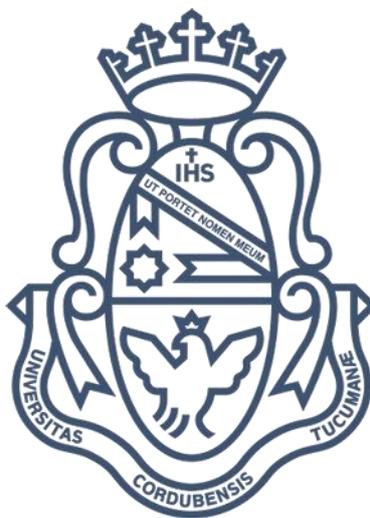


TESIS DE DOCTORADO



*Estudios de procesos químicos en la
Atmósfera. Mecanismos de reacción y
caracterización de compuestos de posible
existencia atmosférica.*

Licenciada en Química
Adriana G. Bossolasco



*Instituto de Investigaciones en Físico-Química de Córdoba
Departamento de Físicoquímica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Nacional de Córdoba,
República Argentina, 2015.*

I N F I Q C

C O N I C E T
U N C

El presente trabajo de Tesis fue realizado en el INFIQC, Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, bajo la dirección del Dr. Fabio E. Malanca y se presenta a consideración de dicha Facultad para optar el grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Dr. Fabio E. Malanca

Comisión evaluadora:

Prof. Dr. Gustavo A. Argüello

Prof. Dra. Ana N. Santiago

Prof. Dra. Alicia V. Veglia

Prof. Dr. Enrique A. San Román

(Evaluador Externo)

Al mayor cómplice de mi vida, mi hermano Javier

"[...] Cuando crees que has aprehendido plenamente cualquier cosa, la cosa lo mismo que un iceberg tiene un pedacito por fuera y te lo muestra, y el resto enorme está más allá de tu límite...."

J. Cortázar

Agradecimientos

“La rayuela se juega con una piedrita que hay que empujar con la punta del zapato. Ingredientes: una acera, una piedrita, un zapato, y un bello dibujo con tiza, preferentemente de colores. En lo alto está el Cielo, abajo está la Tierra, es muy difícil llegar con la piedrita al Cielo, casi siempre se calcula mal y la piedra sale del dibujo. Poco a poco, sin embargo, se va adquiriendo la habilidad necesaria para salvar las diferentes casillas y un día se aprende a salir de la Tierra y remontar la piedrita hasta el Cielo, hasta entrar en el Cielo, lo malo es que justamente a esa altura, cuando casi nadie ha aprendido a remontar la piedrita hasta el Cielo, se acaba de golpe la infancia y se cae en las novelas, en la angustia al divino cohete, en la especulación de otro Cielo al que también hay que aprender a llegar. Y porque se ha salido de la infancia se olvida que para llegar al Cielo se necesitan, como ingredientes, una piedrita y la punta de un zapato.”

J. Cortázar

Así como en la rayuela, la idea de empezar una tesis comenzó como un “juego”, donde en principio se necesitan pocos ingredientes: ganas, un director, un lugar. y a lo largo de ese “juego” día a día, año a año se va adquiriendo la práctica necesaria para avanzar las casillas, con aciertos y errores, aprendiendo de todos y de todo. Hasta que finalmente se llega a la culminación de este juego de esta etapa, al “Doctorado”, y es un juego que ha sido lindo jugar y que no podría haber realizado sin el apoyo (en sentido amplio) de un montón de personas que de distintas maneras han ido formando parte de esto y hoy me permitieron llegar hasta aquí, es por eso que quisiera dar a todas ellas mi humilde gratitud.

En primera instancia quisiera agradecer a las instituciones que hicieron posible mi desarrollo a lo largo de estos años. A la Universidad Nacional de Córdoba, y en particular a la Facultad de Ciencias Químicas por brindarme una educación de excelente nivel y darme el lugar para desarrollar mi trabajo.

A CONICET por el financiamiento brindado durante estos cinco años que hizo posible desarrollar mi tesis de doctorado.

Al departamento de Físicoquímica por abrirme las puertas y darme el lugar de trabajo.

A mi director Fabio, GRACIAS por haberme enseñado la mayor parte del trabajo que presento hoy en estos papeles, por ser una persona de una calidad humana excelente y de la cuál he aprendido un montón de cosas tanto en lo académico como en lo personal. Gracias por trabajar codo a codo conmigo (en ocasiones como si fuéramos dos estudiantes) lo cual fue fundamental para nunca bajar los brazos. GRACIAS por todo, esto no podría haber sido posible sin tu apoyo.

Al grupo de investigación, con los cuáles siempre ha sido agradable trabajar. GRACIAS por la buena onda y el aguante, por hacer que el día a día sea más llevadero y por todas las cosas que he aprendido de cada uno de ustedes. A Gustavo, quien además de ser el director del grupo, siempre ha sido una persona dispuesta a ayudar y con la que se puede charlar de miles de cosas. GRACIAS por todo lo transmitido tanto científica como personalmente.

A Maxi por ser un gran compañero de trabajo y enseñarme la parte “teórica” de esta tesis. GRACIAS por la buena onda de siempre.

Al Ger Palancar por haberme formado allá por el 2009 cuando terminaba mi carrera de Licenciatura, GRACIAS por los conocimientos transmitidos los cuales fueron de utilidad en el desarrollo de mi Tesis y por todas las charlas compartidas.

A mis compañeros del grupo "Malanca", Diana y Alberto, por enseñarme a compartir y siempre confiar en mí. Al resto de los chicos (Walter, Lucia, Facu, Ana, Rodri D, Martin, Juli, Viki, Angel, Mati) por aguantarme, por las juntadas y las charlas.

A toda la gente del departamento de Fisicoquímica, con los cuales he compartido diferentes momentos, por las charlas de "pasillo" que siempre hacen que un día sea más llevadero.

A mis alumnos, de los cuales he aprendido infinidad de cosas.

A la gente "Antártica" con los que tuve la posibilidad de compartir una hermosa experiencia, y en particular a Lau quien además se convirtió en una excelente amiga.

A la gente de orgánica por la buena onda y los momentos compartidos con varios del departamento (Pupí, Claudio, Guido, Fati, etc..).

Al laboratorio PC2A de la Universidad de Lille de Francia y a mi jefa Christa Fittschen por abrirme las puertas y darme la posibilidad de tener una enriquecedora experiencia laboral.

A mis amigas de la Facu (Flaca, Co, Viki Borgo, Iva, Juli de nuevo!) que decirles... las mejores compañeras y amigas de juego. GRACIAS por estar siempre (en la buenas y malas), por el apoyo incondicional, por aguantar todas mis locuras (en sentido amplio) y por todos los momentos compartidos a lo largo de estos 10 años de amistad.

A los muchachos del 202 (Mati Berda, Pablo, Fede) quienes además de ser compañeros de trabajo son grandes amigos. GRACIAS por todas las charlas, almuerzos, cervezas, juntadas.... Y por la buena onda.

A mis amigos de la Facu (Mati Berda de nuevo!, y al negro Charles) excelentes personas, gracias por siempre estar y por todo lo compartido.

A Sol y Daiann, dos personas con las que en este último tiempo tuve la posibilidad de compartir un montón y resultaron ser excelentes amigos. GRACIAS por todos los momentos y por el apoyo.

A mis amigas de la vida (Fer, Dani x 2, Nati, Belén) por ser incondicionales, quienes sin entender lo que hacía siempre estuvieron para escucharme. GRACIAS, porque no hubiera llegado hasta acá sin ustedes, y aunque la vida nos ponga en distintos lugares y nuestros encuentros ya no sean cotidianos, el tiempo no es importante cuando la amistad es sincera.

A mis amigos de la vida (Tin y David) que más que amigos son como hermanos, GRACIAS por el aguante, las charlas de todo tipo, las cosas aprendidas y vividas, y por estar siempre sin importar lo que pase.

A Rodri por haber venido a formar una parte muy especial en esta etapa de tesis y vida. GRACIAS por los momentos, lo aprendido, lo vivido, la complicidad y por seguirme en el juego. GRACIAS por el aguante de todos los días y por ayudarme con el diseño de la tapa de esta tesis.

A mis viejos (Tere y Jorge) por el apoyo y amor incondicional, GRACIAS por haberme dejado siempre elegir, por enseñarme y hacerme la persona quien soy. Infinitas GRACIAS para ustedes.

A mi hermano....por estar siempre presente a lo largo de todo mi vida, porque más allá de las diferencias siempre me ha acompañado. GRACIAS por todo, de verdad.

Quisiera (y espero) no olvidarme de nadie, y si así fuera va mi agradecimiento por haber formado parte de esta etapa.

Va para todos y cada uno de ustedes mis infinitas y humildes GRACIAS.

*“Si no comprendes tus ojos brillarán,
sólo brillarán...”*

L. A. Spinetta

Prefacio

El presente trabajo de tesis aborda el estudio de peroxinitratos (ROONO_2) tanto hidrogenados como fluorados, compuestos que son de interés atmosférico porque actúan como reservorios de radicales peróxido (ROO^\bullet) y NO_2 , que pueden formarse en la degradación de compuestos emitidos a la atmósfera por fuentes tanto biogénicas como antropogénicas, en lugares con altos niveles de contaminación (altas concentraciones de NO_x).

Se presenta la síntesis y caracterización del peroxietoxi formil nitrato (PEFN) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)OONO}_2$, el cual podría formarse a partir de la degradación del formiato de etilo, un compuesto producido por muchas frutas y verduras, y usado industrialmente como insecticida, fungicida, larvicida y pesticida. También se presenta un detallado estudio de la familia de peroxinitratos alquílicos perfluorados de fórmula general $\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{OONO}_2$ con $x=2, 3$ y 4 los cuales podrían ser formados en la degradación de hidroclorofluorocarbonos (HCFCs), hidrofluorocarbonos (HFCs) e hidrofluoroéteres (HFEs), compuestos empleados como refrigerantes, agentes limpiadores, emulsionantes y solventes. La síntesis en el laboratorio de esta familia de peroxinitratos se llevó a cabo fotolizando con luz de 254 nm el precursor fluorado adecuado en presencia de O_2 y NO_2 , en tanto que para el PEFN la síntesis se llevó a cabo a través del ataque de átomos de cloro al formiato de etilo, en presencia de O_2 y NO_2 . La caracterización constó de determinaciones cinéticas de la constante de descomposición térmica, para lo cual se empleó espectroscopia IR, cálculos teóricos, determinación del espectro UV del peroxinitrato, determinación de los perfiles de tiempo de vida atmosférico y la comparación de estas propiedades con peroxinitratos conocidos de estructura similar.

Por último se presenta el estudio de la constante de velocidad entre los radicales $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ y $^\bullet\text{OH}$, una reacción que de acuerdo a los resultados obtenidos presenta una constante de velocidad muy rápida, y que si bien hasta el momento no ha sido incluida en los modelos atmosféricos, podría tener un gran impacto en zonas remotas, en las que las concentraciones de NO_x son bajas y el tiempo de vida de los radicales peróxido aumenta, haciendo posible otras vías de reacción. El estudio se llevó a cabo mediante espectroscopia de cavidad resonante acoplada a fluorescencia inducida por Láser.

Los resultados obtenidos a largo de esta tesis permitieron una mayor comprensión de los mecanismos que operan en la química atmosférica, y aportan nuevos valores de constantes de velocidad de reacciones que puedan ser incluidas en los modelos atmosféricos.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN.....	0
1.1 Compuestos orgánicos volátiles (COVs) en ambientes urbanos y rurales	3
1.2 Los óxidos de nitrógeno.....	5
1.3 Formación de radicales hidroxilo en la tropósfera	6
1.4 Química de COVs en la tropósfera: Formación de Peroxinitratos.....	6
1.5 Características de los peroxinitratos	9
1.5.1. Espectroscopia IR.....	12
1.6 Mediciones y modelado de peroxinitratos en la atmósfera	13
1.7 Objetivos de Investigación.....	16
1.8 Referencias	18

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS.....	22
2.1 REACTIVOS.....	23
2.1.a. Formiato de Etilo ($CH_3CH_2OC(O)H$).....	23
2.1.b. Cloruro de perfluoropropionilo ($CF_3CF_2C(O)Cl$).....	24
2.1.c. Anhídrido heptafluorobutírico ($(CF_3CF_2CF_2C(O))_2O$).....	25
2.1.d. Ioduro de perfluoro n-butilo ($CF_3CF_2CF_2CF_2I$)	26
2.1.e. Cloro (Cl_2)	27
2.1.f. Oxígeno (O_2).....	27
2.1.g. Monóxido de nitrógeno (NO).....	27
2.1.h. Dióxido de nitrógeno (NO_2)	27
2.2 EQUIPAMIENTO Y METODOLOGÍA.....	28
2.2.1. Sistema experimental para la manipulación de los gases.....	28
2.2.2. Reactores empleados para las síntesis	29
a) De peroxinitratos fluorados.....	29
b) De peroxinitratos hidrogenados.....	30
2.2.3. Celdas de trabajo	30
Celdas de IR.....	30
Celda de UV	31



2.2.4. Ampollas de vidrio.....	31
2.2.5. Espectrofotómetro Infrarrojo	31
2.2.6. Espectrofotómetro UV-Vis	31
2.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	32
2.3.1. Metodología de fotólisis y síntesis de peroxinitratos	32
2.3.2. Identificación de los productos.....	33
2.3.3. Determinación de las secciones eficaces de absorción IR de peroxinitratos	33
2.3.4. Estudios de estabilidad térmica de peroxinitratos	34
2.3.4-I Cinética de reacciones unimoleculares y su dependencia con la presión.....	34
2.3.4-II Dependencia de k_{uni} con la temperatura	36
2.3.4-a Diseño experimental	37
2.3.5. Teoría y Cálculos de RRKM (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus)	38
2.3.6. Cálculo de los tiempos de vida de peroxinitratos	43
2.4 Espectroscopia de cavidad resonante (Cavity Ring Down Spectroscopy)	44
2.4.1. Técnica de fotólisis Láser acoplada a CRDS y Fluorescencia inducida por Láser (LIF)	46
2.5 Referencias	51

CAPÍTULO 3

ESTUDIOS CONFORMACIONALES.....53

3.1 CF ₃ CF ₂ OONO ₂ : Pentafluoroetil peroxinitrato (PFEN)	57
3.2 CF ₃ CF ₂ CF ₂ OONO ₂ : Heptafluoropropil peroxinitrato (HFPN)	60
3.3 CF ₃ CF ₂ CF ₂ CF ₂ OONO ₂ : Nonafluorobutil peroxinitrato.	64
3.4 Parámetros Geométricos Generales de los alquil peroxinitratos fluorados	66
3.5 CH ₃ CH ₂ OC(O)OONO ₂ : Peroxiatoxi formil nitrato (PEFN).....	68
3.6 Referencias	72

CAPÍTULO 4

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL PEROXIETOXI FORMIL NITRATO (PEFN), CH₃CH₂OC(O)OONO₂ 74

4.1 Síntesis del PEFN.....	76
4.1.2. Purificación del PEFN.....	78
4.2 Caracterización Espectroscópica.....	79
4.2.1. Espectroscopia IR	79



4.2.2. Espectroscopia UV.....	82
4.2.3. Espectrometría de masas	86
4.3 Estabilidad Térmica	87
4.4 Tiempos de vida térmico y fotoquímico	90
4.5 Referencias	93

CAPÍTULO 5

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PEROXINITRATOS ALQUÍLICOS PERFLUORADOS, $C_xF_{2x+1}OONO_2$. $X=2,3,4$95

5.1 Pentafluoroetil peroxinitrato: $CF_3CF_2OONO_2$	96
5.1.2. Fotooxidación del $CF_3CF_2C(O)Cl$ en presencia de NO_2	96
5.1.3. Síntesis del $CF_3CF_2OONO_2$	103
5.1.3. a- Sección eficaz de absorción IR.....	104
5.1.3. b- Caracterización Espectroscópica UV	105
5.1.4. Estabilidad térmica del $CF_3CF_2OONO_2$	105
5.1.5. Tiempos de vida térmico y fotoquímico.....	108
5.2 Heptafluoropropil peroxinitrato: $CF_3CF_2CF_2OONO_2$	111
5.2.1. Fotólisis del $(CF_3CF_2CF_2C(O))_2O$ en presencia de O_2 y NO_2	111
5.2.2. Síntesis del $CF_3CF_2CF_2OONO_2$	114
5.2.3. Caracterización IR y UV. Secciones eficaces de absorción.....	115
5.2.4. Estabilidad térmica	118
5.2.5. Perfil de tiempo de vida térmico y fotoquímico	122
5.3 Nonafluorobutil Peroxinitrato: $CF_3CF_2CF_2CF_2OONO_2$	124
5.3.1. Fotólisis del $CF_3CF_2CF_2CF_2I$ en presencia de O_2 y NO_2	124
5.3.2. Síntesis del $CF_3CF_2CF_2CF_2OONO_2$	126
5.3.3. Caracterización Espectroscópica: IR y UV.....	127
5.3.3. Estabilidad térmica	129
5.3.4. Tiempos de vida térmico y fotoquímico	132
5.4 Referencias	133

CAPÍTULO 6

CONSTANTE DE VELOCIDAD DE LA REACCIÓN ENTRE $CH_3O_2^{\bullet}$ Y $^{\bullet}OH$136

6.1 Formación de los radicales	138
--------------------------------------	-----



6.1 a) Generación de radicales $CH_3O_2^{\bullet}$	138
6.1 b) Generación de radicales $\bullet OH$	139
6.1 c) Detalles experimentales	140
6.2 Resultados y discusión	142
6.2.1. Análisis cinético: obtención de $k_{6.4}$	145
6.3 Referencias	152

CAPÍTULO 7

RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	154
-----------------------------	-----

APÉNDICE.....	162
---------------	-----

Programa Unimol.....	163
----------------------	-----

Programa RRKM	165
---------------------	-----

Descripción de variables	165
--------------------------------	-----

PROGRAMA RRKM- TARJETA DE ENTRADA.....	169
--	-----

GLOSARIO.....	173
---------------	-----



1

INTRODUCCIÓN

***1.1 COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVs)
EN AMBIENTES URBANOS Y RURALES***

1.2 LOS ÓXIDOS DE NITRÓGENO

***1.3 FORMACIÓN DE RADICALES
HIDROXILO EN LA TROPÓSFERA***

***1.4 QUÍMICA DE COVS EN LA TROPÓSFERA:
FORMACIÓN DE PEROXINITRATOS***

***1.5 CARACTERÍSTICAS DE LOS PEROXINITRATOS
1.5.1. ESPECTROSCOPIA IR***

***1.6 MEDICIÓN Y MODELADO DE
PEROXINITRATOS EN LA ATMÓSFERA***

1.7 OBJETIVOS DE INVESTIGACIÓN

La atmósfera terrestre se compone de diferentes capas: tropósfera, estratósfera, mesósfera y termósfera. La tropósfera se extiende desde la superficie de la Tierra hasta la altura de la tropopausa (10-18 km) [1].

La tropósfera es la región de la atmósfera en la que vivimos y en donde los compuestos químicos son emitidos como resultado de las actividades humanas. En esta capa la temperatura disminuye con la altitud, desde un valor promedio de 298 K a nivel del suelo hasta valores comprendidos entre 210 y 215 K a la altura de la tropopausa (*Figura 1.1*); en tanto que la presión disminuye monótonamente al aumentar la altitud a lo largo de toda la atmósfera, desde un valor promedio de 1013 milibares (mbar) en la superficie de la Tierra hasta valores cercanos a 140 mbar a 14 km. En las regiones más bajas de la tropósfera se encuentra la capa límite planetaria que se extiende desde la superficie hasta aproximadamente 1 km de altura. En ella predomina la mezcla turbulenta del aire generada por el roce permanente con la superficie rugosa del suelo y por la elevación convectiva de burbujas de aire al calentarse.

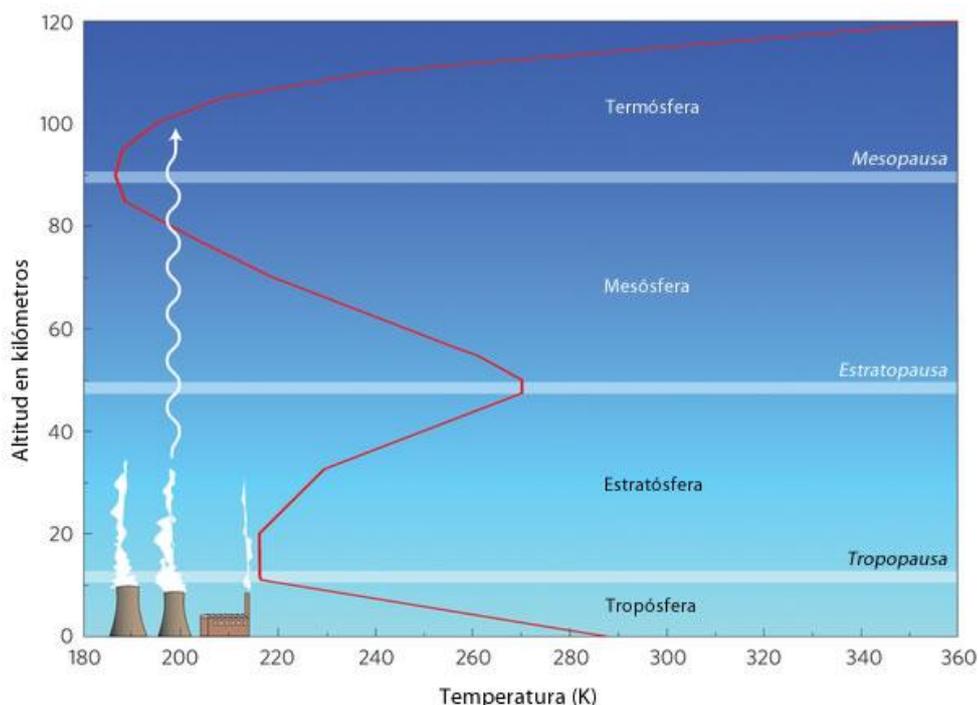


Figura 1.1: Perfil térmico de la atmósfera. Tomado de: <http://www.nature.com/ngeo/journal/v5/n12/index.html>.

La tropósfera está compuesta aproximadamente de: 78% de N_2 , 21% de O_2 , 1% de Ar, 0,036% de CO_2 , cantidades variables de vapor de agua en función de la altitud y la temperatura, y pequeñas cantidades de distintos gases traza. En la atmósfera se presenta además una alta concentración de ozono (O_3) a alturas comprendidas entre 20 y 25 km, constituyendo la capa de

ozono. Este gas absorbe la radiación ultravioleta de longitudes de onda (λ) menores a 290 nm y, por tanto, sólo la radiación solar de $\lambda > 290$ nm llega a la superficie de la Tierra[2]. La disminución de la concentración de ozono estratosférico permite que la radiación de longitudes de onda más cortas sea transmitida a través de la estratosfera a la tropósfera[3-5], llevando a un aumento de las velocidades de fotodisociación de las moléculas en la tropósfera, así como produciendo efectos adversos sobre los seres vivos (animales y vegetales) y sobre distintos materiales [6].

El ozono no solamente está presente en la estratosfera, también puede encontrarse en la tropósfera en ambientes contaminados, producto de una serie de reacciones que involucran a los Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) y al dióxido de nitrógeno (NO_2) [7-8]. Esta producción de O_3 troposférico es balanceada por su destrucción fotoquímica in situ y por deposición seca en la superficie terrestre [7-10]. A diferencia de la estratósfera, en donde el ozono cumple la función de filtrar la radiación UV y proteger la vida, su presencia en la tropósfera a nivel de contaminante no es deseable ya que es un fuerte oxidante y consecuentemente es perjudicial para la vida animal y vegetal. Además, el incremento de su concentración contribuye al calentamiento global, ya que es un gas de efecto invernadero. No obstante a niveles bajos de concentración el ozono es un componente imprescindible para la degradación de materia orgánica en la tropósfera.

La tropósfera por sí misma actúa como un gran reactor químico impulsado principalmente por la radiación solar. La química de la tropósfera está influenciada por procesos tanto naturales como provocados por el hombre que afectan la calidad de vida en la tierra. Las emisiones simultáneas de NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) y COVs procedentes tanto de fuentes naturales como antropogénicas son la principal causa de la contaminación en la tropósfera que conduce a procesos dañinos tales como la formación de smog, la lluvia ácida, el aumento del ozono troposférico, el calentamiento global, etc. La industrialización ha dado lugar a un aumento dramático en estos procesos y por lo tanto desde hace muchos años se vienen realizando numerosas investigaciones en la búsqueda de comprender los fundamentos de estos procesos químicos, su origen y su influencia en la vida como un todo.

El entendimiento de la importancia que tienen las reacciones de los compuestos orgánicos volátiles en presencia de NO_x para la química atmosférica se inició hace más de 50 años con los estudios pioneros sobre el smog de Los Ángeles por Haagen-Smit [11]. Desde entonces ha crecido la comprensión de cómo ocurren estos procesos a través de la combinación de estudios de cámara de smog, mediciones cinéticas de laboratorio, monitoreo de la calidad del aire, mediciones de campo y estudios de modelado [12].

1.1 Compuestos orgánicos volátiles (COVs) en ambientes urbanos y rurales

Continuamente se emiten grandes cantidades de compuestos orgánicos volátiles (COVs) a la tropósfera por distintas fuentes antropogénicas y biogénicas [13-15]. Por ejemplo los ésteres, una importante clase de compuestos orgánicos volátiles oxigenados, están presentes en una gran variedad de plantas y debido a su propiedad intrínseca de ser volátiles son emitidos naturalmente. Además, estos compuestos son utilizados como saborizantes y aromatizantes, y se forman en la atmósfera como productos de la oxidación de alcoholes y éteres. El formiato de etilo (FE, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)H}$), por ejemplo, es producido por muchas frutas y verduras y ha sido utilizado como insecticida, fungicida, larvicida y pesticida debido a su ventaja intrínseca de ser volátil [16-18]. El FE también se forma como producto de la fotooxidación de éter dietílico [19-20].

Las emisiones de compuestos orgánicos a la atmósfera, no sólo comprenden a compuestos hidrogenados, sino también a compuestos halogenados. Por ejemplo, compuestos fluorados tales como los HCFCs (hidroclorofluorocarbonos), HFCs (hidrofluorocarbonos) e HFEs (hidrofluoroéteres), se emplean como refrigerantes, agentes limpiadores, emulsionantes y solventes [21-24]. Estos compuestos parcialmente hidrogenados son empleados actualmente como reemplazantes de los CFCs (compuestos clorofluorocarbonados), ya que, a diferencia de éstos, pueden en principio degradarse en la tropósfera por reacción con el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$).

Debe recordarse que el uso de los CFCs fue prohibido a partir de la firma del protocolo de Montreal en 1987, ya que poseen una gran estabilidad química lo que permite que actúen como transportadores de átomos de cloro a altitudes estratosféricas. A estas alturas la radiación UV puede fotolizarlos liberando átomos de cloro que destruyen catalíticamente moléculas de ozono:



dejando como resultado global del proceso la *reacción 1.3*



A diferencia de los CFCs, los HFCs y HFEs no contienen átomos de Cl, de modo que no poseen potencial para disminuir el ozono estratosférico. Los HCFCs contienen átomos de Cl, tal que pueden afectar la capa de ozono pero en un pequeño porcentaje debido a que mayoritariamente son destruidos en la tropósfera.

Un índice llamado potencial de reducción de ozono (ODP - Ozone Depletion Potential), adoptado con fines regulatorios bajo las condiciones expuestas por el protocolo de Montreal, pone de manifiesto el impacto de las emisiones de estos compuestos a la atmósfera. El ODP de un

compuesto es una estimación del ozono destruido por 1 Kg de compuesto, en relación al ozono destruido por 1 Kg de CFC-11 (CCl_3F , comúnmente conocido como Freon-11).

De esta forma, éste índice refleja los efectos relativos para emisiones comparables de estos compuestos. La *Figura 1.2* muestra los índices de ODP para varios CFCs y HCFCs [25], y deja en claro que los HCFCs son considerablemente menos agresivos para el ozono estratosférico que los CFCs.

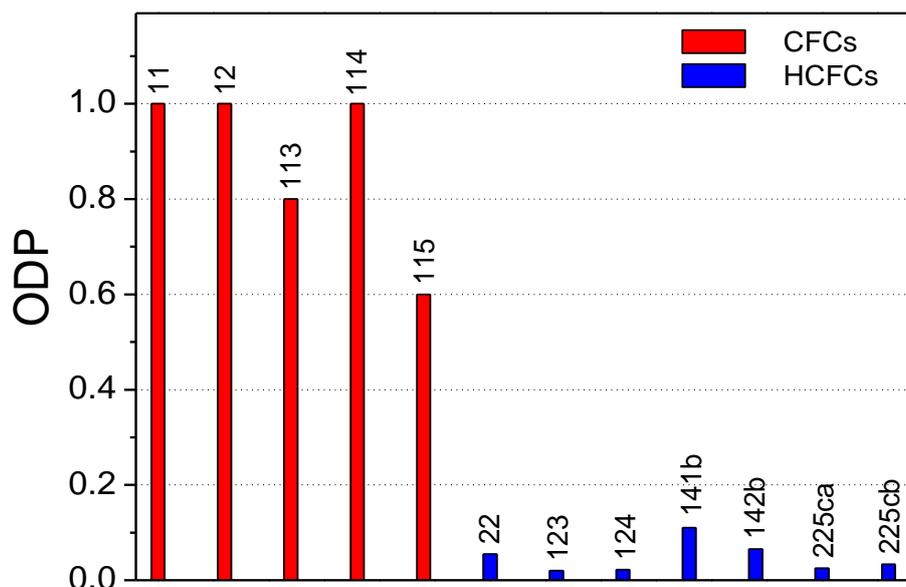


Figura 1.2: Índice de potencial de reducción de ozono para CFCs y HCFCs estudiados por AFEAS (Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study). Los HFCs y HFEs no poseen potencial de reducción de ozono.

La nomenclatura utilizada para los CFCs, HCFCs y HFCs se basa en la cantidad de átomos de carbono, hidrógeno y flúor. Estas cantidades se reflejan en un número de 3 cifras con el siguiente criterio para formarlo: el primero (la centena) es el número de carbonos - 1, el segundo (la decena) es el número de hidrógenos + 1 y el último (la unidad) es el número de átomos de flúor. Así por ejemplo, el CFC-11 es el CCl_3F

1 átomo de carbono - 1 = 0

0 átomos de hidrógeno + 1 = 1

1 átomo de flúor = 1

El CFC-114 es el $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$

2 átomo de carbono - 1 = 1

0 átomos de hidrógeno + 1 = 1

4 átomo de flúor = 4

Para este último pueden existir algunas posibles combinaciones de ubicar los halógenos en la

molécula. El CFC-114a es el CFCl_2CF_3 , así las letras agregadas a la numeración refieren a isómeros estructurales.

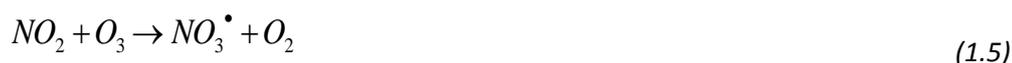
Si bien los HCFCs, HFCs y HFEs se consideraron reemplazantes adecuados, es necesario también tener en cuenta que durante su degradación se producen radicales y productos que pueden ser también perjudiciales. Algunas de las reacciones de estos radicales fluorados han sido objeto de estudio durante el transcurso de este trabajo.

Por ejemplo, los aldehídos perfluorados son formados durante la degradación atmosférica de HCFCs, HFCs y alcoholes fluorados [26-27]. El $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{H}$ ha sido identificado como el producto de oxidación primaria de 2,2,3,3,3-Pentafluoro-1-propanol ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$) [28] y es un producto de oxidación probable del HFC-245cb ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$) y del HCFC-235ca ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) [26]. Los compuestos carbonílicos perhalogenados también son productos de la degradación troposférica de HCFCs y HFCs. Así, el cloruro de perfluoroacetilo ($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$), el fluoruro de perfluoroacetilo ($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$), y el cloruro de perfluoropropionilo ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$) se forman a partir de HCFC-124 (CF_3CHFCl), HCFC-141b (CF_3CHCl_2) y HCFC-225ca ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$), respectivamente [29-30].

Los alcoholes polifluorados, son ampliamente usados en una gran variedad de productos industriales tales como pinturas, recubrimientos, polímeros, adhesivos, ceras, betunes, materiales electrónicos y masillas [31], y pueden formarse en la degradación de distintos HFCs lo que hace posible que sean encontrados en la atmósfera.

1.2 Los óxidos de nitrógeno

Además de las emisiones de los compuestos orgánicos, los óxidos de nitrógeno ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) también se emiten o producen en la tropósfera. El monóxido de nitrógeno (NO) es emitido por los suelos debido a actividades agrícolas, como consecuencia de incendios, [13] y de los procesos de combustión de vehículos y centrales eléctricas alimentadas con combustibles fósiles. El NO puede reaccionar con ozono para formar dióxido de nitrógeno:



que conduce a la formación del radical nitrato (NO_3^\bullet) y NO_2 [32-33]. Debido a que el radical nitrato se fotoliza rápidamente (su tiempo de vida fotoquímico, τ_{fot} , es aproximadamente 5 segundos):





las concentraciones de radicales NO_3^\bullet permanecen bajas durante el día, pero pueden aumentar a niveles medibles durante la noche, y en consecuencia las concentraciones de NO_2 son elevadas durante el día.

1.3 Formación de radicales hidroxilo en la tropósfera

La presencia de O_3 en la tropósfera es importante porque su fotólisis a $\lambda \geq 290$ nm produce átomos de oxígeno excitado, $\text{O}({}^1\text{D})$, los cuales pueden ser o bien desactivados a átomos de oxígeno en estado fundamental, $\text{O}({}^3\text{P})$, o bien reaccionar con el vapor de agua para generar radicales $\bullet\text{OH}$ [32-33].

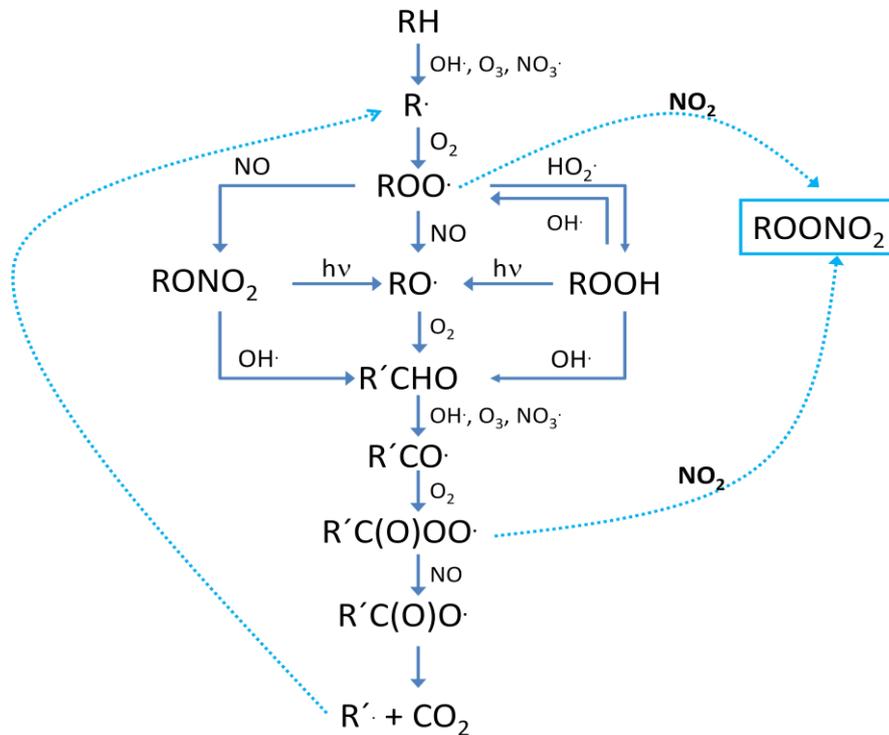


La fotólisis de O_3 en presencia de vapor de agua es la principal fuente de radicales $\bullet\text{OH}$ en la tropósfera, sobre todo en la baja tropósfera, donde las concentraciones de vapor de agua son altas. Otras fuentes de $\bullet\text{OH}$ incluyen la fotólisis de ácido nitroso (HONO), de formaldehído (CH_2O) y de otros compuestos carbonílicos en la presencia de NO , y las reacciones oscuras de O_3 con alquenos [34].

1.4 Química de COVs en la tropósfera: Formación de Peroxinitratos

En la tropósfera los COVs son removidos por procesos físicos de deposición seca y húmeda, y son transformados mediante procesos químicos de: fotólisis, reacción con el radical $\bullet\text{OH}$, con el radical NO_3^\bullet , con O_3 y átomos de Cl , dependiendo de la característica particular del compuesto orgánico y de la región de la atmósfera. En el *Esquema 1.1* se muestra el mecanismo de reacción general de degradación de los COVs iniciada por la abstracción de un átomo de H. Los

radicales orgánicos formados son rápidamente convertidos por reacción con oxígeno molecular en radicales peróxido, los cuales posteriormente pueden reaccionar con otros componentes de la atmósfera (NO , NO_2 , HO_2 , etc.), descomponerse térmicamente, sufrir ruptura fotolítica, etc. La reacción de los radicales peróxido (ROO^\bullet) con NO_2 lleva a la formación del correspondiente peroxinitrato (ROONO_2).

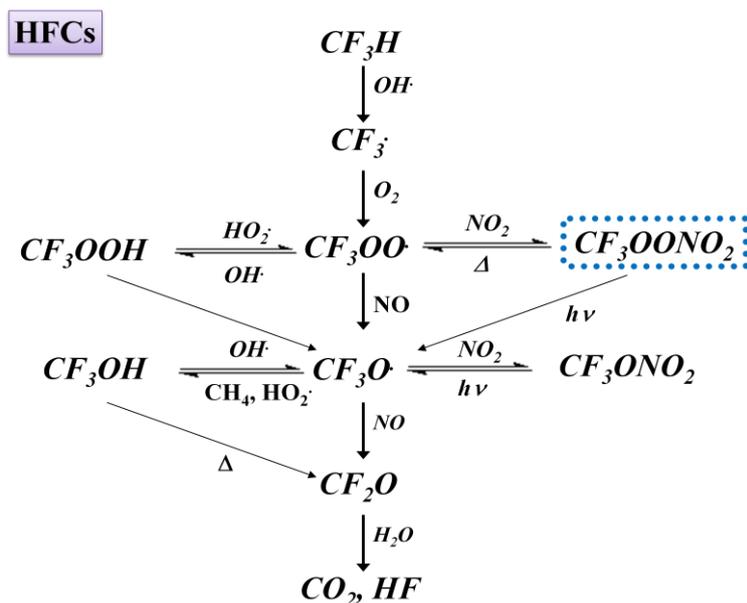


Esquema 1.1: Mecanismo general de degradación de los COVs en la tropósfera y formación de peroxinitratos.

Los peroxinitratos pueden formarse durante la degradación de compuestos tanto hidrogenados como fluorados o clorados liberados a la atmósfera, en lugares con altos niveles de polución [35-36] y tienen un papel relevante en el ámbito de la química atmosférica porque actúan como especies reservorios de radicales ROO^\bullet y NO_2 . Dependiendo de la estructura, su estabilidad térmica a temperatura ambiente puede ir desde horas hasta semanas, y consecuentemente los más estables pueden ser transportados desde su fuente de formación a lugares distantes o a mayores alturas.

La reacción de los radicales OH^\bullet con los HCFCs, HFCs y HFEs llevan al correspondiente peroxinitrato fluorado. Así, por ejemplo, el HFC-23 (CF_3H) lleva a la formación de radicales trifluorometilo (CF_3^\bullet) que en presencia de oxígeno forma el $\text{CF}_3\text{OO}^\bullet$ y finalmente el trifluorometil peroxinitrato (CF_3OONO_2) [37-38] tal como se muestra en el *Esquema 1.2*. Este mecanismo puede, a priori, generalizarse para otros HFCs, los cuales pueden conducir a la formación de

perfluoroalquil ($C_xF_{2x+1}OONO_2$), o perfluoroacil ($C_xF_{2x+1}C(O)OONO_2$) peroxinitratos, algunos de los cuales han sido observados en el laboratorio en estudios previos [22,24,36,39].



Esquema 1.2: Esquema que denota las reacciones típicas que llevan a la formación de CF_3OONO_2 a partir de radicales $CF_3O_2 \cdot$.

Entre los peroxinitratos hidrogenados detectados y medidos en la atmósfera pueden citarse: el peroxi acetil (PAN, $CH_3C(O)OONO_2$), peroxi propionil (PPN, $CH_3CH_2C(O)OONO_2$) y peroxi benzoil (PBzN, $C_6H_5C(O)OONO_2$) nitrato, formados todos ellos en la degradación de compuestos hidrocarbonados [40]. El PAN se ha identificado como uno de los peroxinitratos más abundantes en la atmósfera. Su formación en áreas urbanas contaminadas se da a partir de reacciones fotoquímicas de una gran variedad de compuestos hidrocarbonados en presencia de NO_x , a través de la reacción de radicales peroxiacetilo con NO_2 .



Durante los últimos años los compuestos orgánicos volátiles oxigenados se utilizan con mayor frecuencia como aditivos de combustibles antidetonantes y para mejorar la composición de los gases del escape de los automóviles. Los dialquil éteres, en particular el metil *ter*-butil éter (MTBE) y el etil *ter*-butil éter (ETBE), están siendo probados para reemplazar compuestos aromáticos. Los estudios de laboratorio han demostrado que los formiatos y acetatos de alquilo son los principales productos de la degradación de los éteres de dialquilo [41-43]. Por ejemplo, el formiato de metilo ($CH_3OC(O)H$) es casi el único producto que contiene carbono en la degradación de dimetil eter [41]. Del mismo modo, el formiato de *ter*-butilo ($(CH_3)_3COC(O)H$) es el principal

producto de la degradación iniciada por $\bullet\text{OH}$ del MTBE [41-43] y ETBE [44]. Los mecanismos de degradación de estos formiatos y acetatos incluyen la formación de peroxi alcoxiformil nitratos (ROC(O)OONO_2).

En ambientes contaminados con altas concentraciones de NO_x , los radicales peróxido reaccionan formando peroxinitratos o llevan a la formación de NO_2 y radicales $\text{RO}\bullet$ que posteriormente pueden convertirse en nitratos a través de su reacción con NO (*Esquema 1.1*). El NO_2 que se puede formar debido tanto a la descomposición de los peroxinitratos, como a la reacción de los $\text{ROO}\bullet$ con NO (*Esquema 1.1*), lleva subsecuentemente a la formación de O_3 troposférico [45-47].

Sin embargo, a bajas concentraciones de NO_x como en la capa límite continental remota, la capa límite marina, y la tropósfera libre, el tiempo de vida de los radicales $\text{ROO}\bullet$ aumenta y se hacen competitivas otras vías de reacción para estos radicales. Bajo estas condiciones los modelos de química atmosférica consideran que el principal destino, para los radicales peróxido es la reacción de recombinación, con otros radicales peróxido, o con radicales $\text{HO}_2\bullet$ [48]. Actualmente, la reacción de los radicales $\text{RO}_2\bullet$ con radicales $\bullet\text{OH}$ no se considera en los modelos atmosféricos, sin embargo como se mostrará más adelante, a través de los resultados obtenidos en la presente tesis, puede ser lo suficientemente rápida, y competir con otras reacciones.

1.5 Características de los peroxinitratos

Para evaluar el posible impacto de una especie en la atmósfera, se debe conocer entre otros parámetros, su tiempo de vida atmosférico, el cual está controlado por el proceso que lleve a cabo más rápidamente a su remoción.

La degradación de los peroxinitratos puede ocurrir por diferentes procesos: descomposición térmica, fotólisis y reacción con el radical $\bullet\text{OH}$. La importancia relativa de cada uno de estos procesos depende de la región de la atmósfera (temperatura, presión, flujo actínico, etc.) y de la estructura de la molécula [49].

En la *Figura 1.3* se muestra la velocidad de pérdida del PAN debido a su reacción con $\bullet\text{OH}$, fotólisis y descomposición térmica determinados por Talukdar *et al.* [50]. El flujo solar actínico y las concentraciones de $\bullet\text{OH}$ usadas en estos cálculos son los correspondientes a una atmósfera estándar de EEUU, para 30° de latitud norte, el día 4 de Julio. Como puede observarse la descomposición térmica es el proceso que controla el tiempo de vida hasta aproximadamente 7 km, en tanto que por encima de esta altura la fotólisis es el proceso dominante. Por otra parte, y

debido a que la constante de velocidad con $\cdot\text{OH}$ es muy pequeña a lo largo de toda la tropósfera este proceso no tiene relevancia para la determinación del tiempo de vida del PAN.

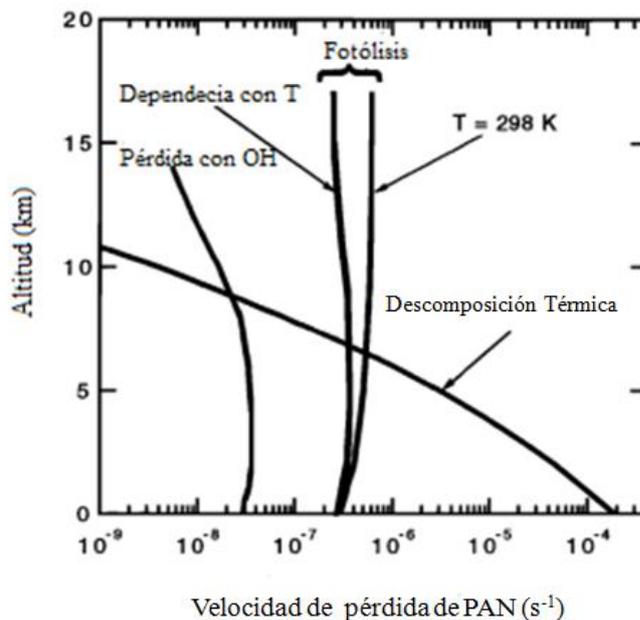


Figura 1.3: Velocidad de desaparición para el PAN en la atmósfera, debido a distintos procesos en función de la altitud (temperatura). Figura tomada de Talukdar *et al.* [50].

Teniendo en cuenta que la descomposición térmica y la ruptura fotoquímica son los procesos que determinan el tiempo de vida del PAN, es posible que esto ocurra también para peroxiacil nitratos de estructura similar. Al mismo tiempo, debe aclararse que ambos procesos controlan el tiempo de vida también en el caso de los peroxinitratos perfluorados, dado que éstos no contienen átomos de hidrógenos en la molécula que puedan ser abstraídos por el radical $\cdot\text{OH}$.

La *Figura 1.4* muestra los tiempos de vida térmico y fotoquímico de un peroxinitrato fluorado, el $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OONO}_2$, obtenidos por Manetti *et al.* [51], suponiendo un rendimiento cuántico de uno para la ruptura fotoquímica de la molécula a todas las longitudes de onda donde absorbe la molécula. Como puede observarse, el tiempo de vida térmico domina hasta los 5 Km de altura, donde alcanza valores cercanos a los tres meses, y a partir de esta altura el proceso de ruptura fotoquímica tiene mayor incidencia.

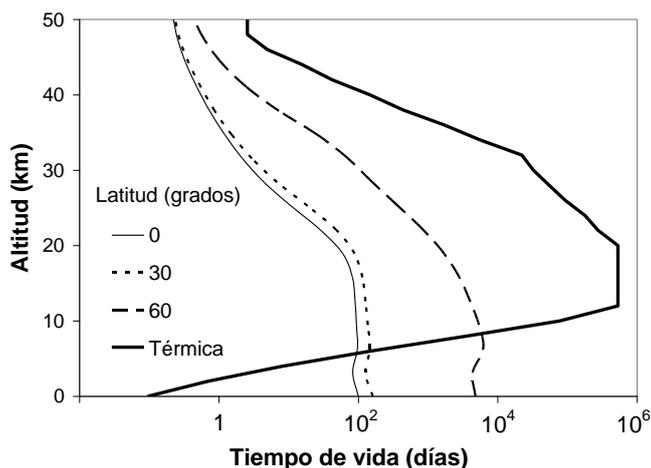
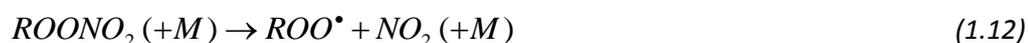


Figura 1.4: Perfil de tiempo de vida térmico (—), y fotoquímico a 0, 30, y 60° S para el $\text{CF}_3\text{OC(O)OONO}_2$.

Todo esto indica que si se desea determinar el tiempo de vida de un peroxinitrato, se deben determinar los parámetros fisicoquímicos que controlan ambos procesos: la estabilidad térmica, la sección eficaz de absorción (σ) UV y el rendimiento cuántico de fotólisis, algunos de los cuales son temas prioritarios en esta tesis.

Los peroxinitratos más estables pueden ser transportados grandes distancias desde áreas contaminadas hacia áreas remotas, donde pueden descomponerse térmicamente (*reacción 1.12*).



liberando NO_2 y radicales peróxido.

Los peroxiacil nitratos (RC(O)OONO_2) tienen tiempos de vida térmico suficientemente largos, lo que permite su acumulación en concentraciones medibles en la capa límite planetaria [52-53]. En contraste, los peroxialquil nitratos hidrogenados (ROONO_2) son bastante inestables, con tiempos de vida del orden de 1 segundo a temperatura ambiente y presión atmosférica [54]. Por ejemplo, la energía de activación (E_a) del $\text{CH}_3\text{C(O)OONO}_2$ (113 ± 2) kJ/mol [55] es sustancialmente mayor que la del CH_3OONO_2 (84 ± 5) kJ/mol [54], lo cual demuestra la diferencia en estabilidad que hay entre ambos peroxinitratos.

Por otra parte, la sustitución de átomos de H por halógeno (por ejemplo flúor) aumenta considerablemente el tiempo de vida térmico del peroxinitrato [53]. Así, cuando se compara la energía de activación del CF_3OONO_2 (98 ± 1 kJ/mol) con la del CH_3OONO_2 (84 ± 5 kJ/mol), resulta claro que los peroxialquil nitratos fluorados son más estables que sus análogos hidrogenados.

Tal como se mencionó, el proceso de ruptura fotoquímica de los peroxinitratos domina su tiempo de vida a mayores alturas. La velocidad de fotólisis depende de sus secciones eficaces de

absorción (σ), del rendimiento cuántico de fotólisis (ϕ) a las longitudes de onda de absorción del compuesto, y del flujo actínico (es decir de la región de la atmósfera, latitud, estación del año, etc.). En la *Figura 1.5* se muestran las secciones eficaces de absorción de algunos peroxiacil nitratos hidrogenados y fluorados, (RC(O)OONO_2 ; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{CF}_3\text{O}$). Se puede observar que los valores de σ disminuyen monótonamente a medida que aumenta la longitud de onda, razón por la cual la ruptura fotoquímica de estos compuestos se hace importante a mayores alturas donde la longitud de onda es menor a 300 nm.

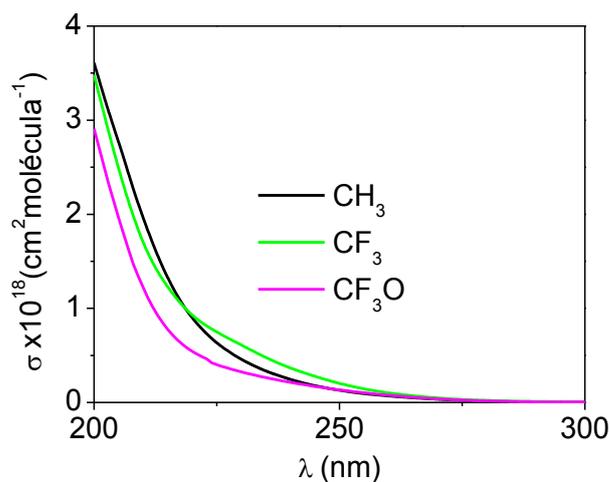


Figura 1.5: Secciones eficaces de absorción UV para RC(O)OONO_2 , $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$ y CF_3O .

1.5.1. Espectroscopia IR

En la caracterización de los peroxinitratos se empleó como una valiosa herramienta la espectroscopia infrarroja (IR). Como bien se sabe esta técnica es muy útil para la identificación de compuestos, ya que dependiendo de la estructura de la molécula cada una posee ciertas bandas de absorción características en la región del espectro infrarrojo. Por ejemplo, a principios de los años 50, la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) fue utilizada por Stephens *et al.* [56] para descubrir la presencia del PAN en la atmósfera durante el smog de Los Ángeles. El uso analítico de esta técnica no se limita a la identificación de las especies, sino que puede emplearse además para la cuantificación, por lo que ésta fue utilizada para realizar los estudios cinéticos en el presente trabajo.

La Tabla 1.1 muestra las bandas de absorción IR características de varios peroxinitratos fluorados e hidrogenados disponibles en bibliografía.

R-OONO ₂							
R	Número de onda (cm ⁻¹)						Ref.
CH ₃ C(O)	1842	1741	1302		930	792	[57]
CH ₃ O C(O)	1835	1748	1308		928	799	[35]
C ₂ H ₅ C(O)	1834	1739	1300		990	793	[58]
C ₂ H ₅ O C(O)	1831	1744	1308	1224	973	796	[59]
CF ₃		1762	1314	1244	958	792	[60]
C ₂ F ₅ C(O)	1841	1761	1301			791	[22]
CF ₃ OC(O)	1877	1759	1299	1258	939	795	[36]
Asignación	$\nu_{C=O}$	$\nu_{asim} NO_2$	$\nu_s NO_2$	$\nu_{asim}(CF_3)$	$\nu O-C-O$	$\nu_s O-O$	δ_{NO_2}

Tabla 1.1: Bandas de absorción IR características de algunos peroxinitratos (R-OONO₂)

A partir de la Tabla puede observarse que los peroxiacil nitratos poseen una banda a ~ 1840-1860 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento del grupo C=O, en tanto que para los peroxi alquil nitratos (como en el caso del CF₃OONO₂) esta banda está ausente. Puede notarse también que la banda de absorción para el estiramiento antisimétrico de NO₂ se ubica alrededor de 1740 cm⁻¹ para los peroxiacil nitratos hidrogenados, en tanto que para los fluorados se corre a ~ 1760 cm⁻¹. Todos los peroxinitratos poseen además una banda que los caracteriza a 790-800 cm⁻¹ que corresponde a la deformación de NO₂. Estas características fueron de fundamental importancia para identificar y caracterizar los peroxinitratos estudiados durante esta tesis.

1.6 Mediciones y modelado de peroxinitratos en la atmósfera

Los peroxinitratos son una clase de oxidantes que son indicadores de la actividad peroxi-radicalaria de una parcela de aire urbano. Las mediciones de la variabilidad temporal de los peroxinitratos puede ser una herramienta muy útil para determinar las reacciones oxidativas que intervienen en la formación de ozono, así como de otros contaminantes atmosféricos secundarios.

Como se muestra en la *Tabla 1.2* además del PAN, el PPN, y el PBzN, han sido identificados otros peroxinitratos en la atmósfera, tales como el peroxi n-butyl (PnBN), peroximetacriloil (MPAN) y peroxiacriloil (APAN) nitratos. Estos compuestos son formados en la degradación de los correspondientes COVs emitidos por fuentes naturales y/o antropogénicas.

Peroxinitrato	R-C(O)OONO ₂	Origen (COVs)	Concentración
PAN	CH ₃	<u>Antropogénico</u> : Acetaldehído, metil glioxal	 0,2 - 3 (med) / 12 (máx) ppbv  0,1 - 3 (med) / 5 (máx)  0,005-0,1 (med) / 0,4 (máx)
PPN	CH ₃ CH ₂	<u>Antropogénico</u> : 1-buteno, propano, propanal, metil-etil cetona, alcanos de cadena larga. <u>Biogénico</u> : cis-3 hexanol (contrib. menor)	30 – 40 pptv
PnBN	CH ₃ CH ₂ CH ₂	n-butanal	Pequeñas
PBzN	C ₆ H ₅	Benzaldehído	Pequeñas
MPAN	CH ₂ =C(CH ₃)	<u>Biogénico</u> : isopreno, meta-acroleína	Muy Pequeñas
APAN	CH ₂ =CH	Acroleína	Pequeñas

Tabla 1.2: Concentraciones detectadas de distintos Peroxiacil nitratos en la atmósfera. : Ambientes urbanos, : Ambientes rurales y : zonas remotas, med: valores medios, máx: valores máximos [61].

Se observa que el PAN y PPN son los peroxinitratos más abundantes medidos en la atmósfera, y su origen es predominante en ambientes contaminados. El PPN, segundo compuesto más abundante detectado en la atmósfera, se forma predominantemente desde COVs emitidos por actividades antropogénicas (1-buteno y alcanos de cadena larga) [62]. El cis 3-hexenol es un potencial precursor de PPN de origen biogénico, sin embargo su contribución a la formación de éste se estima que es despreciable [63].

El MPAN que tiene su origen exclusivamente biogénico, es producido desde la oxidación de isopreno y tiene un tiempo de vida más corto que PAN y PPN debido a que al poseer un doble enlace reacciona con O₃ y •OH más rápidamente, y por lo tanto las concentraciones que se encuentran en la atmósfera son menores [64-65].

En la *Figura 1.6* se muestran las concentraciones de PAN medidas por Moore y Remedios [66], las mediciones fueron realizadas con un Interferómetro de Michelson MIPAS (Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding) montado a bordo del satélite ENVISAT (ENVIRONMENTAL SATellite). Para obtener los datos de las concentraciones de PAN los autores utilizaron un modelo llamado OPERA (Optimal Estimation Retrieval Algorithm). En la *Figura 1.6* se muestran los resultados en relación de mezcla de volúmenes (pptv) para 160 mb (~14 km), 220 mb (~11 km) y 310 mb (~9 km), respectivamente.

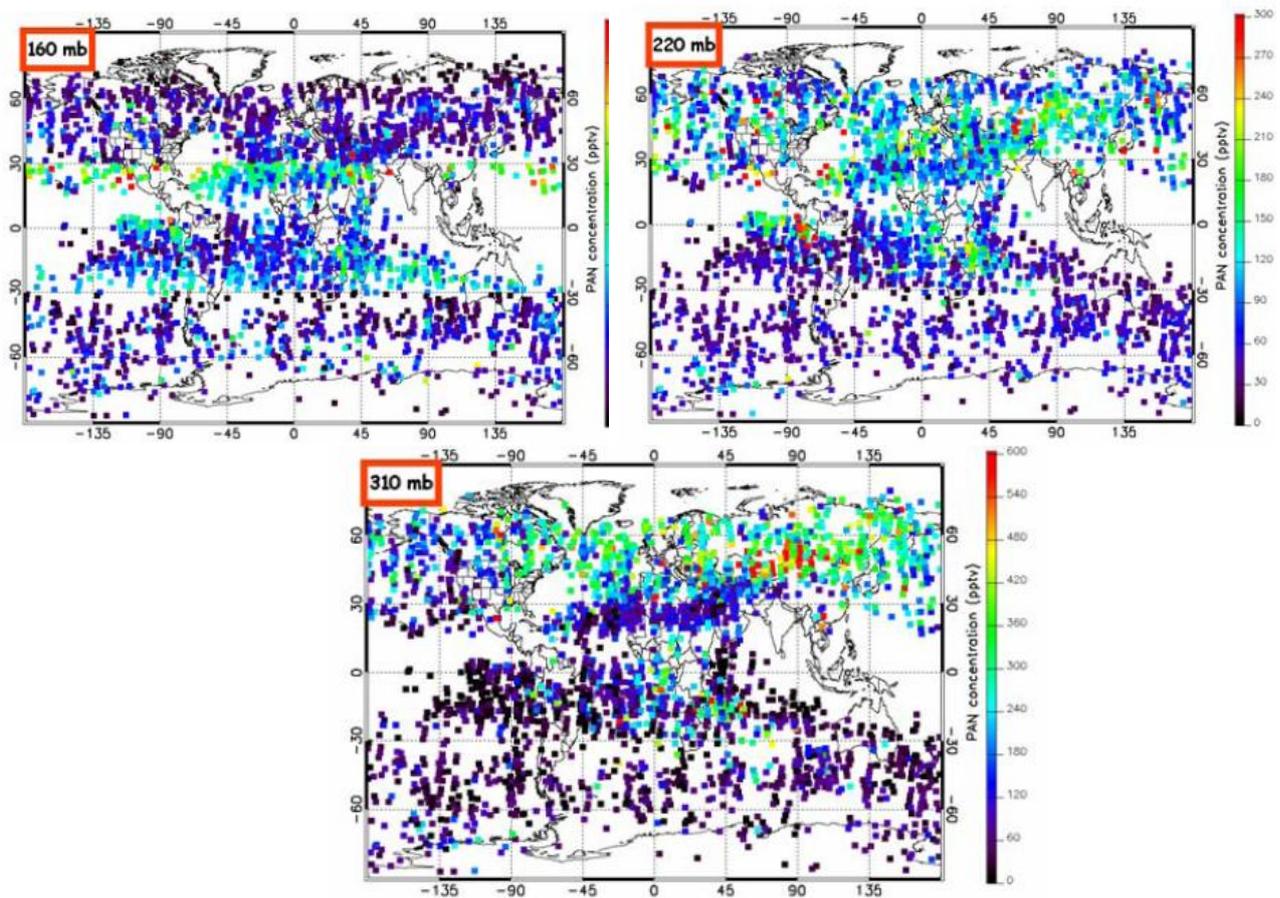


Figura 1.6: Distribución de PAN (pptv) obtenidas utilizando OPERA, desde el 9 al 22 de Agosto de 2004 a bordo del satélite ENVISAT. Los gráficos muestran la interpolación de los datos hecho a 160, 220 y 360 mbar, respectivamente.

Los datos muestran que a 310 mbar la mayor concentración de PAN (puntos verdes y rojos) se observa en el hemisferio Norte, donde la industrialización y por tanto la contaminación es mayor. A 220 mbar se observa que la concentración de PAN se distribuye a otras latitudes, consecuencia de la estabilidad de este peroxinitrato, que permite que sea transportado grandes distancias. A 160 mbar se muestran tres bandas distinguibles, dos con altas concentraciones a 30° N y 30° S, y otra con concentraciones que decrecen rápidamente hasta cero a mayores latitudes en ambos hemisferios. Las concentraciones de PAN a niveles cercanos a la superficie (310 mbar) en áreas contaminadas va desde 300 a 500 pptv, de acuerdo a lo que se muestra en la *Tabla 1.2*, mientras que en áreas remotas (como en la Antártida) están son de 0 a 150 pptv.

A pesar de que cada vez hay más progreso en las técnicas para la medición de peroxinitratos en la atmósfera, la cantidad de estos compuestos observados en el laboratorio es más amplia. Por ejemplo el hidroxiacetil peroxinitrato (HPAN), posible producto de la oxidación del isopreno ha sido estudiado y modelado por Jacob *et al.* y Atherton *et al.* [67-68]. Compuestos

halogenados similares al PAN como el trifluoroacetil peroxinitrato (FPAN, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$) que puede ser formado en la degradación de los HCFCs, HFCs y HFEs han sido sintetizados y ampliamente caracterizados [69-70].

Kirchner *et al.* [58] han observado la formación de numerosos peroxinitratos en el laboratorio, formados a partir de la fotooxidación de distintos COVs iniciada por átomos de Cl en presencia de O_2 y NO_2 . Por ejemplo el $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OONO}_2$ (acetnil peroxinitrato) es producido en la oxidación de acetona ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$); el $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OONO}_2$ (bencil peroxinitrato) es formado en la oxidación de tolueno, un compuesto usado como aditivo en combustibles; el peroxiacetil etoxi nitrato ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3\text{OONO}_2$), formado a partir del $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (acetato de etilo).

1.7 Objetivos de Investigación

El objetivo principal de este plan fue el estudio de las propiedades fisicoquímicas, la determinación de los mecanismos de reacción y la caracterización de nuevos peroxinitratos tanto hidrogenados como fluorados que podrían formarse en la degradación de compuestos de uso industrial.

Como ya se mencionó, los HCFCs, HFCs y HFEs generan en su degradación atmosférica una abundante química de la cual derivan los radicales $\text{C}_x\text{F}_{2x+1}^\bullet$, entre otros, que en presencia de O_2 y NO_2 llevan a la formación de peroxinitratos perfluorados ($\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{OONO}_2$). Si bien algunas propiedades de estos peroxinitratos se conocen (por ejemplo, espectro infrarrojo y estabilidad térmica a temperatura ambiente) restan muchas por determinar, y fueron objetivos de la presente tesis.

También se caracterizó al peroxietoxi formil nitrato ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OONO}_2$), formado en la oxidación del $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{H}$ en fase gaseosa en presencia de NO_2 [59](Malanca y col., 2009).

Para conocer el tiempo de vida de estos compuestos en la atmósfera se realizaron estudios de estabilidad térmica y fotoquímicos. Específicamente se propusieron los siguientes objetivos:

✓ Sintetizar y caracterizar peroxinitratos de fórmula general: $\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{OONO}_2$, ($x = 2, 3, 4$); $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{O})\text{OONO}_2$. Se buscó establecer una vía de síntesis en fase gaseosa y una metodología para purificarlos. Se determinaron sus características generales: espectros de absorción UV-Vis, infrarrojo, de masas, estabilidad, etc.

✓ Realizar determinaciones cinéticas del mecanismo de descomposición térmica en

función de la presión y la temperatura. Se determinaron características generales acerca de la estabilidad en función de su estructura.

✓ Determinar la sección eficaz de absorción UV-Vis de los peroxinitratos, y su dependencia con la temperatura. Estos valores son de fundamental importancia para calcular el tiempo de vida fotoquímico.

✓ Realizar cálculos teóricos para el estudio de sus reacciones de descomposición unimolecular, y comparar estos resultados con los obtenidos experimentalmente.

✓ Determinar los perfiles de tiempos de vida atmosféricos y compararlos con los de otros peroxinitratos disponibles en bibliografía.

Como parte de esta tesis se llevó a cabo una estada de investigación en Francia en la Universidad de Lille 1, con el fin de estudiar la velocidad de reacción entre radicales peróxido y radicales $\cdot\text{OH}$, la cual hasta el momento no había sido estudiada experimentalmente y es de importancia atmosférica. Específicamente se propuso el estudio de la reacción de uno de los radicales peróxido más sencillos, el $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$, con $\cdot\text{OH}$ utilizando una técnica altamente sensible, Espectroscopia de Cavidad Resonante, cw-CRDS (continuous wave Cavity Ring Down Spectroscopy, por sus siglas en inglés).

Nos propusimos de esta forma aportar nuevos valores de constantes de velocidad para reacciones específicas a fin de completar las bases de datos necesarias para una mejor y mayor comprensión de la importancia relativa de las distintas reacciones en un sistema tan complejo como la atmósfera, y determinar mecanismos de degradación de compuestos emitidos y tiempos de vida de sus productos de degradación. Se espera que los resultados obtenidos contribuyan a un mejor conocimiento de los procesos que involucra la química atmosférica.

1.8 Referencias

- (1) McIlveen, R. *Fundamentals of Weather and Climate*. Chapman and Hall London, UK., 1992.
- (2) Seckmeyer, G.; McKenzie, R. L. *Nature* **1992**, *359*, 135.
- (3) Kerr, J. B.; McElroy, C. T. *Science* **1993**, *262*, 1032.
- (4) Madronich, S.; McKenzie, R. L.; Caldwell, M. M.; BjoKrn, L. O. *Ambio* **1995**, *24*, 143.
- (5) Kirchhof, V. W. J. H.; Zamorano, F.; Casiccia, C. J. *Photochem Photobiol B*. **1997**, *38*, 174.
- (6) Tang, X.; Madronich, S. *Ambio* **1995**, *24*, 188.
- (7) Logan, J. A. *J. Geophys. Res.* **1985**, *90*, 10463.
- (8) Roelofs, G. J.; Lelieveld, J. *Tellus B* **1997**, *49*, 38.
- (9) Ayers, G. P.; Penkett, S. A.; Gillett, R. W.; Bandy, B.; Galbally, I. E.; Meyer, C. P.; Elsworth, C. M.; Bentley, S. T.; Forgan, B. W. *Nature* **1992**, *360*, 446.
- (10) Ayers, G. P.; Penkett, S. A.; Gillett, R. W.; Bandy, B.; Galbally, I. E.; Meyer, C. P.; Elsworth, C. M.; Bentley, S. T.; Forgan, B. W. *J. Atmos. Chem.* **1996**, *23*, 221.
- (11) Haagen-Smit, A. J.; Bradley, C. E.; Fox, M. M. *Ind. Eng. Chem.* **1953**, *45*, 2086.
- (12) Hester, R. E.; Harrison, R. M.; Derwent, R. G. *Sources, distributions, and fates of VOCs in the atmosphere. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, **2007**.
- (13) Organization, W. M. *Scientific assessment of ozone depletion: 1994. World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project -Report No. 37*, 1995.
- (14) Guenther, A.; Geron, C.; Pierce, T.; Lamb, B.; Harley, P.; Fall, R. *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 2205.
- (15) Sawyer, R. F.; Harley, R. A.; Cadle, S. H.; Norbeck, J. M.; Slott, R.; Bravo, H. A. *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 2161.
- (16) Simpson, T.; Bikoba, V.; Mitcham, E. J. *Postharvest Biol. Tec.* **2004**, *34*, 313.
- (17) Simpson, T.; Bikova, V.; Tipping, C.; Mitcham, E. J. *J. Econ. Entomol.* **2007**, *100*, 1084.
- (18) Vincent, L. E.; Lindgren, D. L. *J. Econ. Entomol.* **1972**, *65*, 1667.
- (19) Eberhard, J.; Müller, C.; Stocker, D. W.; Kerr, J. A. *Int. J. Chem. Kinet.* **1993**, *25*, 639.
- (20) Wallington, T. J.; Japar, S. M. *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 410.
- (21) Kopitzky, R.; Beuleke, M.; Balzer, G.; Willner, H. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1994.
- (22) Sulbaek Andersen, M. P.; Hurley, M. D.; Wallington, T. J.; Ball, J. C.; Martin, J. W.; Ellis, D. A.; Mabury, S. A.; Nielsen, O. J. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *379*, 28.
- (23) Sulbaek Andersen, M. P.; Nielsen, O. J.; Hurley, M. D.; Ball, J. C.; Wallington, T. J.; Stevens, J. E.; Martin, J. W.; Ellis, D. A.; Mabury, S. A. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5189.
- (24) Bossolasco, A. G.; Malanca, F. E.; Burgos Paci, M. A.; Argüello, G. A. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 9904.
- (25) AFEAS *Proceedings of the Workshop on the Atmospheric Degradation of HCFCs, Boulder, CO, Noviembre (1993). Proceedings of the STEP-HALOCSIDE/AFEAS Workshop, Dublin, Marzo (1993)* Ver <http://www.afeas.org>, **1993**.
- (26) DeMore, W. B.; Sander, S. P.; Golden, D. M.; Hampson, R. F.; Kurylo, M. J.; Howard, C. J.; Ravishankara, A. R.; Kolb, C. E.; Molina, M. J. *JPL Publ.* **1997**, *94*.
- (27) Atkinson, R. J. *Phys. Chem. Ref. Data., Monograph 2* **1989**.
- (28) Papadimitriou, V. C.; Prosmittis, A. V.; Lazarou, Y. G.; Papagiannakopoulos, P. J. *Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3733.
- (29) Wallington, T. J.; Schneider, W.; Worsnop, D. R.; Nielsen, O. J.; Sehested, J.; Debruyne, W. J.; Shorter, J. A. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 320.
- (30) Tuazon, E. C.; Atkinson, R. J. *Atmos. Chem.* **1993**, *17*, 179.

- (31) Kissa, E. *Fluorinated Surfactants, Synthesis, Properties, and Applications* Marcel Dekker, Inc, New York., **1994**.
- (32) De More, W. B.; Sander, S. P.; Golden, D. M.; Hampson, R. F.; Kurylo, M. J.; Howard, C. J.; Ravishankara, A. R.; Kolb, C. E.; Molina, M. J. *JPL Publ.* **1997**, 1.
- (33) Atkinson, R. *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, 29, 99.
- (34) Atkinson, R. *Atmos. Environ.* **2000**, 34, 2063.
- (35) Kirchner, F.; Thuener, L. P.; Barnes, I.; Becker, K. H.; Donner, B.; Zabel, F. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31, 1801.
- (36) von Ahsen, S.; Garcia, P.; Willner, H.; Argüello, G. A. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5713.
- (37) Niki, H.; Chen, J.; Young, V. *Res. Chem. Intermed.* **1994**, 20, 277.
- (38) Ko, M. K. W.; Sze, N. D.; Rodriguez, J. M.; Weistenstein, D. K.; Heisey, C. W.; Wayne, R. P.; Biggs, P.; Canosa-Mas, C. E.; Sidebottom, H. W.; Treacy, J. *Geophys. Res. Lett.* **1994**, 21, 101.
- (39) Mayer-Figge, A.; Zabel, F.; Becker, K. H. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 6587.
- (40) Atkinson, R.; Pitts, J. N., Jr.; Aschmann, S. M. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 1584.
- (41) Japar, S. M.; Wallington, T. J.; Richert, J. F. O.; Ball, J. C. *Int. J. Chem. Kinet.* **1991**, 22, 1257.
- (42) Smith, D. F.; Kleindienst, T. E.; Hudgens, E. E.; McIver, C. D.; Bufalini, J. J. *Int. J. Chem. Kinet.* **1991**, 23, 907.
- (43) Tuazon, E. C.; Carter, W. P. L.; Aschmann, S. M.; Atkinson, R. *Int. J. Chem. Kinet.* **1991**, 23, 1003.
- (44) Smith, D. F.; Kleindienst, T. E.; Hudgens, E. E.; McIver, C. D.; Bufalini, J. J. *Int. J. Chem. Kinet.* **1992**, 24, 199.
- (45) Nielsen, T.; Samuelsson, U.; Grennfelt, P.; Thomsen, E. L. *Nature* **1981**, 293, 553.
- (46) Singh, H. B. *Environ. Sci. Technol.* **1987**, 21, 320.
- (47) Derwent, R. G.; Jenkin, M. E.; Saunders, S. M. *Atmos. Environ.* **1996**, 30, 181.
- (48) Saunders, S. M.; Jenkin, M. E.; Derwent, R. G.; Pilling, M. J. *Atmos. Chem. and Phys.* **2003**, 3, 161.
- (49) Roberts, J. M. *PAN and related compounds, in: R. Koppmann (Ed.), Volatic Organic Compounds in the Atmosphere*, Germany, **2007**, 221.
- (50) Talukdar, R. K.; Burkholder, J. B.; Schmoltner, A. M.; Roberts, J. M.; Wilson, R. R.; Ravishankara, A. R. *J. Geophys. Res., [Atmospheres]* **1995**, 100, 14163.
- (51) Manetti, M.; Malanca, F. E.; Argüello, G. A. *Inter. J. Chem. Kinet.* **2008**, 40, 831.
- (52) Roberts, J. M. *Atmos. Environ.* **1990**, 24A, 243.
- (53) Lightfoot, P. D.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Destriau, M.; Hayman, G. D.; Jenkin, M. E.; Moortgat, G. K.; Zabel, F. *Atmos. Environ. Part A: General Topics* **1992**, 26A, 1805.
- (54) Zabel, F.; Reimer, A.; Becker, K. H.; Fink, E. H. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 5500.
- (55) Bridier, I.; Caralp, F.; Loirat, H.; Lesclaux, R.; Veyret, B.; Becker, K. H.; Reimer, A.; Zabel, F. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 3594.
- (56) Stephens, E. R.; Hanst, P. L.; Doerr, R. C.; Scott, W. E. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1956**, 48, 1498.
- (57) P.W. Bruckmann, H. W. *Environ. Sci. Technol.* **1983**, 17, 352.
- (58) Kirchner, F.; Mayer-Figge, A.; Zabel, F.; Becker, K. H. *Int. J. Chem. Kinet.* **1999**, 31, 127.
- (59) Malanca, F. E.; Fraire, J. C.; Argüello, G. A. *J. Photochem. Photobiol. A.* **2009**, 204, 75.
- (60) Kopitzky, R.; Willner, H.; Mack, H. G.; Pfeiffer, A.; Oberhammer, H. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6208.
- (61) Tanimoto, H. *PhD Thesis* **2001**.
- (62) Williams, J. *Geophys. Res. Lett.* **1997**, 24, 1099.
- (63) Grosjean, D.; Williams II, E. L.; Grosjean, E. *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 979.
- (64) Grosjean, D.; Williams II, E. L.; Grosjean, E. *Int. J. Chem. Kinet.* **1993**, 25, 921.

- (65) Grosjean, D.; Grosjean, E.; Williams II, E. L. *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 2548.
- (66) Moore, D. P.; Remedios, J. J. "Envisat Symposium 2007", Montreux, Switzerland 23–27 April **2007** (ESA SP-636, July 2007).
- (67) Jacob, D. J.; Wofsy, S. C. *J. Geophys. Res.* **1988**, *93*, 1477.
- (68) Atherton, C. S.; Penner, J. E. *J. Geophys. Res.* **1990**, *95*, 14027.
- (69) Zabel, F.; Kirchner, F.; Becker, K. H. *Int. J. Chem. Kinet.* **1994**, *26*, 827.
- (70) Wallington, T. J.; Sehested, J.; Nielsen, O. J. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *226*, 563.

2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 REACTIVOS

- 2.1.a. Formiato de Etilo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{H}$)
- 2.1.b. Cloruro de perfluoropropionilo ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$)
- 2.1.c. Anhídrido heptafluorobutírico ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})_2\text{O}$)
- 2.1.d. Ioduro de perfluoro n-butilo ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$)
- 2.1.e. Cloro (Cl_2)
- 2.1.f. Oxígeno (O_2)
- 2.1.g. Monóxido de nitrógeno (NO)
- 2.1.h. Dióxido de nitrógeno (NO_2)

2.2 EQUIPAMIENTO Y METODOLOGÍA

- 2.2.1. Sistema experimental para la manipulación de los gases
- 2.2.2. Reactores empleados para las síntesis
- 2.2.3. Celdas de trabajo
- 2.2.4. Ampollas de vidrio
- 2.2.5. Espectrofotómetro Infrarrojo.
- 2.2.6. Espectrofotómetro UV-Vis

2.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

- 2.3.1. Metodología de fotólisis y síntesis de peroxinitratos
- 2.3.2. Identificación de los productos
- 2.3.3. Determinación de las secciones eficaces de absorción IR de peroxinitratos
- 2.3.4. Estudios de estabilidad térmica de peroxinitratos
- 2.3.4-a Diseño experimental
- 2.3.5. Teoría y Cálculos de RRKM (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus)
- 2.3.6. Cálculo de los tiempos de vida de peroxinitratos

2.4 ESPECTROSCOPIA DE CAVIDAD RESONANTE (CRDS)

- 2.4.1. Técnica de fotólisis Láser acoplada a CRDS y Fluorescencia inducida por Láser (LIF)

En esta sección se detallarán en una primera parte los reactivos utilizados, cómo fueron obtenidos, para qué fueron utilizados particularmente, así como también algunas de las principales características que fueron necesarias conocer para el desarrollo del presente trabajo, como por ejemplo sus espectros infrarrojos, secciones eficaces de absorción UV a determinadas longitudes de onda, puntos de ebullición, punto de fusión, presión de vapor a temperatura ambiente, etc. En la segunda parte, se brindará una descripción del equipamiento y la metodología utilizada para la realización de los trabajos presentados.

2.1 REACTIVOS

2.1.a. Formiato de Etilo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)H}$)

Se obtuvo comercialmente (Riedel-de Haën). El reactivo se enfrió a la temperatura del aire líquido y almacenado en ampollas de vidrio para su posterior utilización. Se lo empleó como precursor de radicales $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)}^\bullet$ para la síntesis del peroxietoxi formil nitrato.

Punto de ebullición: (327 ± 1) K

Punto de fusión: 193 K

Presión de vapor a 20 °C: 256 mbar.

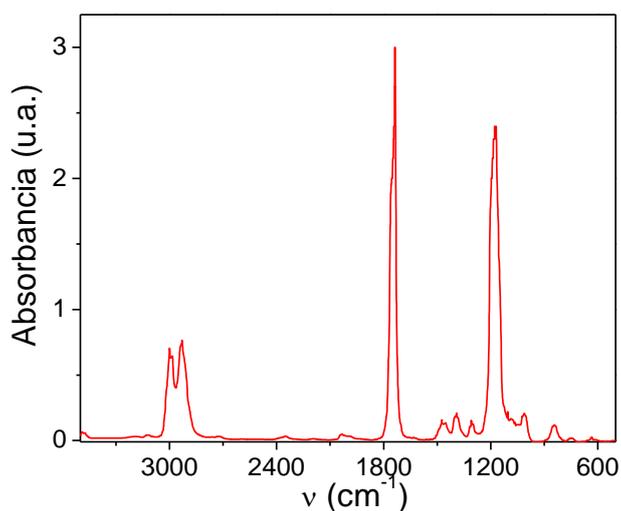


Figura 2.1: Espectro infrarrojo del $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)H}$.

2.1.b. Cloruro de perfluoropropionilo ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$)

Se obtuvo comercialmente (PCR, Inc.). El reactivo se enfrió a la temperatura del aire líquido, se desgasificó varias veces para eliminar las impurezas no condensables y se almacenó en ampollas de vidrio para su posterior utilización. Se lo utilizó como precursor de radicales $\text{CF}_3\text{CF}_2\cdot$ fotolizándolo con $\lambda = 254 \text{ nm}$.

Punto de ebullición: 280-282 K

$\sigma(254 \text{ nm}) = 9,38 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$

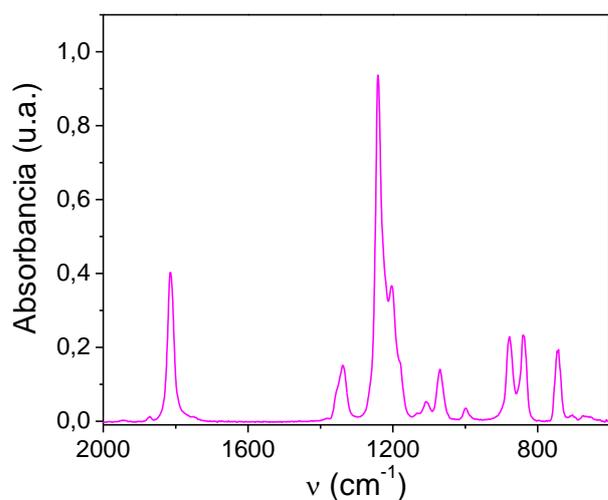


Figura 2.2: Espectro infrarrojo del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$.

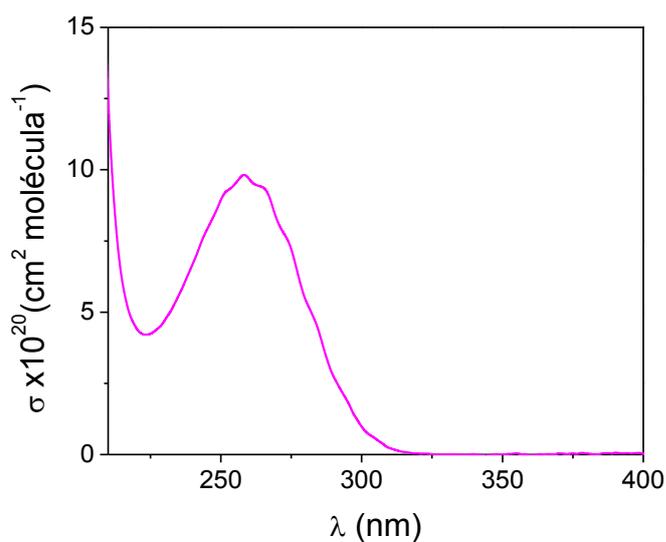


Figura 2.3: Espectro UV del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$.

2.1.c. Anhídrido heptafluorobutírico ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)}_2\text{O}$)

Se obtuvo comercialmente (PCR, Inc.). Se lo utilizó como precursor de radicales $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\cdot$ fotolizándolo con $\lambda = 254 \text{ nm}$.

Punto de ebullición: 382 K

Punto de fusión: 316 K

$\sigma(254 \text{ nm}) = (37,0 \pm 0,7) \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$

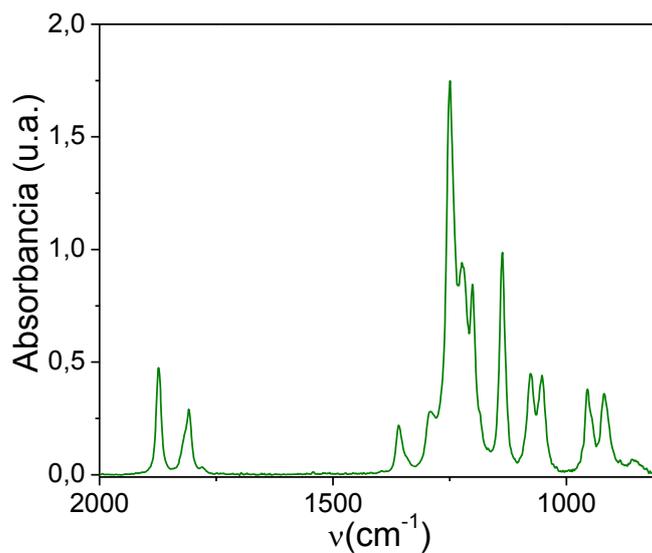


Figura 2.4: Espectro infrarrojo del ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)}_2\text{O}$).

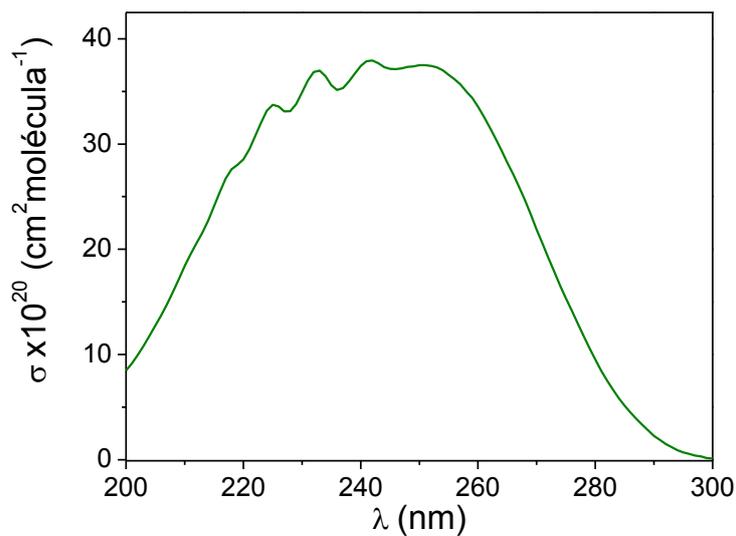


Figura 2.5: Espectro UV del ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)}_2\text{O}$).

2.1.d. Ioduro de perfluoro n-butilo ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$)

Se lo obtuvo comercialmente (Sigma – Aldrich). Se utilizó como precursor de radicales $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\cdot$ a través de su fotólisis a $\lambda = 254 \text{ nm}$.

Punto de ebullición: 340 K

Punto de fusión: 193,55 K

$\sigma(254 \text{ nm}) = (39 \pm 1) \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$

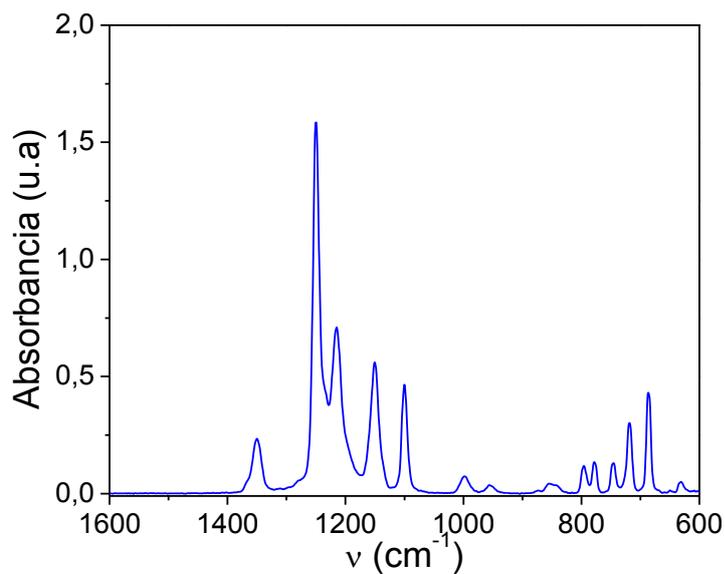


Figura 2.6: Espectro infrarrojo del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$.

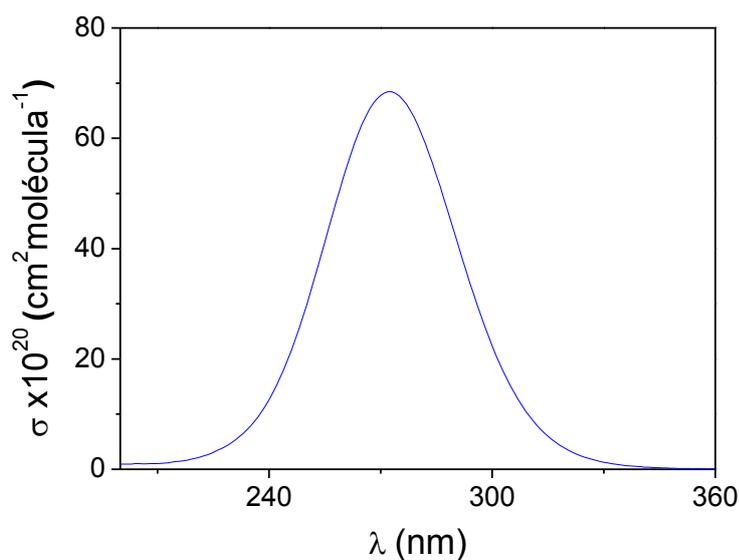


Figura 2.7: Espectro UV del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$.

2.1.e. Cloro (Cl_2)

El cloro fue sintetizado por reacción directa entre HCl y $KMnO_4$ haciendo fluir N_2 y colectándolo en trampas, la mezcla fue purificada mediante destilación y almacenada a la temperatura del aire líquido. Su pureza fue verificada por espectroscopia UV.

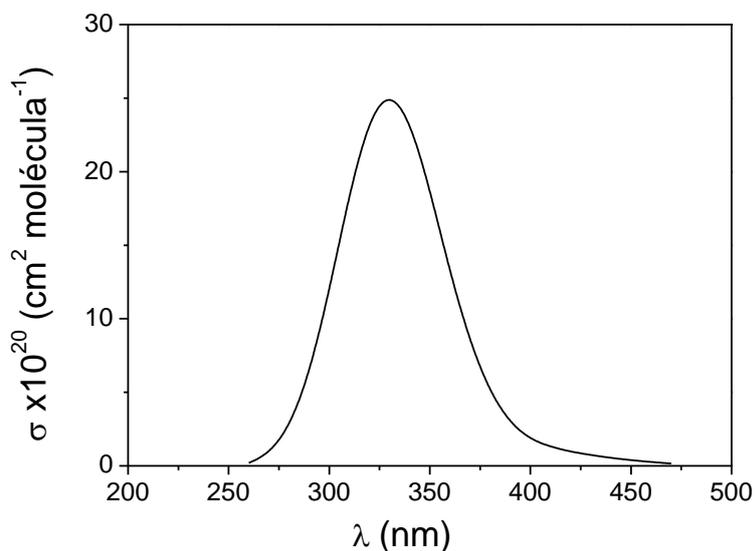


Figura 2.8: Espectro UV del Cl_2 [1].

2.1.f. Oxígeno (O_2)

Se lo obtuvo comercialmente (AGA Argentina). Se lo utilizó en las fotólisis y síntesis para generar los radicales peróxido.

2.1.g. Monóxido de nitrógeno (NO)

Se obtuvo de un cilindro comercial (AGA Argentina). Se empleó para atrapar los radicales peróxido, en el estudio de descomposición térmica de peroxinitratos.

2.1.h. Dióxido de nitrógeno (NO_2)

Se lo sintetizó a partir de la descomposición térmica de nitrato de plomo, $Pb(NO_3)_2$, calentando aproximadamente 5 gramos de sólido en una ampolla de vidrio durante 15 minutos. El gas desprendido (NO_2), fue recogido en una trampa en forma de U a la temperatura del aire

líquido, y almacenado en un balón en presencia de O₂. Se lo utilizó en la síntesis de los peroxinitratos estudiados.

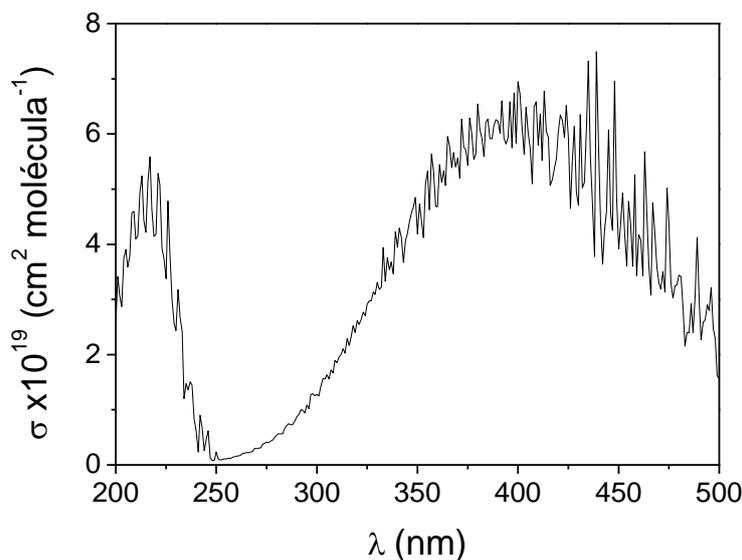


Figura 2.9: Espectro UV del NO₂ [1].

2.2 EQUIPAMIENTO Y METODOLOGÍA

En esta parte se detallarán los equipos utilizados para la síntesis y caracterización de los peroxinitratos, así como las diferentes metodologías de trabajo utilizadas.

2.2.1. Sistema experimental para la manipulación de los gases

Para la manipulación de los reactivos se utilizó un sistema de alto vacío (*Figura 2.10*), que consiste en:

- A) Un retículo de vidrio con una serie de llaves que permiten la manipulación de gases, tres de ellas (**1**, **2** y **3**) permiten conectar, balones, trampas y/o ampollas para el cargado de la muestra al retículo o para el almacenamiento de éstas. El retículo cuenta además con tres trampas en forma de U que permiten mantener la muestra condensada en aire líquido hasta el momento de su utilización como así también realizar destilaciones y purificar gases empleando baños criogénicos a diferentes temperaturas (seleccionadas en función de las presiones de vapor de los compuestos a separar) en cada trampa. La llave **4** conecta el retículo a la celda de IR a través de un conducto de teflón de 6 mm de diámetro, que permite el cargado de los gases para su análisis, y a un manómetro.

- B) Una bomba mecánica acoplada a una difusora de aceite, que permite realizar vacío en el sistema.
- C) Dos manómetros con visor digital, que permiten controlar la presión de gas cargada. Para presiones entre 0.1 y 70.0 mbar se utilizó un manómetro Bell and Howell, en tanto que para presiones entre 1 y 1000 mbar se utilizó un manómetro MKS Baratron.

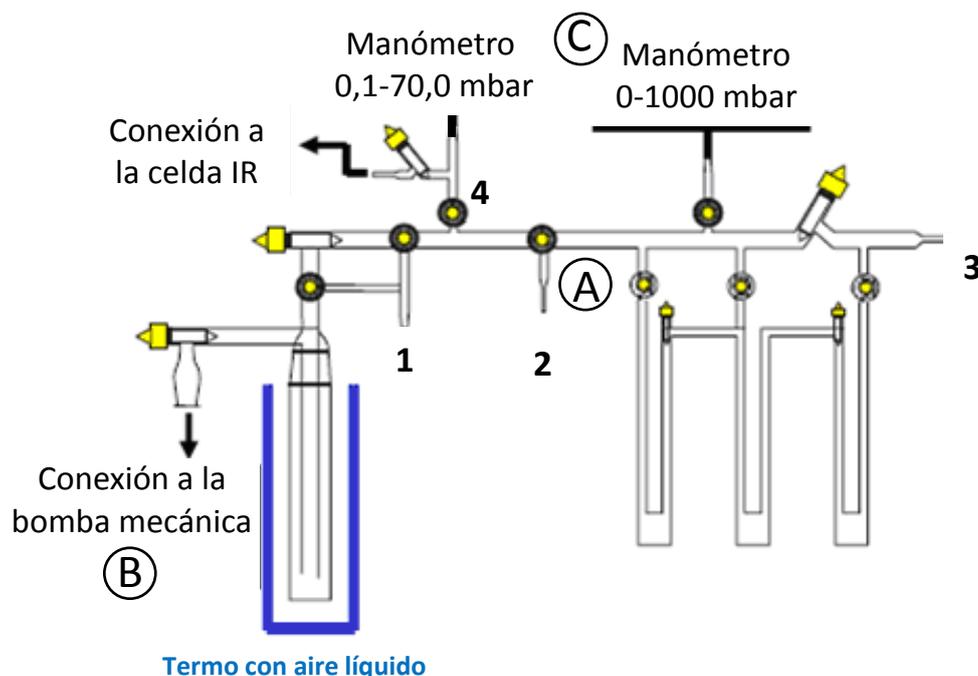


Figura 2.10: Equipo de vacío utilizado para la manipulación de los gases.

2.2.2. Reactores empleados para las síntesis

a) De peroxinitratos fluorados

Se utilizó un reactor fotoquímico diseñado en nuestro laboratorio para sintetizar los compuestos a estudiar. El reactor consiste en un balón de vidrio de 12 Litros contenido en un recipiente adaptado para lograr bajas temperaturas (253 - 223 K), que dispone de una llave de alto vacío con vástago de 6 mm que permite conectarlo al sistema de vacío. En su interior se colocó, en una trampa con doble camisa de cuarzo termostatizable, una lámpara de Hg de baja presión ($\lambda=254$ nm y 40 W de potencia). La Figura 2.11 muestra un esquema de éste dispositivo. El control de la temperatura del reactor se realizó mediante un criostato que permite recircular

etanol a la temperatura deseada, o empleando un baño estático de etanol enfriado con CO₂ sólido (hielo seco).

b) De peroxinitratos hidrogenados

La síntesis se llevó a cabo en un balón de vidrio de 5 L que dispone de una llave de alto vacío con vástago de 6 mm que permite conectarlo al sistema de vacío. El control de la temperatura durante la síntesis se realizó sumergiendo el balón en un baño de etanol. La fotólisis en este caso fue realizada con lámparas negras ($\lambda > 360$ nm) que permiten la ruptura de la molécula de cloro y la formación de átomos de cloro necesarios para el ataque a la molécula de precursor hidrogenado.

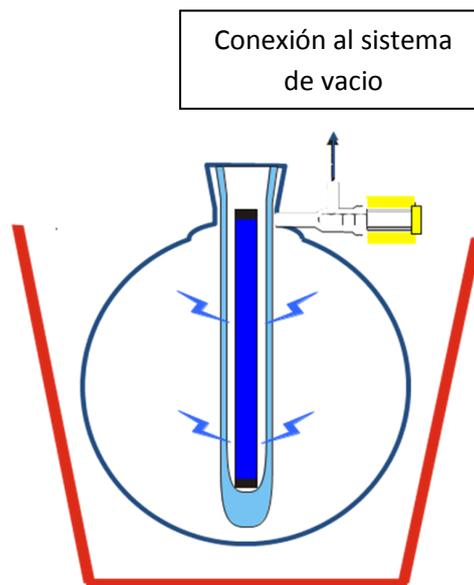


Figura 2.11: Esquema del sistema utilizado para síntesis de peroxinitratos fluorados.

2.2.3. Celdas de trabajo

Los experimentos se realizaron utilizando dos tipos de celda: infrarrojo y de UV-Vis. Todas contienen llaves de alto vacío con un vástago de 6 mm para conectarse al sistema de vacío, mediante mangueras de teflón.

Celdas de IR

Se utilizaron para:

- Fotólisis.** Consisten en un cilindro de cuarzo de 3,5 cm de diámetro y 23 cm de largo con ventanas de KBr o silicio. El cuarzo es transparente a la radiación ultravioleta, lo cual permite fotolizar la muestra in-situ y registrar en forma simultánea la variación de la concentración de reactivos y productos por espectroscopia infrarroja. Para el estudio de reacciones que requieren el control de la temperatura, se utilizaron celdas de doble camisa termostatazadas mediante un recirculador ($\pm 0,5$ K) con alcohol etílico.
- Identificación de productos.** Estas celdas son de vidrio y se utilizaron para monitorear los productos formados durante las síntesis realizadas en el reactor fotoquímico. Consisten en un cilindro de 3,2 cm de diámetro y 23 cm de largo. Para estudios de descomposición térmica se utilizó una celda de vidrio con una doble camisa termostatazada.

Celda de UV

Consiste en un cilindro de cuarzo de 4,0 cm de diámetro y 10,0 cm de paso óptico con caras paralelas y planas, rodeado por una serpentina por la cual circula el refrigerante (etanol) que permite termostatar la celda. Posee soldada al cuerpo, una llave de vacío a través de una unión cuarzo-vidrio, lo cual permite el cargado de la muestra gaseosa. La celda se encuentra sujeta por su vástago a una caja metálica en condiciones de vacío, lo que permite su aislación y previene la condensación de agua proveniente de la humedad ambiente en sus ventanas.

2.2.4. Ampollas de vidrio

Consisten en un tubo de vidrio de aproximadamente 2 cm de diámetro y 20 cm de largo, cerrado a la llama en uno de sus extremos y con un vástago largo que permite conectarla al sistema de vacío. Se utilizaron para almacenar aquellos compuestos que pueden ser condensados y conservados en aire líquido sin riesgos de explosión (es decir compuestos que tiene una presión de vapor aproximadamente cero a temperaturas cercanas a los 87 K).

2.2.5. Espectrofotómetro Infrarrojo

La identificación y el seguimiento de la variación de reactivos y productos se realizó mediante un espectrofotómetro infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) IFS 28. Este modelo presenta un detector DTGS (Sulfato de Triglicina Deuterada), y un MCT (Mercurio-Cadmio-Teluro) que posibilita adquisiciones de alta sensibilidad.

En la mayoría de los experimentos, los espectros se obtuvieron realizando 8 o 16 barridos (que llamaremos scan) con resolución de 2 cm^{-1} . En todos los casos los espectros se registraron entre 4000 y 400 cm^{-1} .

2.2.6. Espectrofotómetro UV-Vis

Se utilizó para la caracterización de los peroxinitratos y para la verificación de pureza de algunos reactivos. Los espectros UV se obtuvieron con un espectrofotómetro Hewlett-Packard 8453 Agilent con arreglo de diodos, usando la celda de cuarzo descrita anteriormente. Para la obtención de los espectros se utilizó un tiempo de integración de 0,5 s y una resolución de 1 nm. En todos los casos los espectros obedecen la ley de Lambert-Beer [$I_t = I_0 \exp(-\sigma Nl)$], donde σ es la sección eficaz de absorción ($\text{cm}^2 \text{molécula}^{-1}$), N es la concentración (molécula cm^{-3}), l es el paso óptico (cm) y I_t y I_0 son las intensidades de luz incidente y transmitida, respectivamente.

2.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.3.1. Metodología de fotólisis y síntesis de peroxinitratos

Se utilizó el sistema de alto vacío descrito en la Sección 2.2.1. La síntesis se llevó a cabo a través de la reacción entre el radical peróxido correspondiente y NO_2 . Los radicales necesarios para formar los peroxinitratos se obtuvieron a partir de la fotólisis del correspondiente precursor en presencia de oxígeno.

Previo a la síntesis se buscaron las condiciones más adecuadas (concentraciones de reactivos, temperatura y tiempo de reacción) para lograr un mayor rendimiento. Los pasos llevados a cabo fueron los siguientes:

a. Preparación y fotólisis de la mezcla en la celda.

- 1- Se evacuó la línea de vacío y la celda de reacción a través de la bomba mecánica.
- 2- Se cargaron los reactivos en la celda leyendo la presión a través del manómetro conectado a la línea.
- 3- Se encendió la lámpara para la fotólisis y se siguió la variación temporal de reactivos y productos.
- 4- Se modificaron las concentraciones iniciales de reactivos, y la temperatura de la celda, y se procedió nuevamente a la fotólisis a fin de evaluar el impacto de estas variables sobre la cantidad relativa de productos formados.

Una vez estudiada la fotólisis del correspondiente precursor, y establecidas las condiciones óptimas para la síntesis de los peroxinitratos, se procedió a la misma.

b. Síntesis de los peroxinitratos.

- 1- Se evacuó el sistema de vacío.
- 2- Se cargó el balón con las presiones de reactivos escogidas. El balón fue termostazido mediante un baño de alcohol.
- 3- Se encendieron las lámparas de fotólisis.
- 4- La identificación de los productos y el seguimiento del progreso de la reacción se realizó cargando pequeñas alícuotas del contenido del balón a distintos tiempos de reacción en la celda de IR y registrando el espectro correspondiente.
- 5- La fotólisis se detuvo cuando las bandas de absorción características del NO_2 (1602 cm^{-1}) se redujeron a un tercio de su valor inicial, debido a razones que se expondrán en detalle más adelante.

6- Posteriormente se hizo fluir la mezcla resultante conteniendo productos y reactivos en exceso, desde el balón, hacia las tres trampas presentes en el retículo, cada una a la temperatura del aire líquido (87 K). De esta forma se eliminó la fracción no condensable de la mezcla (O_2). Finalmente se juntaron las tres fracciones en una ampolla para su almacenamiento en un termo con aire líquido.

7- Por último se procedió a la purificación del peroxinitrato mediante destilación, empleando baños a diferentes temperaturas.

2.3.2. Identificación de los productos

La identificación de los productos se realizó mediante espectroscopia infrarroja. Debido a que los espectros de algunas de las especies tienen picos que se superponen entre sí, y eso dificulta su cuantificación, se procedió como sigue:

1- Al espectro resultante de la fotólisis (E_{fot}) se le sustrajo (utilizando el software instalado en la computadora del FTIR, OPUS) un espectro del precursor (E_{react}), cuyo número de moles fuese conocido según una curva de calibración:

$$E_{\text{fot}} - \text{factor} \times E_{\text{react}}$$

El factor obtenido multiplicado por la concentración correspondiente al espectro de referencia del precursor, permitió obtener la cantidad de reactivo que no ha reaccionado. Posteriormente, sustrayendo este valor a la concentración de precursor inicial cargada en la celda, se calculó la cantidad de precursor que ha desaparecido.

2- Luego se sustrajo al espectro resultante los espectros referencia de cada uno de los productos, obtenidos mediante un curva de calibración, tratando siempre de restar primero el de aquellos que tuviesen bandas que no se superpusieran con las de los otros productos para evitar interferencias, y registrando siempre el factor de sustracción requerido para su cuantificación.

2.3.3. Determinación de las secciones eficaces de absorción IR de peroxinitratos

El cálculo de la sección eficaz (σ) se realizó a través de la ecuación 1:

$$\sigma(\text{cm}^2 \text{molecula}^{-1}) = \frac{A \times T(K) \times 31,7 \times 10^{-20} \text{ mbar cm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ molecula}^{-1}}{p(\text{mbar}) \times b(\text{cm})} \quad (\text{Ec. 1})$$

donde: T = temperatura, p = presión, b = paso óptico de la celda IR (23,0 cm), A = absorbancia.

Se empleó el siguiente procedimiento:

- Se cargaron distintas presiones (concentraciones) del peroxinitrato.
- Se leyó la absorbancia a los números de onda de los principales picos.
- Se calculó el σ para cada una de las presiones empleando la ecuación anterior.
- Se obtuvo un promedio de σ para los máximos de los picos más relevantes, con el correspondiente error asociado.

2.3.4. Estudios de estabilidad térmica de peroxinitratos

2.3.4-I Cinética de reacciones unimoleculares y su dependencia con la presión

En esta sección, se muestra un breve tratamiento teórico de la cinética de reacciones unimoleculares, que son la base para explicar la teoría de RRKM (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus) que se presentará en la sección siguiente.

En 1922, Lindemann propuso una teoría general para explicar la cinética de primer orden de reacciones unimoleculares, la cual forma la bases de las teorías actuales de velocidad de reacciones unimoleculares.

En fase gaseosa una reacción unimolecular es aparentemente un proceso simple: una molécula aislada sufre un cambio químico. Por ejemplo, si consideramos la ruptura térmica de una molécula, hablamos de un proceso de disociación donde la molécula debe tener la suficiente energía interna para superar la barrera de activación existente entre reactivos y productos. Alcanzar esta energía, requiere de la excitación de la molécula, proceso que frecuentemente se da por colisiones con moléculas de un gas diluyente; pero que puede llevarse a cabo también por colisión entre dos moléculas de la especie que reacciona.

Desde un punto de vista temporal, la adquisición de la energía suficiente para reaccionar (que generalmente se da por colisiones, y que suele nombrarse como excitación o activación colisional) y la reacción de disociación en sí son, en una molécula aislada, procesos que pueden tratarse por separado. La duración del proceso de activación colisional, el cual involucra la adición y remoción de energía, es aproximadamente 10^{-13} s.

Según la teoría Lindemann, el mecanismo de una reacción unimolecular está dado por:





donde A es el reactante, que puede ser excitado por el gas diluyente (M) o por otra molécula de A , para dar una especie activada, A^* (Reacción 2.1). A^* puede entonces, ser desactivada colisionalmente (Reacción 2.-1) o reaccionar para dar productos (Reacción 2.2).

Las ecuaciones diferenciales que describen estos procesos son:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{2,1}[A][M] + k_{2,-1}[A^*][M] \quad (\text{Ec. 2})$$

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_{2,1}[A][M] - k_{2,-1}[A^*][M] - k_{2,2}[A^*] \quad (\text{Ec. 3})$$

Utilizando la aproximación de estado estacionario para A^* , es decir $\frac{d[A^*]}{dt} = 0$, se obtiene la ecuación:

$$[A^*] = \frac{k_{2,1}[A][M]}{k_{2,-1}[M] + k_{2,2}} \quad (\text{Ec. 4})$$

Finalmente reemplazando el valor de la concentración de A^* en la ecuación Ec. 2 se obtiene la ecuación 5,

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_{2,1}k_{2,2}[M]}{k_{2,-1}[M] + k_{2,2}} [A] \quad (\text{Ec. 5})$$

en donde puede observarse que la reacción sigue una cinética de primer orden

$$\frac{d[A]}{dt} = k_{uni}[A] \quad (\text{Ec. 6})$$

donde la constante de velocidad formal para el proceso global (k_{uni}) está dado por:

$$k_{uni} = \frac{k_{2,1}k_{2,2}[M]}{k_{2,-1}[M] + k_{2,2}} \quad (\text{Ec. 7})$$

la cual es dependiente de la presión.

A altas presiones ($[M] \rightarrow \infty$), la desactivación colisional es mucho más rápida que la reacción unimolecular de A^* y la constante de velocidad se reduce a

$$\lim_{[M] \rightarrow \infty} k_{uni} = \frac{k_{2,1}k_{2,2}}{k_{2,-1}} \quad (\text{Ec. 8})$$

En estas condiciones, k_{uni} es *independiente* de la presión, y el paso determinante de la velocidad es la reacción unimolecular de A^* .

En el límite de bajas presiones ($[M] \rightarrow 0$), el paso determinante de la velocidad es la excitación bimolecular, es decir el producto $k_{2,1}[M]$ se hace mucho menor que $k_{2,2}$ y por ende el coeficiente de velocidad es:

$$\lim_{[M] \rightarrow 0} k_{uni} = k_{2,1}[M] \quad (\text{Ec. 9})$$

En este caso la constante de velocidad es *dependiente* de la presión. Se debe notar que, si la reacción se lleva a cabo con un gas diluyente a bajas presiones, la cinética es de primer orden con respecto al gas diluyente y al reactante, y de segundo orden total. Por otro lado, si la reacción se realiza sin el uso de un gas diluyente, el mismo reactivo actúa como su propio gas diluyente, siendo la cinética de segundo orden con respecto al reactivo.

La constante de velocidad decrece linealmente con la presión desde la región de altas presiones a la de bajas presiones, esto es llamado régimen de *fall-off*.

2.3.4-II Dependencia de k_{uni} con la temperatura

En el punto anterior se discutió como la velocidad de una reacción depende de la concentración de las especies que participan en ella, en esta sección se discutirá el efecto de la temperatura (T) sobre la constante de velocidad de una reacción.

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

$$k_{uni}^{\infty} = A_{\infty} \exp\left(-\frac{E_a^{\infty}}{RT}\right) \quad (\text{Ec. 10})$$

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

El comportamiento Arrhenius es indicado por la linealidad de un gráfico de $\ln k_{uni}^{\infty}$ versus la inversa de la temperatura, a partir del cual puede obtenerse el valor de la E_a^{∞} .

El factor pre-exponencial está relacionado con el cambio entrópico ΔS^{\ddagger} , para ir de reactivos al estado de transición, mediante la siguiente ecuación:

$$A_{\infty} = \frac{(k_B T)}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}\right) \quad (\text{Ec. 11})$$

Esta ecuación es útil para interpretar los valores experimentales de A_{∞} . Un alto valor para este parámetro implica que ΔS^{\ddagger} es positivo; es decir, el estado de transición tiene mayor entropía

que la molécula de reactivo. De esta manera, un estado de transición “cerrado” (de cuatro centros por ejemplo) es comúnmente asociado con una disminución en la entropía para ir de reactivos al estado de transición y muestra valores típicos de A_∞ comprendidos entre 10^{11} y 10^{15} s^{-1} mientras que un estado de transición “tardío” (una simple fisión del enlace) se asocia con un incremento en la entropía, y los valores típicos de A_∞ son mayores y alrededor de 10^{16} - 10^{17} s^{-1} .

2.3.4-a Diseño experimental

El estudio de la constante de velocidad de descomposición térmica se realizó en función de la presión y la temperatura.

Para llevar a cabo los experimentos se agregó monóxido de nitrógeno (NO), ya que éste actúa como un atrapador de radicales peróxido formados en la descomposición y evita que ocurra la reacción de recombinación con NO_2 (Reacción 2.-3), con lo cual la variación de la concentración de peroxinitrato se debe casi exclusivamente a su descomposición térmica tal como se detallará más adelante



La presión total se alcanzó agregando N_2 al sistema. La variación temporal de la concentración del peroxinitrato se siguió por espectroscopia infrarroja. Para los peroxinitratos fluorados se siguió la variación temporal de la banda centrada aproximadamente a 1760 cm^{-1} correspondiente al estiramiento antisimétrico de NO_2 , mientras que para el $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)OONO}_2$ se empleó la banda a 1224 cm^{-1} correspondiente al estiramiento antisimétrico O-C-O.

Los datos a cada temperatura y presión fueron analizados de acuerdo a la ley de velocidad de decaimiento de primer orden (Ec. 12). En cada estudio cinético, la variación temporal de la $[\text{ROONO}_2]$ se traduce en la variación de la banda de absorción IR, así la constante de velocidad de la Reacción 2.3 (k_{TERM}) puede obtenerse a partir de las siguientes ecuaciones:

$$-\frac{d[\text{ROONO}_2]}{dt} = k_{\text{TERM}} [\text{ROONO}_2] \quad (\text{Ec. 12})$$

$$-\int \frac{d[\text{ROONO}_2]}{[\text{ROONO}_2]} = \int k_{\text{TERM}} dt \quad (\text{Ec. 13})$$

$$\text{Ln}[\text{ROONO}_2]_t = -k_{\text{TERM}} t + \text{Ln}[\text{ROONO}_2]_0 \quad (\text{Ec. 14})$$

$$\ln[Abs]_t = -k_{TERM} t + \ln[Abs]_0 \quad (\text{Ec. 15})$$

Realizando un gráfico de la variación del $\ln(Abs)$ de la banda IR en función del tiempo para cada temperatura, se obtuvo mediante el ajuste por regresión lineal el valor de la constante de descomposición térmica (pendiente del gráfico) junto con su correspondiente incertidumbre.

Los valores de las constantes de descomposición térmica se corrigieron posteriormente considerando que, a medida que la reacción avanza, el monóxido de nitrógeno agregado reacciona con los radicales peróxido, convirtiéndose en dióxido de nitrógeno (reacción 2.4). Esto lleva a un incremento en la formación de NO_2 por lo que hay un ligero corrimiento del equilibrio hacia la formación de ROONO_2 a través de la reacción (2.-3). La ecuación usada para corregir los valores de $k_{2.3}$ ha sido utilizada anteriormente por Christensen *et al.* [2]:

$$k_{2.3} = k_{TERM} \left(1 + \frac{k_{2.-3}[\text{NO}_2]}{k_{2.4}[\text{NO}]} \right) \quad (\text{Ec. 16})$$

donde $k_{2.3}$ corresponde a la constante de velocidad de descomposición térmica.

Los valores de las constantes de velocidad obtenidos a distintas temperaturas, a una determinada presión permitieron posteriormente calcular los parámetros cinéticos de la reacción (E_a = energía de activación y A = factor pre-exponencial) a partir de la ecuación de Arrhenius (Ec. 17).

$$\ln k_{TERM} = \ln A - \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (\text{Ec. 17})$$

2.3.5. Teoría y Cálculos de RRKM (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus)

A lo largo de esta Tesis se realizaron cálculos de RRKM con el fin de obtener la constante de descomposición térmica, y poder de esta manera corroborar los resultados obtenidos experimentalmente. Los cálculos también permitieron obtener valores de la constante a otras presiones y temperaturas que no pueden ser determinadas experimentalmente.

Según la teoría de Lindemann la constante de velocidad de un proceso de descomposición unimolecular puede calcularse utilizando el Modelo de colisión de esferas rígidas, a partir de la siguiente expresión:

$$k_{2.1} = Z_{2.1} \exp(-E_0 / k_B T) \quad (\text{Ec. 18})$$

Donde E_0 es igual a la energía de activación en el límite de altas presiones y $Z_{2,1}$ la frecuencia de colisiones para esferas rígidas. Esta interpretación de la constante de velocidad lleva a una gran discrepancia con los valores experimentales y así, la teoría predice que el régimen de *fall-off* ocurre a presiones mucho más altas que las que se observan experimentalmente.

La constante de velocidad calculada según la ecuación Ec. 18 implica que son reactivas todas aquellas colisiones con energía cinética relativa mayor o igual que E_0 . No toma en cuenta la energía interna de la molécula reactante. El mayor alcance que tuvo la teoría de Lindemann fue su habilidad de explicar el hallazgo experimental que la velocidad de la reacción cambia de segundo a primer orden al aumentar la presión.

En 1926 Hinshelwood [3] propuso que, además del movimiento relativo de la molécula, los grados de libertad internos de la molécula pueden contribuir a alcanzar el valor umbral de energía E_0 .

La probabilidad de que una molécula pueda acumular una energía mayor o igual que E_0 se incrementa con el número de grados de libertad internos (definidos como “ s ”). Así, la constante de velocidad para la activación $k_{2,1}$ es mayor para moléculas complejas que para aquellas simples. En general, para una molécula con s grados de libertad clásicos, Hinshelwood encontró:

$$k_{2,1} = \frac{Z_1}{(s-1)!} \left(\frac{E_0}{k_B T} \right)^{s-1} \exp(-E_0 / k_B T) \quad (\text{Ec. 19})$$

que en el límite de altas presiones se vuelve:

$$k_\infty = \frac{k_2}{(s-1)!} \left(\frac{E_0}{k_B T} \right)^{s-1} \exp(-E_0 / k_B T) \quad (\text{Ec. 20})$$

Las curvas de *fall-off* para reacciones unimoleculares calculadas con esta teoría son bastantes mejores que las calculadas con la teoría de Lindemann. Sin embargo, aún se encuentran significativas diferencias entre los valores teóricos y experimentales, particularmente a bajas presiones.

De acuerdo al concepto introducido por Hinshelwood la reacción 2.2 debería ser escrita teniendo en cuenta explícitamente los niveles de energía internos de A^* como:



Las teorías para calcular $k(E)$ fueron desarrolladas por Rice y Ramsperger (1927) y Kassel (1928) (Teoría RRK) y posteriormente Marcus (Teoría RRKM).

Para determinar $k(E)$ en términos del movimiento intramolecular, resulta conveniente describir cada molécula como una colección de osciladores armónicos acoplados, los cuales intercambian energía libremente bajo las siguientes suposiciones:

- 1- Todos los estados moleculares internos de A^* a una dada energía E son accesibles y llevarán en última instancia a los productos de descomposición.
- 2- La redistribución de la energía vibracional dentro de la molécula activada es mucho más rápida que la reacción unimolecular.

Estas dos suposiciones están incluidas en los postulados de la teoría de RRK y RRKM.

Ambas teorías suponen que inicialmente ($\tau = 0$) hay una población estadística de los estados internos del reactante a una dada energía total fija E . El conjunto de moléculas formando tal distribución es llamado ensamble microcanónico. Esta suposición requiere que cada estado tenga igual probabilidad de sufrir la descomposición. Entonces, el ensamble microcanónico se mantendrá hasta que la molécula reactante descomponga, y como resultado, la reacción de descomposición unimolecular será descrita solamente por una constante $k(E)$ independiente del tiempo. Tal sistema unimolecular obedece el principio de *Ergodicidad* de la mecánica estadística [4,5], según el cual, para el caso de osciladores acoplados establece que la energía vibracional intramolecular es distribuida rápida y aleatoriamente en la escala de tiempo de la reacción entre todos los grados de libertad vibracionales de la molécula. Esto implica que todas las trayectorias cruzando la superficie de energía potencial de reactantes a productos, y todos los miembros del ensamble del reactante, tienen igual peso en la expresión del coeficiente de velocidad microscópico. Esto implica que A^* tendrá una distribución de tiempo de vida aleatorio dado por:

$$P(\tau) = k(E)\exp[-k(E)\tau] \quad (\text{Ec. 21})$$

donde $P(\tau)$ es la probabilidad por unidad de tiempo τ que A^* que contiene una energía E , tenga un tiempo de vida τ .

La teoría RRK fue desarrollada independiente y casi simultáneamente por Rice y Ramsperger [6] y por Kassel [7] en 1927 y 1928, respectivamente. Ambas versiones clásicas y cuánticas se hacen idénticas en el límite de una gran energía de excitación. La teoría está basada en la siguiente noción: la probabilidad que ocurra la reacción es proporcional a la probabilidad de que una molécula con s osciladores clásicos y energía total E tenga una energía mayor o igual que E_0 en uno de sus osciladores, el modo normal crítico. Esta probabilidad está dada por el número de formas de alcanzar esta distribución particular dividido el número total de formas de distribuir E entre los s osciladores.

La teoría de RRKM fue desarrollada considerando explícitamente las energías vibracionales y rotacionales y la energía del punto cero [8].

En el modelo RRKM se aplica la teoría del estado de transición microcanónico [9] a un ensamble microcanónico de las moléculas reactantes excitadas. Como tal, da la conexión entre la teoría de velocidad unimolecular estadística y la teoría del estado de transición de velocidades de reacciones termo-químicas.

La isomerización o disociación de una molécula activada A^* se supone que ocurre vía el mecanismo:



Donde A^\ddagger es el estado de transición y representa una configuración molecular intermedia única entre la molécula de reactante y productos.

Los grados de libertad internos de A^* y A^\ddagger son designados como activos o adiabáticos (inactivos). Los modos activos se consideran que intercambian energía libremente, mientras que un modo adiabático es uno que permanece en el mismo estado cuántico durante la reacción. Los modos rotacionales externos son considerados que son adiabáticos, con el momento angular L conservado durante la descomposición unimolecular. Por el contrario, los modos rotacionales y vibracionales internos son considerados activos.

El valor de $k(E)$ según la teoría RRKM se obtiene evaluando la ecuación:

$$k(E) = \frac{\int_0^{E-E_0} \rho^\ddagger(E_\ddagger) dE_\ddagger}{h \rho(E)} \quad (\text{Ec. 22})$$

Donde E es la energía en los modos activos, $\rho^\ddagger(E_\ddagger)$ es la densidad de estados en la superficie del estado de transición y $\rho(E)$ es la densidad de estados para los grados de libertad activos en la molécula reactante. La superficie del estado de transición es usualmente definida por un valor fijo de la coordenada de reacción s y por lo tanto cuando se evalúa $\rho^\ddagger(E_\ddagger)$ se incluyen todos los grados de libertad activos, excepto s .

El numerador de la ecuación Ec. 22 se denomina como la suma de estados del complejo activado o estado de transición y se representa por $W^\ddagger(E)$:

$$W^\ddagger(E) = \int_0^{E-E_0} \rho^\ddagger(E_\ddagger) dE_\ddagger \quad (\text{Ec. 23})$$

La suma de estados $W^\ddagger(E)$ es el número total de estados vibrorotacionales en el estado de transición, con energía menor o igual que E . Algunos autores prefieren referirse a la $k(E)$ RRKM haciendo uso de la suma de estados:

$$k(E) = \frac{W^\ddagger(E)}{h \rho(E)} \quad (\text{Ec. 24})$$

Al calcular $\rho(E)$ y $\rho^\ddagger(E)$, se incluyen sólo los modos activos de la molécula de reactante y el estado de transición, respectivamente.

La información necesaria para calcular la suma y densidad de estados en la ecuación Ec. 22, incluye conocer: la energía total del reactante E y el momento angular J , la energía umbral unimolecular E_0 , las frecuencias vibracionales armónicas y los momentos de inercia (I) para el reactante y el estado de transición.

En esta tesis, se utilizaron cálculos *ab initio* para determinar estas propiedades del estado de transición y del reactante. Sin embargo, la energía umbral unimolecular E_0 calculada tiene varios kJ/mol de error, por lo que para la mayoría de los casos el valor usado para E_0 es el obtenido experimentalmente. La fortaleza de los cálculos *ab initio* es que permiten obtener una estructura y conjunto de frecuencias vibracionales para el estado de transición, cuyas propiedades son muy difíciles de adquirir experimentalmente.

El cálculo de la constante de RRKM se realizó utilizando el programa UNIMOL [10]. Este programa consiste en un código FORTRAN y permite calcular la dependencia de la constante de velocidad para reacciones unimoleculares con la presión y la temperatura. El programa emplea la teoría de RRKM y una solución numérica de la ecuación Ec. 23 de la constante de velocidad RRKM y permite calcular constantes para reacciones simples ($A \rightarrow B$) y también para reacciones de canales múltiples ($A \rightarrow B, A \rightarrow C$).

De este modo, utilizando el programa UNIMOL uno puede predecir o estimar valores de constantes que no pueden ser determinadas experimentalmente a cualquier presión y temperatura.

En términos generales los pasos a seguir para el cálculo de la constante de velocidad utilizando la teoría de RRKM son:

- 1- Llevar a cabo la optimización de la geometría de los reactivos y estados de transición;
- 2- Realizar los cálculos de frecuencia vibracionales;
- 3- Obtener las energías de activación desde los cálculos si es posible, y si no desde los valores experimentales;
- 4- Obtener la función de partición, momentos de inercia, constantes rotacionales y demás parámetros desde los cálculos de frecuencia;
- 5- Utilizando el programa UNIMOL, calcular la constante de velocidad RRKM para la reacción bajo estudio.

En el Apéndice se da un detalle de las principales ecuaciones que usa el programa UNIMOL para la resolución numérica de la Ec. 22 y un ejemplo de la tarjeta de entrada que utiliza el programa con todos los datos requeridos para un cálculo particular.

2.3.6. Cálculo de los tiempos de vida de peroxinitratos

Se llevaron a cabo cálculos de los tiempos de vida térmicos y fotoquímicos de los peroxinitratos estudiados. Como bien fue mencionado, estos son los procesos de pérdida más importantes de estos compuestos en la atmósfera.

Para conocer el tiempo de vida fotoquímico es necesario conocer el coeficiente de velocidad de fotodisociación. Los coeficientes de fotodisociación (J) pueden calcularse a través de:

$$J = \int \varphi(\lambda) \sigma(\lambda) F(\lambda) d\lambda \quad (\text{Ec. 25})$$

donde $\sigma(\lambda)$ es la sección eficaz de absorción de la molécula a una determinada longitud de onda ($\text{cm}^2 \text{molécula}^{-1}$), $\varphi(\lambda)$ el rendimiento cuántico ($\text{molécula fotones}^{-1}$), y $F(\lambda)$ es el flujo actínico ($\text{fotones cm}^{-2} \text{s}^{-1}$). Este último está definido como la densidad de flujo radiante (radiancia (L)) sobre una superficie esférica [11], y se calcula como:

$$F = \int_{\phi} \int_{\theta} L(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \quad (\text{Ec. 26})$$

donde θ y ϕ son el ángulo zenital y el ángulo azimutal, respectivamente.

Usualmente, la sección eficaz de absorción y el rendimiento cuántico son medidos experimentalmente en los laboratorios, mientras que el flujo actínico puede ser calculado teóricamente. Los coeficientes de fotodisociación fueron calculados usando un modelo de transferencia radiativa TUV (Versión 4.2) desarrollado por Madronich [12], en función de la altitud y el ángulo de zenit.

Este modelo permite calcular: la irradiancia UV-A (315-400 nm), UV-B (280-315 y 280-320 nm) y visible (400-735 nm), el índice UV, el flujo actínico, la irradiancia biológicamente efectiva y los coeficientes de fotodisociación (J) de la especie de interés atmosférico en función de parámetros estacionales, latitudinales y longitudinales. Una vez obtenidos los valores de J se puede calcular el tiempo de vida fotoquímico usando la siguiente ecuación:

$$\tau_{\text{Fot}} = \frac{1}{J} \quad (\text{Ec. 27})$$

En el modelo TUV, el cálculo del flujo actínico (entre 0 y 50 km) se divide en cuatro componentes:

- a) *El cálculo de factores geométricos.* Dependen de la posición angular del sol en el cielo (ángulo zenital¹).
- b) *Los datos de entrada dependientes de la longitud de onda.* Éstos incluyen la irradiancia espectral extraterrestre, la sección eficaz de absorción para el ozono y otros gases, la sección eficaz de dispersión de Rayleigh para las moléculas que componen el aire, y los parámetros de absorción y dispersión para aerosoles y nubes.
- c) *Los parámetros de entrada dependientes de la altura.* A través de éstos se describe la estructura vertical de la atmósfera. Entre ellos está considerada la distribución vertical del ozono y otros gases que absorben la radiación solar, la densidad del aire y el perfil de temperatura y presión de la atmósfera. También se considera la distribución en altura de las nubes y aerosoles.
- d) *Un esquema de transferencia radiativa.* En esta parte se especifica el método utilizado para calcular la propagación de la radiación a través de la atmósfera.

El tiempo de vida térmico fue calculado como

$$\tau_{ter} = \frac{1}{k_{2.3}} \quad (\text{Ec. 28})$$

para lo cual se tuvieron en cuenta el perfil térmico y la variación de la presión a lo largo de la atmósfera, y los parámetros cinéticos de descomposición térmica del peroxinitrato.

Se obtuvieron las constantes de descomposición térmica a las diferentes temperaturas, es decir para distintas alturas, sin tener en cuenta la dependencia con la presión debido a que a alturas troposféricas la constante de velocidad se encuentra en el límite de alta presión. Los valores obtenidos sirven para tener una buena aproximación del tiempo de vida térmico de los peroxinitratos estudiados.

2.4 Espectroscopia de cavidad resonante (Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS))

Esta técnica fue utilizada para el estudio de la constante de velocidad entre el radical $\text{CH}_3\text{OO}^\bullet$ y $^\bullet\text{OH}$. Los estudios realizados formaron parte de una estadía de investigación en el laboratorio PC2A (PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère) de la Universidad de Lille 1, Francia. En esta sección se citará a esta técnica como cw (continuous wave,

¹ Es el ángulo formado entre la normal local sobre una esfera celestial virtual concéntrica con la tierra y la dirección del Sol. El ángulo zenital es igual a 90° en el momento del amanecer y en el ocaso; y toma su mínimo valor (el cual depende de la latitud) al mediodía solar.

por su sigla en inglés) CRDS. Se utilizó un sistema de fotólisis láser acoplado al sistema de cw-CRDS para seguir los radicales $\text{CH}_3\text{OO}^\bullet$ y fluorescencia inducida por Láser para la medición de $^\bullet\text{OH}$.

La técnica de CRDS [13, 14] es una técnica altamente sensible. Un espectrómetro de cavidad resonante posee una cavidad óptica (resonador) formada por dos espejos altamente reflectivos (99,99%), los cuales permiten atrapar la luz que ingresa a la cavidad proveniente de una fuente de luz, en nuestro caso en particular de un láser de diodo. En cada reflexión que sufre la luz dentro de la cavidad, una pequeña fracción se escapa de la cavidad (el 0,01%), y esto es justamente lo que se mide mediante esta técnica.

El sistema CRDS usado en el presente trabajo se trata de una cavidad lineal, en la cual la luz que se propaga entre los dos espejos interfiere de manera constructiva, formando un patrón de ondas para ciertas frecuencias resonantes. Estos son llamados modos transversales de una cavidad: modos que difieren en la frecuencia.

La intensidad de distribución de los modos transversales tiene “n” nodos en la dirección horizontal y “m” nodos en la dirección vertical. Si $m=n=0$, se obtiene la mayor intensidad de luz y con un perfil de distribución Gaussiano. Este modo es llamado modo fundamental o modo Gaussiano y tiene la mayor intensidad.

Cuando la longitud de la cavidad es un múltiplo entero de la mitad de la longitud de onda, la luz que incide en la cavidad sufre una interferencia constructiva y entonces la intensidad de la luz crece dentro de la cavidad. En otras palabras, si se cumple que

$$L = n x \left(\frac{\lambda}{2} \right) \quad (\text{Ec. 29})$$

hay interferencia constructiva, y al menos uno de los modos de la cavidad entra en resonancia con la longitud de onda de emisión.

Ya que la luz viaja muchas veces entre los espejos reflectores, esto lleva a un aumento en el paso óptico, que llega a valores cercanos a varios kilómetros, a pesar de que se usa una cavidad óptica de corta longitud, lo que hace que CRDS sea una técnica muy sensible. Cada vez que la luz sufre una reflexión en la superficie del espejo, una pequeña fracción de esa luz se pierde. Esta fracción es medida usando un fotodiodo. El tiempo que toma la luz en decaer a $1/e$ de su valor inicial es llamado “tiempo de vida media de la cavidad resonante” (“ring down time”). El tiempo de decaimiento obtenido cuando la cavidad está vacía se denomina τ_0 , y cuando una especie se encuentra presente en la cavidad se denomina τ_{abs} . Estos tiempos están dados por las siguientes ecuaciones:

$$\tau_0 = \frac{L}{c(1-R)} \quad (\text{Ec. 30})$$

$$\tau_{abs} = \frac{L}{c\{(1-R) + \sigma NL\}} \quad (\text{Ec. 31})$$

donde c = velocidad de la luz, R = reflectividad de los espejos, l = longitud de paso óptico, σ = sección eficaz de absorción ($\text{cm}^2 \text{molécula}^{-1}$), N = concentración de la especie absorbente (molécula.cm^{-3}) y L = longitud de la cavidad.

El tiempo de decaimiento de la cavidad es extraído desde la señal de la cavidad a través de:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{Ec. 32})$$

Donde $I(t)$ e I_0 son las señales transmitidas por la cavidad. Midiendo los “tiempos de vida media de la cavidad resonante” en ausencia (τ_0) y en presencia de la especie absorbente (τ_{abs}) se puede conocer el coeficiente de absorción alfa “ α ”, el cual está relacionado con la sección eficaz de absorción y la concentración de la especie absorbente por la ley de Lambert-Beer. Empleando las Ec. 30 y Ec. 31 y operando matemáticamente se obtiene [15]:

$$\alpha = N \times \sigma = \frac{R_l}{c} \left[\frac{1}{\tau_{abs}} - \frac{1}{\tau_0} \right] \quad (\text{Ec. 33})$$

donde (R_l) representa la relación entre la longitud de la cavidad (L) respecto a el paso óptico de absorción (l).

Por lo tanto, si se conoce la sección eficaz de absorción de la especie a una dada longitud de onda, entonces midiendo τ_0 y τ_{abs} se puede obtener su concentración y viceversa, usando la relación mostrada en la ecuación 33.

La ventaja que tiene la espectroscopia de cavidad resonante con respecto a las espectroscopias de absorción comunes, es que se mide el tiempo que tarda la luz en decaer, por lo tanto se eliminan errores debido a las fluctuaciones de la fuente.

2.4.1. Técnica de fotólisis Láser acoplada a CRDS y Fluorescencia inducida por Láser (LIF)

En esta sección se describirá el sistema experimental utilizado para las mediciones resueltas en el tiempo del perfil de concentraciones de los radicales $\text{CH}_3\text{OO}^\bullet$ y $^\bullet\text{OH}$.

El sistema consta de cuatro componentes:

-La celda de fotólisis

-El Láser de fotólisis

-El sistema de CRDS

-El sistema para fluorescencia inducida por Láser

La Figura 2.12 muestra un esquema de este sistema

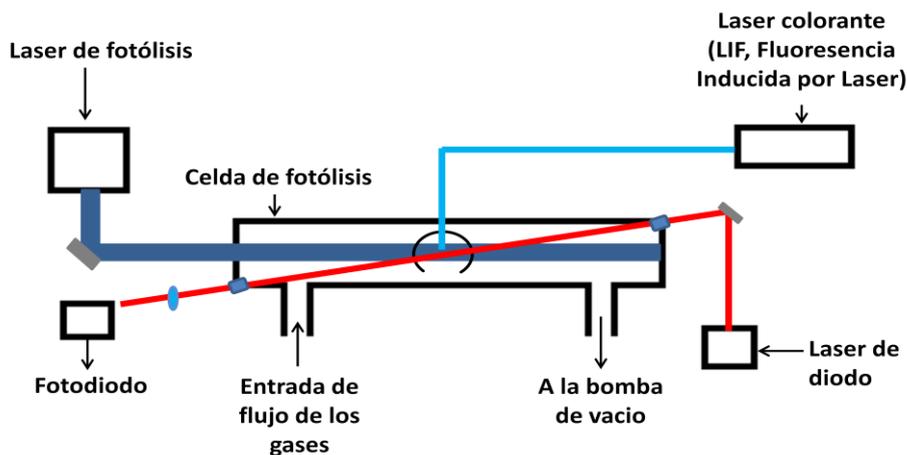


Figura 2.12: Representación esquemática del diseño de CRDS acoplado al láser de fotólisis y al sistema LIF (Fluorescencia inducida por Láser).

La *celda de fotólisis* es de acero inoxidable y consta de un eje largo (78 cm, eje X), que es usado para la detección por CRDS y dos ejes cortos (27 cm) denominados eje Y y Z usados para la excitación y la detección de la fluorescencia inducida por láser, respectivamente. En la *Figura 2.13* se muestra un esquema de la celda.

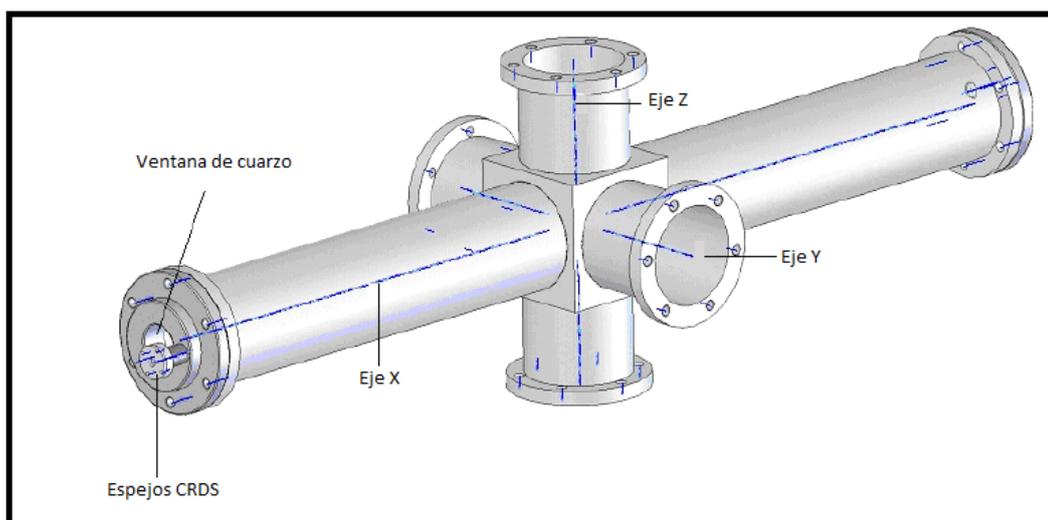


Figura 2.13: Representación esquemática de la celda de reacción.

En el brazo vertical (eje Z) se coloca una ventana de cuarzo (6 cm de diámetro) con el fin de permitir el paso y posterior detección de los fotones de fluorescencia en el foto-cátodo de un tubo fotomultiplicador (PMT), el cual se encuentra fijado en la parte superior del eje Z, por

encima de la ventana de cuarzo. En el cubo central de la celda se monta un sistema de dos lentes (distancia focal 75 mm) con el fin de recoger y enfocar la señal de fluorescencia. Entre la ventana y el PMT se coloca un filtro de interferencia que permite filtrar la luz espuria (por ejemplo luz dispersada desde el láser de fotólisis y luz proveniente de el láser de excitación).

La fotólisis se realiza usando un láser de excímero de Kr-F (Lambda Physik LPX 202i series). Este consiste en una cavidad llena con una mezcla de Kr/F₂/He. Cuando a la mezcla se le aplica un alto voltaje, las moléculas de Kr y F₂ se excitan a estados de mayor energía y forman una molécula de excímero metaestable de Kr-F, el cual existe solamente en un estado excitado y emite luz láser de $\lambda = 248$ nm. El pulso de duración del haz de láser es de aproximadamente 10 ns, el cual es mucho más corto que el tiempo de reacción de las especies estudiadas en este trabajo, lo cual permite hacer mediciones en tiempo real. La energía del láser puede ser variada en un amplio rango desde 10 a 90 mJ cm⁻².

El *espectrómetro de cavidad resonante* consiste de una cavidad formada por dos espejos altamente reflectivos ($R = 99,9967\%$, Los Gatos) montada sobre un soporte óptico de tres ejes con cruces de ajustes micrométricos, los cuales son usados para alinear los espejos. Uno de los espejos de la cavidad está montado en un transductor piezo eléctrico (P-305.00, PI). La función del transductor piezoeléctrico es modular periódicamente la longitud de la cavidad mediante movimientos micrométricos del espejo, a través de la aplicación de un cierto voltaje externo. El transductor sufre una expansión o contracción cuando se le aplica un voltaje externo. En nuestro caso el voltaje aplicado es del tipo triangular lo cual permite que la longitud de la cavidad pueda ser modulada periódicamente. Esta técnica ha sido utilizada para detectar los radicales CH₃O₂[•] en la región del infrarrojo cercano. La fuente de detección de la radiación la provee un Láser de Diodo (DFB) con fibras ópticas (Fitel-FurukawaFOL15DCWB-A81-W1509 DFB) con una potencia de salida de ~20-25 mW. El haz del láser de diodo pasa a través de un aislador de fibra óptica, y seguidamente por un divisor de haz (beam splitter) el cual envía un 1 % del haz hacia un medidor de longitud de onda (Burleigh WA-1100), lo cual permite monitorear la longitud de onda de trabajo con una precisión de 0,01 cm⁻¹. El remanente 99 %, sale de la fibra óptica, pasa a través de un modulador óptico acústico (AOM: Acousto-optical modulator, por sus siglas en inglés) y es finalmente acoplado dentro de la cavidad a través de un sistema de lentes de longitud focal corta.

La señal transmitida por la cavidad es detectada y convertida en corriente a través de un fotodiodo (Perkin Elmer C30662E). Posteriormente, un circuito umbral-amplificador convierte la señal de corriente en una señal de voltaje, y envía una señal al modulador óptico acústico para desviar el haz del láser de diodo cuando la cavidad entra en resonancia y la señal del fotodiodo

supera el umbral definido previamente por el usuario. El decaimiento exponencial de la luz que sale de la cavidad una vez que el haz de láser ha sido desviado representa un evento denominado “ring down event”.

La señal resultante pasa a una tarjeta de adquisición analógica de 16 bit (National Instruments PCI –6259). La frecuencia de adquisición de datos es de 1,25 MHz y de esta manera la señal es muestreada con una resolución de 800 ns. Los datos son transferidos a una computadora en tiempo real. En la *Figura 2.14* se muestra un esquema del espectrómetro de cavidad resonante.

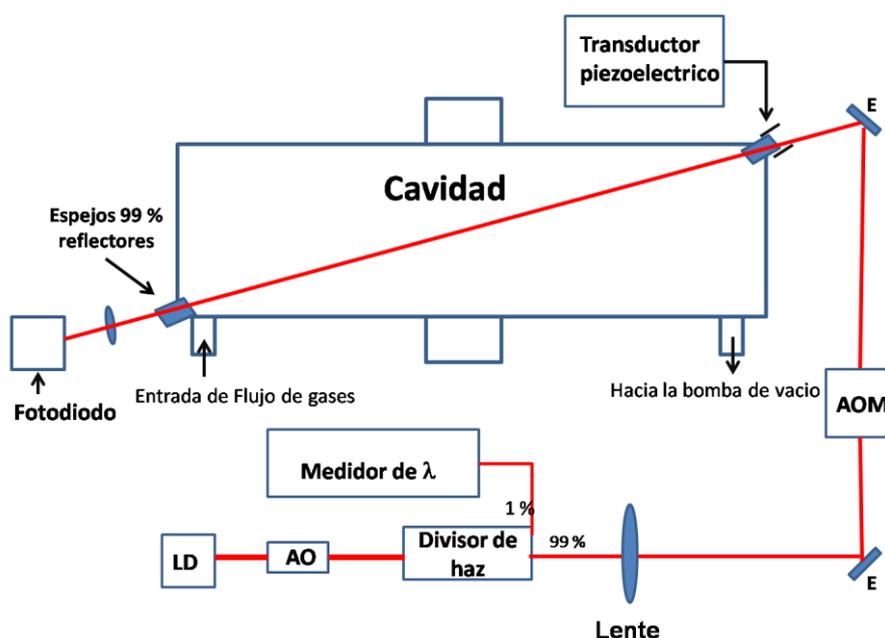


Figura 2.14: Representación esquemática de la técnica de CRDS. LD: Láser de diodo, AO: Aislador óptico, AOM: Modulador óptico acústico.

La técnica de *fluorescencia inducida por láser* ha sido utilizada para detectar los radicales $\cdot\text{OH}$. Esto se consigue excitando los radicales $\cdot\text{OH}$ desde el nivel vibracional fundamental ($X^2\Pi$) al primer nivel vibracional del primer estado electrónico excitado ($A^2\Sigma$) usando fotones de $\lambda=282$ nm, y detectando la fluorescencia a 308 nm usando un tubo fotomultiplicador. Los fotones de excitación fueron generados mediante el doblado de la frecuencia de salida de un láser de colorantes (Precision Scan PRSC-24-HPR, Sirah Láser), el cual a su vez fue bombeado mediante la frecuencia doblada de un láser de Nd: YVO₄ (Spectra Physics Navigator II YHP40- 532QW).

Como se explicó en la sección anterior la señal de fluorescencia se colectó perpendicularmente (90°, eje Z) con respecto al haz de excitación (eje Y) por un sistema de lentes

y un filtro de interferencia. La señal eléctrica generada por el tubo fotomultiplicador fue enviada a un Boxcar y transferida a una tarjeta para la adquisición de datos. En la *Figura 2.15* se muestra un esquema del proceso de excitación y fluorescencia de $\cdot\text{OH}$. La foto de la parte inferior muestra el tubo fotomultiplicador utilizado para la detección, montado por encima del eje Z.

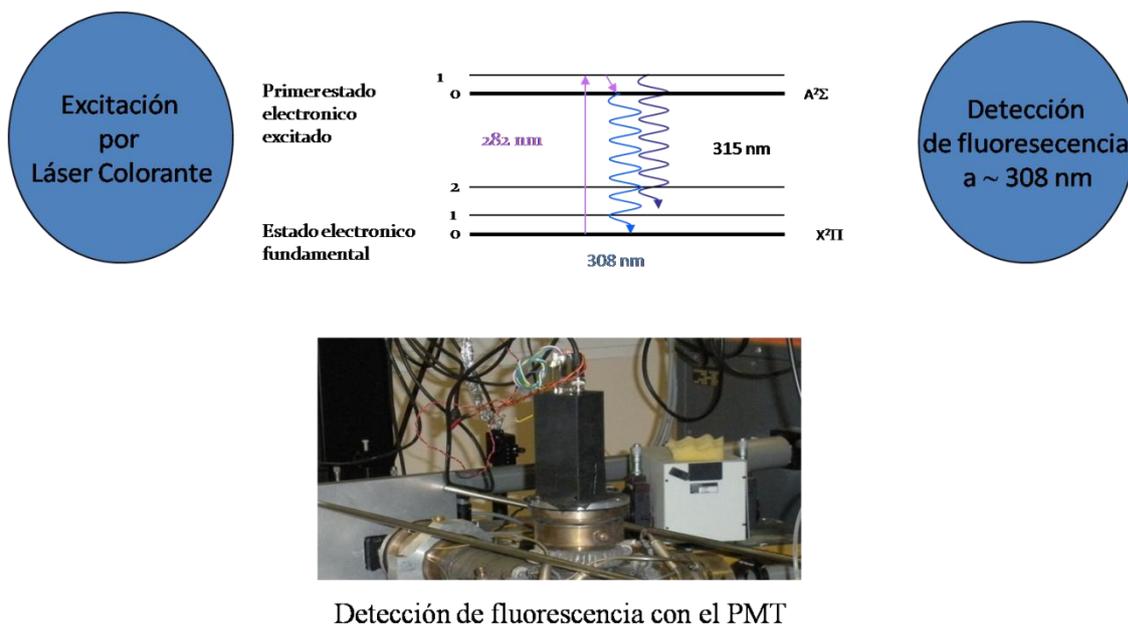


Figura 2.15: Sistema de fluorescencia inducida por láser para la excitación y detección de $\cdot\text{OH}$.

2.5 Referencias

- (1) Sander, S. P.; Friedl, R. R.; Ravishankara, A. R.; Golden, D. M.; Kolb, C. E.; Kurylo, M. J.; Huie, R. E.; Orkin, V. L.; Molina, M. J.; Moortgat, G. K.; Finlayson-Pitts, B. J. "Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies. Evaluation number 14," Jet Propulsion Laboratory, **2005**.
- (2) Christensen, L. K.; Wallington, T. J.; Guschin, A.; Hurley, M. D. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4202.
- (3) Hinshelwood, C. N. *Proc. Roy. Soc* **1927**, *113*, 230.
- (4) Farquhar, I. E. *Ergodic Theory in Statistical Mechanism*, **1964**.
- (5) Chandler, D. *Introduction to Modern Statistical Mechanism*, **1987**.
- (6) Rice, K. O.; Ramsperger, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, *50*, 617.
- (7) Kassel, L. S. *J. Phys. Chem.* **1928**, *32*, 1065.
- (8) Marcus, R. A.; Rice, K. O. *J. Phys. Colloid Chem.* **1951**, *55*, 894.
- (9) Gilbert, R. G.; Smith, S. C. *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions*. Sydney University- Australia, **1990**.
- (10) Gilbert, R. G.; Smith, S. C.; Jordan, M. J. T. *UNIMOL program suite. School of Chemistry*, Sydney University, New South Wales, Australia, **2006**.
- (11) Madronich, S. *J. Geophys.* **1987**, 9740.
- (12) Madronich, S.; Flocke, S. *The role of solar radiation in atmospheric chemistry* Springer, Heidelberg, **1998**.
- (13) Thiebaud, J.; Fittschen, C. *Appl. Phys. B, Lasers Opt.* **2006**, *85*, 383.
- (14) Parker, A.; Jain, C.; Schoemaeker, C.; Szriftgiser, P.; Votava, O.; Fittschen, C. *App. Phys. B Lasers and Opt.* **2010**, *103*, 725.
- (15) Pranay P. M. PhD Thesis. *Application of laser photolysis coupled to time resolved optical detection methods to study the kinetics and spectroscopy of atmospherically relevant species*. France, Lille. **2012**.

3

ESTUDIOS CONFORMACIONALES

*3.1 $CF_3CF_2OONO_2$:
PENTAFLUROETIL PEROXINITRATO (PFEN)*

*3.2 $CF_3CF_2CF_2OONO_2$:
HEPTAFLUROPROPIL PEROXINITRATO (HFPN)*

*3.3 $CF_3CF_2CF_2CF_2OONO_2$:
NONAFLUROBUTIL PEROXINITRATO*

*3.4 PARÁMETROS GEOMÉTRICOS GENERALES
DE LOS ALQUIL PEROXINITRATOS FLUORADOS*

*3.5 $CH_3CH_2OC(O)OONO_2$:
PEROXIETOXI FORMIL NITRATO (PEFN)*

Con el objetivo de estudiar la estructura interna y las diferentes configuraciones de los peroxinitratos presentados en esta tesis se utilizaron cálculos de estructura electrónica para realizar un análisis vibracional a fin de obtener el espectro IR teórico, y de esta forma comparar y respaldarlo con el encontrado experimentalmente.

Todos los cálculos de química cuántica presentados en este capítulo se llevaron a cabo empleando el programa GAUSSIAN09 [1] en conjunto con el programa GaussView5.0 [2], utilizado para la visualización y procesamiento de los cálculos obtenidos. Se utilizó la teoría funcional de la densidad (DFT) para evaluar los parámetros geométricos del estado fundamental, frecuencias de vibración, y las poblaciones relativas de los conformeros de cada una de las moléculas bajo estudio. Las simulaciones se realizaron utilizando el funcional de densidad híbrido B3LYP con una base 6-311 +G* y a una temperatura de 298 K.

La Teoría del Funcional de Densidad tiene en cuenta la energía de correlación electrónica en un grado parcial [3], y el método seleccionado DFT-B3LYP/6-311+G* (aunque con un conjunto base más pequeña) se ha aplicado ampliamente para la determinación de parámetros geométricos de compuestos fluorocarboxigenados, con resultados que han sido contrastados con experimentos de difracción de electrones en fase gaseosa [4-6]. Por ejemplo la estructura molecular del $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{O}-\text{OC}(\text{O})\text{OCF}_3$ ha sido estudiada por Hnyk *et al.* [4] usando difracción electrónica y cálculos teóricos. Ellos encontraron que el método B3LYP con un base 6-31 G* reproduce con bastante exactitud los valores experimentales de los principales parámetros geométricos para este peróxido, que son el ángulo de torsión (C-O-O-C) y la distancia O-O. Los valores encontrados fueron de 87,1° (experimentalmente) y 87,8° (calculado) para el diedro (C-O-O-C); mientras que para la distancia O-O se encuentran valores de 1,403 Å y 1,428 Å, experimental y calculado respectivamente.

DFT-B3LYP/6-311+G* también se utilizó para la determinación de los parámetros geométricos y vibrorotacionales del estado de transición para la descomposición térmica de los peroxinitratos. Estos datos fueron necesarios para evaluar el coeficiente de velocidad en el formalismo Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus (RRKM).

Para los estudios de disociación del enlace ROO—NO₂ se emplearon funciones de onda no restringidas y mezcla de orbitales moleculares Homo-Lumo, ya que al utilizar cálculos de primeros principios sin un tratamiento explícito de la energía de correlación para describir los procesos de ruptura de enlaces, la contaminación de spin generada por la formación de dos especies con multiplicidad singlete causa errores por sobreestimación en la energía electrónica. La mezcla de orbitales Homo-Lumo destruye las simetrías de spin alfa/beta y espaciales corrigiendo este efecto

para sistemas con multiplicidad total singlete y función de onda no restringida. Todos los cálculos se realizaron sin restricción de simetría.

Las distintas estructuras conformacionales de los peroxinitratos estudiados XOONO_2 , donde $\text{X} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})$, para el peroxietoxi formil nitrato y $\text{X} = \text{C}_x\text{F}_{2x+1}$, para los alquil peroxinitratos fluorados con $x=2-4$; han sido establecidas en base al análisis de optimización de los distintos conformeros posibles.

En el caso de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OONO}_2$ se buscó establecer las conformaciones factibles, para lo cual se analizó cada ángulo diedro (un ángulo diedro está formado por cuatro átomos de la molécula, es decir el ángulo que forman entre sí dos planos que se intersecan). Los posibles conformeros fueron identificados según la disposición de los ángulos diedros en la estructura de la molécula. Al realizar la optimización de cada una de las posibles conformaciones se observó que, independientemente de cuál era la estructura de partida siempre:

1) el ángulo ϕ_0 formado por el fragmento $(\text{H}(1,2,3)-\text{C}1-\text{C}2-\text{O}1)$ adopta la configuración *anti* (180°). Ver Figura 3.1.

2) el ángulo ϕ_1 formado por el fragmento $(\text{C}1-\text{C}2-\text{O}1-\text{C}3)$ también adopta la configuración *anti*.

3) El ángulo ϕ_4 formado por el fragmento $(\text{O}3-\text{O}4-\text{N}1-\text{O}5)$ adopta una configuración “*syn*” con un ángulo cercano a 0° , de manera similar a lo observado para otros peroxinitratos [7-8].

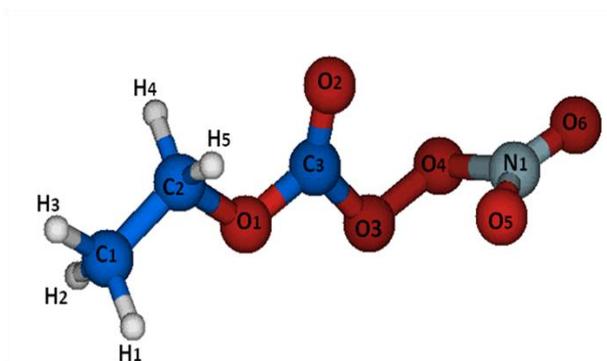


Figura 3.1: Estructura del PEFN.

Así al establecer estos valores fijos de ángulos diedros el estudio se centra en los restantes ángulos diedros que definen una posición *anti* (180°) o *syn* (0°) del enlace $\text{C}=\text{O}$ con respecto al enlace peroxídico $\text{O}-\text{O}$, como se verá en la última sección de este capítulo.

Para el caso de los alquil peroxinitratos fluorados, los ángulos diedros pueden ser descritos teniendo en cuenta los principales ángulos diedros del esqueleto $\text{F}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{N}-$

ϕ_0 ($F-CF_2-CF_2-O$ (para $x=2$)/ CF_2 (para $x=3-4$)), que es la posición relativa del átomo de flúor con respecto al resto de la cadena carbonada siempre adopta la configuración *anti*. ϕ_2 ($F_2C-O-O-N$) la posición relativa de la cadena carbonada con respecto al enlace $O-NO_2$, para el caso de estos peroxinitratos se ha observado que siempre toma un valor $\sim 104-105^\circ$ [8-9], tal como ocurre para CF_3OONO_2 [8] donde el cálculo, a nivel B3PW91/6-311+G*, y los valores experimentales arrojan un valor para este diedro de $105,1^\circ$ y $104,5^\circ$ respectivamente. ϕ_3 ($O-O-N-O$) la posición relativa del grupo NO_2 con respecto al enlace peróxido, se ha determinado que para el caso de peroxinitratos como $CF_3C(O)OONO_2$, CF_3OONO_2 y $FC(O)OONO_2$ siempre adopta configuración *syn* ($\sim 0^\circ$) [7,10]. Teniendo en cuenta que estos ángulos diedros siempre toman un valor fijo durante la optimización, el barrido de la superficie de energía potencial de los distintos conformeros de los $C_xF_{2x+1}OONO_2$ se centró en los restantes ángulos diedros que presentan cada uno de ellos.

En todos los casos, para encontrar los conformeros más estables se realizó un barrido de la superficie de energía potencial variando los ángulos diedros entre 0° y 180° , con 18 pasos de 10° para el caso de $CH_3CH_2OC(O)OONO_2$, $CF_3CF_2OONO_2$ y $CF_3CF_2CF_2OONO_2$ y 6 pasos cada 30° para el caso del peróxido de cadena más larga, $CF_3CF_2CF_2CF_2OONO_2$, para optimizar el tiempo de cálculo.

Considerando la ley de distribución de Boltzman, se pudo calcular la población relativa de los conformeros a una dada temperatura, a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{N_x}{N_1} = \frac{Q_x}{Q_1} \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_b T}\right) \quad (\text{Ec. 34})$$

donde k_b es la constante de Boltzman, Q_x es la función de partición total del conformero x tomada desde el cálculo con G09, Q_1 es la función de partición para el conformero más estable (**1**), y N_x/N_1 es la población relativa del conformero x respecto del más estable.

La fracción de átomos o moléculas (N_i) en un nivel de energía específico (E_i) constituye la **Población** del nivel E_i . De una manera sencilla la población (P_i) puede escribirse entonces como:

$$P_i = \frac{F_{B,i}}{\sum F_{B,i}} \quad (\text{Ec. 35})$$

Donde $F_{B,i} = (Q_x/Q_1) \exp(-\Delta E/k_B \times T)$

Para el cálculo del espectro IR teórico a una dada temperatura, primero se calcula la población relativa de cada conformero, luego se suma el espectro IR (obtenido para los distintos conformeros) multiplicado por su correspondiente población y de esta forma se obtiene:

$$\text{Espectro IR teórico} = \sum_n IR_n(\nu) \times \text{Población} \quad (\text{Ec. 36})$$

Donde IR_n = intensidad relativa del espectro IR del conformero i al número de onda ν .

3.1 $CF_3CF_2OONO_2$: Pentafluoroetil peroxinitrato (PFEN)

Los posibles conformeros del pentafluoroetil peroxinitrato pueden ser descriptos teniendo en cuenta los principales 4 ángulos diedros del esqueleto $F-CF_2-CF_2-O-O-N-O_2$, los cuales pueden ser reducidos a 2, teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente de que:

- φ_0 ($F-CF_2-CF_2-O$) siempre adopta la configuración *anti* (180°)

- φ_3 ($O-O-N-O$) siempre adopta configuración *syn* ($\sim 0^\circ$).

Se realizó un barrido relajado de la superficie de energía potencial (SEP) variando conjuntamente φ_1 y φ_2 donde:

- 1) φ_1 (F_2C-CF_2-O-O) la posición relativa del grupo C_2F_5 con respecto al enlace peróxido.
- 2) φ_2 ($F_2C-O-O-N$) la posición relativa de la cadena carbonada con respecto al enlace $O-NO_2$.

La *Figura 3.2* muestra el barrido de la SEP para la variación de φ_1 y φ_2 . A partir de la *Figura* y haciendo un análisis de los resultados obtenidos se encontraron dos mínimos locales designados como **PN1** y **PN2**, cuya configuración $\varphi_0-\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3$ fue:

- 1) **PN1** = 180-180-104-0
- 2) **PN2** = 180-85-104-0

Siendo **PN1** el mínimo global, cuya estructura se muestra en la *Figura 3.3*.

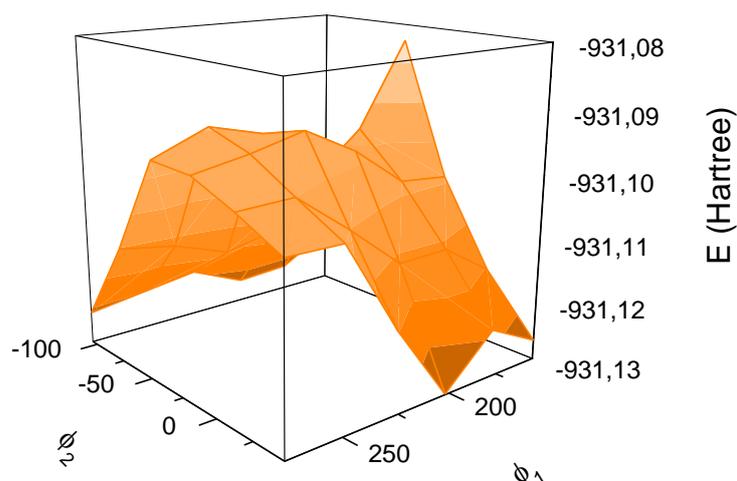


Figura 3.2: Barrido de la superficie de energía potencial para $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$.

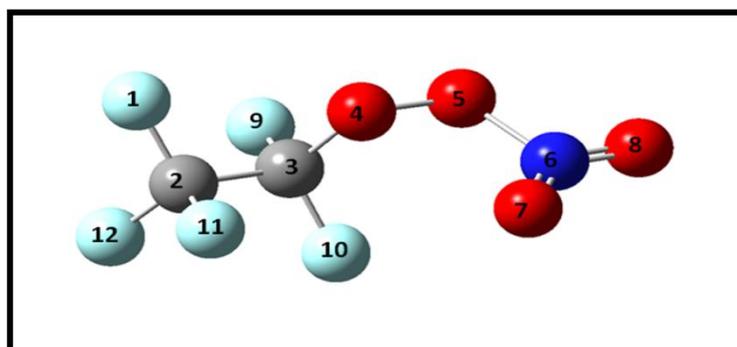


Figura 3.3: Estructura del conformero más estable del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$ (PN1).

En la *Tabla 3.1* se presentan las energías absolutas obtenidas a nivel B3LYP/6-311+G* junto con las energías relativas y la población a temperatura ambiente de estos dos conformeros. La población relativa se calculó utilizando la *Ec. 35*.

Conformero	Energía (H)	ΔE (KJ)	Q	Población	
PN1	180-180-104-0	-931,1272123	0	$4,88 \cdot 10^{17}$	0,64
PN2	180-85-104-0	-931,1247496	0,067	$5,33 \cdot 10^{17}$	0,36

Tabla 3.1: Energías absolutas (en Hartree, H), energías relativas, función de partición y población a temperatura ambiente de los diferentes rotámeros.

Como puede observarse en la *Tabla 3.1*, la interconversión de un conformero a otro requiere de sólo 0,067 KJ, por lo que es de esperar que exista una mezcla con cantidades

apreciables de ambos conformeros. Una vez obtenidas las poblaciones de cada uno de los conformeros se procedió al cálculo del espectro IR teórico.

En la *Figura 3.4* se muestra el espectro teórico de los dos conformeros obtenidos (**PN1** y **PN2**) multiplicado cada uno por su correspondiente población. La suma de estos espectros y su comparación con el experimental se muestra en la *Figura 3.5*.

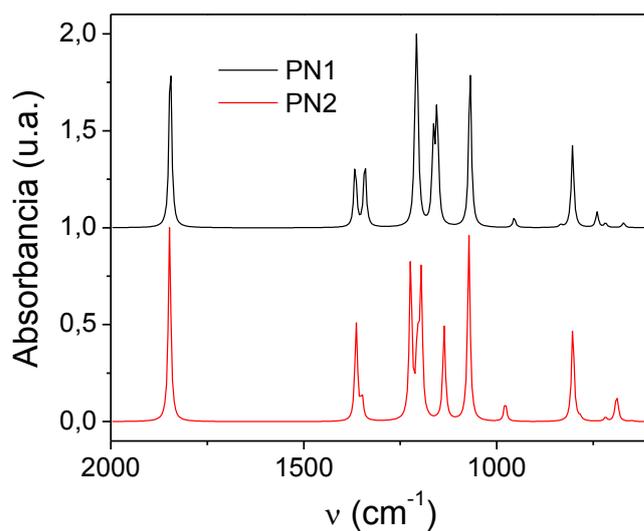


Figura 3.4: Espectro calculado para PN1 y PN2, multiplicados cada uno de ellos por su correspondiente población.²

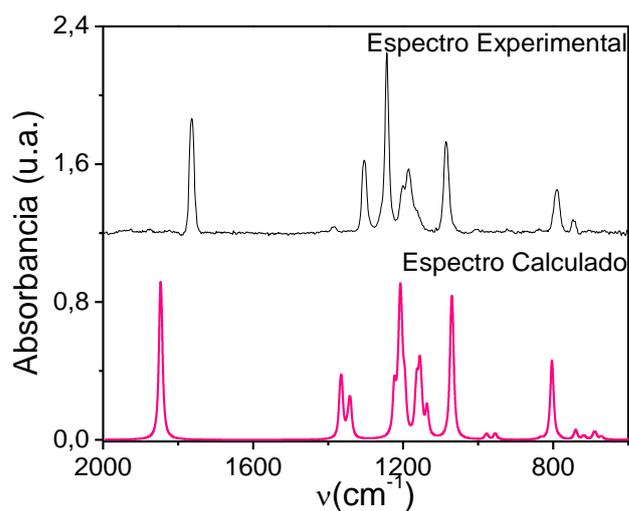


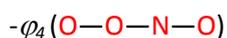
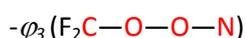
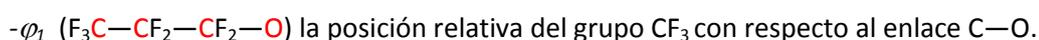
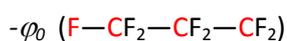
Figura 3.5: Espectro IR experimental y calculado para el $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$

² Los valores de absorbancia mostrados en el eje y son arbitrarios. Los espectros han sido desplazados en el eje y mediante la suma de un valor arbitrario a fin de facilitar la visualización en una única Figura. Esta estrategia se utilizará para todas las Figuras mostradas de aquí en adelante.

Los cálculos presentan discrepancias en las frecuencias calculadas con respecto al espectro experimental. Esto puede deberse a diferencias sutiles entre las frecuencias experimentales y calculadas para cada confórmero, las cuales son mayores a la resolución del espectro experimental. También se observa un corrimiento promedio de 20 cm^{-1} hacia mayores números de onda, lo cual está de acuerdo con los errores típicos esperables para las frecuencias vibracionales calculadas con el método empleado (10%). Teniendo en cuenta esto y la gran cantidad de modos vibracionales que posee la molécula, el acuerdo entre el espectro calculado y experimental puede considerarse muy bueno.

3.2 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$: Heptafluoropropil peroxinitrato (HFPN)

El espacio conformacional para el heptafluoropropil peroxinitrato, puede ser descrito teniendo en cuenta cinco principales ángulos diedros del esqueleto $\text{F}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{O}-\text{N}-\text{O}_2$:



Los ángulos diedros φ_0 , φ_3 y φ_4 adoptan los valores que fueron mencionados anteriormente de 180° , 104° y 0° , respectivamente. Teniendo en cuenta esto, el análisis de mínimos del espacio de configuraciones puede ser reducido a las diferentes posibilidades que adoptan φ_1 y φ_2 . Así se realizó un barrido relajado de la SEP, variando conjuntamente φ_1 y φ_2 desde 0 a 180° . En la Figura 3.6 se muestra la SEP calculada, en forma de mapa de contorno, las regiones azules oscuras corresponden a las configuraciones de los confórmeros con menores energías, es decir los más estables. A partir de la inspección de la superficie de energía potencial se observaron cuatro mínimos, siendo el mínimo global (**HP1**) aquel con $\varphi_1=180^\circ$ y $\varphi_2=56^\circ$.

El mapa se construyó utilizando los puntos calculados para las variaciones de φ_1 y φ_2 entre 0 y 180° , en dos pasos:

- 1) Reflejando el primer cuadrante sobre el plano que une los puntos (0° , 180°) con (180° , 180°). De esta forma se obtienen valores que van para φ_1 de 0° a 360° y para φ_2 de 0 a 180° .

- 2) Reflexión del plano que une los puntos (0°, 180°) con (360°, 180°), obteniéndose todo el espacio de 0° a 360° para ambos diedros.

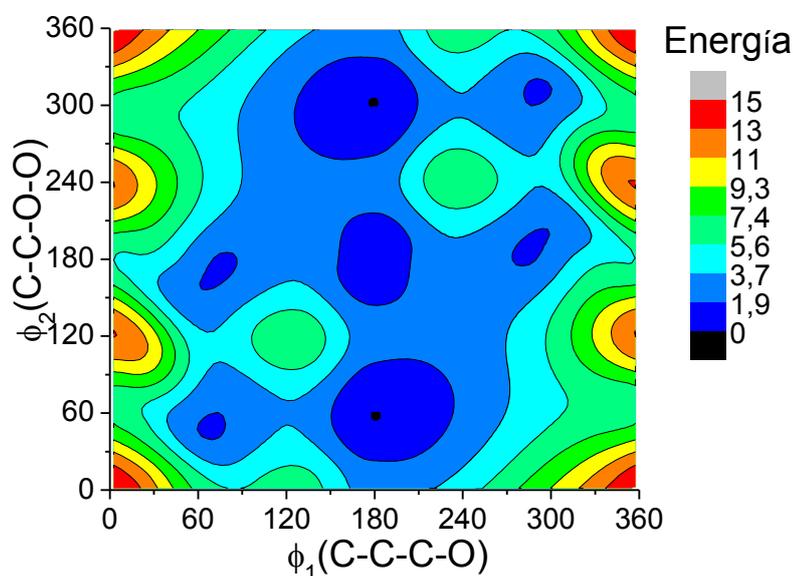


Figura 3.6: Barrido relajado de la superficie de energía potencial para la variación conjunta de ϕ_1 y ϕ_2 desde 0 a 360°.

En la *Figura 3.7* se muestra la estructura de este conformero más estable, junto con la numeración correspondiente de los átomos.

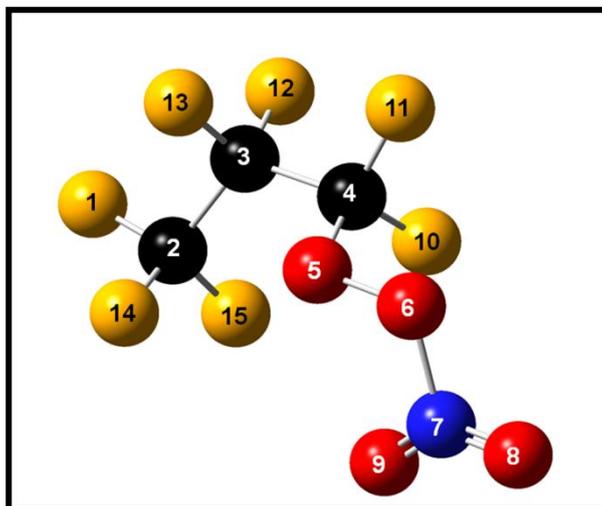


Figura 3.7: Estructura calculada para el conformero más estable del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$ (HP1).

Los cuatro mínimos fueron designados como **HP1** a **HP4** en orden creciente de energía relativa. Una inspección cualitativa de la SEP muestra que la interconversión entre los mínimos implicaría trayectorias que necesitan menos de 16 kJ mol^{-1} , y que las energías relativas son menos

de $7,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ con respecto a **HP1**. En la *Tabla 3.2* se muestran las energías absolutas obtenidas a nivel B3LYP/6-311+G* junto con las energías relativas y la población a temperatura ambiente de estos cuatro confórmeros. Es importante destacar que el cálculo anticipa una mezcla de los cuatro rotámeros. Desde la Tabla puede verse que **HP1** y **HP2** son los dos confórmeros que contribuyen en mayor proporción, mientras que **HP3** y **HP4** sólo representan el 3 y 4 %, respectivamente de la población total.

	Confórmero	Energía (H)	ΔE (KJ)	Q	Población
HP1	180-56-180-104 ⁱ	-1168,98289915	0	$4,22 \cdot 10^{19}$	0,55
HP2	180-180-180-104	-1168,98229579	1,59	$5,51 \cdot 10^{19}$	0,38
HP3	180-48-68-102	-1168,98019868	7,07	$3,42 \cdot 10^{19}$	0,03
HP4	180-180-76-102	-1168,98019033	7,11	$5,91 \cdot 10^{19}$	0,04

ⁱ Diedros principales obtenidos después de las optimizaciones de cada confórmero en la secuencia $\phi_1-\phi_2-\phi_3-\phi_4$.

Tabla 3.2: Energías absolutas (en Hartree, H), energías relativas, función de partición y población a temperatura ambiente de los diferentes rotámeros.

La *Figura 3.8* muestra el espectro IR calculado de cada uno de estos confórmeros multiplicado por su correspondiente población. Se puede observar que el espectro de **HP1** difiere del resto, y que el espectro de **HP2**, **HP3** y **HP4** son muy similares, encontrándose pequeñas diferencias en las intensidades relativas. Sin embargo, a través de los estudios realizados se observó que el mejor ajuste del espectro calculado se obtiene si se tiene en cuenta los cuatro confórmeros.

La *Figura 3.9* muestra el espectro infrarrojo calculado, construido a través de la suma de los espectros IR de cada uno de los cuatro confórmeros, y su comparación con el correspondiente espectro experimental. Al igual que para $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$ se observa una buena concordancia.

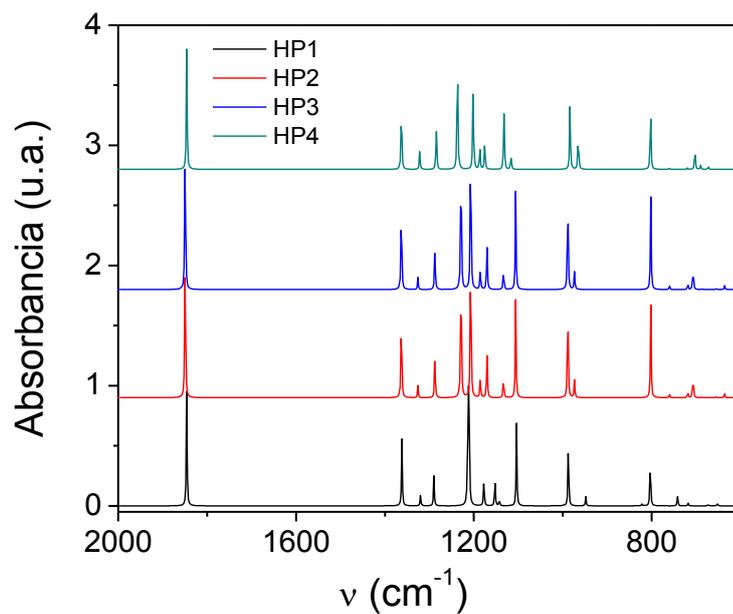


Figura 3.8: Espectro IR calculado para HP1, HP2, HP3 y HP4, multiplicado por su correspondiente población.

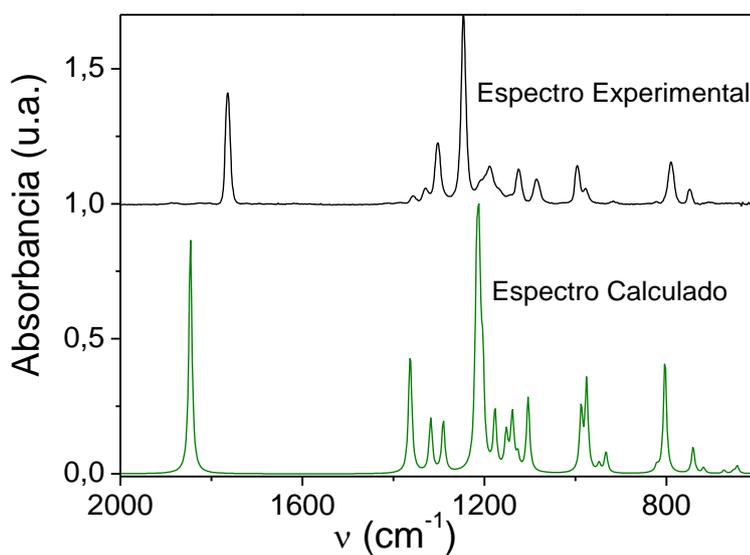


Figura 3.9: Espectro IR experimental y calculado para el $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$.

3.3 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$: *Nonafluorobutil peroxinitrato*.

El espacio conformacional del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$ se estudió teniendo en cuenta los 6 ángulos principales del esqueleto $\text{F}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{O}-\text{N}-\text{O}_2$, los cuales son los siguientes (*Figura 3.10*):

- φ_0 ($\text{F}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2$)
- φ_1 ($\text{F}_2\text{C}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2$) que es la configuración de esqueleto de carbono.
- φ_2 ($\text{F}_2\text{C}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}$) que es la posición relativa del grupo C_3F_7 con respecto al enlace $\text{C}-\text{O}$.
- φ_3 ($\text{F}_2\text{C}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{O}$) es la posición relativa del grupo C_3F_7 con respecto al enlace peróxido.
- φ_4 ($\text{F}_2\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{N}$)
- φ_5 ($\text{O}-\text{O}-\text{N}-\text{O}$)

Al igual que para $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$ y $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$ los valores para φ_0 , φ_4 y φ_5 son 180° , $\sim 104^\circ$ y 0° , respectivamente. Los tres ángulos diedros remanentes variados durante el barrido entre 0° y 180° fueron φ_1 , φ_2 y φ_3 .

En el barrido de la superficie de energía potencial se encontraron cuatro mínimos, siendo el mínimo global aquel con $\varphi_1 = 165^\circ$, $\varphi_2 = 54^\circ$, $\varphi_3 = 180^\circ$ y $\varphi_4 = 104^\circ$. La *Figura 3.10* muestra la configuración del conformero más estable (**NP1**) junto con la numeración de los átomos. Estos cuatro mínimos son designados como **NP1** a **NP4** en orden creciente de su energía relativa y son presentados en la *Tabla 3.3*, junto con las energías absolutas, energías relativas (con respecto al conformero más estable) la correspondiente población calculada a temperatura ambiente y las funciones de partición obtenidas para cada uno de ellos.

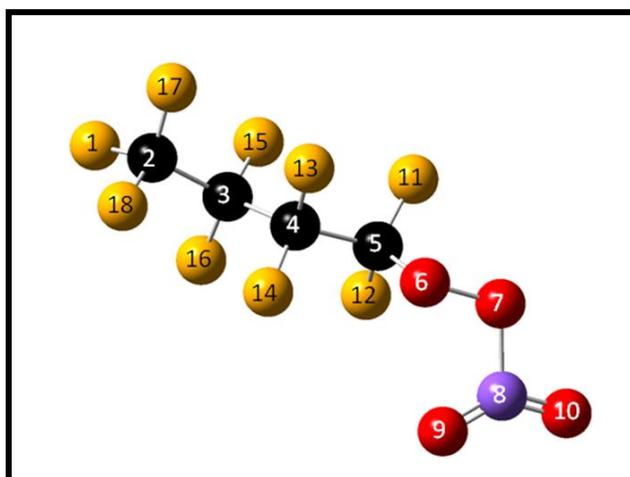


Figura 3.10: Estructura calculada para el conformero más estable del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$ (**NP1**).

	Confórmero	Energía (H)	ΔE (KJ)	Q	Población	
	NP1	165-54-180-104 ⁱ	-1406,83780153	0	$2,87 \cdot 10^{21}$	0,63
	NP2	166-170-180-104	-1406,83696289	2,22	$3,01 \cdot 10^{21}$	0,27
	NP3	64-48-180-109	-1406,83575953	4,77	$1,48 \cdot 10^{21}$	0,04
	NP4	60-56-180-107	-1406,83599130	5,36	$1,75 \cdot 10^{21}$	0,06

ⁱ Diedros principales obtenidos después de las optimizaciones de cada confórmero en la secuencia ϕ_1 - ϕ_2 - ϕ_3 - ϕ_4 .

Tabla 3.3: Energías absolutas (en Hartree, H), energías relativas, función de partición y población a temperatura ambiente de los diferentes rotámeros.

El análisis cuantitativo de la superficie de energía potencial muestra que la interconversión entre los mínimos requiere menos que 16 kJ mol^{-1} , y que las energías relativas son menores que $5,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ con respecto al mínimo global **NP1**. La *Figura 3.11* muestra el espectro IR teórico de cada uno de los cuatro mínimos encontrados multiplicados por su correspondiente población.

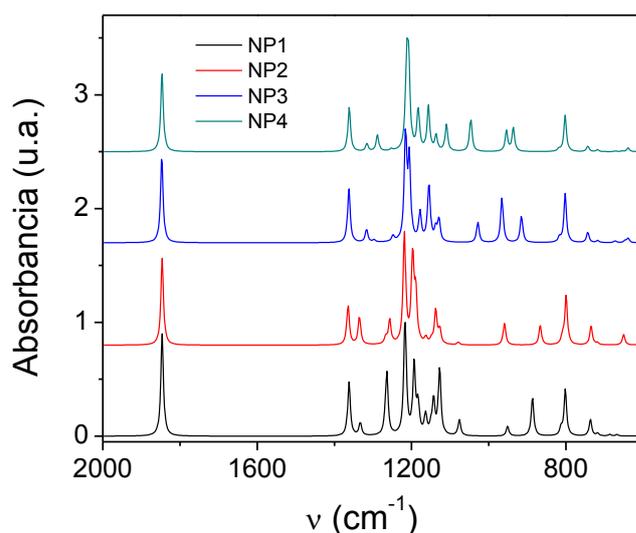


Figura 3.11: Espectro IR calculado para **NP1**, **NP2**, **NP3** y **NP4**, multiplicados por su correspondiente población.

Debido a que se requiere muy poca energía para pasar de un confórmero a otro se espera, al igual que lo observado anteriormente para $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$, una mezcla de estos cuatro confórmeros en fase gaseosa, esto se confirma cuando se compara el espectro IR teórico y experimental observándose una buena concordancia entre ambos (*Figura 3.12*).

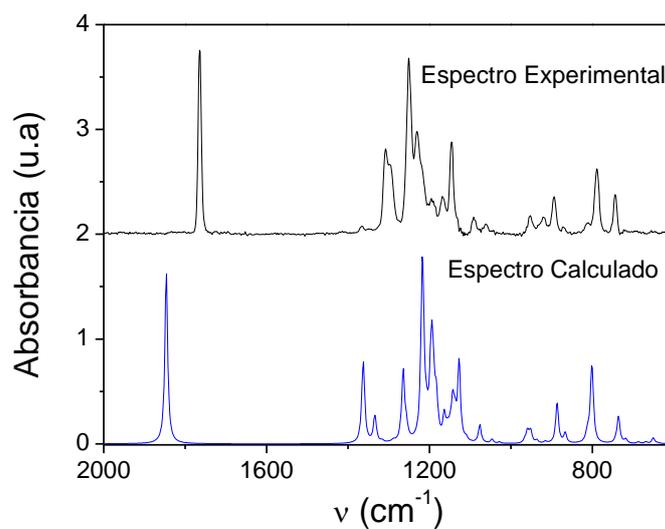


Figura 3.12: Espectro IR experimental y calculado del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$.

3.4 Parámetros Geométricos Generales de los alquil peroxinitratos fluorados

Los parámetros geométricos para los conformeros más estables de los tres alquil peroxinitratos fluorados $\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{OONO}_2$, $x=2,3,4$ (**PN1**, **HP1** y **NP1**) se listan en la *Tabla 3.6* junto con resultados experimentales (difracción electrónica en fase gaseosa) obtenidos para un peroxinitrato similar, el CF_3OONO_2 [8].

Parámetros Geométricos				
	C ₂ F ₅ OONO ₂	C ₃ F ₇ OONO ₂	C ₄ F ₉ OONO ₂	CF ₃ OONO ₂ (GED)
Distancia (Å)				
F-C (media)	1,33	1,34	1,34	1,32
C-C (media)	1,56	1,56	1,57	
C-O	1,39	1,39	1,40	1,39
O-O	1,41	1,41	1,41	1,41
O-N	1,56	1,56	1,56	1,52
N=O(8,9)	1,18	1,18	1,18	1,19
Ángulos (°)				
F-C-F	108	108,9	108,6	108,8
C-C-C		116,5	114,2	
C-C-O	106,6	107,4	105,4	
C-O-O	109,3	109,4	109,1	107,7
O-O-N	108,9	108,9	108,9	108,4
O-N=O	116,2	116,2	116,2	
O=N=O	135,5	135,5	135,5	135,2
C-C-C-O		-56,7	-166,6	
C-C-O-O	177,5	179,9	179,2	
C-O-O-N	104,5	104,7	104,7	105,1
O-O-N-O (A)		178,1	178,3	178,3
O-O-N-O (B)	0,5	0,9	0,7	

Tabla 3.4: Parámetros geométricos calculados para los conformeros más estables de los C_xF_{2x+1}OONO₂, x=2, 3, 4. GED: gas electron diffraction.

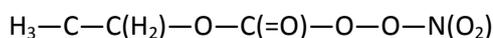
Al igual que para el PEFN los parámetros geométricos más importantes en los alquil peroxinitratos fluorados son el ángulo diedro C—O—O—N y la distancia O—N. Estudios previos muestran que para los peróxidos el valor del ángulo diedro es de alrededor de 105° para un sustituyente de hibridización sp^3/sp^2 , como es el caso de estos peroxinitratos [7-8]; mientras que la distancia O—N, que es extremadamente larga en los peróxidos, depende de la electronegatividad del grupo unido al fragmento —ONO₂. Como se observa en la *Tabla 3.6*, el valor del ángulo diedro para C₂F₅OONO₂, C₃F₇OONO₂ y C₄F₉OONO₂ es 104,5°, 104,7° y 104,7°; respectivamente. Este valor muestra un excelente acuerdo con el valor experimental de 105,1° encontrado para CF₃OONO₂ [8]. Respecto a la distancia O—N, esta toma valores de 1,56 Å para todos los peroxinitratos calculados en este trabajo. Al comparar esta distancia con la encontrada experimentalmente para FOONO₂ y CF₃OONO₂ (1,51 Å y 1,52 Å, respectivamente) [8,13]; se puede inferir que el grupo CF₃O es más electronegativo que el F y que el grupo C₂F₅O es aún más electronegativo que CF₃O. Sin embargo, como la distancia O—N para todos los alquil

peroxinitratos fluorados estudiados da un valor de 1,56 Å, pareciera que la adición de un grupo CF_2 a la cadena carbonada aparentemente no tiene influencia sobre la distancia O—N. Es necesario también tener en cuenta que el valor calculado con DFT implica una incertidumbre de ~ 2%, y sobreestima esta distancia.

A fin de poder comparar y tener una certeza de si la inclusión de grupos CF_2 aumenta la distancia O—N se llevaron a cabo cálculos de DFT usando la misma base para calcular la distancia O—N para CF_3OONO_2 , encontrándose un valor de 1,56 Å. De esta manera queda demostrado que la inclusión de grupos CF_2 en la cadena carbonada no tiene influencia en la distancia O—N al nivel de los métodos B3LYP/6-311+G*. Esto confirma lo mencionado anteriormente, de que este método de cálculos sobreestima el valor de la distancia O—N, ya que el valor experimental obtenido es menor. Desafortunadamente no se encuentran estudios experimentales de la distancia O—N para el resto de la familia de los $\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{OONO}_2$, con $x=2-4$.

3.5 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)OONO}_2$: Peroxietoxi formil nitrato (PEFN)

La determinación del número total de confórmeros del PEFN puede hacerse considerando los cinco ángulos diedros (ángulos de torsión) de la siguiente estructura (ver *Figura 3.15*):



Los ángulos ϕ_0 , ϕ_1 y ϕ_4 , descriptos anteriormente, toman valores fijos durante la optimización de modo tal que los cálculos fueron enfocados en los dos ángulos diedros restantes definidos por los fragmentos (C2—O1—C3=O2)= ϕ_2 y (O2=C3—O3—O4)= ϕ_3 . Los confórmeros fueron nombrados de acuerdo al valor de los ángulos en la secuencia ϕ_3 - ϕ_2 y teniendo en cuenta que:

a) ϕ_3 representa la posición del enlace C=O con respecto al enlace O-O define el primer término, que puede ser 0° o 180° ;

b) ϕ_2 representa la posición del enlace $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—O}$ con respecto al enlace C=O define el segundo término 0° o 180° .

Esto dio origen a cuatro posibles confórmeros (ϕ_3 - ϕ_2): 0° - 0° , 0° - 180° , 180° - 0° y 180° - 180° . Para cada confórmero se realizó una optimización de la geometría y luego el cálculo vibracional para cada geometría optimizada. En todos los casos se observó que la configuración anti (180°) en ϕ_3 no corresponde a un mínimo, ya que el análisis de las frecuencias presenta autovalores negativos. De modo tal que sólo se encontraron dos mínimos locales.

La *Figura 3.13* muestra los dos mínimos encontrados que corresponden a los conforméromos más estables: $0^\circ-0^\circ$ y $0^\circ-180^\circ$, respectivamente y la curva de energía potencial para la interconversión entre ellos.

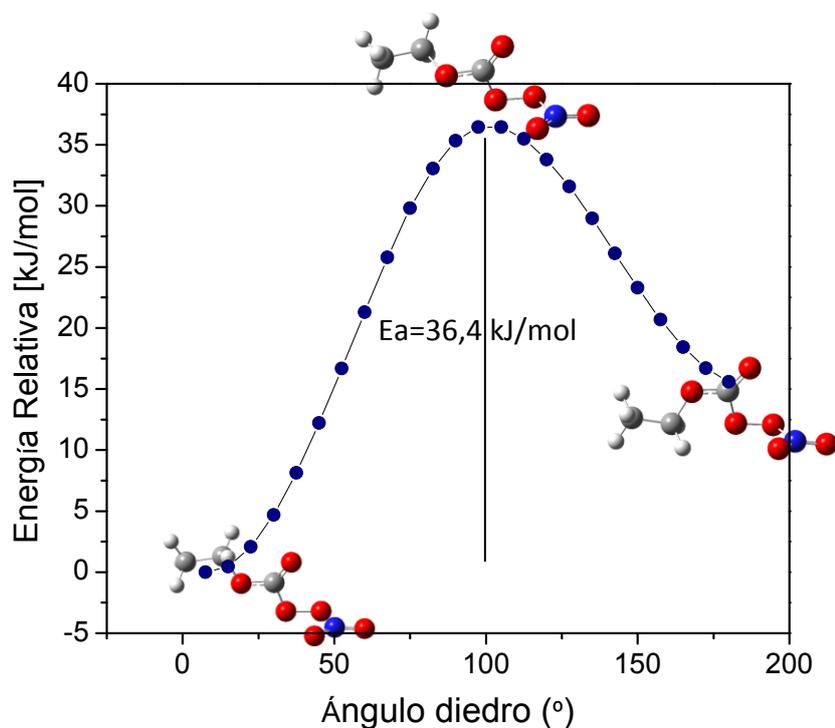


Figura 3.13: Barrera de energía potencial para la rotación interna alrededor del enlace C3-O3. Calculada a nivel B3LYP/6-311++G.

A este nivel de teoría, el conforméromo $0^\circ-0^\circ$ es el más estable por 15,5 kJ/mol y la barrera de energía para pasar de la configuración más estable ($0^\circ-0^\circ$) a la de mayor energía ($0^\circ-180^\circ$) es de 36,4 kJ/mol, mientras que para ir del conforméromo $0^\circ-180^\circ$ al $0^\circ-0^\circ$ se requiere de 21 kJ/mol (*Figura 3.13*), lo cual está de acuerdo con el rango de valores típicos de esta clase de rotaciones encontrados para otros acil peroxinitratos. Por ejemplo Cobos *et al.* [11] han calculado la barrera de energía para la rotación alrededor del enlace C—O para el PPN ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$), en donde el mínimo global corresponde a una estructura con el enlace C=O *syn* con respecto a O—O, y un ángulo diedro C—C—O—O de alrededor de 180° (conforméromo 1) y otro mínimo corresponde a aquél con el ángulo diedro C—C—O—O cercano a 0° (conforméromo 2). Ellos encontraron que estos dos mínimos están separados por una barrera de energía de 51,9 kJ/mol usando G3MP3B3 y poseen una diferencia de 13,8 kJ/mol, en acuerdo con los valores encontrados en nuestro caso.

Como se deriva de los cálculos y de acuerdo a lo observado en la *Figura 3.13*, las diferencias energéticas entre estos dos mínimos es de 15,5 kJ/mol. Con estas diferencias el cálculo de la población utilizando la *Ec. 36* para el conforméromo $0^\circ-180^\circ$ da un porcentaje menor al

1%, lo cual está de acuerdo con lo observado en el estudio de los peroxinitratos fluorados donde diferencias energéticas de 5,4 kJ/mol dan poblaciones menores a 5%. A partir de esto el espectro teórico del PEFN se construyó considerando el conformero más estable ($0^{\circ}-0^{\circ}$). La *Figura 3.14* compara el espectro experimental (capítulo 4) del $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OONO}_2$ con el obtenido a través de los presentes cálculos.

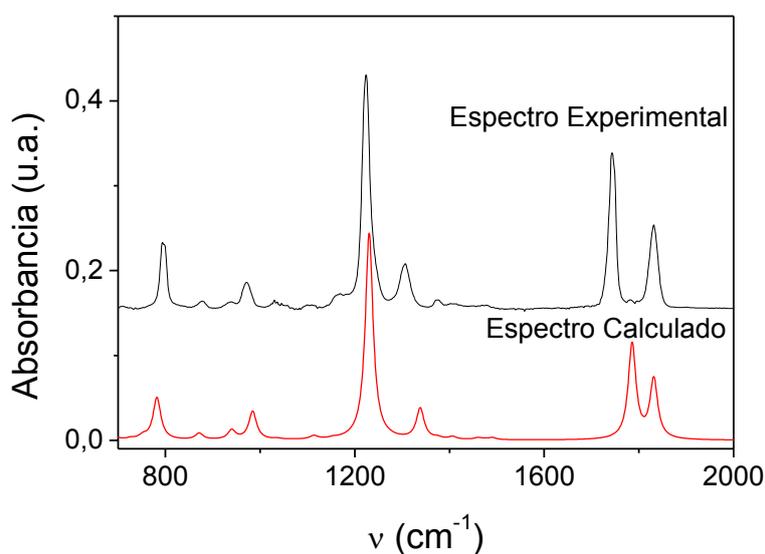


Figura 3.14: Espectro IR experimental y teórico del PEFN.

Se puede observar una excelente concordancia entre el espectro teórico y experimental, tanto en la posición de las bandas como en las intensidades relativas.

En la *Figura 3.15* se muestra la estructura para el conformero más estable ($0^{\circ}-0^{\circ}$) del PEFN. Sus parámetros geométricos se listan en la *Tabla 3.5*.

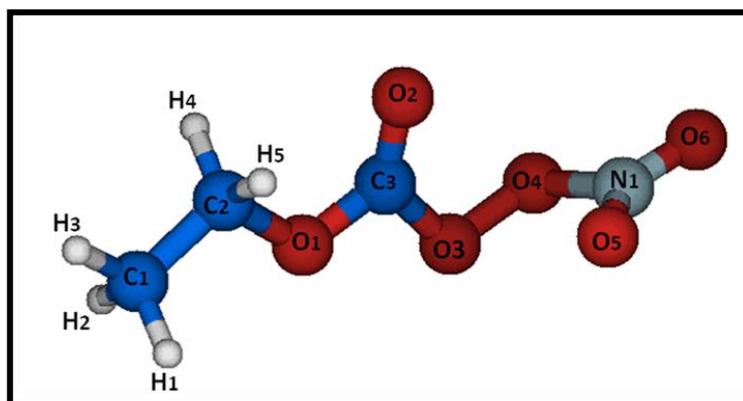


Figura 3.15: Estructura calculada para el conformero más estable $0^{\circ}-0^{\circ}$.

<i>Parámetros Geométricos para el conformero más estable</i>			
Distancia (Å)		Ángulos(º)	
C₁-H_(1,2,3)	1,09	H₃-C₁-C₂	109,14
C₂-H_(4,5)	1,09	H₂-C₁-C₂	111,06
C₁-C₂	1,51	H₁-C₁-C₂	111,12
C₂-O₁	1,46	C₁-C₂-O₁	107,22
O₁-C₃	1,32	H_(4,5)-C₂-O₁	107,98
C₃-O₂	1,20	C₂-O₁-C₃	115,61
C₃-O₃	1,40	O₁-C₃-O₂	129,76
O₃-O₄	1,40	O₂-C₃-O₃	125,38
O₄-N₁	1,52	C₃-O₃-O₄	109,91
N₁-O₅	1,19	O₄-N₁-O₅	116,79
N₁-O₆	1,19	O₄-N₁-O₆	109,34
		O₅-N₁-O₆	133,86
		δ (C-O-O-N)	87,8
		δ (O-C-O-O)	-6,79

Tabla 3.5: Parámetros geométricos calculados para el conformero más estable del PEFN.

Las características más relevantes a destacar en la estructura de los peroxi acil nitratos son el ángulo diedro alrededor del enlace O-O y su longitud. Para los peróxidos con sustituyentes con hibridización sp^2 (por ejemplo RC(O), NO₂); el valor del ángulo es aproximadamente $\leq 90^\circ$. Como puede observarse desde la *Tabla 3.1.* el valor calculado para el diedro (C-O-O-N) del CH₃CH₂OC(O)OONO₂ es 87.8º, el cual es similar al valor informado por Badenes y Cobos para CH₃CH₂C(O)OONO₂ (85.9º)[11]. A su vez la distancia O-O = 1,40 Å está de acuerdo con el valor encontrado para el CH₃CH₂C(O)OONO₂ de 1.399 Å y el determinado para CF₃OC(O)OOC(O)F por Burgos et al, de 1.43 Å [12].

3.6 Referencias

- (1) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, G., Inc.: Pittsburgh, PA J. A. *Gaussian 98* **1998**.
- (2) Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J.; GaussView, v. S. I. S. M., KS, Ed. 2009.
- (3) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- (4) Hnyk, D.; Machacek, J.; Argüello, G. A.; Willner, H.; Oberhammer, H. *J. Phys. Chem. A*: **2003**, *107*, 847.
- (5) Mayer, F.; Oberhammer, H.; Berkei, M.; Pernice, H.; Willner, H.; Bierbrauer, K. L.; Burgos Paci, M. A.; Argüello, G. A. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8162.
- (6) Della Vedova, C. O.; Boese, R.; Willner, H.; Oberhammer, H. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 861.
- (7) Kopitzky, R.; Beuleke, M.; Balzer, G.; Willner, H. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1994.
- (8) Kopitzky, R.; Willner, H.; Mack, H. G.; Pfeiffer, A.; Oberhammer, H. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6208.
- (9) Bossolasco, A. G. M., F. E.; Burgos Paci, M. A.; Argüello, G. A. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 9904.
- (10) Scheffler, D.; Schaper, I.; Willner, H.; Mack, H.-G.; Oberhammer, H. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 339.
- (11) Badenes, M. P.; Cobos, J. C. *Theochem.* **2008**, *856*, 59.
- (12) Burgos Paci, M. A.; Argüello, G. A.; García, P.; Malanca, F. E.; Willner, H. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2131.
- (13) Casper, B.; Dixon, D. A.; Mack, H. G.; Ulic, S. E.; Willner, H.; Oberhammer, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8317–8321.

4

Síntesis y caracterización del Peroxietoxi formil nitrato (PEFN), $CH_3CH_2OC(O)OONO_2$

4.1 SÍNTESIS DEL PEFN

4.1.2. Purificación del PEFN.

4.2 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

4.2.1. Espectroscopia IR

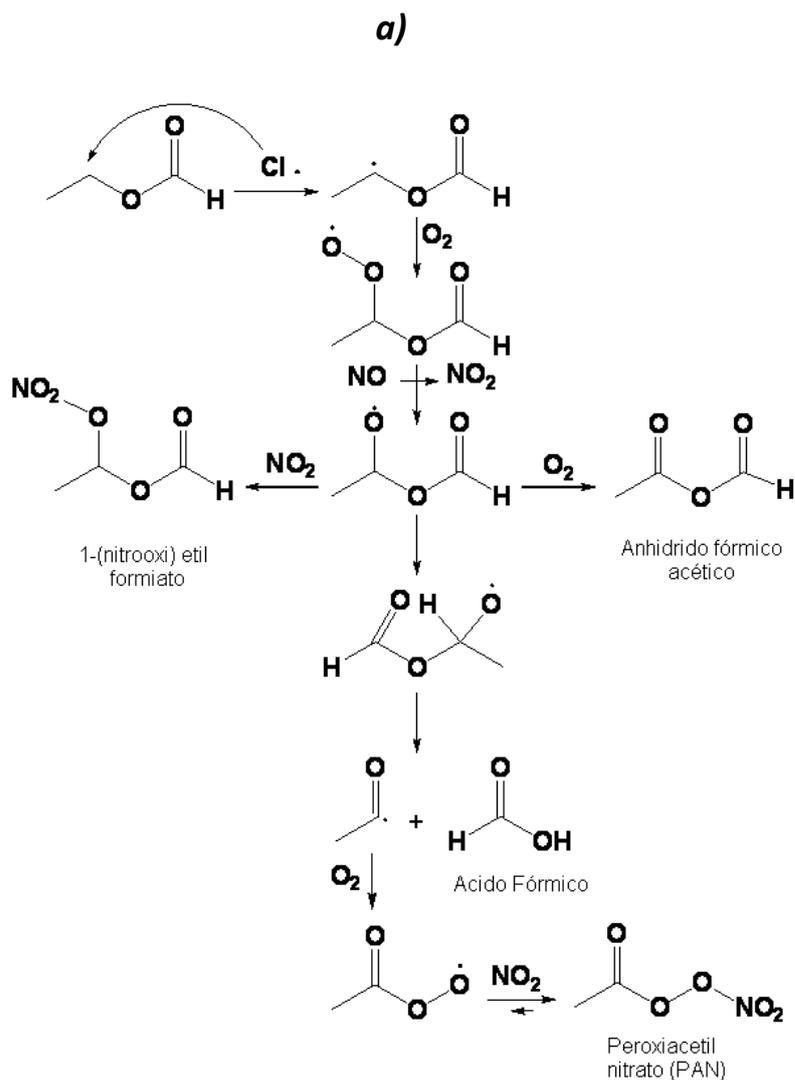
4.3.2. Espectroscopia UV

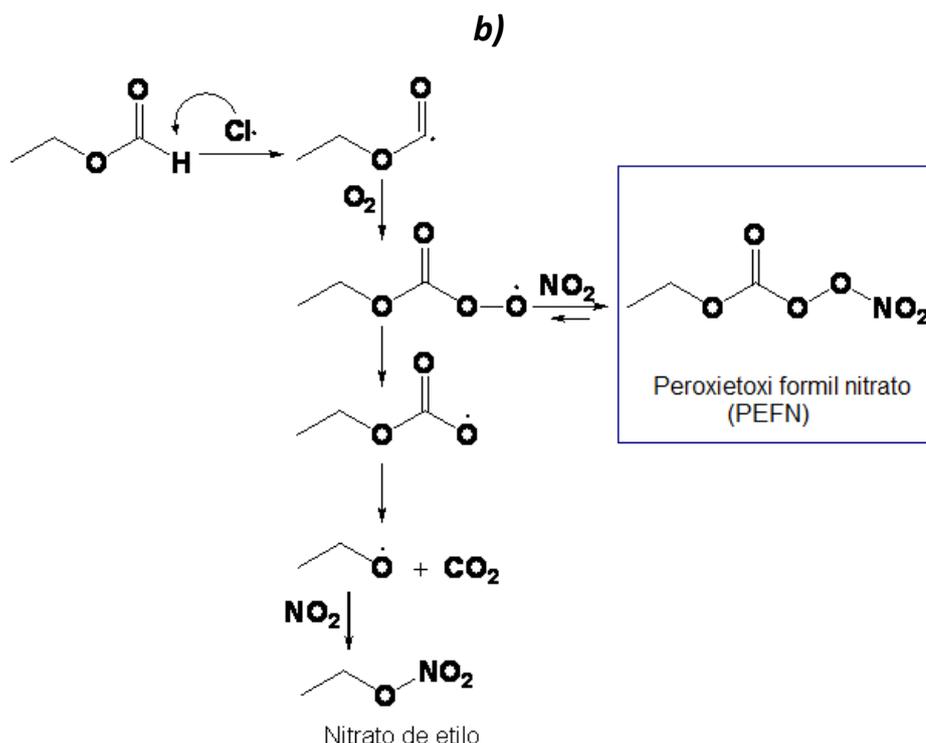
4.2.3. Espectrometría de masas

4.3 ESTABILIDAD TÉRMICA

4.4 TIEMPOS DE VIDA TÉRMICO Y FOTOQUÍMICO

Estudios de laboratorio recientes han mostrado que la oxidación atmosférica del formiato de etilo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)H}$), lleva a la formación de peroxietoxi formil nitrato ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)OONO}_2$, PEFN) [1]. El mecanismo de oxidación del $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)H}$ iniciado por átomos de Cl, conlleva tanto la abstracción del H del carbono metilénico (*Esquema 4.1-a*), como del H del carbono carbonílico (*Esquema 4.1-b*).





Esquema 4.1: Mecanismo de oxidación del formiato de etilo.

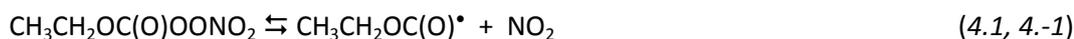
Los radicales formados reaccionan con O_2 y NO_2 y conducen a la formación de ácido fórmico, anhídrido fórmico acético ($CH_3C(O)OC(O)H$), 1-(nitrooxi) etil formiato ($CH_3C(O)NO_2OC(O)H$), CO_2 , HCl, nitrato de etilo ($CH_3CH_2ONO_2$), PAN, y PEFN [1]. En este capítulo se presentará la metodología y resultados obtenidos de la síntesis del PEFN como así también algunas de sus características: secciones eficaces de absorción UV e IR, espectro de masas, estabilidad térmica y tiempos de vida atmosféricos.

4.1 Síntesis del PEFN

La síntesis se llevó a cabo en un balón de vidrio, fotolizando una mezcla de $CH_3CH_2OC(O)H$ (7,0 mbar) / Cl_2 (2,5 mbar) / NO_2 (4,0 mbar) / O_2 (1000 mbar) a 253 K, utilizando lámparas negras.

El progreso de la síntesis fue monitoreado cada 30 minutos mediante espectroscopia infrarroja. La fotólisis fue detenida luego de 2,5 horas cuando las bandas de absorción características del NO_2 (1602 cm^{-1}) desaparecieron a un tercio de su valor inicial, de modo tal de favorecer la formación del peroxinitrato, ya que de esta forma el equilibrio entre el peroxinitrato

y los radicales peróxido y NO₂ (Reacción 4.1, 4.-1) se encuentra desplazado hacia la izquierda, retardando la descomposición del peroxinitrato



Con el fin de obtener una cantidad apreciable de PEFN el proceso de síntesis fue realizado cinco veces, se colectó el crudo de reacción resultante, y finalmente se procedió a la purificación del peroxinitrato mediante destilación.

En la *Figura 4.1* se muestran los espectros IR obtenidos inicialmente (t= 0 min) y después de 90 y 150 minutos de fotólisis. Se observa a t= 0 las señales del formiato de etilo (1183 y 1750 cm⁻¹) y NO₂ (1602 cm⁻¹). A medida que la reacción va progresando (t= 90 min), se observa la aparición de nuevas bandas debido a la formación de los distintos productos, y la disminución de las bandas del formiato de etilo. La formación del PEFN se siguió por la banda de absorción a 1224 cm⁻¹.

Los productos pueden ser explicados en base al mecanismo propuesto por Malanca *et al.* [1] (*Esquema 4.1*). La abstracción de átomos de H del formiato de etilo es seguida por la reacción de los radicales formados en este proceso, con O₂ para formar los radicales peróxido correspondientes, y subsecuentemente por la reacción con NO₂.

La vía **a** de abstracción del H metilénico, lleva a la formación de anhídrido fórmico acético (1045 cm⁻¹), 1-(nitrooxi) etil formiato (1690 cm⁻¹), ácido fórmico (637 y 1105 cm⁻¹) y peroxi acetil nitrato (1163 y 1302 cm⁻¹). El anhídrido fórmico acético es relativamente inestable y se destruye durante la manipulación de la muestra. La vía **b**, resultante de la abstracción de un átomo de H carbonílico, conduce a la formación del PEFN (790 y 1223 cm⁻¹) y nitrato de etilo (1659 cm⁻¹).

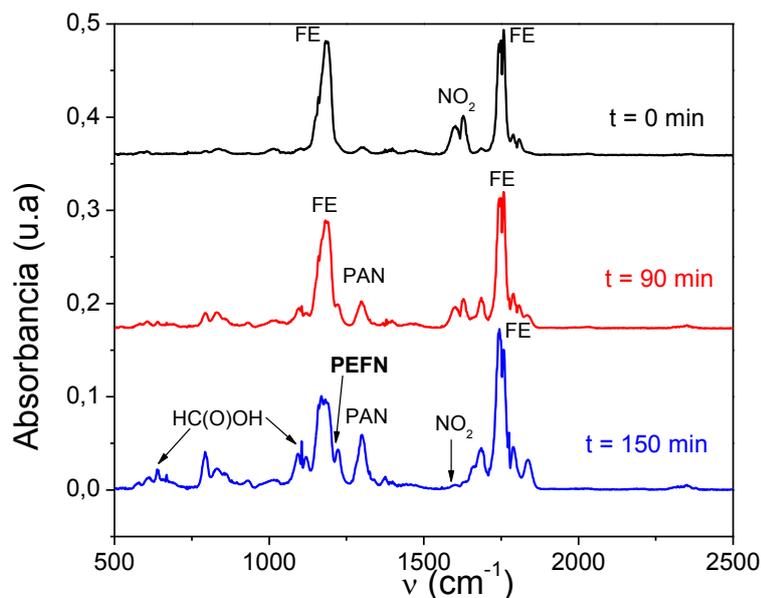


Figura 4.1: Espectros IR obtenidos en la síntesis de PEFN.

4.1.2. Purificación del PEFN

El PEFN se purificó mediante sucesivas destilaciones empleando para ello baños de etanol y aire líquido a diferentes temperaturas tal como se describe a continuación. Para mayor detalle del análisis realizado en las distintos pasos de la destilación, se acompaña la *Figura 4.2*, la cual muestra los espectros IR de las fracciones más volátiles obtenidas en cada etapa.

Destilación entre 173 K y aire líquido (87 K). Se eliminó la fracción más volátil conteniendo ClNO (cloruro de nitrosilo), ClNO₂ (nitrito de cloro) –productos de las reacciones entre átomos de Cl y NO_x-, CO₂, HCl y Cl₂. En la traza superior de la *Figura 4.2* se muestra el espectro IR obtenido de la fracción eliminada.

Destilación entre 198 K y aire líquido. Se extrajeron CH₃CH₂OC(O)H (FE) y CH₃CH₂ONO₂ mayoritariamente, y restos de ClNO y ClNO₂ remanentes de las destilaciones anteriores. La fracción de 198 K contenía PAN, PEFN y HC(O)OH. En la traza media de la *Figura 4.2* se muestra el espectro IR obtenido de la fracción más volátil.

Destilación entre 218 K y aire líquido. Permitió obtener una fracción más concentrada en PEFN, eliminándose el PAN, CH₃CH₂OC(O)H y parte del HC(O)OH. Este último no pudo ser eliminado completamente a través de la destilación, probablemente debido a que su curva de presión de vapor es similar a la del PEFN. En la traza inferior de la *Figura 4.2* se muestra el espectro de la fracción más volátil.

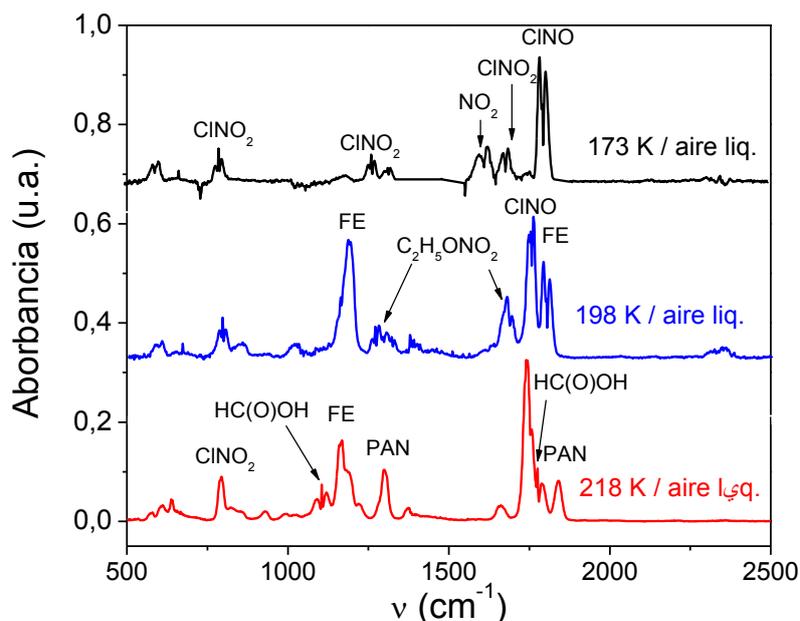


Figura 4.2: Espectros IR de las fracciones más volátiles obtenidas en las distintas etapas de la destilación.

Con el propósito de eliminar el ácido fórmico se adicionó bicarbonato de sodio a la muestra resultante, lo cual si bien permitió lograr este objetivo, también llevó a la desaparición del PEFN probablemente como consecuencia de reacciones heterogéneas. Por consiguiente se decidió caracterizar el PEFN aún en presencia de ácido fórmico, dado que éste no interfiere en su análisis y caracterización.

4.2 Caracterización Espectroscópica

4.2.1. Espectroscopia IR

La substracción del espectro estándar del ácido fórmico (segunda traza de la *Figura 4.3*) al espectro final de la muestra lleva a la obtención del espectro puro del PEFN (última traza).

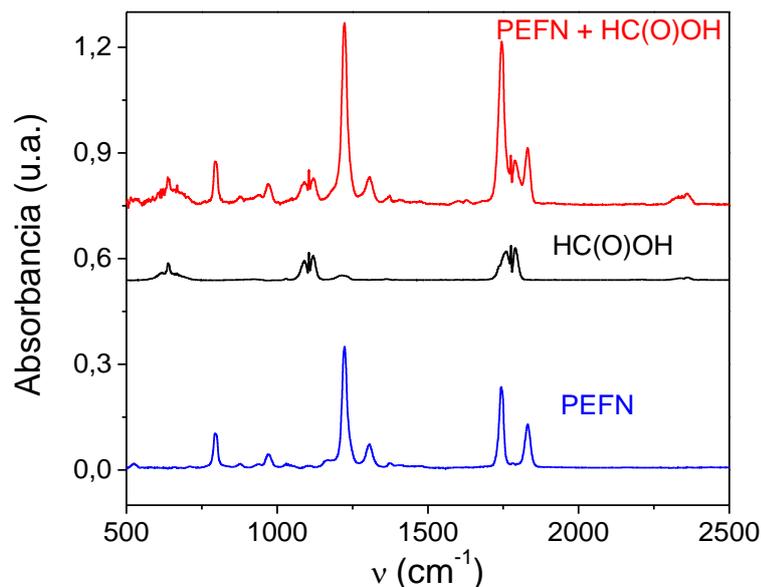


Figura 4.3: Obtención del espectro IR del PEFN.

En la *Tabla 4.1* se listan los modos vibracionales de las principales bandas de absorción IR, así como también sus correspondientes asignaciones y su comparación con las bandas teóricas. También se informan las secciones eficaces de absorción correspondientes, obtenidas a partir de la *Ec. 1* mostrada en el Capítulo 2.

Números de onda (cm^{-1}) calculados y observados			
Experimental (IR gas)	Calculada (Gaussian 03)	$\sigma \times 10^{18}$ ($\text{cm}^2 \text{molécula}^{-1}$)	Asignación/descripción de los modos
796	798	$0,32 \pm 0,03$	Tijereteo O-N-O
973	1004	$0,15 \pm 0,01$	Estiramiento O-O, C-C
1224	1255	$1,34 \pm 0,09$	Estiramiento anti simétrico O-C-O
1308	1365	$0,23 \pm 0,05$	Estiramiento simétrico O-N-O
1744	1821	$0,93 \pm 0,05$	Estiramiento anti simétrico O-N-O
1831	1868	$0,44 \pm 0,04$	Estiramiento C-O _(carbonílico)

Tabla 4.1: Números de onda experimentales y calculadas de las principales bandas del PEFN, juntos con sus correspondientes asignaciones y secciones eficaces de absorción. Los errores informados corresponden a la desviación estándar del promedio de los valores.

Para el cálculo de las secciones eficaces de absorción del PEFN fue necesario realizar una curva de calibración, tomando el espectro IR a diferentes concentraciones de PEFN. La *Figura 4.4*

muestra la curva de calibración obtenida correspondiente a su banda de absorción característica (1224 cm^{-1}).

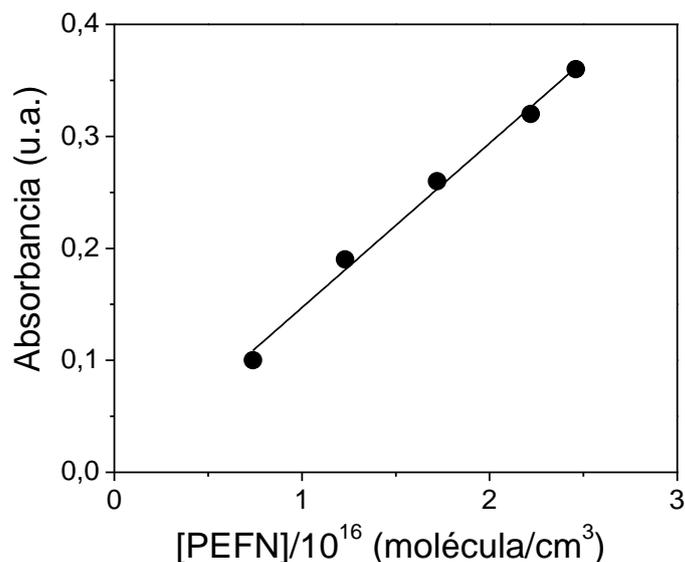


Figura 4.4: Curva de calibración del PEFN a 1224 cm^{-1} .

En la *Tabla 4.2* se listan las secciones eficaces de absorción de las principales bandas de absorción para: PPN ($\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$), PnBN ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$), PnVN ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$, peroxi n-valeril nitrato), PAN [28], y PEFN. Puede observarse que las secciones eficaces de absorción del PEFN son similares a la de los otros peroxiacil nitratos, tomando valores entre 2 y $20 \times 10^{-19}\text{ cm}^2\text{ molécula}^{-1}$, sin embargo la banda más intensa a 1224 cm^{-1} ($\sigma = 13,4 \times 10^{-19}\text{ cm}^2\text{ molécula}^{-1}$) presenta la característica distinguible del PEFN, que corresponde al estiramiento antisimétrico O-C-O, el cual está ausente en los otros peroxinitratos y por lo tanto permite distinguirlo de estos.

Número de onda (cm ⁻¹)	$\sigma \times 10^{19}$ (cm ² molécula ⁻¹)				
	PAN ^a	PPN ^b	PnBN ^b	PnVN ^b	PEFN ^c
794	9,5 (0,2)				
796		9,04 (0,09)	5,40 (0,09)	7,3 (0,1)	3,2 (0,3)
973					1,5 (0,1)
1037			2,59 (0,05)		
1044		2,7 (0,09)			
1050				4,40 (0,03)	
1163	12,1 (0,3)				
1224					13,4 (0,9)
1300			5,8 (0,1)		
1301		10,1 (0,2)			
1302	9,2 (0,2)				
1304				7,8 (0,2)	
1308					2,3 (0,5)
1738				2,0 (0,3)	
1738		20,6 (0,2)			
1741	23,9 (0,6)				
1741			14,5 (0,2)		
1744					9,3 (0,5)
1831					4,4 (0,4)
1832				4,66 (0,04)	
1834			6,63 (0,06)		
1835		5,97 (0,07)			
1842	7,4 (0,3)				

Tabla 4.2: Sección eficaz de absorción para PAN, PPN, PnBN, PnVN y PEFN. Los valores entre paréntesis corresponden a las incertidumbres asociadas. ^aDeterminada por Allen *et al.*[2]. ^bDeterminada por Monedero *et al.*[3]. ^cValores obtenidos en este trabajo.

4.2.2. Espectroscopia UV

Para la obtención del espectro UV se cargaron 4,0, 6,4 y 10,0 mbar de PEFN en la celda, se midió su absorbancia entre 200 y 700 nm, se calculó la sección eficaz para cada muestra a cada longitud de onda, y finalmente se realizó un promedio de los valores obtenidos.

Teniendo en cuenta que la muestra contiene ácido fórmico como impureza, y que su manipulación lleva a la formación de NO₂, producto de la descomposición de una pequeña fracción (menor al 1%) del PEFN, es necesario descontar la absorbancia de estos dos componentes para obtener el espectro UV del PEFN puro. En la *Figura 4.5* se muestra el espectro de absorción UV de la muestra sintetizada (6,4 mbar)³, del ácido fórmico (5,0 mbar), y en el inserto un zoom de la zona donde absorbe el NO₂ junto con su espectro tomado de bibliografía

³ Se obtuvieron además, los espectros de 4,0 y 10,0 mbar de muestra, los cuales no se muestran, para mejor visualización de los espectros analizados.

[4]. Como puede observarse la contribución del ácido fórmico (línea azul) a la absorción de la muestra es pequeña.

Para descontar la absorbancia de ácido fórmico y NO_2 se procedió de la siguiente manera:

- 1- Se cargó la misma cantidad de muestra simultáneamente en la celda de IR y UV.
- 2- Se leyó la absorbancia IR del ácido fórmico a 1105 y 637 cm^{-1} y conociendo su sección eficaz de absorción se calculó la cantidad de éste (en presión) presente en la muestra.
- 3- Se calculó, a partir de la presión del ácido y de sus secciones eficaces de absorción UV (obtenidas de bibliografía), la contribución de la absorción UV del ácido fórmico a la absorbancia de la muestra a cada longitud de onda empleando la *Ec. 1*.
- 4- Se restó la absorción UV del ácido a la de la muestra.
- 5- Para descontar la absorción del NO_2 a la absorción de la muestra, se empleó un procedimiento algo diferente. Se tomaron de bibliografía [4] los valores de secciones eficaces de absorción UV para longitudes de onda entre 200 y 700 nm y, se los sustrajo al espectro de la muestra empleando como referencia la absorbancia a 400 nm . Esto permite obtener la presión de dióxido de nitrógeno empleando la *Ec. 1* mostrada en el Capítulo 2. En el inserto de la *Figura 4.5* se muestra una parte del espectro UV-Vis del NO_2 , y su comparación con el espectro de la muestra.
- 6- Sustrayendo a la presión de la muestra cargada en la celda de UV, la correspondiente al ácido fórmico y al NO_2 , se obtiene la presión de PEFN presente en la muestra. De esta forma es posible obtener los valores de secciones eficaces del PEFN a cada longitud de onda.

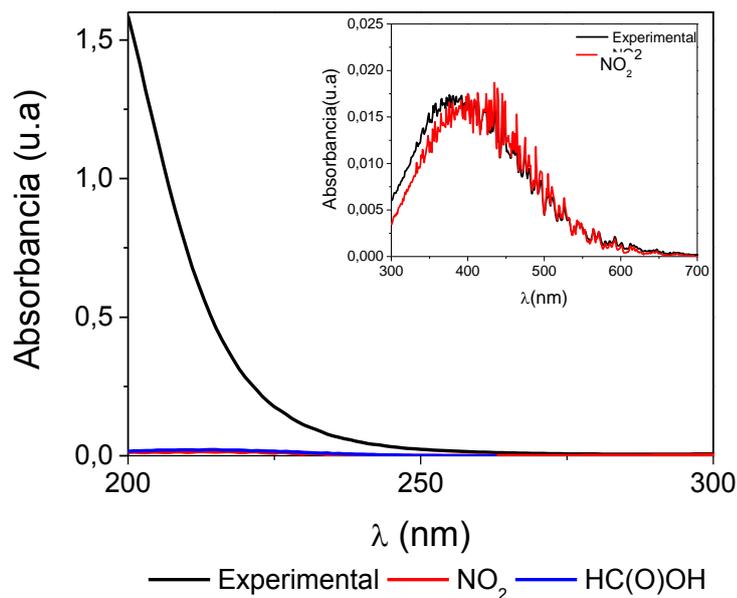


Figura 4.5: Espectro de absorción UV de una muestra de PEFN con HC(O)OH. Inserto: Espectro UV del NO_2 .

Los valores de la sección eficaz del PEFN entre 200 y 340 nm con sus respectivos errores (mostrados entre paréntesis) se listan en la *Tabla 4.3*. De acuerdo a la máxima presión de PEFN utilizada para determinar el espectro UV (12 mbar), un valor de 0,005 unidades de absorbancia corresponde a $5 \times 10^{-22} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$ (nuestro límite de confianza). Este es el valor reportado como error para longitudes de ondas mayores a 300 nm.

λ (nm)	$\sigma \times 10^{20} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$ (Error)	λ (nm)	$\sigma \times 10^{20} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$ (Error)
200	276 (8)	258	1,8 (0,2)
202	245 (8)	260	1,6 (0,2)
204	212 (8)	262	1,4 (0,1)
206	179 (8)	264	1,3 (0,1)
208	151 (8)	266	1,1 (0,1)
210	123 (7)	268	0,95 (0,09)
212	100 (7)	270	0,85 (0,09)
214	81 (7)	272	0,77 (0,09)
216	65 (6)	274	0,65 (0,08)
218	52 (5)	276	0,62 (0,08)
220	42 (4)	278	0,56 (0,08)
222	33 (3)	280	0,52 (0,08)
224	27 (3)	282	0,46 (0,08)
226	21 (2)	284	0,43 (0,08)
228	17 (1)	286	0,35 (0,07)
230	13 (1)	288	0,32 (0,07)
232	10,8 (0,9)	290	0,29 (0,07)
234	8,8 (0,9)	292	0,26 (0,07)
236	7,4 (0,8)	294	0,24 (0,07)
238	5,9 (0,7)	296	0,21 (0,06)
240	5,1 (0,6)	298	0,19 (0,06)
242	4,3 (0,5)	300	0,17 (0,06)
244	3,9 (0,4)	302	0,16 (0,05)
246	3,4 (0,3)	304	0,14 (0,05)
248	3,0 (0,3)	306	0,13 (0,05)
250	2,7 (0,3)	308	0,12 (0,05)
252	2,5 (0,2)	310	0,11 (0,05)
254	2,2 (0,2)	312	0,09 (0,05)
256	2,0 (0,2)	314	0,08 (0,05)

Tabla 4.3: Secciones eficaces UV promedio del PEFN. Los errores informados para $\lambda \leq 300$ nm corresponden a la desviación estándar del promedio de los valores, en tanto que para $\lambda > 300$ nm ver texto.

A modo de comparación en la *Figura 4.6*, se muestran los espectros UV para distintos peroxi acil nitratos: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OONO}_2$, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$, y $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OONO}_2$. Puede observarse que el espectro del PEFN es similar al de los otros peroxinitratos: todos absorben a longitudes de onda menores a 340 nm y el espectro se puede describir como una curva monótonamente decreciente (no estructurada). El análisis sugiere que la presencia de un átomo de oxígeno en la cadena alquílica produce la disminución de la sección eficaz de absorción. Esta tendencia es observada tanto para los peroxinitratos fluorados como hidrogenados.

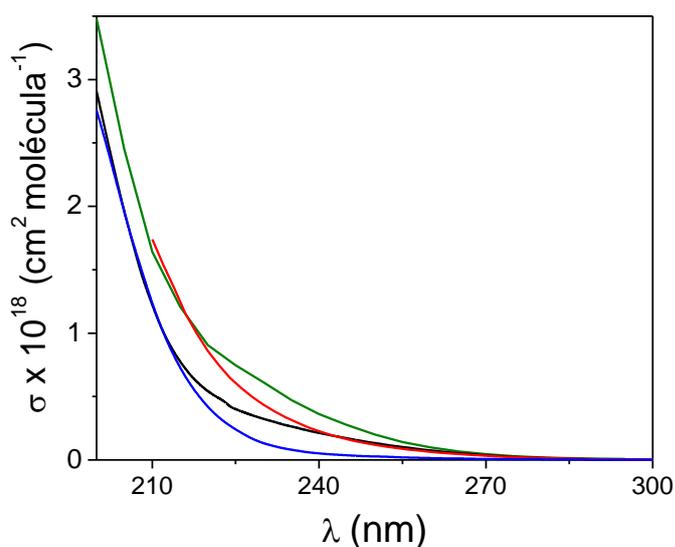


Figura 4.6: Espectros UV de peroxi acil nitratos, $RC(O)OONO_2$. R: CH_3CH_2O (línea azul), CH_3CH_2 (línea roja)[5], CF_3O (línea negra)[6] y CF_3 (línea verde)[7].

4.2.3. Espectrometría de masas

El espectro de masas de impacto electrónico del PEFN se obtuvo con un Espectrómetro FINNIGAN 3300 F-100 (70 eV), a partir de una muestra de 2,7 mbar. Para descontar la contribución del ácido fórmico al espectro de masas de la muestra, se realizó su espectro de masas. El mismo procedimiento se realizó con la trampa vacía, y se utilizó este espectro como blanco.

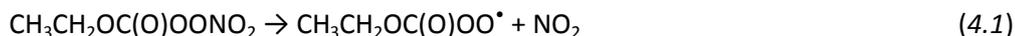
Los patrones de fragmentación del PEFN con sus correspondientes intensidades se listan en la *Tabla 4.4*. A priori puede verse claramente que el ión molecular no aparece entre los fragmentos listados ya que, en los compuestos que no son muy estables térmicamente, este suele estar ausente [8]. La presencia de heteroátomos, como donores de electrones, favorecen la fragmentación de los enlaces del átomo de carbono que soporta el heteroátomo [8], lo que lleva a la fragmentación del grupo etoxi ($CH_3CH_2O^+$, $m/z=45$) y etilo ($CH_3CH_2^+$, $m/z=29$) provenientes de la parte acil del peroxinitrato. La presencia del grupo NO_2 es reconocida por la señal a $m/z=30$ del NO^+ , y $m/z=46$ de NO_2^+ más débil.

m/z	Fragmentos	Intensidad relativa (%)
27	C ₂ H ₃ ⁺	25
28	CO ⁺	37
29	C ₂ H ₅ ⁺	14
30	NO ⁺	30
44	CO ₂ ⁺	100
45	C ₂ H ₅ O ⁺	5
46	NO ₂ ⁺	12
73	C ₂ H ₅ OC(O) ⁺	0,4

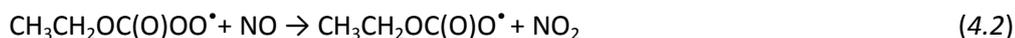
Tabla 4.4: Patrón de fragmentación del PEFN.

4.3 Estabilidad Térmica

El estudio de la descomposición térmica del PEFN



se llevó a cabo agregando NO para atrapar los radicales peróxido (*reacción 4.2*) y de esta forma eliminar la recombinación (CH₃CH₂OC(O)OO[•] + NO₂):



Las concentraciones usadas en los experimentos fueron: 2,0 mbar de PEFN; 1,0 mbar de NO y cantidad necesaria de N₂ para alcanzar la presión total. La variación de la concentración del PEFN fue seguida por espectroscopia infrarroja, empleando su banda de absorción característica a 1224 cm⁻¹.

Para establecer si la constante de descomposición posee dependencia con la presión se llevaron a cabo una serie de experimentos a 294,6 K y presiones comprendidas entre 7,0 y 1000 mbar. Las constantes de velocidad a 1000, 300, 70, 30,0 y 7,0 mbar son: (8,5 ± 0,1), (8,54 ± 0,08), (8,41 ± 0,09), (8,2 ± 0,1), (7,3 ± 0,1), y (6,0 ± 0,1) × 10⁻⁴ s⁻¹, respectivamente. Esta dependencia es similar a la observada por Manetti et. al, en su estudio de la descomposición del CF₃OC(O)OONO₂ [9].

El estudio de estabilidad en función de la temperatura fue realizado a una presión total de 1000 mbar entre 301 y 279 K. La *Figura 4.7* muestra la variación del logaritmo natural de la absorbancia a 1224 cm^{-1} en función del tiempo. Se observa claramente como la pendiente del gráfico correspondiente a la constante de descomposición térmica se incrementa con la temperatura.

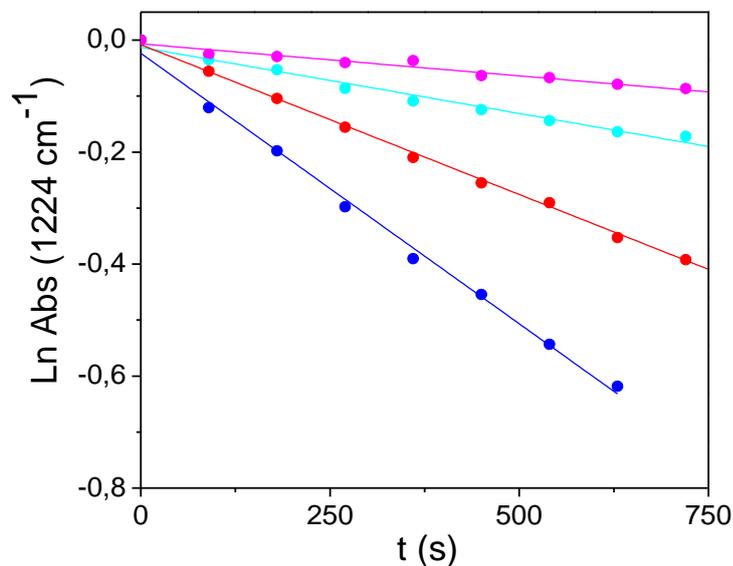


Figura 4.7: Gráfico de decaimiento de primer orden de la constante de velocidad para la descomposición térmica entre 279,6 y 301,2 K a 1 atm de presión total: (●) 279,6 K; (●) 288,5 K; (●) 293,5 K; (●) 301,2 K.

A partir de los valores de la constante de velocidad en función de la temperatura se obtuvo la energía de activación de la reacción empleando la *Ec. 17*. La *Figura 4.8* muestra la representación gráfica de $\ln k$ vs. $1/T$, a partir de la cual se obtuvieron los siguientes valores:

$$\ln A = (37 \pm 3); E_a = (108 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$$

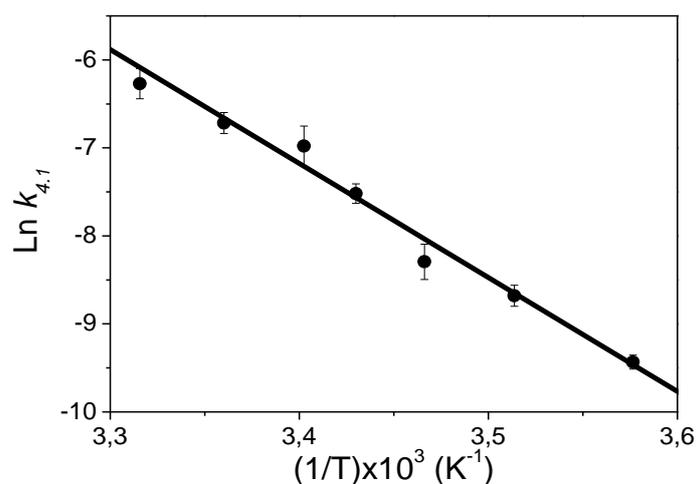


Figura 4.8: Gráfico de Arrhenius para $k_{4.1}$.

En la *Tabla 4.5* se muestran los parámetros cinéticos obtenidos para el PEFN y otros peroxiacil nitratos (RC(O)OONO_2).

R	Nombre	$k_{298\text{K}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$E_a \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	A (10^{16} s^{-1})	Referencia
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	PEFN	1.4×10^{-3}	108 (5)	1.2	Este Trabajo
C_2H_5	PPN	3.5×10^{-4}	116 (2)	7.2	[10]
CH_3O	PMN	8.4×10^{-4}	107 (5)	0.48	[10]
CH_3	PAN	4.0×10^{-4}	113 (2)	2.5	[10]

Tabla 4.5: Parámetros cinéticos para la descomposición térmica de peroxi acil nitratos, E_a = Energía de Activación, A= factor pre-exponencial. Los valores entre paréntesis corresponden las incertidumbres asociadas, y en nuestro caso ha sido determinado a partir de la regresión lineal mostrada en la *Figura 4.8*.

A partir de los valores mostrados en las tablas se puede concluir que la estabilidad del PEFN es menor que la del PPN, probablemente debido a que la presencia de un átomo de oxígeno en la molécula produce la disminución de la energía de activación. Esto puede ser explicado teniendo en cuenta el efecto tomador de electrones por parte del oxígeno, el cual debilita el enlace OO-N , haciéndolo más inestable térmicamente (filas 1 y 2). Una tendencia similar es observada entre PMN y PAN (filas 3 y 4).

4.4 Tiempos de vida térmico y fotoquímico

En la *Figura 4.9* se muestran los perfiles de tiempo de vida térmico y fotoquímico del PEFN en función de la altitud y latitud.

El tiempo de vida térmico ($\tau_{\text{térmico}}$), fue calculado a partir de la *Ec. 28* (Capítulo 2, p. 45), y en este caso es:

$$\tau_{\text{termico}} = \frac{1}{k_{4.1}}$$

empleando los parámetros cinéticos presentados en la *Tabla 4.5* para todo el intervalo de temperaturas correspondiente al perfil térmico de la atmósfera.

Los tiempos de vida fotoquímicos fueron calculados usando el programa TUV versión 4.2 [11], en función de la altitud y del ángulo solar zenit (SZA). Para el cálculo de la constante fotoquímica:

- el rendimiento cuántico fue considerado independiente de la presión, e igual a uno a todas las longitudes de onda de trabajo, ya que hasta la fecha no hay valores experimentales reportados
- las secciones eficaces de absorción UV fueron tomadas desde los valores experimentales obtenidos hasta 314 nm, y se estimaron los valores correspondientes a longitudes de ondas mayores (menor altitud) a través de una función exponencial, para tener una estimación de la fotólisis de la molécula a menores altitudes.

Los resultados mostrados para los tiempos de vida fotoquímicos corresponden al promedio de la variación diurna en el Hemisferio Sur durante el equinoccio (21 de Septiembre). Se supusieron condiciones de cielo limpio y despejado (sin nubes, ni aerosoles).

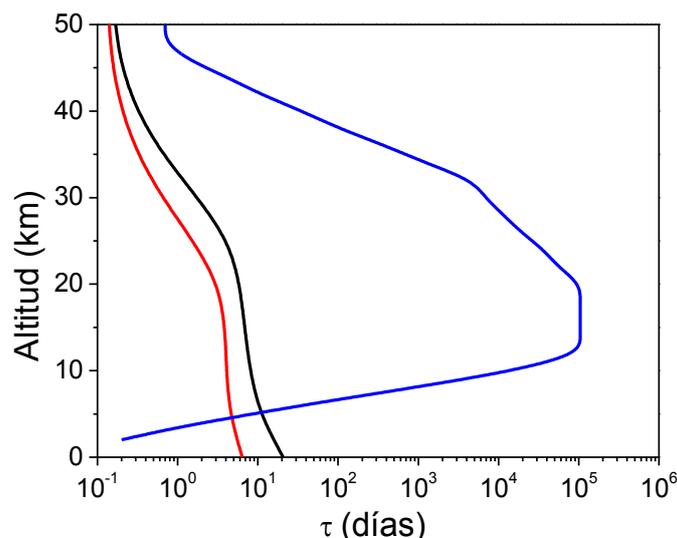


Figura 4.9: Tiempos de vida térmico (●) y fotoquímico a 0° (●) y 60° (●) de latitud Sur.

Como puede observarse en la *Figura 4.9*, el tiempo de vida térmico tiene el comportamiento esperado de acuerdo a cómo cambia el perfil de temperaturas en la atmósfera. En la tropósfera, el tiempo de vida térmico se incrementa substancialmente con la altitud con valores que van desde 3 días a 5 km hasta un año en las cercanías de la tropopausa, siendo a su vez ligeramente menor que el tiempo de vida térmico del PAN (4 días a 5 km [12]). Así como para el PAN y otros peroxinitratos análogos, la descomposición térmica del PEFN es el mayor proceso de pérdida de éste en la baja tropósfera.

El tiempo de vida fotoquímico a 0° y 60° S es mayor que el tiempo de vida térmico, a nivel de superficie y hasta aproximadamente los 5 km, por lo tanto después de esta altura constituye el proceso de pérdida dominante del peroxinitrato. Esto puede ser explicado teniendo en cuenta que, a medida que se asciende en la atmósfera, disminuye la longitud de onda que llega y como consecuencia la sección eficaz de absorción incrementa y también lo hace el flujo solar, llevando por lo tanto a un incremento en la velocidad de fotólisis y consecuentemente a un decrecimiento del tiempo de vida. Más allá de la tropopausa el tiempo de vida fotoquímico es del orden de horas, lo cual concuerda con lo observado para peroxinitratos similares, por ejemplo el PAN [5]. La figura también muestra que los tiempos de vida fotoquímicos son menores a 0° que a 60° S, como consecuencia de los mayores niveles de radiación solar que llegan al ecuador (0° S).

Por último, aunque la constante de velocidad de la reacción de radicales $\bullet\text{OH}$ con PEFN es desconocida, podría ser considerada similar a la correspondiente al PAN ($k_{\text{OH}} < 3 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [12]). Considerando que la pérdida de PAN debido a la reacción con $\bullet\text{OH}$ es muy

pequeña a lo largo de la tropósfera; y que la constante de velocidad del PEFN con $\bullet\text{OH}$ debiese ser aún menor debido al efecto desactivante del grupo $-\text{OC}(\text{O})$ sobre los átomos de hidrógeno de la molécula [13,14] este proceso es muy lento para competir con la descomposición térmica del PEFN y puede ser despreciado.

Más allá de la tropósfera, no hay otra vía que pueda ser competitiva con la ruptura fotoquímica, por lo tanto éste es el proceso de pérdida dominante y todos los demás procesos pueden ser despreciados.

4.5 Referencias

- (1) Malanca, F. E.; Fraire, J. C.; Argüello, G. A. *J. Photochem. Photobiol. A* **2009**, *204*, 75.
- (2) Allen, G.; Remedios, J. J.; Newnham, D. A.; Smith, K. M.; Monks, P. S. *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 47.
- (3) Monedero, E.; Salgado, M. S.; Villanueva, F.; Martín, P.; Barnes, I.; Cabañas, B. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *465*, 207.
- (4) Sander, S. P.; Friedl, R. R.; Ravishankara, A. R.; Golden, D. M.; Kolb, C. E.; Kurylo, M. J.; Huie, R. E.; Orkin, V. L.; Molina, M. J.; Moortgat, G. K.; Finlayson-Pitts, B. J. "Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies. Evaluation number 14," Jet Propulsion Laboratory, **2005**.
- (5) Harwood, M. H.; Roberts, J. M.; Frost, G. J.; Ravishankara, A. R.; Burkholder, J. B. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 1148.
- (6) Malanca, F. E.; Manetti, M. D.; Chiappero, M. S.; Gallay, P.; Argüello, G. A. *J. Photochem. Photobiol. A* **2009**, *205*, 44.
- (7) Kopitzky, R.; Beuleke, M.; Balzer, G.; Willner, H. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1994.
- (8) Seibl, J. *Espectrometría de masas*, **1973**.
- (9) Manetti, M.; Malanca, F. E.; Argüello, G. A. *Int. J. Chem. Kinet.* **2008**, *40*, 831.
- (10) Kirchner, F.; Mayer-Figge, A.; Zabel, F.; Becker, K. H. *Int. J. Chem. Kinet.* **1999**, *31*, 127.
- (11) Madronich, S.; Flocke, S. *The role of solar radiation in atmospheric chemistry* Springer, Heidelberg, **1998**.
- (12) Talukdar, R. K.; Burkholder, J. B.; Schmoltner, A. M.; Roberts, J. M.; Wilson, R. R.; Ravishankara, A. R. *J. Geophys. Res. Atmos.* **1995**, *100*, 14163.
- (13) Kwok, E. S. C.; Atkinson, R. *Atmos. Environ.* **1995**, *29*, 1685.
- (14) Notario, A.; Le Bras, G.; Mellouki, A. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3112.

5

Síntesis y caracterización de peroxinitratos alquílicos perfluorados, $C_xF_{2x+1}OONO_2$. $x=2,3,4$

5.1 PENTAFLUROETIL PEROXINITRATO: $CF_3CF_2OONO_2$

5.1.2. Fotooxidación del $CF_3CF_2C(O)Cl$ en presencia de NO_2 .

5.1.3. Síntesis del $CF_3CF_2OONO_2$.

5.1.3. a- Sección eficaz de absorción IR.

5.1.3. b- Caracterización Espectroscópica UV

5.1.4. Estabilidad térmica del $CF_3CF_2OONO_2$

5.1.5. Tiempos de vida térmico y fotoquímico

5.2 HEPTAFLUROPROPIL PEROXINITRATO: $CF_3CF_2CF_2OONO_2$

5.2.1. Fotólisis del $(CF_3CF_2CF_2C(O))_2O$ en presencia de O_2 y NO_2

5.2.2. Síntesis del $CF_3CF_2CF_2OONO_2$.

5.2.3. Caracterización IR y UV .Secciones eficaces de absorción.

5.2.4. Estabilidad térmica.

5.2.5. Perfil de tiempo de vida térmico y fotoquímico

5.3 NONAFLUROBUTIL PEROXINITRATO: $CF_3CF_2CF_2CF_2OONO_2$.

5.3.1. Fotólisis del $CF_3CF_2CF_2CF_2I$ en presencia de O_2 y NO_2 .

5.3.2. Síntesis del $CF_3CF_2CF_2CF_2OONO_2$.

5.3.3. Caracterización Espectroscópica: IR y UV

5.3.3. Estabilidad térmica.

5.3.4. Tiempos de vida térmico y fotoquímico

En este capítulo se presentan los resultados del estudio y la caracterización de los peroxinitratos alquílicos perfluorados $C_xF_{2x+1}OONO_2$, $x=2-4$. El estudio de esta familia es importante dado que se pueden formar en la degradación atmosférica de los HCFCs, HFCs e HFEs.

Se presentarán primero los resultados del estudio de la fotólisis del precursor del correspondiente $C_xF_{2x+1}OONO_2$, en presencia de O_2 y NO_2 . A continuación se darán los detalles particulares de la síntesis de cada uno de estos peroxinitratos y posteriormente se mostrarán sus características: espectros IR y UV, constantes de descomposición térmica y tiempos de vida térmicos y fotoquímicos.

5.1 Pentafluoroetil peroxinitrato: $CF_3CF_2OONO_2$

La ruptura fotoquímica de $CF_3CF_2C(O)Cl$ a 254 nm ha sido estudiada por Cariati *et al.* [1] y Malanca *et al.* [2], quienes determinaron la vía primaria de ruptura fotolítica de la molécula (Reacción 5.1),



el rendimiento cuántico de fotólisis $\phi = (1,01 \pm 0,06)$, y el mecanismo de reacción en presencia de O_2 y CO .

En esta tesis la fotólisis de $CF_3CF_2C(O)Cl$ en presencia de O_2 y NO_2 ha sido estudiada con el objetivo de identificar la posible formación de un peroxinitrato alquílico perfluorado, y determinar el mecanismo de reacción que llevaría a su formación.

5.1.2. Fotooxidación del $CF_3CF_2C(O)Cl$ en presencia de NO_2

La fotólisis del $CF_3CF_2C(O)Cl$ a $\lambda = 254$ nm se llevó a cabo en un celda de infrarrojo estándar con paredes de cuarzo y ventanas de silicio.

La *Figura 5.1* muestra los espectros IR obtenidos a diferentes tiempos de fotólisis de una mezcla de $CF_3CF_2C(O)Cl$ (2,0 mbar)/ NO_2 (1 mbar)/ O_2 (600 mbar). A 30 minutos de fotólisis se observa la formación de $CF_3CF_2OONO_2$, CF_2O y CO_2 como los principales productos carbonados, mientras que a 70 minutos los principales productos son CF_2O , $CF_3OC(O)OONO_2$ y CO_2 . También se observa la formación de CO , aunque en menor proporción.

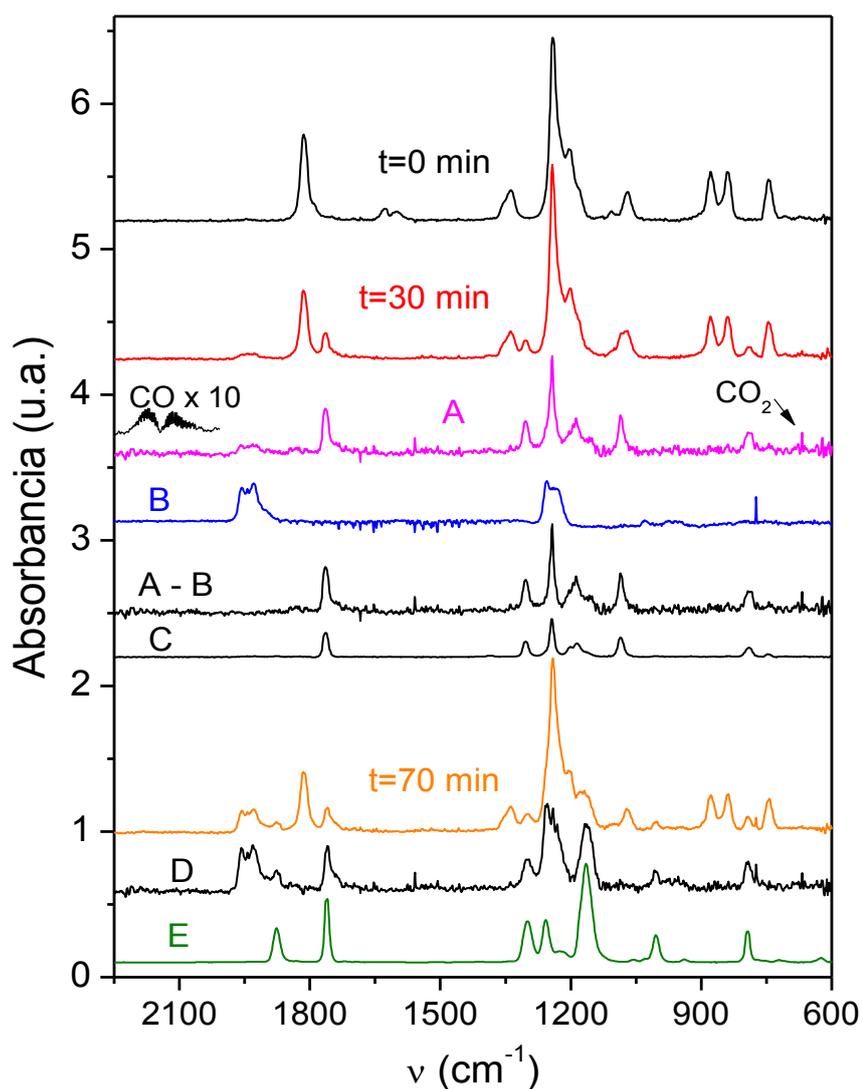
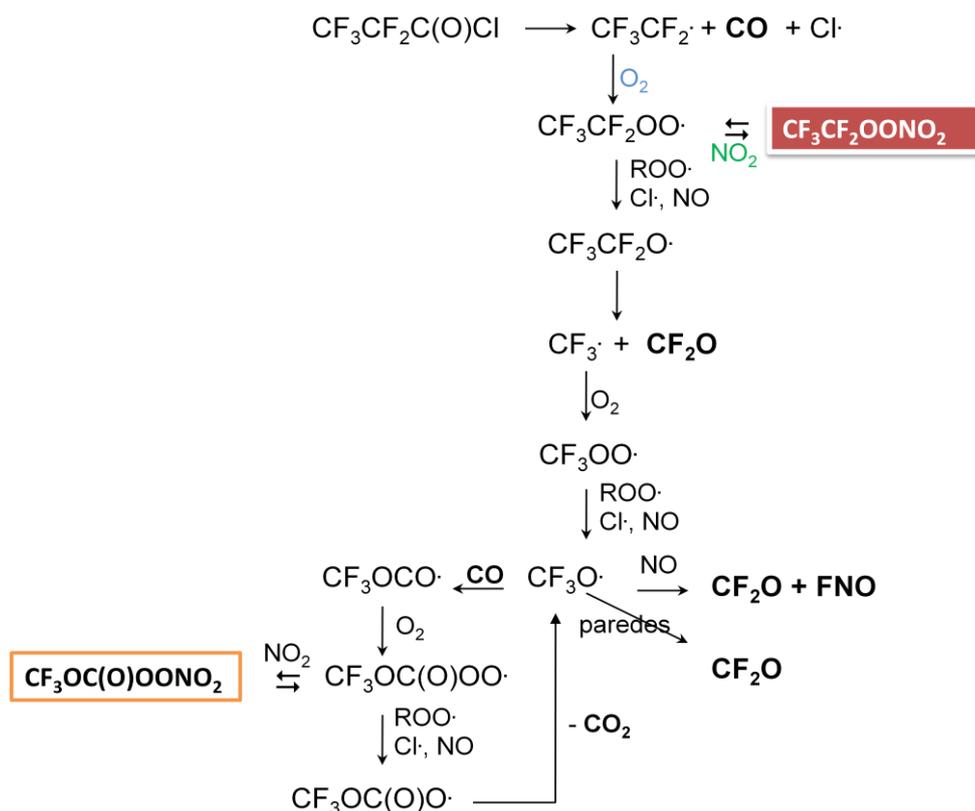


Figura 5.1: Fotooxidación de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ en presencia de NO_2 . De arriba hacia abajo, las trazas corresponden a: $t=0$ min; $t=30$ min de fotólisis; "A": productos a 30 min; "B": espectro de referencia del CF_2O ; sustracción de la traza "A" menos "B"; "C": espectro de referencia del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$; $t=70$ min de fotólisis; "D": productos a 70 min; "E": espectro de referencia del $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{ONO}_2$.

En base a los productos observados y al análisis cinético (el cual se discutirá más adelante), se propuso el mecanismo de reacción mostrado en el *Esquema 5.1*.



Esquema 5.1: Mecanismo de fotooxidación del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)Cl}$.

En términos generales, el mecanismo puede ser descrito como la fotólisis del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)Cl}$ que lleva a la formación de radicales perfluorados ($\text{CF}_3\text{CF}_2\cdot$), monóxido de carbono y átomos de Cl, seguido por una serie de reacciones típicas que ocurren cuando el NO_2 y el O_2 están presentes, es decir reacción con O_2 para formar radicales peróxido ($\text{ROO}\cdot$), los cuales subsecuentemente llevan a otros radicales oxo ($\text{RO}\cdot$) o al correspondiente peroxinitrato.

En el estudio se observó la formación de dos peroxinitratos: $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$ y $\text{CF}_3\text{OC(O)OONO}_2$, cuya formación depende del tiempo de fotólisis, y de la concentración de NO_2 presente en el sistema.

A tiempos cortos, la concentración de NO_2 es suficientemente grande y los radicales $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OO}\cdot$ son atrapados eficientemente por el NO_2 para formar pentafluoroetil peroxinitrato.

A medida que la fotólisis continúa, parte del NO_2 se consume debido tanto, a su reacción con los radicales $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OO}\cdot$, como a su fotólisis. En estas condiciones (a tiempos largos de reacción) la formación de CF_2O y $\text{CF}_3\text{OC(O)OONO}_2$ prevalece. La formación de $\text{CF}_3\text{OC(O)OONO}_2$ es consecuencia tanto del incremento en la concentración de CO (debido al progreso de la fotólisis) como a la lenta desaparición de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$.

El mecanismo de reacción se corroboró a través de la comparación de la evolución temporal de reactantes y productos obtenida experimentalmente con los valores obtenidos

empleando el modelo cinético KINTECUS [3]. La *Figura 5.2* muestra la variación de reactivos y productos junto con el ajuste obtenido del modelado. El conjunto completo de reacciones usadas para modelar el sistema se muestra en la *Tabla 5.1*. Las constantes de velocidades listadas en la tabla fueron obtenidas de bibliografía, determinadas experimentalmente en este trabajo o consideradas similares a otras reacciones cuando los datos cinéticos no estaban disponibles.

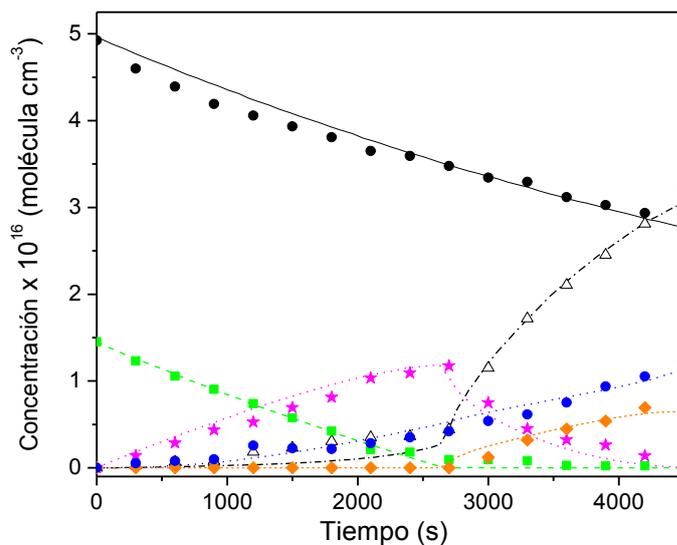


Figura 5.2: Variación temporal de reactivos y productos en la fotólisis de una mezcla conteniendo $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$, NO_2 y O_2 . Los símbolos corresponden a: (\bullet) $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$, (\square) NO_2 , (\star) $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$, (Δ) CF_2O , (\diamond) $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OONO}_2$, y (\circ) CO_2 . Las líneas representan el mejor ajuste obtenido en el modelado.

Tabla 5.1: Constantes de reacción usadas en el modelo cinético KINTECUS.

	Reacción	k^a	Referencia
5.1	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)Cl} \rightarrow \text{CF}_3\text{CF}_2\cdot + \text{CO} + \text{Cl}$	$1,30 \times 10^{-4}$	Este trabajo de tesis
5.2	$\text{CF}_3\text{CF}_2\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{CF}_2\text{OO}\cdot$	$1,10 \times 10^{-11}$	[4]
5.3	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OO}\cdot + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$	$7,00 \times 10^{-12}$	<i>b</i>
5.4	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{CF}_2\text{OO}\cdot + \text{NO}_2$	$2,60 \times 10^{-2}$	Este trabajo de tesis
5.5	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OO}\cdot + \text{NO} \rightarrow \text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}\cdot + \text{NO}_2$	$1,10 \times 10^{-11}$	[5]
5.6	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OO}\cdot + \text{Cl} \rightarrow \text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}\cdot + \text{ClO}$	$4,20 \times 10^{-11}$	<i>c</i>
5.7	$2\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OO}\cdot \rightarrow 2\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}\cdot + \text{O}_2$	$2,26 \times 10^{-12}$	[6]
5.8	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}\cdot \rightarrow \text{CF}_3\cdot + \text{CF}_2\text{O}$	$2,18 \times 10^7$	[7]
5.9	$\text{CF}_3\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{OO}\cdot$	$9,00 \times 10^{-12}$	[8]
5.10	$\text{CF}_3\text{OO}\cdot + \text{NO} \rightarrow \text{CF}_3\text{O}\cdot + \text{NO}_2$	$1,60 \times 10^{-11}$	[9]
5.11	$2\text{CF}_3\text{OO}\cdot \rightarrow 2\text{CF}_3\text{O}\cdot + \text{O}_2$	$2,26 \times 10^{-12}$	[10]
5.12	$\text{CF}_3\text{OO}\cdot + \text{Cl} \rightarrow \text{ClO} + \text{CF}_3\text{O}\cdot$	$4,20 \times 10^{-11}$	[6]
5.13	$\text{CF}_3\text{O}\cdot + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{ONO}_2$	$1,65 \times 10^{-11}$	[11]
5.14	$\text{CF}_3\text{O}\cdot + \text{NO} \rightarrow \text{CF}_2\text{O} + \text{FNO}$	$5,34 \times 10^{-11}$	[12]
5.15	$\text{CF}_3\text{O}\cdot + \text{CO} \rightarrow \text{CF}_3\text{OCO}\cdot$	$5,00 \times 10^{-13}$	[13]
5.16	$\text{CF}_3\text{OCO}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{OC(O)OO}\cdot$	$7,31 \times 10^{-13}$	<i>d</i>
5.17	$\text{CF}_3\text{OC(O)OO}\cdot + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{OC(O)OONO}_2$	$1,70 \times 10^{-11}$	<i>d</i>
5.18	$\text{CF}_3\text{OC(O)OONO}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{OC(O)OO}\cdot + \text{NO}_2$	$3,35 \times 10^{-4}$	[14]
5.19	$\text{CF}_3\text{OC(O)OO}\cdot + \text{NO} \rightarrow \text{CF}_3\text{OC(O)O}\cdot + \text{NO}_2$	$2,60 \times 10^{-11}$	<i>e</i>
5.20	$\text{CF}_3\text{OC(O)OO}\cdot + \text{Cl} \rightarrow \text{CF}_3\text{OC(O)O}\cdot + \text{ClO}$	$4,20 \times 10^{-11}$	<i>c</i>
5.21	$2\text{CF}_3\text{OC(O)OO}\cdot \rightarrow 2\text{CF}_3\text{OC(O)O}\cdot + \text{O}_2$	$9,20 \times 10^{-12}$	[15]
5.22	$\text{CF}_3\text{OC(O)OO}\cdot + \text{CF}_3\text{OO}\cdot \rightarrow \text{CF}_3\text{OC(O)O}\cdot + \text{O}_2 + \text{CF}_3\text{O}\cdot$	$9,20 \times 10^{-12}$	<i>f</i>
5.23	$\text{CF}_3\text{OC(O)OO}\cdot + \text{CF}_3\text{CF}_2\text{OO}\cdot \rightarrow \text{CF}_3\text{OC(O)O}\cdot + \text{O}_2 + \text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}\cdot$	$9,20 \times 10^{-12}$	<i>f</i>
5.24	$\text{CF}_3\text{OC(O)O}\cdot \rightarrow \text{CF}_3\text{O}\cdot + \text{CO}_2$	$4,00 \times 10^1$	[14]
5.25	$\text{CF}_3\text{OO}\cdot + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{OONO}_2$	$6,00 \times 10^{-12}$	[13]
5.26	$\text{CF}_3\text{OO}\cdot + \text{CF}_3\text{CF}_2\text{OO}\cdot \rightarrow \text{CF}_3\text{O}\cdot + \text{O}_2 + \text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}\cdot$	$2,26 \times 10^{-12}$	<i>g</i>
5.27	$\text{CF}_3\text{OONO}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{OO}\cdot + \text{NO}_2$	$5,92 \times 10^{-2}$	[16]
5.28	$\text{CF}_3\text{O}\cdot + \text{wall} \rightarrow \text{CF}_2\text{O}$	$2,00 \times 10^2$	Este trabajo de tesis
5.29	$\text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$	$1,00 \times 10^{-13}$	[17]
5.30	$\text{CF}_3\text{O}\cdot + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CF}_2\text{O} + \text{FNO}$	$3,20 \times 10^{-12}$	[11]
5.31	$\text{Cl} + \text{CO} \rightarrow \text{ClCO}\cdot$	$2,00 \times 10^{-15}$	[18]
5.32	$\text{ClCO}\cdot \rightarrow \text{Cl} + \text{CO}$	$3,00 \times 10^5$	[19]
5.33	$\text{ClCO}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{ClC(O)OO}\cdot$	$4,51 \times 10^{-13}$	[20]
5.34	$2\text{ClC(O)OO}\cdot \rightarrow 2\text{ClCOO} + \text{O}_2$	$5,00 \times 10^{-12}$	<i>h</i>
5.35	$\text{ClCOO}\cdot \rightarrow \text{Cl} + \text{CO}_2$	$4,00 \times 10^{-4}$	<i>i</i>
5.36	$\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$	$1,08 \times 10^{-5}$	<i>j</i>

^a Reacciones de primer orden, en s^{-1} ; reacciones de segundo orden, en $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$.

^b Supuesta similar a $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OO}\cdot$ [21].

^c Supuesta similar a reacción 5.12.

^d Supuesta similar a $\text{CF}_3\text{CO}\cdot$ [22,23].

^e Supuesta similar a $\text{CF}_3\text{C(O)OO}\cdot + \text{NO}$ [15].

^f Supuesta similar a reacción 5.21

^g Supuesta similar a reacción 5.11

^h Supuesta similar a $\text{FC(O)OO}\cdot$ [24].

ⁱ Fijada para dar la cantidad de CO_2 observada.

^j Calculada a partir de la sección eficaz de absorción UV del NO_2 y el flujo de fotones.

La *Figura 5.2* muestra que a tiempos cortos de reacción, cuando la concentración de NO_2 es alta, la concentración de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$ se incrementa. Una vez que la concentración de NO_2 ha disminuido aproximadamente al 85 % de su valor inicial, la reacción de los radicales $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OO}\cdot$

con otras especies presentes en el sistema tales como NO, Cl, ROO[•] (R = CF₃CF₂[•], CF₃[•], CF₃OC(O)[•]) comienzan a ocurrir, ya que la velocidad de formación de CF₃CF₂OONO₂ decrece y su descomposición térmica comienza a prevalecer. La ruptura de este peroxinitrato lleva a la formación de CF₂O y radicales CF₃[•], estos últimos son convertidos a radicales CF₃OO[•] (reacción con O₂) y finalmente a radicales CF₃O[•] (a través de reacciones con NO, Cl y ROO[•]) tal como se muestra en el *Esquema 5.1*.

Aproximadamente a los 2700 s de fotólisis (*Figura 5.2*), hay dos vías de reacción para los radicales CF₃O[•]:

- la que contribuye a la formación de CF₂O,
- y la reacción con CO (presente en el sistema como consecuencia del progreso de la fotólisis del CF₃CF₂C(O)Cl) que lleva finalmente a la formación de CF₃OC(O)OONO₂.

Esto lleva al aumento en la concentración de ambos productos, lo cual es consistente con los resultados obtenidos.

La constante de velocidad global de primer orden para la desaparición del CF₃CF₂C(O)Cl ($k = 1,30 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) se obtuvo experimentalmente siguiendo en función del tiempo la desaparición del pico a 1814 cm⁻¹. Los valores de las constantes de velocidad para las reacciones que llevan a la formación de los peroxinitratos (5.3 y 5.17) fueron ajustadas con el modelo, utilizando como punto de partida los valores informados por Giessing *et al.* [21] y Wallington *et al.* [23], respectivamente. En el mecanismo también se incluyeron otras reacciones para tener en cuenta la presencia de radicales clorados, tales como Cl, ClCO[•], ClC(O)O₂[•] y ClC(O)O[•] (reacciones 5.31 a 5.35), las cuales son necesarias para ajustar la concentración de CO₂. También se incluyó la fotólisis del NO₂ (reacción 5.36) debido a que éste absorbe a la longitud de onda de fotólisis ($\sigma_{254\text{nm}} = 1,09 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$) [25]. La formación de fluoruro de nitrosilo (FNO) propuesta (reacción 5.14), no fue observada experimentalmente (*Figura 5.1*), probablemente como consecuencia de que su sección eficaz de absorción infrarroja es muy pequeña, o porque reacciona rápidamente con las paredes de la celda de infrarrojo, lo cual está de acuerdo con observaciones reportadas anteriormente para el CF₃OC(O)OONO₂ [14].

Para determinar la importancia relativa de aquellas reacciones que llevan a la producción de los principales productos fluorados (CF₃CF₂OONO₂, CF₃OC(O)OONO₂ y CF₂O) se realizó un análisis de sensibilidad usando el modelo KINTECUS. Este se realizó inicialmente para aquellas reacciones que tienen contribución tanto a tiempos largos como a cortos de reacción, y posteriormente se analizó la contribución en cada uno. En el presente análisis sólo se discutirán las reacciones que presentaron un significativo coeficiente de sensibilidad.

El análisis revela que las constantes de velocidad para las reacciones 5.1, 5.3 y 5.4, son las que más influyen en el ajuste de los datos experimentales. Es importante notar que las reacciones 5.1 y 5.4 fueron medidas en este trabajo y que el valor de ambas está de acuerdo con el esperado, en base a observaciones hechas para sistemas similares [21]. Por otra parte, la reacción 5.6 tiene una significativa importancia para la formación de CF_2O y actúa como un sumidero de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$ sólo a tiempos cortos de reacción, mientras que a tiempos largos contribuye significativamente a la formación de $\text{CF}_3\text{OC(O)OONO}_2$.

Las reacciones 5.17 y 5.31, son relevantes a tiempos largos de reacción ya que afectan la concentración de $\text{CF}_3\text{OC(O)OONO}_2$. Esto concuerda con el hecho de que la reacción 5.17 lleva a la formación del peroxinitrato, mientras que la reacción 5.31 consume CO y por lo tanto puede impedir su formación. Aunque el análisis de sensibilidad revela que sólo unos pocos coeficientes tienen valores significativos, todas las reacciones consideradas son necesarias para obtener un buen ajuste del progreso del sistema en el tiempo.

En la *Figura 5.3* se muestran los productos fluorados formados en función de la presión de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)Cl}$ consumido a altas concentraciones de NO_2 (tiempos cortos de fotólisis).

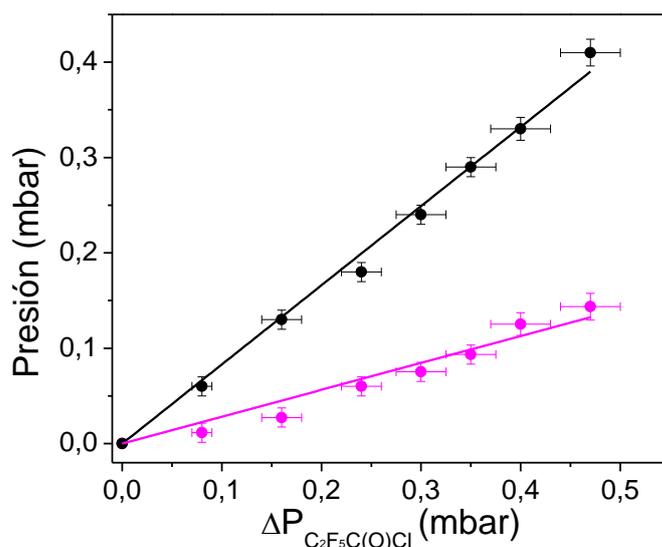


Figura 5.3: Presión de productos fluorados en función del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)Cl}$ consumido en presencia de altas concentraciones de NO_2 . (●) $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$, (●) CF_2O .

A partir de las pendientes obtenidas de la regresión lineal del gráfico, se obtuvo el rendimiento molar relativo para $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$ (83 ± 1) % y CF_2O (28 ± 2) %. Los errores informados corresponden a la desviación estándar obtenida a partir del ajuste. La formación observada de CF_2O y $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$ representa el (97 ± 5) % de la pérdida total de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)Cl}$.

Nótese que un fragmento CF_3CF_2 conduce a la formación de una molécula de peroxinitrato o dos moléculas de fluoruro de carbonilo, de modo tal que el balance de moléculas fluorocarbonadas es:



5.1.3. Síntesis del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$

La síntesis de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$ se realizó a 286 K, en un balón de vidrio de 10 L. Las presiones utilizadas fueron: 2,0 mbar de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)Cl}$, 0,5 mbar de NO_2 y 1000 mbar de O_2 .

El progreso de la síntesis fue monitoreado cada 30 minutos mediante espectroscopia infrarroja. La fotólisis fue detenida aproximadamente a 2,5 h de irradiación (tiempo al cual la concentración de NO_2 disminuye a un tercio de su valor inicial). Una vez finalizada la síntesis, la mezcla de reacción se hizo pasar a través de las tres trampas del equipo de vacío, mantenidas a 87 K, removiendo así el exceso de O_2 y CO formado. Posteriormente se destiló la mezcla de manera dinámica, es decir manteniendo la conexión al vacío abierta y haciendo fluir la mezcla desde el balón a través de las trampas mantenidas a 188 y 153 K, de esta forma se eliminó el CF_2O y CO_2 . Después se detuvo la bomba de vacío (y de esta forma la destilación dinámica) y se permitió que la trampa contenida en el baño a 188 K fuera aumentando su temperatura lentamente de manera tal de eliminar el $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)Cl}$ que quedó sin reaccionar. Así la fracción remanente contenía solamente $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$. La *Figura 5.4* muestra los espectros infrarrojos obtenidos durante la síntesis.

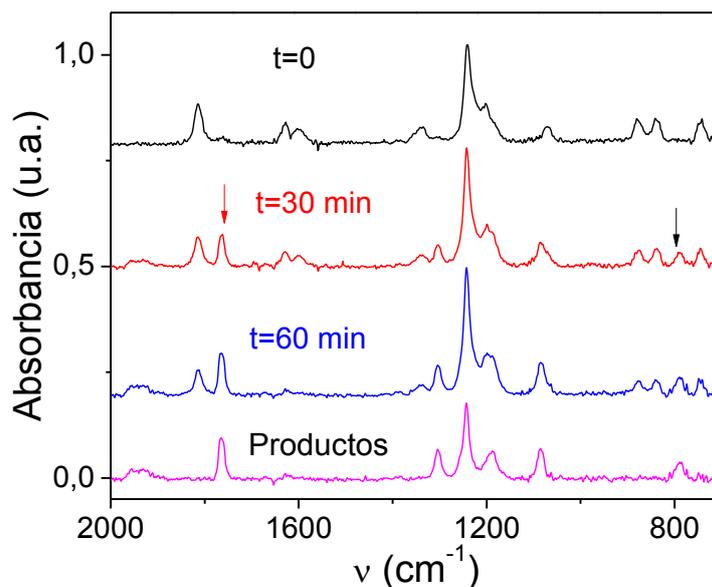


Figura 5.4: Espectros IR de la fotólisis de la mezcla de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}/\text{NO}_2/\text{O}_2$ a 286 K. Las flechas muestran los picos que corresponden al $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$ formado. La última traza corresponde a los productos ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$ y CF_2O) y fue obtenida restando al espectro de $t=60$ min el espectro del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ y NO_2 .

Como puede verse en la *Figura 5.4*, los picos a 1764 y 790 cm^{-1} , correspondientes al peroxinitrato incrementan sus intensidades a medida que el tiempo de reacción avanza. También se puede observar la formación de CF_2O a través de los picos a 1959 y 774 cm^{-1} .

5.1.3. α - Sección eficaz de absorción IR

Una vez obtenido el espectro del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$, se procedió al cálculo de las secciones eficaces de absorción para las principales bandas de absorción. Las bandas IR (en cm^{-1}), las correspondientes secciones eficaces de absorción ($\sigma \times 10^{18}$, en $\text{cm}^2\text{ molécula}^{-1}$) y las asignaciones son: 790 ($1,11 \pm 0,08$) deformación de NO_2 , 1085 ($2,2 \pm 0,2$) estiramiento antisimétrico (C-F), 1188 ($1,57 \pm 0,08$) estiramiento antisimétrico CF_3 , 1304 ($1,63 \pm 0,09$) estiramiento simétrico de NO_2 , 1764 ($2,54 \pm 0,09$) estiramiento antisimétrico de NO_2 . Estas bandas y asignaciones muestran un buen acuerdo con las determinadas para otros peroxinitratos fluorados de estructura similar, como CF_3OONO_2 [26], $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$ [27], y $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$ [28].

5.1.3. b- Caracterización Espectroscópica UV

El espectro UV del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$ se obtuvo midiendo la absorbancia entre 200 y 400 nm de muestras de 2,6; 3,8; y 4,9 mbar a temperatura ambiente. Como se explicó en la sección anterior, el peroxinitrato comienza a descomponerse durante su manipulación, y por lo tanto en la medición del espectro UV aparece NO_2 . La absorbancia del NO_2 se descontó multiplicando su sección eficaz de absorción por la presión de NO_2 presente.

Una vez obtenida la absorbancia de cada una de las muestras de $\text{C}_2\text{F}_5\text{OONO}_2$, se procedió al cálculo de su sección eficaz de absorción. La *Figura 5.5* muestra el espectro de $\text{C}_2\text{F}_5\text{OONO}_2$ y del CF_3OONO_2 [26]. Se observa que el espectro UV del pentafluoroetil peroxinitrato es similar en su forma al del CF_3OONO_2 y que las secciones eficaces de absorción disminuyen a medida que aumenta la cadena carbonada.

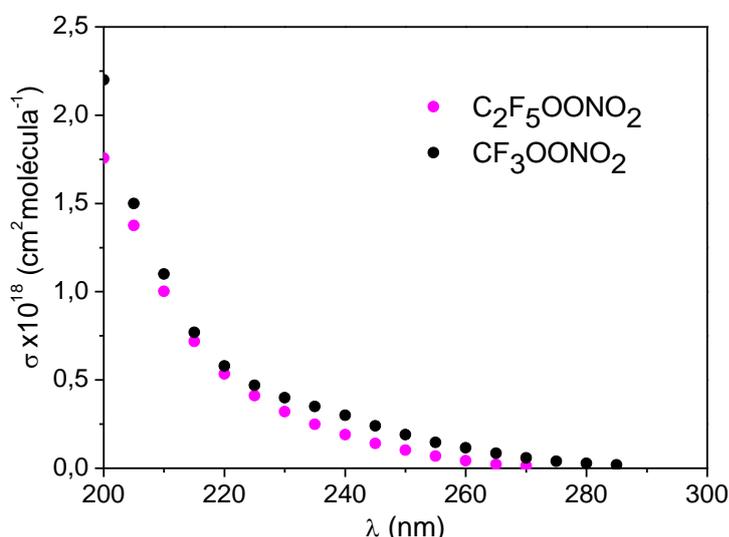


Figura 5.5: Secciones eficaces de absorción UV del $\text{C}_2\text{F}_5\text{OONO}_2$ y CF_3OONO_2

5.1.4. Estabilidad térmica del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$

En forma similar a otros peroxinitratos, el pentafluoroetil peroxinitrato se encuentra en equilibrio con NO_2 y con los radicales peróxido provenientes de su descomposición:



El estudio de la descomposición térmica se llevó a cabo agregando NO al sistema. Éste lleva a la formación de NO_2 , CF_2O , y CF_3NO , de acuerdo a las siguientes reacciones:





La constante de descomposición térmica (*reacción 5.4*) fue estudiada a temperatura ambiente en función de la presión total, en el rango de 4,7 a 250 mbar. Las presiones usadas fueron: 1,0 - 2,0 mbar de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$, 2,0 mbar de NO , y N_2 para alcanzar la presión total. El estudio cinético se realizó siguiendo la variación temporal de la banda característica del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$ a 1764 cm^{-1} . El estudio también se realizó a una presión de 9,0 mbar y variando la temperatura entre 279 y 290 K. Los datos a cada presión y temperatura se analizaron de acuerdo a la Ley de velocidad de primer orden.

La *Figura 5.6* muestra el decaimiento de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$ ($k_{5,4}$) para dos presiones diferentes (9,0 y 250 mbar) y dos temperaturas seleccionadas (282,9 y 287,4 K). En el inserto se muestra la variación de $k_{5,4}$ con la presión a temperatura ambiente.

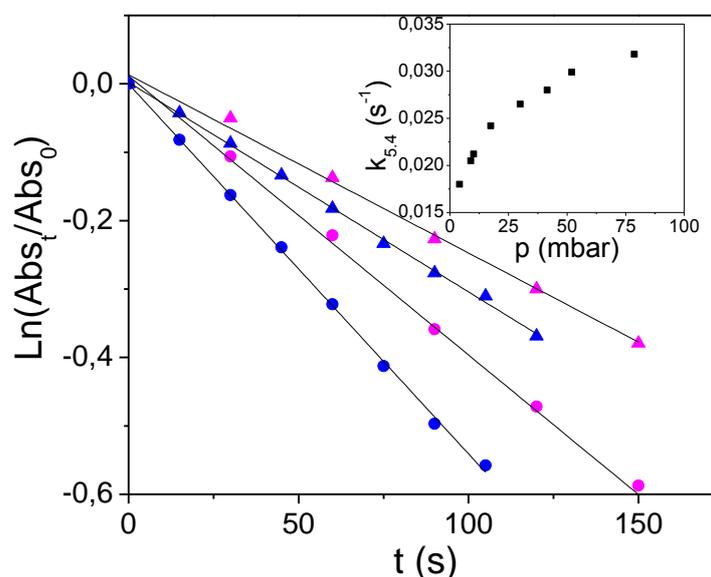


Figura 5.6: Gráfico de decaimiento de primer orden para la descomposición térmica de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$. (●): 250 mbar y 287,5 K, (●): 9 mbar y 287,5 K, (▲): 250 mbar y 282,9 K y (▲): 9 mbar y 282,9 K. En el inserto se muestra la dependencia de $k_{5,4}$ con la presión hasta 100 mbar.

Como se observa en la *Figura 5.6*, la constante de velocidad depende de ambos parámetros. En la *Tabla 5.2* se presentan los valores de esta constante medidos a diferentes temperaturas y presiones. Los valores obtenidos experimentalmente fueron corregidos, empleando la *Ec. 16* (Capítulo 2, *Sección 2.3.4-a*), utilizando la relación $k_{5,3}/k_{5,5} = 0,64$ determinada a partir de los datos presentados en la *Tabla 5.1*. En la columna 4 de la *Tabla 5.2* se muestran los valores corregidos.

T (K)	Presión total (mbar)	$k_{\text{no-correctada}}$ (10^{-3} s^{-1})	$k_{\text{correctada}}$ (10^{-3} s^{-1})
278,7	9,0	1,33	1,37 ± 0,07
283,1	9,0	2,41	2,5 ± 0,1
287,7	9,0	3,79	4,1 ± 0,2
290,9	9,0	6,09	6,5 ± 0,2
300,3	9,0	17,0	21,2 ± 0,7
278,6	250	1,50	1,86 ± 0,08
279,8	250	1,79	2,3 ± 0,1
283,1	250	3,06	3,7 ± 0,1
287,7	250	5,4	7,0 ± 0,2

Tabla 5.2: Constantes de velocidades sin corregir y corregidas para la descomposición térmica del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$ a 9,0 y 250,0 mbar a diferentes temperaturas.

Es necesario mencionar que la constante de velocidad a temperatura ambiente ha sido medida sólo a 9,0 mbar, ya que la descomposición es muy rápida y no puede ser medida experimentalmente a presiones más altas.

Luego de corregir las constantes, se graficó la dependencia de $k_{5,4}$ con la presión a 300,3 K, inserto de la *Figura 5.6*. La dependencia con la presión observada para $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$ es similar a aquella determinada para CF_3OONO_2 por Mayer-Figge [16] para un rango de presiones entre 4,0 – 1013 mbar.

La *Figura 5.7* muestra la dependencia de $k_{5,4}$ con la temperatura. La Energía de Activación (E_a) y el factor pre-exponencial obtenidos desde el gráfico a 9,0 y 250,0 mbar fueron: $E_a = 88 \pm 1$ kJ/mol, $A = 3,8 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$; y $E_a = 97 \pm 2$ kJ/mol, $A = 2,37 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

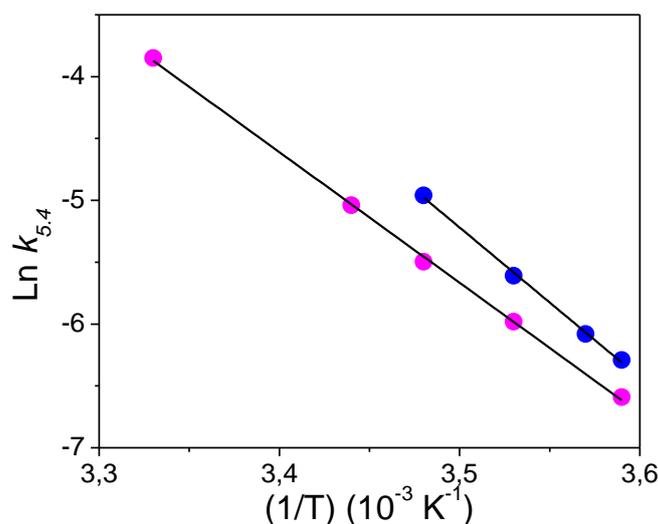


Figura 5.7: Gráfico de Arrhenius para la descomposición térmica del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$, a 9,0 mbar (●) y 250 mbar (●).

Se observa que la E_a decrece con la presión total, de acuerdo con la teoría de velocidad de reacciones unimoleculares. Al igual que para la dependencia con la presión, este resultado también está de acuerdo con el determinado para el CF_3OONO_2 [16]. Teniendo en cuenta esto y los valores reportados para CF_3OONO_2 ($E_a = 91 \pm 1$ kJ/mol, $A = 1,05 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ a 10,6 mbar; $E_a = 94 \pm 1$ kJ/mol, $A = 9,1 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ a 104,3 mbar), es posible sugerir que el valor de E_a a presiones cercanas a la presión atmosférica podría ser alrededor de 98 kJ/mol.

La constante de velocidad $k_{5.4} = 2,88 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ puede ser comparada con las obtenidas para: CF_3OONO_2 , $4,88 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ [16]; CH_3OONO_2 , $3,92 \text{ s}^{-1}$ [9]; y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OONO}_2$, $6,12 \text{ s}^{-1}$ [9]. A partir de esto puede concluirse que los alquil peroxinitratos fluorados son más estables que sus análogos no-fluorados. La comparación de los valores de las constantes de CF_3OONO_2 y $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$ sugiere que la constante de velocidad decrece cuando aumenta la longitud de la cadena alquílica.

5.1.5. Tiempos de vida térmico y fotoquímico

Los tiempos de vida térmicos calculados usando los parámetros cinéticos obtenidos en este trabajo se muestran en la *Figura 5.8* junto con los de CF_3OONO_2 , PAN y PPN, los cuales han sido calculados a partir de los parámetros cinéticos informados en bibliografía [16,29,30].

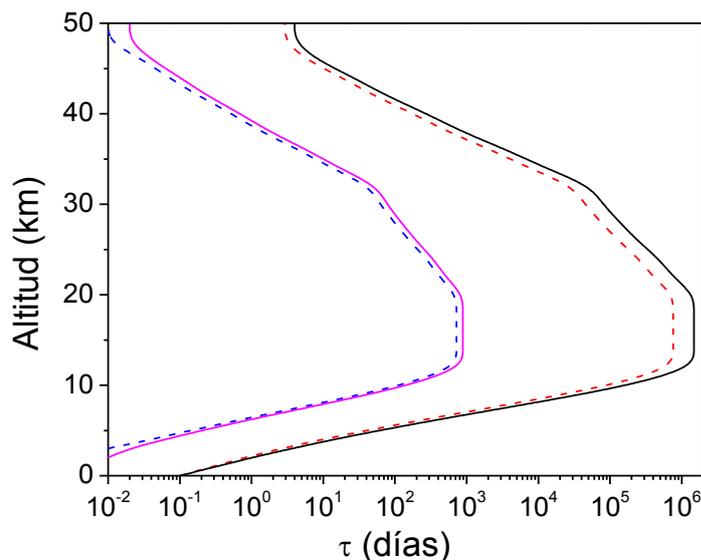


Figura 5.8: Perfiles de tiempo de vida térmico para varios peroxinitratos: (—) $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$, (---) CF_3OONO_2 , (—) PAN, (---) PPN.

Como se observa, el tiempo de vida térmico para $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$ es similar al que se obtiene para CF_3OONO_2 y más corto que los calculados para PAN y PPN. Los tiempos de vida térmico para el pentafluoroetil peroxinitrato son mayores a 1 día a alturas mayores de 6 km, y alcanzan valores mayores a 100 días a altitudes entre 10 y 25 km, precisamente donde la radiación solar (longitudes de onda corta) puede fotolizar el $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$. Consecuentemente, este nuevo peroxinitrato podría actuar como reservorio de NO_2 y radicales $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OO}^\bullet$ en la estratósfera.

El tiempo de vida fotoquímico fue calculado con el programa TUV usando las secciones eficaces UV obtenidas a temperatura ambiente. Para el cálculo de las constantes de fotodisociación (J) se consideraron condiciones de cielo limpio y despejado (sin nubes, ni aerosoles), una columna de ozono de 300 DU, y un valor de rendimiento cuántico igual a uno para todas las longitudes de onda. En la *Figura 5.9* se muestra el perfil de tiempo de vida fotoquímico. Los resultados corresponden al promedio de la variación diurna a una latitud de 31°S (Córdoba) para dos solsticios (21/03 y 21/09), y dos equinoccios (21/06 y 21/12). A modo de comparación también se muestra su perfil del tiempo de vida térmico.

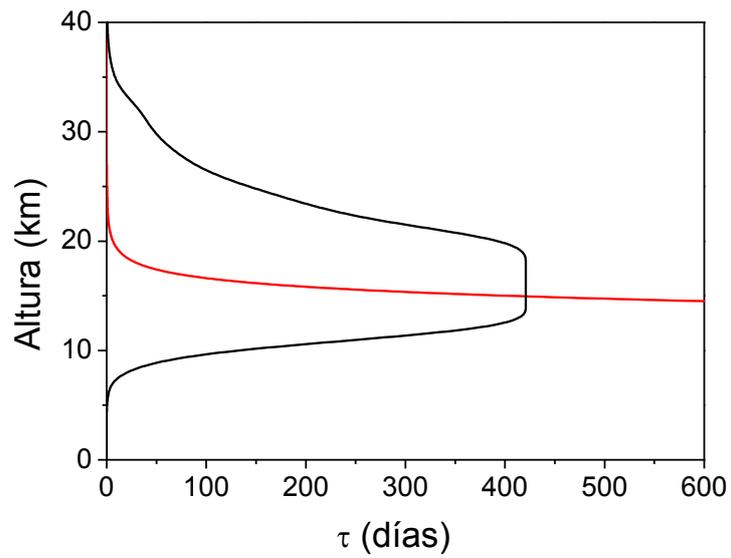


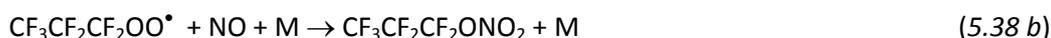
Figura 5.9: Perfil de tiempo de vida fotoquímico (—) y térmico (—) para el $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$.

Se observa que la descomposición térmica es el proceso que controla la pérdida del peroxinitrato en los primeros kilómetros, hasta aproximadamente los 15 km. Después de esta altura la ruptura fotoquímica prevalece, con tiempos de vida mayores a un año a alrededor de los 15 y 20 km, hasta alcanzar valores menores de un día a alturas mayores de 25 km.

5.2 Heptafluoropropil peroxinitrato: $CF_3CF_2CF_2OONO_2$

Como se mencionó anteriormente, los radicales $C_xF_{2x+1}OO^\bullet$ se forman en la degradación atmosférica de los HCFCs, HFCs y HFEs. En particular el radical perfluoropropil ($CF_3CF_2CF_2OO^\bullet$) puede ser formado en la oxidación atmosférica de moléculas conteniendo el fragmento $CF_3CF_2CF_2$ tales como el HFC-227ca ($CF_3CF_2CF_2H$) [21] y el formiato de n-perfluoropropilo ($n-CF_3CF_2CF_2OC(O)H$).

Como se ha mencionado anteriormente, los radicales peróxido reaccionan en la atmósfera con NO , NO_2 , HO_2^\bullet , y con otros ROO^\bullet [21,31].



La reacción 5.39 lleva a la formación de $CF_3CF_2CF_2OONO_2$, que puede en consecuencia, descomponer, vía reacción 5.42:



De esta forma, el heptafluoropropil peroxinitrato (HFPPN) puede actuar como especie reservorio en la atmósfera, secuestrando radicales ROO^\bullet y NO_2 , y convirtiéndolos en especies menos reactivas, electrónicamente apareadas, o moléculas térmicamente estables las cuales a su vez podrían ser transportadas desde su sitio de producción a lugares remotos.

La reacción 5.39 ha sido estudiada por Giessing *et. al* [21] quienes midieron la constante de velocidad a través de radiólisis pulsada y determinaron un valor de $k_{5.39} = (7,6 \pm 2,4) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Sin embargo, hasta el momento no se había realizado ningún estudio acerca del producto de esta reacción. Por esta razón, y para seguir con el estudio de la familia de peroxinitratos $C_xF_{2x+1}OONO_2$, en esta parte de la tesis se presenta la síntesis y caracterización del HFPPN.

5.2.1. Fotólisis del $(CF_3CF_2CF_2C(O))_2O$ en presencia de O_2 y NO_2

La fotólisis del anhídrido heptafluorobutírico (HFBA, $CF_3CF_2CF_2C(O))_2O$) se llevó a cabo a $\lambda = 254 \text{ nm}$, fotolizando un mezcla de $(CF_3CF_2CF_2C(O))_2O$ (0,7–1,0 mbar) / NO_2 (0,3–0,5 mbar) / O_2 (610 mbar) a temperatura ambiente (294 K) en un celda IR de cuarzo y siguiendo la variación de reactivos y productos en el tiempo.

En la *Figura 5.10* se muestran los espectros infrarrojos obtenidos durante la fotólisis, espectros de compuestos puros utilizados como referencias y los resultantes de sustracciones empleadas para identificar los productos formados.

La primera traza corresponde a la mezcla de partida ($t=0$ min). La sustracción apropiada de los reactantes ($(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{O}))_2\text{O}$ y NO_2) al espectro obtenido a los 24 min de fotólisis (segunda traza) lleva al espectro de productos (traza "A") la cual muestra la aparición del fluoruro de carbonilo (CF_2O) y otros picos (alrededor de 1760 y 790 cm^{-1}) que son compatibles con los de peroxinitratos perfluorados ($\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{OONO}_2$). La sustracción del fluoruro de carbonilo ("B") lleva a la traza "C", en la cual se dilucidó y observó la contribución de varios peroxinitratos, principalmente $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$, como se observa a partir de la comparación de la traza "C" con el espectro puro de éste compuesto, traza "D" (ver más adelante). Posteriores sustracciones revelaron la presencia de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$, cuyo espectro de referencia [32] se muestra en la traza "F".

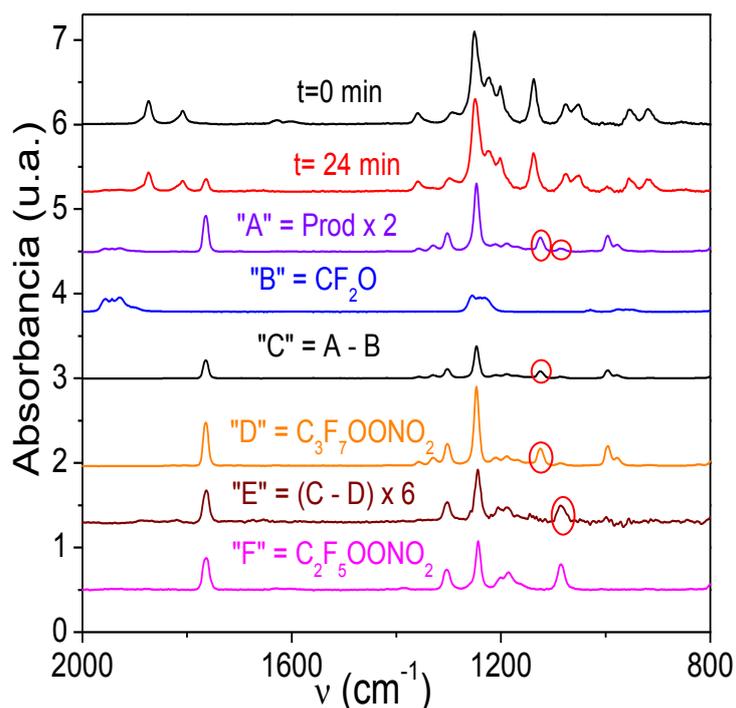
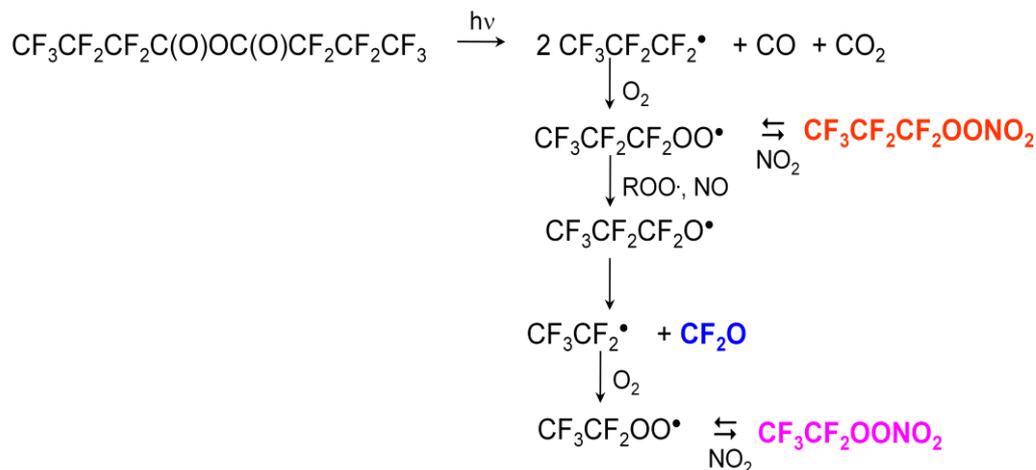


Figura 5.10: Fotooxidación de HFBA en presencia de NO_2 . De arriba hacia abajo, las trazas corresponden a: $t=0$ min; $t=24$ min de fotólisis; "A": productos a 24 min (intensidades multiplicadas al doble, para mejor visualización); "B": espectro de referencia del CF_2O ; "C": sustracción de la traza "A" menos "B"; "D": espectro de referencia del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$; "E": sustracción de la traza "C" menos "D" (intensidad multiplicada por seis); "F": espectro de referencia del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$.

Los productos observados pueden ser explicados teniendo en cuenta que la ruptura de la molécula precursora lleva a la formación de CO , CO_2 y radicales $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2^\bullet$, de manera similar a lo

ya explicado para el anhídrido trifluoroacético (TFFA) [33] y el anhídrido pentafluoro propiónico (PFPA) [34]. El mecanismo propuesto mostrado en el *Esquema 5.2*, puede explicarse en términos generales diciendo que los radicales perfluorados reaccionan con el oxígeno llevando a la formación de radicales peróxido ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OO}^\bullet$ o $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OO}^\bullet$), que a su vez reaccionan con NO_2 dando el correspondiente peroxinitrato ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$ o $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$, respectivamente). El HFPA regenera radicales $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OO}^\bullet$ que pueden recombinarse o reaccionar con NO para formar finalmente CF_2O .



Esquema 5.2: Mecanismo de reacción para la fotólisis del anhídrido heptafluorobutírico (HFBA) en presencia de O_2 y NO_2 .

En la *Figura 5.11 (a)* se muestra la variación temporal de reactivos y productos durante la fotólisis. Se observa que las concentraciones de CF_2O y peroxinitratos aumentan a medida que transcurre el tiempo. El balance de carbono que se deriva de acuerdo al mecanismo propuesto, da la siguiente relación para la ruptura de una molécula HFBA:

$$2\Delta p_{(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)})_2\text{O}} = p_{\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2} + (p_{\text{CF}_2\text{O}} = p_{\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2})$$

donde p corresponde a la presión parcial (mbar) de cada reactante o producto.

La *Figura 5.11 (b)* muestra la concentración de los productos formados en función de la cantidad de HFBA consumido. Los valores de porcentaje relativo para la formación de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$, CF_2O y $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$ son: 130 ± 9 ; 68 ± 5 ; 65 ± 5 ; respectivamente. Teniendo en cuenta la relación mostrada anteriormente, el porcentaje de productos observados explica el 98 % de la desaparición de HFBA, lo cual verifica que no hay presencia de otros compuestos fluorados (como por ejemplo CF_3OONO_2).

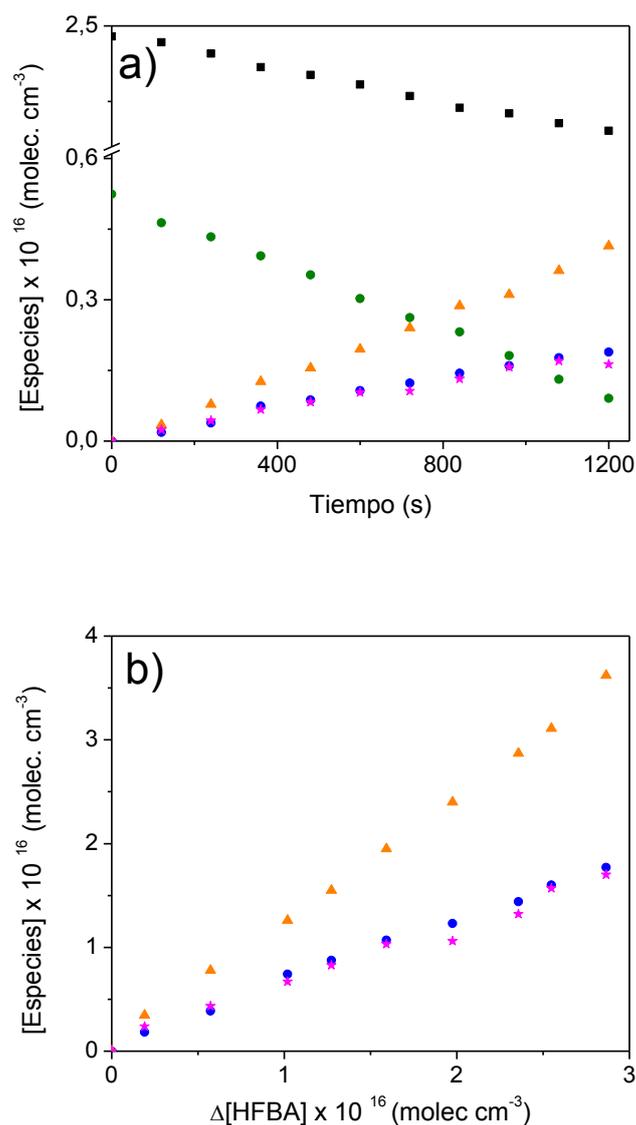


Figura 5.11: (a) Variación temporal de reactivos y productos en la fotólisis de HFBA, NO_2 , y O_2 . Los símbolos corresponden a: (\blacksquare) $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)})_2\text{O}$, (\bullet) NO_2 , (\blacktriangle) $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$, (\bullet) CF_2O , y (\star) $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$. (b) Formación de productos (\blacktriangle) $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$, (\bullet) CF_2O , y (\star) $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$ en función de la desaparición de HFBA.

5.2.2. Síntesis del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$

Una vez estudiada la fotólisis del HFBA y analizado los productos, se llevó a cabo la síntesis de este nuevo peroxinitrato. El procedimiento utilizado para la síntesis es similar al descrito para el $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$ [32] y CF_3OONO_2 [35]. La síntesis se realizó en un balón de vidrio de 10 L manteniendo la temperatura a 283 K fotolizando mezclas de $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)})\text{O}$ (4,0 mbar), NO_2 (2,5 mbar) y O_2 (1000 mbar). El progreso fue monitoreado cada 30 minutos mediante

espectroscopia infrarroja y la fotólisis fue detenida cuando la concentración de NO_2 disminuyó a un tercio de su valor inicial (aproximadamente 2 h de irradiación).

La mezcla resultante una vez recogida en aire líquido (habiéndose eliminado O_2 y CO) fue destilada entre 188 y 153 K para eliminar el CF_2O y el CO_2 . Posteriores destilaciones entre 213 y 173 K permitieron la separación del HFBA, que quedó retenido en la fracción menos volátil. La fracción más volátil contenía el peroxinitrato puro. A partir de esta fracción se obtuvo el espectro IR de referencia del peroxinitrato.

5.2.3. Caracterización IR y UV. Secciones eficaces de absorción

Para la determinación de las secciones eficaces de absorción (σ) IR, se obtuvo el espectro de muestras de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$ en un rango de presiones entre 0,7 y 1,5 mbar.

En la *Figura 5.12* se muestran las secciones eficaces de absorción infrarrojas experimentales para $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$, CF_3OONO_2 [26], $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$ [32], y el espectro teórico calculado para $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$ (última traza).

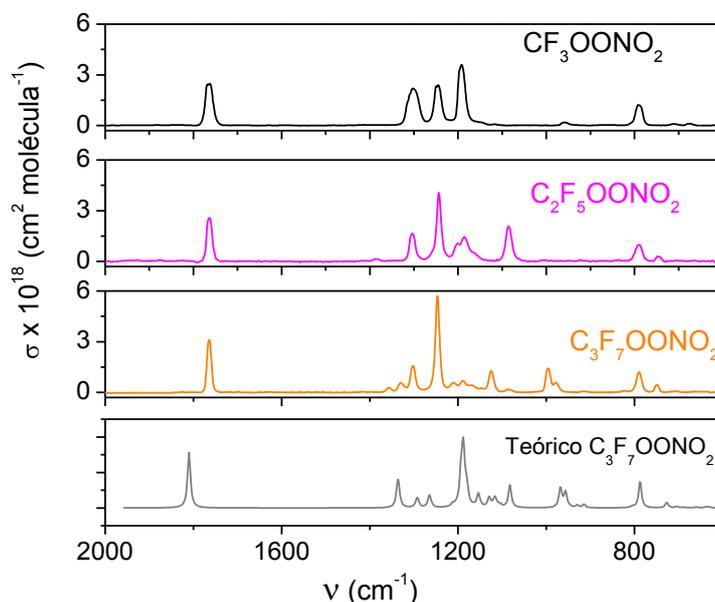


Figura 5.12: Secciones eficaces de absorción para $\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{OONO}_2$, $x=1-3$. La última traza corresponde al espectro simulado de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$.

Como puede observarse el espectro de HFBN está de acuerdo con la tendencia general que muestra la familia de los peroxinitratos alquílicos perfluorados. Sin embargo, hay una señal distinguible presente a 996 cm^{-1} para el HFBN que permite su diferenciación del resto. Esta banda fue usada para su identificación y cuantificación.

Las bandas IR (en cm^{-1}), las correspondientes secciones eficaces de absorción ($\sigma \times 10^{18}$, en $\text{cm}^2 \text{molécula}^{-1}$) y las asignaciones para los principales picos fueron: 1764 ($3,1 \pm 0,1$) estiramiento antisimétrico de NO_2 , 1302 ($1,58 \pm 0,06$) estiramiento simétrico de NO_2 , 1246 ($5,7 \pm 0,1$) estiramiento simétrico de CF_3 , 1125 ($1,28 \pm 0,05$) estiramiento antisimétrico de C-F (fragmento - CF_2), 996 ($1,43 \pm 0,05$) estiramiento simétrico O-O, y 790 ($1,19 \pm 0,05$) deformación de NO_2 . Se observa también una buena correlación entre las principales bandas del espectro teórico y experimental.

El espectro ultravioleta del HFPN se midió en el rango de longitudes de onda de 200-345 nm en función de la temperatura (desde 245 a 300 K), usando el diseño experimental descrito en el capítulo 2. El rango de presiones utilizadas para la determinación de las secciones eficaces de absorción, fue de 2,0 a 6,0 mbar. La *Figura 5.13* muestra el espectro UV de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$ obtenido entre 200 y 300 nm.

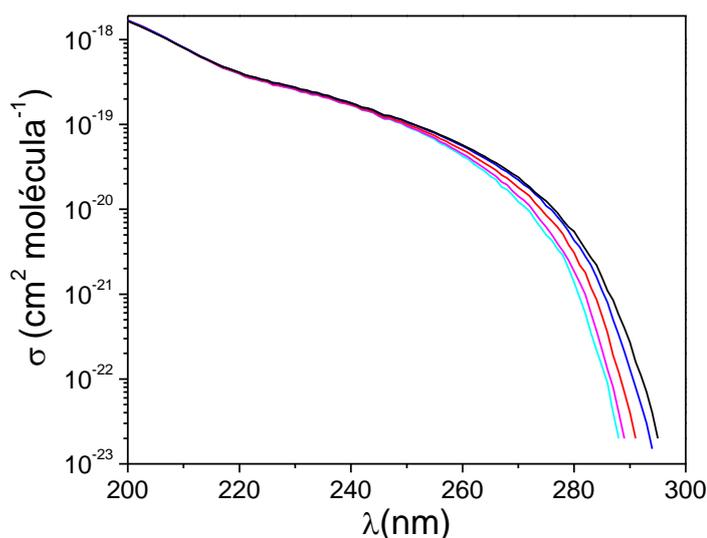


Figura 5.13: Espectro UV del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$ a diferentes temperaturas: 245 K, 253 K, 268 K, 283 K, y 300 K.

En la *Tabla 5.3* se lista un resumen de las secciones eficaces de absorción UV obtenidas a las diferentes temperaturas. Las incertidumbres asociadas están todas dentro del 3 al 5 % de la sección eficaz de absorción medida, a excepción de las mostradas en cursiva que fueron extrapoladas debido a sus bajos valores de absorbancia.

λ (nm)	$\sigma \times 10^{20}$ (cm ² molécula ⁻¹)				
	245 K	253 K	268 K	283 K	300 K
200	169	169	166	167	165
205	121	121	118	119	117
210	80	81	80	81	80
215	55	55	55	55	55
220	39	40	40	41	41
225	31	32	32	33	33
230	26	26	27	27	27
235	21	21	22	22	22
240	16.8	16.9	17.3	17.8	18.0
245	12.5	12.6	13.0	13.6	13.7
250	9.4	9.6	10.1	10.6	10.8
255	6.7	6.9	7.4	7.9	8.1
260	4.2	4.5	5.0	5.5	5.7
265	2.4	2.7	3.2	3.6	3.8
270	1.2	1.4	1.8	2.2	2.4
275	0.50	0.62	0.85	1.10	1.25
280	0.14	0.19	0.31	0.43	0.55
285	0.01	0.02	0.06	0.11	0.16
290			0.004	0.01	

Tabla 5.3: Secciones eficaces de absorción UV del CF₃CF₂CF₂OONO₂ a diferentes temperaturas promediadas a intervalos de 5 nm.

Se observó que las secciones eficaces de absorción UV incrementan con la temperatura, lo cual es consistente con un aumento de la población de los niveles vibracionales y rotacionales del estado electrónico fundamental de la molécula a mayores temperaturas [36]. La dependencia con la temperatura es más pronunciada a mayores longitudes de onda (cola de gráfico).

Con el fin de poder extrapolar los datos de variaciones de la sección eficaz con la temperatura, se realizó un ajuste lineal de la variación de σ con T utilizando la siguiente relación:

$$\text{Log}(\sigma) = B T + \text{Log}(\sigma_0) \quad (\text{Ec. 37})$$

donde σ y σ_0 corresponden a las secciones eficaces de absorción a una dada T y a 0 K, respectivamente. En la *Tabla 5.4* se presentan los valores de la ordenada al origen ($\text{log}(\sigma_0)$) y la pendiente (B) obtenidos de la regresión para el rango de longitudes de onda de 200-300 nm. Se observa que B aumenta con la longitud de onda como consecuencia de la mayor dependencia de la sección eficaz con la temperatura a mayores longitudes de onda.

λ (nm)	$B \times 10^3$ (K ⁻¹)	$\sigma_0 \times 10^{20}$ (cm ² molécula ⁻¹)
260	2,5 (0,3)	1,05
265	3,6 (0,5)	0,32
270	5,4 (0,6)	0,06
275	7,3 (0,8)	0,0087
280	11(1)	0,00324
285	21(1)	$8,51 \times 10^{-8}$

Tabla 5.4: Parámetros derivados de $\log(\sigma) = B \times T + \log(\sigma_0)$ para longitudes de ondas seleccionadas. Los valores entre fueron obtenidos por regresión lineal y corresponden a una desviación estándar.

5.2.4. Estabilidad térmica

La estabilidad térmica en función de la temperatura y la presión total fue medida siguiendo la variación temporal de la banda característica de este peroxinitrato a 996 cm^{-1} . Las presiones usadas en los experimentos fueron: 0,6 - 1,5 mbar de HFNP, 2,0 mbar de NO y N₂ para alcanzar la presión total. La dependencia con la temperatura fue estudiada entre 281 y 300 K a 10,0 mbar de presión total, mientras que la dependencia con la presión fue estudiada a 284,2 K en el rango de 10,0 a 600 mbar.

Los datos a cada presión y temperatura fueron analizados de acuerdo a la ley de velocidad de primer orden, manteniendo un bajo porcentaje de conversión. Para cada temperatura, el decaimiento fue ajustado por regresión lineal y el valor asociado con la constante de velocidad fue graficado en forma de Arrhenius.

Los valores de la constante de velocidad obtenidos para la descomposición (reacción 5.42) fueron corregidos usando la Ec. 16. El valor de la relación de constantes utilizado para la corrección, en este caso $k_{5,39}/k_{5,38a}$ fueron: $(8 \pm 2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente [21].

A fin de completar el estudio de la constante de descomposición a mayores presiones, que no pueden ser medidas experimentalmente debido a que la constante es muy rápida para el tiempo de medición experimental, se realizaron cálculos de RRKM. Todos los parámetros necesarios para el cálculo de la constante de velocidad fueron tomados de los resultados obtenidos a través de los cálculos *ab initio*.

A continuación se detallarán las aproximaciones utilizadas para obtener los valores para el cálculo de la “ecuación master” (Apéndice), en la descomposición del CF₃CF₂CF₂OONO₂:

- La frecuencia de colisión (Z_{LJ}) del peroxinitrato con el gas buffer (N_2 en todos los casos) toman lugar bajo el potencial de Lennard- Jones.
- Los parámetros necesarios para el cálculo de Z_{LJ} son ϵ y σ fueron estimados por los métodos dados en el capítulo 6 del libro de Gilbert y Smith [37]. Así los valores obtenidos fueron $\sigma_{LJ} = 6.45 \text{ \AA}$ para HFPN, $\sigma_{LJ} = 3.9 \text{ \AA}$ para N_2 . y σ_{A-M} , es la distancia de colisión dada por la ecuación A-8.
- Los modos internos y los momentos de inercia para el reactante y estado de transición (ET) fueron tomados de cálculos de DFT.
- Todos los modos internos son tratados como vibracionalmente activos y multiplicados por un factor de escala igual a 1.0013 como lo sugieren Scott y Radom[38]. El modo rotacional externo con el valor de constante más bajo fue tratado como activo y los dos modos restantes como adiabáticos (inactivos).
- Debido a que para el modelo cinético se necesitan valores precisos de la Energía crítica o de activación, y como la diferencia que se encuentra entre los valores teóricos y experimentales es de más de 4 KJ mol^{-1} , se decidió trabajar con el valor experimental. Aunque estas diferencias caigan dentro de valores aceptables para la evaluación de una reacción de simple fisión de enlace al nivel B3LYP/6-311+G* los valores de las constantes de velocidad son muy sensibles a la energía crítica.
- La evaluación de la interacción $ROO\cdots NO_2$ se realizó ajustando un potencial de Morse, con la energía de activación experimental y la frecuencia de estiramiento correspondiente.

El mismo procedimiento de cálculo se realizó para CF_3OONO_2 y $CF_3CF_2OONO_2$ a fin de comparar y poder validar los resultados del modelo. Para ello fue necesario llevar a cabo cálculos de DFT para el CF_3OONO_2 . Para el caso del $CF_3CF_2OONO_2$ se trabajó con los resultados obtenidos en el Capítulo 3.

En la *Figura 5.14* se muestra la dependencia experimental de la constante de velocidad con la presión entre 12 y 220 mbar a 284 K, y su comparación con los resultados obtenidos por RRKM para los peroxinitratos $C_xF_{2x+1}OONO_2$ ($x=1, 2, 3$) usando el programa UNIMOL [39].

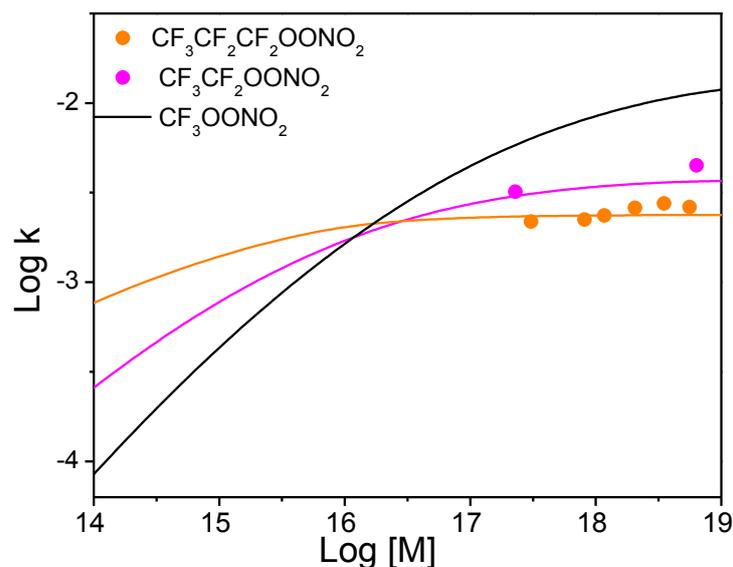


Figura 5.14: Dependencia de la constante de velocidad con la presión para $C_xF_{2x+1}OONO_2$ obtenido desde los cálculos de RRKM (líneas) y desde los datos experimentales (círculos).

La constante de velocidad para $x=3$ (HFPN) muestra una ligera dependencia con la presión y sus valores van desde $2,1$ a $2,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Para $x=2$ la dependencia es más pronunciada con valores que van desde $3,2$ a $4,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ y lo es más aún para $x=1$. A partir del análisis de los resultados obtenidos se observó una muy buena correlación entre los datos experimentales y calculados para presiones mayores que 1 mbar ($[M] \sim 2,4 \times 10^{16} \text{ molécula/cm}^3$, $\text{Log [M]} \sim 16,4$). A presiones más bajas que 1 mbar la dependencia de la constante con la longitud de la cadena carbonada cambia respecto de lo que ocurre a altas presiones.

Los parámetros de Arrhenius obtenidos a partir del gráfico $\text{Log } k \text{ vs } (1/T)$ (Figura 5.15) a $10,0 \text{ mbar}$ de presión total fueron: $E_a = 84,9 \text{ kJ/mol}$; $A = 1,0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$. La comparación a 10 mbar de E_a y A para la serie $C_xF_{2x+1}OONO_2$, con $x = (1, 2, 3)$, (91 kJ/mol y $1,05 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$) [16], (88 kJ/mol y $3,8 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$) [32], y (85 y $1,0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$), respectivamente, muestra que la energía de activación a esta presión decrece a medida que aumenta la longitud del grupo alquilo perfluorado, por lo tanto mientras más larga es la cadena, más corto será el tiempo de vida, consistente con la tendencia que se observa en la Figura 5.14.

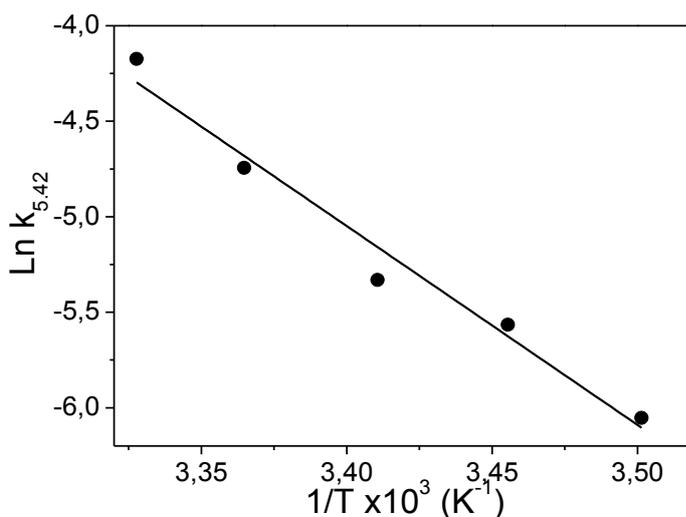


Figura 5.15: Gráfico de Arrhenius para la descomposición térmica del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$ a 10.0 mbar de presión total entre 284 y 300 K.

Una vez estudiada la constante de velocidad de descomposición térmica, se realizó un análisis del mecanismo de descomposición del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$. La *Tabla 5.5* muestra el mecanismo propuesto para la descomposición, el cual fue modelado usando el programa KINTECUS. Los valores para las constantes de velocidad fueron obtenidos desde literatura (cuando ellos estuvieron disponibles) o ajustados con el modelo.

	Reacción	k	Referencia
5.42	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OO}^\bullet + \text{NO}_2$	$2,1 \times 10^{-3}$	Este trabajo
5.39	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OO}^\bullet + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$	$7,6 \times 10^{-12}$	[21]
5.38 a	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OO}^\bullet + \text{NO} \rightarrow \text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}^\bullet + \text{NO}_2$	$9,0 \times 10^{-12}$	[21]
5.43	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}^\bullet \rightarrow \text{CF}_3\text{CF}_2^\bullet + \text{CF}_2\text{O}$	$1,0 \times 10^6$	Este trabajo
5.44	$\text{CF}_3\text{CF}_2^\bullet + \text{NO} \rightarrow \text{CF}_3\text{CF}_2\text{NO}$	$1,5 \times 10^{-12}$	Este trabajo
5.45	$\text{CF}_3\text{CF}_2^\bullet + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{COF} + \text{FNO}$	$1,8 \times 10^{-11}$	Este trabajo
5.46	$\text{FNO} + \text{paredes} \rightarrow \text{HF} + \text{NO}_2$	$1,0 \times 10^{-1}$	

Tabla 5.5: Mecanismo de descomposición en presencia de NO para HFPN y constantes de velocidad utilizadas en el modelo KINTECUS.

Lo más relevante de notar es que: a) el valor de $k_{5.43}$ está de acuerdo con el valor sugerido por Giessing et al. ($> 1,5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$)[21] y; b) el valor de $k_{5.45}$, el cual resulta del ajuste de los puntos experimentales, es informado por primera vez en este trabajo y es consistente con los valores

informados para radicales similares, como por ejemplo para el CF_3 , cuyo valor de constante es $(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [40]. El ajuste obtenido se muestra en la *Figura 5.16*.

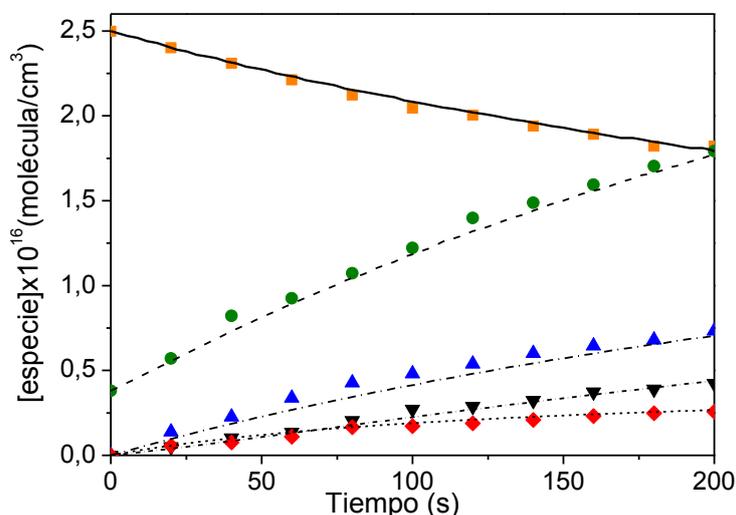


Figura 5.16: Variación temporal de reactivos y productos en la descomposición térmica del HFPN: (■) $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$, (▲) CF_2O , (▼) $\text{CF}_3\text{C(O)F}$, (●) NO_2 , (◆) $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{NO}$. Las líneas representan el mejor ajuste obtenido mediante el modelo KINTECUS.

5.2.5. Perfil de tiempo de vida térmico y fotoquímico

La *Figura 5.17* muestra el perfil de tiempo de vida térmico y fotoquímico del HFPN. Como se observa, este peroxinitrato es inestable térmicamente a las temperaturas de la tropósfera libre, con tiempos de vida que pueden ser del orden de minutos; mientras que a alturas mayores de 5 km, donde las temperaturas son más bajas que 250 K, su estabilidad se incrementa hasta alcanzar tiempos de vida cercanos a 1 año en cercanías de la tropopausa; y más allá de los 20 km el tiempo de vida comienza a disminuir. Sin embargo, entre los 10 y 30 km, el tiempo de vida es mayor que 3 meses y, considerando el mezclado horizontal de la atmósfera a estas alturas, el HFPN podría ser transportado a largas distancias.

Para la determinación del perfil de tiempo de vida fotoquímico es relevante tener en cuenta el perfil de longitudes de ondas UV en función de la altitud y el espectro UV de HFPN. Como se mostró anteriormente este peroxinitrato absorbe a longitudes de ondas menores a 300 nm, por lo que su ruptura fotoquímica comienza a tomar importancia a alturas de ~ 35 km, alcanzando valores cercanos a minutos a alturas mayores de 40 km. Por lo tanto la ruptura térmica es el proceso que domina el tiempo de vida de este peroxinitrato a todas las alturas como puede verse en la *Figura 5.17*.

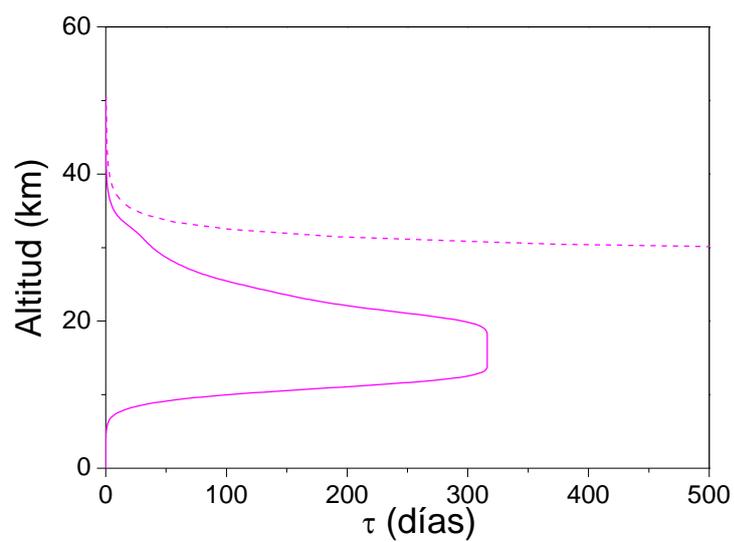
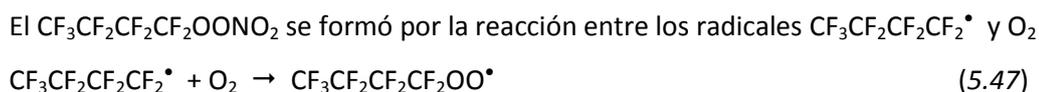


Figura 5.17: Perfil de tiempo de vida térmico (—) y fotoquímico (- - -) del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$.

5.3 Nonafluorobutil Peroxinitrato: $CF_3CF_2CF_2CF_2OONO_2$.

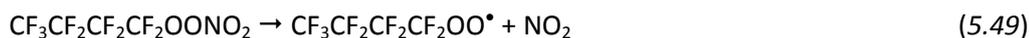
En recientes estudios se ha visto que la degradación del $CF_3CF_2CF_2CF_2H$ (HFC-329p), un HFC con un tiempo de vida de 33 años, lleva a la formación de radicales perfluorados $CF_3CF_2CF_2CF_2\cdot$ [41]. Las subsecuentes reacciones de estos radicales con O_2 y NO_2 podrían llevar a la formación del correspondiente peroxinitrato alquílico perfluorado, $CF_3CF_2CF_2CF_2OONO_2$, por lo que se procedió a su síntesis y caracterización en forma similar a la descrita para los peroxinitratos de cadena más corta.



seguido por la reacción con NO_2



El $CF_3CF_2CF_2CF_2OONO_2$ formado se encuentra en equilibrio con los radicales peróxido y el NO_2



5.3.1. Fotólisis del $CF_3CF_2CF_2CF_2I$ en presencia de O_2 y NO_2 .

La fotólisis del ioduro de n-fluorobutilo ($CF_3CF_2CF_2CF_2I$) se llevó a cabo a $\lambda = 254$ nm, fotolizando una mezcla de 1,5 mbar de C_4F_9I , 0,3–0,5 mbar de NO_2 , y 500 mbar de O_2 a temperatura ambiente (294 K) en una celda IR estándar con paredes de cuarzo, localizada en el paso óptico del FTIR, para seguir la variación temporal de reactivos y productos.

La *Figura 5.18* muestra el espectro de la mezcla antes de fotolizar ($t=0$ min, traza superior), 30 minutos después de comenzada la fotólisis (segunda traza) y la secuencia de espectros usados para identificar los productos formados.

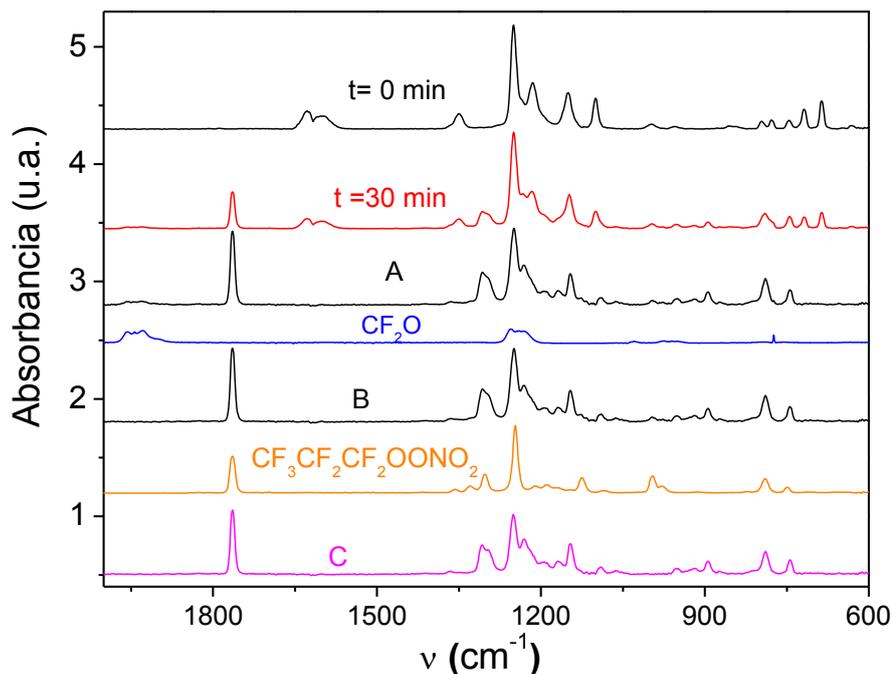


Figura 5.18: Fotólisis del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$ en presencia de O_2 y NO_2 . Las trazas corresponden desde arriba hacia abajo a: $t = 0$ min (antes de la fotólisis); $t = 30$ min de irradiación; "A": productos; espectro de referencia del CF_2O ; "B": "A" menos CF_2O ; espectro de referencia del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$; y "C": "B" menos $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$.

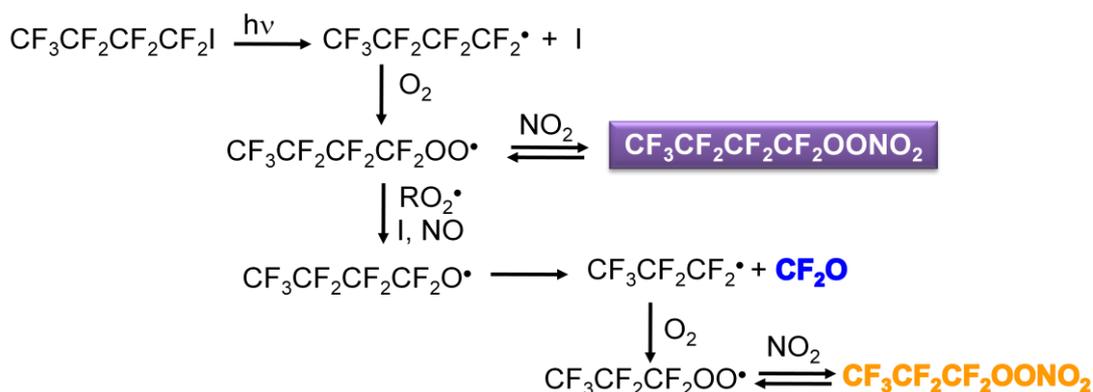
La tercera traza (A) corresponde a los productos formados, obtenida mediante la sustracción de los espectros de referencia de NO_2 y de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$ a la segunda traza. Se observa claramente la aparición de los picos correspondientes al fluoruro de carbonilo (CF_2O), y a peroxinitratos alquílicos perfluorados (1764 y 790 cm^{-1}). Debido a la presencia de CF_2O , se pensó que además del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$ debía haberse formado otra especie con menos de cuatro átomos de carbono. La búsqueda se inició entre aquellas especies que contenían tres átomos de carbono y que tuviesen bandas en el IR solapadas con las del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$. El candidato más probable es el $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$, cuyo pico característico se encuentra a 996 cm^{-1} . La sustracción del espectro de CF_2O puso de manifiesto la presencia de este peroxinitrato (traza "B"), y la posterior sustracción de su espectro [42] reveló la formación de un nuevo peroxinitrato, el cual fue asignado a $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$, como se discutirá a continuación.

El fluoruro de carbonilo y el $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$ formados (en cantidades moderadas, $\sim 9\%$) son consecuencia de una serie de reacciones que se inician por la lenta descomposición térmica del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$. El *Esquema 5.3* muestra mecanismo de reacción propuesto para la fotólisis del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$. Los radicales peróxido ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OO}^\bullet$) que se forman por la reacción 5.49 pueden reaccionar con NO (originados de la fotólisis del NO_2), con átomos de iodo

(consecuencia de la ruptura fotoquímica del precursor $\sigma_{254\text{nm}} = 3,86 \pm 0,07 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$ [43]) o recombinarse con otros radicales $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OO}^\bullet$ ($k=(3,7 \pm 0,8) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$), formando $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}^\bullet$, los cuales a su vez se descomponen vía la reacción 5.50 [21]



Los radicales $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2^\bullet$ llevan a la formación de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$ debido a su reacción con O_2 y NO_2 .



Esquema 5.3: Mecanismo de reacción para la fotólisis de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$ en presencia de O_2 y NO_2 .

5.3.2. Síntesis del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$.

El peroxinitrato de perfluoro n-butilo fue sintetizado fotolizando una mezcla de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$, (7,0 mbar), NO_2 (3,5 mbar) y O_2 (1000 mbar) utilizando el reactor fotoquímico diseñado para la síntesis de peroxinitratos fluorados (Sección 2.2.2 a). La síntesis fue llevada a cabo a 278 K para minimizar la descomposición del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$ y seguida mediante espectroscopia infrarroja. La fotólisis fue detenida a aproximadamente 30 minutos, tiempo en el cual la concentración de NO_2 decreció a un tercio de su valor inicial.

La mezcla resultante fue colectada en las tres trampas del retículo mantenidas a 87 K y luego destilada entre 188 K y 153 K para eliminar el CF_2O formado. Posteriores destilaciones utilizando las tres trampas a temperaturas de 213, 193 y 173 K, permiten obtener el $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$ puro en la fracción menos volátil (173 K).

5.3.3. Caracterización Espectroscópica: IR y UV

Las presiones utilizadas para calcular las secciones eficaces de absorción IR estuvieron comprendidas entre 0,5 y 3,0 mbar. El espectro IR fue medido en el rango de 4000-400 cm^{-1} , mientras que el UV entre 200 y 282 nm con una resolución de 1 nm.

En la *Figura 5.19* se muestra el espectro infrarrojo experimental (a) y a modo de comparación, el calculado (b) del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$. Las bandas IR (en cm^{-1}), las correspondientes secciones eficaces de absorción ($\sigma \times 10^{18}$, en $\text{cm}^2 \text{molécula}^{-1}$) y las asignaciones para los principales picos fueron: 1764 ($3,51 \pm 0,07$) estiramiento antisimétrico de NO_2 , 1307 ($1,63 \pm 0,04$) estiramiento simétrico de NO_2 , 1250 ($3,36 \pm 0,07$) estiramiento simétrico de CF_3 , 1145 ($1,76 \pm 0,04$) estiramiento antisimétrico de C-F, 894 ($0,72 \pm 0,03$) estiramiento simétrico O-O, y 789 ($1,25 \pm 0,03$) deformación de NO_2 . Estos resultados siguen la tendencia observada para los otros peroxinitratos alquílicos perfluorados ($\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{OONO}_2$, $x = 1, 2, 3$)[16,32,42], que muestran bandas de absorción IR bastantes intensas en el rango de ($1764 - 1762 \text{ cm}^{-1}$) $\nu_{as} - \text{NO}_2$, ($1244-1250 \text{ cm}^{-1}$) $\nu_{as} - \text{CF}_3$ y ($789 - 792 \text{ cm}^{-1}$) δ_{NO_2} .

Como puede apreciarse en la figura, todas las bandas experimentales concuerdan con su correspondiente banda calculada, lo cual sirvió para corroborar la identidad de este nuevo peroxinitrato.

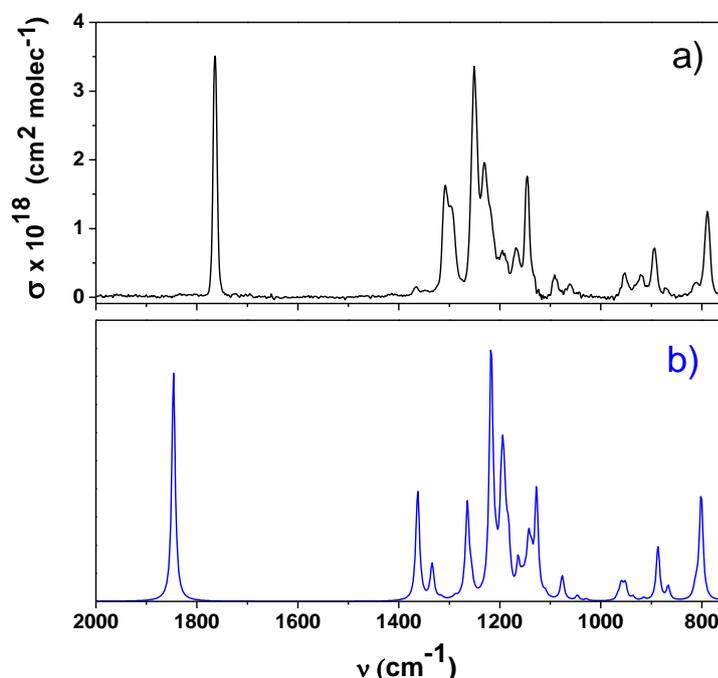


Figura 5.19: Espectro infrarrojo experimental (a) y calculado (b) para el $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$.

En la *Tabla 5.6* se muestran las secciones eficaces de absorción UV obtenidas para el $C_4F_9OONO_2$, y su comparación con perfluoro alquil peroxinitratos de cadena más corta $C_xF_{2x+1}OONO_2$ ($x = 1, 3$) obtenidas de bibliografía [42,44]. Los valores presentados corresponden al promedio de cinco espectros de muestras cuyas presiones fueron desde 1,0 hasta 3,2 mbar. Al igual que en los casos anteriores, las muestras contenían pequeñas cantidades (imposibles de separar) de NO_2 , cuya absorbancia fue restada convenientemente, tal como se explicó anteriormente.

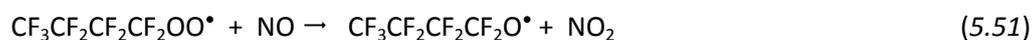
La comparación de las secciones eficaces de absorción, corrobora un tendencia general observada: la disminución de σ a medida que la aumenta la longitud de la cadena alquímica; probablemente como consecuencia de que el aumento en el número de grupos CF_2 , aumenta la capacidad de tomar electrones.

λ (nm)	$\sigma \times 10^{20}$ (cm ² molécula ⁻¹)			λ (nm)	$\sigma \times 10^{20}$ (cm ² molécula ⁻¹)		
	x = 1	x = 3	x = 4		x = 1	x = 3	x = 4
200	220 (10)	167	156 (4)	242		16,7	15,0 (0,3)
202		147	131 (3)	244		15,6	13,6 (0,3)
204		128	115 (3)	246		13,6	12,4 (0,3)
206		111	103 (2)	248		12,7	11,0 (0,2)
208		94,9	88 (2)	250	19 (1)	11,6	9,9 (0,2)
210	110 (10)	81,7	79 (2)	252		10,4	9,1 (0,2)
212		70,1	71 (2)	254		9,39	8,7 (0,2)
214		60,8	63 (1)	256		8,37	8,0 (0,2)
216		52,8	55 (1)	258		7,47	7,2 (0,2)
218		47,1	48 (1)	260	11,5 (0,8)	6,59	6,3 (0,2)
220	58 (4)	42,2	42,0 (0,8)	262		5,85	5,6 (0,2)
222		37,8	37,0 (0,7)	264		5,07	4,9 (0,2)
224		34,8	34,0 (0,7)	266		4,47	4,1 (0,1)
226		31,6	30,0 (0,6)	268		3,89	3,1 (0,1)
228		29,9	27,4 (0,6)	270	5,8 (0,6)	3,24	2,2 (0,1)
230	40 (2)	27,9	25,0 (0,5)	272		2,84	1,7 (0,1)
232		25,9	22,7 (0,5)	274		2,37	1,1 (0,1)
234		24,1	21,0 (0,5)	276		1,98	0,9 (0,1)
236		22,3	19,0 (0,5)	278		1,68	0,8 (0,1)
238		20,0	17,5 (0,5)	280	2,8 (0,5)	1,34	0,7 (0,1)
240	30 (1)	18,7	16,2 (0,5)	282		1,12	0,5 (0,1)

Tabla 5.6: Secciones eficaces de absorción para $C_xF_{2x+1}OONO_2$ ($x = 1, 3$ y 4). Entre paréntesis se muestran los errores experimentales correspondientes a la desviación estándar del promedio.

5.3.3. Estabilidad térmica

El estudio de la descomposición térmica del $CF_3CF_2CF_2CF_2OONO_2$ fue realizado en el rango de temperaturas de 283 a 293 K, agregando NO al sistema



y monitoreando la desaparición del peroxinitrato por IR usando el pico de 1764 cm^{-1} . El rango de presiones de estudio fue de 9,0 a 550 mbar agregando He al sistema.

La constante de velocidad determinada para la reacción 5.49 fue corregida mediante la Ec. 16. Las constantes de velocidad para las reacciones 5.48 y 5.51 fueron tomadas de literatura, suponiendo que ambas son similares a aquellas obtenidas para el radical $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OO}^\bullet$ [45], ya que no se dispone de datos para el radical $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OO}^\bullet$. Las constantes de velocidad y las concentraciones típicas de NO y NO_2 usadas en la Ec. 16 (Capítulo 2, Sección 2.3.4-a) llevaron a una corrección del 4% de los valores experimentales. Los valores obtenidos para $k_{5.49}$ y su dependencia con la presión y la temperatura se muestran en la Figura 5.20. Las barras de errores mostradas se obtuvieron a partir del ajuste por regresión lineal de los datos experimentales.

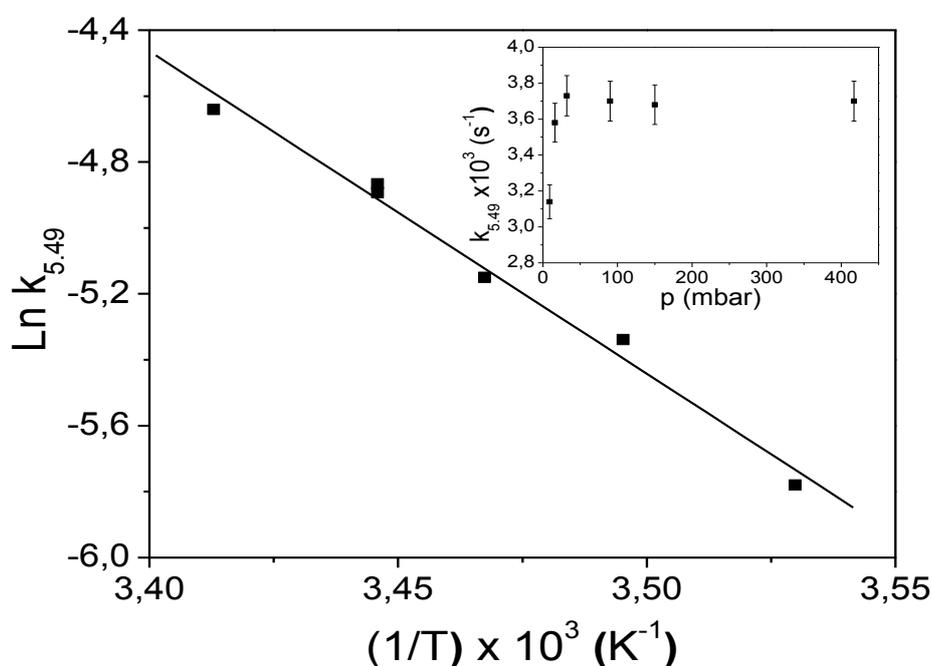


Figura 5.20: Dependencia de la constante de velocidad de descomposición térmica del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$ con la temperatura a 9.0 mbar de presión total. El inserto muestra la dependencia de la constante con la presión total.

El gráfico de Arrhenius se obtuvo a 9,0 mbar de presión total en el rango de 283 a 293 K. Los parámetros cinéticos obtenidos fueron: $E_a = (81 \pm 2) \text{ kJ/mol}$ y $A = 3,2 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ($\text{Ln } A = 29 \pm 2$). En la Tabla 5.7 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos para la familia de $\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{OONO}_2$ con $x=2-4$ obtenidas a lo largo del trabajo de esta tesis y aquellos tomados de Mayer *et al.* para $x=1$ [16]. Se puede observar una disminución tanto en la Energía de Activación como en el factor pre-exponencial a medida que se incrementa la longitud de la cadena alquímica, lo cual está de

acuerdo tanto con los resultados previos [42] como con la teoría de velocidad de reacciones unimoleculares.

	CF ₃ OONO ₂	C ₂ F ₅ OONO ₂	C ₃ F ₇ OONO ₂	C ₄ F ₉ OONO ₂
E _a (kJ/mol)	91	88	85	81
A	1,05 x 10 ¹⁴	3,8 x 10 ¹³	1,0 x 10 ¹³	3,2 x 10 ¹²

Tabla 5.7: Parámetros cinéticos (E_a y A) para distintos peroxinitratos alquílicos fluorados en función de la longitud de la cadena carbonada.

La dependencia de la constante con la presión desde 9,0 a 550 mbar, presentada en el inserto de la *Figura 5.20*, muestra que hay una dependencia más pronunciada de la constante a presiones menores que 30 mbar, pero más allá de este valor su variación está dentro de los errores experimentales, y se puede decir que a esta presión se alcanzaría el límite de altas presiones para el C₄F₉OONO₂.

La ruptura del enlace C₄F₉OO—NO₂ también fue estudiada con DFT (UB3LYP/6-311+G*) evaluando la energía de la molécula cuando este enlace se alarga y los otros parámetros se relajan. El barrido muestra una superficie de energía típica para un proceso de fisión con un estado de transición “tardío” en donde la longitud del enlace C₄F₉OO—NO₂ se extiende a 3,145 Å. El valor encontrado para la energía de activación a través de los cálculos es de 81,3 kJ/mol en excelente acuerdo con el valor experimental. Para estimar la estabilidad térmica de peroxinitratos en términos de la densidad electrónica del átomo de carbono unido al grupo —OONO₂, Kirchner *et al.* [30] han estudiado las relaciones de estructura-estabilidad. Ellos encontraron que mientras más electropositivo es el átomo de carbono, más estable es el enlace O—N. En base a esto, decidimos analizar la densidad electrónica (como población de Millikan) del átomo de carbono unido al grupo peróxido. Los resultados obtenidos para CF₃CF₂CF₂CF₂OONO₂ y CF₃OONO₂ (calculado al mismo nivel de teoría) fueron +0,12 c.u y +0.51 c.u respectivamente, esto respalda lo mencionado anteriormente y por lo tanto está de acuerdo con la energías mostradas en la *Tabla 5.7*.

5.3.4. Tiempos de vida térmico y fotoquímico

Los perfiles de tiempo de vida térmico y fotoquímico (50° y 30° S) para el $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$ se muestran en la *Figura 5.21*. Los tiempos de vida fotoquímicos fueron calculados con el programa TUV 4.2 [46] en función de la altitud y del ángulo solar de zenit, tal como lo explicado para el caso de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$.

La comparación del perfil de tiempo de vida térmico calculado para $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$ con los otros peroxinitratos de la familia $\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{OONO}_2$ para $x = 1$ [16]; 2, 3 [32,42], muestra que el tiempo de vida térmico para $x = 4$ es el más corto, lo cual está de acuerdo con la tendencia de estabilidad térmica y energía de activación mostrada en la sección anterior.

Por otra parte, la comparación entre los tiempos de vida térmico y fotoquímico indica que el primer proceso es el que controla el tiempo de vida atmosférico de este peroxinitrato. Aunque en los primeros kilómetros el tiempo de vida térmico es inferior a 1 día, a alturas de la tropósfera libre alcanza valores de hasta tres meses. Más allá de los 15 km, la ruptura fotoquímica es el proceso dominante, con valores que van de 4 meses a unos 15 km hasta menos de 1 día altitudes mayores de 20 km. En la *Figura 5.21* también puede observarse que el tiempo de vida fotoquímico a 30° S es mayor que a 50° S, ya que este se encuentra más cercano al ecuador y como consecuencia llega una mayor cantidad de radiación.

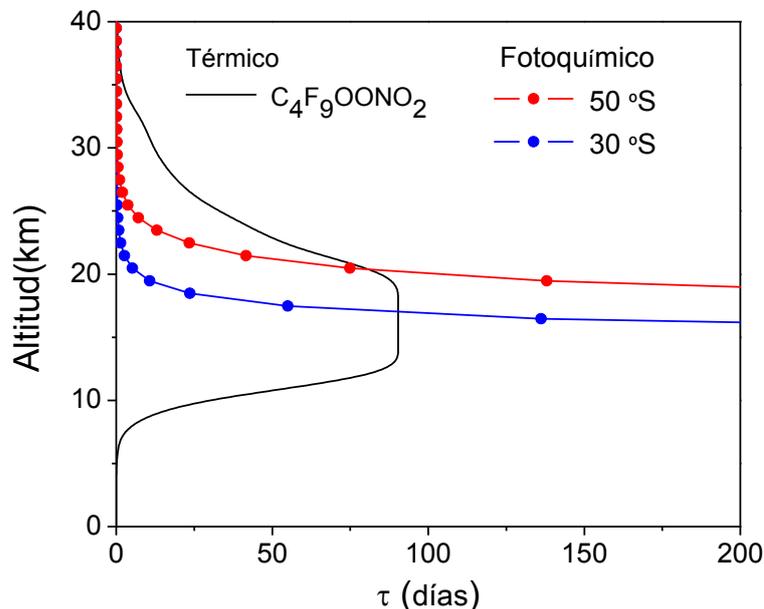


Figura 5.21: Tiempos de vida térmico y fotoquímico del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$.

5.4 Referencias

- (1) Cariati, S. A.; Weibel, D. E.; Staricco, E. H. *J. Photochem. Photobiol. A* **1999**, *123*, 1.
- (2) Malanca, F. E.; Burgos Paci, M.; Argüello, G. A. *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, *150*, 1.
- (3) Ianni, J. C. KINTECUS V 4.0.0.
- (4) Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson, R. F., Jr.; Kerr, J. A.; Troe, J. J. *Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18*, 881.
- (5) Olkhov, R. V.; Smith, I. W. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 3436.
- (6) Florent, L.; Burgess Jr., D. R.; Rayez, M. T.; Sawerysyn, J. P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *1*, 5087.
- (7) Somnitz, H.; Zellner, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 2352.
- (8) Caralp, F.; Lesclaux, R.; Dognon, A. M. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *129*, 433.
- (9) Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson, R. F.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; Troe, J. J. *Phys. Chem. Ref. Data* **1997**, *26*, 521.
- (10) Sehested, J.; Mogelberg, T.; Fagerström, K.; Mahmoud, G.; Wallington, T. J. *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, *29*, 673.
- (11) Caralp, F.; Rayez, M. T.; Forst, W.; Bourbon, C.; Brioukov, M.; Devolder, P. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 3751.
- (12) Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F., Jr.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; Troe, J. *IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry Web Version December* **2001**, 1
- (13) De More, W. B.; Sander, S. P.; Golden, D. M.; Hampson, R. F.; Kurylo, M. J.; Howard, C. J.; Ravishankara, A. R.; Kolb, C. E.; Molina, M. J. *Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling*. JPL Publication. **1997**, 1.
- (14) Manetti, M.; Malanca, F. E.; Argüello, G. A. *Int. J. Chem. Kinet.* **2008**, *40*, 831.
- (15) Maricq, M. M.; Szente, J. J.; Khitrov, G. A.; Francisco, J. S. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4514.
- (16) Mayer-Figge, A.; Zabel, F.; Becker, K. H. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6587.
- (17) Baulch, D. L.; Duxbury, J.; Grant, S. J.; Montague, D. C. *J. Phys. Chem.* **1981**, *10*, 1.
- (18) Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Rossi, M. J.; Troe, J. *Atmos. Chem. Phys.* **2007**, *7*, 981.
- (19) DeMore, W. B.; Sander, S. P.; Golden, D. M.; Hampson, R. F.; Kurylo, M. J.; Howard, C. J.; Ravishankara, A. R.; Kolb, C. E.; Molina, M. J. "Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation No. 10. JPL Publication 92-20."
- (20) Hewitt, A. D.; Brahan, K. M.; Boone, G. D.; Hewitt, S. A. *Int. J. Chem. Kinet.* **1996**, *28*, 763.
- (21) Giessing, A. M. B.; Feilberg, A.; Moegelberg, T. E.; Sehested, J.; Bilde, M.; Wallington, T. J.; Nielsen, O. J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6572.
- (22) Wallington, T. J.; Hurley, M. D.; Nielsen, O. J.; Sehested, J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5686.
- (23) Wallington, T. J.; Sehested, J.; Nielsen, O. J. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *226*, 563.
- (24) Wallington, T. J.; Ellermann, T.; Nielsen, O. J.; Sehested, J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2346.
- (25) Sander, S. P.; Friedl, R. R.; Golden, D. M.; Kurylo, M. J.; Moortgat, G. K.; Keller-Rudek, H.; Wine, P. H.; Ravishankara, A. R.; Kolb, C. E.; Molina, M. J.; Finlayson-Pitts, B. J.; Huie, R. E.; Orkin, V. L. "Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies, Evaluation No. 15, JPL Publication 06-2."
- (26) Kopitzky, R.; Willner, H.; Mack, H. G.; Pfeiffer, A.; Oberhammer, H. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6208.
- (27) Kopitzky, R.; Beuleke, M.; Balzer, G.; Willner, H. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1994.

- (28) Sulbaek Andersen, M. P.; Hurley, M. D.; Wallington, T. J.; Ball, J. C.; Martin, J. W.; Ellis, D. A.; Mabury, S. A.; Nielsen, O. J. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *379*, 28.
- (29) Bridier, I.; Caralp, F.; Loirat, H.; Lesclaux, R.; Veyret, B.; Becker, K. H.; Reimer, A.; Zabel, F. J. *Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3594.
- (30) Kirchner, F.; Mayer-Figge, A.; Zabel, F.; Becker, K. H. *Int. J. Chem. Kinet.* **1999**, *31*, 127.
- (31) Wallington, T. J.; Schneider, W.; Worsnop, D. R.; Nielsen, O. J.; Sehested, J.; Debruyne, W. J.; Shorter, J. A. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 320.
- (32) Bossolasco, A. G.; Malanca, F. E.; Argüello, G. A. *J. Photochem. Photobiol. A.* **2012**, *231*, 45.
- (33) Chamberlain, G. A.; Whittle, E. J. *Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* **1972**, *68*, 88.
- (34) Chamberlain, G. A.; Whittle, E. J. *Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* **1972**, *68*, 96.
- (35) Chiappero, M. S.; Burgos Paci, M. A.; Argüello, G. A.; Wallington, T. J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2714.
- (36) Okabe, H. *Photochemistry of small molecules* New York, **1978**.
- (37) Gilbert, G. R.; Smith, S. C. *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions* Oxford, UK, **1990**.
- (38) Scott, A. P.; Radom, L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.
- (39) Gilbert, R. G.; Smith, S. C.; Jordan, M. J. T. *UNIMOL program suite*. Australia, **2006**.
- (40) Pagsberg, P.; Jodkowski, J. T.; Ratajczak, E.; Sillesen, A. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 138.
- (41) Young, C. J.; Hurley, M. D.; Wallington, T. J.; Mabury, S. A. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *473*, 251.
- (42) Bossolasco, A. G.; Malanca, F. E.; Burgos Paci, M. A.; Argüello, G. A. *J. Phys. Chem. A.* **2012**, *116*, 9904.
- (43) Canosa-Mas, C. E.; Vipond, A.; Wayne, R. P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 761.
- (44) Malanca, F. E.; Chiappero, M. S.; Argüello, G. A.; Wallington, T. J. *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 5051.
- (45) Christensen, L. K.; Wallington, T. J.; Guschin, A.; Hurley, M. D. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4202.
- (46) Madronich, S.; Flocke, S. *The role of solar radiation in atmospheric chemistry* Springer, Heidelberg, **1998**.

6

Constante de velocidad de la reacción entre $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ y $^\bullet\text{OH}$

6.1 FORMACIÓN DE LOS RADICALES

6.1 a) Generación de radicales $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$

6.1 b) Generación de radicales $^\bullet\text{OH}$

6.1 c) Detalles experimentales

6.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.2.1. Análisis cinético: obtención de $k_{6.4}$

El radical metil peróxido, $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$, es un intermediario importante en la oxidación atmosférica de muchos hidrocarburos. Hasta el momento en los modelos de química atmosférica, la principal vía de reacción descrita en ambientes remotos (bajas concentraciones de NO_x) es la reacción con HO_2^\bullet y con $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ o con otros radicales peróxido. Sin embargo, como se mostrará de los resultados de este capítulo, la reacción entre los radicales $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ con $^\bullet\text{OH}$, que hasta el momento no es utilizada en los modelos atmosféricos, puede convertirse en uno de los sumideros más importantes para los radicales $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ en ambientes remotos, como en la capa límite marina.

Hasta el momento no había mediciones experimentales de esta reacción, sólo un estudio de modelado reciente llevado a cabo por Archibald *et al.* [1]. En este modelado ellos investigaron el impacto que tendría la inclusión de la reacción entre $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ y $^\bullet\text{OH}$ sobre la composición de la capa límite marina (MBL, marine boundary layer). Utilizando un modelo atmosférico basado en un mecanismo químico denominado MCM (Master Chemical Mechanism, por sus siglas en inglés) [2], llevaron a cabo la simulación de diferentes escenarios posibles de reacción, usando valores de constantes de velocidad de 0,5; 1,0 y $1,5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Se simularon tres posibles vías de reacción:



Los estudios se centraron en observar los cambios en las concentraciones de especies estables tras la inclusión de la reacción entre $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ y $^\bullet\text{OH}$ en el mecanismo. En todos los casos se encontró que hay insignificantes o pequeños cambios en las relaciones de mezcla de O_3 , NO_x , $^\bullet\text{OH}$ y otros gases traza, en la capa límite marina. Sin embargo, se observó un aumento de hasta un factor de 160 en las concentraciones de HCOOH , si la reacción procede a través de la 6.1. Por otra parte, también se observó un aumento de hasta un factor de 8 en las concentraciones de CH_3OH si la vía principal de reacción era 6.3

Teniendo en cuenta esto, es claro que la reacción entre $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$, y probablemente también otros radicales peróxido, con $^\bullet\text{OH}$ puede tener un impacto directo en la composición atmosférica. Debido a la ausencia de datos experimentales y/o teóricos de la reacción entre radicales peroxialquílicos con $^\bullet\text{OH}$ y su potencial impacto en ambientes con bajas concentraciones de NO_x , se decidió investigar la reacción entre el más simple de los radicales peroxialquilo, $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$, con $^\bullet\text{OH}$. Este estudio formó parte de una estadía de investigación en la Universidad de Lille 1, Francia.

La constante de velocidad para la reacción:



se midió a 294 K mediante Espectroscopia de Cavidad Resonante (continuous wave- Cavity Ring Down Spectroscopy, cw-CRDS, por sus siglas en inglés) acoplada a Fluorescencia Inducida por Láser (LIF).

6.1 Formación de los radicales

El sistema experimental ha sido descrito anteriormente (*Sección 2.4*), por lo que en esta sección sólo haremos una descripción de los detalles experimentales utilizados para la formación de los radicales y la determinación de la constante de velocidad de la *reacción 6.4*.

6.1 a) Generación de radicales $CH_3O_2^\bullet$

Los radicales $CH_3O_2^\bullet$ fueron generados por la fotólisis de CH_3I en presencia de O_2 , utilizando un láser pulsado ($\lambda = 248$ nm):



Para la medición y obtención del perfil de concentración absoluta de los radicales $CH_3O_2^\bullet$ se utilizó el pico de absorción a $\nu_{12} = 7489,16$ cm^{-1} (uno de los más intensos) correspondiente a la banda de transición de $A \leftarrow X$. La concentración de los radicales $CH_3O_2^\bullet$ se calculó a partir de los "ring down times" medidos mediante CRDS empleando la ecuación *Ec. 38* (la cual se deriva de la *Ec. 33*, mostrada en el Capítulo 2 pág. 46), y la sección eficaz de absorción obtenida por Farago *et al.* ($\sigma = 3,40 \times 10^{-20}$ cm^2 molécula $^{-1}$) [3], utilizando la misma configuración experimental y el mismo método para la generación de radicales $CH_3O_2^\bullet$.

$$[CH_3O_2] = \frac{R_L}{c \times \sigma} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (\text{Ec. 38})$$

donde $R_L = 28,7$ cm (*Figura 6.1*), τ_0 y τ son los "ring-down times" en ausencia (antes del pulso de fotólisis) y en presencia (después del pulso de fotólisis) de $CH_3O_2^\bullet$, respectivamente.

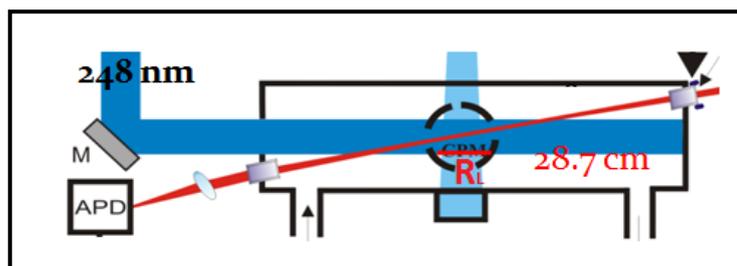


Figura 6.1: Celda de fotólisis. R_l corresponde a la distancia calculada a través de la relación entre la longitud de la cavidad respecto al paso óptico de absorción.

6.1 b) Generación de radicales $^\bullet\text{OH}$

Los radicales $^\bullet\text{OH}$ se generaron mediante dos métodos diferentes. Uno de ellos fue a través de la fotólisis de O_3 en presencia de H_2O :



El O_3 se produjo mediante un generador de ozono comercial (UVP-TG 2), a través del cual se hace pasar una corriente de O_2 y se lo fotoliza con una lámpara de mercurio ($\lambda = 185 \text{ nm}$). Esto lleva a la formación de átomos de O (${}^3\text{P}$) (reacción 6.9), los cuales a su vez se recombinan con O_2 (presente en exceso) llevando finalmente a la formación a O_3 .



En el reactor de fotólisis también se producen átomos de $\text{O}({}^1\text{D})$ los cuales se desactivan mediante la colisión con O_2 , lo que lleva a $\text{O}({}^3\text{P})$:



La posible influencia de éstos átomos de $\text{O}({}^3\text{P})$ en el decaimiento de $^\bullet\text{OH}$ se discutirá más adelante.

La otra fuente de generación de radicales $^\bullet\text{OH}$, fue la fotólisis de H_2O_2 a 248 nm , la cual es una fuente limpia para la formación de estos radicales [4-5]. Esta metodología ha sido empleada en unos pocos experimentos complementarios, para descartar posibles complicaciones debidas a la química del $\text{O}({}^3\text{P})$.

Los perfiles de concentración relativa resueltos en el tiempo para los radicales $\cdot\text{OH}$ fueron medidos por LIF con una alta velocidad de repetición (10 kHz)[6]. El radical $\cdot\text{OH}$ se excitó a 282 nm, correspondiente a la transición de la banda vibracional (0-1) de la transición electrónica $A\leftarrow X$, en tanto la fluorescencia fue medida perpendicular al haz del láser a (310 ± 20) nm, haciendo pasar el haz a través de un filtro de interferencia y detectando la fluorescencia con un fotomultiplicador y un integrador Boxcar (EG & G Modelo 412B).

6.1 c) Detalles experimentales

Todos los experimentos se realizaron a 294 K, a dos presiones: 50 y 100 Torr. Los flujos totales de gases ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$) fueron: 306 a 50 Torr y 640 a 100 Torr. Estos flujos aseguraron una renovación de la mezcla gaseosa entre dos disparos del láser de fotólisis (velocidad de repetición 0,2 Hz). Los gases se introdujeron al reactor desde los balones o tubos de gases, a través de conexiones con mangueras de teflón, utilizando controladores de flujo calibrados (Bronkhorst y TYLAN) que permitieron mantener los flujos de gases estables. La presión total se mantuvo constante usando un controlador de presión (Leybold-Heraeus MR16) instalado en la salida del reactor.

En la *Figura 6.2* se muestra un esquema del sistema utilizado para la generación y detección de los radicales $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ y $\cdot\text{OH}$.

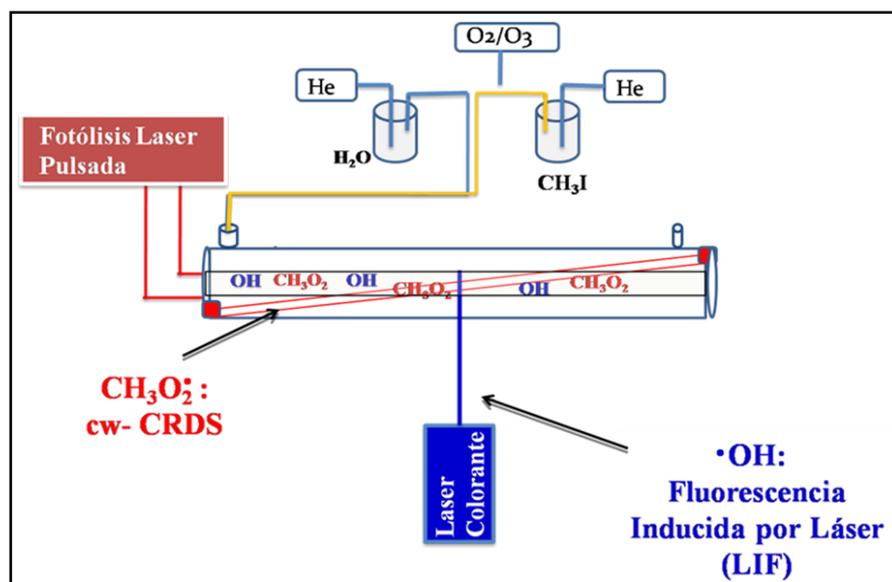


Figura 6.2: Esquema de la generación y detección simultánea de los radicales $\cdot\text{OH}$ (LIF) y $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ (cw-CRDS).

El helio (Praxair, 6.0) y el O_2 (Praxair, 4.5) se utilizaron sin purificación adicional, el H_2O se introdujo a la celda haciendo burbujear una fracción del flujo principal de helio a través de una botella llena con H_2O ultrapura (Figura 6.2). El CH_3I (Aldrich, 99%) se diluyó con He al 1 % en un balón de vidrio de 5 L.

Las concentraciones utilizadas a 50 y 100 Torr de presión total fueron: $[\text{O}_2] = 5,1$ y $2,8 \times 10^{17}$ molécula cm^{-3} , $[\text{H}_2\text{O}] = 2,5$ y $7,6 \times 10^{15}$ molécula cm^{-3} , respectivamente. Las concentraciones de $[\text{CH}_3\text{I}]$ fueron variadas, para ambas presiones, entre $(2,4-6) \times 10^{14}$ molécula cm^{-3} . La energía del láser se varió entre 13 y 22 mJ cm^{-2} , lo que llevó a obtener concentraciones iniciales de $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ entre 3 y 13×10^{12} molécula cm^{-3} .

Para los experimentos donde se utilizó H_2O_2 como precursor de radicales $^\bullet\text{OH}$, éste se cargó en el reactor haciendo burbujear una fracción del flujo principal de helio en una botella conteniendo una solución al 50 % de H_2O_2 en H_2O . Las concentraciones iniciales de H_2O_2 y $^\bullet\text{OH}$ fueron $2,5 \times 10^{13}$ y 1×10^{11} molécula cm^{-3} , respectivamente.

En los experimentos donde se utilizó O_3 como generador de radicales $^\bullet\text{OH}$, las concentraciones iniciales estimadas de $\text{O}(^3\text{P})$ y O_3 a 50 y 100 Torr fueron: 1 y 5×10^{12} molécula cm^{-3} ; y 3 y 15×10^{12} molécula cm^{-3} , respectivamente. Estas fueron estimadas a partir del decaimiento de la concentración de $^\bullet\text{OH}$ en ausencia de CH_3I . En estas condiciones el decaimiento de $^\bullet\text{OH}$ se debería sólo a su reacción con $\text{O}(^3\text{P})$ y O_3 . De acuerdo a las energías típicas usadas durante la fotólisis (30 mJ cm^{-2}), alrededor de un tercio de la concentración inicial de O_3 es fotolizado (reacción 6.7), por lo que bajo estas condiciones el mayor sumidero de radicales $^\bullet\text{OH}$ es la reacción con los átomos de $\text{O}(^3\text{P})$:



($k=3,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$), junto con menores contribuciones de la reacción con O_3 ya que es mucho más lenta:



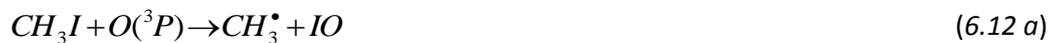
$$(k=7,3 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

y la difusión fuera del reactor de fotólisis (~ 5 y 15 s^{-1} a 100 y 50 Torr, respectivamente [7]).

Bajo nuestras condiciones sólo un pequeño porcentaje de la cantidad inicial de $\text{O}(^1\text{D})$ es convertido en radicales $^\bullet\text{OH}$, dependiendo de las concentraciones de O_2 y H_2O , dando lugar así a bajas concentraciones de $^\bullet\text{OH}$ en comparación con $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$.

En las condiciones experimentales empleadas, el $\text{O}(^3\text{P})$ no tiene impacto en el decaimiento de $^\bullet\text{OH}$ en presencia de $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ porque:

- a) el decaimiento de los radicales $\cdot\text{OH}$ con $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ es mucho más rápido que su reacción con $\text{O}(^3\text{P})$,
- b) el $\text{O}(^3\text{P})$ reacciona predominantemente con CH_3I (Reacción 6.12), $k_{6.12} = (1,7 - 2,0) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [8-10]



La vía (a) es una fuente adicional de formación de radicales $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ (debido a la posterior reacción entre el radical CH_3 y el oxígeno, reacción 6.6), y de IO . El posible papel de IO en nuestro sistema de reacción se discutirá más adelante. La vía (b) conduce a un aumento de la concentración de $\cdot\text{OH}$ en los primeros 300 μs .

6.2 Resultados y discusión

La *Figura 6.3* muestra un ejemplo típico de las mediciones simultáneas de $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ y $\cdot\text{OH}$. La concentración de $\cdot\text{OH}$ aumenta inicialmente debido a la *reacción 6.12 b*, y posteriormente decae exponencialmente después de 300 μs debido a su reacción con el $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$. El tiempo de resolución para el decaimiento de $\cdot\text{OH}$ es 100 μs , y corresponde a la velocidad de repetición del láser de excitación de fluorescencia.

Por otra parte la concentración del radical peróxido, obtenida tanto a partir de los datos de cada uno de los "ring down events" (puntos negros abiertos) como de los promedios de eventos sobre una ventana de tiempo de 1 ms (puntos rojos), se mantiene constante en la escala de tiempo de decaimiento del $\cdot\text{OH}$. Al ampliar la escala a 100 ms se observa que la concentración de $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ decae exponencialmente (inserto de la *Figura 6.3*). El tiempo de resolución para el decaimiento de $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ es aleatorio debido a que la emisión del radical excitado, que produce un evento de "ring down", viene sólo determinado por el evento de emisión espontánea en sí, de modo tal que no pueden ser sincronizados con los tiempos del montaje experimental [11].

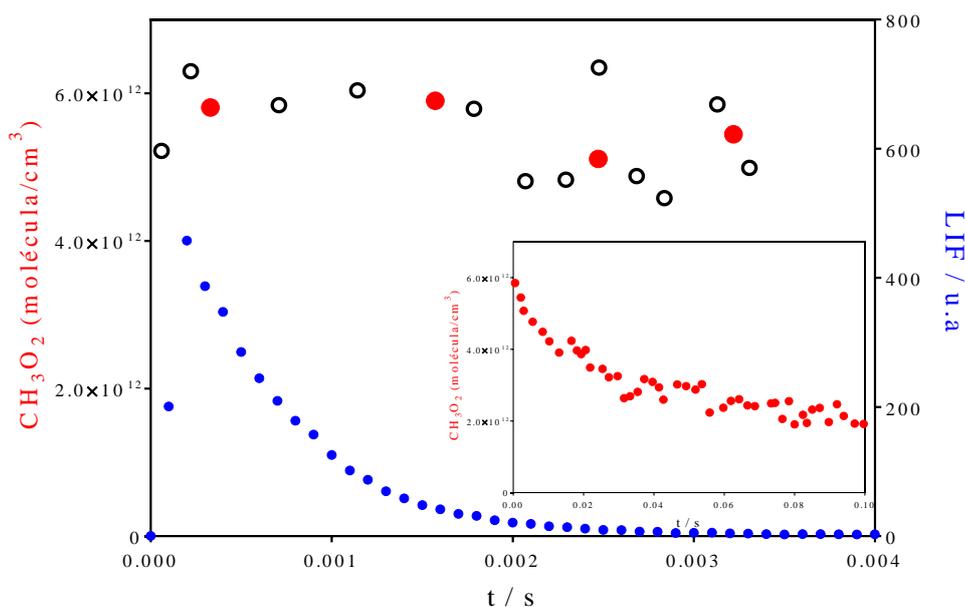


Figura 6.3: (●) Concentraciones relativas de $^\bullet\text{OH}$ obtenidas a partir de las mediciones con LIF (eje y-derecha). (○) Datos de cada uno de los eventos individuales de $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$. (●) Promedio de eventos sobre una ventana de tiempo de 1 ms de las concentraciones absolutas de $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ obtenidas a partir de las mediciones con cw-CRDS. El inserto muestra el decaimiento de la concentración de $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ en un intervalo de 100 ms.

La constante de pseudo-primer orden de decaimiento de $^\bullet\text{OH}$ se obtuvo mediante el ajuste exponencial de los puntos azules (señal de LIF de $^\bullet\text{OH}$), para las distintas concentraciones de $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ utilizadas.

La constante de velocidad bimolecular para la reacción 6.4 se obtuvo graficando la constante de velocidad de pseudo primer orden de $^\bullet\text{OH}$ en función de la concentración inicial de $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$. Debido a las fluctuaciones temporales en las mediciones de las concentraciones de $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ (círculos negros en la Figura 6.3) se empleó un modelo cinético para obtener un valor más representativo con un menor error experimental. Esto permitió obtener el perfil de decaimiento temporal de las concentraciones del radical $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$, sus concentraciones iniciales a partir de la extrapolación a $t=0$. La *Tabla 6.1* muestra el conjunto de reacciones completas usadas para la simulación de el perfil de concentraciones de $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$.

Número	Reacción	k ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Referencia
6.4	$\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{productos}$	Variada	Este trabajo
6.5	$\text{CH}_3\text{I} + h\nu_{248\text{nm}} \rightarrow \text{CH}_3^\bullet + \text{I}$		
6.6	$\text{CH}_3^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$	$1,4 - 2,1 \times 10^{-13}$	[12-13]
6.10	$\bullet\text{OH} + \text{O}({}^3\text{P}) \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	$3,5 \times 10^{-11}$	[14]
6.11	$\bullet\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2$	$7,3 \times 10^{-14}$	[14]
6.12 a	$\text{O}({}^3\text{P}) + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{CH}_3^\bullet + \text{OI}$	$7,5 \times 10^{-12}$	
6.12 b	$\rightarrow \bullet\text{OH} + \bullet\text{CH}_2\text{I}$	$2,7 \times 10^{-12}$	[9]
6.12 c	$\rightarrow \text{productos}$	$7,3 \times 10^{-12}$	
6.13 a	$2 \text{CH}_3\text{O}_2^\bullet \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{O}^\bullet + \text{O}_2$	$1,3 \times 10^{-13}$	[15]
6.13 b	$\rightarrow \text{CH}_2\text{O}^\bullet + \text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2$	$2,2 \times 10^{-13}$	
6.14	$\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet + \text{O}({}^3\text{P}) \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^\bullet + \text{O}_2$	$4,3 \times 10^{-11}$	[16]
6.15	$\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet + \text{I} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{I}$	2×10^{-11}	[17]
6.16	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{I} + \text{I} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2^\bullet + \text{I}_2$	$1,5 \times 10^{-10}$	[17]
6.17	$\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet + \text{OI} \rightarrow \text{productos}$	$3,4 \times 10^{-12}$	[18]
6.18	$\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{O}_2$	$5,2 \times 10^{-12}$	[15]
6.19	$\text{CH}_3^\bullet + \text{CH}_3\text{O}_2^\bullet \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{O}^\bullet$	$9,1 \times 10^{-11}$	[19]
6.20	$\text{CH}_3\text{O}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2^\bullet$	$1,9 \times 10^{-15}$	[15]
6.21	$\text{CH}_3\text{O}^\bullet + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{productos}$	$2,3 \times 10^{-14}$	[20]
6.22	$2 \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1,7 \times 10^{-12}$	[14]
6.23	$2 \text{CH}_3^\bullet \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	6×10^{-11}	[21]
6.24	$\bullet\text{OH} + \text{I}_2 \rightarrow \text{IOH} + \text{I}$	$2,1 \times 10^{-10}$	[22]
6.25	$\text{O}({}^3\text{P}) + \text{O}_3 \rightarrow 2 \text{O}_2$	8×10^{-15}	[14]
1.3	$\text{O}({}^3\text{P}) + \text{O}_2 (+\text{M}) \rightarrow \text{O}_3 (+\text{M})$	$3,36 \times 10^{-34}$	[23]

Tabla 6.1: Mecanismo de reacción usado para simular los perfiles $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ y $\bullet\text{OH}$.

La constante de velocidad de la *reacción 6.4* se obtuvo en dos pasos:

- Primero se simuló el perfil de $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ en la escala de tiempo correspondiente a las mediciones de CRDS (30 ms). Las concentraciones iniciales de CH_3I y O_2 se obtuvieron a partir de la presión cargada y de las lecturas de los medidores de flujos, en tanto que las concentraciones de O_3 y $\text{O}({}^3\text{P})$ son las detalladas anteriormente. Las concentraciones iniciales de radicales CH_3^\bullet y átomos de yodo se variaron de manera tal de reproducir de la mejor forma posible la concentración experimental $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ en los primeros 30 ms.

- Una vez determinadas las concentraciones iniciales de los radicales $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$, se simuló el decaimiento de $\bullet\text{OH}$ en una escala de tiempo más corto (2-5 ms) y se ajustó la constante de velocidad de la *reacción 6.4* de tal manera de reproducir el decaimiento experimental de $\bullet\text{OH}$.

6.2.1. Análisis cinético: obtención de $k_{6.4}$

A continuación se presenta un análisis de las principales reacciones que podrían afectar la concentración de $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ a distintos tiempos reacción. A tiempos cortos (tiempo de escala de decaimiento del $^\bullet\text{OH}$), considerando que la ruptura fotolítica del precursor CH_3I lleva a la formación de átomos de yodo (y en definitiva de radicales $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$), y que la desactivación del $\text{O}(^1\text{D})$ producido en la fotólisis de O_3 conduce a la formación de $\text{O}(^3\text{P})$ (R 1.3), las principales reacciones que podrían afectar la concentración de $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ y competirían con la *reacción 6.4* son:



- (a) La concentración inicial de radicales $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ ($3 - 13 \times 10^{12}$ molécula cm^{-3}) es muy baja y por lo tanto de acuerdo a la constante de velocidad recomendada, $k_{6.13} = 3,5 \times 10^{-13}$ cm^3 molécula $^{-1}\text{s}^{-1}$ [15], la reacción de recombinación es muy lenta y puede ser despreciada.
- (b) La constante de velocidad para la reacción de $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ con $\text{O}(^3\text{P})$ ha sido estudiada por Zellner *et al.* [16] obteniendo un valor de $k = (4,3 \pm 2,0) \times 10^{-11}$ cm^3 molécula $^{-1}\text{s}^{-1}$. Esto lleva a un decaimiento de pseudo primer orden de $\sim 120\text{-}400$ s^{-1} , el cual sigue siendo lento comparado con el decaimiento con $^\bullet\text{OH}$.
- (c) La reacción de los radicales $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ con átomos de yodo fue estudiada por Jenkin *et al.* [24] y por Dillon *et al.* [17]. Ellos encontraron que los radicales $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ catalizan la recombinación de los átomos de yodo (*reacciones 6.15 y 6.16*), con una constante de velocidad para la *reacción 6.16* que es aproximadamente 10 veces más rápida que la *reacción 6.15*. Como consecuencia, la concentración de $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ disminuye rápidamente, cerca de un 10 %, hasta que se igualan las velocidades de pseudo primer orden de las *reacciones 6.15 y 6.16*. Este decaimiento ocurre en nuestro sistema dentro de 1-2 ms, es decir, en la escala de tiempo de decaimiento de $^\bullet\text{OH}$, y por lo tanto es necesario tenerlas en cuenta.
- (d) La *reacción 6.17* fue estudiada por varios autores [17-18,25-26] y la inclusión de esta reacción se discutirá más adelante.

En las Figuras 6.4 y 6.5 se muestra el impacto que tienen las reacciones 6.14 a 6.17 en la variación temporal de la concentración de $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$.

En el panel superior de la Figura 6.4 se representa el perfil de $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ para un experimento con una concentración inicial alta de este radical ($\sim 10 \times 10^{12}$ molécula cm^{-3}). El área sombreada se muestra en el inserto, en un escala ampliada, y corresponde a la escala de tiempo donde ocurre el decaimiento de $^\bullet\text{OH}$. La línea de trazo vertical corresponde a $t = 300 \mu\text{s}$ y corresponde al tiempo en el cual el decaimiento de $^\bullet\text{OH}$ comienza a hacerse exponencial. En el panel inferior se muestra para una mejor visualización la variación de la concentración del radical $^\bullet\text{OH}$ en escala logarítmica.

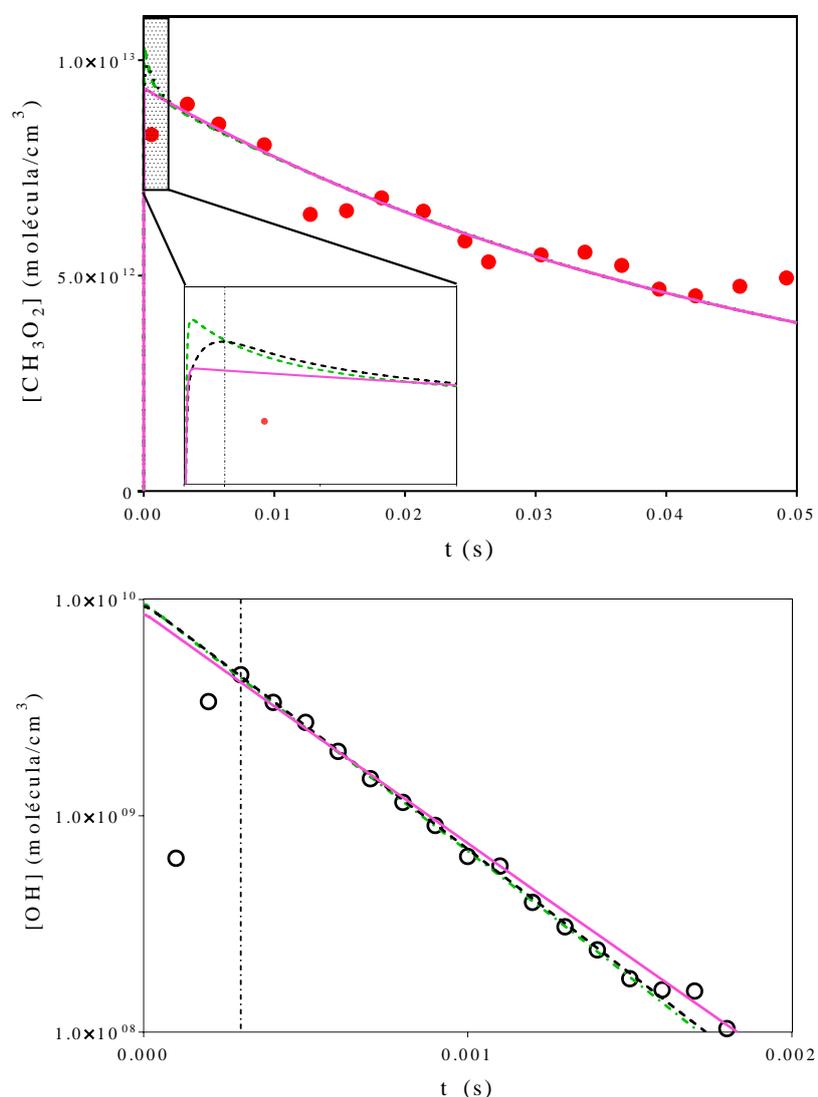


Figura 6.4: Panel superior: perfil de concentración en el tiempo para $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$. Inserto: ampliación de la zona sombreada, representando la misma escala de tiempo que el decaimiento de $^\bullet\text{OH}$. Panel inferior: decaimiento de la concentración de $^\bullet\text{OH}$. Las líneas surgen del resultado del modelado: (—) sin tener en cuenta la química secundaria, (---) incluyendo la química de los átomos de yodo (6.15 y 6.16), y (---) utilizando el conjunto completo de reacciones.

En el panel inferior de la figura, se muestran los resultados de tres simulaciones diferentes:

(1^{ra}) la línea de color rosa se obtuvo empleando concentraciones de I y $\text{O}(^3\text{P})$ iguales a cero, es decir, no se tiene en cuenta las reacciones secundarias que involucran a estos átomos;

(2^{da}) la línea de trazo verde surge de tener en cuenta la química de los átomos de I. La concentración de átomos de I fue establecida igual a la concentración de CH_3 ;

(3^{ra}) la línea de trazo negro es consecuencia de emplear el modelo cinético completo, definiendo un valor para la concentración de $\text{O}(^3\text{P})$ igual a 1×10^{12} molécula cm^{-3} a 50 (también se utilizó un valor de $\text{O}(^3\text{P}) = 5 \times 10^{12}$ molécula cm^{-3} a 100 Torr, no mostrado en el gráfico).

Las tres simulaciones reproducen muy bien el perfil de concentraciones de $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ a tiempos largos de reacción (panel superior de la *Figura 6.4*). En la figura sólo se observa la línea rosa debido a que todos los ajustes son coincidentes, y por ende las curvas quedan superpuestas. Sin embargo en una escala de tiempo corto pueden observarse diferencias (inserto de la *Figura 6.4*). El ajuste del decaimiento de la concentración de $^\bullet\text{OH}$ lleva a resultados idénticos para la (2^{da}) y (3^{ra}) simulación, mientras que para la (1^{ra}) simulación, que desprecia la química secundaria de los radicales $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$, esto no ocurre, y por lo tanto no fue utilizada para la obtención de los perfiles de $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ ni para la obtención de $k_{6.4}$.

La *Figura 6.5* muestra el impacto que tiene la química de los radicales IO en el perfil de $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$. Para este caso se corrió el modelo usando dos constantes de velocidad para la reacción 6.17 reportadas en literatura: la línea continua representa el modelo con $k_{6.17} = 7 \times 10^{-11}$ cm^3 molécula⁻¹ s⁻¹, propuesto por Enami *et al.* [25] y Bale *et al.* [26], mientras que la línea discontinua representa el modelado utilizando $k_{6.17} = 3,4 \times 10^{-12}$ cm^3 molécula⁻¹ s⁻¹, valor reportado por Dillon *et al.* [18].

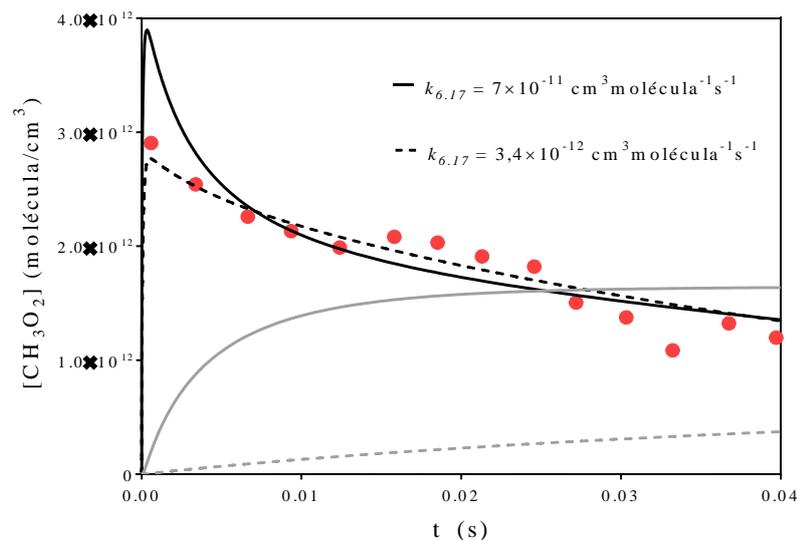


Figura 6.5: Simulación que muestra el impacto de la constante de velocidad de la reacción 6.17 en el perfil de concentración de $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ (líneas negras) y el correspondiente al producto (líneas grises).

Se observa que, el valor más alto para $k_{6.17}$ conduce a una gran disminución de la concentración de $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ en la escala de tiempo de decaimiento típico de $^\bullet\text{OH}$, y por lo tanto puede influir en el valor obtenido para la constante de la *reacción 6.4*. Además esta constante no reproduce de manera satisfactoria el perfil experimental de $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$. Por otro lado, el valor más bajo para $k_{6.17}$ permite un buen ajuste de los datos experimentales, pero no conduce a un aumento substancial del producto a tiempos cortos ($\sim 0,03$ s). De acuerdo a esto se infirió que esta reacción no tiene un impacto significativo en el valor obtenido para $k_{6.4}$.

En la *Figura 6.6* y la *Tabla 6.2* se muestran las constantes de velocidad de decaimiento de $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ y $^\bullet\text{OH}$ en función de la concentración inicial de radical $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ obtenidas utilizando el modelo completo. Se observa que no hay una tendencia sistemática para los valores de la constante de velocidad cuando se modifica la presión total o las concentraciones de $\text{O}(\text{}^3\text{P})$ y O_3 .

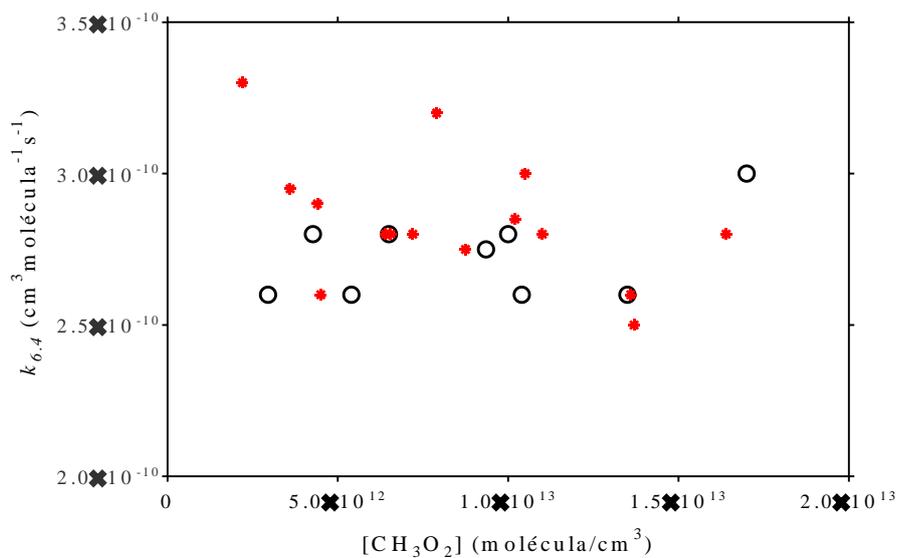


Figura 6.6: Constantes de velocidad para la reacción de $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet + ^\bullet\text{OH}$ tales como se obtienen desde la simulación de los distintos experimentos, en función de la concentración inicial de radical. (○) Experimentos a 50 Torr con concentraciones relativamente altas de O_3 y $\text{O}(^3\text{P})$ (parte superior de la *Tabla 6.2*), (●) experimentos a 100 Torr, con concentraciones de O_3 y $\text{O}(^3\text{P})$ más bajas (parte inferior de *Tabla 6.2*).

$[\text{CH}_3\text{I}] \times 10^{-14}$ (molécula cm^{-3})	E (mJ cm^{-2})	$([\text{CH}_3]_0 = [\text{I}]_0) \times 10^{-12}$ (molécula cm^{-3})	$k_{6.4} \times 10^{10}$ ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)
p = 50 Torr, $[\text{O}_2] = 5 \times 10^{17}$ molec cm^{-3}, $[\text{O}_3] \approx 1,5 \times 10^{13}$ molec cm^{-3}, $\text{O}(^3\text{P}) \approx 5 \times 10^{12}$ molec cm^{-3}			
7,9	21	18,0	3,0
4,9	21	14,0	2,8
3,1	21	8,4	2,8
1,8	21	4,3	2,8
6,7	13,4	13,5	2,6
5,3	13,4	10,4	2,6
3,1	13,4	5,4	2,6
1,8	13,4	3,0	2,6
4,9	13,4	9,4	2,75
p = 100 Torr, $[\text{O}_2] = 1,9 \times 10^{17}$ molec cm^{-3}, $[\text{O}_3] \approx 0,3 \times 10^{13}$ molec cm^{-3}, $\text{O}(^3\text{P}) \approx 1 \times 10^{12}$ molec cm^{-3}			
6,6	13,4	10,5	3,0
5,4	13,4	7,9	3,2
4,2	13,4	6,4	2,8
3,0	13,4	4,4	2,9
1,7	13,4	2,2	3,3
1,7	20	3,6	2,95
1,7	22	4,5	2,6
3,0	22	7,2	2,8
3,0	18	6,6	2,8
4,2	18	8,8	2,75
4,2	22	10,2	2,85
5,4	22	13,6	2,6
5,4	18	11,0	2,8
6,6	18	13,7	2,5
6,6	22	16,4	2,8
Promedio:			$(2,80 \pm 0,06) \times 10^{-10}$

Tabla 6.2: Resultados de los decaimientos individuales del ajuste de todos los experimentos llevados a cabo con O_3 con el mecanismo mostrado en la Tabla 6.1. El error en el valor promedio es sólo estadístico (intervalo de confianza del 95%).

El valor promedio de la constante de velocidad obtenida para la *reacción 6.4* después del ajuste de todos los experimentos es $k_{6.4} = (2,80 \pm 0,06) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Debe mencionarse que los experimentos llevados a cabo usando H_2O_2 como precursor de radicales $\cdot\text{OH}$, permite realizar las determinaciones cinéticas sin las complicaciones debidas a las

reacciones 6.14 y 6.17. En estos casos se encontró que la constante de velocidad para la reacción 6.4 está en excelente acuerdo con la obtenida usando O_3 como precursor de $^\bullet\text{OH}$.

Sin embargo, tanto cuando se utilizó ozono o H_2O_2 como precursor de radicales $^\bullet\text{OH}$, la determinación de la constante de velocidad de la *reacción 6.4* depende de que tan bien se puede determinar la concentración de $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$, ya que cualquier error en esta determinación resulta directamente en un error proporcional en la constante de velocidad.

Esta constante de velocidad es muy rápida ($k_{6.4} = 2,8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y resulta independiente de la presión. Este valor tan alto sugiere que la reacción debería ser incorporada en los modelos de química atmosférica, ya que podría tener un impacto en zonas donde las concentraciones de NO_x son bajas, debido a que el tiempo de vida de los radicales peróxido aumenta haciendo posible otras vías de reacción.

6.3 Referencias

- (1) Archibald, A. T.; Petit, A. S.; Percival, C. J.; Harvey, J. N.; Shallcross, D. E. *Atmos. Sci. Lett.* **2009**, *10*, 102.
- (2) Saunders, S. M.; Jenkin, M. E.; Derwent, R. G.; Pilling, M. J. *Atmos. Chem. Phys.* **2003**, *3*, 161.
- (3) Farago, E.; Viskolcz, B.; Schoemaeker, C.; Fittschen, C. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 12802.
- (4) Vaghjiani, G. L.; Ravishankara, A. R. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 996.
- (5) Thiebaud, J.; Aluculesei, A.; Fittschen, C. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 186101.
- (6) Parker, A.; Jain, C.; Schoemaeker, C.; Fittschen, C. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2009**, *96*, 291.
- (7) Jain, C.; Morajkar, P.; Schoemaeker, C.; Viskolcz, B.; Fittschen, C. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 10720.
- (8) Holscher, D.; Fockenberg, C.; Zellner, R. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 716.
- (9) Gilles, M. K.; Turnipseed, A. A.; Talukdar, R. K.; Rudich, Y.; Villalta, P. W.; Huey, L. G.; Burkholder, J. B.; Ravishankara, A. R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14005.
- (10) Teruel, M. A.; Dillon, T. J.; Horowitz, A.; Crowley, J. N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 2172.
- (11) Parker, A.; Jain, C.; Schoemaeker, C.; Szriftgiser, P.; Votava, O.; Fittschen, C. *Appl. Phys. B* **2011**, *103*, 725.
- (12) Selzer, E. A.; Bayes, K. D. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 392.
- (13) Fernandes, R. X.; Luther, K.; Troe, J. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4442.
- (14) Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Rossi, M. J.; Troe, J. *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 1461.
- (15) Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Rossi, M. J.; Troe, J. *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, *6*, 3625.
- (16) Zellner, R.; Hartmann, D.; Karthaeuser, J.; Rhaesa, D.; Weibring, G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1988**, *84*, 549.
- (17) Dillon, T. J.; Tucceri, M. E.; Crowley, J. N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 5185.
- (18) Dillon, T. J.; Tucceri, M. E.; Crowley, J. N. *Chem Phys Chem* **2010**, *11*, 4011.
- (19) Keiffer, M.; Miscampbell, A. J.; Pilling, M. J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1988**, *84*, 505.
- (20) Fittschen, C.; Delcroix, B.; Gomez, N.; Devolder, P. *J. Chim. Phys.* **1998**, *95*, 2129.
- (21) Baulch, D. L.; Cobos, C. J.; Cox, R. A.; Frank, P.; Hayman, G.; Just, T.; Kerr, J. A.; Murrells, T.; Pilling, M. J.; et al. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1994**, *23*, 847.
- (22) Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Rossi, M. J.; Troe, J. *Atmos. Chem. Phys.* **2007**, *7*, 981.
- (23) Hippler, H.; Rahn, R.; Troe, J. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 6560.
- (24) Jenkin, M. E.; Cox, R. A. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3229.
- (25) Enami, S. e. a. *J. Phys. Chem. A* **2006**.
- (26) Bale, C. S. E.; Canosa Mas, C. E.; Shallcross, D. E.; Wayne, R. P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 2164.

*RESUMEN
Y
CONCLUSIONES*

7

A lo largo de este trabajo de tesis se logró sintetizar y caracterizar cuatro peroxinitratos nuevos, uno hidrogenado ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)OONO}_2$, PEFN) y tres pertenecientes a la familia de los alquil fluorados, $\text{C}_2\text{F}_5\text{OONO}_2$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{OONO}_2$ y $\text{C}_4\text{F}_9\text{OONO}_2$.

El motivo que nos llevó a estudiar estos peroxinitratos surgió como consecuencia de que todos ellos pueden formarse en la degradación de compuestos de uso industrial, y que pueden tener tiempos de vida relativamente largos, lo que lleva a que sean transportados largas distancias, contribuyendo a contaminar lugares remotos o la estratósfera.

Se estableció una vía de síntesis para el PEFN, la cual consistió en la fotooxidación del formiato de etilo iniciada por átomos de Cl. Los átomos de Cl permiten establecer una vía de síntesis más limpia que la que se generaría con el radical $\cdot\text{OH}$, si bien en la atmósfera el principal oxidante es este radical.

Se obtuvieron las secciones eficaces de absorción IR y UV para el PEFN, su constante de descomposición térmica, parámetros cinéticos y finalmente los tiempos de vida térmico y fotoquímicos. Este peroxinitrato presenta un tiempo de vida térmico similar al del PAN ($\text{CH}_3\text{C(O)OONO}_2$), por lo que se podría decir que, de formarse en la degradación atmosférica del formiato de etilo (un compuesto usado extensivamente como fungicida y pesticida), podría existir en la atmósfera y ser tan estable como el PAN.

Respecto a la familia de alquil peroxinitratos fluorados $\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{OONO}_2$, $x=2-4$, todos ellos fueron sintetizados a partir de la fotólisis del correspondiente precursor a $\lambda=254\text{ nm}$, en presencia de O_2 y NO_2 . En el caso de $x=2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$, el estudio fotoquímico del precursor utilizado ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)Cl}$), mostró que los productos formados dependen de la disponibilidad de NO_2 en el sistema, es decir de la cantidad de NO_x presente en diferentes ambientes. El $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$ (HFPN), se sintetizó a partir de la fotooxidación de ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C(O)})_2\text{O}$ (HFBA) en presencia NO_2 , y el $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$ a partir del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$.

Estos nuevos peroxinitratos podrían formarse en la degradación atmosférica de ciertos HCFCs, como por ejemplo del HCFC-225ca ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$), HFC-227a ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}$) y formiato de n-perfluoropropilo $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OC(O)H}$, dado que contienen el fragmento perfluorado correspondiente.

En la caracterización de esta familia se observan ciertas tendencias. La *Figura 7.1* muestra las secciones eficaces de absorción UV para $x=1-4$, notándose que éstas disminuyen a medida que aumenta la longitud de la cadena alquílica.

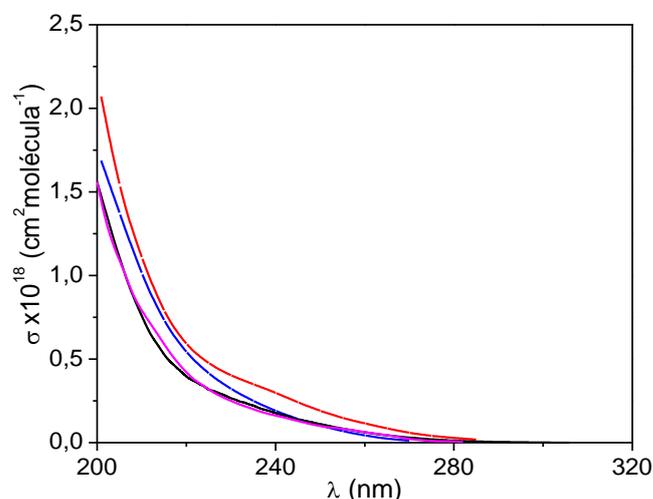


Figura 7.1: Sección eficaz de absorción UV. (—) CF_3OONO_2 , (—) $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$, (—) $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$ y (—) $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$.

Por otra parte, estos peroxinitratos poseen bandas de absorción IR características: un pico intenso alrededor de 1760 cm^{-1} que corresponde al estiramiento antisimétrico del NO_2 , picos en la zona de $1400\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ asociados a los estiramientos de los grupos CF_3 y al estiramiento simétrico del NO_2 , y la banda característica de los peróxido a $790\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la deformación de NO_2 . Sin embargo, cada uno de ellos posee una estructura particular, lo que lleva a que posean ciertos picos que permiten distinguirlos entre sí tal como puede observarse en la *Figura 7.2*. El $\text{C}_2\text{F}_5\text{OONO}_2$ presenta su banda característica a 1085 cm^{-1} , en tanto que el $\text{C}_3\text{F}_7\text{OONO}_2$ a 1126 y otra a 996 (estiramiento O—O) cm^{-1} , y el $\text{C}_4\text{F}_9\text{OONO}_2$ a 1145 cm^{-1} . Éstas corresponden a las diferentes vibraciones del grupo CF_3 de la molécula y fueron de esencial importancia en su estudio y caracterización. Todos los espectros obtenidos experimentalmente fueron comparados con los que se obtuvieron mediante cálculos teóricos, encontrándose una buena concordancia en todos los casos.

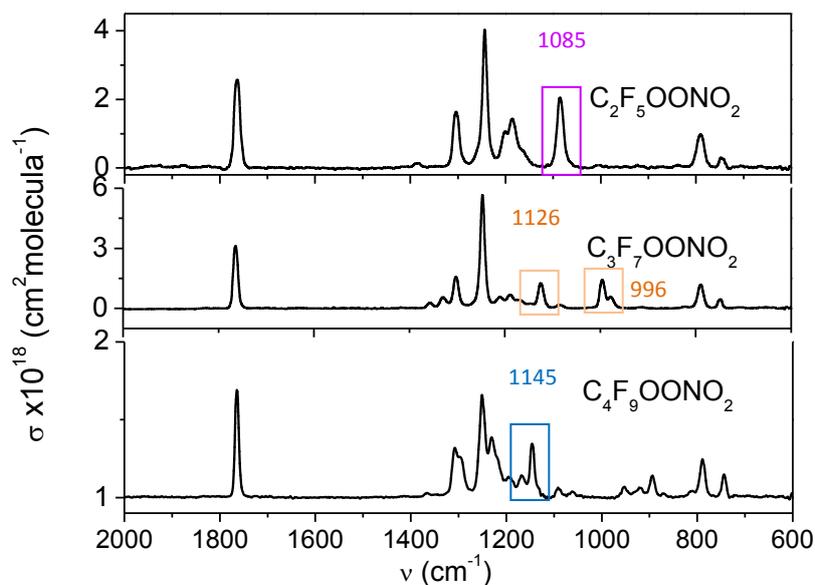


Figura 7.2: Espectros IR del $C_2F_5OONO_2$, $C_3F_7OONO_2$ y $C_4F_9OONO_2$.

En la Figura 7.3 se muestran los perfiles de tiempo de vida térmicos obtenidos para estos tres peroxinitratos, junto con los correspondientes al CF_3OONO_2 para su comparación.

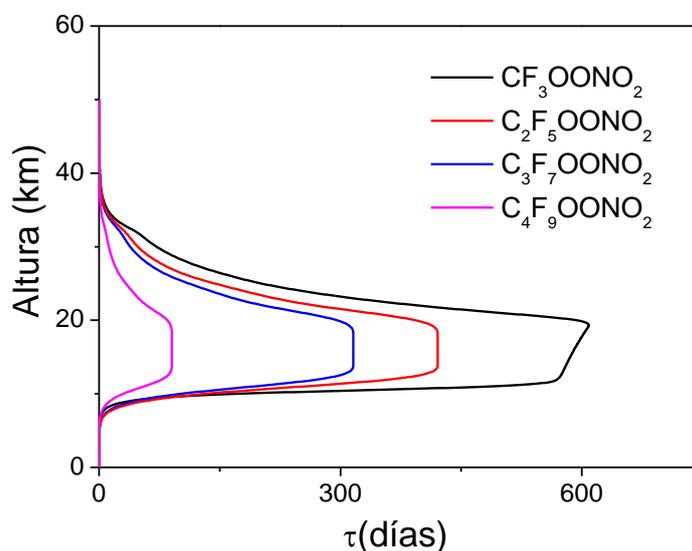


Figura 7.3: Perfil de tiempo de vida térmico para la familia $C_xF_{2x+1}OONO_2$, $x=1-4$.

Se observa que los tiempos de vida térmico disminuyen con la longitud del grupo alquilo. Dicho en otras palabras, a medida que el peroxinitrato se hace más grande se incrementa su inestabilidad, lo cual está de acuerdo con el hecho de que la E_a disminuye a medida que aumenta

la longitud del grupo alquilo. Se observa que todos ellos muestran tiempos de vida del orden de minutos a alturas de la tropósfera libre, mientras que más allá de los 5 km y hasta 20 km de altura, sus estabildades se incrementan alcanzando valores cercanos a un año. A mayores alturas el tiempo de vida comienza a decrecer nuevamente, de acuerdo al perfil térmico de la atmósfera.

Respecto a sus tiempos de vida fotoquímico, en todos los casos éstos comienzan a ser importantes a alturas mayores de los 15 km, a excepción del $C_3F_7OONO_2$, en donde el tiempo de vida mostró estar controlado exclusivamente por el proceso de ruptura térmica.

La *Figura 7.4* muestra la comparación de los tiempos de vida del $C_3F_7OONO_2$ con los del PAN. Como se observa, el tiempo de vida de este peroxinitrato fluorado es mayor que el del PAN.

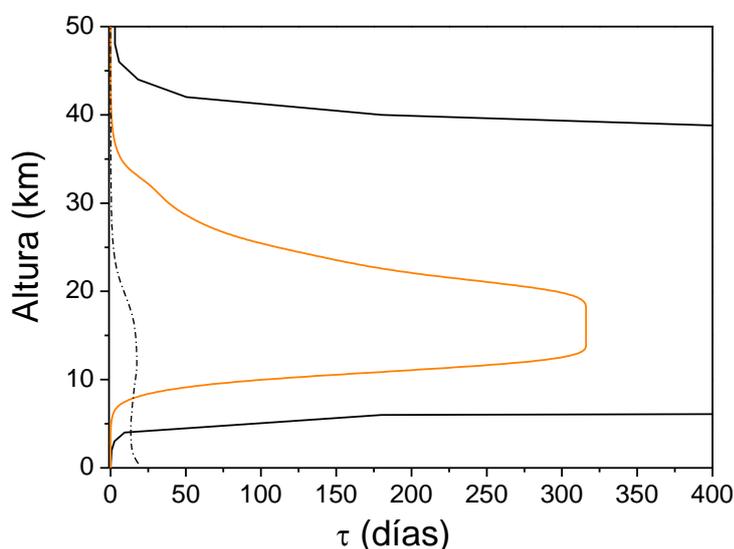


Figura 7.4: Tiempo de vida térmico del PAN (—) y $C_3F_7OONO_2$ (—). (---) Tiempo de vida fotoquímico del PAN.

Teniendo en cuenta los perfiles de tiempo de vida mostrados para los alquil peroxinitratos fluorados, su comparación con los del PAN, y que éste es uno de los peroxinitratos más estables que existen en la atmósfera, estos nuevos peroxinitratos podrían actuar como especies reservorias.

La constante de velocidad entre los radicales metil peróxido y $\cdot OH$ utilizando espectroscopia de cavidad resonante fue medida por primera vez, obteniéndose un valor de $2,8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, que resultó independiente de la presión. Este valor tan alto sugiere que

esta reacción debería ser incorporada en los modelos de química atmosférica, ya que tendrá un impacto que no es despreciable en la composición de la atmósfera, especialmente en zonas remotas, en las que las concentraciones de NO_x son bajas y el tiempo de vida de los radicales peróxido aumenta, haciendo posible otras vías de reacción.

Se necesitan más estudios de laboratorio para determinar las constantes de velocidad de radicales peróxido de cadena más larga con el radical $\cdot\text{OH}$, y de ser posible, determinar los productos de reacción. También es necesario llevar a cabo cálculos *ab initio* con el fin de comprender el mecanismo de esta reacción, determinar cuál sería la vía mayoritaria y los rendimientos de formación de productos.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo contribuyen a un mejor conocimiento de la química atmosférica, tanto en lo referente a la caracterización de peroxinitratos que pueden formarse a partir de la degradación de compuestos de uso industrial, como en el aporte al modelado de la química mediante la incorporación de nuevas reacciones.

Nuestros estudios han dado lugar a las siguientes publicaciones en revistas internacionales:

- *“Characterization of peroxy ethoxyformyl nitrate, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)OONO}_2$ ”.*

Adriana G. Bossolasco, Fabio E. Malanca, y Gustavo A. Argüello. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 221 (2011) 58–63.

- *“Photooxidation of $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)Cl}$ in the presence of NO_2 . Synthesis and characterization of pentafluoroethyl peroxyxynitrate, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OONO}_2$ ”.* **Adriana G. Bossolasco**, Fabio E. Malanca* and Gustavo A. Argüello. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 231 (2012) 45-50.

-*“Mechanism of photooxidation of Heptafluorobutyl anhydride in the presence of NO_2 . Synthesis and characterization of heptafluoropropyl peroxyxynitrate, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OONO}_2$ ”.* **Adriana G. Bossolasco**, Fabio E. Malanca, Maximiliano B. Paci, and Gustavo A. Argüello. *Journal of Physical Chemistry A*. 116 (2012) 9904-9910.

-*“Rate Constant of the Reaction between CH_3O_2 and OH Radicals”.* **Adriana G. Bossolasco**, Eszter P. Faragó, Coralie Schoemaeker, Christa Fittschen. *Chemical Physics Letters*. 593 (2014) 7–13.

- *“Photolysis of CH_3CHO at 248 nm: Evidence of triple fragmentation from primary quantum yield of CH_3 and HCO radicals and H atoms”.* Pranay Morajkar, **Adriana Bossolasco**, Coralie Schoemaeker and Christa Fittschen. *The Journal of Chemical Physics*. 140 (2014) 214308.

-“A New Perfluorinated Peroxynitrate, $CF_3CF_2CF_2CF_2OONO_2$. Synthesis, Characterization and Atmospheric Implications”. **Adriana G. Bossolasco**, Jesús A. Vila, Maxi A. Burgos Paci, Fabio E. Malanca and Gustavo A. Argüello. *Chemical Physics*. 441 (2014) 11-16.

APÉNDICE

PROGRAMA UNIMOL

PROGRAMA RRM

Descripción de variables

Tarjeta de Entrada

Programa Unimol

Como se ha mencionado, el programa UNIMOL permite calcular la constante de velocidad para reacciones de descomposición unimolecular, y también puede ser usado para calcular velocidades para reacciones de recombinación.

Una reacción unimolecular térmica involucra el siguiente proceso:

-excitación colisional de la molécula reactante con una energía E' a un mayor nivel de energía E

-relajación colisional,

-conversión a productos, si la energía interna es suficientemente alta.

El valor de k_{uni} a cualquier presión y temperatura puede ser calculado exactamente resolviendo la siguiente ecuación:

$$-k_{uni}g(E) = [M] \int_0^{\infty} [R(E, E')g(E') - R(E', E)g(E)]dE' - k(E)g(E) \quad (A-1)$$

Donde $k(E)$ es el coeficiente de velocidad microscópico, $R(E, E')g(E')$ es el coeficiente de velocidad para la transferencia de energía colisional desde E' a E , $[M]$ es la concentración del gas diluyente, y la autofunción $g(E)$ es la población de moléculas con energía E . Alternativamente uno puede escribir $R(E, E')$ en términos de la probabilidad de transferencia de energía por colisión, $P(E, E')g(E')$ definido por:

$$P(E, E') = \frac{[M]R(E, E')}{\omega(E')} \quad (A-2)$$

donde $\omega(E')$ es la frecuencia de colisión. Aplicando la condición de normalización a A-2, es decir:

$$\int_0^{\infty} P(E, E')dE = 1 \quad (A-3)$$

se obtiene la ecuación A-4.

$$-k_{uni}g(E) = \omega \int_0^{\infty} [P(E, E')g(E') - P(E', E)g(E)]dE' - k(E)g(E) \quad (A-4)$$

El valor de k_{uni} a cualquier presión puede ser encontrado directamente desde la ecuación A-1 o A-4. A-4 recibe el nombre de ecuación maestra. El programa UNIMOL resuelve esta ecuación y de una manera más explícita ésta puede ser escrita como sigue:

$$k_{uni} = \frac{LQ_1^+ \exp(-E_0/k_B T)}{hQ_1 Q_2} \int_{E^+=0}^{\infty} \frac{W(E^+) \exp(-E^+/k_B T) dE^+}{1 + k_a(E^*)/\beta_c Z_{LJ}[M]} \quad (A-5)$$

$$k_a(E^*) = \frac{LQ_1^+ W(E^+)}{hQ_1 \rho(E^*)} \quad (A-6)$$

donde L es el factor estadístico; E^* la energía de vibración y rotación total; E^+ la energía total de un estado determinado; E_0 la energía de activación; Q_1^+ la función de partición para la rotación de A^+ ; Q_1 , la función de partición para la rotación de A; Q_2 , la función de partición para los modos no rotacionales; β_c la eficiencia de colisión; Z_{LJ} la frecuencia de colisión de Lennard-Jones; k_B la constante de Boltzmann; h la constante de Plank; [M] la concentración del gas baño; W (E^+) la suma de los estados; y $\rho(E^*)$ la densidad de estados.

El término Z_{LJ} que corresponde a la frecuencia de colisión del tipo Lenard- Jones, da cuenta de la influencia del gas diluyente M en la constante de velocidad, y se calcula como:

$$Z_{LJ} = N_A \sigma_{A-M}^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu_{A-M}}} \Omega_{A-M} \quad (A-7)$$

donde N_A es el número de Avogadro, A es el reactivo, y σ_{A-M} , es la distancia de colisión dada por la ecuación A-8

$$\sigma_{A-M} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_M) \quad (A-8)$$

En A-7 μ_{A-M} , es la masa reducida y Ω_{A-M} , es una integral colisional en el modelo de esferas rígidas, la cual es una función reducida de la temperatura $T^* = \frac{k_B T}{\epsilon_{A-M}}$, donde ϵ_{A-M} es la profundidad del pozo

Ω_{A-M} puede ser calculada como:

$$\Omega_{A-M} = (0,636 + 0,567 \log_{10} T^*)^{-1} \quad (A-9)$$

Todos los parámetros enumerados se pueden obtener a partir de los cálculos cuánticos a excepción de la eficiencia de colisión β_c , que se toma generalmente como un parámetro de ajuste entre cero y uno.

El programa UNIMOL está constituido por un conjunto de programas que permiten calcular por separado los diferentes parámetros necesarios para el cálculo de la constante de velocidad. El paquete llamado "FALLOFF" consta de dos programas principales. El primero es llamado "RRKM" y con este se llevan a cabo los cálculos de los parámetros de velocidad a altas presiones y se obtienen los valores del factor de colisión para k_{uni} y para la constante de velocidad a bajas presiones. En este programa se genera un archivo de salida que contiene todos los datos que serán usados en la solución de la ecuación maestra (A-4 o A-5). Los datos que se obtienen en el archivo de salida son: $\rho(E)$ y $k(E)$ y todos los valores de los parámetros necesarios en la solución de la ecuación maestra.

El segundo programa llamado "MASTER" resuelve A-5, calcula los valores de la constante en el límite de bajas presiones, la eficiencia de colisión (β), el factor de Lindemann-Hinshelwood (F_{LH}) y los factores de ensanchamiento para colisiones fuertes y débiles. También es usado para obtener los valores de k en la región de *fall-off* alrededor de presiones medias. Programas adicionales llamados GEOM y BRW también sirven para el cálculo de otros parámetros empleados en los cálculos de RRKM y los cuales no pueden ser obtenidos directamente por cálculos *ab-initio*.

En esta Tesis sólo se utilizaron los programas RRKM y MASTER para el cálculo de la constante de descomposición unimolecular de peroxinitratos en función de la presión y la temperatura. A continuación se presenta la estructura del programa RRKM en la cual se enumeran todos los datos que necesitan ser cargados, y un ejemplo de la tarjeta de entrada utilizada para el cálculo de la constante de descomposición del $C_3F_7OONO_2$.

Programa RRKM

Descripción de variables

Aclaración: Todos los nombres de las variables descriptas, provienen de su abreviación en inglés, las cuales han sido descriptas para su entendimiento.

1. Título

Hasta 80 caracteres

2. NN, INC, NP, NT, NCHAN, JAV

NN: nº de incrementos en la energía a ser usados en A-4

INC: intervalo de integración en la Ec. 23; usualmente 100 cm^{-1}

NP: nº de presiones a las cuales se quiere calcular k_{uni}

NT: nº de temperaturas a las cuales se quiere calcular k_{uni}

NCHAN: nº de canales de reacción

JAV: si JAV = 0, indica conservación del momento angular solo en el límite de altas presiones (usados para estados de transición rígidos); si JAV = 1, conservación total del momento angular incluido en el régimen de *fall-off* (usado para estados de transición tardíos); si JAV=2, se cumple lo mismo que para JAV=1 pero con rotaciones internas en el estado de transición restringidas por un potencial sinusoidal. Para JAV = 1 se tratan como rotores libres (usado para estados de transición de simple fisión de moléculas neutras o iones)

En nuestro trabajos usamos siempre JAV = 1. Entonces:

1. RCPL(IN),REQ(IN), IN = 1,NCHAN

RCPL: distancia de separación de los fragmentos en el estado de transición (Å);

REQ: longitud de enlace de equilibrio (Å).

Entradas 2 y 3 hacen un loop a través de I= 1, NCHAN

2. NV(IN)

Nº de puntos usados para ajustar el potencial de Morse en la curva $V(r)$, para la interacción entre las moléculas A y B para una simple fisión.

3. RVCH(IN,II),VCH(IN,II), II = 1,NV(IN)

Valores de r (Å) y $V(r)$ en kcal mol^{-1}

4. (JF(IN), IN = 1,NCHAN); NF

JF(IN): número de frecuencias en el estado de transición para el canal IN;

NF: numero de frecuencias en el reactante.

5. EOK(IN), IN = 1,NCHAN

Energía crítica E_0 (kcal mol⁻¹) para cada canal.

6. (SRC(IN), IN = 1,NCHAN), SRM

SRC(IN): σ/n para el estado de transición (s = número de simetría; n = número de isómeros ópticos).

SRM: igual a lo anterior pero para el reactante.

7. (BCMPLX(IN), IN = 1,NCHAN), BMOLEC

BCMPLX(IN): constante rotacional (cm⁻¹) para las rotaciones externas inactivas del estado de transición.

BMOLEC: los mismo a lo anterior pero para el reactante

8. (N(IN), IN = 1,NCHAN), NINTR

N(IN): nº de rotaciones activas (internas más externas) en el estado de transición, si el número se ingresa como un número negativo, implica un estado de transición lineal

NINTR: lo mismo a lo anterior pero para el reactante.

Entrada nº 9 hace un loop a través de IN = 1,NCHAN

9. (solo si $N(IN) > 0$) (BVEC(IN,J),SIGVC(IN,J),IRTDMC(IN,J), J = 1,N(IN))

Para la J-esima rotación activa del IN-esimo complejo activado.

BVEC(IN,J): constante rotacional (cm⁻¹);

SIGVC(IN,J): σ/n ;

IRTDMC(IN,J): dimension.

10. (solo si $NINTR > 0$) BVECM(J),SIGVCM(J),IRTDMM(J), J = 1,NINTR

Como en el punto 9, pero para la J-esima rotación activa del reactante

11. SGMA,WT1,WT2,EPS

SGMA: diámetro de la esfera rígida o de Lennard-Jones (Å) para la interacción reactante-gas diluyente.

WT1: peso molecular del reactante (a.m.u.).

WT2: peso molecular del gas baño (a.m.u.);

EPS: si es negativo, se usara el modelo de colisiones de esferas rígidas. Si es positivo, se usara un foso de potencial de Lennard-Jones para calcular la frecuencia de colisión (w).

Entrada nº 12 hace un loop a través de $IN = 1, NCHAN$

12. $NC(IN,I), JC(IN,I), I = 1, JF(IN)$

$NC(IN,I)$: frecuencias vibracionales (cm^{-1}) del I-ésimo oscilados del IN-ésimo complejo activado.

$JC(IN,I)$: degeneración del I-ésimo oscilador del IN-ésimo complejo activado.

13. $NM(I), JM(I), I = 1, NCHAN$

Como la entrada nº 12 pero para el reactante

Las siguientes entradas se usan en todos los casos:

14. $PRESS(I), I = 1, NP$

Lista de presiones (torr).

15. $TEMP(I), I = 1, NT$

Lista de temperaturas (K); en orden creciente

Luego de correr este programa se genera un archivo de salida que sirve como entrada para el programa MASTER que es el que finalmente arroja el valor de las constantes a todas las presiones y temperaturas elegidas.

A continuación se muestra un ejemplo de la tarjeta de entrada utilizada para el cálculo de la constante de RRKM para el $\text{C}_3\text{F}_7\text{OONO}_2$.

PROGRAMA RRKM- TARJETA DE ENTRADA

CF3CF3CF2OONO2 --> CF3CF2CF2OO + NO2		
300 100 6 1 1 1		(NN, INC, NP, NT, NCHAN, JAV)
3.0 1.56		(RCPL(IN),REQ(IN))
13		(NV(IN))
1.4 18.47	}	r, V(r)
1.56 0.0000		
1.72 8.27722		
1.88 15.44759		
2.04 18.62771		
2.2 19.8664		
2.36 20.32987		
2.52 20.50089		
2.68 20.56369		
2.84 20.5867		
3.0 20.59513		
3.38 20.59955		
3.56 20.59986		
38 39		
20.6		E ₀ K(IN)
2 1		SRC(IN), SRM
-0.008 -0.0114		BCMPLX(IN), BMOLEC
1 1		N(IN), NINTR
0.042 1 1		BVEC(IN,J), SIGVC(IN,J), IRTDMC(IN,J), para el estado de transición
0.045 1 1		BVEC(IN,J), SIGVC(IN,J), IRTDMC(IN,J), para el reactante
5.0 247 28 164		SGMA,WT1,WT2,EPS
1620 1	}	Frecuencias vibracionales para el ET, degeneración
1278 1		
1249 1		
1244 1		
1175 1		
1155 1		
1131 1		
1127 1		
1101 1		
1081 1		
987 1		
856 1		
770 1		

712	1
682	1
623	1
579	1
532	1
518	1
511	1
428	1
362	1
343	1
328	1
317	1
315	1
277	1
217	1
212	1
207	1
177	1
122	1
100	1
92	1
83	1
51	1
28	1
22	1
1775	1
1311	1
1266	1
1241	1
1170	1
1157	1
1131	1
1106	1
1094	1
1083	1
937	1
896	1
788	1
772	1
712	1
690	1
647	1
619	1
578	1
535	1
529	1
511	1
457	1

Frecuencias vibracionales para el ET, degeneración

Frecuencias vibracionales para el reactivo, degeneración

443 1
357 1
339 1
315 1
291 1
276 1
242 1
218 1
211 1
192 1
134 1
86 1
66 1
57 1
37 1
20 1

Frecuencias vibracionales para el reactivo, degeneración

1.0e-5 1.0e-2 1.0 10.0 100.0 500.0
285.0

Presiones
Temperatura

GLOSARIO

A: Factor pre-exponencial	LIF: Fluorescencia Inducida por Láser
AOM: Modulador Óptico Acústico	MPAN: Peroximetacrilóil nitrato
APAN: Peroxiacrilóil nitrato	MTBE: Metil <i>ter</i> -butil éter
CFCs: Clorofluorocarbonos	NOx: óxidos de nitrógeno (NO ₂ + NO)
COVs: Compuestos Orgánicos Volátiles	ODP: Ozone Depletion Potential
cw-CRDS: continuous wave- Cavity Ring Down Spectroscopy	OPERA: Optimal Estimation Retrieval Algorithm
DFT: Teoría del Funcional de la Densidad	OPUS: Software espectroscópico, utilizado para la adquisición y procesamiento de espectros IR.
E_a: Energía de Activación	PAN: Peroxi acetil nitrato
ENVISAT: ENVIronmental SATellite	PBzN: Peroxi benzoil nitrato
ETBE: Etil <i>ter</i> -butil éter	PCR: Marca comercial de fabricación de Freones
FE: Formiato de etilo	PEFN: Peroxietoxi formil nitrato
FTIR: Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier	PFEN: Pentafluoroetil peroxinitrato
HCFC-124: CF ₃ CHFCl	PMN: Peroximetoxi nitrato
HCFC-141b: CF ₃ CHCl ₂	PMT: Tubo fotomultiplicador
HCFC-225ca: CF ₃ CF ₂ CHCl ₂	PnBN: Peroxi n-butil nitrato
HCFC-235ca: CF ₃ CF ₂ CH ₂ Cl	PPN: Peroxi propionil nitrato
HCFCs: Hidroclorofluorocarbonos	RRK: Rice-Ramsperger-Kassel
HFBA: Anhídrido Heptafluorobutírico	RRKM: Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus
HFC-227ca: CF ₃ CF ₂ CF ₂ H	SEP: Superficie de Energía Potencial
HFC-23: CF ₃ H	TUV: Modelo para el cálculo de tiempos de vida fotoquímicos (Tropospheric Ultra-Violet)
HFC-245cb: CF ₃ CF ₂ CH ₃	u.a: Unidades arbitrarias.
HFC-329p: CF ₃ CF ₂ CF ₂ CF ₂ H	UNIMOL: Modelo utilizado para el cálculo de las constantes de descomposición térmicas
HFCs: Hidrofluorocarbonos	UV: Ultravioleta
HFES: Hidrofluoroeteres	λ: Longitud de onda
HFPN: Heptafluoropropil peroxinitrato	ν: Número de onda
HPAN: Hidroxiacetil peroxinitrato	σ: Sección eficaz de absorción
IR: Infrarrojo	
KINTECUS: Modelo cinético	