. Holbrook , *Unimolecular reactions*, London: Wiley-Interscience, 1972.
- [76] H. M. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhafting and H. Eyr, «Absolute rate theory for isolated systems and the mass spectra of polyatomic molecules,» *Proc. Natl Acad. Sci.*, vol. 38, p. 667–678, 1952.

- [77] D. R. Glowacki, C. H. Liang, C. Morley, M. J. Pilling and S. H. Robertson, «MESMER: an open-source master equation solver for multi-energy well reactions,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 116, p. 9545–9560, 2012.
- [78] W. H. Miller, «Tunneling corrections to unimolecular rate constants, with application to formaldehyde,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 101, p. 6810–6814, 1979.
- [79] L. Keith and W. Telliard, «ES&T Special Report: priority pollutants: I-a perspective view,» *Environ. Sci. Technol.*, vol. 13, p. 416–423, 1979.
- [80] «Global 1-Chlorobutane Market Research Report,» 9Dimen Research, 2017.
- [81] SIAM 6, «SIDS Initial Assessment Report,» Unep publications, 1997.
- [82] M. K. Tonokura, Y. M. Kawasaki, G. Inoue, S. Satyapal and R. Bersohn, «Fine structure branching ratios and Doppler spectroscopy of chlorine atoms from the photodissociation of alkyl chlorides and chlorofluoromethanes at 157 and 193 nm,» *J. Chem. Phys.*, vol. 94, p. 2669–2674, 1991.
- [83] J. C. Loison and L. Ley, « Kinetic study of OH radical reactions with chlorobutane isomers at 298 K,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 296, p. 350–356, 1998.
- [84] F. Markert and O. J. Nielsen, « The reactions of OH radicals with chloroalkanes in the temperature range 295–360 K,» *Chem. Phys. Lett.*, 194, p. 123–127, 1992.
- [85] R. S. Anderson, L. Huang, R. Iannone, A. E. Thompson and J. Rudolph, «Carbon kinetic isotope effects in the gas phase reactions of light alkanes and ethene with the OH Radical at 296 ± 4 K,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 108, p. 11537–11544, 2004.
- [86] B. Rajakumar, D. C. McCabe, R. K. Talukdar and A. R. Ravishankara, «Rate coefficients for the reactions of OH with n-propanol and iso-propanol between 237 and 376 K,» *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 42, p. 10–24, 2010.
- [87] T. J. Dillon, D. Holscher, V. Sivakumaran, A. Horowitz and J. N. Crowley, «Kinetics of the reactions of HO with methanol (210–351 K) and with ethanol (216–368 K),» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 5, p. 349–355, 2000.
- [88] A. Galano, J. R. Alvarez-Idaboy, M. E. Ruiz-Santoyo and A. Vivier-Bunge, «Glycolaldehyde + OH gas phase reaction: a quantum chemistry + CVT/SCT approach,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 109, p. 169–180, 2005.
- [89] C. Zavala-Oseguera, J. R. Alvarez-Idaboy, G. Merino and A. Galano, «OH radical gas phase reactions with aliphatic ethers: a variational transition state theory study,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, p. 13913–13920, 2009.
- [90] R. J. Lin, C. C. Wu, S. Jang and F. Y. Li, «Variation of reaction dynamics for OH hydrogen abstraction from glycine between ab initio levels of theory,» *J. Mol. Model.*, vol. 16, p. 175–182, 2010.

- [91] M. Szori, C. Fittschen, I. G. Csizmadia and B. Viskolcz, «Allylic H-abstraction mechanism: the potential energy surface of the reaction of propene with OH radical.,» *Chem. Theory Comput.*, vol. 2, p. 1575–1586, 2006.
- [92] Q. Zhang, R. Bell and T. N. Truong, «Ab initio and density functional theory studies of proton transfer reactions in multiple hydrogen bond systems,» *J. Phys. Chem.*, vol. 99, p. 592–599, 1995.
- [93] E. Vöhringer-Martinez, B. Hansmann, H. Hernández, J. S. Francisco, J. Troe and B. Abel, «Water catalysis of a radical-molecule gas-phase reaction,» *Science*, vol. 315, p. 497 – 501, 2007.
- [94] Y. Ogawa, S. Imazeki, H. Yamaguchi, H. Matsuura, I. Harada and T. Shimanouchi, «Vibration Spectra and Rotational Isomerism of Chain Molecules. VII. 1-Chloro-, 1-Bromo-, and 1-Iodopropanes, and 1-Chloro-, 1-Bromo-, and 1-Iodobutanes,» *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 91, p. 748–767, 1978.
- [95] S. Melandri, W. Caminati, L. B. Favero, A. Millemaggi and P. G. Favero, «A microwave free jet absorption spectrometer and its first applications,» *J. Mol. Struct.*, vol. 352/353, p. 253–258, 1995.
- [96] S. Fagerland, T. Rydland, R. Stølevik and R. Seip, «Conformation and molecular structure of 1-chlorobutane as determined by gas-phase electron diffraction and molecular mechanics calculations,» *J. Mol. Struct.*, vol. 1983, p. 339–346, 1983.
- [97] K. Aarset, K. Hagen, R. Stølevik and C. Sæbø Per, «Molecular structure and conformational composition of 1-Chlorobutane, 1-Bromobutane, and 1-Iodobutane as determined by gas-phase electron diffraction and ab initio calculations,» *Struct. Chem.*, vol. 6, p. 197–205, 1995.
- [98] A. J. Barnes, M. L. Evans and H. E. Hallam, «Infrared cryogenic studies: Part 15. Chloroalkanes in argon matrices,» *J. Mol. Struct.*, vol. 99, p. 235–245, 1983.
- [99] P. Dagaut, R. Liu, T. J. Wallington and M. J. Kurylo, «Kinetic measurements of the gas-phase reactions of hydroxyl radicals with hydroxy ethers, hydroxy ketones, and keto ethers,» *J. Phys. Chem.*, vol. 93, p. 7838–7840, 1989.
- [100] P. K. Chowdhury, H. P. Upadhyaya, P. D. Naik and J. P. Mittal, «ArF laser photodissociation dynamics of hydroxyacetone: LIF observation of OH and its reaction rate with the parent,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 351, p. 201–207, 2002.
- [101] J. J. Orlando, G. S. Tyndall, J. M. Fracheboud, E. G. Estupinan, S. Haberkorn and A. Zimmer, «The rate and mechanism of the gas-phase oxidation of hydroxyacetone,» *Atmos. Environ.*, vol. 33, p. 1621–1629, 1999.
- [102] T. J. Dillon, A. Horowitz, D. Holscher, J. N. Crowley, L. Vereecken and J. Peeters, «Reaction of HO with hydroxyacetone (HOCH₂C(O)CH₃): rate coefficients (233–363 K) and mechanism,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 8, p. 236–246, 2006.

- [103] M. Baasandorj, S. Griffith, S. Dusanter and P. S. Stevens, «Experimental and theoretical studies of the kinetics of the OH + Hydroxyacetone reaction as a function of temperature,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, p. 10495–10502, 2009.
- [104] N. D. Vu, V. Khamaganov, V. S. Nguyen, S. A. Carl and J. Peeters, «Absolute rate coefficient of the gas-phase reaction between hydroxyl radical (OH) and Hydroxyacetone: investigating the effects of temperature and pressure,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 117, p. 12208–12215, 2013.
- [105] S. A. Peirone, P. M. Cometto and S. I. Lane, «OH-initiated photooxidations of 1-Pentene and 2-Methyl-2-propen-1-ol: mechanism and yields of the primary carbonyl products,» *ChemPhysChem*, vol. 15, p. 3848–3854, 2014.
- [106] E. Jiménez, T. Gierczak, H. Stark, J. B. Burkholder and A. R. Ravishankara, «Reaction of OH with HO₂NO₂ (Peroxynitric Acid): rate coefficients between 218 and 335 K and product yields at 298 K,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 108, p. 1139–1149, 2004.
- [107] J. Thiebaud and C. Fittschen, «Near infrared cw-CRDS coupled to laser photolysis: spectroscopy and kinetics of the HO₂ radical,» *Appl. Phys. B*, vol. 85, p. 383–389, 2006.
- [108] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi and J. Troe, «Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of Ox, HOx, NOx and SOx species,» *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 4, p. 1461–1738, 2004.
- [109] T. J. Wallington, L. M. Skewes and W. O. Siegl, «A relative rate study of the reaction of Cl atoms with a series of chloroalkanes at 295 K,» *J. Phys. Chem.*, vol. 93, p. 3649–3651, 1989.
- [110] R. G. Prinn, J. Huang, R. F. Weiss, D. M. Cunnold, P. J. Fraser, P. G. Simmonds, A. McCulloch, C. Harth, P. Salameh, S. O'Doherty, R. H. J. Wang, L. Porter and B. R. Miller, «Evidence for significant variations of atmospheric hydroxyl radicals in the last two decades,» *Science*, vol. 292, p. 1882–1888, 2001.
- [111] U. Platt and C. Janssen, «Observation and role of the free radicals NO₃, ClO, BrO and IO in the troposphere,» *Faraday Discuss.*, vol. 100, p. 175–198, 1995.
- [112] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), «1995 IPCC GWP values - Intergovernmental Panel on Climate Change in its Second Assessment Report,» 1995.
- [113] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), «IPCC Fifth Assessment Report (AR5),» 2014.
- [114] S. Pinnock, M. D. Hurley, K. P. Shine, T. J. Wallington and T. J. Smyth, «Radiative forcing of climate by hydrochlorofluorocarbons and hydrofluorocarbons,» *J. Geophys. Res. Atmos.*, vol. 100, p. 23227–23238, 1995.
- [115] M. R. Dash and B. Rajakumar, «Experimental and theoretical rate coefficients for the gas-phase reaction of β-pinene with OH radical,» *Atmos. Environ.*, vol. 79, p. 161–171, 2013.

- [116] J. J. Bufalini, T. A. Walter and M. M. Bufalini, «Ozone formation potential of organic compounds,» *Environ. Sci. and Tech.*, vol. 10, p. 908–912, 1976.
- [117] Air Quality Planning and Standards, U.S. Environmental Protection Agency, «Regulatory Impact Analysis of the Final Revisions to the National Ambient Air Quality Standards for Ground-Level Ozone,» 2015.
- [118] D. W. Schindler, «Effects of acid rain on freshwater ecosystems,» *Science*, vol. 239, p. 149–157, 1988.
- [119] J. N. Galloway, G. E. Likens and M. E. Hawley, «Acid precipitation: natural versus anthropogenic components,» *Science*, vol. 226, p. 829–831, 1984.
- [120] F. A. A. M. de Leeuw, «Assessment of the atmospheric hazards and risks of new chemicals: procedures to estimate "hazard potentials",» *Chemosphere*, vol. 27, p. 1313–1328, 1993.
- [121] V. Vaida, H. G. Kjaergaard and K. J. Feierabend, «Hydrated complexes: relevance to atmospheric chemistry and climate,» *Int. Rev. Phys. Chem.*, vol. 22, p. 203–219, 2003.
- [122] A. Morita, Y. Kanaya and J. S. Francisco, «Uptake of the HO₂ radical by water: molecular dynamics calculations and their implications for atmospheric modeling,» *J. Geophys. Res. Atmos.*, vol. 109, p. D09201-1 – D09201-10, 2004.
- [123] W. R. Stockwell, «On the HO₂ + HO₂ reaction: Its misapplication in atmospheric chemistry models,» *J. Geophys. Res. Atmos.*, vol. 100, p. 11695–11698, 1995.
- [124] H. O. Leung, M. D. Marshall, R. D. Suenram and F. J. Lovas, «Microwave spectrum and molecular structure of the N₂-H₂O complex,» *J. Chem. Phys.*, vol. 90, p. 700–712, 1989.
- [125] P. G. Sennikov, S. K. Ignatov and O. Schrems, «Complexes and clusters of water relevant to atmospheric chemistry: H₂O complexes with oxidants,» *Chem. Phys. Chem.*, vol. 6, p. 392–412, 2005.
- [126] A. Galano, M. Narciso-Lopez and M. Francisco-Marquez, «Water complexes of important air pollutants: geometries, complexation energies, concentrations, infrared spectra, and intrinsic reactivity,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, p. 5796–5809, 2010.
- [127] R. J. Buszek, J. S. Francisco and J. M. Anglada, «Water effects on atmospheric reactions,» *Int. Rev. Phys. Chem.*, vol. 30, p. 335 – 369, 2011.
- [128] S. Aloisio and J. S. Francisco, «Radical–Water complexes in earth's atmosphere,» *Acc. Chem. Res.*, vol. 33, p. 825 – 830, 2000.
- [129] V. Vaida, «Perspective: Water cluster mediated atmospheric chemistry,» *J. Chem. Phys.*, vol. 135, p. 020901, 2011.
- [130] M. Staikova and D. J. Donaldson, «Water complexes as catalysts in atmospheric reactions,» *Phys. Chem. Earth. Part C. Sol.-Terr. Planet. Sci.*, vol. 26, p. 473–478, 2001.

- [131] K. Morokuma and C. Muguruma , «Ab initio molecular orbital study of the mechanism of the gas phase reaction $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$: Importance of the second water molecule,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, p. 10316–10317, 1994.
- [132] C. E. Kolb, J. T. Jayne, D. R. Worsnop, M. J. Molina, R. F. Meads and A. A. Viggiano, «Gas phase reaction of sulfur trioxide with water vapor,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, p. 10314–10315, 1994.
- [133] R. Steudel, «Sulfuric acid from sulfur trioxide and water—a surprisingly complex reaction,» *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 34, p. 1313–1315, 1995.
- [134] S. Aloisio and J. S. Francisco, «Existence of a hydroperoxy and water ($\text{HO}_2\text{-H}_2\text{O}$) radical complex,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 102, p. 1899–1902, 1998.
- [135] E. Vöhringer-Martinez , E. Tellbach, M. Liessmann and B. Abel, «Role of water complexes in the reaction of propionaldehyde with OH radicals,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, p. 9720–9724, 2010.
- [136] C. Iuga, J. R. Alvarez-Idaboy, L. Reyes and A. Vivier, «Can a single water molecule really catalyze the acetaldehyde + OH reaction in tropospheric conditions?,» *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, p. 3112 – 3115, 2010.
- [137] I. Smith, «Single-molecule catalysis,» *Science*, vol. 315, p. 470 – 471, 2007.
- [138] M. Placet, C. O. Mann, R. O. Gilbert and M. J. Niefer, «Emissions of ozone precursors from stationary sources: a critical review,» *Atmos. Environ.*, vol. 34, p. 2183–2204, 2000.
- [139] R. F. Sawyer, R. A. Harley, S. H. Cadle, J. M. Norbeck, R. Slott and H. A. Bravo, «Mobile sources critical review: 1998 NARSTO assessment,» *Atmos. Environ.*, vol. 34, p. 2161–2181, 2000.
- [140] G. Legreid, S. Reimann, M. Steinbacher, D. Staehel and K. Stemmler, «Measurements of OVOCs and NMHCs in a Swiss highway tunnel for estimation of road transport emissions,» *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, p. 7060–7066, 2007.
- [141] F. Ma and M. A. Hanna, «Biodiesel production: a review,» *Bioresour. Technol.*, vol. 70, p. 1–15, 1999.
- [142] W. V. Kirstine and I. E. Galbally, «Ethanol in the environment: a critical review of its roles as a natural product, a biofuel, and a potential environmental pollutant,» *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, p. 1735–1779, 2012.
- [143] A. Demirbas , «Progress and recent trends in biodiesel fuels,» *Energy Convers. Manag.* , vol. 50, p. 14–34, 2009.
- [144] K. Dircks, Recent Advances in Fuel Cells for Transportation Application, EVS15, Brussels, 1998.
- [145] C. Lamy, J. -M. Léger and S. Srinivasan, «Direct methanol fuel cells—from a 20th century electrochemists’ dream to a 21st century emerging technology, in: J.O.M. Direct methanol fuel cells—from a 20th century electrochemists’ dream to a 21st century emerging technology,» *de Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 3*, New York, Plenum Press, 2003, p. 53–117.

- [146] G. Knig, M. Brunda, H. Puxbaum, C. N. Hewitt and S. C. Duckham, «Relative contribution of oxygenated hydrocarbons to the total biogenic VOC emissions of selected mid-European agricultural and natural plant species,» *Atmos. Environ.*, vol. 29, p. 861–874, 1995.
- [147] J. Kesselmeier and M. Staudt, «Biogenic volatile organic compounds (VOC): an overview on emission, physiology and ecology,» *J. Atmos. Chem.*, vol. 33, p. 23–88, 1999.
- [148] R. J. Shannon, M. A. Blitz, A. Goddard and D. E. Hear, «Accelerated chemistry in the reaction between the hydroxyl radical and methanol at interstellar temperatures facilitated by tunnelling,» *Nat. Chem.*, vol. 5, p. 745 – 749, 2013.
- [149] J. C. Gómez Martín, R. L. Caravan, M. A. Blitz, D. E. Heard and J. M. C. Plane, «Low temperature kinetics of the $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$ reaction,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 118, p. 2693–2701, 2014.
- [150] M. Antiñolo, M. Agfflndez, E. Jimnez, B. Ballesteros, A. Canosa, G. El Dib, J. Albaladejo and J. Cernicharo, «Reactivity of OH and CH_3OH between 22 and 64 K: modeling the gas phase production of CH_3O in barnard 1b,» *Astrophys. J.*, vol. 823, p. 25–32, 2016.
- [151] W. Siebrand, Z. Smedarchina, E. Martínez-Núñez and A. Fernández-Ramos, «Methanol dimer formation drastically enhances hydrogen abstraction from methanol by OH at low temperature,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, p. 22712 – 22718, 2016.
- [152] R. L. Caravan, R. J. Shannon, T. Lewis, M. A. Blitz and D. E. Heard, «Measurements of rate coefficients for reactions of OH with ethanol and propan-2-ol at very low temperatures,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 119, p. 7130–7137, 2015.
- [153] E. Jiménez, M. Antiñolo, B. Ballesteros, A. Canosa and J. Albaladejo, «First evidence of the dramatic enhancement of the reactivity of methyl formate (HC(O)OCH_3) with OH at temperatures of the interstellar medium: a gas-phase kinetic study between 22 K and 64 K,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, p. 2183–2191, 2016.
- [154] F. J. Hernández, J. T. Brice, C. M. Leavitt, G. A. Pino and G. E. Douberly, «Infrared spectroscopy of $\text{OH}\cdots\text{CH}_3\text{OH}$: Hydrogen-bonded intermediate along the hydrogen abstraction reaction path,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 119, p. 8125 – 8132, 2015.
- [155] R. J. Shannon, R. L. Caravan, M. A. Blitz and D. E. Heard , «A combined experimental and theoretical study of reactions between the hydroxyl radical and oxygenated hydrocarbons relevant to astrochemical environments,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, p. 3466–3478, 2014.
- [156] R. Kevin E. and P. Hobza, «Assessment of the MP2 method, along with several basis sets, for the computation of interaction energies of biologically relevant hydrogen bonded and dispersion bound complexes,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, p. 8257–8263, 2007.
- [157] C. E. Kolb, J. T. Jayne, D. R. Worsnop, M. J. Molina, R. F. Meads and A. A. Viggiano, «Gas phase reaction of sulfur trioxide with water vapor,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, p. 10314 – 10315., 1994.

- [158] W. Chao, J. T. Hsieh, C. H. Chang and J. J. M. Lin, «Direct kinetic measurement of the reaction of the simplest Criegee intermediate with water vapor,» *Science*, vol. 347, p. 751–754, 2015.
- [159] T. R. Lewis, M. A. Blitz, D. E. Heard and P. W. Seakins, «Direct evidence for a substantive reaction between the Criegee intermediate, CH₂OO, and the water vapour dimer,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, p. 4859 – 4863, 2015.
- [160] N. Goldman, R. S. Fellers, C. Leforestier and R. J. Saykally, «Water dimers in the atmosphere: Equilibrium constant for water dimerization from the VRT (ASP-W) potential surface,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 105, p. 515–519, 2001.
- [161] K. Pfeilsticker, A. Lotter, C. Peters and H. Bosc, «Atmospheric detection of water dimers via near-infrared absorption,» *Science*, vol. 300, p. 2078–2080, 2003.
- [162] B. Ruscic, «Active thermochemical tables: Water and water dimer,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 117, p. 11940 – 11953, 2013.
- [163] P. G. Sennikov, S. K. Ignatov and O. Schrems, «Complexes and clusters of water relevant to atmospheric chemistry: H₂O complexes with oxidants,» *ChemPhysChem*, vol. 6, p. 392 – 412, 2005.
- [164] M. A. Allodi, M. E. Dunn, J. Livada, K. N. Kirschner and G. C. Shields, «Do hydroxyl radical–water clusters, OH (H₂O)_n, n= 1– 5, exist in the atmosphere?,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 110, p. 13283 – 13289, 2006.
- [165] F. J. Hernández, J. Brice, C. Leavitt, T. Liang, P. Raston, G. A. Pino and G. E. Douberly, «Mid-infrared signatures of hydroxyl containing water clusters: Infrared laser Stark spectroscopy of OH–H₂O and OH(D₂O)_n (n= 1-3),» *J. Chem. Phys.*, vol. 143, p. 164304-1 – 164304-12, 2015.
- [166] U. Buck and F. Huisken, «Infrared spectroscopy of size-selected water and methanol clusters,» *Chem. Rev.*, vol. 100, p. 3863–3890, 2000.
- [167] R. A. Jara-Toro, F. J. Hernández, R. A. Taccone, S. I. Lane and G. A. Pino, «Water catalysis of the reaction between methanol and OH at 294 K and the atmospheric implications,» *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 56, p. 2166–2170, 2017.
- [168] M. J. e. a. Frisch, *Gaussian 09, Revision D.01. Gaussian, Inc.*, Wallingford, 2009.
- [169] D. L. Thomsen, T. Kurtn, S. Jørgensen, T. J. Wallington, S. B. Baggesen, C. Aalling and H. G. Kjaergaard, «On the possible catalysis by single water molecules of gas-phase hydrogen abstraction reactions by OH radicals,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, p. 12992 – 12999, 2012.
- [170] J. T. Jodkowski, M. T. Rayez, J. C. Rayez, T. Bérces and S. Dóbé, «Theoretical study of the kinetics of the hydrogen abstraction from methanol. 3. Reaction of methanol with hydrogen atom, methyl, and hydroxyl radicals,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 103, p. 3750 – 3765, 1999.

- [171] S. Xu and M. C. Lin, «Theoretical study on the kinetics for OH reactions with CH₃OH and C₂H₅OH,» *Proc. Combust. Inst.*, vol. 31, p. 159–166, 2007.
- [172] J. Zheng and D. G. Truhlar, «Multi-path variational transition state theory for chemical reaction rates of complex polyatomic species: ethanol+ OH reactions,» *Faraday Discuss.*, vol. 157, p. 59–88, 2012.
- [173] A. Galano, J. R. Alvarez-Idaboy, G. Bravo-Pérez and M. E. Ruiz-Santoyo, «Gas phase reactions of C 1–C₄ alcohols with the OH radical: A quantum mechanical approach,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, p. 4648–4662, 2002.
- [174] P. L. Raston, T. Liang and G. E. Douberly, «Anomalous λ -doubling in the infrared spectrum of the hydroxyl radical in helium nanodroplets,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 117, p. 8103–8110, 2013.
- [175] K. V. L. N. Sastry, J. Vanderlinde, D. Donovan, I. Mukhopadhyay and K. K. Gupta, «Determination of the dipole moment of ¹³C methanol by microwave Stark spectroscopy,» *J. Mol. Spec.*, vol. 168, p. 374–383, 1994.
- [176] S. A. Clough, Y. Beers, G. P. Klein and L. S. Rothman, «Dipole moment of water from Stark measurements of H₂O, HDO, and D₂O,» *J. Chem. Phys.*, vol. 59, p. 2254–2259, 1973.
- [177] T. R. Dyke, K. M. Mack and J. S. Muentzer, «The structure of water dimer from molecular beam electric resonance spectroscopy,» *J. Chem. Phys.*, vol. 66, p. 498–510, 1977.
- [178] W. Zhang, B. Du and Z. Qin, «Catalytic Effect of Water, Formic Acid, or Sulfuric Acid on the Reaction of Formaldehyde with OH Radicals,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 118, p. 4797–4807, 2014.
- [179] D. L. Thomsen, T. Kurtén, S. Jørgensen, T. J. Wallington, S. B. Baggesen, C. Aalling and H. G. Kjaergaard, «On the possible catalysis by single water molecules of gas-phase hydrogen abstraction reactions by OH radicals,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, p. 12992–12999, 2012.
- [180] J. M. Anglada and J. Gonzalez, «Different catalytic effects of a single water molecule: the gas-phase reaction of formic acid with hydroxyl radical in water vapor,» *ChemPhysChem*, vol. 10, p. 3034–3045, 2009.
- [181] C. Iuga, J. R. Alvarez-Idaboy and A. Vivier-Bunge, «Single water-molecule catalysis in the glyoxal+ OH reaction under tropospheric conditions: Fact or fiction? A quantum chemistry and pseudo-second-order computational kinetic study,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 501, p. 11–15, 2010.
- [182] T. Zhang, W. Wang, C. Li, Y. Du and J. Lü, «Catalytic effect of a single water molecule on the atmospheric reaction of HO₂+ OH: fact or fiction? A mechanistic and kinetic study,» *RSC Adv.*, vol. 3, p. 7381–7391, 2013.
- [183] J. Elm, M. Bilde and K. V. Mikkelsen, «Influence of nucleation precursors on the reaction kinetics of methanol with the OH radical,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 117, p. 6695–6701, 2013.

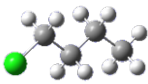
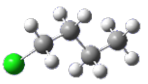
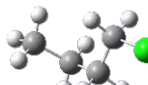
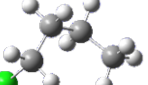
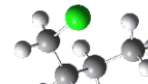
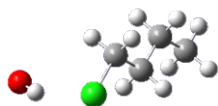
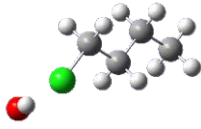
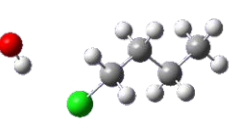
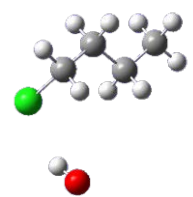
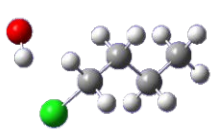
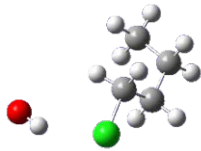
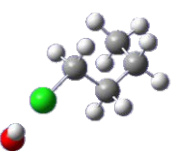
- [184] E. E. Greenwald, S. W. North, Y. Georgievskii and S. J. Klippenstein, «A two transition state model for radical-molecule reactions: a case study of the addition of OH to C₂H₄,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 109, p. 6031–6044, 2005.
- [185] W. H. Miller, «Tunneling corrections to unimolecular rate constants, with application to Formaldehyde,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 101, p. 6810–6814, 1979.
- [186] M. L. Coote, M. A. Collins and L. Radom, «Calculation of accurate imaginary frequencies and tunnelling coefficients for hydrogen abstraction reactions using IRCmax,» *Mol. Phys.*, vol. 101, p. 1329–1338, 2003.
- [187] C. J. Doubleday, K. Bolton and W. L. Hase, «Direct dynamics study of the stereomutation of cyclopropane,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 119, p. 5251–5252, 1997.
- [188] C. J. Doubleday, K. Bolton and W. L. Hase, «Direct dynamics quasiclassical trajectory study of the thermal stereomutations of cyclopropane,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 102, p. 3648–3658, 1998.
- [189] B. C. Dian, G. G. Brown, K. O. Douglass and B. H. Pate, «Measuring picosecond isomerization kinetics via broadband microwave spectroscopy,» *Science*, vol. 320, p. 924–928, 2008.
- [190] L. Upakarasamy and W. L. Hase, «Theoretical and computational studies of non-RRKM unimolecular dynamics,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, p. 2236–2253, 2009.
- [191] B. K. Carpenter, «Nonstatistical dynamics in thermal reactions of polyatomic molecules,» *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 56, p. 57–89, 2005.
- [192] U. Lourderaj and W. L. Hase, «Theoretical and computational studies of non-RRKM unimolecular dynamics,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, p. 2236–2253, 2009.
- [193] X. Ma and W. L. Hase, «Perspective: chemical dynamics simulations of non-statistical reaction dynamics,» *Phil. Trans. R. Soc. A*, vol. 375, p. 20160204-1 – 20160204-20, 2017.
- [194] R. Spezia, E. Martínez-Nuñez, S. Vazquez and W. L. Hase, «Theoretical and computational studies of non-equilibrium and non-statistical dynamics in the gas phase, in the condensed phase and at interfaces,» *Phil. Trans. R. Soc. A*, vol. 375, p. 20170035-1 – 20170035-10, 2017.
- [195] D. J. Jacob, B. D. Field, Q. Li, D. R. Blake, J. de Gouw, C. Warneke, A. Hansel, A. Wisthaler, H. B. Singh and A. Guenther, «Global budget of methanol: Constraints from atmospheric observations,» *J. Geophys. Res. [Atmos.]*, vol. 110, p. D08303-1 – D08303-17, 2005.
- [196] D. B. Millet, A. Guenther, D. A. Siegel, N. B. Nelson, H. B. Singh, J. A. de Gouw, C. Warneke, J. Williams, G. Eerdeken, V. Sinha, T. Karl, F. Flocke, E. Apel, D. D. Riemer, P. I. Palmer and M. Barkley, «Global atmospheric budget of acetaldehyde: 3-D model analysis and constraints from in-situ and satellite observations,» *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 10, p. 3405–3425, 2010.
- [197] V. Naik, A. M. Fiore, L. W. Horowitz, H. B. Singh, C. Wiedinmyer, A. Guenther, J. A. de Gouw, D. B. Millet, P. D. Goldan, W. C. Kuster and A. Goldstein, «Observational constraints on the global atmospheric budget of ethanol,» *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 10, p. 5361–5370, 2010.

- [198] T. Stavrakou, A. Guenther, A. Razavi, L. Clarisse, C. Clerbaux, P. -F. Coheur, D. Hurtmans, F. Karagulian, M. De Maziere, C. Vigouroux, C. Amelynck, N. Schoon, Q. Laffineur, B. Heinesch, M. Aubinet, C. Rinsland and J. -F. Muller, «First space-based derivation of the global atmospheric methanol emission fluxes,» *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 11, p. 4873 – 4898, 2011.
- [199] C. Vigouroux, T. Stavrakou, C. Whaley, B. Dils, V. Dufлот, C. Hermans, N. Kumps, J. -M. Metzger, F. Scolas, G. Vanhaelewyn, J. -F. Muller, D. B. A. Jones, Q. Li and M. De Maziere, «FTIR time-series of biomass burning products (HCN, C₂H₆, C₂H₂, CH₃OH, and HCOOH) at Reunion Island (21° S, 55° E) and comparisons with model data,» *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 12, p. 10367 – 10385, 2012.
- [200] W. V. Kirstine and I. E. Galbally, «Ethanol in the environment: a critical review of its roles as a natural product, a biofuel, and a potential environmental pollutant,» *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, p. 1735–1779, 2012.
- [201] W. V. Kirstine and I. E. Galbally, «The global atmospheric budget of ethanol revisited,» *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 12, p. 545–555, 2012.
- [202] M. A. H. Khan, H. Glaubes, A. Kent, T. G. Harrison, A. Foulds, C. J. Percival and D. E. Shallcross, «An estimate of the global budget and distribution of ethanol using a global 3-D atmospheric chemistry transport model STOCHEM-CRI,» *Trans. R. Soc. S. Afr.*, vol. 72, p. 174–183, 2017.
- [203] D. B. Millet, D. J. Jacob, T. G. Custer, J. A. de Gouw, A. H. Goldstein, T. Karl, H. B. Singh, B. C. Sive, R. W. Talbot, C. Warneke and J. Williams, «New constraints on terrestrial and oceanic sources of atmospheric methanol,» *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 8, p. 6887–6905, 2008.

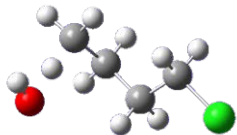
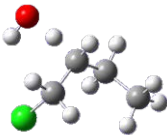
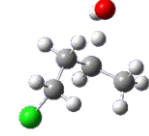
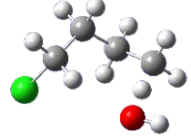
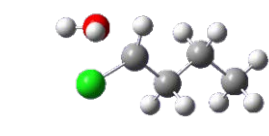
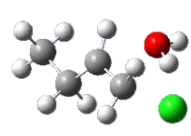
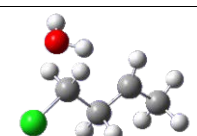
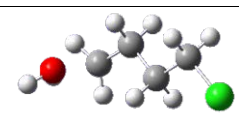
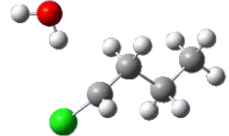
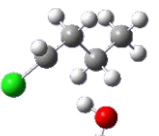
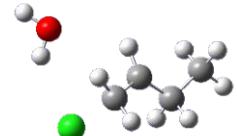
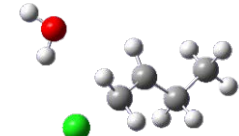
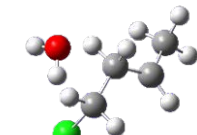
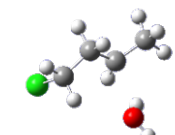
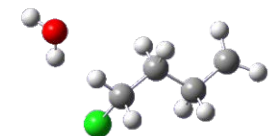
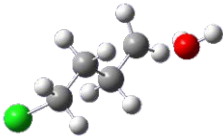
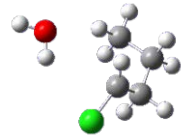
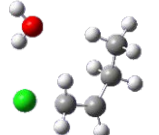
ANEXOS

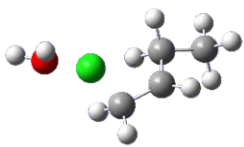
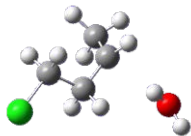
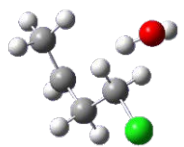
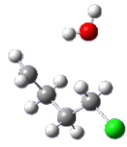
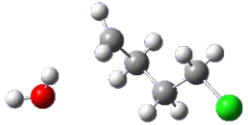
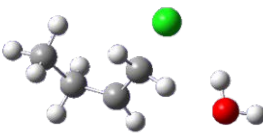
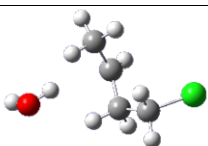
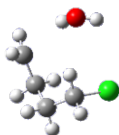
ANEXO I. PUNTOS ESTACIONARIOS Y ENERGÍAS RELATIVAS DE LOS CANALES DE LA REACCIÓN $C_4H_9Cl + \bullet OH$

Tabla 1A. Complejos prereactivos, complejos producto y estados de transición involucrados en las reacciones entre C_4H_9Cl y $\bullet OH$. Todos los cálculos fueron realizados al nivel de teoría BHandHLYP/6-311++G(d,p) con el programa Gaussian09.^[168]

Reactante	Estructura	Reactante	Estructura
C_4H_9Cl (tt)		C_4H_9Cl (gt)	
C_4H_9Cl (tg)		C_4H_9Cl (gg)	
C_4H_9Cl (gg')		$CR_{tt-\alpha 1}$ $CR_{tt-\gamma 1}$	
$CR_{tt-\beta 1}$ $CR_{tt-\delta 1}$		$CR_{gt-\alpha 1}$	
$CR_{gt-\alpha 2}$ $CR_{gt-\gamma 1}$ $CR_{gt-\beta 1}$ $CR_{gt-\delta 2}$ $CR_{gt-\gamma 3}$		$CR_{gt-\beta 2}$ $CR_{gt-\gamma 2}$ $CR_{gt-\delta 1}$	
$CR_{tg-\alpha 1}$ $CR_{tg-\delta 1}$		$CR_{tg-\beta 1}$ $CR_{tg-\gamma 1}$ $CR_{tg-\delta 2}$	

Reactante	Estructura	Reactante	Estructura
CR _{tg} -β2		CR _{tg} -γ2	
CR _{gg} -β1 CR _{gg} -γ1 CR _{gg} -δ1		TS _{tt} -α1	
TS _{tt} -β1		TS _{tt} -γ1	
TS _{tt} -δ1		TS _{gt} -α1	
TS _{gt} -α2		TS _{gt} -β1	
TS _{gt} -β2		TS _{gt} -γ1	
TS _{gt} -γ2		TS _{gt} -δ1	
TS _{gt} -δ2		TS _{gt} -δ3	
TS _{tg} -α1		TS _{tg} -β1	
TS _{tg} -β2		TS _{tg} -γ1	
TS _{tg} -γ2		TS _{tg} -δ1	

Reactante	Estructura	Reactante	Estructura
TS _{tg-δ2}		TS _{gg-β1}	
TS _{gg-γ1}		TS _{gg-δ1}	
CP _{tt-α1}		CP _{tt-β1}	
CP _{tt-γ1}		CP _{tt-δ1}	
CP _{gt-α1}		CP _{gt-α2}	
CP _{gt-β1}		CP _{gt-β2}	
CP _{gt-γ1}		CP _{gt-γ2}	
CP _{gt-δ1}		CP _{gt-δ2} CP _{gt-δ3}	
CP _{tg-α1}		CP _{tg-β1}	

Reactante	Estructura	Reactante	Estructura
CP _{tg} -β2		CP _{tg} -γ1	
CP _{tg} -γ2		CP _{tg} -δ1	
CP _{tg} -δ2		CP _{gg} -β1	
CP _{gg} -γ1		CP _{gg} -δ1	

ANEXO II. ENERGÍAS RELATIVAS DE LAS REACCIONES ENTRE C₄H₉Cl CON EL RADICAL •OH

Tabla 2A. Energías relativas (($\Delta E + ZPE$), en kcal mol⁻¹) para los puntos estacionarios de la reacción C₄H₉Cl + •OH para las conformaciones más estables (*aa* y *ga*). Todos los cálculos fueron realizados al nivel de teoría BHandHLYP/6-311++G(d,p) con el conjunto de programas Gaussian09.^[168] En rojo se muestran las energías relativas con corrección de la mismas al nivel de teoría CCSD(T)/6-311++G(d,p).

Reactantes	CR _{(aa)-i}	TS _{(aa)-i}	CP _{(aa)-i}
C ₄ H ₉ Cl (<i>aa</i>) + •OH (0.0)	CR _{aa-α1}	TS _{aa-α1}	CP _{aa-α1}
	-2,3	4,4	-16,9
	(-2,6)	(0,8)	(-17,1)
	CR _{aa-β1}	TS _{aa-α1}	CP _{aa-α1}
-2,3	3,8	-19,4	
(-2,6)	(0,3)	(-19,6)	
CR _{aa-γ1}	TS _{aa-α1}	CP _{aa-α1}	
-2,3	3,5	-17,0	
(-2,6)	(0,8)	(-17,2)	
CR _{aa-δ1}	TS _{aa-α1}	CP _{aa-α1}	
-2,3	5,5	-13,7	
(-2,6)	(3,0)	(-13,9)	
Reactantes	CR _{(ga)-i}	TS _{(ga)-i}	CP _{(ga)-i}
C ₄ H ₉ Cl (<i>gt</i>) + •OH (0.0)	CR _{ga-α1}	TS _{ga-α1}	CP _{ga-α1}
	-2,3	4,5	-16,6
(-2,7)	(1,0)	(-16,9)	
CR _{ga-α2}	TS _{ga-α2}	CP _{ga-α2}	

	-2,4 (-2,7)	4,6 (0,9)	-16,5 (-16,8)
	CR _{ga-β1} -2,3 (-2,7)	TS _{ga-β1} 3,7 (0,8)	CP _{ga-β1} -20,1 (-20,5)
	CR _{ga-β2} -2,3 (-2,6)	TS _{ga-β2} 4,0 (0,5)	CP _{ga-β2} -19,8 (-20,1)
	CR _{ga-γ1} -2,3 (-2,7)	TS _{ga-γ1} 3,8 (0,7)	CP _{ga-γ1} -18,1 (-18,5)
	CR _{ga-γ2} -2,4 (-2,7)	TS _{ga-γ2} 2,9 (0,0)	CP _{ga-γ2} -17,4 (-17,9)
	CR _{ga-δ1} -2,3 (-2,6)	TS _{ga-δ1} 5,5 (3,0)	CP _{ga-δ1} -15,2 (-15,6)
	CR _{ga-δ2} -0,8 (-1,2)	TS _{ga-δ2} 4,9 (2,5)	CP _{ga-δ1} -14,2 (-14,6)
	CR _{ga-δ3} -2,4 (-2,7)	TS _{ga-δ3} 5,9 (3,5)	CP _{ga-δ1} -14,2 (-14,2)

ANEXO III. CURVAS DE CALIBRACIÓN

Las curvas de calibración obtenidas por GC-FID para los ROHs y compuestos de referencia, se muestran en la Figura 1A y 2A. En todos los casos se observa una dependencia lineal con una mayor sensibilidad del método de detección en los compuestos de referencia, debido a la mayor cantidad de átomos de C, como se esperaba para la detección por FID. La intercepción para el caso de los ROHs, se debe al método de calibración utilizado, cuya elección se vuelve más relevante a menor sensibilidad analítica. Se probaron varios métodos de integración, incluyendo una integración manual, para la cual la intercepción se reduce considerablemente, pero aumenta la dispersión de los datos. Sin embargo, se obtuvieron los mismos coeficientes de velocidad independientemente del método de integración utilizado para construir la curva de calibración. Por lo tanto, se eligió un método automático para minimizar la dispersión y tener la mejor precisión posible del método analítico.

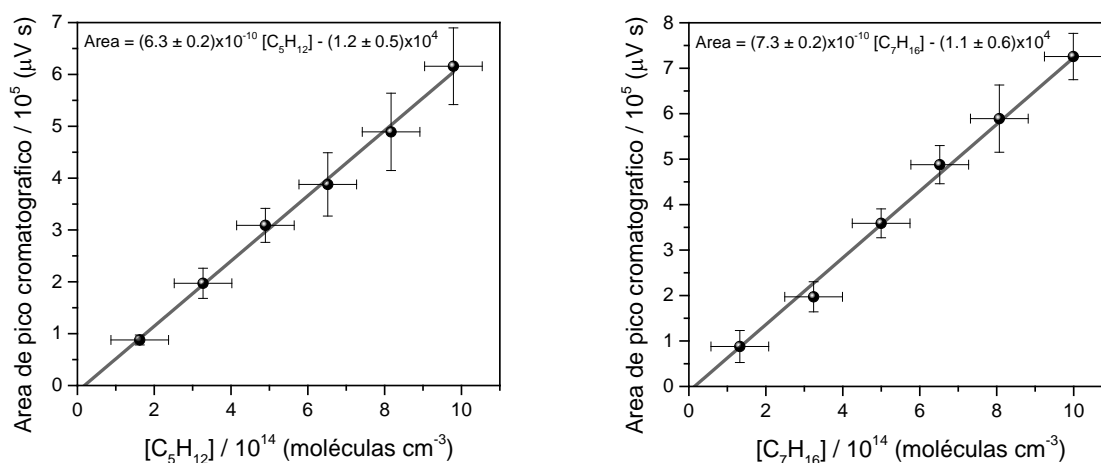


Figura 1A. Curvas de calibración del método GC-FID, para los compuestos de referencia: C₅H₁₂ (izquierda) y C₇H₁₆ (derecha).

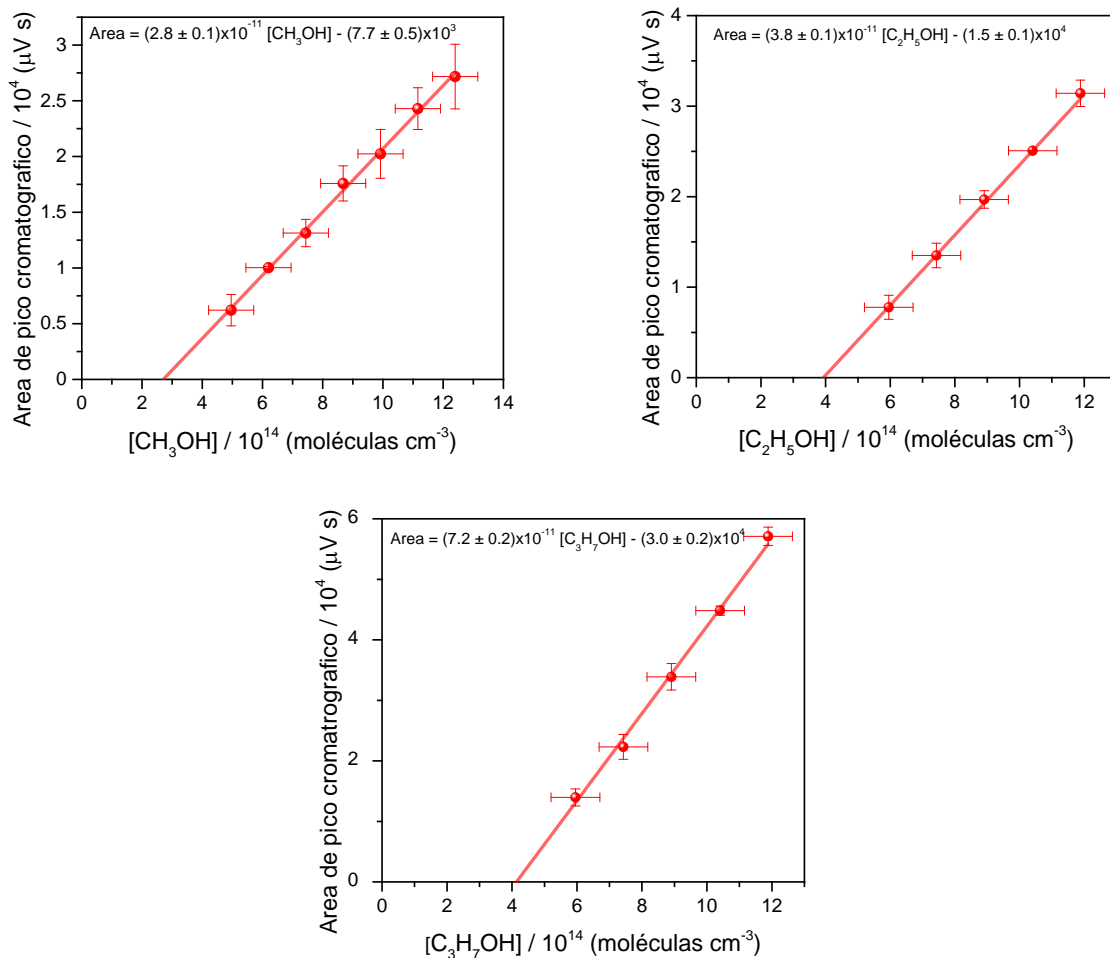


Figura 2A. Curvas de calibración del método GC-FID, para los ROHs: CH_3OH (superior izquierda), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (superior derecha) y $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (inferior).

Lo importante aquí es que las concentraciones de los compuestos en la mayoría de los experimentos van desde concentraciones iniciales de $9,2 \times 10^{14}$ moléculas cm^{-3} hasta concentraciones finales de 7×10^{14} moléculas cm^{-3} , debido a la baja conversión de los reactantes. La sensibilidad del método en este intervalo limitado de concentraciones es constante. El límite de cuantificación (LQ) se determinó de acuerdo con $LQ = \frac{10I}{S}$, donde I y S son la desviación estándar de la intersección y la pendiente de la curva de calibración, respectivamente. Entonces, $LQ_{\text{C}_5\text{H}_{12}} = 7,9 \times 10^{13}$ moléculas cm^{-3} , $LQ_{\text{C}_7\text{H}_{16}} = 8,2 \times 10^{13}$ moléculas cm^{-3} , $LQ_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1,8 \times 10^{14}$ moléculas cm^{-3} , $LQ_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 2,6 \times 10^{14}$ moléculas cm^{-3} y $LQ_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}} = 2,8 \times 10^{14}$ moléculas cm^{-3} , los cuales se encuentran por debajo de los intervalos de concentración cuantificados en este trabajo.

Cada punto en la curva de calibración se determinó por cuadruplicado y las barras de error corresponden a $\pm 2\sigma_{n-1}$. La precisión del método se determinó como

la desviación estándar relativa media <RSD> de todos los datos utilizados para construir las curvas de calibración, <RSD> $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ = 0,06, <RSD> $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ = 0,04, <RSD> CH_3OH = 0,05, <RSD> $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ = 0,06 y <RSD> $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ = 0,04. Con respecto a la exactitud, se hace la comparación de los coeficientes de velocidad extrapolados a %H_R = 0 obtenidos en este trabajo con los valores más aceptados informados en la literatura, lo cual arroja una precisión de nuestra determinación dentro del 7% del valor recomendado.

ANEXO IV. INCERTEZAS Y ERRORES

Cada coeficiente de velocidad a diferente %H_R se determinó dos o tres veces. El error asociado corresponde al doble de la desviación estándar ($2\sigma_{n-1}$) de los dos o tres valores experimentales, determinados independientemente. Para el caso de determinaciones simples, los errores de los coeficientes de velocidad se calcularon según la siguiente ecuación:

$$\Delta k_{COV} = \left[\left(\frac{\Delta S}{S} \right) + \left(\frac{\Delta k_{Ref}}{k_{Ref}} \right) \right] * k_{COV} \quad (\text{Ec. 1A})$$

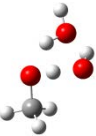
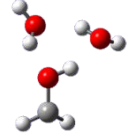
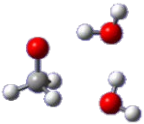
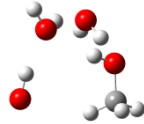
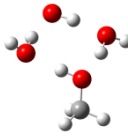
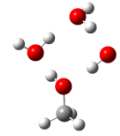
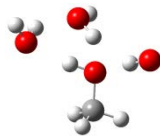
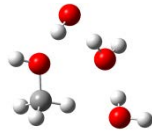
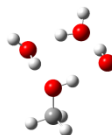
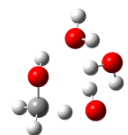
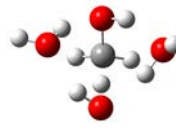
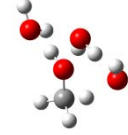
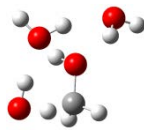
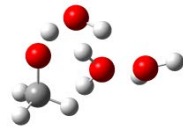
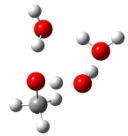
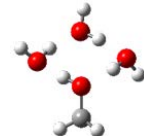
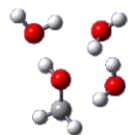
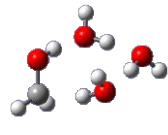
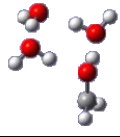
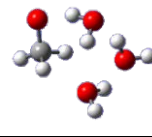
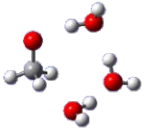
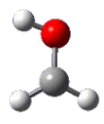
Donde ΔS es $2\sigma_{n-1}$ de la pendiente (S) de los gráficos típicos de $\ln\left(\frac{[COV]_0}{[COV]_t}\right)$ frente a $\ln\left(\frac{[Ref]_0}{[Ref]_t}\right)$, obtenidas del ajuste de mínimos cuadrados, k_{Ref} y Δk_{Ref} representan, respectivamente, el coeficiente de velocidad de la reacción de referencia y su incertidumbre asociada.

Las incertidumbres experimentales en nuestras determinaciones están asociadas con la relación señal/ruido en las mediciones de las áreas de los picos cromatográficos y en el muestreo. Por otro lado, las incertidumbres sistemáticas podrían ser causadas principalmente por tres fuentes: un inadecuado método de integración de las áreas cromatográficas, una resolución cromatográfica insuficiente (que no es el caso en este trabajo) y la interferencia debida a algunas hipotéticas reacciones secundarias; aunque estas reacciones son despreciables debido a la baja concentración de las especies químicas resultantes en la conversión obtenida. Estimamos que en nuestras mediciones hay una incertidumbre entre 10-20% debido a errores sistemáticos que podrían agregarse al coeficiente de velocidad reportado.

ANEXO V. ESTRUCTURAS OPTIMIZADAS DE LOS PUNTOS ESTACIONARIOS EN LAS REACCIONES ROH_s + •OH

Tabla 3A. Complejos prerreactivos, complejos producto, estados de transición y productos involucrados en las reacciones entre CH₃OH y •OH bajo condiciones secas y con una o dos moléculas de H₂O, y la nomenclatura asociada. Todos los cálculos fueron realizados al nivel de teoría CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ con el programa Gaussian09.^[168]

Reactante	Estructura	Reactante	Estructura
C•OH-W		C1-W	
C2-W		C•OH-WW	
C1-WW		C2-WW	
CR		TSα	
TS0		CPα	
CP0		CRα1-W	
CRα2-W		CR0-W	
TSα1-W		TSα2-W	

Reactante	Estructura	Reactante	Estructura
TS ₀ -W		CP _{α1} -W CP _{α2} -W	
CP ₀ -W		CR _{α1} -WW	
CR _{α2} -WW		CR _{α3} -WW	
CR _{α4} -WW		CR ₀₁ -WW	
CR ₀₂ -WW		TS _{α1} -WW	
TS _{α2} -WW		TS _{α3} -WW	
TS _{α4} -WW		TS ₀₁ -WW	
TS ₀₂ -WW		CP _{α1} -WW	
CP _{α2} -WW		CP _{α3} -WW	
CP _{α4} -WW		CP ₀₁ -WW	
CP ₀₂ -WW		Pro _α	


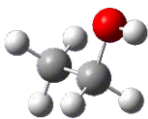

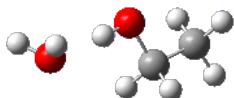
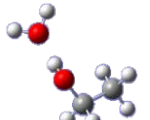
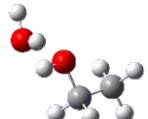
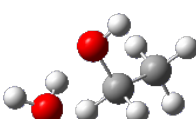
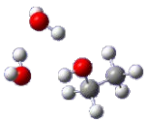
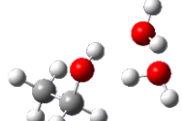
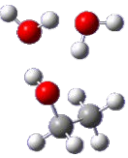
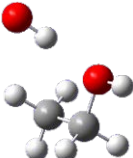
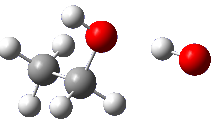
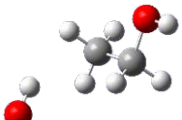
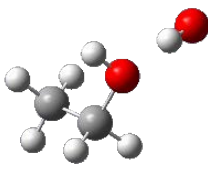
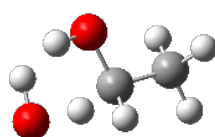
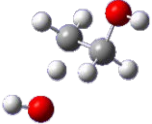
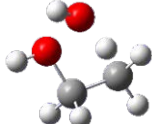
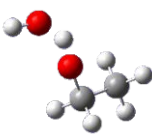
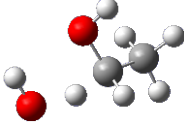
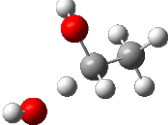
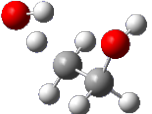
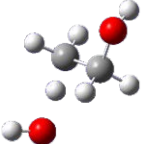
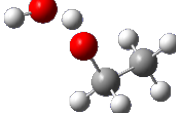
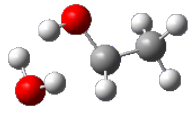
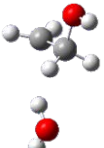
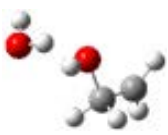
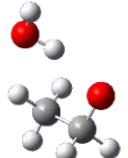
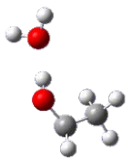
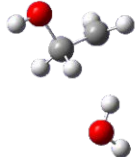
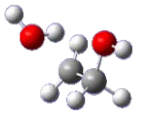
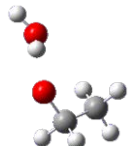
Reactante	Estructura
Pro _o	

Tabla 4A. Complejos prereactivos, complejos producto, estados de transición y productos involucrados en las reacciones entre C₂H₅OH y •OH bajo condiciones secas y con una o dos moléculas de H₂O, y la nomenclatura asociada. Todos los cálculos fueron realizados al nivel de teoría CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ con el programa Gaussian09.^[168]

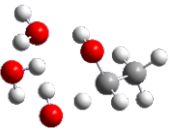
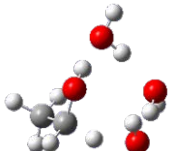
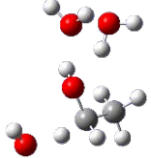
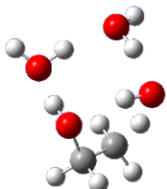
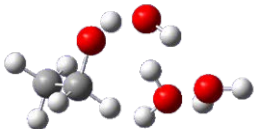
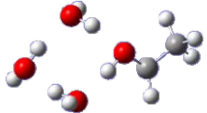
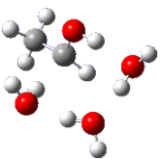
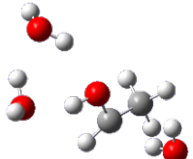
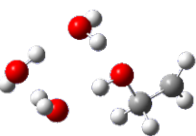
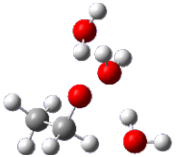
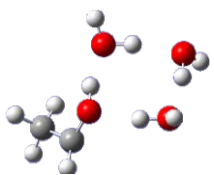
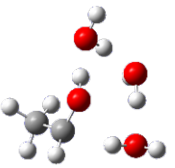
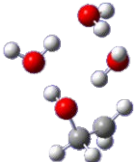
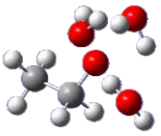
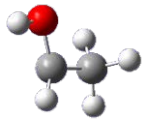
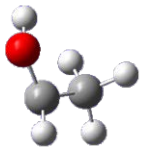
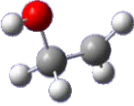
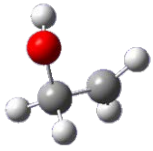
Reactante	Estructura	Reactante	Estructura
Etanol-1		Etanol-2	
C ₁ -W		C ₂ -W	
C ₃ -W		C ₄ -W	
C ₁ -WW		C ₂ -WW	
C ₃ -WW		CR _{α,β1}	
CR _{α2}		CR _{β2}	

Reactante	Estructura	Reactante	Estructura
$CR_{\alpha,\beta 3}$		$TS_{\alpha 1}$	
$TS_{\beta 1}$		$TS_{\beta 2}$	
$TS_{o 1}$		$TS_{\alpha 2}$	
$TS_{\alpha 3}$		$TS_{\beta 3}$	
$TS_{\beta 4}$		$TS_{o 2}$	
$CP_{\alpha 1}$		$CP_{\beta 1}$	
$CP_{\beta 2}$		$CP_{o 1}$	
$CP_{\alpha 2}$		$CP_{\beta 1}$	
$CP_{\beta 2}$		$CP_{o 1}$	

Reactante	Estructura	Reactante	Estructura
CR _{α1} -W		CR _{α2} -W CR _{β1} -W	
CR _{β2} -W CR _{β3} -W		CR _{α1} -W	
CR _{α3} -W		CR _{α4} -W	
CR _{α5} -W CR _{β4} -W		CR _{β5} -W	
CR _{α2} -W		CR _{α3} -W	
TS _{α1} -W		TS _{α2} -W	
TS _{β1} -W		TS _{β2} -W	

Reactante	Estructura	Reactante	Estructura
TS _{β3} -W		TS ₀₁ -W	
TS _{α3} -W		TS _{α4} -W	
TS _{α5} -W		TS _{β4} -W	
TS _{β5} -W		TS ₀₂ -W	
TS ₀₃ -W		CP _{α1} -W	
CP _{α2} -W		CP _{β1} -W	
CP _{β2,3} -W		CP ₀₁ -W	
CP _{α3-5} -W		CP _{β4,5} -W	
CP _{02,3} -W		CR _{α1} -WW	

Reactante	Estructura	Reactante	Estructura
CR _{α2} -WW		CR _{α3} -WW CR _{β1} -WW	
CR _{α4} -WW CR _{β2} -WW		CR ₀₁ -WW	
CR _{α5} -WW		CR _{α6} -WW	
CR _{α7} -WW		CR _{α8} -WW	
CR _{β3} -WW		CR ₀₂ -WW	
TS _{α1} -WW		TS _{α2} -WW	
TS _{α3} -WW		TS _{α4} -WW	
TS _{β1} -WW		TS _{β2} -WW	
TS ₀₁ -WW		TS _{α5} -WW	

Reactante	Estructura	Reactante	Estructura
$TS_{\alpha 6}$ -WW		$TS_{\alpha 7}$ -WW	
$TS_{\alpha 8}$ -WW		$TS_{\beta 3}$ -WW	
TS_{02} -WW		$CP_{\alpha 1,2}$ -WW	
$CP_{\alpha 3}$ -WW		$CP_{\alpha 4}$ -WW	
$CP_{\beta 1,2}$ -WW		CP_{01} -WW	
$CP_{\alpha 5,6,8}$ -WW		$CP_{\alpha 7}$ -WW	
$CP_{\beta 3}$ -WW		CP_{02} -WW	
$Pro_{\alpha 1}$		$Pro_{\alpha 2}$	
$Pro_{\beta 1}$		$Pro_{\beta 2}$	

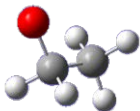
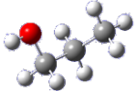
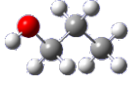
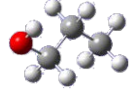
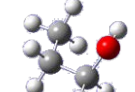
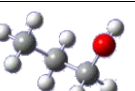
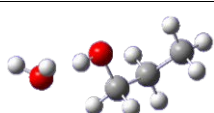
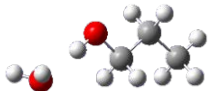
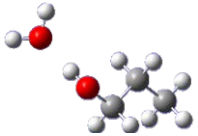
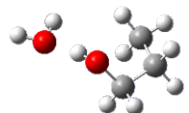
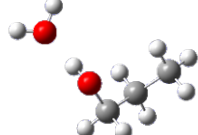
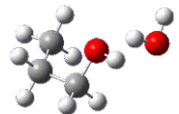
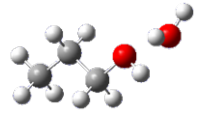
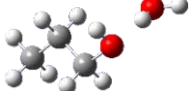
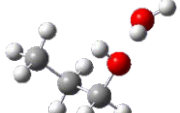
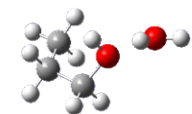
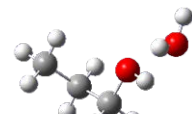
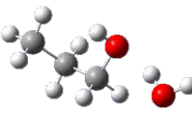
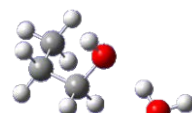
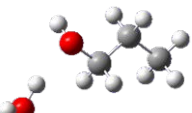
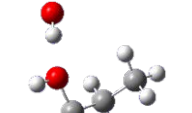
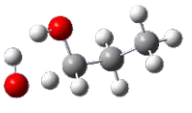
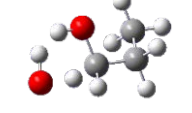
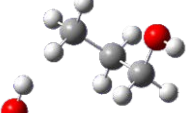
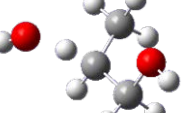
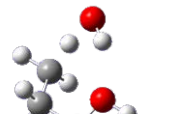
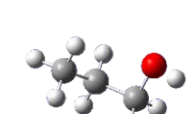
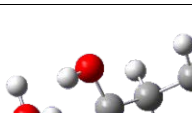
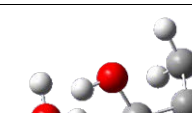
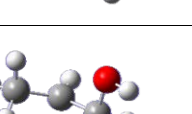
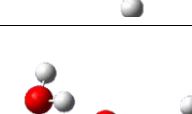
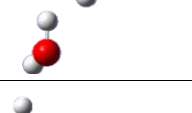
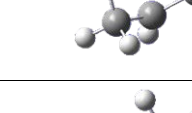
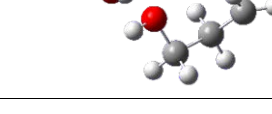
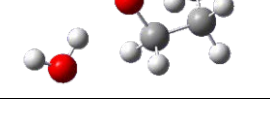
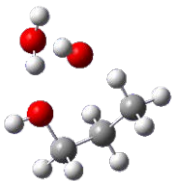
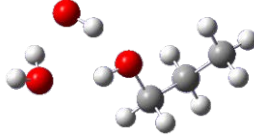
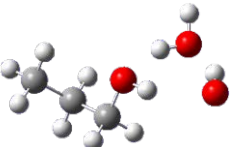
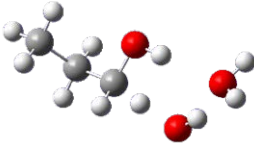
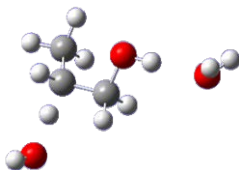
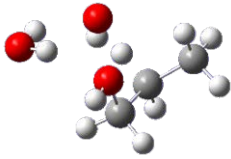
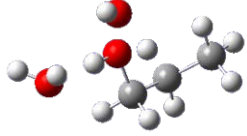
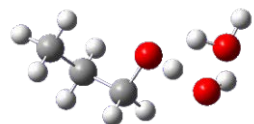
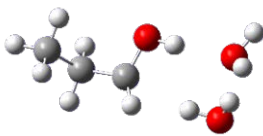
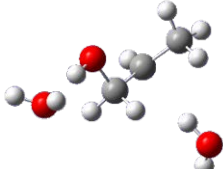
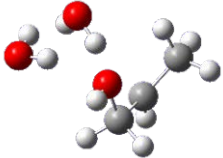
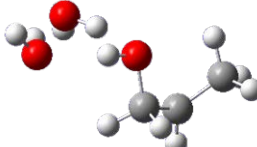
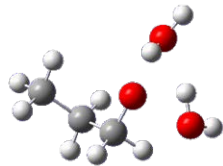
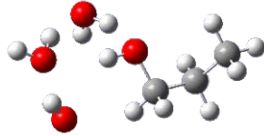
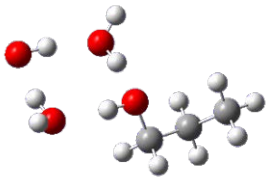
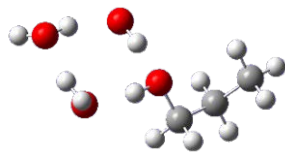
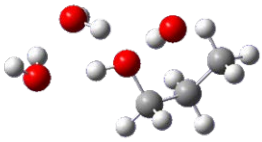
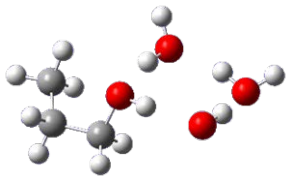
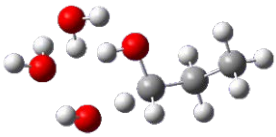
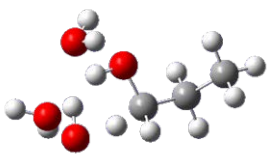
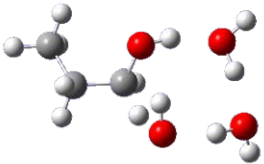
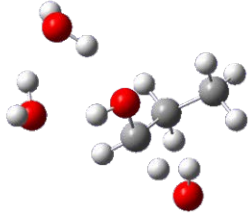
Reactante	Estructura
Pro ₀₁	



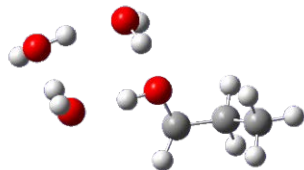
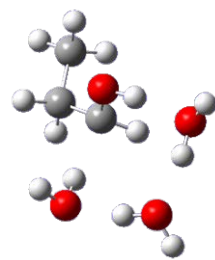
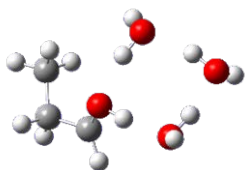
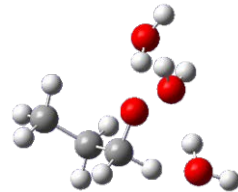
Tabla 5A. Complejos prereactivos, complejos producto, estados de transición y productos involucrados en las reacciones entre C₃H₇OH y •OH bajo condiciones secas y con una o dos moléculas de H₂O, y la nomenclatura asociada. Todos los cálculos fueron realizados al nivel de teoría CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ con el programa Gaussian09.^[168]

Reactante	Estructura	Reactante	Estructura
C ₃ H ₇ OH-1		C ₃ H ₇ OH-2	
C ₃ H ₇ OH-3		C ₃ H ₇ OH-4	
C ₃ H ₇ OH-5		C ₁ -W	
C ₂ -W		C ₃ -W	
C ₄ -W		C ₅ -W	
C ₆ -W		C ₇ -W	
C ₈ -W		C ₉ -W	

Reactante	Estructura	Reactante	Estructura
C ₁₀ -W		C ₁₁ -W	
C ₁₂ -W		C ₁₃ -W	
C ₁₄ -W		CR _{α,β,γ,δ}	
TS _{α1}		TS _{α2}	
TS _{β1}		TS _{β2}	
TS _{γ1}		TS _{o1}	
CP _{α1}		CP _{α2}	
CP _{β1}		CP _{β1}	
CP _{γ1}		CP _{o1}	
CR _{α1} -W		CR _{β1} -W	

Reactante	Estructura	Reactante	Estructura
CR _{β2} -W		CR _{β3} -W	
CR _{α1} -W		TS _{α1} -W	
TS _{β1} -W		TS _{β2} -W	
TS _{β3} -W		TS _{α1} -W	
CP _{α1} -W		CP _{β1} -W	
CP _{β2} -W		CP _{β3} -W	

Reactante	Estructura	Reactante	Estructura
CP ₀₁ -W		CR _{α1} -WW	
CR _{α2} -WW		CR _{α3} -WW	
CR _{α4} -WW		CR ₀₁ -WW	
TS _{α1} -WW		TS _{α2} -WW	
TS _{α3} -WW		TS _{α4} -WW	

Reactante	Estructura	Reactante	Estructura
TS ₀₁ -WW		CP _{α1} -WW	
CP _{α2} -WW		CP _{α3} -WW	
CP _{α4} -WW		CP ₀₁ -WW	

ANEXO VI. ENERGIAS RELATIVAS DE LAS REACCIONES ENTRE ROHs CON EL RADICAL •OH

Tabla 6A. Energías relativas (($\Delta E + ZPE$), en kcal mol⁻¹) para los puntos estacionarios de la reacción •OH + CH₃OH sin agua. Todos los cálculos fueron realizados al nivel de teoría CCSD/aug-cc-pVDZ en el conjunto de programas Gaussian09.^[168]

Reactantes	CR	TS _i	CP _i
•OH + CH ₃ OH (0,0)	-4,82	TS _α	CP _α
		0,36	-25,25
		TS _o	CP _o
		3,29	-16,28

Tabla 7A. Energías relativas (($\Delta E + ZPE$), en kcal mol⁻¹) para los puntos estacionarios de la reacción •OH + CH₃OH con una molécula de agua. Todos los cálculos fueron realizados al nivel de teoría CCSD/aug-cc-pVDZ en el conjunto de programas Gaussian09.^[168]

Reactantes	CR _{i-W}	TS _{i-W}	CP _{i-W}
C•OH -W + CH ₃ OH (0,00)	CR _{α1-W} -6,74	TS _{α1-W} -2,23	CP _{α1-W} -28,73
•OH + C _{1-W} (-0,01)	CR _{α2-W} -2,87	TS _{α2-W} -0,91	CP _{α2-W} -28,73
•OH + C _{2-W} (-0,39)	CR _{o1-W} -7,96	TS _{o1-W} 1,32	CP _{o1-W} -18,86

Tabla 8A. Energías relativas ($(\Delta E + ZPE)$, en kcal mol^{-1}) para los puntos estacionarios de la reacción $\bullet\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH}$ con dos moléculas de agua. Todos los cálculos fueron realizados al nivel de teoría CCSD/aug-cc-pVDZ en el conjunto de programas Gaussian09.^[168]

Reactantes	CR _i -WW	TS _i -WW	CP _i -WW
$\text{C}\bullet\text{OH-W} + \text{C}_1\text{-W}$ (0,0) $\text{C}\bullet\text{OH-W} + \text{C}_2\text{-W}$ (-0,37)	CR _{α1} -WW	TS _{α1} -WW	CP-a-1-WW
	-9,88	-7,59	-34,24
	CR _{α2} -WW	TS _{α2} -WW	CP _{α2} -WW
	-13,33	-8,93	-28,88
	CR _{α3} -WW	TS _{α3} -WW	CP _{α3} -WW
	-13,58	-7,83	-33,32
CR _{α4} -WW	TS _{α4} -WW	CP _{α4} -WW	
-10,18	-4,33	-34,28	
CR _{o1} -WW	TS _{o1} -WW	CP _{o1} -WW	
-8,10	-0,92	-21,97	
CR _{o2} -WW	TS _{o2} -WW	CP _{o2} -WW	
-13,16	-3,43	-27,72	

Tabla 9A. Energías relativas ($(\Delta E + ZPE)$, en kcal mol^{-1}) para los puntos estacionarios de la reacción $\bullet\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sin agua. Todos los cálculos fueron realizados al nivel de teoría CCSD/aug-cc-pVDZ en el conjunto de programas Gaussian09.^[168]

Reactantes	CR_i	TS_i	CP_i
$\bullet\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH-1}$ (0,0)	$\text{CR}_{\alpha,\beta,o}$ -5,23	$\text{TS}_{\alpha 1}$ -1,18	$\text{CP}_{\alpha 1}$ -24,13
		$\text{TS}_{\beta 1}$ 3,74	$\text{CP}_{\beta 1}$ -18,98
		$\text{TS}_{o 1}$ 3,07	$\text{CP}_{o 1}$ -16,60
	$\text{CR}_{\beta 2}$ -0,88	$\text{TS}_{\beta 2}$ 0,60	$\text{CP}_{\beta 2}$ -15,49
	$\bullet\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH-2}$ (0,0)	$\text{CR}_{\alpha 2}$ -5,14	$\text{TS}_{\alpha 2}$ -1,91
$\text{TS}_{\alpha 3}$ -1,45			$\text{CP}_{\alpha 3}$ -25,90
$\text{CR}_{\beta,o}$ -5,27		$\text{TS}_{\beta 3}$ -1,44	$\text{CP}_{\beta 3}$ -20,02
		$\text{TS}_{\beta 4}$ 2,66	$\text{CP}_{\beta 4}$ -16,70

		TS _{o2}	CP _{o2}
		2,55	-16,34

Tabla 10A. Energías relativas (($\Delta E + ZPE$), en kcal mol⁻¹) para los puntos estacionarios de la reacción $\bullet\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ con una molécula de agua. Todos los cálculos fueron realizados al nivel de teoría CCSD/aug-cc-pVDZ en el conjunto de programas Gaussian09.^[168]

Reactantes	CR _i -W	TS _i -W	CP _i -W
$\text{C}\bullet\text{OH}-\text{W} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-1$ (0,0) $\bullet\text{OH} + \text{C}_1-\text{W}$ (-0,13) $\bullet\text{OH} + \text{C}_2-\text{W}$ (-0,09)	CR _{α} -W	CR _{α1} -W	CR _{α1} -W
	-7,81	-2,83	-25,94
		CR _{α2} -W	CR _{α2} -W
		-4,66	-30,07
	CR _{β1} -W	TS _{β1} -W	CP _{β1} -W
	-6,96	-1,54	-21,77
	CR _{β2} -W	TS _{β2} -W	CP _{β2} -W
	-11,84	0,22	-23,60
	CR _{β3} -W	TS _{β3} -W	CP _{β3} -W
	-12,96	2,55	-23,64
CR _{o1} -W	TS _{o1} -W	CP _{o1} -W	
-8,36	0,87	-19,18	

$C_{\bullet OH-W} + C_2H_5OH-2$ (0,0) $\bullet OH + C_3-W$ (-1,06) $\bullet OH + C_4-W$ (-0,66) $\bullet OH + C_5-W$ (-1,10)	$CR_{\alpha 1-W}$ -7,10	$TS_{\alpha 1-W}$ -4,42	$CP_{\alpha 1-W}$ -29,65
	$CR_{\alpha 2-W}$ -3,39	$TS_{\alpha 2-W}$ -2,59	$CP_{\alpha 2-W}$ -25,89
	$CR_{\alpha 3-W}$ -7,43	$TS_{\alpha 3-W}$ -2,36	$CP_{\alpha 3-W}$ -29,96
	$CR_{\beta 4-W}$ -7,43	$TS_{\beta 4-W}$ -1,41	$CP_{\beta 4-W}$ -22,19
	$CR_{\beta 5-W}$ -8,64	$TS_{\beta 5-W}$ -2,05	$CP_{\beta 5-W}$ -23,51
	$CR_{o 2-W}$ -8,22	$TS_{o 2-W}$ 0,41	$CP_{o 2-W}$ -19,20
	$CR_{o 3-W}$ -8,45	$TS_{o 3-W}$ 0,15	$CP_{o 3-W}$ -19,18

Tabla 11A. Energías relativas ($(\Delta E + ZPE)$, en kcal mol⁻¹) para los puntos estacionarios de la reacción $\bullet\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ con dos moléculas de agua. Todos los cálculos fueron realizados al nivel de teoría CCSD/aug-cc-pVDZ en el conjunto de programas Gaussian09.^[168]

Reactantes	CR _i -W	TS _i -W	CP _i -W
$\text{C}\bullet_{\text{OH}-W} + \text{C}_1\text{-W}$ (0,0) $\text{C}\bullet_{\text{OH}-W} + \text{C}_2\text{-W}$ (0,04)	CR _{α1} -W -10,15	CR _{α1} -W -9,55	CR _{α1} -W -34,24
	CR _{α2} -W -14,05	CR _{α2} -W -11,11	CR _{α2} -W -35,39
	CR _{α3} -W -13,95	CR _{α3} -W -9,42	CR _{α3} -W -34,75
	CR _{α4} -W -10,66	CR _{α4} -W -6,07	CR _{α4} -W -29,36
	CR _{β1} -W -13,95	TS _{β1} -W -6,96	CP _{β1} -W -28,89
	CR _{β2} -W -10,66	TS _{β2} -W -4,45	CP _{β2} -W -29,60
	CR _{o1} -W -13,52	TS _{o1} -W -3,50	CP _{o1} -W -21,00
$\text{C}\bullet_{\text{OH}-W} + \text{C}_1\text{-W}$ (0,0)	CR _{α5} -W -9,88	TS _{α5} -W -9,51	CP _{α5} -W -34,04

$C\cdot_{OH-W} + C_3-W$ (-0,79)	$CR_{\alpha 6-W}$ -14,08	$TS_{\alpha 6-W}$ -10,96	$CP_{\alpha 6-W}$ -35,23
$C\cdot_{OH-W} + C_4-W$ (-0,39)	$CR_{\alpha 7-W}$ -13,92	$TS_{\alpha 7-W}$ -9,29	$CP_{\alpha 7-W}$ -34,63
$C\cdot_{OH-W} + C_5-W$ (-0,82)	$CR_{\alpha 8-W}$ -10,58	$TS_{\alpha 8-W}$ -6,24	$CP_{\alpha 8-W}$ -34,00
	$CR_{\beta 3-W}$ -14,15	$TS_{\beta 3-W}$ -7,72	$CP_{\beta 3-W}$ -28,72
	$CR_{o 2-W}$ -8,65	$TS_{o 2-W}$ 5,7	$CP_{o 2-W}$ -21,84

Tabla 12A. Energías relativas ($(\Delta E + ZPE)$, en kcal mol^{-1}) para los puntos estacionarios de la reacción $\bullet OH + C_3H_7OH-1$ sin agua. Todos los cálculos fueron realizados al nivel de teoría CCSD/aug-cc-pVDZ en el conjunto de programas Gaussian09.^[168]

Reactantes	CR_i	TS_i	CP_i
$\bullet OH + C_3H_7OH-1$ (0,0)	$CR_{\alpha,\beta,\gamma,o}$ -5,46	$TS_{\alpha 1}$ -1,43	$CP_{\alpha 1}$ -23,88
		$TS_{\alpha 2}$ -1,68	$CP_{\alpha 2}$ -24,10
		$TS_{\beta 1}$ 0,52	$CP_{\beta 1}$ -19,04

		TS _{β2} 1,06	CP _{β2} -21,72
		TS _{γ1} -0,22	CP _{γ1} -20,35
		TS _{o1} 2,95	CP _{o1} -16,89
		TS _{β3} -1,44	CP _{β3} -20,02
		TS _{β4} 2,66	CP _{β4} -16,70
		TS _{o2} 2,55	CP _{o2} -16,34

Tabla 13A. Energías relativas ($(\Delta E + ZPE)$, en kcal mol^{-1}) para los puntos estacionarios de la reacción $\bullet\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}-1$ con una molécula de agua. Todos los cálculos fueron realizados al nivel de teoría CCSD/aug-cc-pVDZ en el conjunto de programas Gaussian09.^[168]

Reactantes	CR _i	TS _i	CP _i
C•OH-W + C₃H₇OH-1			
(0,0)	CR _{α1}	TS _{α1}	CP _{α1}
•OH + C ₁ -W (-0,23)	-3,16	-3,07	-25,77
•OH + C ₂ -W (-0,22)			
•OH + C ₃ -W (-0,22)	CR _{β1}	TS _{β1}	CP _{β1}
•OH + C ₄ -W (-0,22)	-1,60	0,14	-19,35
•OH + C ₅ -W (-0,22)			
•OH + C ₆ -W (-0,22)	CR _{β2}	TS _{β2}	CP _{β2}
•OH + C ₇ -W (-1,06)	-10,8	-1,04	-21,21
•OH + C ₈ -W (-1,21)			
•OH + C ₉ -W (-1,20)	CR _{β3}	TS _{β3}	CP _{β3}
•OH + C ₁₀ -W (-0,22)	-12,18	-2,07	-25,96
•OH + C ₁₁ -W (-0,22)			
•OH + C ₁₂ -W (-0,22)	CR _{o1}	TS _{o1}	CP _{o1}
•OH + C ₁₃ -W (-0,22)	-8,48	0,73	-19,54
•OH + C ₁₄ -W (-0,22)			

Tabla 14A. Energías relativas ($(\Delta E + ZPE)$, en kcal mol^{-1}) para los puntos estacionarios de la reacción $\bullet\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}-1$ con dos moléculas de agua. Todos los cálculos fueron realizados al nivel de teoría CCSD/aug-cc-pVDZ en el conjunto de programas Gaussian09.^[168]

Reactantes	CR _i	TS _i	CP _i
C•OH-W + C₁-W (0,0)	CR_{α1}	TS_{α1}	CP_{α1}
C•OH-W + C ₂ -W (0,14)	-14,12	-9,89	-34,30
C•OH-W + C ₃ -W (0,06)			
C•OH-W + C ₄ -W (-0,07)	CR_{α2}	TS_{α2}	CP_{α2}
C•OH-W + C ₅ -W (0,00)	-14,12	-11,41	-35,18
C•OH-W + C ₆ -W (-0,53)			
C•OH-W + C ₇ -W (-0,70)	CR_{α3}	TS_{α3}	CP_{α3}
C•OH-W + C ₈ -W (-0,85)	-14,10	-9,78	-34,00
C•OH-W + C ₉ -W (-0,84)			
C•OH-W + C ₁₀ -W (-0,87)	CR_{α4}	TS_{α4}	CP_{α4}
C•OH-W + C ₁₁ -W (-0,79)	-10,69	-6,63	-35,60
C•OH-W + C ₁₂ -W (-0,33)			
C•OH-W + C ₁₃ -W (-0,39)	CR_{o1}	TS_{o1}	CP_{o1}
C•OH-W + C ₁₄ -W (-0,34)	-17,27	-4,42	-22,86