

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS



Oxidación de alcoholes cíclicos alifáticos
por el radical OH bajo condiciones atmosféricas
quasi-reales

Autora: Lic. Garavagno, María de los Ángeles

Director: Prof. Dr. Gustavo A. Pino

El presente trabajo de Tesis Doctoral fue realizado en:

INFIQC

Departamento de Físicoquímica

Facultad de Ciencias Químicas

Centro Láser de Ciencias Moleculares

UNC

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

Prof. Dr. Gustavo A. Pino
(Director)

Dra. Patricia Ortiz
(Miembro de Comisión)

Dra. Viviana Nicotra
(Miembro de Comisión)

Dr. Ramón Asís
(Miembro de Comisión)

Dra. María Eugenia Tucceri
(Evaluadora Externa)

Los científicos pueden plantear los problemas que afectarán al medio ambiente con base en la evidencia disponible. Sin embargo, su solución no es la responsabilidad de los científicos, sino de la sociedad en su totalidad

Dr. Mario Molina

Premio Nobel de química 1995

AGRADECIMIENTOS

Quiero iniciar expresando mi más profundo amor por la Universidad Nacional de Córdoba y la Facultad de Ciencias Químicas, a quienes le agradezco por brindarme el espacio en el cual desarrollé este trabajo de tesis. A su vez, agradezco profundamente el aporte de FONCyT y CONICET, quienes financiaron mi beca doctoral.

A Gustavo, quien confió en mí para el desarrollo de este trabajo y me enseñó incontables e invaluable conocimientos para mi formación profesional. Raúl, este mismo agradecimiento es totalmente dicho y sentido para vos también.

A mis compañeros de grupo, del instituto y de la Facultad, muchos de ellos grandes amigos. Gracias por permitirme formar parte de su vida y alegrar la mía con su presencia.

Por último, pero sin ellos no hubiera sido capaz de lograrlo, a mi familia. Decir que son los pilares de mi vida es pequeño comparado a lo representan. Fede, compañero de ésta y mil vidas más, gracias infinitas por tu ayuda y estar presente en todas sus formas posibles.

Índice

CAPÍTULO 1: Introducción a la química de la atmósfera.....	1
1.1 Descripción, composición y estructura de la atmósfera.....	3
1.2 Contaminación ambiental.....	6
1.2.1 Compuestos de nitrógeno.....	7
1.2.2 Compuestos orgánicos volátiles (COVs).....	9
1.3 Radical hidroxilo(\bullet OH).....	11
1.4 Implicancias del vapor de agua en la química de la tropósfera.....	16
1.5 Objetivos de la tesis.....	19
1.6. Bibliografía.....	20
CAPÍTULO 2: Fundamentos metodológicos	25
2.1 Introducción.....	27
2.2 Método cinético relativo.....	27
2.2.1 Fundamento teórico.....	28
2.2.2 Sistema experimental.....	30
2.2.2.a Sistema de manipulación de reactivos.....	31
2.2.2.b Cámara de simulación de condiciones atmosféricas.....	33
2.2.2.c Sistema de detección.....	34
2.2.2.d Sistema de generación de radicales \bullet OH.....	35
2.2.3 Experimentos de control	36
2.2.4 Cuantificación de la humedad relativa ambiente (%H _R).....	37
2.3 Micro-Extracción en Fase Sólida (SPME).....	40
2.3.1 Determinación del rendimiento de productos primarios de reacción.....	42
2.4 Métodos teóricos en cinética química.....	44
2.4.1 Metodología.....	50
2.4.2 Cálculo del coeficiente de velocidad.....	52
2.4.3 Teoría del estado de transición.....	53
2.5 Bibliografía.....	57

CAPÍTULO 3: Cinética y mecanismo de la reacción de oxidación de ciclobutanol por el radical $\bullet\text{OH}$61

3.1	Introducción.....	63
3.2	Condiciones experimentales.....	64
3.3	Resultados experimentales.....	67
3.3.1	Determinación del coeficiente de velocidad.....	67
3.3.2	Identificación y cuantificación de los productos primarios de la reacción entre cButOH y el radical $\bullet\text{OH}$	68
3.3.2.a	Identificación y determinación del rendimiento de productos en atmósfera limpia	69
3.3.2.b	Identificación y determinación del rendimiento de productos en atmósfera contaminada con NO.....	73
3.4	Resultados computacionales.....	84
3.4.1	Estructuras y población de los conformeros de ciclobutanol.....	84
3.4.2	Estudio de los caminos de reacción.....	87
3.4.3	Estimación teórica del coeficiente de velocidad global y rendimientos teóricos de reacción.....	93
3.5	Discusión.....	96
3.5.1	Coeficiente de velocidad teórico vs. experimental.....	96
3.5.2	Mecanismo de reacción propuesto.....	99
3.5.3	Modelado cinético del mecanismo de reacción propuesto.....	100
3.6	Conclusiones.....	106
3.7	Bibliografía.....	108

CAPÍTULO 4: Efecto de la humedad sobre la oxidación de alcoholes cíclicos alifáticos por el radical $\bullet\text{OH}$111

4.1	Introducción.....	113
4.2	Condiciones experimentales.....	115
4.3	Resultados experimentales.....	119
4.3.1	Determinación de los coeficientes de velocidad de reacción entre	

alcoholes cíclicos saturados y el radical $\bullet\text{OH}$ a distintas humedades	119
4.4 Resultados computacionales.....	123
4.4.1 Estructura y estabilidad de los complejos de equilibrio (CE) entre cButOH y H_2O y entre $\bullet\text{OH}$ y H_2O	125
4.4.2 Estudio de los caminos de reacción entre cButOH y el radical $\bullet\text{OH}$ en ausencia y presencia de agua.....	127
4.5 Discusión.....	131
4.6 Conclusiones.....	136
4.7 Bibliografía.....	138
<i>CAPÍTULO 5: Conclusiones generales y perspectivas.....</i>	<i>141</i>
5.1. Bibliografía.....	146
<i>Información suplementaria.....</i>	<i>147</i>
Anexo I: Parámetros instrumentales utilizados en CG-FID para las determinaciones cinéticas de los cROH's.....	147
Anexo II: Curvas de calibración en CG-FID por inyección directa de gas para determinaciones del coeficiente de velocidad.....	148
Anexo III: Parámetros experimentales e instrumentales optimizados para la cuantificación de los productos de la reacción entre cButOH y el radical $\bullet\text{OH}$	151
Anexo IV: Curvas de calibración por SPME utilizando CG-FID y CG-MS para la cuantificación de los productos de la reacción: cButOH + $\bullet\text{OH}$	152
Anexo V: Validación del Funcional BHandHLYP.....	154
Anexo VI: Determinación de los coeficientes de velocidad para la reacción de cROH's + $\bullet\text{OH}$ en función de $\%H_R$	159



Capítulo 1

Introducción a la química de la atmósfera



1.1 Descripción, composición y estructura de la atmósfera

La química atmosférica estudia los compuestos químicos presentes en la atmósfera, su origen, distribución, transformación en otros compuestos y finalmente, su remoción. Estas sustancias pueden estar en el estado gaseoso, líquido o sólido.

La composición de la atmósfera está dominada por los gases N_2 y O_2 en proporciones que se mantienen invariables en el espacio hasta altitudes de aproximadamente 100 km. Todos los restantes compuestos presentes son minoritarios, con muchos de ellos presentes, incluso, en cantidades trazas.

En la tabla 1.1 se muestra la composición química actual de la atmósfera a nivel superficial. Como puede verse, más del 99,9% de la atmósfera está conformada por compuestos químicos que permanecen constantes a cualquier altitud: N_2 (78,1 %), O_2 (20,9 %) y Ar (0,93 %).^[1] Excluyendo el vapor de agua, los otros constituyentes minoritarios CO_2 , O_3 , etc., comprenden el 1% restante de la atmósfera, pero a pesar de sus abundancias muy pequeñas, las especies traza como el vapor de agua y el O_3 tienen un rol clave en el balance de energía de la Tierra mediante la participación en procesos radiativos. Algunas de estas especies son creadas y destruidas en regiones particulares y/o están estrechamente vinculadas con los fenómenos de transporte; debido a esto, la concentración de estos compuestos minoritarios es altamente variable.^[2]

Tabla 1.1: Composición química actual de la atmósfera a nivel superficial.^[1]

	Componentes gaseosos	Volumen en %
Permanentes	nitrógeno (N ₂)	78,08
	oxígeno (O ₂)	20,95
	argón (Ar)	0,93
	helio (He)	5,2 x 10 ⁻⁴
	neón (Ne)	1,8 x 10 ⁻³
	criptón (Kr)	1,1 x 10 ⁻⁴
	xenón (Xe)	8,7 x 10 ⁻⁶
Variabes	dióxido de carbono (CO ₂)	0,03
	metano (CH ₄)	1,5 x 10 ⁻⁴
	hidrógeno (H ₂)	5 x 10 ⁻⁵
	monóxido de dinitrógeno (N ₂ O)	2 x 10 ⁻⁶
	ozono (O ₃)	2 x 10 ⁻⁷
Muy variables	agua (H ₂ O)	0-5
	monóxido de carbono (CO)	1 x 10 ⁻⁵
	Amoníaco (NH ₃)	6 x 10 ⁻⁷
	dióxido de nitrógeno (NO ₂)	1 x 10 ⁻⁷
	dióxido de azufre (SO ₂)	2 x 10 ⁻⁸
	Sulfuro de hidrógeno (H ₂ S)	2 x 10 ⁻⁸
	Compuestos orgánicos volátiles (COVs)	2 x 10 ⁻⁶

Al tratar la química atmosférica es conveniente separar la discusión en diferentes sistemas químicos o regiones de la atmósfera, las cuales pueden ser descritas por sus característicos gradientes verticales de temperatura y dividirse en cuatro: tropósfera, estratósfera, mesósfera y termósfera (ver figura 1.1).^[2] En este trabajo de tesis la atención está exclusivamente dirigida a la tropósfera y por este motivo, en los próximos párrafos sólo se describe esta región.

La tropósfera es la región más baja de la atmósfera, extendiéndose desde la superficie terrestre hasta la tropopausa, que se encuentra alrededor de unos 10 a 18 km de altura, dependiendo de la latitud. Cerca del 90 % de la masa atmosférica se encuentra en esta región.^[2] Parte de la radiación solar que llega a la tropósfera es absorbida por la superficie terrestre y luego es re-emitada a la atmósfera calentando la masa de aire cercana a la superficie y produciendo un gradiente de temperatura negativo a medida que aumenta la altura de la columna de aire. Este gradiente de temperatura negativo

conduce a un rápido movimiento vertical de los gases por convección, lo cual favorece a que todas las especies estén bien mezcladas en esta región y sean transportadas a la tropopausa en cuestión de días; la velocidad de transporte depende de las condiciones atmosféricas. Esencialmente, todo el vapor de agua, nubes y precipitaciones se dan en la tropósfera, lo cual provee un importante mecanismo de eliminación de contaminantes de la atmósfera. [2]

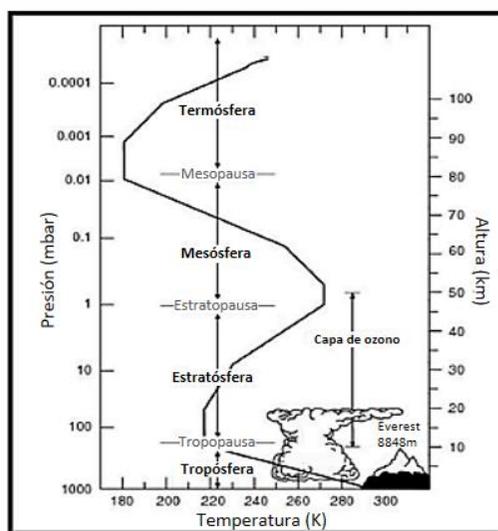
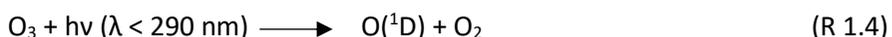
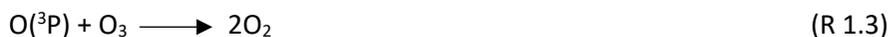


Figura 1.1: Representación de las capas de la atmósfera según el gradiente de temperatura.

El intercambio de materia entre la tropósfera y la estratósfera está limitado a las especies poco reactivas, debido a que se genera una barrera invisible entre ambas regiones concebida por una inversión térmica. La razón de este cambio se le atribuye a una serie de reacciones fotoquímicas conocidas como el ciclo de Chapman, [2] las cuales involucran a las moléculas de O_3 y O_2 .

Este ciclo es responsable de la concentración estacionaria de O_3 en la estratósfera. Este compuesto químico es esencial para la vida en la Tierra, porque absorbe la radiación solar de alta energía a longitudes de onda entre 200 nm y 300 nm y débilmente en la región visible. A longitudes de onda cercanas a 310 nm el O_3 se disocia en $O_2 (^1\Delta_g)$ y $O (^1D)$, ambos electrónicamente excitados. La reacción (R 1.2) libera energía

en forma de calor, ya que para la formación de O₃ es necesario que éste sea estabilizado por colisiones con un tercer cuerpo (R 1.2). Además, el exceso de energía disponible luego de la absorción de radiación en la reacción (R 1.4) también es liberada como calor. Estas dos reacciones son las responsables del incremento de temperatura en la estratósfera. [2]



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

1.2 Contaminación ambiental

Un contaminante atmosférico es toda aquella sustancia que se encuentra en la atmósfera en concentración tal que puede ser nociva para la salud, perjudicial para la vida animal o vegetal y ser capaz de dañar los recursos naturales o alterar el equilibrio ecológico de la zona. [3]

Los contaminantes pueden clasificarse, atendiendo en su origen, en biogénicos o antropogénicos. Los primeros de éstos mencionados son generados únicamente por fuentes naturales, tales como erupciones volcánicas, incendios forestales, descomposición de la materia orgánica en el suelo, entre otras; mientras que los contaminantes antropogénicos son consecuencia directa de las actividades humanas. [3]

La clasificación anterior puede subdividirse, a su vez, en contaminantes primarios si su presencia en la atmósfera es consecuencia de la emisión directa de las fuentes (tanto biogénicas como antropogénicas) o en contaminantes secundarios generados a partir de procesos químicos y/o fotoquímicos que sufren los contaminantes primarios. En algunas ocasiones, los contaminantes secundarios son causantes de problemas de contaminación más graves que la sustancia que dio su origen, como ocurre con la contaminación fotoquímica y la destrucción del ozono estratosférico.

Del gran número de contaminantes existentes en el aire, sólo cuatro grupos son los responsables de más del 90% de la contaminación atmosférica; ellos son: óxidos de carbono, compuestos de azufre y de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles (COVs). En este trabajo de tesis nos concentramos en los dos últimos grupos, por lo cual las generalidades de los procesos atmosféricos de este tipo de compuestos se describen a continuación.

1.2.1 Compuestos de nitrógeno

El constituyente mayoritario de la atmósfera, nitrógeno molecular, es prácticamente inerte y no interviene en la química de la atmósfera. Sin embargo, los óxidos de nitrógeno (NO y NO_2) tienen gran relevancia tanto en la química de la tropósfera como de la estratósfera y la suma de ellos se define como NO_x . Por otra parte, se encuentran diversas especies reactivas conteniendo nitrógeno en la atmósfera, entre las que pueden mencionarse a HNO_3 , HONO , NO_3 , nitratos orgánicos, entre muchos otros.

Fuentes naturales de formación de NO_x , en particular de NO , son la quema de biomasa, procesos mediados por bacterias presentes en el suelo y la oxidación de amoníaco debido a procesos fotoquímicos en los océanos y por algunas plantas terrestres. ^[4]

La especie mayoritaria procedente de emisiones antropogénicas es NO, el cual se genera en los procesos de combustión cuando el N₂ y el O₂ del aire reaccionan a altas temperaturas.

No obstante, la presencia de NO siempre se encuentra asociada a la generación, por procesos oxidativos, de NO₂. Éste último compuesto puede reaccionar en la estratósfera debilitando la capa de ozono para caer finalmente al suelo en forma de HNO₃ (uno de los principales componentes de la lluvia ácida) ^[5] o ser el precursor de oxidantes fotoquímicos que impactan directamente en la salud humana, tal como O₃ troposférico (principal componente del “smog” fotoquímico), ^[6] tal como se mostrará en párrafos posteriores.

Dentro de la familia de compuestos nitrogenados, el NO₂ forma parte de los denominamos contaminantes criterio, CC, conjuntamente a los gases SO₂, O₃ y CO. Se los denomina CC, porque fueron objeto de evaluaciones para establecer los niveles máximos permisibles para garantizar la calidad del aire y por lo tanto proteger la salud de la población de cualquier efecto adverso conocido o previsto. ^[7]

En tal sentido, la agencia de protección medioambiental de los Estados Unidos (EPA, de su acrónimo en inglés) establece actualmente que el nivel de NO₂ es de 100 ppb (como concentración media aritmética anual). ^[8]

No obstante, en nuestro país según la Ley Nacional sancionada en 1973 y sin ninguna revisión posterior, se considera que el valor máximo permitido es de 450 ppb. Actualmente se conoce que este valor puede generar efectos muy severos sobre la salud humana y el medioambiente. ^[9]

Estudios realizados en la Ciudad de Córdoba evidencian que el límite máximo establecido por la EPA, fue superado en la mayoría de las zonas monitoreadas con valores superiores a 140 ppb en sitios de gran tránsito vehicular. ^[10-12]

1.2.2 Compuestos orgánicos volátiles (COVs)

Hay muchas evidencias de la presencia de COVs en la atmósfera ^[13,14] y las mediciones de campo indican que son importantes componentes traza en la tropósfera. ^[13] Estos compuestos son emitidos a la atmósfera a partir de fuentes biogénicas y antropogénicas (contaminantes primarios), o bien pueden formarse en la atmósfera como productos de las reacciones de oxidación de otros hidrocarburos presentes en la misma, (contaminantes secundarios). ^[15,16] La mayor fuente de COVs corresponde a las emisiones por parte del parque automotor con un 47 %, el 53 % restante se distribuye en emisiones provenientes del uso de solventes para la fabricación de pinturas (29 %), industrias como refinerías y petroquímicas (11 %) y otros usos de aportes minoritarios (13 %). ^[17]

Los COVs están fuertemente involucrados en muchos procesos atmosféricos y juegan un papel central en los procesos químicos que determinan la capacidad oxidante de la atmósfera. Se piensa también que estos compuestos hacen una contribución significativa a la fracción orgánica de aerosoles atmosféricos. ^[18]

Una familia muy importante dentro de los COVs son los que contienen algún átomo de oxígeno, denominados COVs oxigenados o COVOs. Dentro de estos COVOs, los alcoholes alifáticos constituyen un importante sub-grupo ya que se conoce la existencia de una gran cantidad de ellos en la atmósfera. Estos alcoholes se encuentran como componentes traza y tienen grandes implicancias sobre la atmósfera, tanto de alcance local como regional o incluso global, dependiendo de la vida media de la especie y los fenómenos de transporte atmosféricos en los que pueden verse involucrados. ^[2] Dentro de estos alcoholes, el metanol representa el COVO más abundante en la atmósfera. ^[19] El etanol también presenta una gran abundancia en la atmósfera, puesto que junto con el metanol han sido utilizados como aditivos en combustibles con el objetivo de reducir las emisiones de CO e hidrocarburos provenientes de los automóviles. ^[20]

Las actividades agroindustriales representan una fuente tanto antropogénica como biogénica de emisión de COVOs a la atmósfera. Tal es el caso del maní, para el cual estudios sobre su composición química, informan acerca de un gran número de COVOs contenidos en él. ^[21,22] Entre los principales COVs encontrados en muestras de maní crudo se encuentran: hexanal, 1-metilpirrol, ciclobutanol, 4-etil-2,5-dimetilisoaxolidina, 1-hexanol, 2,6-dimetilpirazina y ácido acético. ^[21,22] Estudios más recientes, informan que ciclobutanol (cButOH) representa, con el 14%, el tercer COV más abundante presente en la composición de dicha oleaginosa. ^[22]

Argentina representa un importante productor y exportador de maní, ya que en el contexto internacional nuestro país se ubica en el puesto N°3 del ranking de exportaciones desde el año 2013 a la última cosecha (2018 - 2019); generando la actividad manisera, un flujo económico muy importante para la economía nacional. ^[23]

En tal sentido, la provincia de Córdoba representa una pieza esencial en la cadena agroalimentaria productiva nacional del maní, ya que alrededor del 90 % de la producción se concentra en esta provincia, el 5 % en San Luis, aproximadamente el 3 % tanto en La Pampa como en Buenos Aires y en menor proporción en las provincias de Salta, Santa Fe y Jujuy, como puede observarse en la figura 1.2 para los datos provenientes de la cosecha 2017 - 2018, informados por la Secretaría de Gobierno de Agroindustria de nuestro país.

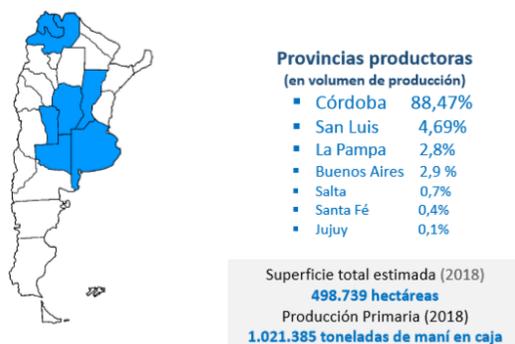


Figura 1.2: Provincias productoras de maní en la República Argentina con sus respectivos porcentajes de producción durante la campaña manisera 2017-2018.

Los resultados expuestos con anterioridad ponen en evidencia que esta oleaginoso representa una importante fuente biogénica de emisión de COVs y resulta importante evaluar el efecto de dichas emisiones sobre la atmósfera local de la provincia de Córdoba. De particular importancia es la emisión del COVO ciclobutanol y su reacción de oxidación atmosférica, específicamente con el radical $\bullet\text{OH}$, por ser éste el principal oxidante troposférico diurno.

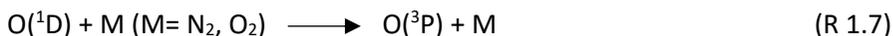
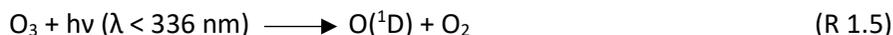
1.3 Radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$)

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

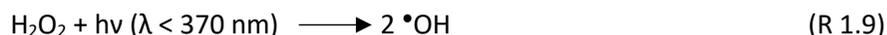
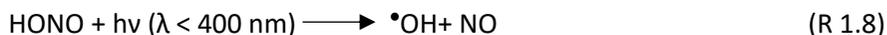
En este aspecto, el radical $\bullet\text{OH}$ ha sido reconocido como una de las especies más importantes en la química de la atmósfera ^[24,25] debido a su elevada concentración con respecto a otros oxidantes más potentes, como el átomo de Cl, o una mayor reactividad que oxidantes más abundantes, como el radical $\text{NO}_3\bullet$ (un oxidante nocturno), ya que se estima que la concentración promedio diurna del radical $\bullet\text{OH}$ es de aproximadamente 2×10^6 moléculas / cm^3 . ^[26]

Sus reacciones representan el principal proceso de remoción de muchos gases traza de origen natural o antropogénico presentes en la tropósfera, tales como NO_x , CO, CH_4 y demás COVs presentes en ella. Es de gran importancia indicar que la mayoría de estas reacciones de remoción conducen a la producción de ozono en la tropósfera, el componente principal del “smog” fotoquímico, tal como será explicado en párrafos posteriores, (figura 1.4).

La principal fuente de generación diurna del radical $\bullet\text{OH}$ en la tropósfera es la fotólisis del ozono troposférico en presencia de vapor de agua, de acuerdo al siguiente mecanismo:



El destino de la mayor parte de los átomos de oxígeno electrónicamente excitado $\text{O}({}^1\text{D})$, producidos a través de la reacción 1.5, es la desactivación colisional con moléculas de O_2 o N_2 presentes en la atmósfera (R 1.7). Si bien las reacciones 1.5 - 1.7 conforman la principal vía troposférica de formación de radicales $\bullet\text{OH}$, en masas de aire contaminado dicho radical puede formarse por fotodisociación de HONO (R 1.8) o H_2O_2 (R 1.9) o por reacción del radical $\text{HO}_2\bullet$ con NO (R 1.10):



Recientemente se han encontrado indicios de que HONO podría ser la principal fuente de radicales $\bullet\text{OH}$ en la tropósfera, responsable de hasta un 60 % de su producción, incluso en atmósferas no contaminadas. ^[27,28] Este hecho ha resultado controversial, debido a que aún no existe una explicación clara de cómo puede ser generado el HONO en ambientes no contaminados y, por lo tanto, es un tema de gran debate actual. ^[27,28]

Con el objeto de presentar el mecanismo de reacción generalizado durante la oxidación atmosférica de un COV saturado, nos valdremos de la reacción entre el radical $\bullet\text{OH}$ y un compuesto orgánico (RH). La primera etapa del mecanismo de reacción involucra la abstracción de un átomo de H que conduce a la formación de un radical alquilo ($\text{R}\bullet$), siendo generalmente ésta la etapa determinante de la velocidad en este tipo de reacciones:



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



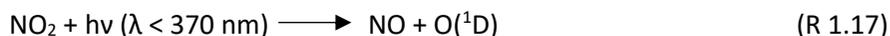
En ausencia de NO_x , es decir en una atmósfera limpia, el radical $\text{RO}_2\bullet$ reacciona consigo mismo generando:



En atmósferas contaminadas el radical $\text{RO}_2\bullet$ reacciona con NO para generar un radical alcoxilo ($\text{RO}\bullet$) (R 1.14), o bien para dar lugar a la formación de alquilnitrato (RONO_2) (R 1.15). Asimismo, otra vía de remoción del radical $\text{RO}_2\bullet$ puede darse por su reacción con NO_2 , generando peroxialquilnitrato (ROONO_2) como producto (R 1.16).



A partir de la R 1.14 se produce NO_2 , el cual se fotodisocia a $\lambda < 370 \text{ nm}$ generando átomos de oxígeno electrónicamente excitado (R 1.17), los cuales pueden intervenir en la generación del radical $\bullet\text{OH}$ (R 1.6) o bien puede desactivarse por colisiones (R. 1.7) generando, finalmente, ozono troposférico (R. 1.2).



El destino de los radicales $\text{RO}\bullet$ formados (reacciones 1.13 y 1.14) es de gran importancia y las vías de reacción en las que participen determinarán la naturaleza de los productos finales generados durante la degradación atmosférica del COV (RH). En

términos generales, estos intermediarios pueden desaparecer por tres vías de reacción: ^[15]

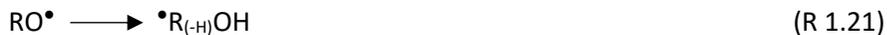
1) La reacción del radical RO• con O₂ vía abstracción de hidrógeno, conduce a la formación de un producto carbonílico (R'CHO), aldehído o cetona, más la formación del radical HO₂•. Este último al oxidar una molécula de NO produce la regeneración de radicales •OH y la posterior generación de ozono troposférico por la fotodisociación del NO₂, (por el mismo mecanismo que fue explicado con anterioridad).



2) Otro canal de reacción de los radicales RO• es su descomposición térmica, con la consecuente formación de un compuesto carbonílico (R'CHO) y un radical alquilo (R''•). Se debe destacar que la ruptura se da de forma tal que genera el radical alquilo más estable.



3) La tercera vía de reacción de los radicales RO• es la isomerización o reordenamiento intramolecular. ^[29-32] Este proceso convierte al radical RO• en un radical hidroxialquilo (•R_(-H)OH) (R 1.21).



En la figura 1.3 se esquematiza el mecanismo general plateado.

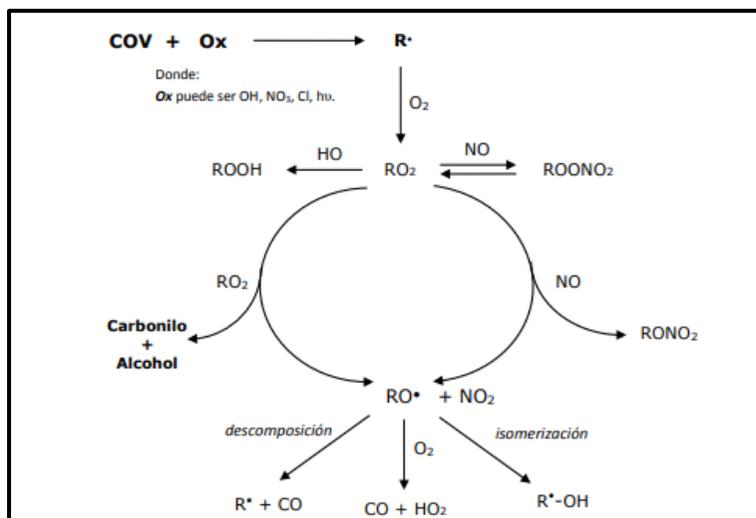


Figura 1.3: Esquema de degradación atmosférica de un COV iniciado por algún oxidante troposférico (Ox : $\bullet\text{OH}$, NO_3^\bullet , Cl, hu) en atmósferas contaminadas con NO_x .^[33]

La formación de O_3 troposférico producidas por la oxidación de un COV dependerá de su estructura y de la composición atmosférica. Se estima que un COV con tamaños de 2 a 6 átomos de carbono puede generar de 4 a 14 moléculas de O_3 troposférico, respectivamente.^[34] En la figura 1.4 se esquematiza, de forma general, los procesos reactivos que llevan a la formación de ozono troposférico a partir de la oxidación de un COV en atmósferas contaminadas.

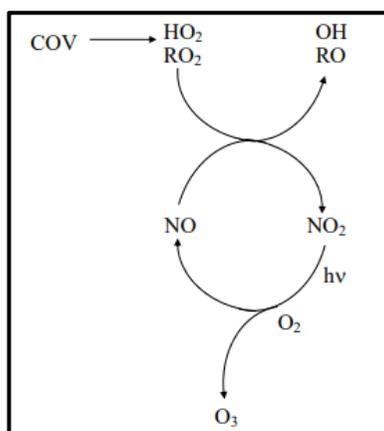


Figura 1.4: Esquema de la formación de ozono troposférico a partir de la presencia de COV y NO_x en el medio de reacción.^[34]

1.4 Implicancias del vapor de agua en la química de la tropósfera

El efecto del agua en los procesos atmosféricos posee gran relevancia debido a la capacidad de esta molécula para formar enlaces de Hidrógeno (EH) con otras especies presentes en la atmósfera, en particular las oxigenadas, dando como resultado la formación de complejos muy estables en fase gaseosa, con implicancias directas sobre la velocidad y mecanismos de degradación de las especies que la componen. Esto, por lo tanto, convierte al agua en un actor fundamental en la química atmosférica. ^[35-38]

No obstante, en la química atmosférica el estudio del efecto del agua no se limita sólo al rol de esta molécula en reacciones que ocurren en fase gaseosa, sino que también se discute ampliamente su efecto catalítico en reacciones que ocurren sobre superficies acuosas o microgotas de agua suspendidas en la atmósfera por la presencia de aerosoles atmosféricos. ^[35,39-42] La incorporación de agregados moleculares entre el agua y especies radicalarias de interés atmosférico en los modelados computacionales ha sido determinante para comprender el comportamiento experimental observado en aerosoles, ^[35,39-42] evidenciando este hecho el impacto de la molécula de agua en los distintos procesos reactivos que pueden tener lugar en la atmósfera terrestre.

Dado que este trabajo de tesis se encuentra enmarcado en los procesos que tiene lugar en la fase gaseosa de la atmósfera, los próximos párrafos serán dedicados a contextualizar acerca del efecto catalítico del agua en reacciones que tienen lugar en la fase gaseosa.

Los efectos químicos de la formación de complejos con moléculas de agua han sido observados en reacciones molécula-molécula, radical-radical y molécula-radical. ^[43] Para este último tipo de complejo (molécula-radical) se describió experimentalmente por primera vez dicho efecto, para las reacciones de oxidación de acetaldehído y propanalaldehído con el radical $\bullet\text{OH}$ a muy bajas temperaturas (<120 K). ^[44,45] Para entender el papel que desempeñaba el agua en estas reacciones, los autores recurrieron

a cálculos de estructura electrónica, con los cuales compararon los perfiles de energía de la reacción en ausencia de agua con los de la reacción en la cual participa una molécula de agua, observando que el H₂O cataliza la reacción mediante la estabilización de las especies reactivas por la formación de complejos moleculares pre-reactivos entre el COV, el radical y el H₂O (COVs...•OH...H₂O), lo cual provoca una disminución notable de la barrera de activación.^[44]

Uno de los casos más estudiados entre las reacciones molécula-molécula, fue la hidrólisis del SO₃ para formar H₂SO₄, la cual mostró ser catalizada por la participación de 2 moléculas de H₂O.^[46-48] También se ha observado el efecto catalítico del H₂O sobre la reacción del radical HO₂• consigo mismo, como resultado de la formación del complejo HO₂•...H₂O, cuya concentración da cuenta de hasta el 30% del total de radicales HO₂• en condiciones atmosféricas.^[49] Así mismo, para la reacción del radical HO₂• consigo mismo, se ha demostrado que si no se incluye la reacción catalizada por H₂O en los modelos atmosféricos, se generan grandes errores en las simulaciones.^[38]

A partir de estos estudios se han realizado una gran cantidad de trabajos teóricos en los cuales se plantea la posibilidad del efecto catalítico por parte de una molécula de agua en este tipo de reacciones.^[35,36,43,50-58] Muchos de estos trabajos coinciden en que, si bien a bajas temperaturas la catálisis es posible, las implicancias atmosféricas de la misma deberían ser despreciables debido a que a temperatura ambiente, la concentración de complejos en la atmósfera es muy baja como para generar un efecto observable bajo condiciones atmosféricas.^[35,36,43,50-52]

Todas estas investigaciones teóricas sugieren la realización de nuevos experimentos sobre otros sistemas y especialmente bajo condiciones atmosféricas más realistas, como temperatura ambiente y presión atmosférica para desentrañar el papel del agua en la oxidación troposférica de los COVos. En tal sentido, investigaciones recientes realizadas en nuestro grupo de trabajo han demostrado de forma experimental que, a 294 K y presión atmosférica, existe una dependencia cuadrática de la constante de velocidad de la reacción CH₃OH + •OH con la humedad relativa ambiente,^[59] efecto

catalítico que también fue observado para la reacción del mismo radical con alcoholes lineales alifáticos de mayor tamaño como C_2H_5OH y C_3H_7OH .^[60] Esta dependencia cuadrática, sugiere que en la catálisis intervienen dos moléculas de H_2O . Estudios teóricos, realizados en el grupo, para la reacción de cada uno de los tres alcoholes lineales alifáticos estudiados con el radical $\bullet OH$, sugieren que una molécula de H_2O no es suficiente para disminuir la barrera de activación de la reacción. Sin embargo, esta barrera decrece sustancialmente por debajo de la energía de reactantes cuando se incluye la segunda molécula de H_2O en un estado de transición cíclico formado por EH entre el alcohol (ROH), $\bullet OH$ y dos moléculas de H_2O (ROH... $\bullet OH$... $2H_2O$).^[59]

Hasta el momento no hay información disponible sobre el efecto de la humedad ambiente en reacciones del radical $\bullet OH$ con otro tipo de alcoholes que los mencionados anteriormente. En particular, resulta importante evaluar este efecto sobre alcoholes cíclicos alifáticos tales como el ciclobutanol, debido a la importancia que esta especie de origen biogénico tiene en la atmósfera local de Córdoba, como se mencionó en la sección 1.2.4 y extender dicho estudio a alcoholes cíclicos de mayor tamaño, ciclopentanol y ciclohexanol, ambos compuestos generados por fuentes antropogénicas de gran impacto en la atmósfera, como se verá en el capítulo 4.

El estudio del efecto del agua sobre las reacciones de oxidación de alcoholes cíclicos alifáticos por parte del radical $\bullet OH$, representarán nuevas bases experimentales sobre el rol del agua en la cinética de reacciones de oxidación de alcoholes en la atmósfera, ampliando el conocimiento sobre este campo experimental aún poco explorado y permitiendo, a su vez, establecer los posibles impactos ambientales de estos compuestos sobre la atmósfera.

1.5 Objetivos de la tesis

En base a los antecedentes planteados en las secciones anteriores, el objetivo general de este trabajo de tesis fue lograr un mejor entendimiento de las reacciones de oxidación de alcoholes cíclicos alifáticos por parte del radical $\bullet\text{OH}$ y el rol que juega la humedad ambiente en dichas reacciones, y generar una mejor descripción de los procesos químicos que tiene lugar en la atmósfera terrestre.

Para cumplir con el objetivo general planteado se propusieron los siguientes objetivos específicos:

 Determinar la dependencia de las velocidades de reacción entre alcoholes cíclicos alifáticos (ciclobutanol, ciclopentanol y ciclohexanol) y el radical $\bullet\text{OH}$ con la humedad relativa ambiente.

 Evaluar las vías de degradación atmosféricas del ciclobutanol por parte del radical $\bullet\text{OH}$ simulando diferentes composiciones atmosféricas.

 Realizar un estudio teórico complementario sobre las reacciones mencionadas con anterioridad, para profundizar en la comprensión de dichos mecanismos de reacción, especialmente en las etapas elementales determinantes de las velocidades de estas reacciones.

1.6 Bibliografía

- 1) Alfayate Blanco, J. M.; Gonzáles Delgado, M. N.; Barrenetxea, C. O.; Pérez Serrano A., Rodríguez Vidal, F. J., **Madrid: Ed. Ediciones Paraninfo** (2002).
- 2) Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts Jr, J. N., **Cambridge: Ed. Acad. Press** (1999).
- 3) Palacios, A.; América, L., (ECO)/OPS/OMS, Metepec, México (1997)
- 4) Wildt, J.; Kley, D.; Rockel, A.; Rockel, P.; Segschneider, H., **J. Geophys. Res.**, 102, 5919 (1997).
- 5) Houghton, J.; Ding, Y.; Griggs, D.; Noguera, M.; Van der Linden, P.; Dai, X.; Maskell, K.; Johnson, C., IPCC 2001: Cambridge, Reino Unido y Nueva York, Estados Unidos (2001).
- 6) Cox, R. M., **Environ. Pollution**, 126 (3), 301 – 311 (2003).
- 7) United States Environmental Protection Agency (USEPA), Estados Unidos (1970).
- 8) Environmental Protection Agency (EPA): Nitrogen Oxides (NO_x), Why and How They Are Controlled, Estados Unidos (1999).
- 9) Environmental Protection Agency (EPA): Air Quality Guide for Nitrogen Dioxide (2011).
- 10) Olcese, L. E.; Toselli, B. M., **Atmos. Environ.**, 36, 299 – 306 (2002).
- 11) Olcese, L. E.; Toselli, B. M., **Meteorol. Atmos. Phys.**, 62, 241 – 248 (1997).
- 12) Mateos, A. C.; Amarillo, A. C.; Tavera Busso, I.; González, C. M., **Rev. FCFyN-UNC**, 5 (2), 47 – 52 (2018).
- 13) Singh, H.; Chen, Y.; Staudt, A.; Jacob, D.; Blake, D.; Heikes, B.; Snow, J., **Nature**, 410, 1078 – 1081 (2001).
- 14) Lewis, A. C.; Carslaw, N.; Marriott, P. J.; Kinghorn, R. M.; Morrison, P.; Lee, A. L.; Bartle, K. D.; Pilling, M. J., **Nature**, 405, 778 – 781 (2000).
- 15) Atkinson, R.; Arey, J., **Chem. Rev.**, 103, 4605 – 4638 (2003).
- 16) Mellouki, A.; Le Bras, G.; Sidebottom, H., **Chem. Rev.**, 103, 5077 – 5096 (2003).
- 17) Environmental Protection Agency (EPA): State and Country Emission Summaries: Volatile Organic Compounds (2013).
- 18) Kanakidou, M.; Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N.; Barnes, I.; Dentener, F. J.; Facchini, M. C.; Van Dingenen, R.; Ervens, B.; Nenes, A.; Nielsen, C. J.; Swietlicki, E.; Putaud, J. P.;

- Balkanski, Y.; Fuzzi, S.; Horth, J.; Moortgat, G. K.; Winterhalter, R.; Myhre, C. E. L.; Tsigaridis, K.; Vignati, E.; Stephanou, E. G.; Wilson, J., ***Atmos. Chem. Phys.***, 5, 1053 – 1123 (2005).
- 19) Jacob, D. J.; Field, B. D.; Qinbin L.; Blake, D. R.; de Gouw, J.; Warneke, C.; Hansel, A.; Wisthaler, A.; Singh, H. B.; Guenther, A., ***J. Geophys. Res.***, 110, 1 – 5 (2005).
- 20) United States Environmental Protection Agency (USEPA), Report No. 1 APA-AA-TSS-PA-87-4, Michigan (1998).
- 21) Burrioni, L. V.; Grosso, N. R.; Guzman, C. A., ***J. Agric. Food Chem.***, 45, 3190 – 3192 (1997).
- 22) Onat, B.; Bakal, H.; Arioglu, H.; Bozdogan, A.; Kafkas, E.; El Sabagh, A., ***Fresenius Env. Bulletin***, 26, 5198 – 5204 (2017).
- 23) Secretaría de Alimentos y Bio-economía, Argentina (2019).
- 24) Levy, H., ***Planetary and Space Sci.***, 20, 919 – 921 (1972).
- 25) Crutzen, P., ***Pure Appl. Geophys.***, 106, 1385 (1973).
- 26) Hein, R.; Crutzen, P. J.; Heimann, M., ***Global Biogeochem. Cycles***, 11, 43 – 76 (1997).
- 27) Gligorovski, S.; Strekowski, R.; Barbati, M.; Vione, D., ***Chem. Rev.***, 115, 13051 – 13092 (2015).
- 28) Kleffmann, J.; Gavriloaiei, T.; Hofzumahaus, A.; Holland, F.; Koppmann, R.; Rupp, L.; Schlosser, E.; Siese, M.; Wahner, A., ***J. Geophys. Res. Lett.***, 32, L05818-1 – L05818-4 (2005).
- 29) Eberhard, J.; Müller, C.; Stocker D. W.; Alistairkerr, A. J., ***Environ. Sci. Technol.***, 29, 232 – 241 (1995).
- 30) Atkinson, R.; Aschmann, S. M., ***Environ. Sci. Technol.***, 29, 528 – 536 (1995).
- 31) Atkinson, R., ***Atmos. Environ.***, 24 (A1), 1 – 4 (1990).
- 32) Calvert, J. G.; Mellouki, A.; Orlando, J.; Pilling, M. J.; Wallington, T. J., ***Oxford University Press Inc.***, Nueva York, Estados Unidos (1999).
- 33) Atkinson, R., ***Atmos. Environ.***, 34, 2063 – 2101 (2000).

- 34) Brasseur, G. P.; Orlando, J. J.; Tyndall, G. S., **Oxford University Press Inc.**, Nueva York, Estados Unidos (1999).
- 35) Vaida, V., **J. Chem. Phys.**, 135, 020901-1 – 020901-8 (2011).
- 36) Vaida, V.; Kjaergaard, H. G.; Feierabend, K. J., **Int. Rev. Phys. Chem.**, 22, 203 – 219 (2003).
- 37) Morita, A.; Kanaya, Y.; Francisco, J. S., **J. Geophys. Res. Atmos.**, 109, D09201-1 – D09201-10 (2004).
- 38) Stockwell, W. R., **J. Geophys. Res. Atmos.**, 100, 11695 – 11698 (1995).
- 39) Du, S.; Francisco, J. S.; Kais, S., **J. Chem. Phys.**, 130, 124312-1 – 124312-8 (2009).
- 40) Winter, B.; Faubel, M.; Vacha, R.; Jungwirth, P., **Chem. Phys. Lett.**, 241, 474-4 – 474-6 (2009).
- 41) Chipman, D. M., **J. Phys. Chem. A**, 115 (7), 1161 – 1171 (2011).
- 42) Du, S.; Francisco, J. S.; Schenter, G. K.; Garrett, B. C., **J. Am. Chem. Soc.**, 131, 14778 – 14785 (2009).
- 43) Buszek, R. J.; Francisco, J. S.; Anglada, J. M., **Int. Rev. Phys. Chem.**, 30, 335 – 369 (2011).
- 44) Vöhringer-Martinez, E.; Hansmann, B.; Hernández, H.; Francisco, J. S.; Troe, J.; Abel, B., **Science**, 315, 497 – 501 (2007).
- 45) Vöhringer-Martinez, E.; Tellbach, E.; Liessmann, M.; Abel, B., **J. Phys. Chem. A**, 114, 9720 – 9724 (2010).
- 46) Morokuma, K.; Muguruma, C., **J. Am. Chem. Soc.**, 116, 10316 – 10317 (1994).
- 47) Kolb, C. E.; Jayne, J. T.; Worsnop, D. R.; Molina, M. J.; Meads, R. F.; Viggiano, A. A., **J. Am. Chem. Soc.**, 116, 10314 – 10315 (1994).
- 48) Steudel, R., **Angew. Chem. Int. Ed.**, 34, 1313 – 1315 (1995).
- 49) Aloisio, S.; Francisco, J. S., **J. Phys. Chem. A**, 102, 1899 – 1902 (1998).
- 50) Aloisio, S.; Francisco, J. S., **Acc. Chem. Res.**, 33, 825 – 830 (2000).
- 51) Iuga, C.; Alvarez, J. R.; Reyes, L.; Vivier, A., **J. Phys. Chem. Lett.**, 1, 3112 – 3115 (2010).

- 52) Smith, I., **Science**, 315, 470 – 471 (2007).
- 53) Akbar, M.; Balaganesh, M.; Lin, K. C., **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 20, 4297 – 4307 (2018).
- 54) Kaur, G.; Vikas, R., **R. Soc. Chem. Adv.**, 6, 29080 – 29098 (2016).
- 55) Kaur, G.; Vikas, R., **Theor. Chem. Acc.**, 135, 259 (2016).
- 56) Kaur, G.; Vikas, R., **J. Phys. Chem. A**, 118, 4019 – 4029 (2014).
- 57) Kaur, G.; Vikas, R., **R. Soc. Chem. Adv.**, 5, 50989 – 50998 (2015).
- 58) Kaur, G.; Vikas R., **Chem. Phys. Lett.**, 685, 270 – 274 (2017).
- 59) Jara-Toro, R. A.; Hernández, F. J.; Taccone, R. A.; Lane, S. I.; Pino, G. A., **Angew. Chem. Int. Ed.**, 56, 2166 – 2170 (2017).
- 60) Jara-Toro, R. A.; Hernández, F. J.; Garavagno, M. A.; Taccone, R. A.; Pino, G. A., **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 20, 27885 – 27896 (2018).



Capítulo 2

Fundamentos metodológicos



2.1 Introducción

En este capítulo se detallan los conceptos teóricos y experimentales empleados para el desarrollo del presente trabajo de tesis doctoral.

En una primera sección, se introducen los fundamentos teóricos y experimentales involucrados en la determinación del coeficiente de velocidad de una reacción mediante el método cinético relativo.

En la segunda sección se hará una breve descripción de la técnica de micro-extracción en fase sólida (SPME de su acrónimo en inglés Solid Phase Micro Extraction) empleada para la identificación y cuantificación de los productos de reacción entre ciclobutanol (cButOH) y el radical $\bullet\text{OH}$.

En una tercera y última sección, se da una visión general de los diferentes métodos teóricos utilizados en esta tesis para complementar y realizar un entendimiento más profundo de los resultados experimentales obtenidos.

2.2 Método cinético relativo

Gran parte de los coeficientes de velocidad de reacciones de interés atmosférico presentes en bibliografía han sido determinados mediante técnicas cinéticas relativas. Para la implementación de dicha determinación, se utiliza un coeficiente de velocidad conocido (k_{Ref}) de un compuesto de referencia (Ref), el cual se toma como valor de referencia en el cálculo del valor del coeficiente en estudio (k_{COV}) mediante la determinación de la relación ($k_{\text{COV}}/k_{\text{Ref}}$).^[1]

Como criterio general, los coeficientes determinados de forma relativa son más precisos que los determinados por métodos absolutos, debido a que no dependen de la concentración absoluta del reactante como en el caso del último método. Así mismo, las especies cuyas concentraciones se monitorean para realizar la determinación, son moléculas estables y fáciles de seguir por técnicas como espectroscopía infrarroja o

cromatografía gaseosa, transformando a esta técnica en más conveniente sobre otras, las cuales requieren el seguimiento de una especie reactiva como puede ser un radical y por lo tanto, difícil de monitorear. ^[1]

Como desventajas se puede mencionar la existencia, en algunos casos, de reacciones secundarias entre el COV que se está estudiando y algún producto de reacción que se acumula en el tiempo, como así también reacciones heterogéneas (en las paredes del reactor) ^[1] las cuales son minimizadas con la utilización de cámaras de gran volumen como la utilizada en este trabajo de tesis.

La búsqueda del Ref puede ser un limitante en este tipo de experimentos, ya que su elección debe realizarse considerando 3 requisitos indispensables:

1. Tanto el k_{Ref} como el k_{COV} deben ser del mismo orden de magnitud, dadas las condiciones experimentales de competencia entre las dos reacciones o sus valores deben ser tal que $0,4 \leq \frac{k_{\text{COV}}}{k_{\text{Ref}}} \leq 2$.

2. En el caso de la detección por cromatografía, como se lleva a cabo en esta tesis, la señal cromatográfica del Ref no debe superponerse con la de los demás compuestos presentes en el reactor.

3. En el caso de experimentos en donde se evalúa el efecto catalítico del agua, el Ref no debe poseer grupos funcionales que pueden formar complejos por EH con moléculas de H_2O , evitando de esta forma que se produzca la catálisis de su reacción con el radical $\bullet\text{OH}$.

Por lo tanto, la búsqueda del Ref queda limitada a los pocos compuestos que cumplan con las condiciones anteriormente mencionadas.

2.2.1 Fundamento teórico

El principio de este método consiste en medir la velocidad de decaimiento de la concentración de un COV debido a su reacción de oxidación iniciada por el radical $\bullet\text{OH}$ (R 2.1), en relación a la velocidad de disminución de la concentración de un compuesto de

referencia (Ref) por su reacción con el mismo radical (R 2.2) y cuyo coeficiente de velocidad (k_{Ref}), es ampliamente conocido, como se mencionó anteriormente. ^[1]



Considerando que el cambio en la concentración del COV y del Ref, durante el experimento, se debe sólo a las reacciones directas con el radical $\bullet\text{OH}$, se obtiene para las velocidades de las reacciones 2.1 y 2.2, las siguientes expresiones:

$$-\frac{\delta[\text{COV}]}{\delta t} = k_{\text{COV}}[\text{COV}][\bullet\text{OH}] \quad \text{Ec. 2.1}$$

$$-\frac{\delta[\text{Ref}]}{\delta t} = k_{\text{Ref}}[\text{Ref}][\bullet\text{OH}] \quad \text{Ec. 2.2}$$

Reordenando e integrando las ecuaciones 2.1 y 2.2 entre $t = 0$ y un tiempo t determinado, se obtienen las siguientes expresiones:

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

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

donde $[\text{COV}]_0$, $[\text{COV}]_t$, $[\text{Ref}]_0$ y $[\text{Ref}]_t$ son las concentraciones del COV y del Ref a tiempo $t = 0$ y un tiempo t , respectivamente.

Dividiendo miembro a miembro las ecuaciones 2.3 y 2.4 y simplificando parte del segundo término se obtienen las ecuaciones 2.5 y 2.6:

$$\frac{\ln \left(\frac{[\text{COV}]_0}{[\text{COV}]_t} \right)}{\ln \left(\frac{[\text{Ref}]_0}{[\text{Ref}]_t} \right)} = \frac{k_{\text{COV}} \int_0^t [\bullet\text{OH}] dt}{k_{\text{Ref}} \int_0^t [\bullet\text{OH}] dt} \quad \text{Ec. 2.5}$$

$$\frac{\ln\left(\frac{[\text{COV}]_0}{[\text{COV}]_t}\right)}{\ln\left(\frac{[\text{Ref}]_0}{[\text{Ref}]_t}\right)} = \frac{k_{\text{COV}}}{k_{\text{Ref}}} \quad \text{Ec. 2.6}$$

Reordenando la Ec. 2.6 se obtiene la Ec. 2.7 que corresponde a una ecuación lineal simple, cuya pendiente (α) es igual a $k_{\text{COV}}/k_{\text{Ref}}$ y su ordenada al origen idealmente nula. Dado que k_{Ref} es conocido, multiplicando éste valor por el valor de α obtenida se logra conocer el coeficiente de velocidad de la reacción de interés, k_{COV} .

$$\ln\left(\frac{[\text{COV}]_0}{[\text{COV}]_t}\right) = \frac{k_{\text{COV}}}{k_{\text{Ref}}} \ln\left(\frac{[\text{Ref}]_0}{[\text{Ref}]_t}\right) \quad \text{Ec. 2.7}$$

El error experimental asociado al coeficiente de velocidad de interés puede ser calculado a través de la siguiente ecuación:

$$\Delta k_{\text{COV}} = k_{\text{COV}} \sqrt{\left(\frac{\Delta k_{\text{Ref}}}{k_{\text{Ref}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \alpha}{\alpha}\right)^2} \quad \text{Ec. 2.8}$$

donde $\Delta \alpha$ es dos veces la desviación estándar del valor de α determinado a partir del ajuste por cuadrados mínimos de las líneas rectas que responden a la ecuación 2.7 y Δk_{Ref} es el error estadístico indicado en bibliografía para el coeficiente de velocidad de referencia.

2.2.2 Sistema experimental

El sistema experimental se encuentra conformado, de forma general, por cuatro partes: sistema de manejo y carga de los reactantes, la cámara de simulación de condiciones atmosféricas (reactor), el sistema de generación de la especie oxidante y el sistema de detección; los cuales se describen a continuación.

2.2.2.a Sistema de manipulación de reactivos

Los COVs utilizados en este trabajo son líquidos a temperatura ambiente. Aquellos COVs cuya presión de vapor a temperatura ambiente es superior a 25 mmHg se introdujeron en forma líquida a través de una llave de paso adaptada con un “septum”. Este sistema también fue utilizado para el cargado de H₂O₂ (precursor de radicales •OH).

En el caso de los COVs cuya presión de vapor a temperatura ambiente es inferior a 25 mmHg fueron introducidos en la cámara de reacción utilizando una línea de vacío. El mismo sistema de vacío fue utilizado para introducir el NO al sistema de reacción, cuando la determinación así lo requería. Se detallan, a continuación, los detalles experimentales de ambos sistemas de cargado de muestra.

La línea de vacío se encuentra construida con vidrio Pyrex y opera como sistema de manipulación de los compuestos químicos en estado gaseoso, a través de la cual se realizan las acciones de purificación y cargado de los mismos en el reactor. Este sistema de vacío está constituido por una tubería con varios puertos de entrada de ¼” de diámetro y un balón de volumen previamente calibrado de 500 cm³. El sistema es evacuado mediante una bomba de vacío Edwards E2M18 acoplada a una trampa enfriada con nitrógeno líquido, previo al ingreso de la bomba, para evitar que esta sea contaminada. La presión en la línea de vacío se mide con un manómetro de capacitancia MKS Baratron (0 - 10 Torr).

Desde el balón, los reactivos gaseosos son arrastrados a través de un tubo de teflón hacia la cámara de reacción o bolsa colapsable de teflón por una corriente de N₂ o aire ultra puro, dependiendo de las condiciones experimentales. En la figura 2.1 se presenta una esquematización simplificada del sistema anteriormente descrito.

El cálculo de las concentraciones de los reactivos en el interior del reactor se realiza empleando la ecuación de estado de los gases ideales y considerando las siguientes variables experimentales: el volumen del balón utilizado, la temperatura ambiente, el volumen del reactor o bolsa colapsable de teflón y la presión de muestra introducida en el mismo.

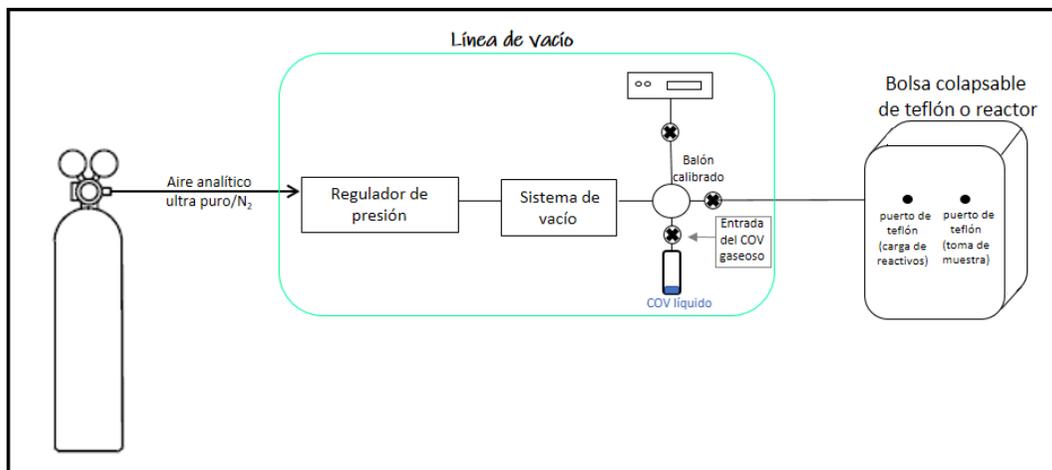


Figura 2.1: Representación esquemática del sistema experimental para el cargado de reactivos en fase gaseosa.

Por su parte la llave de alto vacío de paso recto, utilizada para la introducción de reactivos líquidos que poseen elevada presión de vapor a temperatura ambiente al reactor, se instala temporalmente en el puerto de teflón de cargado de reactivos y ha sido modificada colocándole un “septum” de silicona/teflón, como se muestra la figura 2.2. A través de esta llave se inyectan los reactantes líquidos directamente al interior del reactor utilizando una corriente de aire ultra puro o N_2 a gran velocidad.

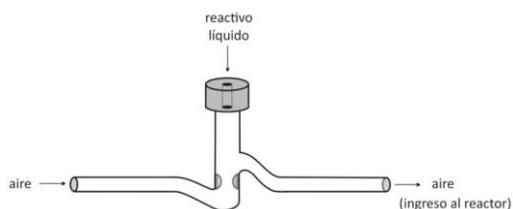


Figura 2.2: Esquema de la llave de alto vacío de paso recto modificada, por la cual a través de una corriente de aire ultra puro o N_2 se ingresan los reactivos líquidos al interior de la cámara de reacción.

2.2.2.b Cámara de simulación de condiciones atmosféricas

Las cámaras de simulación de condiciones atmosféricas constituyen un sistema especialmente apropiado para el estudio de reacciones en fase gaseosa en condiciones cercanas a las de la atmósfera real. ^[1]

Según la fuente de radiación, las cámaras pueden dividirse en dos categorías: cámaras externas cuya fuente de radiación es la luz solar y las internas en las cuales la irradiación se produce por luz artificial. En este trabajo de tesis las determinaciones cinéticas fueron realizadas utilizando una cámara de simulación de condiciones atmosféricas interna (figura 2.3), la cual está formada básicamente por dos partes.

Por un lado, se encuentra la bolsa colapsable de Teflón o reactor, de aproximadamente 60 L de volumen. Resulta importante aclarar que la utilización de teflón se debe a que es un material transparente a la radiación ultravioleta, relativamente inerte y accesible económicamente. La otra parte que constituye la cámara de simulaciones un compartimiento cúbico de madera (caja de fotólisis) el cual consta de 12 lámparas fluorescentes de emisión ultravioleta: 6 lámparas germicidas (Philips 30W), que emiten luz de 254 nm de longitud de onda máxima, y seis lámparas negras (Philips 30W), las cuales producen radiación de 365 nm de longitud de onda máxima. Se utilizan unas u otras lámparas, dependiendo de la longitud de onda necesaria para realizar la fotólisis del precursor fotoquímico del radical •OH. En el interior, las paredes de la caja de fotólisis se encuentran recubiertas de láminas de aluminio para maximizar la reflexión de la luz emitida por las lámparas hacia el reactor al momento de la fotólisis.

Para evitar el aumento de temperatura en el interior del reactor cuando las lámparas están en funcionamiento, se acopló un ventilador refrigerante en un extremo de la caja de fotólisis.



Figura 2.3: Cámara de simulación de condiciones atmosféricas: cámara de fotólisis con el reactor en su interior.

2.2.2.c Sistema de detección

Las determinaciones cinéticas fueron realizadas utilizando un cromatógrafo de gases acoplado a un sistema de detección por ionización de llama, CG-FID, (modelo: Clarus 500, marca: Perkin Elmer). Este equipo cuenta con una columna capilar Elite 5 (30 m x 0,32 mm DI x 0,25 μ m) que soporta una temperatura máxima de 350 °C. Esta columna es de sílice fundida recubierta con una fase estacionaria de naturaleza no polar de dimetil-poli-siloxano.

Las muestras fueron tomadas del reactor e incorporadas al cromatógrafo utilizando una jeringa para gases (Hamilton “gas tight”).

2.2.2.d Sistema de generación de radicales $\bullet\text{OH}$

El radical $\bullet\text{OH}$ se puede producir por la fotólisis de diversos precursores. En este trabajo de tesis se eligió la fotólisis de H_2O_2 a 254 nm, según la siguiente reacción:



la cual tiene la ventaja de no generar otro tipo de radicales que podrían interferir en el estudio de las reacciones de interés.

Suponiendo que durante la fotólisis la concentración de radicales $\bullet\text{OH}$ es constante e igual a una concentración fotoestacionaria ($[\bullet\text{OH}]_{\text{fotoe.}}$), la concentración dependiente del tiempo del COV puede describirse mediante las siguientes ecuaciones:

$$-\frac{\partial[\text{COV}]}{\partial t} = k [\text{COV}][\bullet\text{OH}] \quad \text{Ec. 2.9}$$

$$\ln \frac{[\text{COV}]_0}{[\text{COV}]_t} = k [\bullet\text{OH}]t \quad \text{Ec. 2.10}$$

En la figura 2.4 se muestra el gráfico de $\ln \frac{[\text{COV}]_0}{[\text{COV}]_t}$ en función del tiempo de fotólisis ($t_{\text{fotólisis}}$), de cuya pendiente se obtiene la concentración de radicales $\bullet\text{OH}$. Cada determinación fue realizada utilizando n-heptano (C_7H_{16}), como COV y alguna de las concentraciones del precursor H_2O_2 especificadas en la imagen 2.4. Se utilizaron distintas concentraciones de H_2O_2 con el objetivo de evidenciar que en nuestro sistema experimental la $[\bullet\text{OH}]_{\text{fotoe.}}$ es independiente de la concentración del precursor.

A partir del valor de las pendientes obtenidas presentes en la figura 2.4 y considerando el valor de bibliografía del coeficiente de velocidad para la reacción de C_7H_{16} con el radical OH ($k_{\text{C}_7\text{H}_{16}} = (6,76 \pm 0,08) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecu}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [2] se obtuvo que la $[\bullet\text{OH}]_{\text{fotoe.}} = (2,6 \pm 0,7) \times 10^8 \text{ radicales cm}^{-3}$.

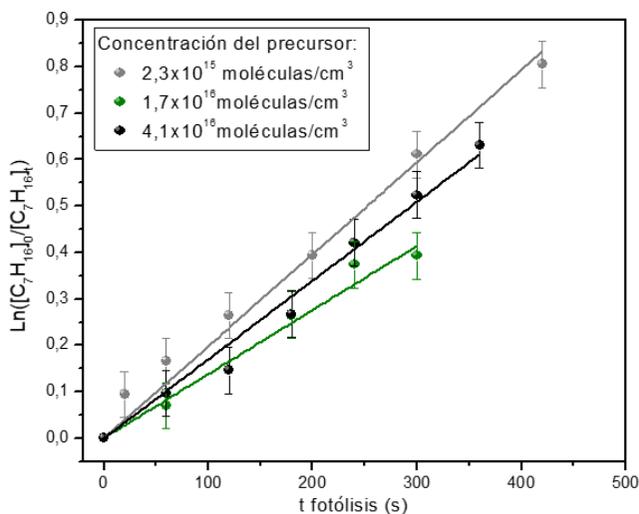


Figura 2.4: Determinación de la concentración fotoestacionaria de radicales $\bullet OH$. Las pendientes obtenidas fueron $(1,9 \pm 0,3) \times 10^{-3} s^{-1}$ (gris), $(1,4 \pm 0,6) \times 10^{-3} s^{-1}$ (verde) y $(1,7 \pm 0,3) \times 10^{-3} s^{-1}$ (negro), para los valores de concentración creciente utilizados.

2.2.3 Experimentos de control

Previamente a las determinaciones cinéticas se debe comprobar que el COV y el Ref no desaparecen por ninguna otra vía que no sea la reacción con el radical $\bullet OH$. Entre las posibles vías de desaparición alternativas se deben comprobar:

1. Pérdidas del reactante por reacciones con las paredes del reactor: para lo cual cada reactante fue cargado individualmente al reactor y se realizaron corridas cromatográficas secuenciales a diferentes tiempos después del cargado para evaluar que no hubiera disminución de la concentración con el tiempo; lo contrario sería indicativo de pérdidas por adsorción o por reacciones heterogéneas con las paredes del reactor.

2. La ausencia de reacciones oscuras del COV y/o Ref con el precursor fotoquímico del radical $\bullet OH$. Es decir que el COV no reaccione con H_2O_2 en ausencia de la irradiación que genera al radical.

3. Ausencia de reacción fotoquímica del COV cuando se irradia con luz ultravioleta ($\lambda \approx 254 \text{ nm}$) durante el mismo tiempo que el empleado en los experimentos cinéticos, pero en ausencia del precursor del radical $\bullet\text{OH}$.

4. Pérdida del COV o del Ref por deposición húmeda sobre las paredes del reactor cuando se realizan las determinaciones a diferentes humedades. Esto es importante puesto que la humedad puede favorecer la deposición de compuestos polares, como lo son los alcoholes estudiados en este trabajo de tesis, sobre las paredes de la bolsa generando una disminución en la concentración de los mismos.

2.2.4 Cuantificación de la humedad relativa ambiente ($\%H_R$)

El porcentaje de humedad relativa ambiente ($\%H_R$) se define como el cociente entre la presión de agua en el sistema de reacción (p_{reactor}) y la presión de vapor de agua en equilibrio con el líquido a la misma temperatura o presión de saturación ($p_{\text{saturación}}$), multiplicada por 100:

$$\%H_R = \frac{p_{\text{reactor}}}{p_{\text{saturación}}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 2.11}$$

En el sistema experimental la $\%H_R$ de trabajo se alcanzó añadiendo una cantidad de H_2O neta en el reactor y considerando el aporte de H_2O por parte del precursor del radical $\bullet\text{OH}$ (H_2O_2). Por lo tanto, la humedad total del sistema fue calculada considerando el aporte de ambas fuentes.

El H_2O_2 no puede obtenerse totalmente libre de H_2O , no obstante, su contenido puede ser reducido mediante el burbujeo de la solución con N_2 de alta pureza durante un amplio período de tiempo (4 días fueron utilizados en este trabajo de tesis). Paso seguido fue determinada su concentración de H_2O por titulación volumétrica con KMnO_4 .^[3] Normalmente, el contenido de H_2O determinado fue inferior al 5 % P/P. La solución es

posteriormente conservada a bajas temperaturas y en un desecador para demorar su rehidratación.

Además de ser calculada mediante la Ec. 2.11, el $\%H_R$ se determinó experimentalmente utilizando un transductor de humedad y temperatura E + E Electronic Serie. En todos los casos, el $\%H_R$ calculada mediante la ecuación 2.11 estuvo en muy buena concordancia con la medición directa como puede observarse en la figura 2.5, para la cual la pendiente es 0,998. Incluso a valores altos de $\%H_R$, a los cuales la condensación podría ser importante, los valores medidos coinciden con los calculados, indicando que toda el agua dentro de la bolsa se encuentra en la fase gaseosa y la condensación puede ser despreciada.

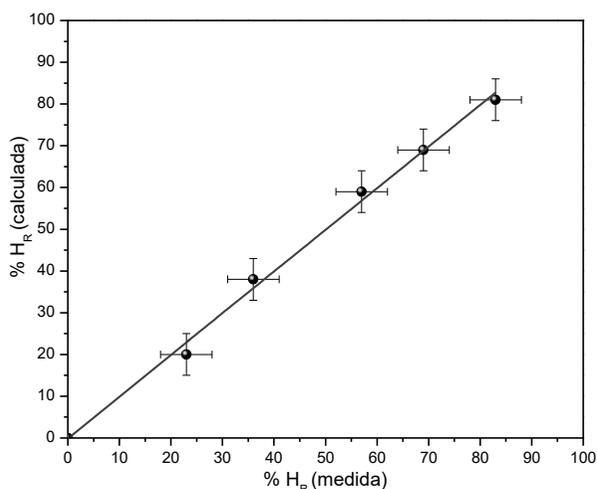


Figura 2.5: Relación entre $\%H_R$ calculada y $\%H_R$ determinada experimentalmente dentro del reactor utilizando un higrómetro. La incerteza informada corresponde a la precisión del higrómetro ($5\%H_R$).

Por último, se determinó el tiempo experimental necesario para la estabilización del sistema de reacción a diferentes $\%H_R$ (figura 2.6), con el objetivo de estandarizar dicha variable experimental. Por tal motivo, se monitoreó la $\%H_R$ en el reactor previo al agregado de agua, por un período de 180 min, determinando que la humedad ambiente mínima promedio del reactor era de $(8 \pm 5)\%H_R$. Posteriormente, a tiempo cero ($t = 0$ h), se adicionó

el volumen de agua necesario para alcanzar un $\%H_R$ de 20, 35, 60, 70 y 85, respectivamente y se monitoreó la variación de $\%H_R$ por un período de tiempo no menor a 5 h para cada una de estas determinaciones. Es importante notar que, a pesar de comenzar los experimentos desde una humedad en el sistema de reacción diferente de cero, la humedad experimental final no se ve modificada por dicha humedad inicial, obteniéndose muy buen acuerdo entre los valores teóricos de $\%H_R$ mencionados con anterioridad y los valores obtenidos experimentales mostrados en la figura 2.6.

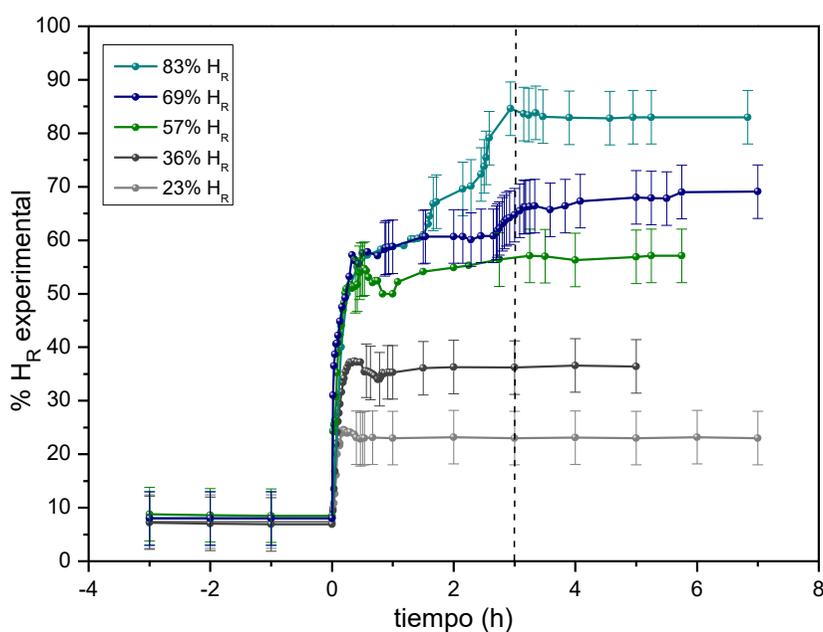


Figura 2.6: Determinación del tiempo necesario para obtención del H_2O en fase gaseosa a diferentes $\%H_R$ experimentales. En línea punteada, a $t = 3$ h, se presenta el tiempo de estandarización del sistema experimental seleccionado.

Se concluyó que para todos los valores de $\%H_R$ determinados, transcurridas 3 h luego de la adición de H_2O al reactor, ésta se vaporiza en su totalidad y fue, por lo tanto, seleccionado como el tiempo mínimo de estabilización del sistema de reacción.

2.3 Micro-Extracción en Fase Sólida (SPME)

SPME representa una técnica de muestreo y pre-concentración que consiste en un soporte sólido recubierto de una pequeña cantidad de fase estacionaria que se expone a la muestra durante un período de tiempo definido para, posteriormente, realizar la desorción por temperatura de los analitos retenidos en el sistema cromatográfico.

Esta técnica presenta las ventajas de ser muy simple su implementación, de bajo costo, puede ser automatizada, requiere pequeños volúmenes de muestra y, generalmente, no precisa de uso de disolventes orgánicos para llevar a cabo la pre-concentración y la posibilidad de utilizarse con todos los tipos de muestras, ya sean gaseosas, líquidas o sólidas. ^[4-6]

En el proceso de SPME se pueden diferenciar principalmente dos etapas. La primera de ellas, es la etapa de extracción en donde la fibra se expone a la muestra durante un tiempo definido y temperatura determinada y posteriormente, la segunda etapa del proceso que consiste en la desorción de los analitos retenidos por la fibra. En este trabajo de tesis, esta etapa fue realizada térmicamente en el puerto de inyección del cromatógrafo de gases; de forma que, al aumentar la temperatura del sistema, la afinidad de los compuestos por la fibra disminuye, y los analitos son introducidos en la columna analítica por el flujo del gas portador.

En ambas etapas del proceso de SPME es determinante un estricto control del tiempo de exposición de la fibra para la obtención de resultados experimentales reproducibles.

Para la determinación del tiempo de exposición de la fibra es necesario conocer el tiempo en el cual la cantidad de analito extraída se mantiene constante, definido como estado de equilibrio, característico de cada analito-fibra. ^[6] Sin embargo, para algunos compuestos el tiempo necesario para lograr dicho estado es muy elevado y se opta por trabajar en condiciones de no-equilibrio, seleccionando tiempos de extracción inferiores, figura 2.7. En estos casos, donde se trabaja en condiciones de no-equilibrio, es de suma

importancia un estricto control del tiempo de extracción ya que pequeñas oscilaciones pueden verse reflejadas en considerables cambios en la cantidad de analito extraído.

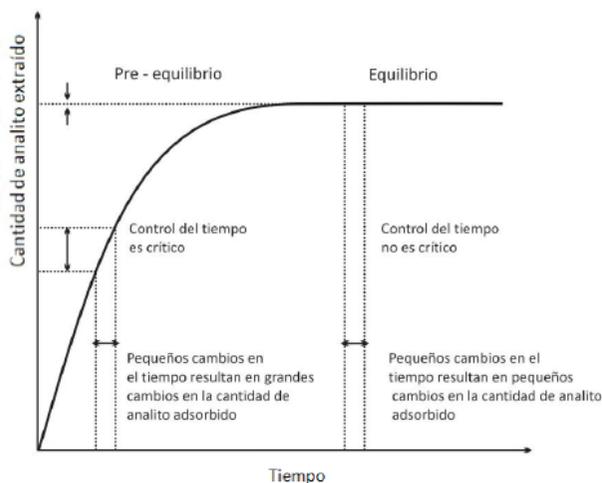


Figura 2.7: Representación característica de la curva de muestra extraída en función del tiempo de exposición de la fibra SPME en el reactor. [6]

Una vez Optimizado el tiempo de extracción, el tiempo de desorción (segunda etapa) representa el menor tiempo de exposición de la fibra en el puerto del inyector cromatográfico, a partir del cual se obtiene una cuantificación constante del analito extraído. La menor exposición posible de la fibra SPME a las altas temperaturas en el puerto de inyección del cromatógrafo se realiza con el objetivo de prolongar la vida útil.

En este trabajo de tesis se utilizó una fibra de PDMS/DVB de 65 μm de diámetro de espesor, por ser la más adecuada en la determinación de analitos volátiles polares. A su vez este tipo de fibra presenta la ventaja de extraer grandes cantidades de COV, particularmente cuando se utilizan tiempos de muestreo cortos y se trabaja en condiciones de no-equilibrio. [7] Por este motivo se determinó, a partir de la curva de adsorción del analito en estudio (ciclobutanol) en función del tiempo de adsorción, figura 2.8, que el tiempo óptimo de exposición de la fibra en el sistema de reacción era de 40 s. Posteriormente, a partir de la prueba de diferentes tiempos, se determinó que 2 min

representaba el tiempo óptimo de desorción de la fibra en el puerto de inyección cromatográfico.

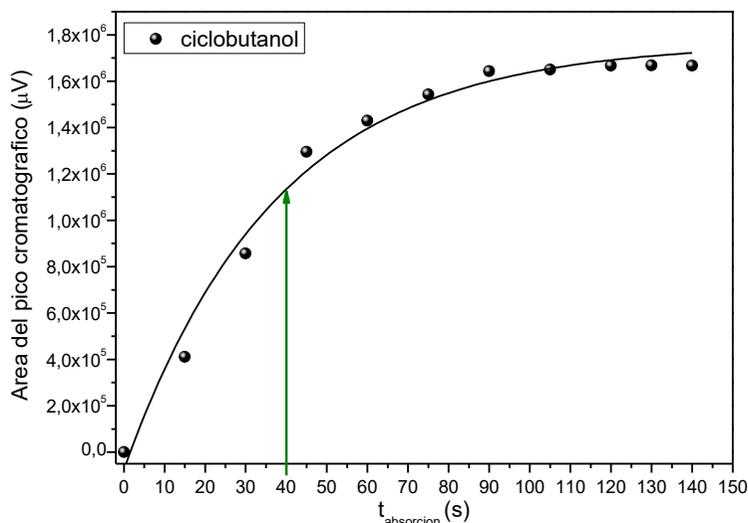


Figura 2.8: Curva experimental de la cantidad de ciclobutanol extraído en función del tiempo de exposición de la fibra SPME de PDMS/DVB en el reactor ($t_{\text{adsorción}}$). La fecha verde indica el tiempo de adsorción experimental seleccionado.

2.3.1 Determinación del rendimiento de productos primarios de reacción

Una vez optimizados los parámetros experimentales de SPME, esta técnica fue utilizada en este trabajo de tesis para la cuantificación de los productos primarios de reacción y determinar, de esta forma, su rendimiento de reacción (Φ).

En la reacción de un dado COV con el radical $\bullet OH$, el Φ de un producto primario (Prod) puede definirse, de forma general, como la cantidad absoluta de producto formado, con el avance de la reacción, en función de la cantidad absoluta del COV consumido



Así, en función de las velocidades de formación del producto y desaparición del COV, su rendimiento, Φ , puede expresarse como: ^[8]

$$\Phi = \frac{\frac{d[\text{Prod}]}{dt}}{\frac{d[\text{COV}]}{dt}} \quad \text{Ec. 2.12}$$

Considerando que los productos primarios pueden reaccionar con el radical $\bullet\text{OH}$ y generar de esta forma productos secundarios (Prodsec), deben corregirse las concentraciones de los productos primarios informadas, a los diferentes tiempos de reacción, a partir de la consideración anterior (R 2.5).



Si se plantean las ecuaciones de velocidad del COV y del Prod considerando en esta última el aporte del Φ , se llega a las ecuaciones 2.13 y 2.14, respectivamente.

$$\frac{d[\text{COV}]}{dt} = -k_{\text{COV}}[\text{COV}][\bullet\text{OH}] \quad \text{Ec. 2.13}$$

$$\frac{d[\text{Prod}]}{dt} = \Phi k_{\text{COV}}[\text{COV}][\bullet\text{OH}] - k_p[\text{COV}][\bullet\text{OH}] \quad \text{Ec. 2.14}$$

En condiciones en las que la concentración de radicales $\bullet\text{OH}$ es constante, éstas ecuaciones pueden ser integradas para obtener:

$$[\text{COV}]_t = [\text{COV}]_0 e^{-k_{\text{COV}}[\bullet\text{OH}]t} \quad \text{Ec. 2.15}$$

$$[\text{Prod}]_t = [\text{COV}]_0 \frac{\Phi k_{\text{COV}}}{k_{\text{COV}} - k_p} (e^{-k_p[\bullet\text{OH}]t} - e^{-k_{\text{COV}}[\bullet\text{OH}]t}) \quad \text{Ec. 2.16}$$

donde $[\text{COV}]_0$ es la concentración inicial del alcohol, $[\text{OH}]$ es la concentración constante de radicales hidroxilos, mientras que $[\text{COV}]_t$ y $[\text{Prod}]_t$ representan las concentraciones de alcohol y producto primario en el tiempo t , respectivamente.

Las ecuaciones 2.15 y 2.16 pueden combinarse para obtener:

$$\Phi = F \frac{[\text{Prod}]}{[\text{COVs}]_0 - [\text{COVs}]_t} \quad \text{Ec. 2.17}$$

donde

$$F = \frac{k_{\text{COV}} - k_{\text{P}}}{k_{\text{COV}}} \frac{1 - \frac{[\text{COV}]_t}{[\text{COV}]_0}}{\left(\frac{[\text{COV}]_t}{[\text{COV}]_0}\right)^{\frac{k_{\text{P}}}{k_{\text{COV}}}} - \frac{[\text{COV}]_t}{[\text{COV}]_0}} \quad \text{Ec. 2.18}$$

y representa un factor de corrección sobre la concentración del Prod que se está analizando, ya que, al multiplicar la concentración experimental del producto primario a lo largo del tiempo de reacción por este factor, se obtiene la concentración real del proceso de reacción en estudio sin considerar lo que fue consumido por reacciones secundarias con el radical $\bullet\text{OH}$. Así, una vez realizada la corrección, el valor del rendimiento molar, Φ , se obtiene a partir de reordenar la ecuación 2.17 como se muestra a continuación (ecuación 2.19):

$$F[P_t] = \Phi([\text{COVs}]_0 - [\text{COVs}]_t) \quad \text{Ec. 2.19}$$

2.4 Métodos teóricos en cinética química

El uso de herramientas de modelado molecular resulta de mucha utilidad a la hora de obtener información molecular detallada a partir de los experimentos. De esta manera, puede obtenerse un panorama integral de la fisicoquímica subyacente en los sistemas de estudio.

Cuando se pretende modelar la cinética y dinámica de procesos reactivos, la ecuación de Arrhenius resulta el punto de partida más utilizado. La ecuación de Arrhenius es una ecuación macroscópica y empírica que puede representarse de la siguiente manera: ^[9]

$$k(T) = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{Ec. 2.20}$$

donde k es el coeficiente de velocidad del proceso reactivo considerado, A es un factor pre-exponencial y E_a corresponde a la energía de activación del proceso reactivo considerado.

La ecuación de Arrhenius predice una relación exponencial entre el coeficiente de velocidad a una dada temperatura con la E_a del sistema, aunque esta dependencia no se cumple en muchos casos como se verá más adelante. No obstante, la dependencia exponencial es normalmente explicada en términos microscópicos a partir de las energías de interacción que sufre un sistema molecular en las distintas configuraciones que puede adoptar durante el transcurso del proceso reactivo. Dicho de otra manera, cuando se adopta la aproximación adiabática, la E_a de un proceso reactivo depende de la topología de la superficie de energía potencial (SEP) del sistema reactivo para pasar de la zona de configuraciones que representan a los reactantes hacia la zona de los productos. ^[10,11]

La SEP para un sistema poliatómico no lineal compuesto por “ N ” átomos es sumamente compleja, puesto que está definida por $3N-6$ coordenadas linealmente independientes. Este hecho implica que la representación energética de un proceso reactivo puede ser muy compleja. No obstante, la forma comúnmente adoptada para este fin surge de considerar una única coordenada la cual involucra el movimiento de todos los átomos participantes en el proceso reactivo a lo largo del camino más favorable energéticamente para transformar los reactantes en productos. Esta coordenada es conocida como coordenada de reacción, trayectoria de mínima energía o coordenada intrínseca de reacción.

En la figura 2.9 se muestra una representación esquemática del perfil energético para una reacción del tipo $A + BC \rightarrow AB + C$ en función de la correspondiente coordenada de reacción, donde la E_a que se obtiene a partir de la ecuación de Arrhenius es entendida como la diferencia en energía entre el punto máximo de la barrera energética y la energía de los reactantes. La configuración molecular correspondiente al punto máximo de la barrera es llamada estado de transición o de su acrónimo en inglés TS (Transition States).

Cuando la temperatura del sistema es mayor, la energía cinética de las moléculas aumenta y por lo tanto éstas pueden explorar las zonas de la SEP cercanas a la configuración correspondiente al TS y generar, de esta manera, el proceso reactivo. Puesto que el coeficiente de velocidad de un proceso es proporcional a la probabilidad de que éste ocurra, el razonamiento expresado anteriormente permite concluir que, a mayor temperatura mayor será el coeficiente de velocidad del proceso reactivo en cuestión. La ecuación 2.20 predice la relación descrita entre el coeficiente de velocidad y la temperatura del sistema, pero solo para sistemas con perfiles energéticos similares al de la figura 2.9. En este punto vale aclarar que es por este hecho que el coeficiente de velocidad no es constante, dada su dependencia con la temperatura.

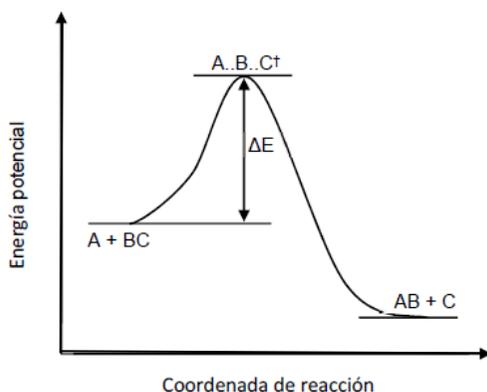


Figura 2.9: Ejemplo gráfico de la variación de la energía potencial a lo largo de la coordenada de reacción para una reacción con barrera de energía.

El comportamiento explicado anteriormente y representado en la figura 2.9 es el más conocido en cinética química. No obstante, se conoce desde hace varias décadas que los entornos de baja temperatura presentan, frecuentemente, una gran variedad de reacciones químicas con coeficientes de velocidad sorprendentemente grandes. Además, para estos sistemas se observa que el coeficiente de velocidad aumenta al disminuir la temperatura, lo que conduce (de acuerdo con la ecuación 2.20) a E_a aparentes con valores negativos. ^[12,13] El estudio de sistemas que presentan este tipo de comportamiento,

conocido como no-Arrhenius, ha generado un gran interés en los últimos años en grupos experimentales y teóricos dedicados a la dinámica de reacciones químicas. ^[14]

Un perfil energético típico para reacciones con comportamientos no-Arrhenius es esquematizado en la figura 2.10. Las reacciones del tipo ion-molécula neutra fueron los primeros sistemas estudiados en mostrar cinéticas con este tipo de comportamiento. ^[12,13] En estas reacciones la dinámica está dominada por fuerzas de atracción de largo alcance entre las dos especies que reaccionan, generando que el perfil energético a lo largo de la coordenada de reacción presente un pozo de energía en lugar de una barrera. A su vez, las dos especies que colisionan ($A + BC$) simplemente se adhieren para formar un aducto o complejo de asociación (ABC) y los coeficientes de velocidad suelen ser independientes de la temperatura o muestran una dependencia negativa con la misma.

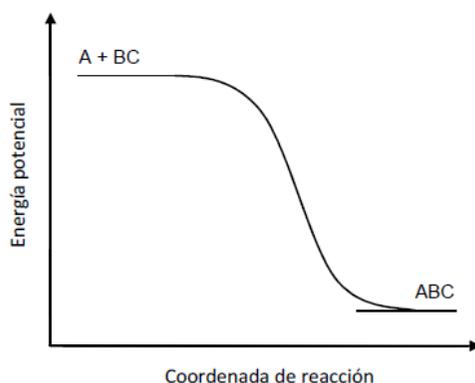


Figura 2.10: Ejemplo gráfico de la variación de la energía potencial a lo largo de la coordenada de reacción para una reacción de asociación, la cual no cuenta con barrera de energía.

Los dos perfiles de energía esquematizados en las figuras 2.9 y 2.10 representan los casos límite para reacciones con y sin barrera de activación, respectivamente. No obstante, como se dijo anteriormente, las SEP reactivas son mucho más complejas que los casos de reacciones elementales presentados en las figuras 2.8 y 2.10. Para un proceso más complejo que ocurre en dos etapas, las cuales implican la formación de un aducto o complejo de asociación el cual se descompone en productos durante una etapa posterior,

(representado dicho proceso por las reacciones químicas 2.6-2.8), su perfil energético surge de la combinación de los perfiles individuales mostrados en las figuras 2.9 y 2.10, y se encuentra esquematizado en la figura 2.11.

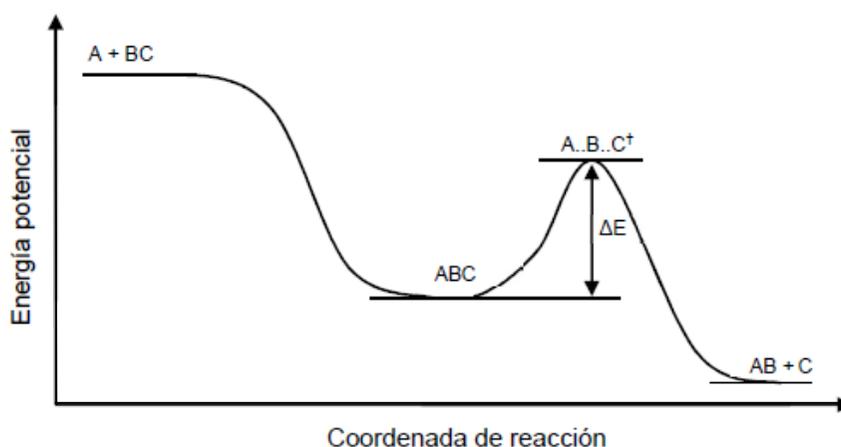


Figura 2.11: Ejemplo gráfico de la coordenada de reacción para una reacción compleja donde se involucra la formación de un complejo intermediario.

El coeficiente de velocidad, para un proceso reactivo de dos etapas, surge de la combinación de los coeficientes para cada etapa elemental anteriores a la etapa limitante de la velocidad. Por lo tanto, es posible que la configuración molecular correspondiente al complejo de asociación, también conocido como complejo pre-reactivo (ABC), tenga un gran impacto en la dinámica reactiva de un proceso como el esquematizado por la figura 2.11. De hecho, existe una vasta evidencia experimental y teórica informada en bibliografía acerca del impacto que tiene la formación de complejos pre-reactivos en la dinámica de reacciones químicas. ^[15,16]

Las reacciones 2.6 - 2.8, no pueden ser representadas por la ecuación De Arrhenius (ecuación 2.20), debido a que el proceso de formación del complejo pre-reactivo se ve favorecido a bajas temperaturas y la formación del mismo incrementa la probabilidad de reacción. Esto conduce a un comportamiento del tipo no-Arrhenius, para el cual el coeficiente de velocidad puede aumentar con el descenso de la temperatura. ^[14,17]

Si bien el efecto de formación de complejos pre-reactivos sobre la dinámica de reacción es preponderante a temperaturas bajas (< 200 K) ^[18-21] su efecto aún puede ser apreciable en la dinámica de reacción de sistemas a temperatura ambiente. ^[22]

Como fue comentado anteriormente, la descripción computacional de SEPs para procesos en etapas puede ser muy compleja, debido a la gran dimensionalidad de las mismas. Una estrategia comúnmente utilizada para simplificar el tratamiento teórico de estos problemas, es calcular las energías de las configuraciones moleculares que se suponen más relevantes para el proceso reactivo en estudio. Esto implica calcular las energías de los puntos estacionarios de la SEP como reactantes, complejos pre-reactivos, estados de transición, complejos productos y productos. Esta información propone una idea aproximada de la forma de la SEP para describir el perfil energético de la reacción en estudio y, a partir de ella, pueden realizarse predicciones cualitativas de los coeficientes de velocidad de la reacción. Para realizar este tipo de cálculos predictivos es necesario entonces conocer al menos las energías y propiedades vibracionales y rotacionales de las estructuras correspondientes a los puntos estacionarios de la SEP mencionados con anterioridad. En este aspecto, en el presente trabajo de tesis se emplearon métodos de cálculo de estructura electrónica con el objetivo de obtener las energías y las propiedades vibracionales y rotacionales de las estructuras de mayor relevancia para la descripción de la SEP.

2.4.1 Metodología

Del extenso conjunto de estrategias computacionales existentes en la actualidad, en este trabajo de tesis se utilizaron herramientas de cálculos de estructura electrónica (EE) implementando diferentes métodos. Dado que el estudio detallado de los formalismos involucrados en las metodologías de cálculo EE no ha sido un objetivo de la tesis, no se abordarán en detalle.

Los resultados teóricos presentados a lo largo del trabajo de tesis fueron realizados a nivel de teoría DFT (acrónimo en inglés para *Density Functional Theory*), utilizando el funcional híbrido BHandHLYP el cual utiliza la aproximación de gradiente generalizado para el cálculo del término de correlación e intercambio.^[23] Este funcional produce resultados con una gran exactitud química comparables con el método MP2, pero en tiempos de cómputo mucho menores que los requeridos por este último.^[24-29] Vale destacar que MP2 es un método de primeros principios post Hartree-Fock que suele ser tomado como método estándar para el estudio computacional de sistemas orgánicos de tamaños medianos.

La elección del funcional BHandHLYP se basó en la experiencia previa en el grupo para el cálculo de sistemas involucrando al radical •OH y alcoholes.^[30-31] No obstante, en este trabajo de tesis se evaluó el desempeño del funcional BHandHLYP comparando el perfil energético calculado para la reacción entre el radical •OH y el alcohol más pequeño estudiado en este trabajo de tesis, (ciclobutanol), en ausencia y presencia de H₂O como catalizador, con los valores obtenidos por MP2 y por otro funcional ampliamente usado para el estudio de energética de reacciones como es el funcional M062X.^[32,33] De esta manera se puede validar el uso del funcional BHandHLYP en los sistemas estudiados en esta tesis para así poder utilizarlo con confianza en las reacciones involucrando los alcoholes de mayor tamaño y obtener resultados en tiempos razonables.

La base matemática utilizada para los cálculos fue, para todos los casos, la base desarrollada por Dunning y colaboradores: aug-cc-PVDZ.^[34-36] Este tipo de base es ampliamente utilizado puesto que describe la correlación electrónica tanto de los

electrones de valencia como de core y también describe la polarización. Además, dada la experiencia previa del grupo en la descripción computacional de este tipo de sistemas se conocía que esta base presenta una muy buena relación entre exactitud química y costo computacional. ^[31]

Los tipos de cálculos que se realizaron fueron, en primer lugar, de optimización de geometría para obtener las estructuras más relevantes de la SEP como lo son: reactantes, complejos pre-reactivos, estados de transición, complejos producto y productos, de cada sistema estudiado. Luego, para determinar si la estructura corresponde a un mínimo en la SEP o a un TS, se calcularon las frecuencias armónicas a partir de teoría de perturbaciones vibracionales de segundo orden, implementada en el programa Gaussian 09. ^[37] Además, para corroborar que cada TS obtenido conecta con el complejo pre-reactivo y complejo producto propuestos, se realizaron cálculos de caminos de mínima energía, también conocidos como coordenada intrínseca de reacción.

Todos los sistemas de capa abierta se calcularon sin restricción de simetría de orbitales. Para esto, fue necesario corroborar que no exista contaminación de spin controlando el valor de expectación del operador $\langle \hat{S}^2 \rangle = \langle \hat{S}(\hat{S} + 1) \rangle$, siendo \hat{S} el operador de spin total. Para el caso de un sistema radicalario con simetría doblete, el valor de \hat{S}^2 debe ser igual a 0,75.

Una vez obtenidas las estructuras estacionarias, la energía electrónica de cada una de ellas fue recalculada a nivel *Coupled Cluster* con inclusión de estados triplete CCSD(T) utilizando la misma base mencionada anteriormente. El objetivo de este refinamiento en la energía fue lograr una mayor exactitud química al utilizar las correcciones de energía de punto cero y termoquímicas, otorgadas por BhandHLYP, en conjunto con las energías electrónicas calculadas con gran exactitud por el método CCSD(T). Todos los cálculos fueron realizados con el paquete de programas Gaussian 09. ^[37]

2.4.2 Cálculo del coeficiente de velocidad

Existen muchas metodologías para calcular teóricamente los coeficientes de velocidad, las cuales pueden clasificarse de forma generalizada bajo teorías estadísticas, métodos de trayectoria clásica y cálculos de dispersión cuántica. Para esta tesis se han utilizado cálculos estadísticos que se pueden realizar de manera rutinaria y pueden arribar a un muy buen acuerdo cualitativo entre la teoría y el experimento. ^[38]

Dos de las teorías estadísticas que abordan de manera sencilla la reactividad química son la teoría de colisiones simples y la teoría del estado de transición (TST, acrónimo en inglés para "*Transition State Theory*"). Ambas teorías conservan el término exponencial a partir de la ecuación de Arrhenius (ecuación 2.20), la cual sigue estando relacionada con la E_a del proceso reactivo. Sin embargo, evalúan el factor pre-exponencial A , a partir de expresiones que involucran constantes físicas conocidas y parámetros moleculares. El denominador en el término exponencial en la ecuación de Arrhenius representa la energía interna media de una molécula a una temperatura dada. Cuando la E_a aumenta en relación con la energía interna promedio, el número de colisiones reactivas disminuye exponencialmente y, por lo tanto, también disminuye el coeficiente de velocidad.

La teoría de colisiones simples presenta una baja exactitud a la hora de calcular coeficientes de velocidad. Esto se debe en gran medida a que en esta teoría se supone que las moléculas que reaccionan son esferas rígidas y no presentan ninguna interacción química entre ellas. Además, se considera que todas las colisiones conducen a reacción. En este sentido, la TST si tiene en cuenta la interacción química entre las moléculas reaccionantes y no considera que cada colisión es reactiva. Por tal motivo, la metodología para calcular coeficientes de velocidad en este trabajo de tesis se base en la TST la cual se describe a continuación.

2.4.3 Teoría del estado de transición

La TST se basa en la suposición que a medida que la reacción avanza de reactantes a productos, se forma un estado transitorio entre los dos cuerpos que chocan, el cual está en equilibrio con los reactantes. El coeficiente de velocidad, k , es el resultado promedio de la contribución de un número enorme de estados de características muy diferentes.

Para entender cuáles son los factores que determinan el valor de k y, por tanto, de la velocidad de una reacción química, hay que entrar en el campo de la dinámica de reacciones químicas, el cual aporta una descripción microscópica de una reacción y permite seguir el curso de cada colisión individual. En teoría, de la información que se obtiene de la dinámica se podría calcular cualquier propiedad cinética. Sin embargo, en la práctica, el enorme número de colisiones que habría que considerar para obtener un valor preciso del coeficiente de velocidad hace inviable esta posibilidad para reacciones con una elevada cantidad de núcleos, especialmente si existe una barrera energética, aunque sea pequeña. Por lo tanto, una de las alternativas posibles es la TST, formulada inicialmente en 1935 por Eyring, Evans y Polanyi, ^[39,40] la cual brinda una aproximación estadística a la dinámica. Esta teoría predice el coeficiente de velocidad de reacciones térmicas (activadas térmicamente), sirviéndose para ello de las propiedades de la SEP dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer. En concreto, solamente las propiedades locales de la SEP en unas pequeñas regiones de la misma son necesarias, esto es, puntos correspondientes a configuraciones de mínima energía de dicha superficie (los cuales se corresponden con reactantes y productos de la reacción) y los estados de transición (TS) que son puntos de la SEP que cumplen con las siguientes características:

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

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

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



y, teniendo en cuenta el equilibrio térmico entre AB[#] y los reactantes A + B supuesto por la TST, el cual se caracteriza por su constante de equilibrio $K^{\#} = \frac{k_0}{k_{-0}}$, se arriba a la siguiente expresión para la velocidad de reacción:

$$\frac{d[\text{Prod}]}{dt} = k_1 \frac{k_0}{k_{-0}} [A][B] = k_1 K^{\#} [A][B] \quad \text{Ec. 2.21}$$

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

$$k_1 K^{\#} = e^{\frac{-\Delta G^{\circ\#}}{RT}} \quad \text{Ec. 2.22}$$

$$k_1 K^{\#} = k_1 \frac{Q_{AB^{\#}}}{Q_A Q_B} e^{\frac{-\Delta E_0^{\#}}{RT}} \quad \text{Ec. 2.23}$$

siendo R la constante de los gases ideales, T la temperatura de trabajo, Q_i las funciones de partición totales para las especies A, B y del estado de transición AB[#]. ΔE₀[#] y ΔG^{0#} es la diferencia de energía electrónica y libre estándar, respectivamente, entre el nivel fundamental de energía de los reactantes y el nivel fundamental de energía del TS.

Cuando los dos reactantes forman el TS, uno de los (3N-6) modos vibracionales en la nueva especie posee una frecuencia imaginaria. Esta frecuencia imaginaria corresponde

al modo vibracional del TS que describe el movimiento nuclear sobre la barrera de energía potencial, la cual conecta reactantes con productos y se transforma en un movimiento traslacional de estos últimos. En virtud de la separabilidad de los movimientos a lo largo de la coordenada de reacción del resto de movimientos moleculares, esta vibración puede separarse de la función de partición molecular para el estado de transición y luego evaluarse como sigue:

$$Q_{\text{vib}} = \lim_{v^{\ddagger} \rightarrow 0} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu^{\ddagger}}{k_B T}}} \approx \frac{k_B T}{h\nu^{\ddagger}} \quad \text{Ec. 2.24}$$

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

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

$$k_{(T)} = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}} \quad \text{Ec. 2.25}$$

$$k_{(T)} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{AB}^{\ddagger}}{Q_A Q_B} e^{-\frac{\Delta E_0^{\ddagger}}{RT}} \quad \text{Ec. 2.26}$$

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

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

La transferencia o abstracción de átomo de H a través de efecto túnel, es el efecto cuántico más importante que puede afectar de manera considerable el valor del coeficiente de velocidad. La probabilidad de este proceso ($\Gamma_{(T)}$) puede ser evaluada por el método de Wigner (Ec. 2.27).^[41,42]

$$\Gamma_{(T)} = 1 + \left(\frac{1}{24}\right) \left(\frac{h\nu^\ddagger}{RT}\right)^2 \quad \text{Ec. 2.27}$$

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

$$T_c = \frac{h\nu^\ddagger}{2\pi R} \quad \text{Ec. 2.28}$$

Teniendo en cuenta la mejora a la TST (ecuación 2.28) a través de la corrección por efecto túnel, y empleando la formulación termodinámica, los coeficientes de velocidad son obtenidos a partir de:

$$k_{(T)} = \Gamma_{(T)} \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta G^{\ddagger}}{RT}} \quad \text{Ec. 2.29}$$

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

2.5 Bibliografía

- 1) Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts Jr, J. N., Cambridge: **Ed. Academic Press** (1999).
- 2) Sivaramakrishnan, R.; Michael, J. V., **J. Phys. Chem. A**, 113, 5047 – 5060 (2009).
- 3) Klassen, N. V.; Marchington, D.; McGowan, H. C. E., **Anal. Chem.**, 66, 2921 – 2925 (1994).
- 4) Alpendurada, M., **J. Chromatogr. A**, 3, 889 (2000).
- 5) Supelco, nota de aplicación N° 143.
- 6) Pawliszyn, J., **Wiley VCH**, New York, Estados Unidos (1997).
- 7) Gorecki, T.; Xu, X.; Pawliszyn, J., **Anal. Chem.**, 124, 643 (1999).
- 8) Atkinson, R.; Aschmann, S.; Carter, W.; Winer, A.; Pitts Jr., J., **J. Phys. Chem.**, 86, 4563 – 4569 (1982).
- 9) Laidler, K. J., **J. Chem. Educ.**, 61, 494 – 498 (1984)
- 10) Pilling, M. J.; Seakins, P. W., Reaction Kinetics, Oxford: **Oxford University Press** (1995).
- 11) Brouard, M., Reaction Dynamics, **Oxford University Press** (1998).
- 12) Adams, N. G.; Smith, D.; Clary, D. C., **Astrophys. J.**, 296, L31 – L34 (1985).
- 13) Smith, I. W. M., **Angew. Chem.**, 45, 2842 – 2861 (2006).
- 14) Sims, I. R., **Nat. Chem.**, 5, 734 – 736 (2013).
- 15) Hernández, F. J., “*Implicancias de las interacciones no covalentes en la dinámica de colisiones entre el radical OH y alcoholes*”. INFIQC, Departamento de Fisicoquímica, FCQ, UNC, Argentina (2017).
- 16) Zhou, C.-W.; Simmie, J. M.; Curran, H. J., **Combustion and Flame**, 158, 726 – 731 (2011).
- 17) Donahue, N. M., **J. Chem. Phys.**, 103, 4593 – 4604 (2003).
- 18) Shannon, R. J.; Blitz, M. A.; Goddard, A.; Heard, D. E., **Nat. Chem.**, 5, 745 (2013).
- 19) Gómez Martín J. C.; Caravan, R. L.; Blitz, M. A.; Heard, D. E.; Plane, J. M. C., **J. Phys. Chem. A**, 118, 2693 – 2701 (2014).
- 20) Caravan, R. L.; Shannon, R. J.; Lewis, T.; Blitz, M. A.; Heard, D. E., **J. Phys. Chem. A**, 119, 7130 – 7137 (2015).
- 21) Antiñolo, M.; Agúndez, M.; Jiménez, E.; Ballesteros, B.; Canosa, A.; El Dib, G.; Albaladejo, J.; Cernicharo, J., **Astrophys. J.**, 823, 25 – 33 (2016).

- 22) Dillon, T. J.; Hölscher, D.; Sivakumaran, V.; Horowitz, A.; Crowley, J. N., **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 7, 349 – 355 (2005).
- 23) Becke, A. D., **J. Chem. Phys.**, 98, 1372 (1993)
- 24) Zavala-Oseguera, C.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Merino, G.; Galano, A., **J. Phys. Chem. A**, 113, 13913 – 13920 (2009).
- 25) Lin, R. J.; Wu, C. C.; Jang, S.; Li, F. Y., **J. Mol. Model**, 16, 175 – 182 (2010).
- 26) Szori, M.; Fittschen, C.; Csizmadia, I. G.; Viskolcz, B., **Chem. Theory Comput.**, 2, 1575 – 1586 (2006).
- 27) Zhang, Q.; Bell, R.; Truong, T. N., **J. Phys. Chem.**, 99, 592 – 599 (1995).
- 28) Xu, L.; Tsona, N. T.; Tang, S.; Li, J.; Du, L., **ACS Omega**, 4, 5805 – 5817 (2019).
- 29) Ali, M. A.; Balaganesh M.; Lin, K. C., **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 20(6), 4297 – 4307 (2018).
- 30) Barrera, J., “*Estudios cinéticos, mecanísticos y de implicancias atmosféricas de las reacciones de los principales fotooxidantes troposféricos con compuestos orgánicos volátiles (COV)*” (tesis de doctorado en química). INFIQC, Departamento de Físicoquímica, FCQ, UNC, Argentina (2017).
- 31) Jara Toro, R., “*Efecto catalítico del agua en los procesos de degradación atmosférica de COVs, iniciados por el radical ·OH*”. INFIQC, Departamento de Físicoquímica, FCQ, UNC, Argentina (2018).
- 32) Kaur, G.; Vikas R., **J. Chem. Phys. Lett.**, 685, 270 – 274 (2017).
- 33) Wang, R.; Yao, Q.; Wen, M.; Tian, S.; Wang, Y.; Wang, Z.; Yu, X.; Shao, X; Chen, L., **RSC Adv.**, 9, 16195 (2019)
- 34) Dunning, T. H., **J. Chem. Phys.**, 90, 1007 – 1023 (1989).
- 35) Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J., **J. Chem. Phys.**, 96, 6796 – 6806 (1992).
- 36) Woon, D. E.; Dunning, T. H., **J. Chem. Phys.**, 98, 1358 – 1371 (1993).
- 37) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, ; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada,

M.;Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT (2009).

38) Baer, T.; Hase, W. L., New York: **Oxford University Press** (1996)

39) Eyring, H., **J. Chem. Phys.**, 3, 107 – 115 (1935).

40) Evans, M. G.; Polanyi, M., **Trans. Faraday Soc.**, 21, 875 – 894 (1935).

41) Wigner, E., **Trans. Faraday Soc.**, 34, 29 – 41 (1938).

42) Skodje, R. T.; Truhlar, D. G., **J. Phys. Chem.**, 85, 624 – 628 (1981).



Capítulo 3

Cinética y mecanismo
de la reacción de oxidación de
ciclobutanol por el radical $\bullet\text{OH}$



3.1 Introducción

El maní representa una importante fuente biogénica de emisión a la atmósfera ya que se encuentra formado por numerosos compuestos orgánicos volátiles, siendo ciclobutanol (cButOH) uno de los COVOs más abundante en su composición. ^[1,2]

De acuerdo con los datos recientemente difundidos por la Bolsa de Cereales de Córdoba, de las 324.500 hectáreas de siembra para la última campaña 2018/2019 en toda la zona manisera del país, el 90 % de ellas se concentran en la provincia de Córdoba con una producción estimada en 900.000 toneladas. Estas cifras evidencian la importancia de caracterizar las emisiones biogénicas de esta oleaginosa, como así también analizar los posibles impactos atmosféricos de las mismas, comenzando por el estudio de las posibles reacciones de oxidación troposférica de las principales especies emitidas por parte del radical $\bullet\text{OH}$.

Es poco lo que se conoce acerca de las reacciones atmosféricas en las que puede estar involucrado el cButOH. En bibliografía, hasta la fecha, se encuentra un único trabajo teórico en el cual se determinó mediante métodos semiempíricos que el valor del coeficiente de velocidad teórico a 298 K, para la reacción $\text{cButOH} + \bullet\text{OH}$ es $1,88 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$. ^[3]

Este coeficiente de velocidad tan pequeño, hace presumir que este compuesto tendría un tiempo de vida troposférico lo suficientemente largo como para poder ascender hasta la estratósfera y reaccionar de forma fotoquímica en la zona de la capa de O_3 , al igual que los freones clorofluorados y contribuir a la destrucción de la misma.

Sin embargo, la tendencia general observada en los coeficientes de velocidad de los alcoholes alifáticos lineales con el radical $\bullet\text{OH}$ muestra un aumento del mismo con el tamaño de la cadena carbonada, aunque todos se encuentran en el mismo orden de magnitud. ^[4] Esto mismo se cumple para los alcoholes cíclicos alifáticos ciclopentanol y ciclohexanol, con valores de constante de velocidad (en unidades de $\text{cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$) de $1,1 \times 10^{-11}$ ^[5] y $1,6 \times 10^{-11}$ ^[6], respectivamente. Por lo tanto, es de esperar que el valor de

cButOH sea levemente menor al valor informado para ciclopentanol pero en el orden de $10^{-12} - 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$, lo cual es muy superior al valor teórico determinado previamente.^[3]

Debido a la falta de determinaciones experimentales del coeficiente de velocidad de la reacción de cButOH con el radical $\bullet\text{OH}$ y la inexistencia de estudios en condiciones atmosféricas, se procedió a determinar el valor del coeficiente de velocidad para esta reacción a 296K y presión atmosférica, haciendo uso del método cinético relativo (descrito en el capítulo anterior, sección 2.2).

Así mismo, y con el objetivo de obtener información relacionada con el destino de cButOH, luego de los procesos de degradación por el radical $\bullet\text{OH}$, se determinaron y cuantificaron los productos de dicha reacción, evaluando paralelamente el efecto de la composición atmosférica (limpia o contaminada con NO_x) sobre los productos de reacción.

Los resultados experimentales fueron analizados conjuntamente con los resultados computacionales de cálculo de estructura electrónica y energías de estabilidad relativas realizados, para lograr una profunda interpretación acerca del mecanismo de reacción operante y dilucidar las vías de reacción más favorables para la degradación atmosférica de cButOH.

3.2 Condiciones experimentales

Antes de realizar las determinaciones cinéticas, y tal como fue descrito en el apartado 2.2.3, se hicieron las pruebas de reactividad a oscuras y de fotólisis de las especies en estudio para eliminar la posible desaparición del COV y el Ref por otras vías que no sean la reacción con el radical $\bullet\text{OH}$. Los resultados obtenidos permitieron descartar la presencia de dichos procesos durante la realización de las determinaciones cinéticas.

Los experimentos fueron realizados utilizando aire sintético o N_2 5.0 como gas diluyente del sistema de reacción. Como compuestos de referencia se emplearon n-decano ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$) y n-heptano (C_7H_{16}) cuyos coeficientes de velocidad para la reacción con el radical

$\bullet\text{OH}$ a 298 K son: $k_{\text{C}_{10}\text{H}_{22}} = (1,1 \pm 0,1) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecu}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [7] y $k_{\text{C}_7\text{H}_{16}} = (6,76 \pm 0,08) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecu}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [7], respectivamente.

Las concentraciones iniciales de cButOH, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, C_7H_{16} y H_2O_2 fueron, en unidades de moléculas / cm^3 : $6,5 \times 10^{14}$; $4,0 \times 10^{14}$; $3,6 \times 10^{14}$ y $4,1 \times 10^{16}$, respectivamente.

En todos los experimentos realizados el sistema de reacción se dejó homogeneizando, por un período de 3 horas previo al comienzo de la reacción. La fotólisis del precursor del radical $\bullet\text{OH}$ se realizó utilizando 6 lámparas germicidas (Philips, 30W y $\lambda_{\text{máx.}} = 254 \text{ nm}$), las cuales se mantuvieron encendidas por 5 o 6 períodos de 30 - 120 s cada uno, asegurando que el porcentaje de consumo del alcohol no supere el 50 %.

El muestreo se realizó empleando una jeringa para gases (Hamilton), mediante la cual se extrajeron muestras de $(5,0 \pm 1,0) \text{ mL}$ después de cada período de fotólisis para su posterior análisis por CG-FID.

Para llevar a cabo la identificación de los productos de reacción, las determinaciones se realizaron en ausencia del compuesto de referencia. En aquellas determinaciones realizadas simulando una atmósfera limpia se utilizó aire sintético analítico como medio de reacción. Mientras que, para determinaciones en atmósferas contaminadas con NO_x se adicionó una concentración de NO final de $1,63 \times 10^{15}$ moléculas / cm^3 . Resulta importante aclarar que, se habla de atmósfera contaminada con NO_x dado al equilibrio entre los distintos óxidos de nitrógeno en presencia de oxígeno, en particular $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2$, lo cual indica que ambos óxidos de nitrógeno (designados como NO_x) se encontrarán presentes en el medio de reacción.

Las determinaciones analíticas fueron realizadas utilizando cromatografía gaseosa como método de separación con detección por ionización en llama (CG-FID) y por espectrometría de masas (CG-MS). Este último método se utilizó para llevar a cabo la identificación de los productos de reacción.

Para la toma de muestras se utilizó la técnica de SPME, empleando una fibra de PDMS/DVB de $65\mu\text{m}$ de espesor (Supelco). Inicialmente, se determinaron los tiempos óptimos de explosión de la fibra, tanto en su proceso de extracción/adsorción en el sistema

de reacción, $t_{\text{adsorción}}$, como en el de desorción en el puerto de inyección cromatográfico, $t_{\text{desorción}}$, tal como fue descrito en el capítulo anterior de metodología, sección 2.3. Se definieron 40 s y 2 min como los tiempos óptimos experimentales de adsorción y desorción, respectivamente.

La identificación de los productos se realizó a partir del software de análisis GC-MS_solution presente en el equipo cromatográfico utilizado, mediante la comparación de los espectros de masas obtenidos experimentalmente con los que se encuentran informados en la base de datos de la NIST (Mass Spectral Search Program, en sus versiones: 14, 14 s, 21 y 107) y en la base de Wiley Online Library (versión 11).

El rendimiento de los productos primarios de reacción (Φ) fue determinado a partir de la variación de la concentración de los mismos y de la concentración de cButOH a distintos tiempos de reacción (tal como fue descrito en el capítulo anterior, sección 2.3.1). Por tal motivo, inicialmente se realizaron las curvas de calibración de muestras comerciales del reactante y de los productos primarios de reacción más importantes, las cuales se muestran en el Anexo IV y a partir de las cuales se determinaron las concentraciones de estas especies. Para la determinación de los Φ , las concentraciones de los productos primarios fueron corregidas a los diferentes tiempos de reacción por el factor F, de acuerdo con el procedimiento descrito en el capítulo 2 apartado 2.3.1, el cual considera los procesos reactivos secundarios que pueden tener lugar entre estos compuestos y el radical $\bullet\text{OH}$.

3.3 Resultados experimentales

3.3.1 Determinación del coeficiente de velocidad

El coeficiente de velocidad (k_{cButOH}) de la reacción $\text{cButOH} + \bullet\text{OH}$ fue determinado por el método cinético relativo, a 296 K y en 1 atm de aire o N_2 con diferentes compuestos de referencia (Ref). En la figura 3.1 se muestra un gráfico típico de $\ln\left(\frac{[\text{COV}]_0}{[\text{COV}]_t}\right)$ frente a $\ln\left(\frac{[\text{Ref}]_0}{[\text{Ref}]_t}\right)$ (ecuación 2.7), utilizando $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ y C_7H_{16} como compuestos de referencia.

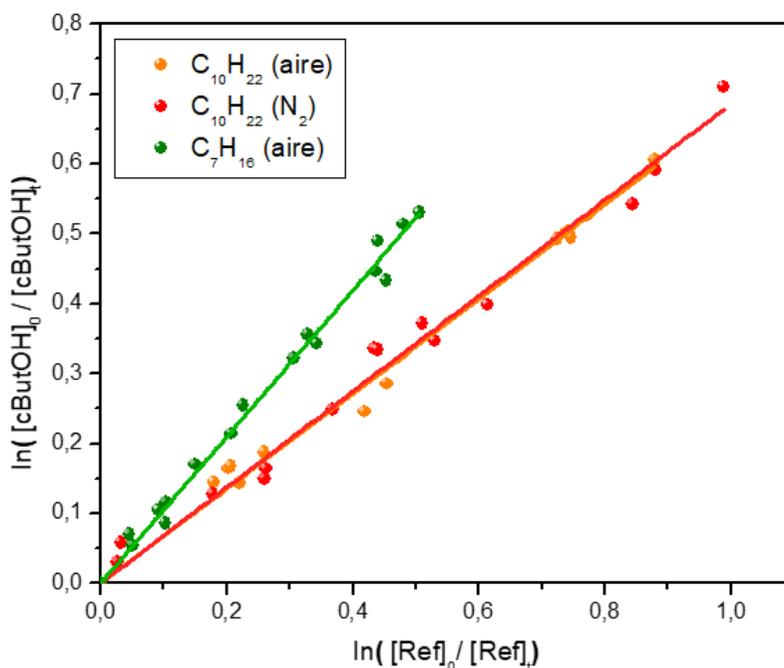


Figura 3.1: Determinación del coeficiente de velocidad para la reacción de $\text{cButOH} + \bullet\text{OH}$, a 296 K y presión atmosférica, utilizando diferentes compuestos de referencia y medios de reacción.

En la tabla 3.1 se informan los valores experimentales del coeficiente de velocidad, obtenidos en cada determinación y el valor promedio de ellos. El error asociado a cada

coeficiente se calculó a partir de: $\Delta k_{\text{COV}} = k_{\text{COV}} \left[\frac{\Delta k_{\text{Ref}}}{k_{\text{Ref}}} + \frac{\Delta \left(\frac{k_{\text{cButOH}}}{k_{\text{Ref}}} \right)}{\left(\frac{k_{\text{cButOH}}}{k_{\text{Ref}}} \right)} \right]^{\frac{1}{2}}$ (ecuación 2.8 capítulo

2, apartado 2.2.1), mientras que el error del valor promedio se calculó a partir de la dispersión de los distintos valores determinados.

Tabla 3.1: Coeficiente de velocidad para la reacción de $\text{cButOH} + \bullet\text{OH}$ a 296 K y presión atmosférica, determinado bajo diferentes condiciones experimentales.

$[\text{cButOH}]_0^a$	Ref	$[\text{Ref}]_0^a$	k_{Ref}^b	Gas baño	$\frac{k_{\text{cButOH}}}{k_{\text{Ref}}}$	k_{COV}^b
$6,5 \times 10^{14}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	$3,6 \times 10^{14}$	$(1,10 \pm 0,04) \times 10^{-11}$	aire	$0,68 \pm 0,01$	$(7,5 \pm 0,3) \times 10^{-12}$
				N_2	$0,66 \pm 0,01$	$(7,3 \pm 0,3) \times 10^{-12}$
					$0,67 \pm 0,01$	$(7,4 \pm 0,3) \times 10^{-12}$
	C_7H_{16}	$6,5 \times 10^{14}$	$(6,76 \pm 0,08) \times 10^{-12}$	aire	$1,05 \pm 0,02$	$(7,1 \pm 0,2) \times 10^{-12}$
					$1,07 \pm 0,01$	$(7,2 \pm 0,1) \times 10^{-12}$
Valor experimental promedio del $k_{\text{cButOH}} = (7,3 \pm 0,2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$						

^a En unidades de moléculas / cm^3

^b En unidades de $\text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$

3.3.2 Identificación y cuantificación de los productos primarios de la reacción entre cButOH y el radical $\bullet\text{OH}$

La identificación y cuantificación de los productos primarios de la reacción en estudio fue llevada a cabo tanto en atmósfera limpia como contaminada con NO_x . Como se mencionó en el capítulo 1, sección 1.2, este contaminante fue elegido por ser uno de los contaminantes más comunes en zonas urbanas como consecuencias de fuentes de emisión

antropogénicas^[8] y en la provincia de Córdoba se han reportado elevadas concentraciones de este grupo de contaminantes.^[9-11]

Por lo expuesto con anterioridad, los resultados que a continuación se presentan son divididos en dos categorías, aquellas determinaciones realizadas en atmósfera limpia y las realizadas en atmósferas contaminadas con NO_x .

3.3.2.a Identificación y determinación del rendimiento de productos en atmósfera limpia

Se llevaron a cabo diferentes procedimientos experimentales para la identificación de productos de reacción de cButOH con el radical $\bullet\text{OH}$ en atmósfera limpia, los cuales involucraron la utilización de distintas fibras de SPME especialmente diseñadas para determinaciones de analitos volátiles polares: PDMS/DVB de 65 μm y DVB/CAR/PDMS de 50 μm , como así también la implementación del proceso de derivatización en ambas fibras, utilizando *o*-2,3,4,5,6-(pentafluorobencil)-hidroxilamina como derivatizante con el objetivo de detectar compuestos carbonílicos^[12-14] y el testeo de múltiples condiciones cromatográficas; pero sólo fue posible visualizar un único producto (t_R : 4,3 min) a lo largo del proceso de reacción, el cual fue identificado como ciclobutanona (cButanona), figura 3.2.a.

En la figura 3.2.b se presenta el pico cromatográfico del producto cButanona en los consecutivos procesos de fotólisis para 2; 3; 3,5 y 4 min de reacción (en línea roja, bordó, verde y azul, respectivamente).

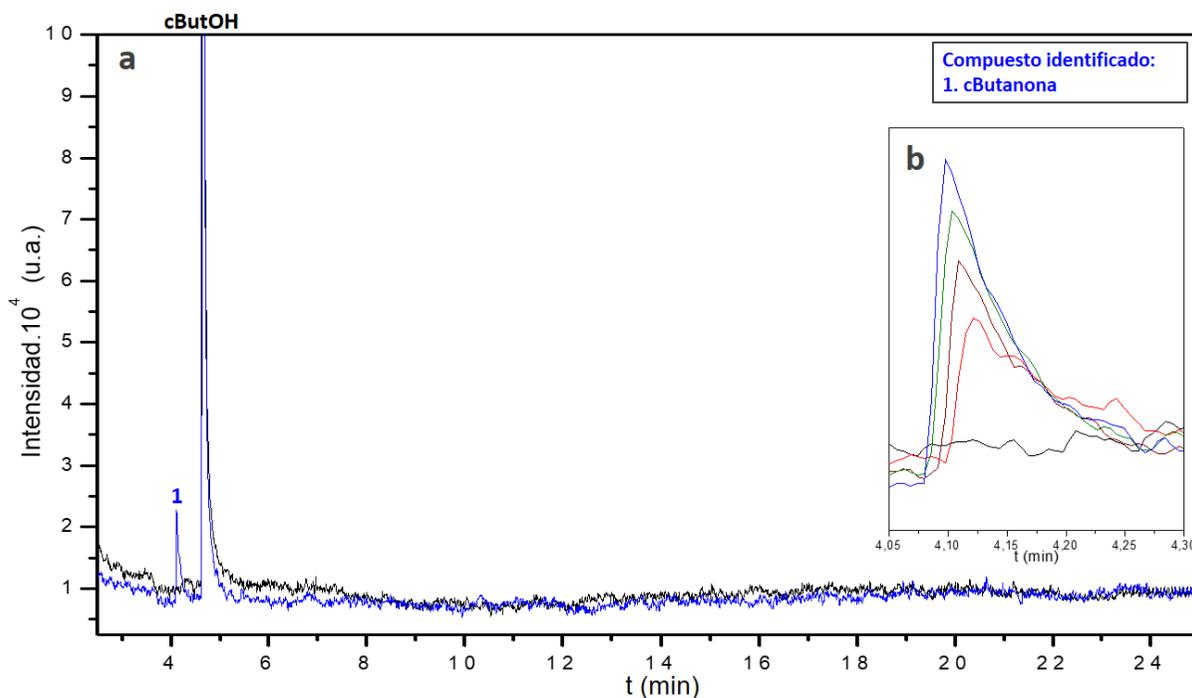


Figura 3.2: a) Comparación del cromatograma antes del inicio de reacción de cButOH con el radical $\bullet\text{OH}$ (línea negra) y el obtenido luego de transcurridos 4 min (línea azul). b) Producto cButanona obtenido a 2; 3; 3,5 y 4 min de reacción (en línea roja, bordó, verde y azul, respectivamente). La determinación fue realizada a 296 K utilizando CG-MS como sistema de detección, a partir de las siguientes concentraciones experimentales (en unidades de moléculas / cm^3): $[\text{cButOH}] = 7,6 \times 10^{14}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,1 \times 10^{16}$.

Una vez identificado el único producto primario (cButanona) de reacción, se determinó su rendimiento de reacción (Φ), tal como fue descrito en el capítulo anterior (apartado 2.2.1) a partir de la pendiente de la gráfica de la concentración absoluta de producto formado ($[\text{cButanona}]_t$), en función de la cantidad absoluta de cButOH consumido ($[\text{cButOH}]_0 - [\text{cButOH}]_t$):

$$F[\text{cButanona}]_t = \Phi([\text{cButOH}]_0 - [\text{cButOH}]_t) \quad \text{Ec. 3.1}$$

donde F representa el factor de corrección de la concentración de cButanona formada, a los diferentes tiempos de reacción, el cual considera la reacción secundaria de este producto con el radical $\bullet\text{OH}$, según la ecuación:

$$F = \frac{k_{\text{cButOH}} - k_{\text{cButanona}}}{k_{\text{cButOH}}} \frac{1 - \frac{[\text{cButOH}]_t}{[\text{cButOH}]_0}}{\left(\frac{[\text{cButOH}]_t}{[\text{cButOH}]_0}\right)^{\frac{k_{\text{cButanona}}}{k_{\text{cButOH}}}} - \left(\frac{[\text{cButOH}]_t}{[\text{cButOH}]_0}\right)} \quad \text{Ec. 3.2}$$

Los coeficientes de velocidad utilizados para realizar dicha corrección fueron, en unidades de $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$: $k_{\text{cButOH}} = (7,3 \pm 0,3)$ (determinada en este trabajo) y $k_{\text{cButanona}} = (0,87 \pm 0,06)$. [15]

El rendimiento fue corregido sólo en un 5 % dada la baja velocidad a la que ocurre la reacción secundaria de cButanona con el radical $\bullet\text{OH}$. En la figura 3.3 se muestra el rendimiento molar obtenido para la concentración de cButanona corregida, ($\Phi = 0,64$), y el obtenido sin la correspondiente corrección por el factor F ($\Phi = 0,59$).

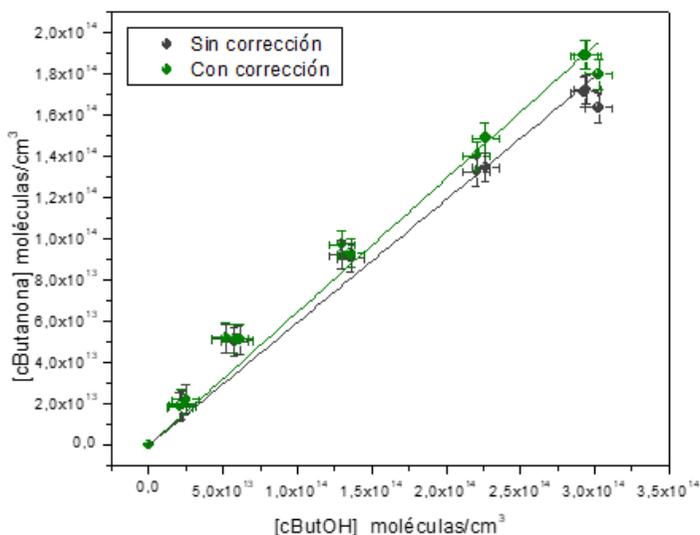


Figura 3.3: Comparación de los resultados experimentales obtenidos para [cButanona] con y sin corrección por reacciones secundarias del producto primario con el radical $\bullet\text{OH}$.

En la figura 3.4 se muestran los correspondientes gráficos de rendimientos de reacción de cButanona en atmósferas limpias realizados a partir de experimentos llevados a cabo utilizando como sistemas de detección SPME-CG-FID y SPME-CG-MS. Las concentraciones fueron calculadas a partir de la curva de calibración de cada compuesto, realizadas éstas en cada equipo utilizado (ver Anexo IV). Los errores asociados a la concentración de la figura 3.4 fueron calculados a partir de la dispersión de los valores individuales mostrada para cada tiempo de fotólisis o reacción.

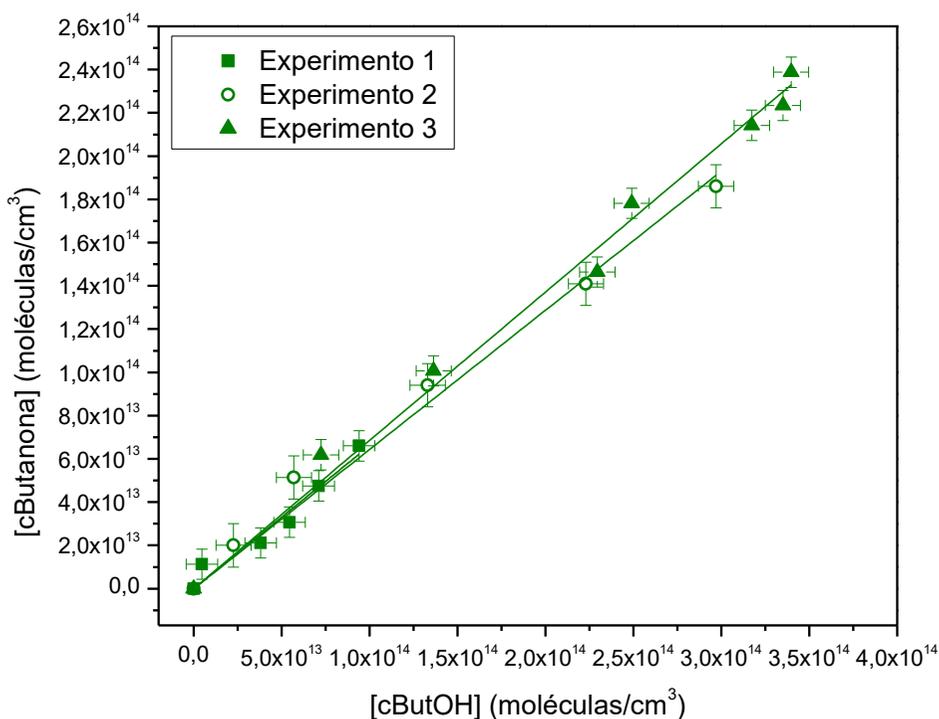


Figura 3.4: Rendimiento de cButanona obtenido para la reacción de cButOH + $\bullet\text{OH}$ en atmósfera limpia. La determinación fue realizada por SPME-CG-FID en los experimento 1 (■) y 2 (○) y por SPME-CG-MS en el caso del experimento 3 (▲).

En la tabla 3.3 se resumen los valores de Φ corregidos de cButanona para cada experimento realizado y el valor de Φ promedio obtenido. El error informado para cada determinación de Φ corresponde a dos veces la desviación estándar ($2\sigma_{n-1}$) del ajuste por

cuadrados mínimos en las gráficas de la figura 3.4, mientras que el error asociado al valor promedio de Φ se calculó considerando la dispersión en los valores individuales.

Tabla 3.3: Rendimiento de reacción (Φ) de cButanona en atmósfera limpia, determinados mediante distintas metodologías experimentales.

Producto identificado	N° de experimento	Técnica de análisis	[cButOH] ₀ (moléculas/cm ³)	Máximo valor de F	Φ
cButanona	1	SPME-CG-FID	5×10^{14}	1,10	(0,66 ± 0,07)
	2		8×10^{14}	1,02	(0,64 ± 0,04)
	3	SPME-CG-MS	$7,6 \times 10^{14}$	1,04	(0,68 ± 0,02)
Promedio					(0,66 ± 0,04)

4.3.2.b Identificación y determinación del rendimiento de productos en atmósfera contaminada con NO_x

A diferencia de lo observado en atmósfera limpia, la presencia de NO_x en el medio de reacción generó la aparición de múltiples productos, como puede observarse en la figura 3.5, en la cual se compara el cromatograma de la mezcla previa a la reacción (línea negra) y el obtenido luego de transcurridos 5 min de reacción (línea azul).

Se procedió, inicialmente, a la identificación de los productos obtenidos, para luego asignar si se trataba de un producto primario de la reacción en estudio o un producto secundario (proveniente de la reacción de un producto primario con el radical $\bullet\text{OH}$).

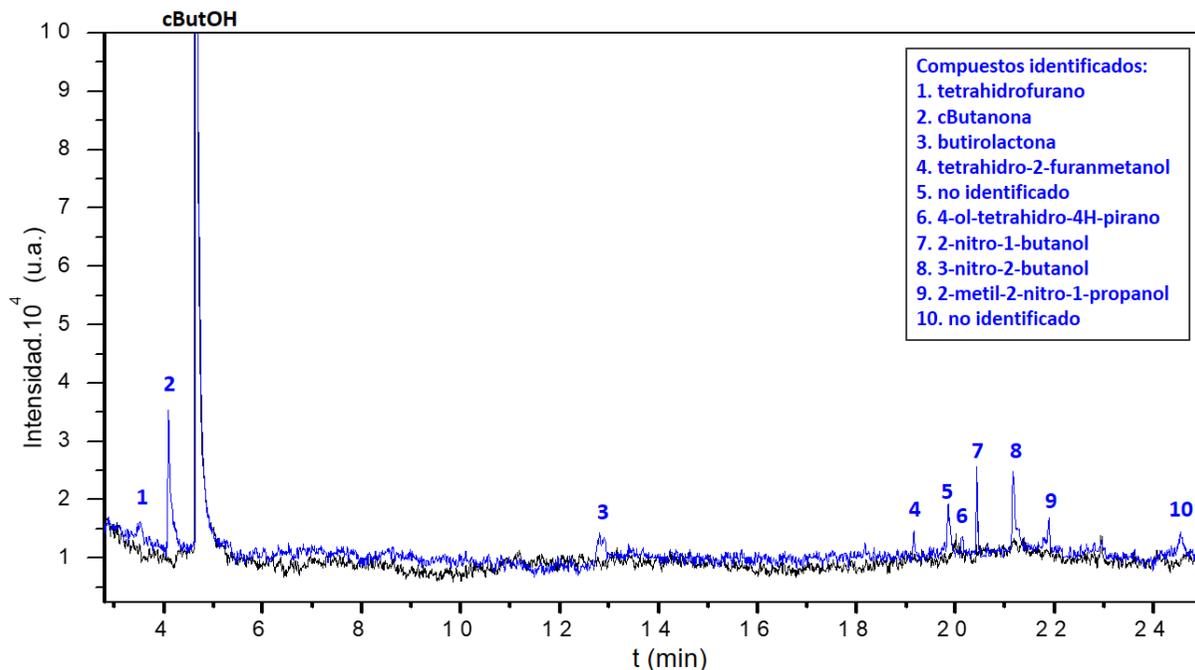


Figura 3.5: Identificación de los productos de la reacción entre cButOH y el radical $\bullet\text{OH}$ en atmósfera contaminada con NO. Cromatograma previo al inicio de la reacción (línea negra) y luego de 5 min de reacción (línea azul). La determinación fue realizada a 296 K y a partir de las siguientes concentraciones experimentales (en unidades de moléculas/cm³): $[\text{NO}] = 1,63 \times 10^{15}$, $[\text{cButOH}] = 2,3 \times 10^{15}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,1 \times 10^{16}$, utilizando GC-MS como sistema de detección.

La falta de varios estándares impidió realizar las curvas de calibración de todos los productos y por lo tanto no fue posible determinar la concentración absoluta de todos ellos. Por este motivo, en la figura 3.6 se presentan de forma cualitativa los valores de las áreas de las señales cromatográficas de los mismos en función del tiempo. Considerando que estas áreas son directamente proporcionales a las concentraciones de los compuestos, a partir de la figura 3.6 se puede determinar, en una primera aproximación, cuáles de ellos son productos primarios de la reacción de cButOH con el radical $\bullet\text{OH}$ y cuáles son secundarios (como consecuencia de las reacciones de los productos primarios con $\bullet\text{OH}$). Las barras de error correspondientes a dichas áreas indican la dispersión de varias determinaciones individuales.

Los productos que comienzan a observarse en cantidades significativas a partir del primer tiempo de fotólisis (es decir desde el inicio de la reacción) son considerados productos primarios de la reacción: tetrahidrofurano (THF (1)), cButanona (2), el producto no identificado presente a t_R : 19,9 min (5), 2-nitro-1-butanol (7), 3-nitro-2-butanol (8) y finalmente a 2-metil-2-nitro-1-propanol (9). Por otro lado, aquellos productos que comienzan a detectarse a tiempos posteriores, corresponden a productos secundarios y fueron identificados como: butirolactona (3), tetrahidro-2-furanmetanol (4), 4-ol-tetrahidro-4H-pirano (6) y el producto no identificado a t_R : 24,6 min (10).

3. Cinética y mecanismo de la reacción de oxidación de ciclobutanol por el radical $\bullet\text{OH}$

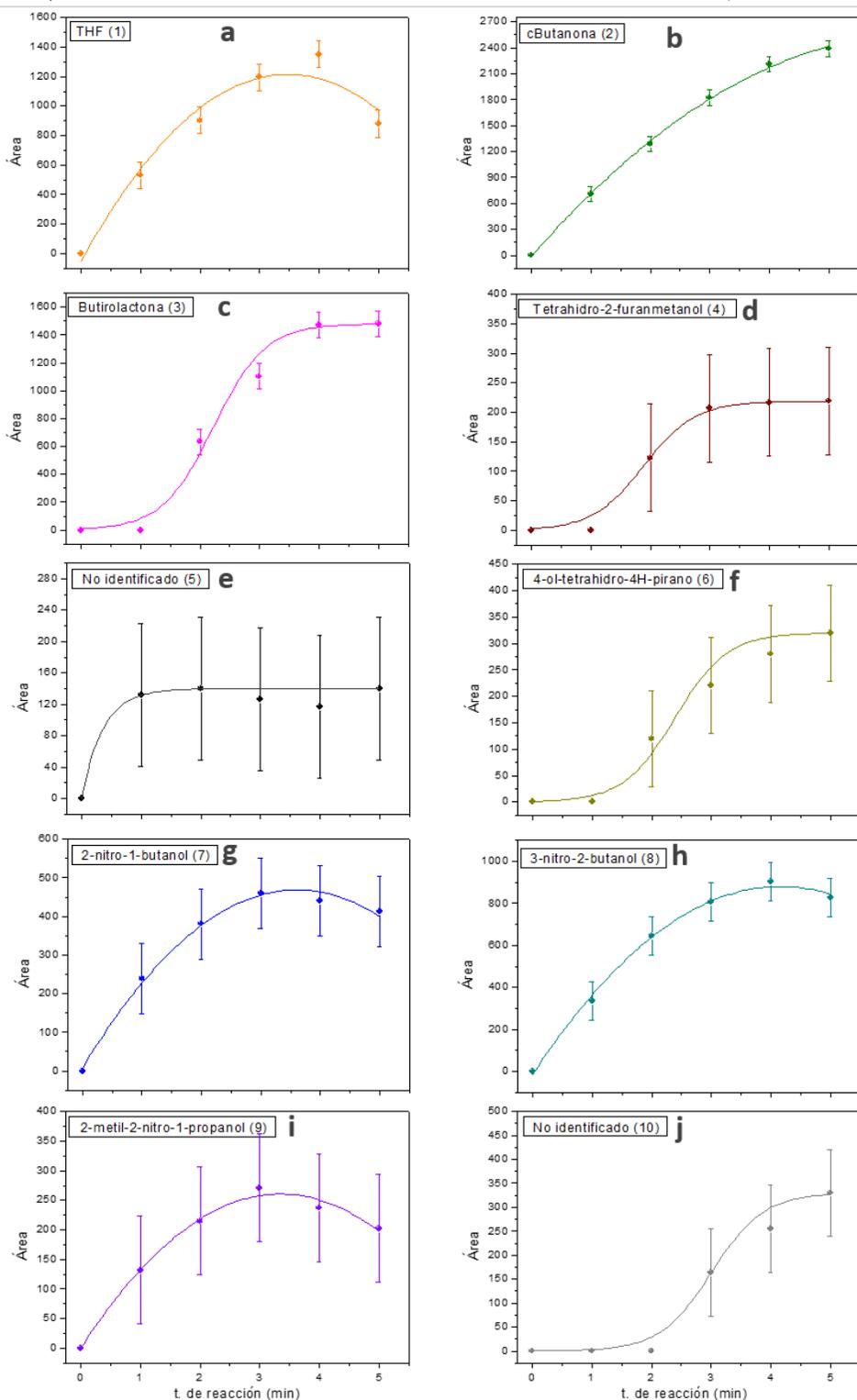


Figura 3.6: Perfil de áreas cromatográficas de los productos de la reacción entre *c*ButOH y el radical $\bullet\text{OH}$ en atmósfera contaminada con NO_x . Entre paréntesis se encuentra el número de producto asignado en la figura 3.5.

De bibliografía se conoce que la velocidad de reacción de THF con el radical $\bullet\text{OH}$ es elevada ($k = 1,78 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{molecula}^{-1}\text{s}^{-1}$) [16] e incluso reacciona a mayor velocidad que la reacción en estudio de $\text{cButOH} + \bullet\text{OH}$. Por lo tanto, THF es uno de los productos primarios candidato a ser responsable de la aparición de productos secundarios, por lo cual se llevó a cabo la identificación de los mismos. En tal sentido, se realizó la reacción de THF con $\bullet\text{OH}$, de forma independiente, cargando la cámara de reacción con THF, aire contaminado con NO_x y H_2O_2 como precursor del radical $\bullet\text{OH}$. Luego de 5 min de fotólisis se identificaron los siguientes productos de reacción: butirolactona, 4-ol-thetrahydro-4H-pirano, diepoxibutano y un compuesto no identificado (a t_R : 14 min). El correspondiente cromatograma se muestra en la figura 3.7. Haciendo uso del perfil de áreas en función del tiempo de reacción, criterio explicado con anterioridad, se determinó que Butirolactona correspondía a un producto primario de reacción, mientras que el producto no identificado a t_R : 14 min, 4-ol-thetrahydro-4H-pirano y diepoxibutano pueden representar productos secundarios o terciarios de la reacción entre THF y el radical $\bullet\text{OH}$, (figura 3.8).

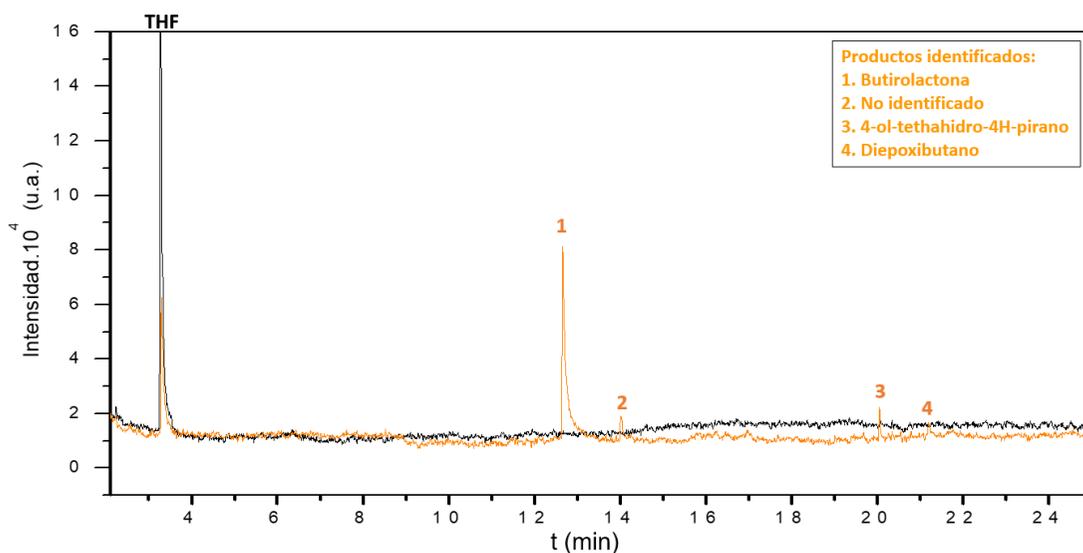


Figura 3.7: Identificación de los productos de la reacción entre THF y el radical $\bullet\text{OH}$ en una atmósfera contaminada con NO_x . Cromatograma previo al inicio de la reacción (línea negra) y luego de 5 min de reacción (línea anaranjada). La determinación fue realizada a 296 K y a partir de las siguientes concentraciones experimentales (en unidades de moléculas / cm^3): $[\text{NO}] = 1,63 \times 10^{15}$, $[\text{THF}] = 2,3 \times 10^{15}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,1 \times 10^{16}$, utilizando GC-MS como sistema de detección.

3. Cinética y mecanismo de la reacción de oxidación de ciclobutanol por el radical $\bullet\text{OH}$

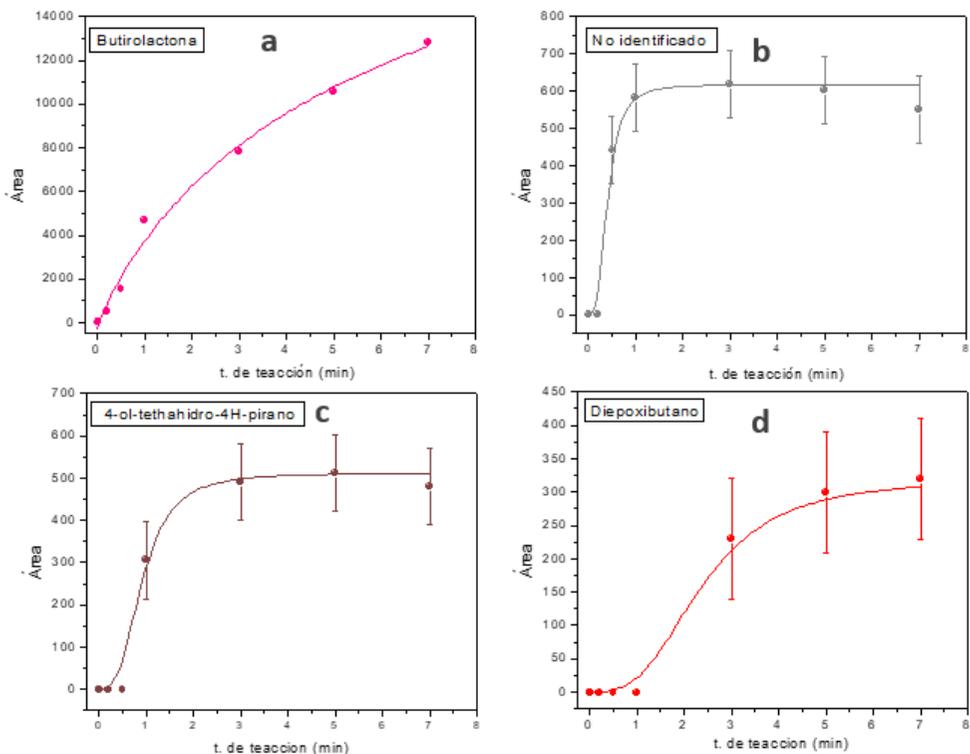


Figura 3.8: Perfil de áreas cromatográficas de los productos de la reacción THF + $\bullet\text{OH}$ en atmósfera contaminada con NO_x .

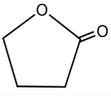
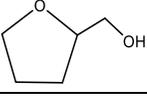
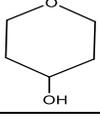
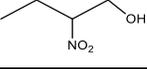
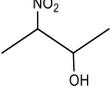
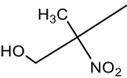
Como se disponía también del estándar de cButanona, otro de los productos primarios identificados para la reacción $\text{cButOH} + \bullet\text{OH}$ (figuras 3.5 y 3.6), se llevó a cabo la reacción de este compuesto con $\bullet\text{OH}$ (realizando el mismo procedimiento experimental mencionado con anterioridad para el caso de THF + $\bullet\text{OH}$). Sin embargo, no se observó la formación de productos secundarios, lo cual es esperable debido a la baja velocidad a la cual cButanona reacciona con el radical $\bullet\text{OH}$, ($k = 8,3 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecula}^{-1} \text{ s}^{-1}$). [15]

Las diferencias de reactividad de THF y cButanona, con el radical $\bullet\text{OH}$, también son mostradas en las figuras 3.6.a y 3.6.b en la cuales se observa una disminución en el área de THF después de 4,5 min de reacción, mientras que para cButanona sigue aumentando, evidenciando este hecho las distintas reactividades de ambos compuestos con el radical $\bullet\text{OH}$.

3. Cinética y mecanismo de la reacción de oxidación de ciclobutanol por el radical $\bullet\text{OH}$

En la tabla 3.4 se resume la asignación de los productos primarios y secundarios identificados para la reacción de cButOH con el radical $\bullet\text{OH}$ en atmósfera contaminada con NO_x .

Tabla 3.4: Identificación de los compuestos encontrados luego de 5 min de reacción entre cButOH + $\bullet\text{OH}$ en atmósferas contaminadas con NO_x .

t_R	Compuesto identificado	Estructura química	Corresponde a:
3,4	THF		Producto primario
4	cButanona		Producto primario
12,7	Butirolactona		Producto secundario (proveniente de la reacción THF + $\bullet\text{OH}$)
19,1	Tetrahidro-2-furanmetanol		Producto secundario
19,9	No identificado	-	Producto primario minoritario^a
20,1	4-ol-tetrahidro-4H-pirano		Producto secundario (proveniente de la reacción THF + $\bullet\text{OH}$)
20,4	2-nitro-1-butanol		Producto primario
21,1	3-nitro-2-butanol		Producto primario
21,9	2-metil-2-nitro-1-propanol		Producto primario
24,6	No identificado	-	Producto secundario o terciario

^a Este producto no fue reproducible, lo cual se manifiesta en las barras de error asociadas, (figura 3.6.e). Por este motivo no se lo consideró al momento de plantear el mecanismo de reacción.

De los productos primarios identificados para la reacción entre el cButOH y el radical $\bullet\text{OH}$ en atmósferas contaminadas con NO_x , fue posible realizar la cuantificación de cButanona y THF, para los cuales se disponía de los estándares comerciales. Para ambos productos, se determinó su rendimiento de reacción (Φ) nuevamente a partir de la ecuación:

$$F [P]_t = \Phi([c\text{ButOH}]_0 - [c\text{ButOH}]_t) \quad \text{Ec. 3.3}$$

donde F (ecuación 3.4) representa el factor de corrección de la concentración del producto formado, a los diferentes tiempos de reacción, considerando las reacciones secundarias que pueden ocurrir entre este producto y el radical $\bullet\text{OH}$:

$$F = \frac{k_{c\text{ButOH}} - k_p}{k_{c\text{ButOH}}} \frac{1 - \frac{[c\text{ButOH}]_t}{[c\text{ButOH}]_0}}{\left(\frac{[c\text{ButOH}]_t}{[c\text{ButOH}]_0}\right)^{\frac{k_p}{k_{c\text{ButOH}}}} - \left(\frac{[c\text{ButOH}]_t}{[c\text{ButOH}]_0}\right)} \quad \text{Ec. 3.4}$$

utilizando para dicha corrección los siguientes coeficientes de velocidad, en unidades de $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$: $k_{c\text{ButOH}} = (7,3 \pm 0,3)$, $k_{c\text{Butanona}} = (0,87 \pm 0,06)$ ^[15] y $k_{\text{THF}} = (17,8 \pm 0,2)$, ^[16] donde k_p es $k_{c\text{Butanona}}$ o k_{THF} dependiendo del producto que se cuantifique.

Al igual que en atmósfera limpias (sección 3.3.2.a) la corrección para la concentración de cButanona es del 5 %, mientras que para THF la corrección en su concentración es significativamente mayor, como puede observarse en la figura 3.8 en comparación con la corrección mostrada en la figura 3.3 para cButanona. Esta diferencia es debida a la mayor reactividad de THF con respecto a cButanona, ambos frente al radical $\bullet\text{OH}$.

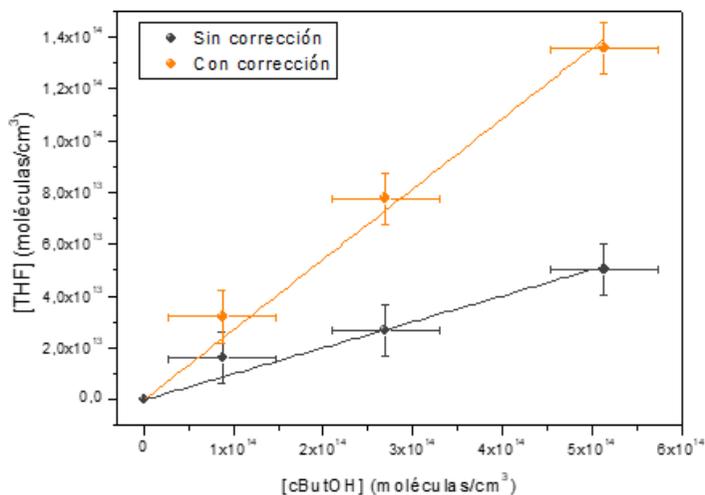


Figura 3.8: Comparación de los resultados experimentales obtenidos para la [THF] sin y con corrección obteniéndose valores de Φ de 0,01 y 0,27; respetivamente.

En la figura 3.9 se muestran las gráficas de las determinaciones de los rendimientos molares de reacción para cButanona y THF, realizados en diversos experimentos. Los errores asociados a las concentraciones de la figura 3.9, se calcularon a partir de la dispersión de los valores individuales mostrada para cada tiempo de reacción.

En la tabla 3.5 se resumen los resultados de los distintos experimentos. El error informado para cada determinación de Φ corresponde a dos veces la desviación estándar ($2\sigma_{n-1}$) del ajuste por cuadrados mínimos de las gráficas de la figura 3.9, mientras que el error asociado al valor promedio de Φ se calculó considerando la dispersión de los valores individuales.

3. Cinética y mecanismo de la reacción de oxidación de ciclobutanol por el radical $\bullet\text{OH}$

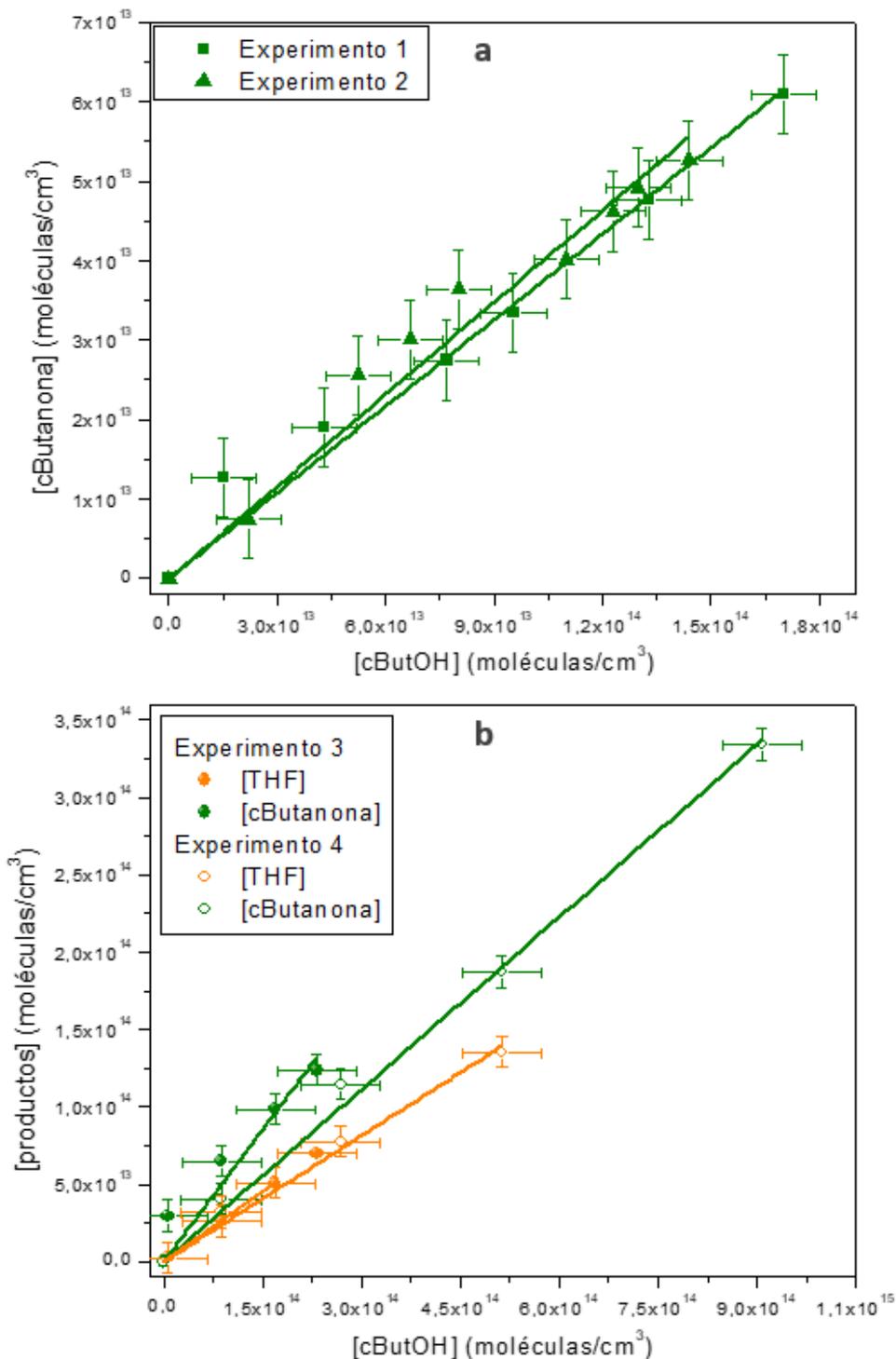


Figura 3.9: Rendimiento de cButanona y THF obtenido para la reacción de cButOH + $\bullet\text{OH}$ en atmósfera contaminada con NO_x . En la figura a, la determinación se realizó mediante SPME-CG-FID detectando solo cButanona (experimento 1 (■) y 2 (●)); en la figura b, la determinación se realizó mediante SPME-CG-MS para cButanona (experimentos 3 (▲) y 4 (◊)) y THF (experimentos 3 (●) y 4 (○)).

Tabla 3.5: Rendimientos molares (Φ) de cButanona y THF cuantificados para cada experimento individual y sus valores promedios para la reacción de cButOH con el radical $\bullet\text{OH}$ en atmósfera contaminada con NO_x .

Producto identificado	N° de experimento	Técnica de análisis	[cButOH] ₀ (moléculas/cm ³)	Máximo valor de F	Φ
cButanona	1	SPME-CG-FID	$5,1 \times 10^{14}$	1,03	$(0,36 \pm 0,02)$
	2		$5,1 \times 10^{14}$	1,02	$(0,39 \pm 0,02)$
	3	SPME-CG-MS	$5,9 \times 10^{14}$	1,12	$(0,39 \pm 0,04)$
	4		$7,7 \times 10^{14}$	1,07	$(0,37 \pm 0,02)$
Promedio					$(0,38 \pm 0,02)$
THF	3	SPME-CG-MS	$5,9 \times 10^{14}$	6,10	$(0,30 \pm 0,01)$
	4		$7,7 \times 10^{14}$	6,70	$(0,27 \pm 0,02)$
	Promedio				

Para cButanona se cuantificó un rendimiento promedio del $(38 \pm 2) \%$ y para THF su rendimiento promedio fue del $(29 \pm 2) \%$. Si se realiza la suma de los rendimientos mencionados previamente, se obtiene un rendimiento molar muy cercano al obtenido para cButanona en atmósfera limpia ($(66 \pm 4) \%$). Como se verá en la sección de discusión, dichos resultados sugieren que en ausencia de NO_x sólo se obtiene cButanona como producto, generada a partir del canal más reactivo que presenta la reacción en estudio, pero cuando en el medio de reacción se encuentra disponible NO_x se generan vías competitivas de éste canal, dando como resultado la obtención no sólo de cButanona sino también THF como productos de reacción.

3.4 Resultados computacionales

En la presente sección se exponen los resultados obtenidos del estudio computacional llevado a cabo para la interpretación de los experimentos anteriormente expuestos. Tal como fue descrito en el capítulo de metodología (sección 2.4.1), dichos cálculos se realizaron utilizando el nivel de teoría uCCSD(T)/aug-cc-PVDZ//uBHandHLYP/aug-cc_PVDZ, previa validación del funcional BHandHLYP con respecto a M062X y MP2. En el anexo V se encuentran los resultados computacionales realizados para la mencionada validación, donde se demuestra la concordancia de los resultados computacionales obtenidos utilizando BHandHLYP, M062X y MP2 para las gráficas de energías relativas (para cada canal reactivo) de los puntos estacionarios de mayor relevancia calculados para la reacción de cButOH con el radical $\bullet\text{OH}$.

3.4.1 Estructuras y población de los conformeros de ciclobutanol

De bibliografía se conoce que en fase gaseosa la molécula de cButOH posee 4 conformeros estables. ^[17] Estos conformeros pueden diferenciarse por la posición ecuatorial (Ec) o axial (Ax) del grupo hidroxilo respecto al anillo ciclobutílico, como así también por la rotación del grupo hidroxilo alrededor del enlace de C-O del anillo en *trans* (t) o *gauche* (g), figura 3.10.

Mediante el uso de espectroscopia infrarroja comprobaron que el conformero Ec-t es el de mayor estabilidad, seguido de Ec-g, y a partir cálculos *ab initio* establecieron que el orden de estabilidad y porcentajes estimados, para cada uno de los cuatro conformeros, a temperatura ambiente es: Ec-t (50%) > Ec-g (47%) > Ax-g (3%) > Ax-t. ^[17]

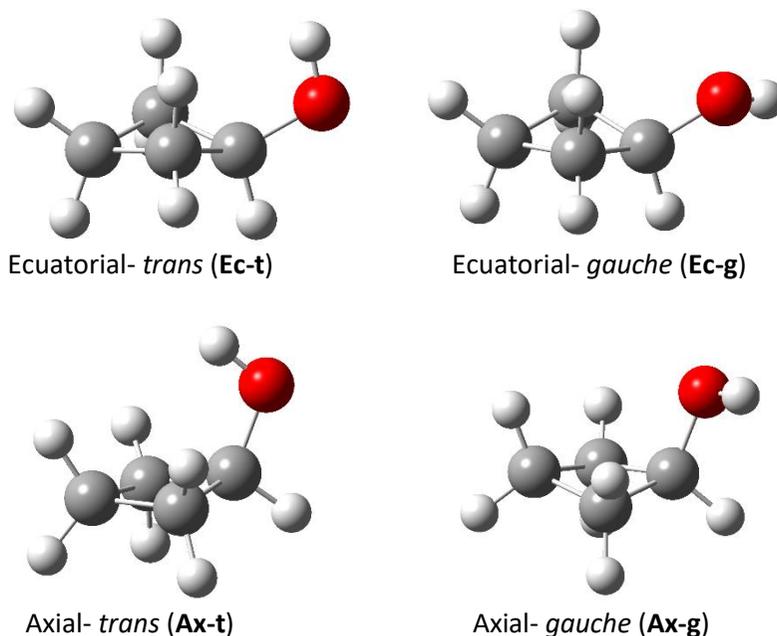


Figura 3.10: Estructuras moleculares de los conformeros más estables de ciclobutanol calculados a nivel de teoría uCCSD(T)/aug-cc-PVDZ//uBHandHLYP/aug-cc_PVDZ.

Se corroboró, que las abundancias relativas de los conformeros Ec-t, Ec-g, y Ax-g, obtenidas mediante el nivel de teoría utilizado en este trabajo de tesis (uCCSD(T)/aug-cc-PVDZ//uBHandHLYP/aug-cc_PVDZ) fueran consistentes con las informadas con anterioridad y calculadas al nivel de teoría MP2(full)/6-31G(d).

Las abundancias relativas ($P_i(296\text{K})$) fueron calculadas teniendo en cuenta una distribución térmica de energía tipo Boltzmann a 296,15 K, de acuerdo con la ecuación 3.5. En la Tabla 3.6 se muestran los valores de P_i y los valores relativos de Energía libre estándar de Gibbs de los conformeros con respecto a la del conformero Ec-t, por ser éste el más estable.

$$P_i(T) = \frac{N_i}{N_{\text{Total}}} = \frac{e^{\frac{-\Delta G_i^\circ}{RT}}}{\sum e^{\frac{-\Delta G_i^\circ}{RT}}} \quad \text{Ec. 3.5}$$

Tabla 3.6: Abundancias relativas de los conformeros respecto al más estables del ciclobutanol, obtenidos por el nivel de teoría uCCSD(T)/aug-cc-PVDZ//uBHandHLYP/aug-cc_PVDZ.

Conformero	ΔG° (296 K) (kcal/mol)	P_i (296 K)
 Ec-t	0	0,53
 Ec-g	0,15	0,42
 Ax-g	1,6	0,03
 Ax-t	2	0,02

Considerando que, a temperatura ambiente, el 95 % de la población de la molécula de cButOH se encuentra en las conformaciones Ec-t y Ec-g, sólo estos dos conformeros fueron utilizados en el análisis energético del proceso de reacción de este compuesto con el radical $\bullet\text{OH}$.

3.4.2 Estudio de los caminos de reacción

Se realizó una búsqueda exhaustiva de los canales de reacción entre cButOH y el radical $\bullet\text{OH}$ considerando los confórmeros más abundantes Ec-t y Ec-g. Se encontraron un total de 16 posibles canales reactivos, dependiendo de la orientación del radical $\bullet\text{OH}$ respecto al confórmero de partida de cButOH y a la posición del átomo de C que sufre la abstracción de H por parte del radical $\bullet\text{OH}$.

La nomenclatura elegida para diferenciar los canales de reacción se detalla a continuación y se resume en la figura 3.11 y tabla 3.7. La identidad de los puntos estacionarios relevantes en la SEP de este sistema son: complejo pre-reactivo (CPR_{xi}), estado de transición (TS_{xi}), complejo-producto (CP_{xi}) y radical producto (RP_{xi}). El subíndice x indica el átomo de C o el grupo OH que sufre la abstracción de H ($x = \alpha, \beta, \gamma$ u OH) según sea el caso. El subíndice i indica si el átomo de H atacado se encuentra en el mismo plano ($i = ad$) o en el plano opuesto ($i = at$) del H del grupo OH de cButOH.

En la figura 3.11 se muestra el perfil de energía potencial relativo de cada uno de los puntos estacionarios de la SEP con respecto a la energía de los reactantes por separado, correspondientes al confórmero Ec-t (figura 3.11.a) y al confórmero Ec-g (figura 3.11.b), para los 16 canales reactivos encontrados para la reacción en estudio. A su vez, las energías relativas representadas para ambos confórmeros en la figura 3.11 se encuentran resumidas en la tabla 3.7.

Observando la tabla 3.7 puede concluirse que tanto para el canal de abstracción en posición α como en OH, se obtienen las mismas energías relativas de los puntos estacionarios de las SEPs independientemente del confórmero de partida de cButOH. Para los canales β_i y γ_i Si bien se encontró una variación en las energías relativas dependiendo del confórmero de cButOH de partida, éstas son mínimas, por lo tanto, puede considerarse que los dos confórmeros poseen canales de reacción isoenergéticos.

Independientemente del confórmero de partida del cButOH, en todos los canales la energía de los CPR_{xi} es inferior a la de los reactantes por separado, figura 3.11. Para la reacción de $\bullet\text{OH}$ con el confórmero Ec-t se obtiene como resultado la formación de

complejos pre-reactivos, salvo $\text{CPR}_{\gamma\text{at}}$, prácticamente isoenergéticos (ver tabla 3.7). Mientras que cuando se parte del conformero Ec-g se obtiene que ambos $\text{CPR}_{\gamma\text{i}}$ son más inestable que los restantes complejos pre-reactivos formados. También para este caso, los restantes cuatro canales reactivos son isoenergéticos.

Para ambos conformeros, las barreras energéticas más bajas corresponden a la abstracción del H_{α} y del $\text{H}_{\beta\text{ad}}$, las cuales se encuentran levemente por debajo de la energía de reactivos, siendo H_{α} el canal más estable de ambos.

Las barreras de activación para los canales de abstracción de $\text{H}_{\beta\text{at}}$, $\text{H}_{\gamma\text{ad}}$ y $\text{H}_{\gamma\text{at}}$, son muy similar entre ellas, mostrando para el conformero Ec-t valores ínfimamente superiores a la energía de reactivos, mientras que para el conformero Ec-g éstas son levemente inferiores. Finalmente, el canal de abstracción del H del grupo OH, H_{OH} , es el que posee la mayor barrera de activación y misma energía relativa para ambos conformeros ($\Delta\text{EE} + \text{ZPE} = 1,30 \text{ kcal / mol}$).

3. Cinética y mecanismo de la reacción de oxidación de ciclobutanol por el radical $\bullet\text{OH}$

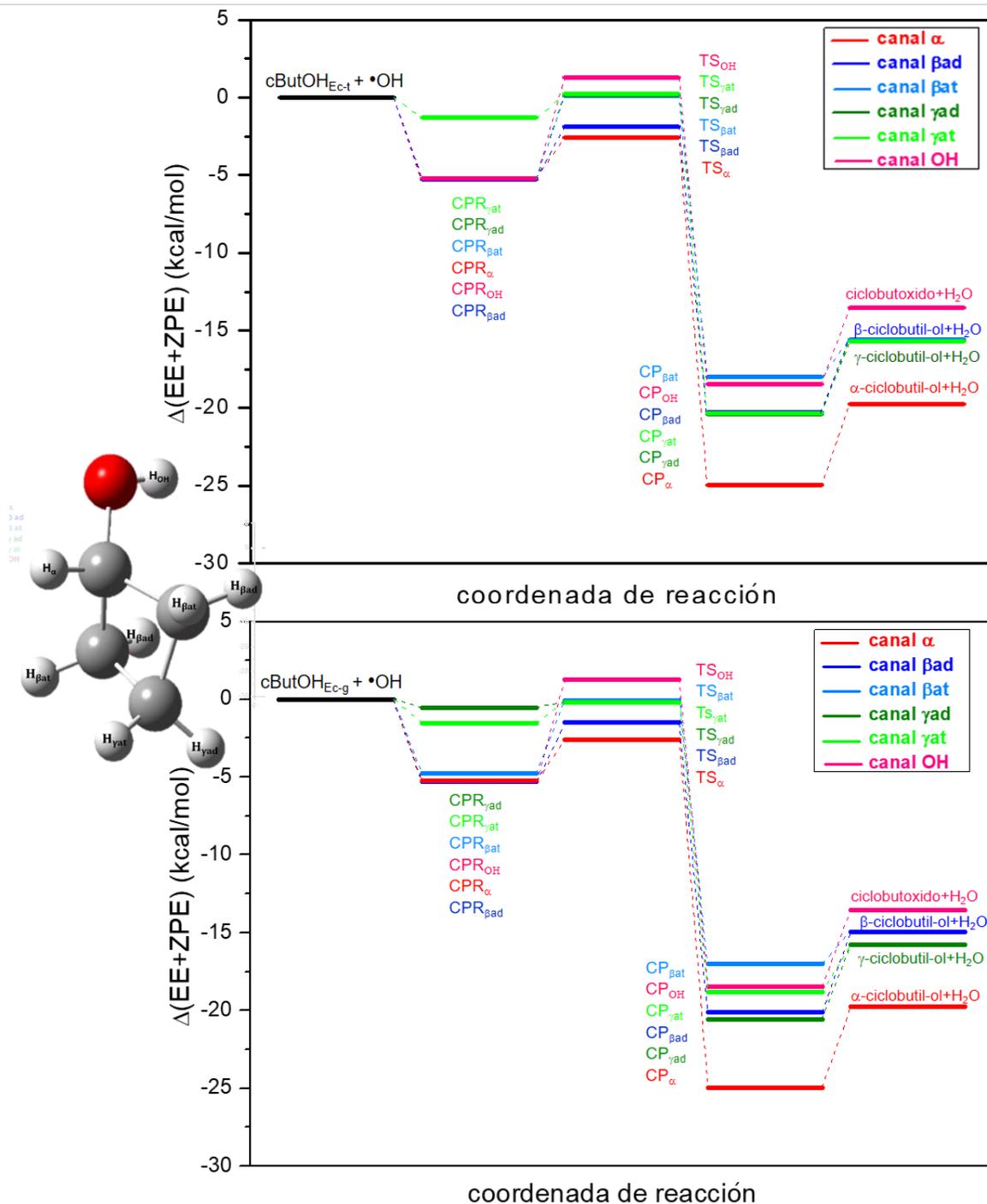


Figura 3.11: A la izquierda se encuentra la molécula de cButOH con la nomenclatura utilizada para la identificación del H abstraído (Nótese, que por la geometría molecular hay 1H_{α} , $2\text{H}_{\beta\text{ad}}$, $2\text{H}_{\beta\text{at}}$, $1\text{H}_{\gamma\text{ad}}$, $1\text{H}_{\gamma\text{at}}$ y 1H_{OH} lo que hace un total de 8 canales posibles de reacción por cada conformero de cButOH). A la derecha, se grafica las energías relativas (kcal/mol) de los puntos estacionarios de las SEP calculados incluyendo la corrección de energía de punto cero ($\Delta(\text{EE}+\text{ZPE})$) de cada canal de abstracción de H por parte del radical $\bullet\text{OH}$ del conformero Ec-t en la figura a y de Ec-g en la figura b.

Tabla 3.7: Comparación de las energías relativas ($(\Delta E E + Z P E)$, en kcal/mol) de los puntos estacionarios de los canales de reacción de $\text{cButOHEc-t} + \bullet\text{OH}$ (valores en color negro) vs. $\text{cButOHEc-g} + \bullet\text{OH}$ (valores en color marrón). Los resultados fueron obtenidos, en su totalidad, utilizando el nivel de teoría $\text{uCCSD(T)/aug-cc-PVDZ//uBHandHLYP/aug-cc-PVDZ}$.

Reactantes	CPR_{xi}	TS_{xi}	CP_{xi}	$\text{RP} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{cButOH}_{\text{Ec-t}} + \bullet\text{OH}$ 0	CPR_{α} -5,22 -5,22	TS_{α} -2,57 -2,57	CP_{α} -24,96 -24,96	α -ciclobutil-ol + H_2O -19,74 -19,74
	$\text{CPR}_{\beta\text{ad}}$ -5,26 -5,29	$\text{TS}_{\beta\text{ad}}$ -1,90 -1,50	$\text{CP}_{\beta\text{ad}}$ -20,26 -20,13	β -ciclobutil-ol + H_2O -15,60 -14,92
	$\text{CPR}_{\beta\text{at}}$ -5,20 -4,77	$\text{TS}_{\beta\text{at}}$ 0,11 -0,06	$\text{CP}_{\beta\text{at}}$ -18,00 -17,53	
$\text{cButOH}_{\text{Ec-g}} + \bullet\text{OH}$ 0	$\text{CPR}_{\gamma\text{ad}}$ -5,20 -0,54	$\text{TS}_{\gamma\text{ad}}$ 0,17 -0,18	$\text{CP}_{\gamma\text{ad}}$ -20,38 -20,60	γ -ciclobutil-ol + H_2O -15,75 -15,75
	$\text{CPR}_{\gamma\text{at}}$ -1,30 -1,52	$\text{TS}_{\gamma\text{at}}$ 0,22 -0,17	$\text{CP}_{\gamma\text{at}}$ -20,30 -18,79	
	CPR_{OH} -5,22 -5,22	TS_{OH} 1,30 1,30	CP_{OH} -18,45 -18,45	ciclobutoxido + H_2O -13,53 -13,53

Se muestran en las tablas 3.8 y 3.9 las estructuras moleculares, asociados a los puntos estacionarios relevantes, para cada uno de los canales reactivos que pueden observarse en la figura 3.11.a y b.

3. Cinética y mecanismo de la reacción de oxidación de ciclobutanol por el radical $\bullet\text{OH}$

Tabla 3.8: Estructuras de los reactantes y puntos estacionarios relevantes en la SEP para la reacción de oxidación de $c\text{ButOH}_{\text{Ec-t}}$ por el radical $\bullet\text{OH}$.

Estructura molecular						
ButOH_{Ec-t} + $\bullet\text{OH}$						
CPR_{xi}	CPR _α 	CPR _{βad} / CPR _{βat} 		CPR _{γad} 	CPR _{γat} 	CPR _{OH}
TS_{xi}	TS _α 	TS _{βad} 	TS _{βat} 	TS _{γad} 	TS _{γat} 	TS _{OH}
CP_{xi}	CP _α 	CP _{βad} 	CP _{βat} 	CP _{γad} / CP _{γat} 		CP _{OH}
RP_{xi}	α-ciclobutil-ol 	β-ciclobutilo-ol 		γ-ciclobutil-ol 		ciclobutoxido

3. Cinética y mecanismo de la reacción de oxidación de ciclobutanol por el radical $\bullet\text{OH}$

Tabla 3.9: Estructuras de los reactantes y puntos estacionarios relevantes en la SEP para la reacción de oxidación de $c\text{ButOH}_{\text{Ec-g}}$ por el radical $\bullet\text{OH}$.

Estructura molecular						
ButOH _{Ec-g} + $\bullet\text{OH}$						
CPR _{xi}	CPR _α 	CPR _{βad} 	CPR _{βat} 	CPR _{γad} 	CPR _{γat} 	CPR _{OH}
TS _{xi}	TS _α 	TS _{βad} 	TS _{βat} 	TS _{γad} 	TS _{γat} 	TS _{OH}
CP _{xi}	CP _α 	CP _{βad} 	CP _{βat} 	CP _{γad} 	CP _{γat} 	CP _{OH}
RP _{xi}	α-ciclobutil-ol 	β-ciclobutilo-ol 		γ-ciclobutil-ol 		ciclobutóxido

3.4.3 Estimación teórica del coeficiente de velocidad global y rendimientos teóricos de reacción

A partir de las optimizaciones de los puntos estacionarios se calcularon los cambios de energía libre estándar de Gibbs de activación ($\Delta G^{\circ\#} = G^{\circ}_{\text{TS}} - G^{\circ}_{\text{reactantes}}$) a 296 K para los 16 canales de abstracción de H, descritos en la sección anterior.

Los coeficientes de velocidad a 296 K para cada uno de los canales reactivos encontrados (k_{xi}) fueron calculados mediante la teoría del estado de transición (capítulo 2, sección 2.3.3), de acuerdo a la ecuación:

$$k_{(T)} = \Gamma_{(T)} \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta G^{\circ\#}}{RT}} \quad \text{Ec. 3.6}$$

El coeficiente de velocidad para cada uno de los dos confórmers de cButOH, $k_{xi(\text{confórmero})}$, fue calculado como la suma de los coeficientes de velocidad individual para cada canal reactivo, de acuerdo a la ecuación 3.7.

$$k_{xi(\text{confórmero})} = k_{\alpha} + 2k_{\beta\text{ad}} + 2k_{\beta\text{at}} + k_{\gamma\text{ad}} + k_{\gamma\text{at}} + k_{\text{OH}} \quad \text{Ec. 3.7}$$

El coeficiente de velocidad global teórico de la reacción, $k_{\text{global teóric}}$, se calculó a partir del aporte de cada $k_{xi(\text{confórmero})}$, considerando su abundancia o población relativa (valores presentes en de la tabla 3.6) a partir de la siguiente ecuación:

$$k_{\text{global teóric}} = \sum_x \sum_i (k_{xi} P_i) \quad \text{Ec. 3.8}$$

A partir de los valores de los k_{xi} también puede estimarse el rendimiento teórico de cada canal reactivo de abstracción de H como:

$$\Phi_x = \frac{\sum_x \sum_i (n_{H_{xi}} \cdot k_{xi} P_i)}{k_{\text{global teóric}}} \quad \text{Ec. 3.9}$$

En la tabla 3.10 se resumen los parámetros involucrados para el cálculo de los coeficientes individuales de velocidad de cada canal reactivo calculado (k_{xi}) para los dos conforméromos más estables encontrados de cButOH y el coeficiente de velocidad global teórico obtenido para la reacción de cButOH + $\bullet\text{OH}$.

Tabla 3.10: Energía libre estándar de Gibbs de activación (ΔG_{xi}^{\ddagger}), coeficiente de transmisión de efecto túnel (Γ_{xi}) y k_{xi} individuales encontrados para la reacción del radical $\bullet\text{OH}$ con las conformaciones más abundantes de cButOH, calculados por la TST y al nivel de teoría uCCSD(T)/aug-cc-PVDZ//uBHandHLYP/aug-cc_PVDZ.

Abstracción	Confórmero Ec-t			Confórmero Ec-g		
	ΔG_{xi}^{\ddagger} (kcal/mol)	Γ_{xi}	k_{xi} ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)	ΔG_{xi}^{\ddagger} (kcal/mol)	Γ_{xi}	k_{xi} ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)
H $_{\alpha}$	4,9	1,3	$3,4 \times 10^{-12}$	4,7	1,3	$4,7 \times 10^{-12}$
H $_{\beta\text{ad}}$	6,2	2,8	$7,9 \times 10^{-13}$	6,7	4,8	$6,1 \times 10^{-13}$
H $_{\beta\text{at}}$	7,5	3,1	$1,0 \times 10^{-13}$	7,3	3,0	$1,4 \times 10^{-13}$
H $_{\gamma\text{ad}}$	7,2	2,9	$1,6 \times 10^{-13}$	7,4	2,9	$1,1 \times 10^{-13}$
H $_{\gamma\text{at}}$	7,3	3,0	$1,4 \times 10^{-13}$	6,9	2,9	$2,6 \times 10^{-13}$
H $_{\text{OH}}$	9,3	6,8	$1,0 \times 10^{-14}$	9,3	6,9	$1,1 \times 10^{-14}$
	$k_{\text{Ec-t}} = \sum nH_{xi} \cdot k_{xi} = 5,5 \times 10^{-12}$			$k_{\text{Ec-g}} = \sum nH_{xi} \cdot k_{xi} = 6,6 \times 10^{-12}$		
$k_{\text{global}} = k_{\text{Ec-t}} (0,53) + k_{\text{Ec-g}} (0,42) = 5,7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ teórico						

Los rendimientos teóricos de cada canal (Φ teórico), calculados a partir de la Ec. 3.9 y los datos de la tabla 3.10, se resumen en la tabla 3.11.

Tabla 3.11: Rendimientos teóricos de los canales reactivos encontrados para la reacción $\text{cButOH} + \bullet\text{OH}$ calculados al nivel de teoría $\text{uCCSD(T)/aug-cc-PVDZ//uBHandHLYP/aug-cc-PVDZ}$.

Canal de abstracción	Contribución del conformero Ec-t	Contribución del conformero Ec-g	Φ teórico
α	$\frac{3,4 \times 10^{-12}}{5,5 \times 10^{-12}}$ (0,53)	$\frac{4,7 \times 10^{-12}}{6,6 \times 10^{-12}}$ (0,42)	0,630
β	$\frac{1,8 \times 10^{-12}}{5,5 \times 10^{-12}}$ (0,53)	$\frac{1,5 \times 10^{-12}}{6,6 \times 10^{-12}}$ (0,42)	0,284
γ	$\frac{3,0 \times 10^{-13}}{5,5 \times 10^{-12}}$ (0,53)	$\frac{3,7 \times 10^{-13}}{6,6 \times 10^{-12}}$ (0,42)	0,052
OH	$\frac{1,0 \times 10^{-14}}{5,5 \times 10^{-12}}$ (0,53)	$\frac{1,1 \times 10^{-14}}{6,6 \times 10^{-12}}$ (0,42)	0,002

3.5 Discusión

3.5.1 Coeficiente de velocidad teórico vs. experimental

A partir de los resultados precedentes, puede observarse un muy buen acuerdo entre el coeficiente de velocidad teórico ($k_{\text{global teóric}} = 5,7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y experimental ($k_{\text{cButOH}} = 7,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$) obtenidos en este trabajo de tesis para la reacción entre cButOH y el radical $\bullet\text{OH}$.

Este acuerdo permite, a su vez, desestimar el valor teórico del coeficiente de velocidad informado previamente en bibliografía, ^[3] ($1,9 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$), el cual fue cuestionado en la introducción de este capítulo. Lo expuesto previamente, muestra la clara ventaja del método computacional utilizado en este trabajo de tesis sobre el método semiempírico PM3 utilizado en el trabajo teórico de bibliografía. ^[3]

Finalmente, la comparación del coeficiente de velocidad experimental determinado para esta reacción, con los correspondientes coeficientes de velocidad para reacciones del radical $\bullet\text{OH}$ con otros alcoholes de la familia ($k_{\text{cPentaOH}} = 1,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[5] y $k_{\text{cHexaOH}} = 1,6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[6]), muestra claramente que el coeficiente de velocidad aumenta con el tamaño del alcohol, al igual que ocurre con los alcoholes alifáticos lineales, pero manteniéndose todos dentro del mismo orden de magnitud.

3.5.2 Mecanismo de reacción propuesto

Los resultados teóricos resumidos en las tablas 3.10 y 3.11 sugieren que la reacción en estudio transcurre preponderantemente a través de la abstracción de H_α o H_β , con rendimientos teóricos relativos de 63 % y 28 %, respectivamente. Mientras que los canales de abstracción de H_γ y H_{OH} sólo dan cuenta del 5 % y 0,2 %, respectivamente; lo cual vuelve al canal de abstracción de H_{OH} despreciable frente a los otros canales. Por lo tanto, para el

planteo de un mecanismo de reacción que explique los productos observados tanto en atmósfera limpia como contaminada con NO_x , tendremos en cuenta la formación de los radicales hidroxialquilos α -ciclobutil-ol, β -ciclobutil-ol y γ -ciclobutil-ol, producidos como consecuencia de la abstracción de los H_{α} , H_{β} o H_{γ} , respectivamente.

En base a los rendimientos teóricos esperados para cada canal de abstracción, los productos identificados experimentalmente y los rendimientos determinados para algunos de ellos, en atmósfera limpia y contaminada con NO_x , se propone el mecanismo general de reacción mostrado en la figura 3.12.

Como el rendimiento de cada canal reactivo de abstracción es independiente del tipo de atmósfera (limpia o contaminada con NO_x) en ambos casos el radical α -ciclobutil-ol es el producto mayoritario de la primera etapa.

En atmósfera limpia este radical reacciona con O_2 para producir el correspondiente radical hidroxiperoxilo ($\text{HO-RO}_2\bullet$) el cual elimina $\text{HO}_2\bullet$ como es bien conocido, ^[18] para dar lugar a la generación de cButanona con un rendimiento experimental del 66 %, en buen acuerdo con el valor teórico esperado del 63 %.

Bajo estas condiciones no fue posible detectar ningún otro producto de reacción que dé cuenta del 34 % restante de reacción. Se estima que ese porcentaje correspondería a las reacciones de los radicales β -ciclobutil-ol y γ -ciclobutil-ol, cuyos productos finales no son observables con nuestro sistema de detección.

Este resultado está de acuerdo con un trabajo previo en el cual se informa que el único producto de reacción encontrado mediante SPME-GC-MS para la reacción del radical $\bullet\text{OH}$ con ciclohexanol es ciclohexanona, con un rendimiento del 55 %. ^[6]

En presencia de los NO_x , los resultados experimentales sugieren que el radical α -ciclobutil-ol reacciona con O_2 para formar el radical $\text{HO-RO}_2\bullet$ el cual, de forma competitiva, puede eliminar $\text{HO}_2\bullet$ para producir cButanona (al igual que lo observado en atmósfera limpia) o reaccionar con NO_x para producir el correspondiente radical hidroalcóxido ($\text{HO-RO}\bullet$), el cual se reorganiza en una serie de etapas (desconocidas hasta el momento) para dar lugar a la formación de THF.

Los rendimientos obtenidos para cButanona y THF fueron del 38 % y 29 %, respectivamente; lo cual da cuenta de un 67 % de reacción. Este rendimiento total se corresponde con el de cButanona en atmósfera limpia y con el rendimiento teórico estimado para el canal de formación del radical α -ciclobutil-ol.

Además de cButanona y THF, se encontraron 2-nitro-1-butanol, 2N1B, 3-nitro-2-butanol, 3N2B, y 2-metil-2-nitro-1-propanol, 2M2N1P, como productos primarios de la reacción en estudio. Tal como se muestra en la figura 3.12, estos productos provienen de la adición de NO_2 al radical β -ciclobutil-ol, generando una especie intermediaria internamente excitada la cual canaliza el exceso de energía mediante la apertura del ciclo y la consecuente estabilización del producto de adición. El rendimiento teórico estimado para la producción del radical β -ciclobutil-ol es del 28 %, por lo tanto, si bien estos últimos 3 productos no pudieron ser cuantificados, podrían asociarse a éste porcentaje de reacción.

En los mecanismos generalizados de reacción de COVs con el radical $\bullet\text{OH}$ en presencia de NO_2 , como el que se mostró en la sección 1.3 del capítulo 1 de esta tesis, sólo se suele considerar la generación de RONO_2 (R 1.15) y ROONO_2 (R 1.16) como productos de adición de NO y NO_2 al radical intermediario $\text{ROO}\bullet$, respectivamente. Sin embargo, en este trabajo, hemos encontrado que en el caso de un alcohol cíclico como cButOH, el proceso de adición de NO_2 a radicales del tipo hidroxialquilo, $\bullet\text{R}_{(-\text{H})}\text{OH}$, es igualmente importante.

Es conocido que NO_2 es un eficiente atrapador de radicales, ampliamente utilizado en el estudio de mecanismos de reacciones orgánicas. Los coeficientes de velocidad de adición de NO_2 , $k_{\text{ROH-NO}_2}$, a radicales alquilo, alquilideno y alquilidino en fase gaseosa y a temperatura ambiente son muy rápidas, encontrándose en el orden de $(2 - 8) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$. [19,20] Por lo tanto, es de esperar que la reacción de adición a radicales hidroxialquilo también sea rápida y por lo tanto competitiva con otras reacciones que tienen lugar en el medio de reacción.

Los correspondientes productos de adición de NO_2 a los radicales α -ciclobutil-ol y γ -ciclobutil-ol, no fueron detectados. En el primer caso, probablemente la reacción no

tenga lugar por el impedimento estérico entre el grupo OH del radical α -ciclobutil-ol y el NO_2 que debe adicionarse al mismo átomo de carbono. En el segundo caso, si el producto se forma, probablemente se encuentre debajo del límite de detección de nuestro sistema experimental ya que el rendimiento de formación del radical γ -ciclobutil-ol se estima que se encuentra alrededor del 5 %, solamente.

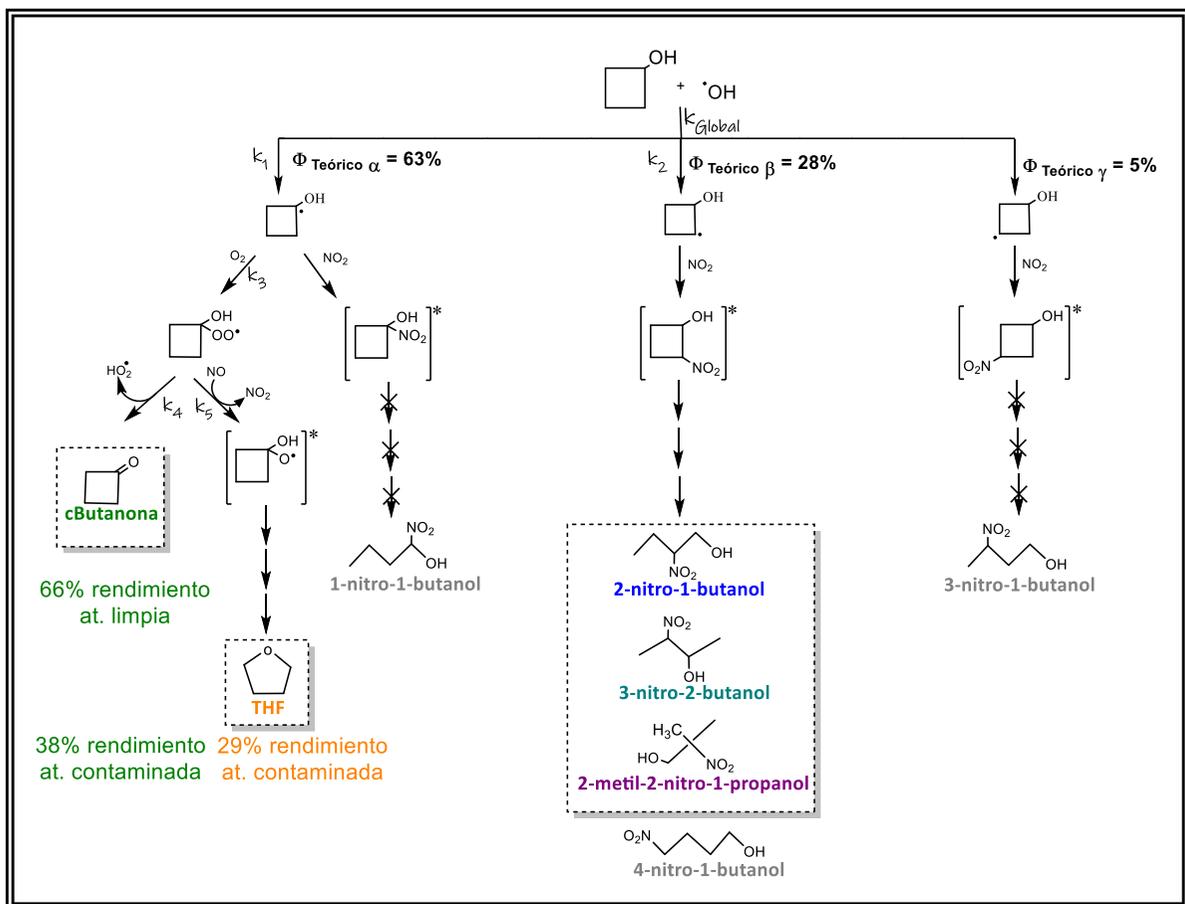


Figura 3.12: Mecanismo general propuesto para la reacción entre cButOH y el radical $\cdot\text{OH}$ en atmósferas limpia y contaminada con NO_x . Se informan los rendimientos teóricos relativos ($\Phi_{\text{Teórico } x}$), para el canal α , β y γ , como así también los rendimientos experimentales obtenidos para cButanona y THF en atmósfera limpia y contaminada con NO_x .

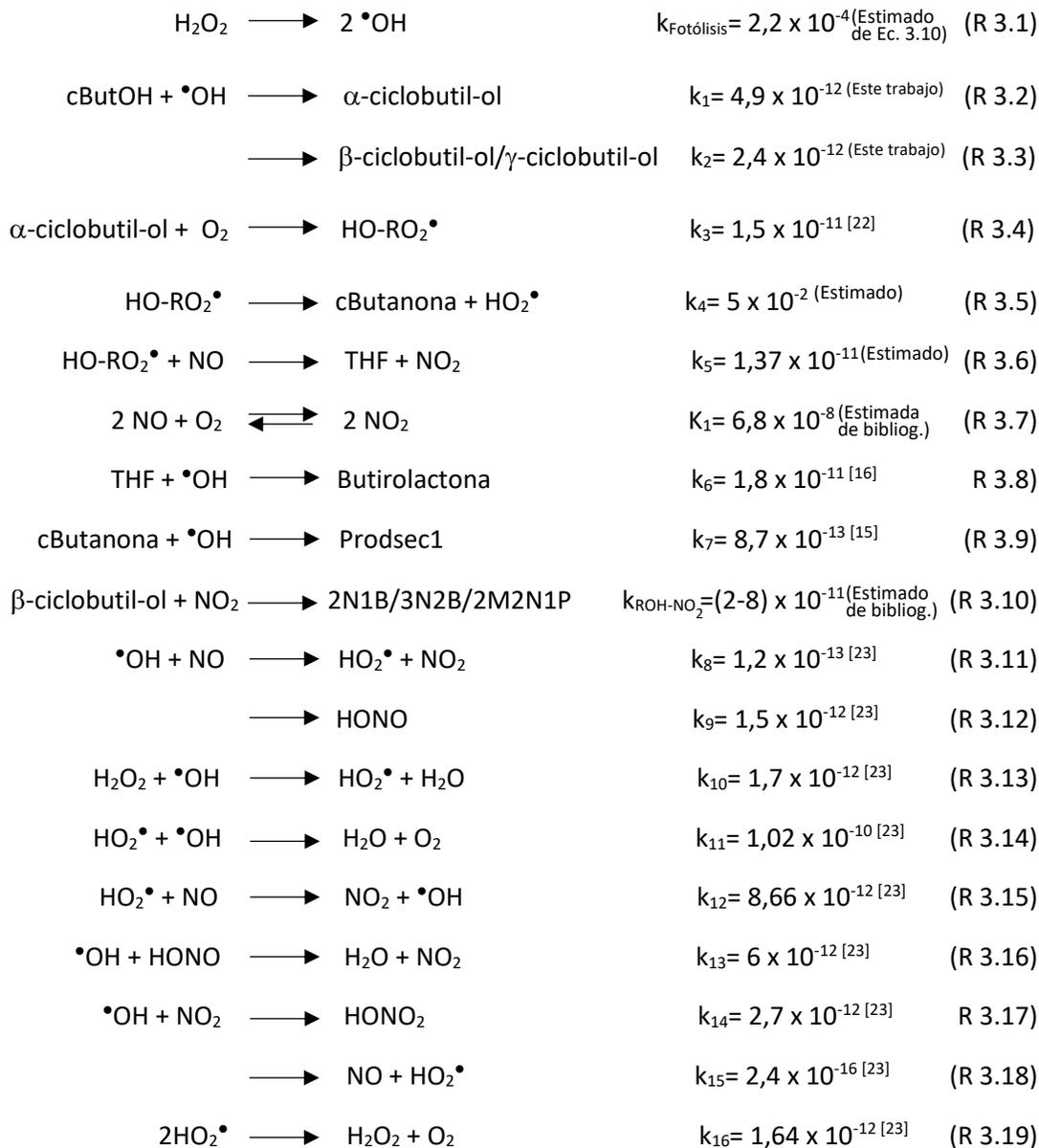
Los productos de reacción que se encuentran recuadrados corresponden a aquellos identificados experimentalmente. En color gris se indican los productos de reacción que no fueron encontrados experimentalmente mediante el método de análisis utilizado en este trabajo.

3.5.3 Modelado cinético del mecanismo de reacción propuesto

Con el objetivo de corroborar que el mecanismo general planteado en la figura 3.12 es coherente con los resultados experimentales observados (sección 3.3.2), se realizó un modelado numérico de la variación de las concentraciones de reactantes y productos en función del tiempo de reacción, mediante el uso del programa Kintecus versión 6.7 ^[21] el cual se basa en el uso de un algoritmo de integración numérica de las ecuaciones diferenciales que representan cada una de las etapas elementales propuestas (esquema 3.1).

En el esquema 3.1 se muestra el mecanismo de reacción completo utilizado para el modelado, el cual incluye no solamente las etapas relacionadas con el mecanismo de reacción entre el radical $\bullet\text{OH}$ y cButOH, presentado en la figura 3.12, sino también todo el resto de reacciones que tienen lugar en el medio de reacción experimental, tales como la fotólisis del H_2O_2 , las reacciones y equilibrios entre NO_x y HO_x^\bullet , etc.

3. Cinética y mecanismo de la reacción de oxidación de ciclobutanol por el radical $\cdot\text{OH}$



Esquema 3.1: Mecanismo de reacción, en atmósferas contaminadas con NO_x , entre cButOH y el radical $\cdot\text{OH}$. Los coeficientes de velocidad informados se encuentran en unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, salvo para el $k_{\text{Fotólisis}}$, k_4 y k_5 que por ser reacciones de primer orden se encuentran en s^{-1} y K_1 en $\text{cm}^3/\text{molécula}$.

Los coeficientes de velocidad utilizados para el modelado, en algunos casos fueron obtenidos de bibliografía y en otros fueron determinados o estimados en este trabajo de tesis. A continuación, se hace una discusión de estos últimos casos:

➔ El coeficiente de velocidad para la obtención de radicales $\bullet\text{OH}$ en el sistema de reacción, $k_{\text{Fotólisis}}$, fue calculado a partir de la Ec. 3.10, haciendo uso de la sección eficaz del precursor a la máxima longitud de onda de irradiación de las lámparas, $\sigma_{\text{H}_2\text{O}_2}(254 \text{ nm}) = 7,4 \times 10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1}$,^[24] de la energía asociada al proceso (E_λ) a partir de la potencia máxima de irradiación de las lámparas (30W por cada una de las 6 lámparas utilizadas) y del rendimiento fotoquímico del precursor ($\phi = 2$); logrando un buen acuerdo en el valor del $k_{\text{Fotólisis}}$ obtenido con los datos de bibliografía.^[25]

$$k_{\text{Fotólisis}} = \phi_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot E_\lambda \cdot \sigma_{\text{H}_2\text{O}_2}(254 \text{ nm}) \quad \text{Ec. 3.10}$$

➔ En este trabajo se determinaron experimentalmente el valor del coeficiente de velocidad global de la reacción entre el radical $\bullet\text{OH}$ y cButOH ($k_{\text{cButOH}} = (7,3 \pm 0,2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y el rendimiento de productos producidos a partir del radical α -ciclobutil-ol ($\Phi_{\alpha\text{-ciclobutil-ol}} = 0,67$), por lo tanto:

$$k_1 = \Phi_{\alpha\text{-ciclobutil-ol}} \cdot k_{\text{cButOH}} = 0,67 (7,3 \pm 0,2) \times 10^{-12} = 4,9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{Ec. 3.11}$$

$$k_2 = k_{\text{cButOH}} - k_1 = 2,4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{Ec. 3.12}$$

donde k_2 da cuenta del resto de los canales de abstracción, principalmente del H_β , como se mostró a partir de los cálculos teóricos (sección 3.4.3)

➔ El coeficiente de asociación de O_2 al radical α -ciclobutil-ol, k_3 , representa una aproximación entre el valor presente en bibliografía para el coeficiente de velocidad para

la asociación de O_2 a otros radicales alquilos secundarios ($k = 1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y el valor de coeficiente necesario para que el ajuste de concentración en función del tiempo simulado se ajuste con las tendencias experimentales de concentración en función del tiempo obtenidas.

➔ El coeficiente de velocidad de descomposición del radical $\text{HO-RO}_2\cdot$ para dar como resultado cButanona + $\text{HO}_2\cdot$, k_4 , se desconoce en bibliografía y no se encontró ningún valor relacionado que pueda ser considerado para el cálculo de su valor, por lo que resultó necesario estimarlo a partir de la obtención de un buen acuerdo entre el ajuste de concentración en función del tiempo simulado con las tendencias de concentración en función del tiempo experimentales obtenidas.

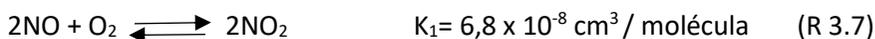
➔ k_5 representa el coeficiente de reacción del radical $\text{HO-RO}_2\cdot$ con NO para producir THF y fue estimado considerando que el rendimiento relativo de THF y cButanona viene dado por la siguiente relación:

$$\frac{\Phi_{\text{THF}}}{\Phi_{\text{cButanona}}} = \frac{0,29}{0,38} = \frac{k_5[\text{NO}]}{k_4} = 0,76 \quad \text{Ec. 3.11}$$

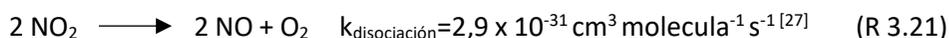
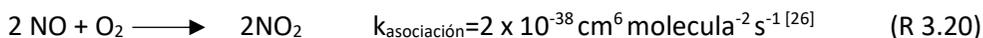
$$k_5 = \frac{0,76 k_4}{[\text{NO}]} \quad \text{Ec. 3.12}$$

donde $[\text{NO}]$ es $2,4 \times 10^9$ moléculas / cm^3 y representa la verdadera concentración de NO en el medio de reacción, la cual es menor que la concentración analítica de NO agregada inicialmente ($1,63 \times 10^{15}$ moléculas / cm^3), debido al equilibrio planteado en R 3.7.

➔ K_1 , la constante de equilibrio de la reacción a 298 K para la reacción 3.7:



fue calculada a partir del cociente de los coeficientes de velocidad de las reacciones de ida (R 3.20) y vuelta (R 3.21) determinados a la misma temperatura:



En las figuras 3.12 y 3.13 se presenta una comparación entre los perfiles de concentración experimentales (símbolos y líneas punteadas) del reactante cButOH y los productos cuantificados de reacción en función del tiempo de reacción, y los perfiles obtenidos a partir de la simulación numérica de estas concentraciones, realizada con el programa Kintecus (líneas continuas), para atmósferas limpia y contaminada, respectivamente.

En la figura 3.12 las tendencias de concentración fueron simuladas considerando que la concentración inicial de NO_x es nula, por tratarse de una atmósfera limpia. A su vez, en el mecanismo utilizado del esquema 3.1 se consideró que los Prod (productos) debían provenir de la reacción 3.3 los cuales no fueron cuantificados en este trabajo tesis. El Prodsec1 representa el producto de reacción secundario entre cButanona y el radical $\bullet\text{OH}$ (reacción 3.9) del cual tampoco se disponen datos experimentales. Este hecho no resulta llamativo dada la baja concentración estimada por Kintecus para la formación de dicho producto secundario.

Para la obtención de las tendencias de concentración en función del tiempo en atmósfera contaminada con NO_x , figura 3.13, fueron utilizadas la totalidad de las reacciones presentes en el esquema 3.1.

3. Cinética y mecanismo de la reacción de oxidación de ciclobutanol por el radical $\bullet\text{OH}$

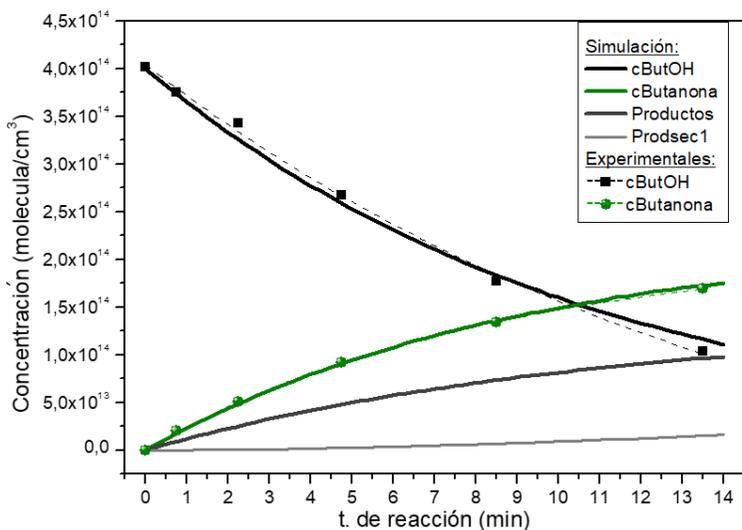


Figura 3.12: Perfiles de concentración en función del tiempo de reacción para la reacción de cButOH con el radical $\bullet\text{OH}$ en atmósfera limpia. Las líneas continuas representan los perfiles de concentración en función del tiempo simulados utilizando el Kintecus y los símbolos + las líneas punteadas representan los valores experimentales presentados en la sección 3.3.2.a.

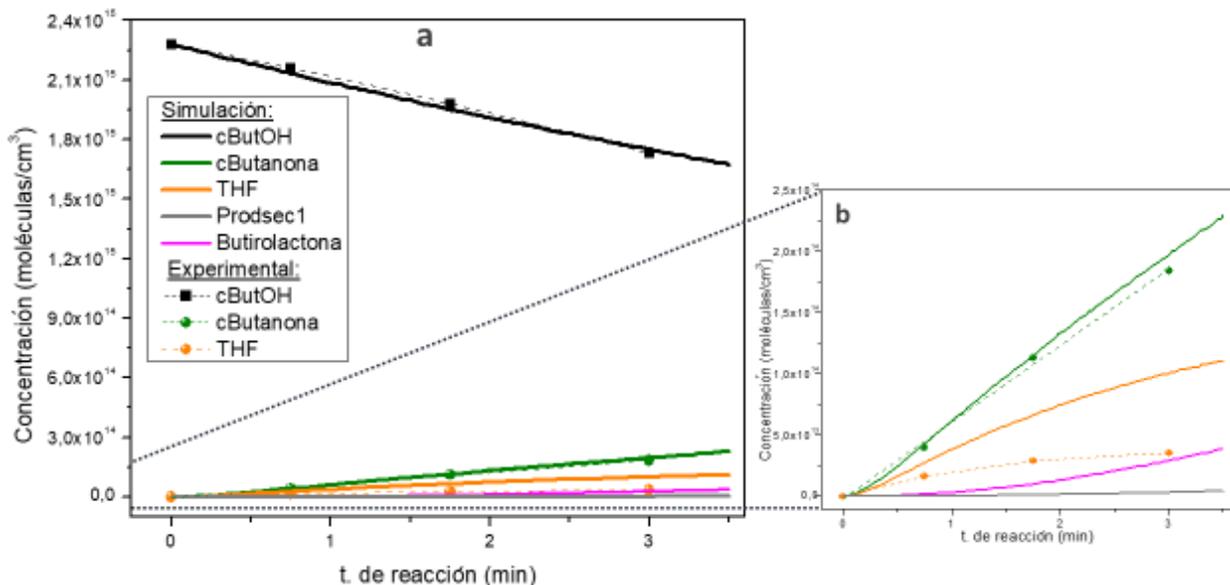


Figura 3.13: En la figura a, Perfiles de concentración en función del tiempo de reacción para la reacción de cButOH con el radical $\bullet\text{OH}$ en atmósfera contaminada con NO_x . Las líneas continuas representan los perfiles de concentración en función del tiempo simulados utilizando el Kintecus y los símbolos + las líneas punteadas representan los valores experimentales presentados en la sección 3.3.2.b. La figura b muestra una ampliación de los perfiles de concentración de los productos mostrados en la figura a.

En la figura 3.12 puede observarse un excelente acuerdo entre los perfiles experimentales de concentración en función del tiempo de cButOH y cButanona con aquellos generados mediante el uso del programa Kintecus, validando de esta forma las reacciones elementales propuestas en el esquema 3.1 que pueden tener lugar en una atmósfera limpia.

La comparación de los perfiles de concentración experimentales y simulados para cButOH y los productos de reacción cuantificados en atmósferas contaminadas con NO_x , figura 3.13.a y b, muestran un muy buen acuerdo entre los perfiles de concentración para cButOH y cButanona. En cambio, para el producto THF se observa que a partir de los 3 minutos de reacción dejan de ajustarse los perfiles de concentración experimental y el simulado, (figura 3.13.b). Por lo tanto, puede inferirse que la menor concentración experimental de THF es causada por su reacción con el radical $\bullet\text{OH}$ a una velocidad de reacción mayor que la utilizada para su simulación, la cual fue obtenida de bibliografía. ^[16]

Por último, a partir de comparar los resultados computacionales del rendimiento teórico, tabla 3.11, y los resultados experimentales presentes en la sección 3.3.2 para esta misma determinación, se evidencia el gran acuerdo en el que éstos se encuentran, representando este hecho un nuevo soporte para la validación del mecanismo general de reacción propuesto entre cButOH y el radical $\bullet\text{OH}$, indistintamente del medio en el cual se lleve a cabo esta reacción, (esquema 3.1).

3.6. Conclusiones

Se determinó el coeficiente de velocidad global y el mecanismo de la reacción de oxidación de cButOH, uno de los COVO más abundante encontrados en el maní, por parte del radical $\bullet\text{OH}$, tanto en atmósfera limpia como contaminada con NO_x . El coeficiente de velocidad experimental a 296 K para dicha reacción es de $k = (7,3 \pm 0,2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, el cual se encuentra en muy buen acuerdo con el valor teórico

($5,7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$) obtenido mediante la teoría del estado de transición y cálculos de estructura electrónica (utilizando el nivel de teoría: uCCSD(T)/aug-cc-PVDZ//uBHandHLYP/aug-cc_PVDZ).

Los productos generados por la reacción de cButOH + $\bullet\text{OH}$ se encuentran fuertemente influenciados por la calidad del aire en el cual la reacción se desarrolla. En atmósfera limpia el único producto identificado fue cButanona la cual da cuenta del 66 % de los productos de la reacción. El 34 % restante de productos, no fueron identificados probablemente por el método analítico utilizado en este trabajo de tesis.

En atmósferas contaminadas con NO_x se identificó una amplia variedad de productos, siendo cButanona y THF los únicos productos primarios que se pudieron cuantificar, obteniéndose un rendimiento total del 67 % de reacción, lo cual sugiere que la disminución en el rendimiento de cButanona con respecto a lo encontrado en atmósferas limpias, ocurre a expensas de la formación de THF, en una vía competitiva.

En tal sentido, se propuso que ambos productos se forman a partir del radical α -ciclobutil-ol producido por la abstracción del H_α . Los resultados de los cálculos teóricos indican que este canal de abstracción representa el 63 % de la reacción, en buen acuerdo con el mecanismo propuesto y los rendimientos experimentales de productos observados.

Aparte de los productos mencionados con anterioridad, se encontraron una serie de alcoholes lineales o ramificados nitro sustituidos en posición β respecto al grupo OH, tales como 2-nitro-1-butanol, 3-nitro-2-butanol y 2-metil-2-nitro-1-propanol, indicando la adición de NO_2 al radical β -ciclobutil-ol y la posterior apertura del ciclo como forma de disipación de la energía en exceso. Estos productos no fueron cuantificados, pero los cálculos teóricos indican que deberían dar cuenta de alrededor del 28 % de rendimiento de la reacción.

No se encontró evidencia de formación de productos provenientes de los radicales generados por abstracción de H_γ o del H_{OH} , en ninguna de los dos tipos de atmósferas utilizadas para el estudio. Los cálculos teóricos predicen que estos canales son minoritarios, con rendimientos teóricos sólo del 5 % y 0,2 %, respectivamente.

Por último, el buen acuerdo observado entre los resultados experimentales y los obtenidos mediante cálculos de EE, utilizando el nivel de teoría uCCSD(T)/aug-cc-PVDZ//uBHandHLYP/aug-cc_PVDZ, alienta el uso de este funcional para el estudio de reacciones de abstracción de H por parte del radical $\bullet\text{OH}$ a alcoholes cíclicos saturados de mayor complejidad o sistemas similares, tal como se mostrará en el capítulo siguiente de este trabajo de tesis.

3.7 Bibliografía

- 1) Burrioni, L. V.; Grosso, N. R.; Guzman, C. A., *J. Agric. Food Chem.*, 45, 3190 – 3192 (1997).
- 2) Onat, B.; Bakal, H.; Arioglu, H.; Bozdogan, A.; Kafkas, E.; El Sabagh, A., *Fresenius Envir. Bulletin*, 26, 5198 – 5204 (2017).
- 3) Hatipoglu, A.; Cinar, Z., *J. Molec. Struc. (Theochem)*, 631, 189 – 207 (2003).
- 4) Atkinson, R.; Arey, J., *Chem. Rev.*, 103, 4605 – 4638 (2003).
- 5) Wallington, T. J.; Dagaut, P.; Liu, R.; Kurylo, M.J., *Int. J. Chem. Kinet.*, 20, 541 – 547 (1988).
- 6) Bradley, W. R.; Calidonna, W.; Sheryl E.; Wells, J. R.; Henley, M. V.; Graziano, G. M., *Int. J. Chem. Kinet.*, 33, 108 – 117 (2001).
- 7) Sivaramakrishnan, R.; Michael, J. V., *J. Phys. Chem. A*, 113, 5047 – 5060 (2009).
- 8) Atkinson, R., *Atmos. Env.*, 34, 2063 – 2101 (2000).
- 9) Olcese, L. E.; Toselli, B. M., *Atmos. Environ.*, 36, 299 – 306 (2002).
- 10) Olcese, L. E.; Toselli, B. M., *Meteorol. Atmos. Phys.*, 62, 241 – 248 (1997).
- 11) Mateos, A. C.; Amarillo, A. C.; Tavera Busso, I.; González, C. M., *Rev. FCFyN-UNC*, 5 (2), 47 – 52 (2018).
- 12) Wang, Q.; O' Reilly, J.; Pawliszyn, J., *J. Chromatogr. A*, 1071, 147 (2005).
- 13) Sai Hang, H. S.; Zhen, Y. J., *Anal. Chem.*, 74, 1232 (2002).
- 14) Koziel, J.; Noah, J.; Pawliszyn, J., *Env. Sci. Technol.*, 35, 1481 (2001)

- 15) Dagaut, P.; Wallington, T. J.; Liu, R.; Kurylo, M. J., *J. Phys. Chem.*, 92, 4375 – 4377 (1988).
- 16) Moriarty, J.; Sidebottom, H.; Wenger, J.; Mellouki, A.; Le Bras, G., *J. Phys. Chem. A*, 107, 1499 – 1505 (2003).
- 17) Duriga, J. R.; Ganguly, A.; El Defrawya, A. M.; Gouneva, T. K.; Guirgis, G. A., *Spectrochem.*, 71, 1379 – 1389 (2008).
- 18) Finlayson-Pitts B. J.; Pitts J. N., “*Chemistry of the upper and lower atmosphere: Theory, experiments and applications*”. **Editorial: Academic Press**, Nueva York, Estados Unidos (2000).
- 19) Geppert, W. D.; Eskola, A. J.; Timonen, R. S.; Halonen, L., *J. Phys. Chem. A*, 108, 4232 – 4238 (2004).
- 20) Rissanen, M. P.; Arppe, S. L.; Eskola, A. J.; Tammi, M. M.; Timonen, R. S., *J. Phys. Chem. A*, 114, 4811 – 4817 (2010).
- 21) Ianni, J. C., Kintecus, Windows Version 2.80, www.kintecus.com (2002).
- 22) Villano, S. M.; Huynh, L. K.; Carstensen, H. H.; Dean, A. M., *J. Phys. Chem. A*, 115, 13425 – 13442 (2011).
- 23) Fittschen, C.; Assaf, E.; Vereecken, L., *J. Phys. Chem. A*, 121, 4652 – 4657 (2017).
- 24) Lin, C. L.; Rohatgi, N. K.; De More, W. B., Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, California.
- 25) De More, W. B.; Howard, C. J.; Sander, S. P.; Ravishankara, A. R., “*Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling*”, Jet Propulsion Laboratory California Institute of Technology Pasadena-NASA, Pasadena, California (1997).
- 26) 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., *J. Atmos. Chem. Phys.*, 4, 1461 – 1738 (2004).
- 27) Tsang, W.; Herron, J. T., *J. Phys. Chem.*, 20, 609 – 663 (1991).



Capítulo 4

Efecto de la humedad sobre la
oxidación de alcoholes cíclicos
alifáticos por el radical $\bullet\text{OH}$



4.1 Introducción

Se ha propuesto en una gran cantidad de trabajos teóricos, presentes en bibliografía, ^[1-12] que el agua puede catalizar reacciones atmosféricas entre el radical $\bullet\text{OH}$ y COVs mediante la formación de complejos pre-reactivos, estabilizados por enlaces de Hidrógeno entre el radical $\bullet\text{OH}$, el COV y la molécula de H_2O , dando lugar a un camino de reacción alternativo con menor energía de activación que en el caso de la reacción desnuda (sin H_2O). Gran parte de estas investigaciones teóricas hacen hincapié en la importancia de realizar determinaciones experimentales bajo condiciones atmosféricas realistas, como temperatura ambiente y presión atmosférica para desentrañar el papel del agua en la oxidación troposférica de los COVs.

Investigaciones recientes realizadas en nuestro grupo de trabajo han demostrado de forma experimental que, a 294 K y presión atmosférica, existe una dependencia cuadrática del coeficiente de velocidad de la reacción de oxidación de CH_3OH , ^[13] $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ^[14] y $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ^[14] por el $\bullet\text{OH}$ con la humedad relativa ambiente. Esta dependencia cuadrática del coeficiente de velocidad en la reacción de cada uno de los tres alcoholes con el radical $\bullet\text{OH}$ sugiere que en la catálisis intervienen dos moléculas de H_2O . A su vez, estudios teóricos, realizados así mismo en el grupo, sugieren que una molécula de H_2O no es suficiente para disminuir la barrera de activación de la reacción. Sin embargo, esta barrera decrece sustancialmente, por debajo de la energía de reactantes, cuando se incluye una segunda molécula de H_2O en un estado de transición cíclico formado por EH entre el alcohol (ROH), $\bullet\text{OH}$ y dos moléculas de H_2O (ROH... $\bullet\text{OH}$...2 H_2O). ^[13]

Hasta el momento no hay información disponible sobre el efecto del agua o humedad ambiente sobre las reacciones del radical $\bullet\text{OH}$ con otro tipo de alcoholes que los mencionados anteriormente. En particular, resulta interesante evaluar este efecto sobre alcoholes cíclicos alifáticos para determinar si la tendencia catalítica observada en los alcoholes alifáticos lineales se conserva cuando la cadena del alcohol se encuentra ciclada, generando, de esta forma, un panorama más amplio sobre la implicancia del efecto de la

humedad ambiente en la cinética de las reacciones que pueden tener lugar en la atmósfera terrestre. En este trabajo de tesis dicho efecto fue estudiado para la reacción de oxidación por parte del radical $\bullet\text{OH}$ con ciclobutanol (cButOH), ciclopentanol (cPentaOH) y ciclohexanol (cHexaOH), respectivamente.

Tal como se ha expuesto en capítulos anteriores cButOH representa un contaminante de origen biogénico en la atmósfera generado por el maní, ^[15,16] el cual cobra gran importancia para la atmósfera local de la provincia de Córdoba, dada la gran cantidad de hectáreas cultivadas con dicha oleaginosa.

Tanto cPentaOH como cHexaOH son emitidos a la atmósfera como consecuencia de fuentes antropogénicas, siendo el primero de éstos utilizado en la industria farmacéutica y cosmetológica en el mejoramiento o modificación de la fragancia de los perfumes, colonias, aguas de tocador, productos para el cuidado de los tejidos, productos personales y similares. ^[17,18] Por su parte, cHexaOH presenta una importante fuente de materia prima en la industria de los polímeros, ya que es el principal precursor del nylon y también de diversos plastificantes, ^[19] además de ser ampliamente utilizado en la industria química como precursor en la síntesis de otras especies cíclicas. ^[20]

Si bien los tres cicloalcoholes (cROHs) mencionados con anterioridad demuestran tener importantes fuentes de emisiones, nada se conoce acerca del efecto del agua sobre los procesos cinéticos de estos compuestos con el radical $\bullet\text{OH}$ en la atmósfera. Por tal motivo, se determinaron experimentalmente los coeficientes de velocidad para cada uno de los cROHs con el radical $\bullet\text{OH}$ a 296K y presión atmosférica a diferentes valores de humedad ambiente, haciendo uso del método cinético relativo (descrito en el capítulo 2, sección 2.2) y complementando dicha información experimental con cálculos de estructura electrónica a nivel de teoría: uCCSD(T)/aug-cc-PVDZ//uBHandHLYP/aug-cc_PVDZ, tal como fue descrito en el capítulo 2, sección 2.4.1.

4.2 Condiciones experimentales

Se realizó el estudio del efecto de la humedad relativa ambiente ($\%H_R$) sobre el coeficiente de velocidad para las reacciones de oxidación de los cROHs por el radical $\bullet\text{OH}$ en una cámara de simulación atmosférica a 296,15 K. La totalidad de los experimentos se llevaron a cabo utilizando el método cinético relativo, descrito en el capítulo 2 sección 2.2, a $(296,15 \pm 2)$ K y presión atmosférica de aire sintético o N_2 ultra puro como gas diluyente del sistema de reacción. Se utilizó la fotólisis de H_2O_2 a 254 nm como fuente de radicales $\bullet\text{OH}$ (sección 2.2.2.d) y C_7H_{16} y $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ como compuesto de referencia. Después de cada período de fotólisis, la concentración de las especies estudiadas se determinó por triplicado o cuadruplicado mediante GC - FID.

Las concentraciones de los cROHs y $\text{C}_7\text{H}_{16} / \text{C}_{10}\text{H}_{22}$ fueron calculadas a partir de las respectivas curvas de calibración, realizadas con estándares comerciales, (Anexo II). Se utilizaron concentraciones iniciales variables de los cROHs, $\text{C}_7\text{H}_{16} / \text{C}_{10}\text{H}_{22}$ y H_2O_2 en cada determinación cinética, las cuales serán especificadas en la siguiente sección (sección 4.3.1).

Previo al inicio de cada experimento, se llevó a cabo la limpieza del reactor o bolsa colapsable de teflón, la cual consistió en, al menos cinco ciclos de llenado con N_2 o aire ultra puro, según corresponda, y vaciado mediante la utilización de una bomba de vacío. La correcta limpieza de su contenido fue confirmada por GC-FID, antes de incorporar los reactantes.

La mezcla de cada cROH, Ref y H_2O_2 fue sometida a los experimentos de control necesarios para descartar procesos reactivos secundarios no deseados. La mezcla de cada cROH + H_2O_2 mostró ser estables en oscuridad por un período de tiempo superior a cuatro horas, por lo tanto, se descartó la pérdida del cROH por reacciones secundarias de oxidación por parte del precursor. No se observó pérdida del cROH o el Ref. por fotólisis cuando la mezcla fue irradiada, en ausencia de H_2O_2 , utilizando la totalidad de lámparas germicidas con la que cuenta la cámara de reacción durante 15 min. Por último, se evaluó la pérdida de los cROHs por deposición húmeda con la pared del reactor y dada la

importancia que representa dicha prueba control, a continuación, se pormenorizan los detalles experimentales.

La mezcla de reacción del cROH, Ref y aire se mantuvo durante más de 1 hora en el reactor antes de añadir agua, mientras que la relación $\frac{[\text{cROH}]}{[\text{Ref}]}$ fue determinada por GC-FID a distintos intervalos de tiempo. Cumplido este tiempo, se adicionaron sucesivos volúmenes de agua los cuales incrementaron, cada uno de ellos, un 20 % la humedad relativa hasta un valor final aproximado de 80 %, monitoreando siempre la relación $\frac{[\text{cROH}]}{[\text{Ref}]}$. El tiempo $t=0$ se define como el momento del primer agregado de agua. Los resultados para cada cROHs se muestran en las figuras 4.1 a 4.3.

Es de notar que se ha graficado la relación $\frac{[\text{cROHs}]}{[\text{Ref}]}$ en lugar de las concentraciones individuales porque de esta manera se compensan los errores de muestreo y de inyección punto a punto y, por lo tanto, la dispersión de los datos experimentales es menor. Sin embargo, se comprobó que la concentración del compuesto de referencia se mantuvo invariable durante el experimento antes y después de la adición de agua, mientras que las concentraciones de los cROHs mostraron la misma tendencia que las relaciones graficadas en las figuras 4.1 a 4.3.

Como puede observarse en las figuras 4.1 a 4.3, las concentraciones iniciales de los cROHs disminuyen instantáneamente. Esta disminución se debe a un rápido proceso de deposición en las paredes de la bolsa por parte del alcohol, asistido por el H_2O adicionada. No obstante, es importante notar que para las diferentes $\%H_R$ medidas, para los tres cROHs, una vez disminuida la concentración, ésta permaneció constante más de 4 horas posteriores a la primera adición de agua.

Lo expuesto con anterioridad demuestra que la humedad realmente facilita la deposición de los cROHs sobre la pared de la bolsa. Sin embargo, alcanza el equilibrio antes del comienzo de la reacción, ya que todos los experimentos fueron estabilizados por un tiempo mínimo de 3 horas, (capítulo 2, sección 2.2.4). Por lo tanto, la concentración efectiva inicial de cButOH, cPentaOH y cHexaOH en el reactor es 7, 25 y 11 %, respectivamente.

respectivamente menor que las concentraciones analíticas iniciales antes del agregado de agua, debido a la pérdida por deposición sobre la pared. Vale la pena señalar que para un método cinético relativo no es importante conocer la concentración absoluta inicial de los reactantes. Por lo tanto, la pérdida del cROHs en las paredes húmedas del reactor antes de la reacción, no afecta la determinación de los coeficientes de velocidad.

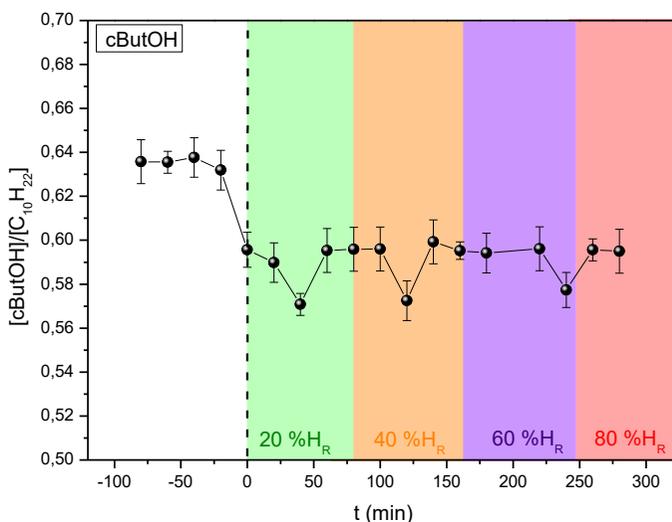


Figura 4.1: Relación $([c\text{ROH}]/[Ref])$ vs. tiempo para cButOH, antes y después de 4 adiciones sucesivas de $0,25 \mu\text{L}$ de agua a $296,15 \text{ K}$. Las concentraciones de cButOH y $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ utilizadas, en unidades de moléculas / cm^3 , fueron 3×10^{14} y $4,7 \times 10^{14}$, respectivamente. La línea punteada vertical indica primera adición de agua ($t = 0 \text{ min}$), mientras que los colores indican los diferentes intervalos de $\%H_R$ obtenidos luego de cada adición.

4. Efecto de la humedad sobre la oxidación de alcoholes cíclicos alifáticos por el radical $\bullet\text{OH}$

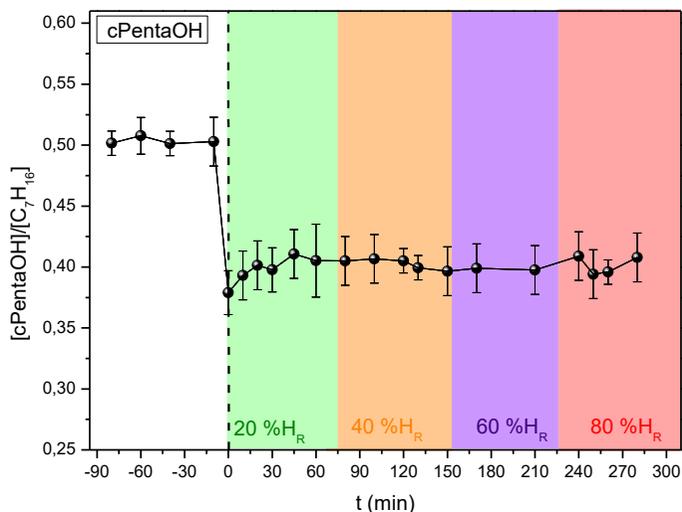


Figura 4.2: Relación ($[c\text{ROH}] / [\text{Ref}]$) vs. tiempo para el ciclopentanol, antes y después de 4 adiciones sucesivas de $0,25 \mu\text{L}$ de agua a $296,15 \text{ K}$. Las concentraciones de $c\text{PentaOH}$ y C_7H_{16} utilizadas, en unidades de moléculas / cm^3 , fueron 4×10^{14} y $7,5 \times 10^{14}$, respectivamente. La línea punteada vertical indica la adición de agua ($t = 0 \text{ min}$), mientras que los colores indican los diferentes intervalos de $\%H_R$ obtenidos luego de cada adición de agua.

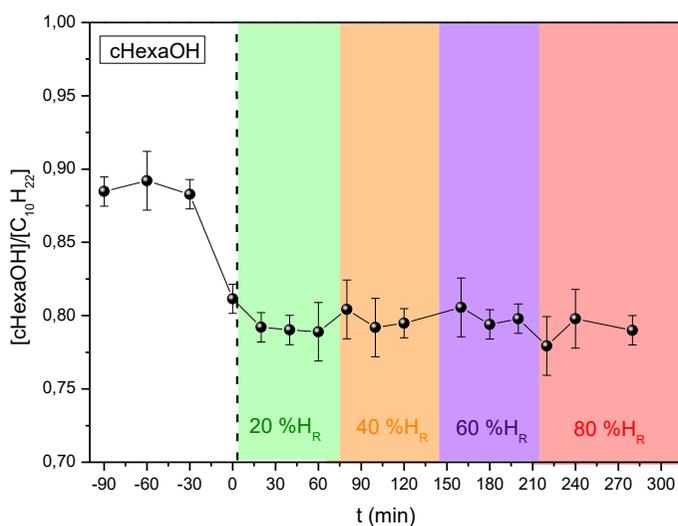


Figura 4.3: Relación ($[c\text{ROH}] / [\text{Ref}]$) vs. tiempo para el ciclohexanol, antes y después de 4 adiciones sucesivas de $0,25 \mu\text{L}$ de agua a $296,15 \text{ K}$. Las concentraciones de $c\text{HexaOH}$ y $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ utilizadas, en unidades de moléculas / cm^3 , fueron 4×10^{14} y $4,6 \times 10^{14}$, respectivamente. La línea punteada vertical indica la adición de agua ($t = 0 \text{ min}$), mientras que los colores indican los diferentes intervalos de $\%H_R$ obtenidos luego de cada adición de agua.

4.3 Resultados experimentales

4.3.1 Determinación de los coeficientes de velocidad de reacción entre alcoholes cíclicos saturados y el radical $\bullet\text{OH}$ a distintas humedades

En las figuras 4.4 a 4.6 se muestra el efecto del agua sobre los coeficientes de velocidad a 296 K para las reacciones del radical $\bullet\text{OH}$ con cButOH, cPentaOH y cHexaOH, respectivamente. Cada coeficiente de velocidad fue obtenido de la gráfica típica de $\ln\left(\frac{[\text{COV}]_0}{[\text{COV}]_t}\right)$ frente a $\ln\left(\frac{[\text{Ref}]_0}{[\text{Ref}]_t}\right)$ obtenidos para cada una de las reacciones de los tres cROH + $\bullet\text{OH}$ a valores variables de %H_R, (ver anexo VI para mayor detalle).

Los valores de coeficientes observados en las figuras 4.4 a 4.6 se encuentran resumidos en las tablas 4.1 a 4.3, al igual que las condiciones experimentales utilizadas. Fueron utilizadas condiciones experimentales variables con el objeto de establecer que el comportamiento o efecto observado no sea consecuencia de una condición experimental determinada.

Las gráficas de cButOH y cPentaOH (figura 4.1 y 4.2, respectivamente) muestran una correlación lineal entre el coeficiente de velocidad de reacción observado y el aumento de la concentración de agua en el sistema experimental. Si consideramos un intervalo de humedad relativa ambiente que vaya de su mínimo valor (entre 1 ó 2 %H_R dependiendo del sistema experimental de partida) hasta un 85 %H_R, para la reacción de cButOH + $\bullet\text{OH}$ puede observarse que su coeficiente de velocidad aumenta en un 14 % (de $(7,3 \pm 0,2) \times 10^{-12}$ a $(8,3 \pm 0,2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, figura 4.4 y tabla 4.1) a medida que se incrementó la humedad del sistema de reacción. Para la reacción cPentaOH + $\bullet\text{OH}$, este efecto fue aún más significativo, con un aumento del 64 % (de $(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-12}$ a $(1,8 \pm 0,1) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, figura 4.5 y tabla 4.2), mientras que para la reacción de cHexaOH + $\bullet\text{OH}$, el coeficiente de velocidad no mostró ninguna dependencia con %H_R, (figura 4.6 y tabla 4.3).

4. Efecto de la humedad sobre la oxidación de alcoholes cíclicos alifáticos por el radical $\bullet\text{OH}$

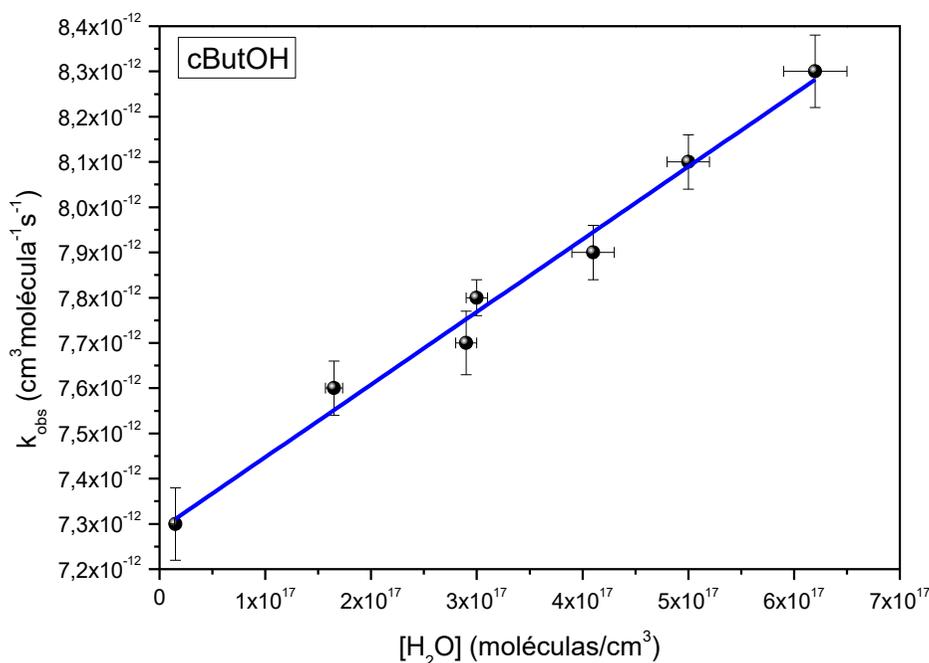


Figura 4.4: Dependencia del coeficiente de velocidad experimental (k_{obs}) a 296K para la reacción $c\text{ButOH} + \bullet\text{OH}$ respecto a la concentración de agua. Las barras de error sobre el eje y representan la desviación estándar obtenida en cada determinación experimental del coeficiente de velocidad mientras que sobre el eje x el error está asociado a la apreciación instrumental del higrómetro del 5 %H_R.

Tabla 4.1: Coeficientes de velocidad a 296 K para la reacción $c\text{ButOH} + \bullet\text{OH}$ a partir de diferentes condiciones experimentales y valores variables de %H_R.

%H _R	k _{obs} (cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹)	Concentraciones experimentales (moléculas / cm ³)				Medio de reacción
		[H ₂ O]	[cButOH]	[C ₁₀ H ₂₂]	[H ₂ O ₂]	
(2 ± 5)	(7,3 ± 0,2) × 10 ⁻¹²	1,5 × 10 ¹⁶	5,6 × 10 ¹⁴	4,5 × 10 ¹⁴	6,4 × 10 ¹⁶	Aire/ N ₂
(22 ± 5)	(7,6 ± 0,1) × 10 ⁻¹²	1,7 × 10 ¹⁷	5,6 × 10 ¹⁴	4,2 × 10 ¹⁴	6,4 × 10 ¹⁶	aire
(22 ± 5)	(7,6 ± 0,1) × 10 ⁻¹²	1,7 × 10 ¹⁷	1,3 × 10 ¹⁵	4,2 × 10 ¹⁴	6,4 × 10 ¹⁶	N ₂
(39 ± 5)	(7,7 ± 0,1) × 10 ⁻¹²	2,9 × 10 ¹⁷	5,9 × 10 ¹⁴	4,2 × 10 ¹⁴	3,2 × 10 ¹⁶	Aire/ N ₂
(40 ± 5)	(7,8 ± 0,1) × 10 ⁻¹²	3 × 10 ¹⁷	5,6 × 10 ¹⁴	4,7 × 10 ¹⁴	6,4 × 10 ¹⁶	aire
(55 ± 5)	(7,9 ± 0,2) × 10 ⁻¹²	4,1 × 10 ¹⁷	7 × 10 ¹⁴	4,2 × 10 ¹⁴	6,4 × 10 ¹⁶	N ₂
(67 ± 5)	(8,1 ± 0,1) × 10 ⁻¹²	5 × 10 ¹⁷	5,7 × 10 ¹⁴	4,5 × 10 ¹⁴	6,4 × 10 ¹⁶	aire
(83 ± 5)	(8,3 ± 0,2) × 10 ⁻¹²	6,2 × 10 ¹⁷	5,5 × 10 ¹⁴	3,5 × 10 ¹⁴	6,4 × 10 ¹⁶	aire

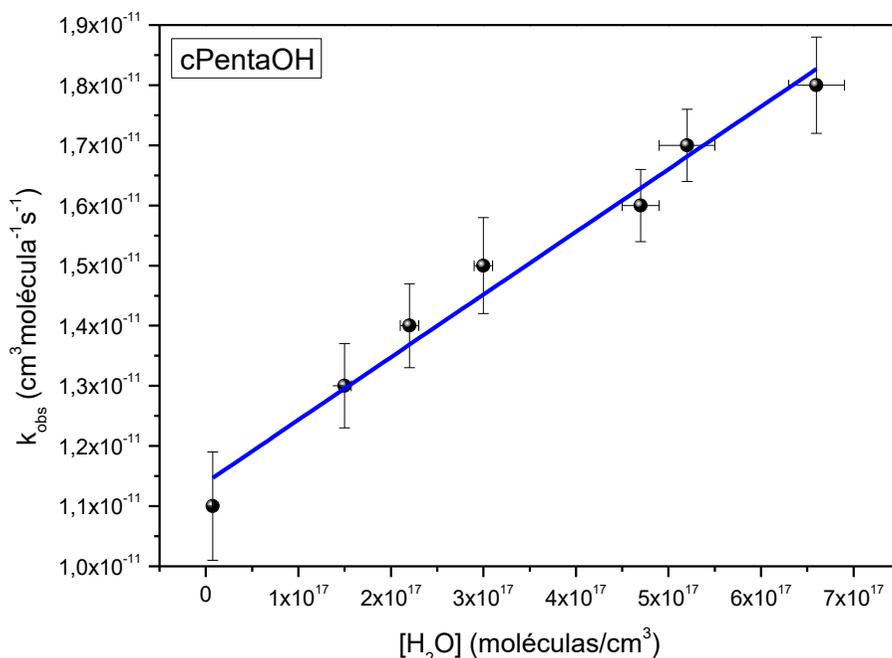


Figura 4.5: Dependencia del coeficiente de velocidad experimental (k_{obs}) a 296 K para la reacción $\text{cPentaOH} + \bullet\text{OH}$ respecto a la concentración de agua. Las barras de error sobre el eje y representan la desviación estándar obtenida en cada determinación experimental del coeficiente de velocidad mientras que sobre el eje x el error está asociado a la apreciación instrumental del higrómetro del 5 %H_R.

Tabla 4.2: Coeficientes de velocidad a 296 K para la reacción $\text{cPentaOH} + \bullet\text{OH}$ a partir de diferentes condiciones experimentales y valores variables de %H_R, utilizando aire como medio de reacción.

%H _R	k _{obs} (cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹)	Concentraciones experimentales (moléculas/cm ³)				
		[H ₂ O]	[cPentaOH]	Ref		[H ₂ O ₂]
				[C ₇ H ₁₆]	[C ₁₀ H ₂₂]	
(1 ± 5)	(1,1 ± 0,1) × 10 ⁻¹¹	7,5 × 10 ¹⁵	6,5 × 10 ¹⁴	3,1 × 10 ¹⁴	-	6,4 × 10 ¹⁶
(20 ± 5)	(1,3 ± 0,1) × 10 ⁻¹¹	1,5 × 10 ¹⁷	6,5 × 10 ¹⁴	-	6,5 × 10 ¹⁴	1,2 × 10 ¹⁷
(30 ± 5)	(1,4 ± 0,1) × 10 ⁻¹¹	2,2 × 10 ¹⁷	6,5 × 10 ¹⁴	3,1 × 10 ¹⁴	-	6,4 × 10 ¹⁶
(40 ± 5)	(1,5 ± 0,1) × 10 ⁻¹¹	3 × 10 ¹⁷	6,5 × 10 ¹⁴	-	6,5 × 10 ¹⁴	1,2 × 10 ¹⁷
(62 ± 5)	(1,6 ± 0,1) × 10 ⁻¹¹	4,7 × 10 ¹⁷	6,5 × 10 ¹⁴	-	3,1 × 10 ¹⁴	6,4 × 10 ¹⁶
(70 ± 5)	(1,7 ± 0,2) × 10 ⁻¹¹	5,2 × 10 ¹⁷	6,5 × 10 ¹⁴	3,1 × 10 ¹⁴	-	6,4 × 10 ¹⁶
(88 ± 5)	(1,8 ± 0,1) × 10 ⁻¹¹	6,6 × 10 ¹⁷	6,5 × 10 ¹⁴	-	6,5 × 10 ¹⁴	6,4 × 10 ¹⁶

4. Efecto de la humedad sobre la oxidación de alcoholes cíclicos alifáticos por el radical $\bullet\text{OH}$

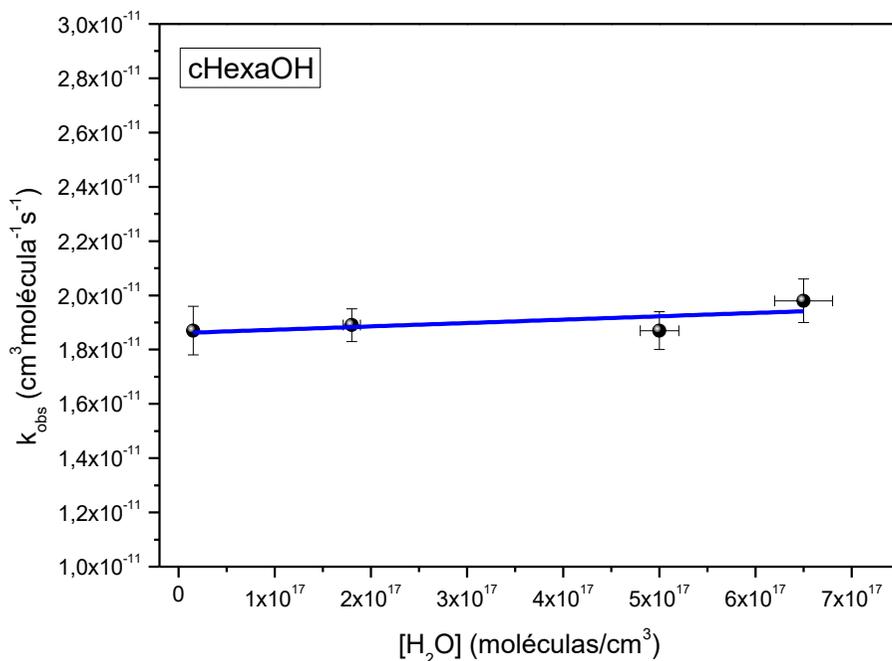


Figura 4.6: Dependencia del coeficiente de velocidad experimental (k_{obs}) a 296K para la reacción $c\text{HexaOH} + \bullet\text{OH}$ respecto a la concentración de agua. Las barras de error sobre el eje y representan la desviación estándar obtenida en cada determinación experimental del coeficiente de velocidad mientras que sobre el eje x el error está asociado a la apreciación instrumental del higrómetro del 5 % H_R

Tabla 4.3: Coeficientes de velocidad a 296 K para la reacción $c\text{HexaOH} + \bullet\text{OH}$ a partir de diferentes condiciones experimentales y valores variables de % H_R

% H_R	k_{obs} ($\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Concentraciones experimentales (moléculas / cm^3)				Medio de reacción
		[H ₂ O]	[cHexaOH]	[C ₁₀ H ₂₂]	[H ₂ O ₂]	
(2 ± 5)	(1,9 ± 0,1) × 10 ⁻¹¹	1,5 × 10 ¹⁶	4 × 10 ¹⁴	3,5 × 10 ¹⁴	6,4 × 10 ¹⁶	aire
(24 ± 5)	(2,0 ± 0,2) × 10 ⁻¹¹	1,8 × 10 ¹⁷	3,3 × 10 ¹⁴	3,5 × 10 ¹⁴	3,2 × 10 ¹⁶	Aire/ N ₂
(66 ± 5)	(1,9 ± 0,2) × 10 ⁻¹¹	5 × 10 ¹⁷	6,0 × 10 ¹⁴	6,3 × 10 ¹⁴	6,4 × 10 ¹⁶	N ₂
(87 ± 5)	(2,0 ± 0,1) × 10 ⁻¹¹	6,5 × 10 ¹⁷	3,2 × 10 ¹⁴	3,2 × 10 ¹⁴	6,4 × 10 ¹⁶	Aire/ N ₂

Las figuras 4.4 a 4.6 muestran una dependencia lineal entre el coeficiente experimental observado y $[\text{H}_2\text{O}]$, la cual se ajusta a una función tipo $k_{\text{obs}} = k_d + k_w [\text{H}_2\text{O}]$ donde k_d es el coeficiente de velocidad para las reacciones en ausencia de agua o secas y k_w es el coeficiente de velocidad para las reacciones en presencia de agua o reacciones húmedas. En la tabla 4.4 se informan los respectivos valores de k_d y k_w obtenido a 296 K para cada reacción de $\text{cROH} + \bullet\text{OH}$.

Tabla 4.4: k_d y k_w obtenidos para la reacción de $\text{cROH} + \bullet\text{OH}$ del ajuste lineal de k_{obs} vs. $[\text{H}_2\text{O}]$.

cROH	k_w ($\text{cm}^6 \text{molécula}^{-2} \text{s}^{-1}$)	k_d ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$k_{\text{Bibliografía}}$ ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)
cButOH	$(1,7 \pm 0,1) \times 10^{-30}$	$(7,3 \pm 0,6) \times 10^{-12}$	Este trabajo
cPentaOH	$(1,10 \pm 0,06) \times 10^{-29}$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-11}$	$1,07 \times 10^{-11}$ [21]
cHexaOH	$(0,1 \pm 4) \times 10^{-30}$	$(1,9 \pm 0,2) \times 10^{-11}$	$1,90 \times 10^{-11}$ [22]

Si bien el valor del coeficiente de velocidad experimental para la reacción entre cButOH y el radical $\bullet\text{OH}$ no se encuentra disponible en bibliografía, en este trabajo de tesis se determinó que el valor es de $(7,3 \pm 0,1) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ (capítulo 3, sección 3.3.1) mostrando un excelente acuerdo con el valor del k_d obtenido de la intersección de la gráfica 4.1. Lo mismo ocurre al comparar los valores de k_d para cPentaOH y cHexaOH con los informados previamente por otros autores, (tabla 4.4).

4.4 Resultados computacionales

Como fue expuesto con anterioridad, la capacidad de la molécula de agua para formar EH, como aceptora o como donora, favorece la formación de complejos muy estables con otras especies presentes en la atmósfera, en particular las oxigenadas, los cuales deben ser tenidos en cuenta al momento del estudio del mecanismo de reacción

reinante entre estas especies para poder entender el papel que desempeñaba el agua en este tipo de reacciones. Frecuentemente se recurre a cálculos de estructura electrónica para obtener la comparación de los perfiles de energía potencial de la reacción seca con respecto a la reacción donde participa el agua. Estudios realizados en nuestro grupo de investigación, referidos a las reacciones del radical $\bullet\text{OH}$ con los alcoholes lineales (metanol, etanol y propanol), sugirieron que el H_2O estabiliza energéticamente todos los puntos estacionarios de la superficie de energía potencial debido a la formación de un complejo pre-reactivo generado por la interacción entre el alcohol, el radical y 2 moléculas de H_2O , lo cual conduce a la aceleración de la reacción. ^[13,14]

En este tipo de reacciones resulta de igual importancia conocer la identidad de los posibles complejos de equilibrio (CE) que pueden tener lugar previos al inicio de la reacción, entre los reactantes, los cuales tienen consecuencias directas sobre la energética y la dinámica global de la reacción.

Con el objetivo de dilucidar si el efecto del agua sobre los coeficientes de reacción experimentales (k_{obs}) de cButOH y cPentaOH con el radical $\bullet\text{OH}$ podía asociarse a un proceso catalítico en fase gaseosa por parte de la molécula de agua, se realizaron cálculos teóricos utilizando el sistema modelo más pequeño cButOH + $\bullet\text{OH}$, para evaluar el efecto de esta molécula sobre las barreras de activación de cada canal reactivo de la reacción húmeda y comparar estos valores con los ya obtenidos para la reacción en ausencia de agua, mostrados parcialmente en el capítulo anterior (sección 3.4.2). Los cálculos fueron realizados considerando el conformero Ec-t de cButOH, por ser éste su conformero más estable y por lo tanto no se hará distinción en la nomenclatura y solo nos referiremos a la molécula de cButOH.

4.4.1 Estructura y estabilidad de los complejos de equilibrio (CE) entre cButOH y H_2O y entre $\bullet\text{OH}$ y H_2O

En el caso de este trabajo de tesis, el coeficiente de velocidad para la reacción de cButOH con el radical $\bullet\text{OH}$ muestra una dependencia lineal con la humedad relativa ambiente. Este efecto del agua podría asociarse con un proceso catalítico por parte del agua, en el que sólo interviene una molécula de agua en la etapa determinante de la velocidad, a diferencia de lo observado para los alcoholes lineales metanol, etanol y propanol para los cuales la dependencia cuadrática con la humedad de su coeficiente de velocidad sugiere que intervienen dos. ^[13,14]

Partiendo entonces de los reactantes cButOH , $\bullet\text{OH}$, H_2O (W) y considerando la interacción que el agua puede tener con cada uno de ellos, se obtuvieron un total de 4 posibles CE: dos complejos formados con el radical $\bullet\text{OH}$ más dos complejos con la molécula de cButOH , dependiendo cual sea la molécula que actúa como donante o aceptora de un H en el EH para la formación de cada complejo.

En trabajos previos, mediante espectroscopía infrarroja se determinó, en nanogotas de He a 0,4 K, sólo la formación del complejo agua + radical $\bullet\text{OH}$, en el cual este último actúa como donante de un H para la formación del EH, sin encontrar evidencias experimentales de la formación del complejo opuesto, es decir donde sea la molécula de agua quien done el H. ^[23] Por tal motivo, sólo se considerará el complejo radical $\bullet\text{OH}$ donante y agua aceptora del H, identificado como $[\bullet\text{OH-W}]$ en el planteamiento de los caminos reactivos.

Dado que se desconocen la estabilidad de los dos complejos que el agua puede formar con cButOH , ambos debieron ser considerados en el planteamiento de los caminos reactivos. La nomenclatura elegida para su identificación fue $[\text{cButOH-W}_d]$ y $[\text{cButOH-W}_a]$, dependiendo de si el agua actúa como donadora o aceptora de un H en el EH, respectivamente.

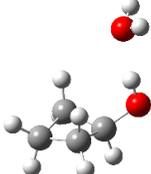
Posterior a la identificación de los complejos de equilibrio involucrados en la reacción húmeda de $\text{cButOH} + \bullet\text{OH}$, se estimó la abundancia de cada uno bajo las

condiciones experimentales de trabajo, a partir de sus constantes de equilibrio (K_{EQ}). A su vez, las K_{EQ} se determinaron haciendo uso de los respectivos valores de energía libre de Gibbs estándar de formación (ΔG°) a 296 K (ecuación 4.1). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.5. Los valores de concentración de los CE [$\bullet\text{OH}\text{-W}$], [$\text{cButOH}\text{-W}_d$] y [$\text{cButOH}\text{-W}_a$] fueron calculados a partir de las concentraciones analíticas experimentales de cButOH y W (agua) resumidas en la tabla 4.1 y considerando que la concentración foto-estacionaria de radicales $\bullet\text{OH}$ presente en nuestro sistema experimental es de $[\bullet\text{OH}]_{\text{fotoe.}} = (2,5 \pm 0,7) \times 10^8$ radicales cm^{-3} (concentración calculada e informada en el capítulo 2, sección 2.2.2.d).

$$K_{\text{EQ}} = e^{\frac{-(G_{\text{CE}}^\circ - G_{\text{reactantes}}^\circ)}{RT}} \quad \text{Ec. 4.1}$$

Observando la Tabla 4.5 puede inferirse que los tres CE podrían encontrarse en concentraciones apreciables bajo las condiciones experimentales de trabajo. Por lo tanto, deben considerarse como parte del mecanismo catalítico, en el cual la reacción entre $\text{ROH}\dots\text{W} + \bullet\text{OH}$ ó $\text{ROH} + \text{OH}\dots\text{W}$, ocurre sobre una SEP modificada respecto a la de la reacción seca $\text{ROH} + \bullet\text{OH}$, tal como se muestra en la siguiente sección.

Tabla 4.5: Estructuras moleculares, ΔG° a 296 K (kcal/mol⁻¹), K_{EQ} (296 K) y las concentraciones estimadas experimentales para la formación de los complejos de equilibrio (CE) por EH que involucran H_2O con $\bullet\text{OH}$ o *c*ButOH.

CE	Estructura molecular del CPE	$\Delta G^\circ_{(296\text{ K})}$ (kcal/mol)	$K_{EQ(296\text{ K})}$ (cm ³ /moléculas)	Concentración máxima estimada de CE (moléculas/cm ³)
$\bullet\text{OH} + \text{W} \rightleftharpoons [\bullet\text{OH}-\text{W}]$		1,51	$2,6 \times 10^{-21}$ [24]	5×10^5
$\text{cButOH} + \text{W} \rightleftharpoons [\text{cButOH}-\text{W}_d]$		1,88	$1,5 \times 10^{-21}$ (Este trabajo)	5×10^{11}
$\text{cButOH} + \text{W} \rightleftharpoons [\text{cButOH}-\text{W}_a]$		1,95	$1,6 \times 10^{-21}$ (Este trabajo)	

4.4.2 Estudio de los caminos de reacción entre *c*ButOH y el radical $\bullet\text{OH}$ en ausencia y presencia de agua

La nomenclatura elegida para diferenciar los canales de reacción cuando interviene una molécula de agua al inicio de la reacción (reacción húmeda) con respecto a lo ya mostrado para la reacción en ausencia de agua (capítulo 3, sección 3.4.2), se detalla a continuación.

Los complejos de equilibrio estarán identificados como se indicó en la sección anterior, mientras que la identidad de los puntos estacionarios relevantes en la SEP serán identificados utilizando el mismo criterio de identificación que el utilizado para la reacción

en ausencia de agua acompañados de la letra W para representar la presencia de la molécula de agua, tal como se detalla a continuación: complejo pre-reactivo ($\text{CPR}_{x_i}\text{-W}$), estado de transición ($\text{TS}_{x_i}\text{-W}$), complejo producto ($\text{CP}_{x_i}\text{-W}$) y radical producto (RP_{x_i}) (no cambia la nomenclatura de este último dado que el mismo independientemente de si se trata de la reacción húmeda o seca). El subíndice x indica nuevamente el átomo de C o el grupo OH que sufre la abstracción de H ($x = \alpha, \beta, \gamma$ u OH) según sea el canal reactivo representado y el subíndice i indica si el átomo de H atacado se encuentra en el mismo plano ($i = ad$) o en el plano opuesto ($i = at$) del H del grupo OH de cButOH.

En las figuras 4.7 y 4.8 se muestran las SEPs esquemáticas y la energía libre de Gibbs relativas de cada punto estacionario respecto a los reactantes, tanto para la reacción seca como la reacción con presencia de una molécula de agua. Dichas energías se resumen en la tabla 4.6.

4. Efecto de la humedad sobre la oxidación de alcoholes cíclicos alifáticos por el radical $\bullet\text{OH}$

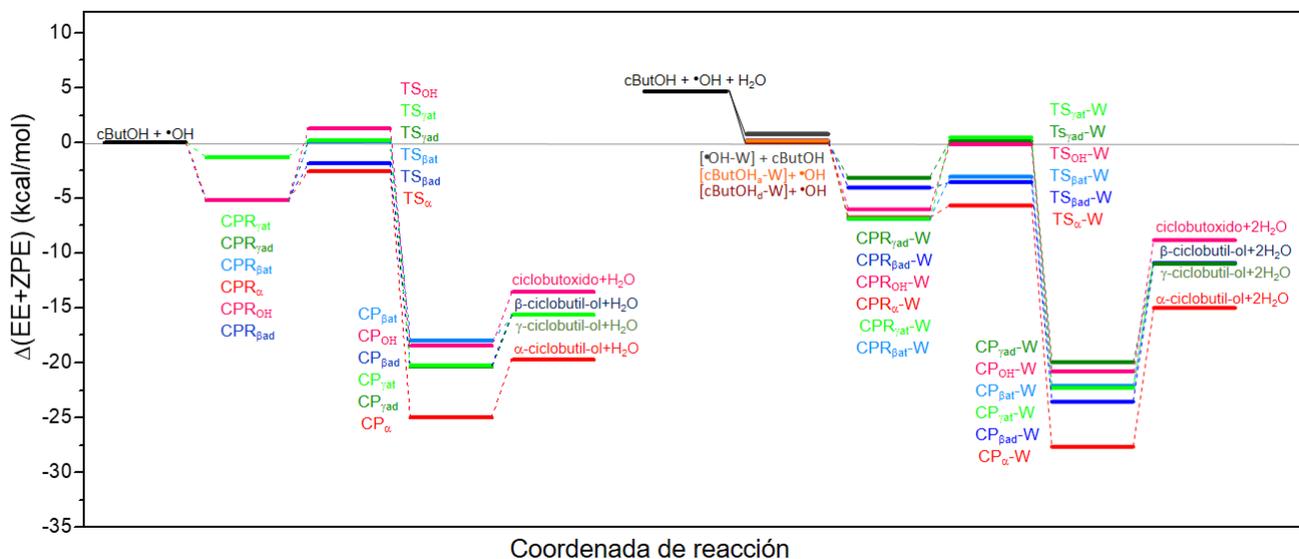


Figura 4.7: Energías relativas (en kcal/mol), incluyendo la corrección ZPE, de los puntos estacionarios de la SEP calculados al nivel de teoría uCCSD(T)/aug-cc-PVDZ//uBHandHLYP/aug-cc_PVDZ para la reacción entre el radical $\bullet\text{OH}$ y cButOH sin (izquierda) y con una molécula de H_2O (derecha).

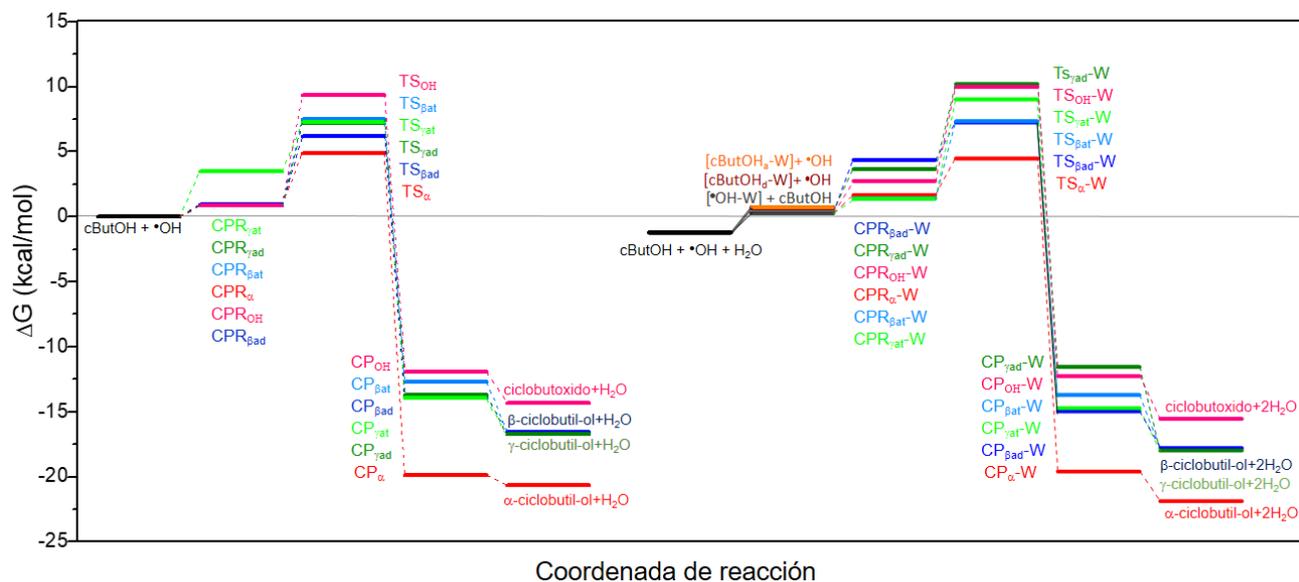


Figura 4.8: Energías libre de Gibbs relativas (en kcal/mol) de los puntos estacionarios de la SEP calculados al nivel de teoría uCCSD(T)/aug-cc-PVDZ//uBHandHLYP/aug-cc_PVDZ para la reacción entre el radical $\bullet\text{OH}$ y cButOH sin (izquierda) y con una molécula de H_2O (derecha).

4. Efecto de la humedad sobre la oxidación de alcoholes cíclicos alifáticos por el radical $\bullet\text{OH}$

Tabla 4.6: Energías relativas y energías libres de Gibbs relativas, (en unidades de kcal / mol) en color negro y violeta, respectivamente de los puntos estacionarios para los canales de la reacción seca y húmeda de $\text{cButOH} + \bullet\text{OH}$.

REACCIÓN EN AUSENCIA DE AGUA				
Reactantes	CPR _{xi}	TS _{xi}	CP _{xi}	RP + H ₂ O
cButOH + $\bullet\text{OH}$ 0 0	CPR _α - 5,22 0,9	TS _α - 2,57 4,88	CP _α - 24,96 18,87	α-ciclobutil-ol + H ₂ O - 19,74 20,69
	CPR _{βad} - 5,26 0,96	TS _{βad} - 1,9 6,22	CP _{βad} - 20,26 - 13,78	β-ciclobutil-ol + H ₂ O - 15,60 - 16,56
	CPR _{βat} - 5,20 0,88	TS _{βat} 0,11 7,53	CP _{βat} - 18,00 - 12,73	
	CPR _{γad} - 5,20 0,87	TS _{γad} 0,17 7,23	CP _{γad} - 20,38 - 13,67	γ-ciclobutil-ol + H ₂ O - 15,70 - 16,78
	CPR _{γat} - 1,30 3,51	TS _{γat} 0,22 7,23	CP _{γat} - 20,30 - 13,96	
	CPR _{OH} - 5,22 0,9	TS _{OH} 1,30 9,36	CP _{OH} - 18,45 - 11,94	ciclobutoxido + H ₂ O - 13,53 - 14,34
REACCIÓN EN PRESENCIA DE AGUA				
Reactantes	CPR _{xi-W}	TS _{xi-W}	CP _{xi-W}	RP + 2H ₂ O
[*OH-W] + cButOH 0	CPR _{α-W} - 6,87 1,39	TS _{α-W} - 5,77 4,19	CP _{α-W} - 27,74 - 19,88	α-ciclobutil-ol + 2H ₂ O - 15,21 - 22,18
	CPR _{βad-W} - 8,79 4,09	TS _{βad-W} - 3,68 6,96	CP _{βad-W} - 23,59 - 15,28	β-ciclobutil-ol + 2H ₂ O - 11,05 - 18,09
	CPR _{βat-W} - 6,99 1,11	TS _{βat-W} - 3,15 7,06	CP _{βat-W} - 22,13 - 12,47	
[cButOH-W _d] + $\bullet\text{OH}$ 0	CPR _{γad-W} - 3,33 3,39	TS _{γad-W} 0,09 9,91	CP _{γad-W} - 19,94 - 11,48	γ-ciclobutil-ol + 2H ₂ O - 11,07 - 18,27
	CPR _{γat-W} - 6,98 1,14	TS _{γat-W} 0,42 8,73	CP _{γat-W} - 22,34 - 15,03	
	CPR _{OH-W} - 6,16 2,44	TS _{OH-W} - 0,15 9,70	CP _{OH-W} - 20,92 - 12,54	ciclobutoxido + H ₂ O - 8,98 - 15,82

En la figura 4.7 puede observarse una estabilización de las energías electrónicas de los TS en 7 de los 8 canales de la reacción en presencia de agua respecto a la reacción seca. Sólo el canal de abstracción $\text{H}_{\gamma\text{ad}}$ muestra un mínimo aumento de 0,25 kcal / mol en su $\text{TS}_{\gamma\text{ad}}\text{-W}$ vs. $\text{TS}_{\gamma\text{ad}}$, mientras que para el resto se observó una disminución de sus respectivos $\text{TS}_{\text{xi}}\text{-W}$, encontrándose una estabilización más significativa en los canales H_{α} , $\text{H}_{\beta\text{ad}}$ y $\text{H}_{\beta\text{at}}$.

Cuando se analiza el efecto del agua sobre las energías libres de Gibbs de activación ($\Delta\text{G}^{\circ\#}$) se observa que sólo uno de los canales reactivos (abstracción en posición α) presenta una leve disminución (- 0,7 kcal / mol) en el $\Delta\text{G}^{\circ\#}$ en presencia de agua, en comparación a la reacción seca (figura 4.8), mientras que los demás canales muestran un aumento del $\Delta\text{G}^{\circ\#}$ cuando se incluye la molécula de agua, tal como puede observarse en la tabla 4.6.

4.5 Discusión

En base a los resultados teóricos expuestos con anterioridad puede concluirse que el efecto del agua observado sobre los $\Delta\text{G}^{\circ\#}$ no es suficiente para asociar el aumento del coeficiente de velocidad a un proceso catalítico del agua sobre la reacción $\text{cButOH} + \bullet\text{OH}$ en fase gaseosa, sugiriendo que este tipo de catálisis es despreciable frente a otros tipos de efectos.

Debido a la similitud con los otros alcoholes cíclicos estudiados en este trabajo de tesis se espera el mismo comportamiento para las reacciones del radical $\bullet\text{OH}$ con cPentaOH o cHexaOH .

Si bien los resultados computacionales demuestran que no sería viable un efecto catalítico homogéneo del agua en la reacción de cButOH con el radical $\bullet\text{OH}$, experimentalmente se encontró que el coeficiente de velocidad, asociado a dicho proceso reactivo, aumenta con el incremento de la humedad relativa del medio de reacción. Por lo tanto, se propone que la catálisis por parte del agua tiene lugar de forma heterogénea

debido a la presencia microgotas de agua suspendidas en la cámara de reacción o adheridas a las paredes de la misma, como se observó recientemente para la reacción de $\bullet\text{OH}$ con etanol. [25]

Este proceso catalítico heterogéneo puede darse sobre la superficie de la gota o dentro de ella. Para obtener información respecto al lugar de la gota en el cual ocurre la catálisis se analizaron las constantes de Henry de estos alcoholes en agua a temperatura ambiente.

Si bien hay diferentes formas de expresar la ley de Henry dependiendo de las variables involucradas, en la química atmosférica es ampliamente utilizada la solubilidad de Henry (K_H), la cual se define como $K_H^{\text{cROH}} = \frac{[\text{cROH}_{(\text{ac})}]}{p_{\text{cROH}}}$, donde $[\text{cROH}_{(\text{ac})}]$ representa la concentración del alcohol disuelto en la fase acuosa y p_{cROH} es la presión parcial del mismo en la fase gaseosa y en condiciones de equilibrio. [26]

Los valores de K_H^{cROH} para cButOH, cPentaOH y cHexaOH en agua a 298 K presentes en bibliografía son, en unidades de moléculas $\text{cm}^{-3} \text{atm}^{-1}$, $1,07 \times 10^{23}$; $7,83 \times 10^{22}$ y $2,00 \times 10^5$; respectivamente. [27]

En el caso de que el proceso catalítico ocurra en el interior de la gota, entonces el coeficiente de velocidad k_w relacionado con la dependencia de $\%H_R$ dependería de la cantidad de cROH disuelto en la misma, de la siguiente forma:

$$k_w \propto [\text{cROH}_{(\text{ac})}] \propto K_H^{\text{cROH}} p_{\text{cROH}} \quad \text{Ec. 4.2}$$

Puesto que p_{cROH} dentro de la cámara de reacción es la misma para los tres alcoholes, se debería observar una correlación directa entre los coeficientes de velocidad para la reacción húmeda y las K_H^{cROH} . Por otro lado, una anti-correlación entre estos valores indicaría que el proceso catalítico no ocurre dentro de la gota sino sobre la superficie de la misma.

A partir de presentar los valores de k_w , (tabla 4.4) y los K_H^{cROH} para los tres alcoholes estudiados, figura 4.9, puede observarse una relación inversa o anticorrelación entre ambas

variables, indicando que el coeficiente de velocidad de la reacción húmeda disminuye cuando aumenta la concentración de alcohol disuelto en agua. Esto nos permite descartar la hipótesis de que la reacción heterogénea ocurre en el interior de la gota.

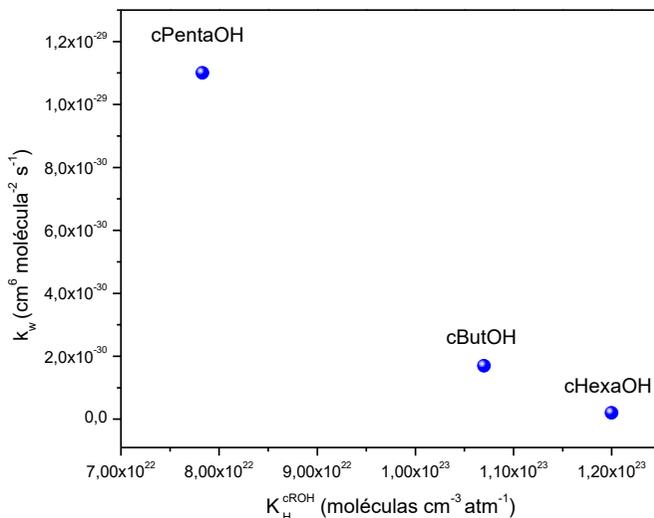


Figura 4.9: Relación entre las constantes de velocidad húmedas (k_w) para la reacción de $c\text{ROHs} + \bullet\text{OH}$ con el valor de solubilidad de Henry (K_H^{cROH}) del alcohol involucrado en el proceso reactivo.

Esta dependencia inversa o anticorrelación entre k_w y K_H^{cROH} sugiere que los alcoholes que presentan menor solubilidad y por lo tanto mayor presión en la cámara podrían interactuar en mayor medida con la superficie de la gota o la superficie de las paredes húmedas de la cámara de reacción, produciendo más recubrimiento superficial que los alcoholes con mayor tendencia a disolverse (mayor K_H). Esto apuntaría entonces a que la catálisis ocurre por reacción de los $c\text{ROHs}$ adsorbidos en las superficies de las gotas de agua. [24,27]

Los momentos dipolares ($\vec{\mu}$) de las moléculas dan cuenta de la intensidad de las interacciones de las mismas con otros dipolos eléctricos, tales como superficies polares. Por lo tanto, se espera que los $c\text{ROHs}$ con mayor $\vec{\mu}$ y menor K_H^{cROH} posean más facilidad para adsorberse sobre el recubrimiento superficial formado por el agua sobre la superficie

de la bolsa, sin llegar a disolverse. Por tal motivo se calcularon los momentos dipolares, en fase gaseosa, para los alcoholes cíclicos estudiados en este trabajo de tesis, utilizando el nivel de teoría uCCSD(T)/aug-cc-PVDZ//uBHandHLYP/aug-cc_PVDZ.

Los valores de $\vec{\mu}$ obtenidos para cHexaOH, cPentaOH y cButOH fueron 1,4 D; 1,9 D y 1,7 D, respectivamente. cHexaOH muestra el menor $\vec{\mu}$, mientras que cPentaOH posee el mayor valor, lo cual está en línea con la hipótesis de que, el alcohol con mayor capacidad de adsorberse sobre superficies de agua (mayor $\vec{\mu}$) y menor factibilidad de disolverse ($K_{\text{H}}^{\text{cROH}}$), es el que mayor dependencia con la humedad presentará en su reacción con el radical $\bullet\text{OH}$ y viceversa.

Estos resultados están de acuerdo con la hipótesis de que el efecto de la humedad observado sobre los coeficientes de velocidad de las reacciones de alcoholes cíclicos alifáticos con el radical $\bullet\text{OH}$ está relacionado con la reacción de las moléculas de alcohol adsorbidas sobre la superficie de gotas de agua o de las paredes húmedas de la cámara de reacción, con el mismo radical.

Muy reciente, en el año 2020 durante la escritura de este trabajo de tesis, Fittschen y col. [25] demostró que la correlación cuadrática entre el coeficiente de velocidad de la reacción de etanol con el radical $\bullet\text{OH}$ informada por Jara-Toro *et al.* [14] depende del precursor utilizado para la generación de dicho radical $\bullet\text{OH}$. [25] La dependencia cuadrática del coeficiente de velocidad fue reproducida por Fittschen y col. utilizando H_2O_2 como precursor del radical $\bullet\text{OH}$. [25] No obstante, cuando el precursor utilizado fue metil nitrito (CH_3ONO) el coeficiente de velocidad de la reacción no mostró ninguna dependencia con el grado de humedad ambiente. [25]

En base a las evidencias observadas, estos autores sugirieron que la dependencia cuadrática observada entre el coeficiente de velocidad y $\%H_{\text{R}}$ es consecuencia de reacciones heterogéneas del alcohol co-disuelto o co-adsorbido con el precursor del radical $\bullet\text{OH}$ (H_2O_2) sobre las paredes húmedas de la bolsa colapsable de teflón o en gotas de agua existentes dentro de ésta. [25]

En la Figura 4.10 se muestra la relación entre los coeficientes de velocidad (k_w^{ROH}) y las respectivas constantes de solubilidad de Henry (K_H^{ROH}) para los tres alcoholes lineales para los cuales se observaron dependencias cuadráticas (metanol, etanol y propanol).

De forma análoga a lo que ocurre con los alcoholes cíclicos estudiados en esta tesis, en esta figura se observa una anticorrelación entre los k_w^{ROH} y las respectivas solubilidades de Henry, indicando que en el caso de estos alcoholes lineales el proceso catalítico también tendría lugar sobre la superficie de la microgota de agua o sobre las superficies húmeda de las paredes del reactor asistida por la co-adsorción del alcohol y el precursor (H_2O_2) del radical $\bullet\text{OH}$.

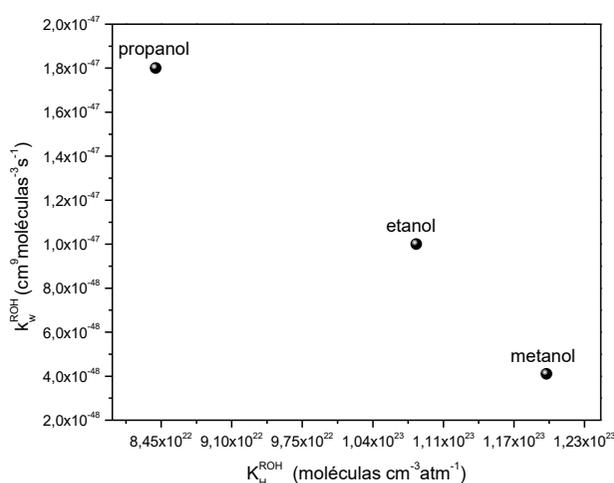


Figura 4.10: Relación entre las constantes de velocidad húmedas (k_w^{ROH}) para la reacción de metanol, etanol y propanol con el radical $\bullet\text{OH}$ con el valor de solubilidad de Henry (K_H^{ROH}) del alcohol lineal involucrado en el proceso reactivo.

K_H^{ROH} (en unidades de moléculas $\text{cm}^{-3} \text{atm}^{-1}$): $1,2 \times 10^{23}$; $1,08 \times 10^{23}$ y $8,4 \times 10^{22}$ para metanol, etanol y propanol, respectivamente. [27]

k_w^{ROH} (en unidades de $\text{cm}^9 \text{moléculas}^{-3} \text{s}^{-1}$): $4,1 \times 10^{-48}$; 1×10^{-47} y $1,8 \times 10^{-47}$ en orden creciente del tamaño del alcohol. [13,14]

Hasta el momento no se dispone de evidencias experimentales y/o teóricas suficientes que permitan explicar por qué los alcoholes cíclicos presentan dependencia lineal con $\%H_R$ mientras que los alcoholes lineales muestran una dependencia cuadrática. Sin embargo, se ha mostrado que en ambos casos la catálisis heterogénea tiene lugar a

través de los alcoholes co-adsorbidos con el precursor del radical $\bullet\text{OH}$ en la superficie de las gotas o de las paredes húmedas del reactor. Por lo tanto, de forma especulativa se podría esperar que las diferencias mencionadas en cuanto a la dependencia cuadrática o lineal de los coeficientes de velocidad con $\%H_R$ podrían estar relacionadas con los diferentes volúmenes molares de adsorción de los dos tipos de alcoholes.

4.6 Conclusiones

Se encontró experimentalmente una correlación lineal directa entre los coeficientes de velocidad de las reacciones de cButOH y cPentaOH con el radical $\bullet\text{OH}$ y la humedad relativa ambiente, siendo dicho efecto más significativo sobre la velocidad de reacción del segundo de ellos. No se encontraron evidencias experimentales de un efecto del agua sobre el coeficiente de velocidad para la reacción cHexaOH + $\bullet\text{OH}$, el cual permaneció invariable a diferentes humedades ambientes (monitoreando un intervalo superior a 80 $\%H_R$).

Mediante cálculos de EE se realizó una exhaustiva búsqueda de los canales reactivos de la reacción entre cButOH + $\bullet\text{OH}$, en fase gaseosa, en ausencia y presencia de agua. Se concluyó que la estabilización de los TS por interacción con una molécula de H_2O no es suficiente para explicar el aumento del coeficiente de velocidad como consecuencia de una catálisis homogénea en fase gaseosa por parte de este compuesto, tabla 4.6.

Fue necesario, entonces, considerar la presencia de microgotas de agua en el sistema experimental, imperceptibles a la vista, en las cuales podría darse un efecto catalítico heterogéneo por parte de esta molécula con los reactantes en fase gaseosa.

Se encontró una correlación inversa entre el grado de dependencia de los coeficientes de velocidad con la humedad y las solubilidades de Henry de los tres alcoholes, figura 4.9, lo cual muestra que la catálisis tampoco ocurre de manera heterogénea en el interior de microgotas o disuelta sobre la superficie húmeda de la cámara de reacción, sino más bien ocurre sobre estas superficies o sobre las superficies de las gotas asistida por la

co-adsorción del alcohol y el precursor del radical $\bullet\text{OH}$. El cálculo de los $\vec{\mu}$ de los tres alcoholes, mostró una buena correlación entre los $\vec{\mu}$ y el grado de dependencia del coeficiente de velocidad con la humedad, reforzando la última hipótesis.

Evidencias experimentales recientes permiten descartar la catálisis homogénea por parte del agua en las reacciones húmedas de los alcoholes metanol, etanol y propanol con el radical $\bullet\text{OH}$.^[25,28] Sin embargo, a partir de la comparación de los coeficientes de velocidad de la reacción húmeda de los alcoholes lineales, k_w^{ROH} , y los correspondientes valores de solubilidad de Henry se concluyó, al igual que para los alcoholes cíclicos estudiados en este trabajo de tesis, que el aumento de los k_w^{ROH} puede así mismo ser resultado de procesos catalíticos heterogéneos como consecuencia de la adsorción simultánea del alcohol y del precursor H_2O_2 sobre la superficie húmeda de las paredes del reactor o sobre la superficie de microgotas de H_2O existentes dentro de él.

Resulta necesario continuar con el estudio experimental y teórico de este tipo de sistemas, con el objetivo de entender por qué se generan diferentes tendencias de los coeficientes de velocidad de la reacción, a medida que la humedad del sistema experimental aumenta, cuando reacciona un alcohol cíclico o lineal.

4.7 Bibliografía

- 1) Vaida, V.; Kjaergaard, H. G.; Feierabend, K. J., *Int. Rev. Phys. Chem.*, 22, 203 – 219 (2003).
- 2) Buszek, R. J.; Francisco, J. S.; Anglada, J. M., *Int. Rev. Phys. Chem.*, 30, 335 – 369 (2011).
- 3) Aloisio, S.; Francisco, J. S., *Acc. Chem. Res.*, 33, 825 – 830 (2000).
- 4) Vaida, V., *J. Chem. Phys.*, 135, 020901-1 – 020901-7 (2011).
- 5) Iuga, C.; Alvarez, J. R.; Reyes, L.; Vivier, A., *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 3112 – 3115 (2010)
- 6) Smith, I., *Science*, 315, 470 – 471 (2007).
- 7) Akbar, M.; Balaganesh, M.; Lin, K. C., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20, 4297 – 4307 (2018).
- 8) Kaur, G.; Vikas, R., *R. Soc. Chem. Adv.*, 6, 29080 – 29098 (2016).
- 9) Kaur, G.; Vikas, R., *Theor. Chem. Acc.*, 135, 259 (2016).
- 10) Kaur, G.; Vikas, R., *J. Phys. Chem. A*, 118, 4019 – 4029 (2014).
- 11) Kaur, G.; Vikas, R., *R. Soc. Chem. Adv.*, 5, 50989 – 50998 (2015).
- 12) Kaur, G.; Vikas R., *Chem. Phys. Lett.*, 685, 270 – 274 (2017).
- 13) Jara-Toro, R. A.; Hernández, F. J.; Taccone, R. A.; Lane, S. I.; Pino, G. A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56, 2166 – 2170 (2017).
- 14) Jara-Toro, R. A.; Hernández, F. J.; Garavagno, M.A.; Taccone, R. A.; Pino, G. A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20, 27885 – 27896 (2018).
- 15) Burrioni, L. V.; Grosso, N. R.; Guzman, C. A., *J. Agric. Food Chem.*, 45, 3190 – 3192 (1997).
- 16) Onat, B.; Bakal, H.; Arioglu, H.; Bozdogan, A.; Kafkas, E.; El Sabagh, A., *Fresenius Env. Bul.*, 26, 5198 – 5204 (2017).
- 17) Rossiter, K. J., Gran Bretaña. Patente Nº C11B9/003. Cambridge. “Essential oils; Perfumes compounds containing an alicyclic ring not condensed with another ring the ring containing less than six carbon atoms” (1998).
- 18) Levorse, A. T.; Giffin, N. L., Estados Unidos. Patente Nº US 9,290,718 B2. Nueva York. “Novel ciclopentanol compounds” (2013).

- 19) Wallace H. Carothers, W. H.; Dell, W., Estados Unidos. Patente Nº 2,130,523 "Liner polyamides and their production" (1938).
- 20) Morrison, R. T.; Boyd, R. N., *Organic Chemistry, 3rd ed.*; **Allyn and Bacon**, Boston (1973).
- 21) Wallington, T. J.; Dagaut, P.; Liu, R.; Kurylo, M.J, *Int. J. Chem. Kinet.*, 20, 541 – 547 (1988).
- 22) Bradley, W. R.; Calidonna, W.; Sheryl E.; Wells, J. R.; Henley, M. V.; Graziano, G. M., *Int. J. Chem. Kinet.*, 33, 108 – 117 (2001).
- 23) Hernandez, F. J.; Brice, J. T.; Leavitt, C. M.; Pino, G. A.; Douberly, G. E., *J. Phys. Chem. A*, 29, 8125 – 8132 (2015).
- 24) Ruscic, B., *J. Phys. Chem. A*, 117, 11940 - 11953 (2013).
- 25) Isabelle Weber, I; Bouzidi, H.; Krumm, B.; Schoemaeker, C.; Tomas, A.; Fittschen, C., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22, 7165 – 7168 (2020).
- 26) Sander, R., *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 4399 – 4981 (2015).
- 27) U. S. Nacional Library of Medicine, PubChem, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> (2004).
- 28) Chao, W.; Min Lin, J.; Takahashi, K.; Tomas, A.; Yu, L.; Kajii, Y.; Batut, S.; Schoemaeker, C.; Fittschen, C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 131 (15), 5067 – 5071 (2019).



Capítulo 5

Conclusiones generales

y

perspectivas



El ciclobutanol (cButOH) es un contaminante atmosférico de origen antropogénico y biogénico, particularmente generada por el maní, motivo por el cual sus efectos sobre la química atmosférica de la provincia de Córdoba, la cual cuenta con grandes extensiones de siembra de esta oleaginosa, podrían ser de gran importancia. Por este motivo, en el capítulo 3, se presentan los estudios cinéticos y del mecanismo de la reacción de degradación de este alcohol por medio del radical $\bullet\text{OH}$, simulando diferentes composiciones atmosféricas.

Inicialmente se determinó, mediante un método cinético relativo, el coeficiente de velocidad a 296 K para la reacción de cButOH con el radical $\bullet\text{OH}$, obteniéndose un valor de $k = (7,3 \pm 0,2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, el cual era desconocido hasta el momento.

Mediante la TST y utilizando los resultados de los cálculos de EE, se determinó teóricamente el coeficiente de velocidad para dicha reacción a partir de considerar los distintos conformeros del cButOH y los distintos canales de abstracción de H (H_α , H_β , H_γ o H_{OH}) por parte del radical $\bullet\text{OH}$. Se obtuvo un valor de $k_{\text{global teóric}} = 5,7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, en buen acuerdo con el resultado experimental.

Mediante la identificación y cuantificación de los productos de reacción se concluyó que la identidad y rendimiento de los mismos es fuertemente dependiente de la calidad del aire (presencia o ausencia de NO_x) en el cual transcurre la reacción.

En atmósfera limpia el único producto identificado fue ciclobutanona (cButanona), con un rendimiento de reacción del 66 % y se propuso que la misma provenía de la reacción de O_2 con el radical α -ciclobutil-ol producido por la abstracción del H_α de cButOH por parte del radical $\bullet\text{OH}$.

En atmósferas contaminadas con NO_x se identificaron una amplia variedad de productos entre los cuales cButanona, tetrahidrofurano (THF), 2-nitro-1-butanol, 3-nitro-2-butanol y 2-metil-2-nitro-1-propanol corresponden a productos primarios de la reacción en estudio. Fue posible la cuantificación de cButanona y THF, con rendimientos del 38% y 29%, respectivamente. La disminución en el rendimiento de cButanona con respecto a lo

encontrado en atmósferas limpias, fue asociada a la formación de THF mediante una vía competitiva a través del radical formado por la abstracción del H_{α} por parte del radical $\bullet OH$ en presencia de NO_x .

En el caso de los alcoholes lineales o ramificados nitro sustituidos en posición β respecto al grupo OH que se encontraron como productos de reacción, se concluyó que debían provenir de la adición de NO_2 al radical β -ciclobutil-ol y la posterior apertura del ciclo como forma de disipación de la energía en exceso de la reacción de adición.

Los resultados teóricos están en buen acuerdo con el mecanismo propuesto, mostrando que la reacción entre cButOH y el radical $\bullet OH$ transcurre preponderantemente a través de la abstracción de H_{α} o H_{β} , con rendimientos teóricos relativos de 63 % y 28 %, respectivamente. Mientras que los canales de abstracción de H_{γ} y H_{OH} sólo dan cuenta del 5 % y 0,2 %, respectivamente. Estos rendimientos teóricos relativos se encuentran en concordancia con lo observado experimentalmente y validan, de esta forma, el mecanismo de reacción propuesto en este trabajo de tesis.

Por otro lado, en el capítulo 4 se presenta el estudio del efecto del agua sobre los coeficientes de velocidad para la reacción de oxidación de cButOH, ciclopentanol (cPentaOH) y ciclohexanol (cHexaOH) por parte del radical $\bullet OH$. Los resultados correspondientes a esa parte del trabajo de tesis permitieron determinar que existe una correlación lineal entre el coeficiente de velocidad para la reacción de dos de los alcoholes (cButOH y cPentaOH) y la humedad relativa ambiente, siendo más significativo dicho efecto sobre la velocidad de reacción de cPentaOH. Para la reacción de cHexaOH + $\bullet OH$, no se encontraron evidencias experimentales de un efecto significativo del agua sobre el coeficiente de velocidad, el cual permaneció invariable a diferentes concentraciones de agua o humedades ambientes experimentales.

Mediante cálculos de EE de la reacción entre cButOH + $\bullet OH$ en ausencia y presencia de agua, se concluyó que la estabilización de los TS por interacción con una molécula de H_2O no es suficiente para explicar el aumento del coeficiente de velocidad

como consecuencia de una catálisis homogénea en fase gaseosa por parte de esta molécula, por lo cual se propuso que el aumento observado en el coeficiente de velocidad con el grado de humedad del medio es debido a un proceso de catálisis heterogénea que ocurre en microgotas existentes en el medio de reacción o en las paredes húmedas del reactor.

Por otro lado, se encontró una correlación inversa entre el grado de dependencia de los coeficientes de velocidad con la humedad (k_w) y la solubilidad de Henry de los tres alcoholes (K_H^{CROH}), lo cual muestra que la catálisis heterogénea no ocurre en el interior de microgotas o disuelta sobre la superficie húmeda de la cámara de reacción, sino más bien sobre estas superficies o sobre las superficies de las gotas asistida por la co-adsorción del alcohol y el precursor del radical $\bullet\text{OH}$. Se calcularon los momentos dipolares ($\vec{\mu}$) de los tres alcoholes, los cuales están relacionados con la tendencia de los mismos a adsorberse sobre superficies polares como las de agua. Se observó una buena correlación entre los $\vec{\mu}$ y el grado de dependencia del coeficiente de velocidad con la humedad, reforzando la última hipótesis.

A partir de los resultados expuestos con anterioridad, resulta de gran importancia la continuación y profundización del estudio teórico del efecto del agua en las reacciones estudiadas, considerado la hipótesis de que dicho efecto sea consecuencia de una catálisis heterogénea. Por lo tanto, una perspectiva importante de este trabajo es la realización de cálculos de estructura electrónica en los cuales se incorpore la figura del solvente de forma implícita utilizando modelos de solvente continuo polarizable con y sin autoconsistencia (PCM y SC-PCM) o el modelo COSMO (acrónimo en inglés para Conductor-like Screening Model). A partir de los resultados teóricos obtenidos se podrán conocer detalles acerca de la energética de la reacción que permitan confirmar o descartar la hipótesis planteada.

Otro aspecto importante que merece una mayor exploración es comprender la diferencia entre las dependencias cuadráticas y lineales encontradas para los coeficientes de velocidad de las reacciones de los alcoholes lineales y cíclicos con el radical $\bullet\text{OH}$,

respectivamente. Para ello resulta importante determinar la relación entre los recubrimientos superficiales molares de los alcoholes y distintos grados de humedad, extendiendo este estudio a alcoholes ramificados.

Desde otro punto de vista, y dado a que se conoce que la generación de sabores no deseados (off-flavors) del maní se encuentra fuertemente favorecida en atmósferas húmedas ^[1-3], vale la pena extender los estudios de este trabajo de tesis al estudio de las reacciones de oxidación de otros COVs asociados al sabor y aroma del maní, por parte del radical •OH tanto en ausencia como en presencia de agua, determinando la cinética involucrada y los productos de reacción obtenidos, con el objetivo de correlacionarlos con los productos de reacción asociados a los off-flavors del maní y dilucidar si dichas reacciones podrían tener un rol determinante en el sabor y capacidad nutricional de dicha oleaginosa.

5.1. Bibliografía

- 1) Reed, K. A.; Sims, C. A.; Gorbet, D. W.; O'Keefe, S. F., **Food Res. Int.**, 35, 769 – 774 (2002).
- 2) Greene, J. L.; Whitaker, T. B.; Hendrix, K. W.; Sanders, T. H., **J. Sensory Stud.**, 22, 453 – 461 (2007)
- 3) Greene, J. L.; Sanders, T. H.; Drake, M. A., **J. Agric. Food Chem.**, 56, 8096 – 8102 (2008).

Anexo I: Parámetros instrumentales utilizados en CG-FID para las determinaciones cinéticas de los cROHs.

Se resumen, los parámetros instrumentales fijados en el CG-FID (modelo: Clarus 500, marca: Perkin Elmer) en los cuales se observó la mejor resolución cromatográfica para las determinaciones de los coeficientes de velocidad, mediante el método cinético relativo, para la reacción del radical $\bullet\text{OH}$ con cada uno de los tres alcoholes cíclicos estudiados en este trabajo de tesis.

Tabla A1: Parámetros instrumentales optimizados para la determinación de los coeficientes de velocidad para la reacción $\text{cROH} + \bullet\text{OH}$.

Parámetros fijados en el CG-FID para los cROHs	
Flujo de He	0,8 mL / min
Split	50:1
Columna (Modelo: Elite 5)	Composición: 5 % fenil y 95 % dimetilpolisiloxano Longitud: 30 m Espesor: 0,25 μm Diámetro: 0,25 mm Polaridad: baja
Temperatura de la columna	cButOH 45 °C por 6 min, 20 °C/min hasta 100°C por 2 min
	cPentaOH 40 °C por 8 min, 20 °C/min hasta 100°C por 2 min
	cHexaOH 100 °C por 7 min, 30 °C/min hasta 140°C por 3 min
Temperatura del inyector	220 °C
Temperatura del detector	300 °C
Relación de aire/H ₂	450 / 45

Anexo II: Curvas de calibración en CG-FID por inyección directa de gas para determinaciones del coeficiente de velocidad

Las curvas de calibración fueron realizadas a partir de muestras comerciales de los compuestos de referencia y alcoholes cíclicos, y se muestran en las figuras A1 y A2, respectivamente. Es importante aclarar que éstas fueron realizadas con las mismas condiciones instrumentales resumidas en el anexo I. Las barras de error mostradas en las figuras A1 y A2 corresponden, para el área a la dispersión encontrada para cada punto de la recta tomado por triplicado y el error sobre la concentración representa la mínima apreciación de la jeringa de gases utilizada para la toma de muestra, motivo por el cual es constante.

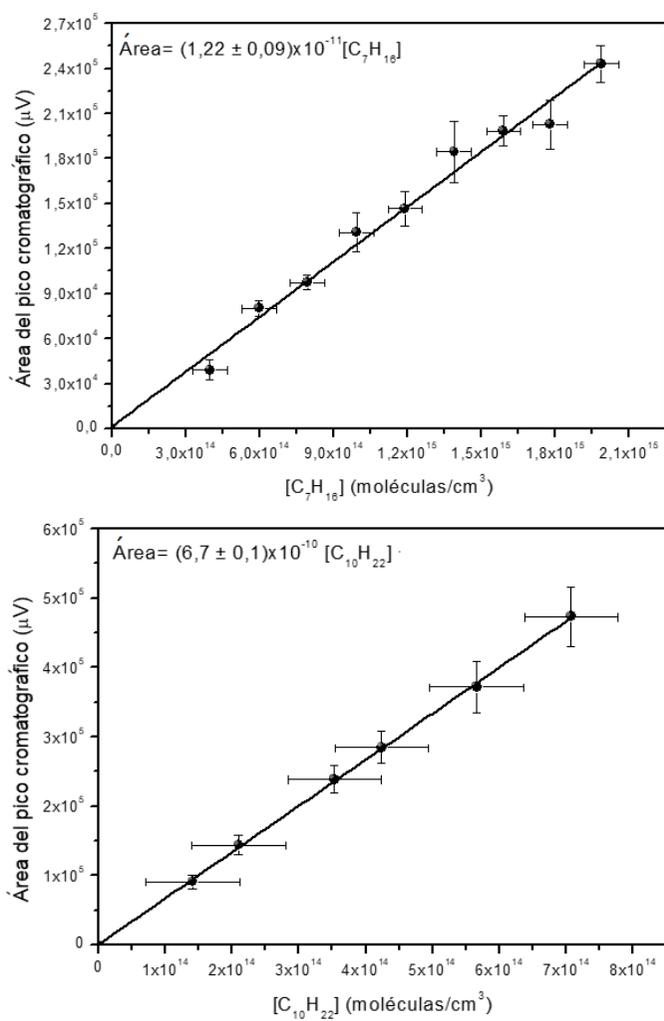


Figura A1: Curvas de calibración del método GC-FID, para los compuestos de referencia: C₇H₁₆ (arriba) y C₁₀H₂₂ (abajo).

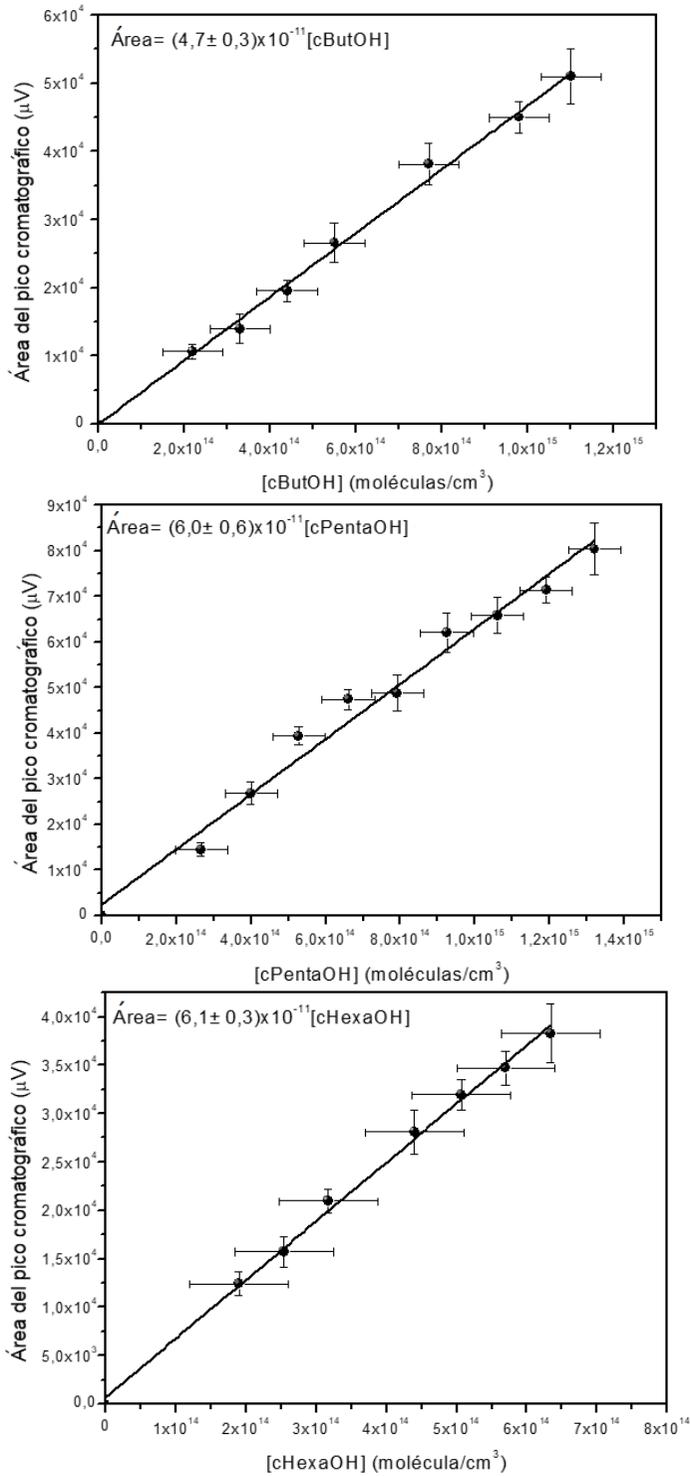


Figura A2: Curvas de calibración del método GC-FID, para los ROHs: cButOH (arriba), cPetaOH (medio) y cHexaOH (abajo).

Anexo III: Parámetros experimentales e instrumentales optimizados para la cuantificación de los productos de la reacción entre cButOH y el radical •OH.

En la tabla A2 se resumen los parámetros experimentales de mayor relevancia, para los cromatógrafos CG-FID y CG-MS (modelo: GCMS-QP2020, marca: Shimatzu), utilizados para la cuantificación de los productos de reacción de cButOH + •OH.

Tabla A2: Parámetros experimentales e instrumentales optimizados para la cuantificación de los productos de reacción.

Parámetros fijados en el CG-FID	
Flujo de He	0,8 mL / min
Split	50:1
Columna (Modelo: Elite 5)	Composición: 5 % fenil y 95 % dimetilpolisiloxano Longitud: 30m Espesor: 0,25 µm Diámetro: 0,25 mm Polaridad: baja
Temperatura de la columna	45 °C por 6 min, 20 °C/min hasta 100 °C por 2 min
Temperatura del inyector	220°C
Temperatura del detector	300 °C
Relación de aire/H2	450/45
Parámetros fijados en el CG-MS	
Flujo de He	1 mL/min
Split	10:1
Columna (Modelo: Mega-5 MS)	Composición: 5 % fenil y 95 % metilpolisiloxano Longitud: 30 m Espesor: 0,25 µm Diámetro: 0,25 mm Polaridad: baja
Temperatura de la columna	30 °C por 4 min, 10 °C/min hasta 60 °C por 5min, 15 °C/min hasta 180 °C por 5min.
Temperatura del inyector	220 °C
Modo de adquisición de la señal en el detector	Modo scan / TIC (total ion chromatogram)
Energía de ionización	70 eV
Método de ionización	Impacto electrónico
Rango de m/z	29 - 250

Anexo IV: Curvas de calibración por SPME utilizando CG-FID y CG-MS para la cuantificación de los productos de la reacción: cButOH + •OH

Dado que la determinación de productos para la reacción de cButOH + •OH fue realizada utilizando dos sistemas de detección diferentes, fue necesario realizar las curvas de calibración en ambos equipos utilizados. Se muestran las curvas de calibración obtenidas utilizando CG-FID y CG-MS en las figuras A3 y A4, respectivamente.

Cada punto que conforma la curva de calibración representa un promedio de las determinaciones realizadas por triplicado, utilizando en cada determinación individual 40 s como tiempo de exposición de la fibra en el sistema experimental y 2 min como tiempo de desorción de la fibra en el puerto de inyección cromatográfico, ambos tiempos optimizados tal como fue descrito en el capítulo 2, sección 2.3.

Los errores mostrados en las figuras A3 y A4 para las concentraciones fueron calculados a partir de la mínima apreciación de la jeringa de 5 µL (Hamilton) utilizada en cada adición de volumen individual del estándar, por tal motivo estos errores fueron aditivos para cada medida realizada. Los errores asociados al área de la señal cromatográfica corresponden a la dispersión de las muestras tomadas por triplicado.

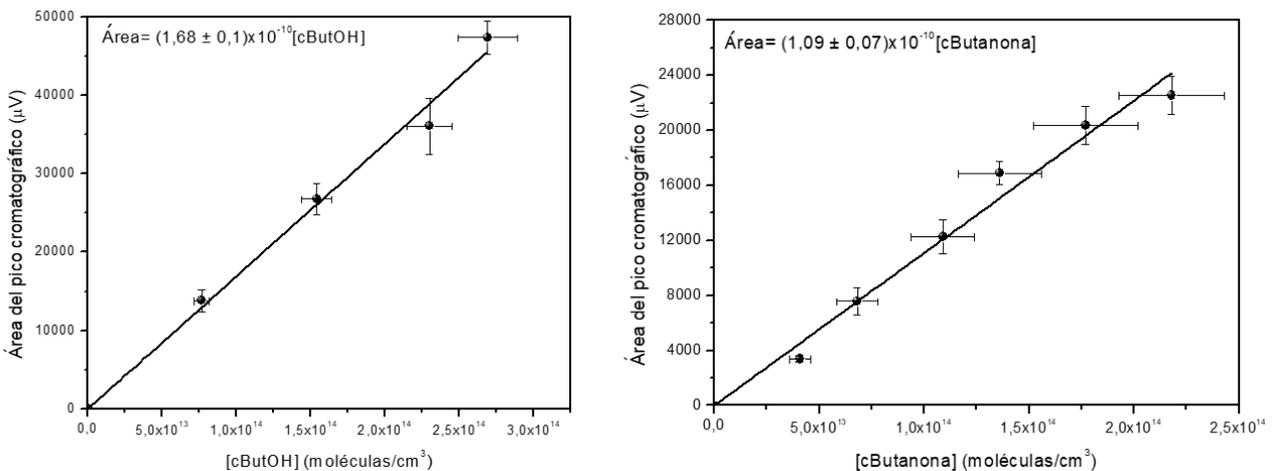


Figura A3: Curva de calibración por SPME de cButOH (derecha) y cButanona (izquierda), utilizando FID como sistema de detección.

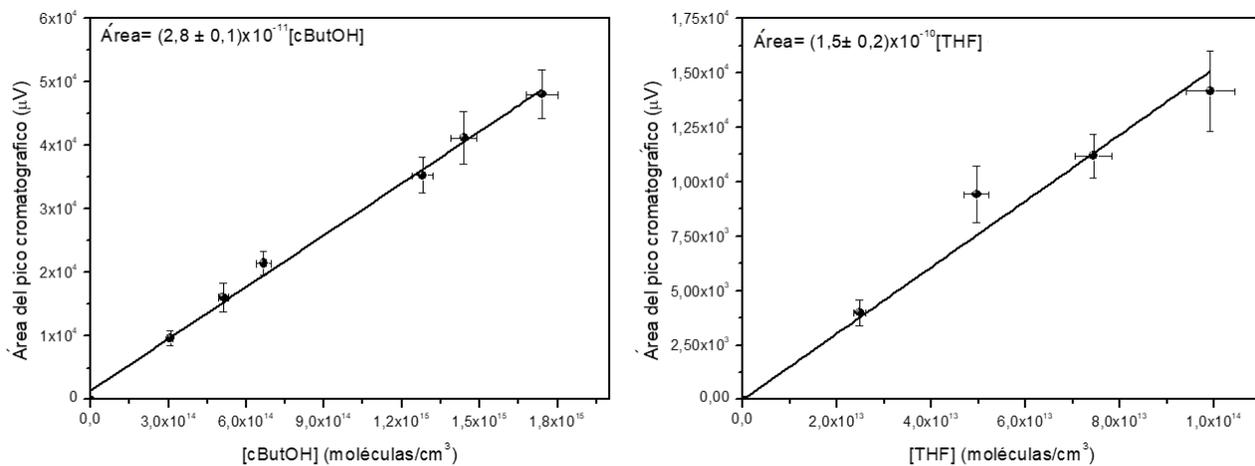


Figura A4: Curva de calibración por SPME de cButOH (derecha) y THF (izquierda), utilizando MS como sistema de detección.

Anexo V: Validación del Funcional BHandHLYP

Con el objetivo de validar el método (uCCSD(T)/aug-cc-PVDZ//uBHandHLYP/aug-cc-PVDZ con respecto a (uCCSD(T)/aug-cc-PVDZ//uBHandHLYP/aug-cc-PVDZ; uCCSD(T)/aug-cc-PVDZ//uM062X/aug-cc-PVDZ y uCCSD(T)/aug-cc-PVDZ//uMP2/aug-cc-PVDZ, se compararon los perfiles de energía potencial relativa y ($\Delta(\text{EE} + \text{ZPE})$) y energías libres de Gibbs relativas (ΔG) para la reacción entre el radical $\bullet\text{OH}$ y el conformero más estable del cButOH (conformero Ec-t), por ser este alcohol el más pequeño estudiado en este trabajo de tesis, realizando dicho estudio en ausencia y presencia de H_2O . Los resultados obtenidos se resumen en las tablas A3 y A4 y se esquematizan en las figuras A5 y A6.

Observando la comparación de sus perfiles de $\Delta(\text{EE} + \text{ZPE})$ y ΔG para la reacción tanto en ausencia como en presencia de agua, figura A5 y A6, respectivamente; se concluye que los resultados muestran una gran coherencia entre sí e independientemente del método computacional seleccionado para el análisis, se arriba a la misma conclusión.

De esta manera se valida el uso del método propuesto, por obtener los mismos resultados pero en tiempos computacionales menores que los necesarios para los dos métodos restantes y será, por lo tanto, el utilizado a lo largo de la tesis en la optimización de las geometrías moleculares de los 4 conformeros más estables del cButOH, como así también en la búsqueda de los caminos de reacción para el conformero cButOH_{Ec-g} (tanto en la obtención de geometrías y frecuencias para las estructuras más relevantes de cada SEP) y la obtención de los momentos dipolares para los tres cROHs en estudio.

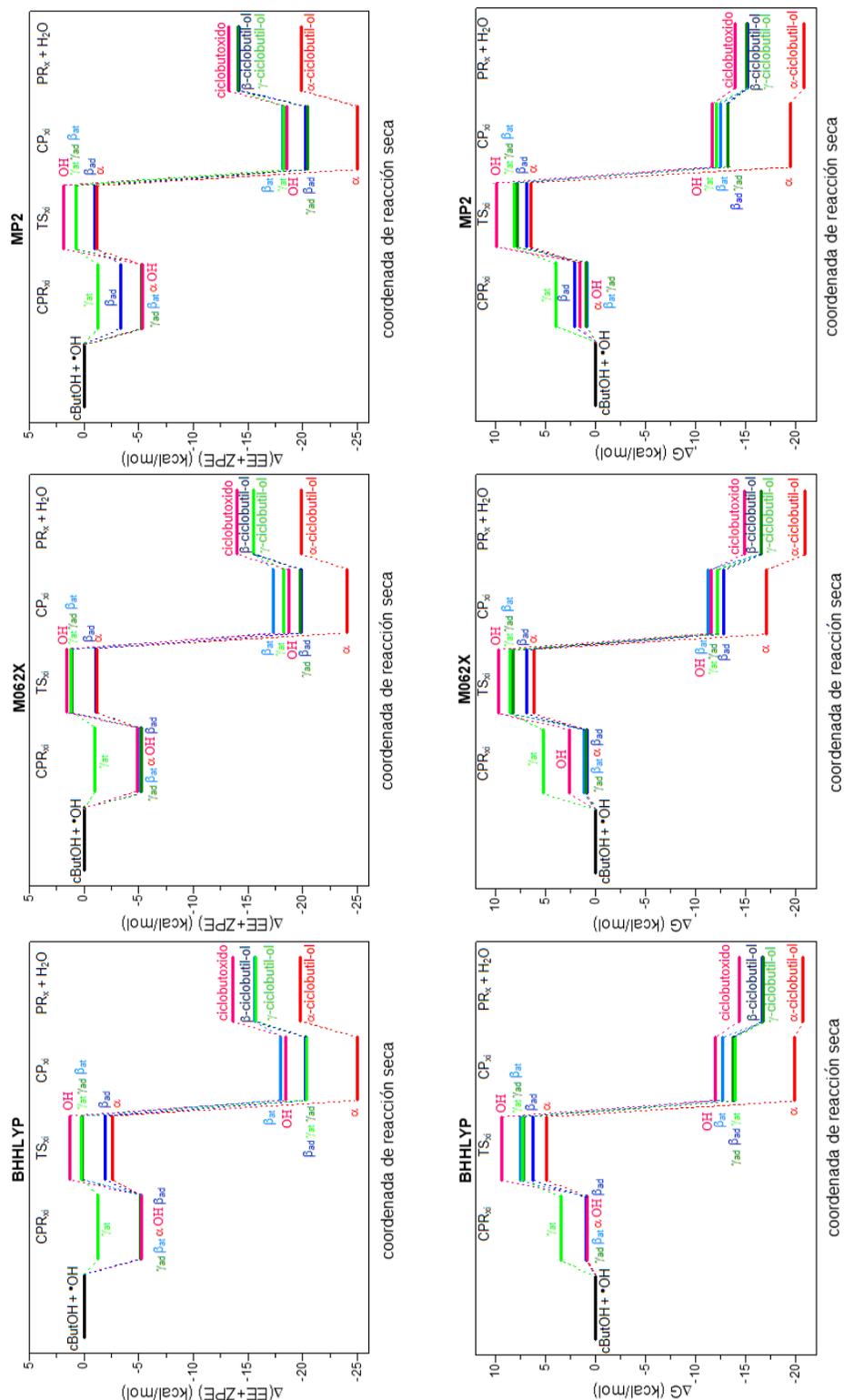


Figura A5: Comparación de las energías relativas $\Delta(E+ZPE)$ y energías libres de Gibbs relativas ($\Delta G^{\circ\#}$), en unidades de kcal/mol, de la reacción seca de $c\text{ButOH} + \bullet\text{OH}$ obtenidas por BHHLYP, M062X y MP2.

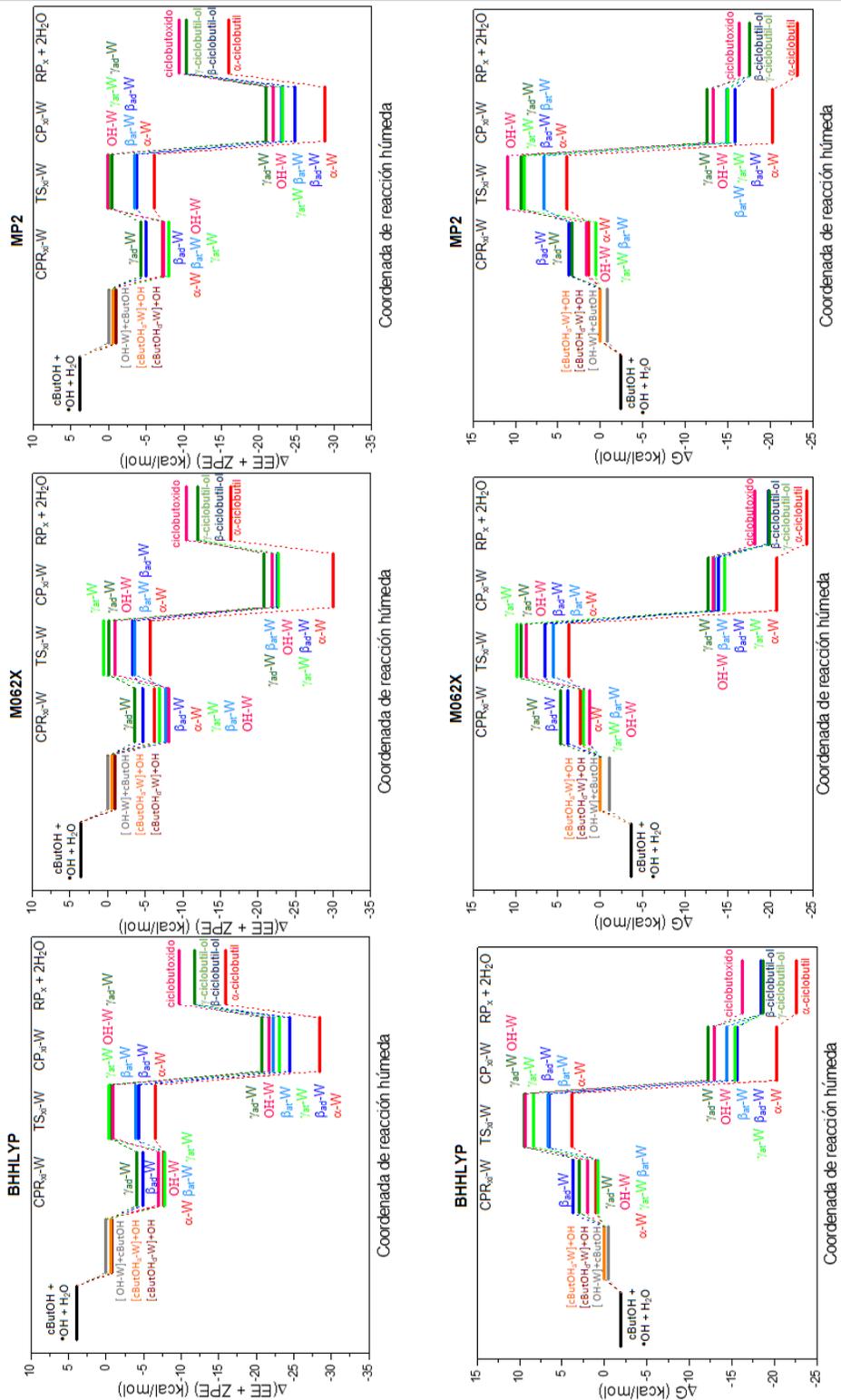


Figura A6: Comparación de las energías relativas $\Delta(E_{\text{el}} + ZPE)$ y energías libres de Gibbs relativas (ΔG^{\ddagger}), en unidades de kcal/mol, de la reacción húmeda de $\text{cButOH} + \bullet\text{OH}$ obtenidas por BHHLYP, M062X y MP2.

Tabla A3: Comparación de las energías relativas obtenidas por BHHLYP, M062X y MP2, en unidades de kcal/mol, de los puntos estacionarios para los 8 canales de la reacción seca y húmeda de cButOH + •OH.

	Canal de abstracción del H	Punto estacionario de la SEP	Método computacional		
			BHHLYP	M062X	MP2
Reacción seca	α	CPR $_{\alpha}$	-5,2	-4,9	-5,3
		TS $_{\alpha}$	-2,6	-1,0	-1,0
		CP $_{\alpha}$	-24,9	-24,1	-24,9
		RP $_{\alpha}$ + H $_2$ O	-19,8	-19,9	-19,8
	β	CPR $_{\beta ad}$ / CPR $_{\beta at}$	-5,3 / -5,2	-5,2 / -5,2	-5,3 / -5,2
		TS $_{\beta ad}$ / TS $_{\beta at}$	-1,9 / 0,1	-1,2 / -1,1	-1,2 / 0,7
		CP $_{\beta ad}$ / CP $_{\beta at}$	-20,3 / -18,0	-19,9 / -17,3	-20,3 / -18,1
		RP $_{\beta}$ + H $_2$ O	-15,6	-15,5	-14,9
	γ	CPR $_{\gamma ad}$ / CPR $_{\gamma at}$	-5,2 / -1,3	-5,2 / -1,0	-5,3 / -1,3
		TS $_{\gamma ad}$ / TS $_{\gamma at}$	0,6 / 0,6	1,1 / 1,2	0,7 / 0,8
		CP $_{\gamma ad}$ / CP $_{\gamma at}$	-20,4 / -20,3	-19,7 / -18,3	-20,4 / -18,3
		RP $_{\gamma}$ + H $_2$ O	-15,7	-15,5	-14,9
	OH	CPR $_{OH}$	-5,2	-5,2	-5,3
		TS $_{OH}$	1,3	1,1	1,8
		CP $_{OH}$	-18,4	-18,4	-18,6
		RP $_{OH}$ + H $_2$ O	-13,5	-13,1	-13,2
Reacción húmeda	α	CPR $_{\alpha-W}$	-6,9	-6,3	-7,1
		TS $_{\alpha-W}$	-5,8	-5,7	-6,0
		CP $_{\alpha-W}$	-27,7	-30	-28,8
		RP $_{\alpha}$ + 2H $_2$ O	-15,2	-16,3	-16,0
	β	CPR $_{\beta ad-W}$ / CPR $_{\beta at-W}$	-8,8 / -7,0	-4,7 / -7,7	-4,9 / -8,0
		TS $_{\beta ad-W}$ / TS $_{\beta at-W}$	-3,7 / -3,1	-3,4 / 3,7	-3,8 / -3,5
		CP $_{\beta ad-W}$ / CP $_{\beta at-W}$	-23,6 / -22,1	-22,5 / -20,8	-24,8 / -23,0
		RP $_{\beta}$ + 2H $_2$ O	-11,0	-12,0	-10,3
	γ	CPR $_{\gamma ad-W}$ / CPR $_{\gamma at-W}$	-3,3 / -7,0	-3,6 / -6,9	-4,3 / -8,0
		TS $_{\gamma ad-W}$ / TS $_{\gamma at-W}$	0,1 / 0,4	-0,2 / 0,5	-0,5 / 0,02
		CP $_{\gamma ad-W}$ / CP $_{\gamma at-W}$	-20,0 / -22,3	-20,7 / -22,8	-20,9 / -23,1
		RP $_{\gamma}$ + 2H $_2$ O	-11,0	-12,0	-10,3
	OH	CPR $_{OH-W}$	-6,16	-8,2	-7,3
		TS $_{OH-W}$	-0,15	-0,9	0,1
		CP $_{OH-W}$	-20,9	-21,9	-21,9
		RP $_{OH}$ + 2H $_2$ O	-9,0	-10,4	-9,4

Tabla A4: Comparación de las energías libres de Gibbs relativas obtenidas por BHHLYP, M062X y MP2, en unidades de kcal/mol, de los puntos estacionarios para los 8 canales de la reacción seca y húmeda de cButOH + •OH.

	Canal de abstracción del H	Punto estacionario de la SEP	Método computacional		
			BHHLYP	M062X	MP2
Reacción seca	α	CPR $_{\alpha}$	1,9	2,6	1,6
		TS $_{\alpha}$	4,9	5,1	4,5
		CP $_{\alpha}$	-18,9	-17,1	-19,4
		RP $_{\alpha}$ + H $_2$ O	-20,7	-20,9	-20,8
	β	CPR $_{\beta\text{ad}}$ / CPR $_{\beta\text{at}}$	1,0 / 0,9	0,9 / 1,1	2,1 / 0,9
		TS $_{\beta\text{ad}}$ / TS $_{\beta\text{at}}$	6,2 / 7,5	6,9 / 8,4	6,9 / 8,2
		CP $_{\beta\text{ad}}$ / CP $_{\beta\text{at}}$	-13,2 / -12,7	-12,7 / -11,2	-13,2 / -12,4
		RP $_{\beta}$ + H $_2$ O	-16,6	-16,5	-15,9
	γ	CPR $_{\gamma\text{ad}}$ / CPR $_{\gamma\text{at}}$	0,9 / 3,5	0,9 / 5,2	0,9 / 4
		TS $_{\gamma\text{ad}}$ / TS $_{\gamma\text{at}}$	7,2 / 7,2	8,2 / 8,5	7,8 / 8,1
		CP $_{\gamma\text{ad}}$ / CP $_{\gamma\text{at}}$	-13,7 / -14,0	-12,2 / -12,1	-13,2 / -12,0
		RP $_{\gamma}$ + H $_2$ O	-16,8	-16,5	-15,1
	OH	CPR $_{\text{OH}}$	0,9	1,1	1,6
		TS $_{\text{OH}}$	9,4	9,6	9,9
		CP $_{\text{OH}}$	-12,0	-12,0	-11,7
		RP $_{\text{OH}}$ + H $_2$ O	-14,3	-14,0	-14,0
Reacción húmeda	α	CPR $_{\alpha}$ -W	1,4	2,4	1,3
		TS $_{\alpha}$ -W	4,0	3,7	3,9
		CP $_{\alpha}$ -W	-19,9	-20,8	-20,3
		RP $_{\alpha}$ + 2H $_2$ O	-22,2	-24,3	-23,2
	β	CPR $_{\beta\text{ad}}$ -W / CPR $_{\beta\text{at}}$ -W	4,1 / 1,1	3,8 / 1,2	3,7 / 0,6
		TS $_{\beta\text{ad}}$ -W / TS $_{\beta\text{at}}$ -W	7,0 / 7,1	6,6 / 5,5	6,6 / 6,6
		CP $_{\beta\text{ad}}$ -W / CP $_{\beta\text{at}}$ -W	-15,3 / -12,5	-14 / -14,3	-15,9 / -14,9
		RP $_{\beta}$ + 2H $_2$ O	-18,1	-19,8	-17,6
	γ	CPR $_{\gamma\text{ad}}$ -W / CPR $_{\gamma\text{at}}$ -W	3,4 / 1,1	4,7 / 1,9	3,4 / 0,6
		TS $_{\gamma\text{ad}}$ -W / TS $_{\gamma\text{at}}$ -W	9,9 / 8,7	9,3 / 9,9	9,9 / 8,9
		CP $_{\gamma\text{ad}}$ -W / CP $_{\gamma\text{at}}$ -W	-11,5 / -15,0	-12,7 / 14,6	-12,5 / -15,0
		RP $_{\gamma}$ + 2H $_2$ O	-18,3	-19,9	-17,6
	OH	CPR $_{\text{OH}}$ -W	1,4	1,3	1,7
		TS $_{\text{OH}}$ -W	9,7	8,7	10,9
		CP $_{\text{OH}}$ -W	-12,5	-13,3	-13,3
		RP $_{\text{OH}}$ + 2H $_2$ O	-15,8	-18,2	-16,4

Anexo VI: Determinación de los coeficientes de velocidad para la reacción de cROHs + •OH en función de %H_R

En las figuras A7-A9 se muestran las determinaciones individuales de los coeficientes de velocidad para la reacción cROHs + •OH, a valores variables de humedad ambiente de cButOH, cPentaOH y cHexaOH, respectivamente. Tales determinaciones fueron realizadas utilizando el método cinético relativo y bajo condiciones experimentales variables, las cuales fueron resumidas en el capítulo 4, sección 4.3.1.

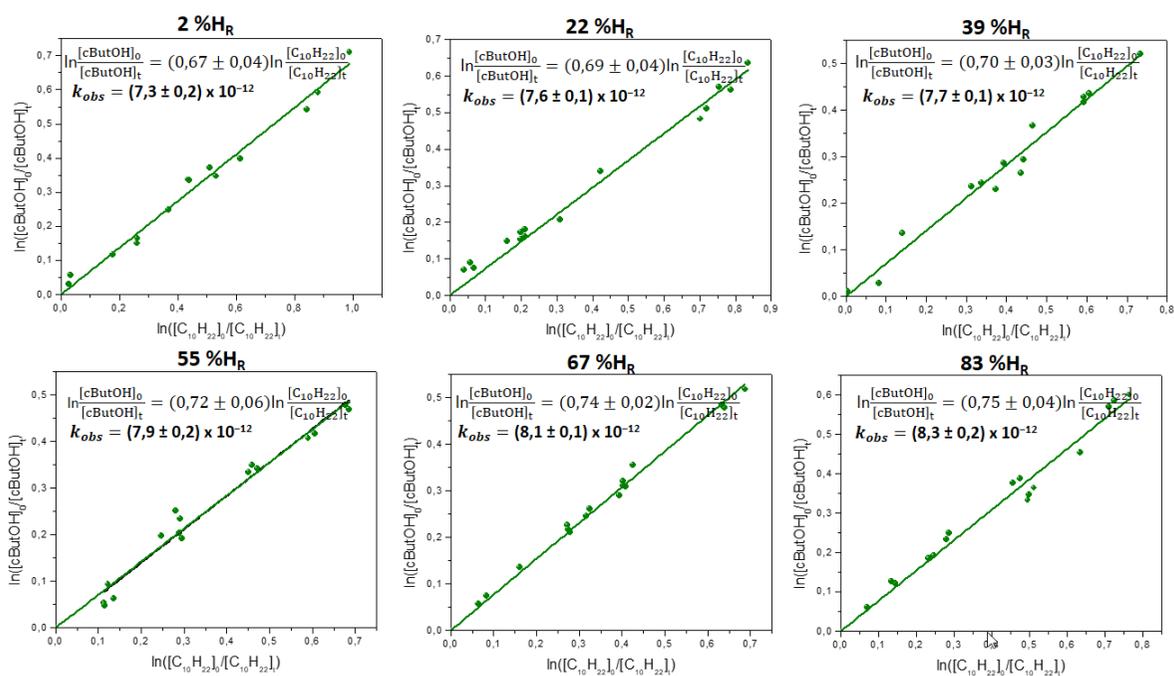


Figura A6: Coeficientes de velocidad, obtenidos a valores variables de humedad ambiente (%H_R) y 296K, para la reacción de cButOH + •OH.

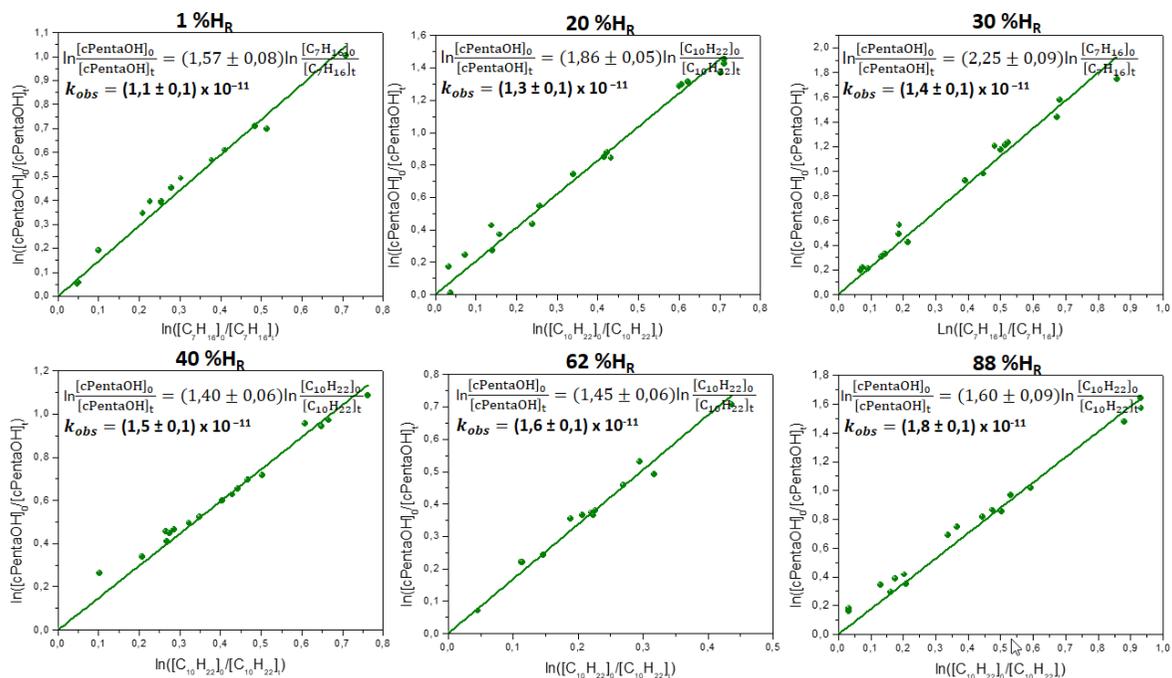


Figura A7: Coeficientes de velocidad, obtenidos a valores variables de humedad ambiente (%HR) y 296K, para la reacción de cPentaOH + •OH.

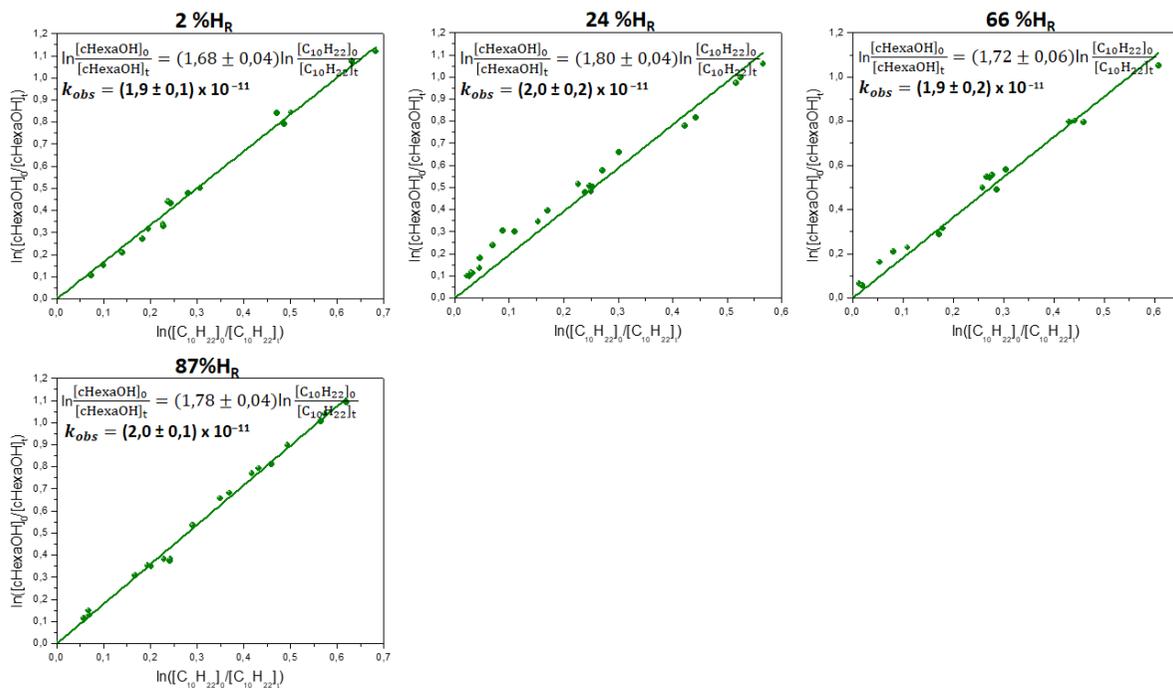


Figura A8: Coeficientes de velocidad, obtenidos a valores variables de humedad ambiente (%HR) y 296K, para la reacción de cHexaOH + •OH.

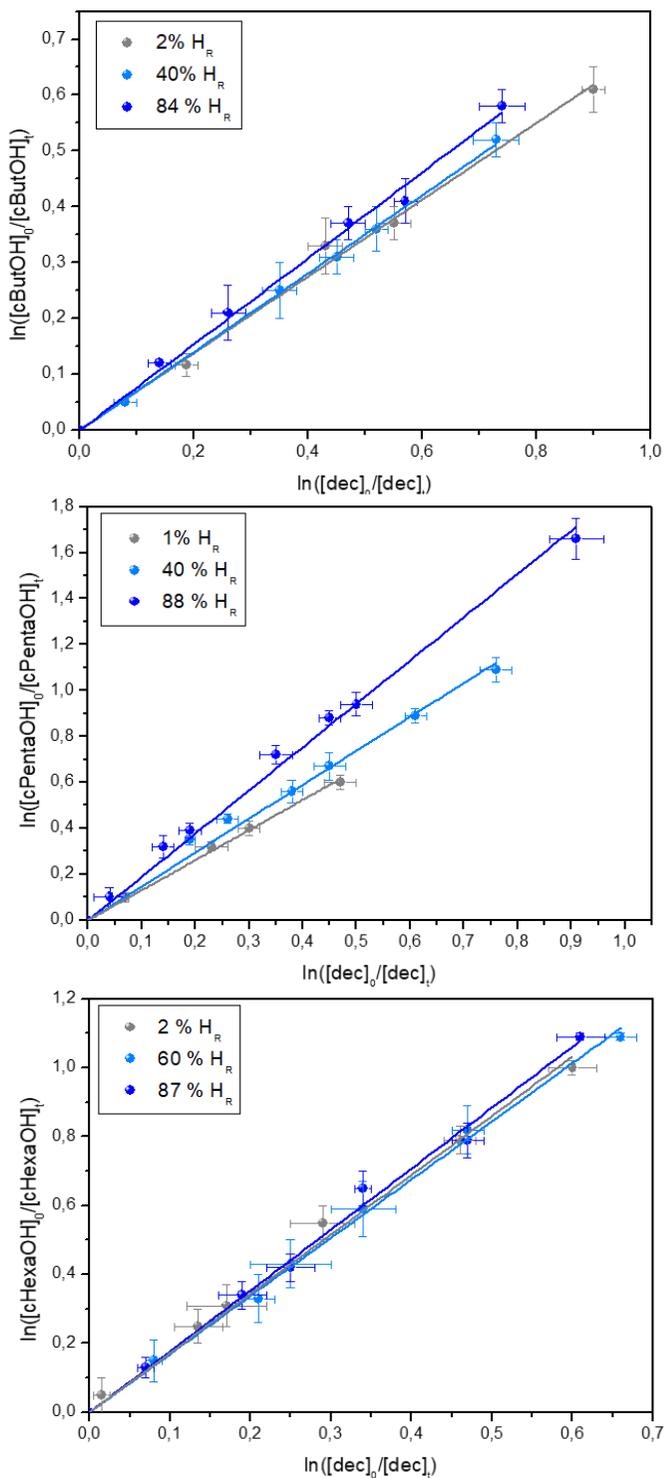


Figura A9: Comparación de los coeficientes de velocidad, obtenidos a 3 valores de $\%H_R$ y 296 K, para las reacciones de $cButOH + \bullet OH$ (arriba), $cPentaOH + \bullet OH$ (medio) y $cHexaOH + \bullet OH$ (abajo).