



UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Fisicoquímica

Qco. Alejandro Ladino Cardona

Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba

República Argentina

2020



**OXIDACIÓN EN FASE GASEOSA DE
COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES
DERIVADOS DE AZUFRE INICIADA POR
RADICALES ATMOSFÉRICOS**

El presente trabajo de tesis "Oxidación en fase gaseosa de compuestos orgánicos volátiles derivados de azufre iniciada por radicales atmosféricos" fue realizado en el departamento de fisicoquímica, de la facultad de Ciencias Químicas, bajo la dirección del Dr. Mariano Teruel y se presenta a consideración de dicha facultad para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Comisión Asesora:

Dr. Mariano Teruel
Director de Tesis



Dra. Magdalena Monferrán

Dra. Alicia Peñeñory



Dr. Maximiliano Burgos Paci

Comisión Evaluadora:

Dra. Maria Eugenia Tucceri
(Evaluadora Externa)



Dra. Magdalena Monferrán

Dra. Alicia Peñeñory



Dr. Maximiliano Burgos Paci

A Jessica, por compartir su vida conmigo,

a Misi y Zoe, por existir,

a mis padres y hermanos,

a mis amigos, los cuales no voy a nombrar para no dejar a nadie por fuera,

al devenir de la vida, que me trajo hasta hoy



Mi muerte, Daneel -prosiguió- no es importante. Ninguna muerte individual es importante entre los humanos. Todo el que muere deja tras él su trabajo y eso no muere del todo. Jamás muere enteramente mientras existe la humanidad... ¿Comprendes lo que estoy diciendo?

-sí, colega Elijah.

-El trabajo de cada individuo es una contribución a la totalidad y de este modo se vuelve parte inmortal de ella. La totalidad de las vidas humanas, pasadas, presentes y futuras forman un tapiz que existe desde hace miles de millares de años y que se ha ido haciendo cada vez más hermoso y más complicado en todo este tiempo. Incluso los espaciales son un brote de este tapiz y ellos también añaden a la complicación y belleza del dibujo. Una vida individual es como una hebra del tapiz, y ¿qué es una hebra comprada con toda la pieza?

-Daneel, mantén tu mente firmemente fija en el tapiz y no dejes que una sola hebra suelta te afecte. Hay muchas más hebras, cada una de ellas, valiosísima; cada una contribuyendo...

Baley dejó de hablar, pero Daneel esperó, paciente: luego abrió los ojos y frunció ligeramente el entrecejo.

- ¿Todavía estás aquí? Ha llegado la hora de que te vayas. Ya te he dicho lo que quería decirte.

Robots e Imperio, Isaac Asimov

CONTENIDO

Introducción.....	1
Objetivos.....	7

I. Fundamentos Teóricos

Atmósfera y Química Atmosférica

1. Atmósfera Terrestre.....	13
1.1. Química de la Tropósfera.....	15
1.2. Oxidantes Atmosféricos.....	16
1.2.1. Ozono Troposférico.....	16
1.2.2. Radicales Hidroxilo.....	17
1.2.3. Óxidos de Nitrógeno.....	17
1.2.4. Átomos de Cloro.....	18
1.3. Mecanismos de Reacción de COV's en la Tropósfera.....	19
1.3.1. Oxidación de Compuestos Saturados.....	20
1.3.2. Oxidación de Compuestos Insaturados.....	22
2. Azufre Atmosférico.....	23
2.1. Fuentes de Azufre en la Atmósfera.....	26
2.1.1. Emisiones Antropogénicas.....	27

2.1.2. Emisiones Biogénicas.....	29
3. Referencias.....	31

Modelado Computacional de Sistemas en Fase Gaseosa

1. Estructura Electrónica.....	39
1.1. Superficies de Energía Potencial.....	41
1.1.1. Estructura Molecular.....	41
1.1.2. Construyendo una SEP.....	41
1.2. Teoría del Estado de Transición (TST).....	46
1.2.1. Teoría Canónica (CTST).....	46
1.2.2. Teoría Variacional del Estado de Transición Canónica (CVTST).....	50
2. Referencias.....	53

II. Metodologías

Métodos Experimentales

1. Introducción.....	59
2. Cámaras de simulación atmosféricas colapsables.....	59
2.1. Sistema de Manipulación de Gases.....	60
2.2. Cámara de Fotólisis.....	62
2.1. Generación de Especies Reactivas.....	63
2.2. Sistema de Obtención de Muestras: Micro-Extracción en Fase Sólida (SPME).....	64

2.2.1.	Transferencia Matriz-Fibra	64
2.2.2.	Desorción de los Analitos por Efecto de la Temperatura en un Cromatógrafo de Gases	65
2.2.2.1.	Derivatización de Productos en SPME	66
2.3.	Sistemas de Detección y Caracterización	67
2.3.1.	Cromatografía Gaseosa con Detector de Ionización de Llama (GC-FID)	67
2.3.2.	Cromatografía Gaseosa con Detector de Espectrometría de Masas (GC-MS)	68
3.	Cámaras de Simulación Atmosférica de Paso Múltiple	71
3.1.	Sistema de Detección y Caracterización	73
3.1.1.	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) "in situ"	73
3.2.	Generación de Especies Reactivas	74
4.	Análisis Cinético: Método de Velocidades Relativas	75
4.1.	Corrección por Fotólisis y Deposición en las Paredes de la Cámara	79
4.2.	Obtención de Datos Cinéticos Utilizando SPME y GC-FID	81
4.3.	Obtención de Datos Cinéticos mediante la Técnica Relativa a Través de Espectroscopia FTIR	82
5.	Análisis Cualitativo y Cuantitativo de Productos de Reacción	84
5.1.	Identificación de los Productos Mediante Derivatización con SPME y GC-MS como Técnica de Detección	84
5.2.	Identificación de los Productos de Reacción con Detección por Espectroscopia FTIR	85
5.3.	Cuantificación de los Productos de Reacción con Detección por Espectroscopia FTIR	86

5.4. Corrección de los Rendimientos de Reacción por Reacciones Secundarias	88
6. Referencias	90

Métodos Computacionales

1. Introducción	95
2. Métodos de Cálculo	96
2.1. Métodos de la Teoría de los Funcionales de la Densidad Electrónica DFT	96
2.2. Funciones de Base	97
2.2.1. Funciones de Base Tipo Pople	97
2.2.2. Funciones de Base de Correlación Consistente	98
2.2.3. Funciones de Base de Polarización Consistente (pc)	99
3. Superficies de Energía Potencial	100
3.1. Optimización de la Geometría Molecular	100
3.2. Análisis Vibracional	101
3.3. Coordenada Intrínseca de Reacción (IRC)	103
4. <i>Multiwell-tools</i> : Teoría del Estado de Transición Variacional Resuelta en el Momento Angular	104
4.1.1. Teoría del Estado de Transición Variacional Canónica (CVTST)	104
4.1.2. Teoría del Estado de Transición Variacional Microcanónica Resuelta en el Momento Angular (mVTST)	106
5. Referencias	109

III. Oxidación en Fase Gaseosa de Compuestos Orgánicos

Derivados de Azufre iniciada por Radicales Atmosféricos

Estudio Cinético e Identificación de Productos de la Degradación Atmosférica de *n*-propanotiol Iniciada por Átomos de Cl. Rendimiento de Reacción Para el Disulfuro de *n*-propilo

1. Resumen.....	115
2. Introducción.....	116
3. Procedimiento Experimental.....	118
3.1 Experimentos Cinéticos.....	118
3.2 Estudio de los Productos de Reacción.....	121
4. Resultados y Discusión.....	122
4.1 Análisis cinético.....	122
4.2 Distribución de los Productos de Reacción.....	126
4.2.1 Análisis Cualitativo mediante SPME/GC-MS.....	126
4.2.2 Análisis Cuantitativo mediante SPME/GC-MS.....	130
5. Conclusiones.....	132
6. Referencias.....	134

Degradación de 2-Butanotiol Iniciada por Radicales OH y Átomos de Cl.

Cinética y Distribución de Productos

1. Resumen.....	143
2. Introducción.....	144
3. Procedimiento Experimental.....	145
4. Resultados y Discusión.....	147
4.1. Coeficientes de Velocidad de Reacción con Radicales OH y Átomos de Cl.....	147
4.2. Estudio de los Productos de Reacción.....	152
4.2.1. 2-Butanotiol + OH.....	152
4.2.1.1. Identificación de los Productos de Reacción.....	152
4.2.1.2. Análisis Cuantitativo de los Productos de Reacción.....	155
4.2.2. 2-Butanotiol + Cl.....	157
4.2.2.1. Identificación de los Productos de Reacción.....	157
4.2.2.2. Análisis Cuantitativo de los Productos de Reacción.....	159
4.2.3. Análisis Mecanístico.....	162
5. Conclusiones.....	166
6. Referencias.....	168

Oxidación de Alil Metil Sulfuro y Alil Etil Sulfuro Iniciada por Radicales OH.

Cinética y Distribución de Productos en Ausencia y Presencia de NO_x

1. Resumen.....	179
2. Introducción.....	180

3. Procedimiento Experimental.....	181
4. Resultados y Discusión.....	182
4.1. Coeficientes de Velocidad de la Reacción Iniciada por Radicales OH.....	182
4.2. Estudio de los Productos de Reacción.....	186
4.2.1. Alil Metil Sulfuro + OH.....	187
4.2.1.1. Identificación de los Productos de Reacción.....	187
4.2.1.2. Mecanismo de Reacción.....	190
4.2.1.3. Análisis Cuantitativo de los Productos de Reacción.....	193
4.2.2. Alil Etil Sulfuro + OH.....	196
4.2.2.1. Identificación de los Productos de Reacción.....	196
4.2.2.2. Mecanismo de Reacción.....	199
4.2.2.3. Análisis Cuantitativo de los Productos de Reacción.....	202
4.3. Análisis Mecanístico.....	205
5. Conclusiones.....	208
6. Referencias.....	210

Oxidación de Alil Metil Sulfuro y Alil Etil Sulfuro Iniciada por Moléculas de O₃.

Cinética y Distribución de Productos

1. Resumen.....	219
2. Introducción.....	220
3. Procedimiento Experimental.....	222
4. Resultados y Discusión.....	224

4.1.	Coeficientes de Velocidad de Reacción con moléculas de O_3	224
4.2.	Estudio de los Productos de Reacción.....	232
4.2.1.	Allil Metil Sulfuro + O_3	233
4.2.1.1.	Identificación de los Productos de Reacción.....	233
4.2.1.2.	Análisis Cuantitativo de los Productos de Reacción.....	235
4.2.2.	Allil Etil Sulfuro + O_3	239
4.2.2.1.	Identificación de los Productos de Reacción.....	239
4.2.2.2.	Análisis Cuantitativo de los Productos de Reacción.....	241
4.3.	Análisis Mecanístico.....	245
5.	Conclusiones.....	250
6.	Referencias.....	252

Modelado Computacional de la Reacción de Metanotiol con Átomos de Cloro: Termoquímica y Cinética

1.	Resumen.....	259
2.	Introducción.....	260
3.	Metodologías.....	262
3.1.	Cálculos de Estructura Electrónica.....	262
3.2.	Análisis Cinético.....	263
4.	Resultados.....	265
4.1.	Optimizaciones de la Geometría Molecular y Termodinámica para los Canales de Abstracción de Hidrógeno.....	265

4.2.	Constante de Velocidad Teórica.....	273
4.3.	Reacción de CH_3S^* y $\text{H}_2\text{C}^*\text{SH}$ con $^3\text{O}_2$. Termoquímica y Barreras de Reacción	278
4.3.1.	$\text{CH}_3\text{S}^* + ^3\text{O}_2$	279
4.3.2.	$\text{H}_2\text{C}^*\text{SH} + ^3\text{O}_2$	282
5.	Conclusiones.....	287
6.	Referencias.....	289

Impacto Atmosférico de la Oxidación de COVS's Iniciada por Radicales OH, Átomos de Cl y Moléculas de O_3

1.	Resumen.....	297
2.	Introducción	298
3.	Parámetros de Impacto Atmosférico	298
3.1.	Tiempo de residencia Atmosférico	298
3.2.	Potencial de Creación Fotoquímica de Ozono	300
3.3.	Potencial de Acidificación.....	302
4.	Resultados y Discusión.....	304
4.1.	Tiempo de residencia en la atmósfera.....	304
4.2.	Potencial de Creación Fotoquímica de Ozono	305
4.3.	Potencial de Acidificación.....	305
5.	Conclusiones.....	306
6.	Referencias.....	308



Introducción

En este trabajo de tesis se desarrolló el estudio cinético y mecanístico de la degradación en fase gaseosa de una serie de Compuestos Orgánicos Volátiles de Azufre (COVS's) iniciada por los principales oxidantes atmosféricos como los radicales OH, átomos de Cl y moléculas de O₃.

Estudiar reacciones de interés atmosférico supone una complejidad adicional ya que es necesario usar sistemas de volumen elevado y bajas concentraciones de reactivos a fin de simular las condiciones atmosféricas. Las técnicas de detección usadas deben ser lo suficientemente sensibles de manera que nos permitan monitorear o seguir los cambios en la concentración de las especies involucradas en la reacción. Con este fin se han utilizado cámaras de simulación atmosféricas, que pueden ser de distintos materiales, capacidades y variados sistemas de detección. Una vez conseguidas las condiciones atmosféricas de concentración presión y temperatura, con el sistema de detección adecuado será posible obtener coeficientes de velocidad y distribución de productos de una reacción de oxidación.

Este trabajo está organizado de la siguiente manera: en el capítulo I se da un breve marco teórico de la química de la atmósfera y los procesos que en ella ocurren. El azufre atmosférico, los procesos en los que está involucrado y su importancia, así como las teorías usadas para estudiar computacionalmente estas reacciones en fase gaseosa. En los capítulos II y III se detallan las metodologías experimentales y computacionales usadas para cumplir con los objetivos planteados en este trabajo.

La oxidación iniciada por átomos de Cl y radicales OH de tioles es el tema tratado en los capítulos IV y V. En el capítulo IV se muestran los resultados experimentales de la oxidación de *n*-propanotiol iniciada por átomos de Cl, dichos experimentos fueron llevados a cabo

usando cámaras colapsables de teflón en condiciones atmosféricas de presión y temperatura, pese a su simplicidad aparente, llevar a cabo estas reacciones significó un gran reto, debido a la reactividad de los precursores de cloro y a la naturaleza del mismo *n*-propanotiol. Se determinó el coeficiente de velocidad de la oxidación iniciada por átomos de cloro y se cuantificó el rendimiento para la formación del producto principal en las condiciones de reacción. En el capítulo V, se estudió la reacción del 2-butanotiol con átomos de Cl y radicales OH, se determinaron los coeficientes de velocidad y se identificaron y cuantificaron los productos de reacción.

El estudio de la oxidación iniciada por radicales OH de compuestos orgánicos derivados de azufre insaturados, es el tema desarrollado en el capítulo VI. Se plantea la relación que hay entre la reactividad del átomo de azufre frente al oxígeno de radical OH en el mecanismo de abstracción de hidrógeno y la tendencia de adición al doble enlace reportada para la reacción de compuestos insaturados con radicales OH. La reacción de este mismo tipo de compuestos con moléculas de O₃ fue planteada en el capítulo VII, además se discute la implicancia que tiene la elección del compuesto de referencia para el método relativo, ya que usualmente en las oxidaciones iniciadas por moléculas de O₃, se forman radicales OH como productos de oxidación. Si la formación de estos radicales no es tomada en cuenta el coeficiente de velocidad puede ser sobreestimado.

Para todas las reacciones estudiadas en esta tesis se propuso el mecanismo de degradación atmosférica con el respectivo oxidante y se discutió acerca de cómo la química del azufre y la naturaleza del oxidante impactan en la distribución de productos, especialmente en la generación de SO₂.

En el capítulo VIII se estudia por medio de técnicas computacionales la reacción en fase gaseosa de Metanotiol con átomos de cloro. Se pretende reproducir los resultados experimentales disponibles en la bibliografía. Se compararon los parámetros cinéticos,

termoquímicos y las tendencias de reactividad de la reacción en fase gaseosa. Se emplearon métodos de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT), conocidos por generar resultados apreciables con un costo computacional bajo. Los DFT fueron usados en conjunción con funciones de base de diferente tipo. El objetivo principal es evaluar la capacidad de estos métodos para describir este tipo de reacciones en la que las interacciones no covalentes son muy importantes.

Por último, en el capítulo IX, se discute acerca de las implicancias atmosféricas de los compuestos estudiados, sus tiempos de residencia atmosféricos, potenciales de formación de O_3 y potencial de acidificación, evaluando su impacto ambiental a distintas escalas.

Objetivos

General

El objetivo del siguiente trabajo es estudiar la fotodegradación de compuestos orgánicos volátiles derivados de azufre (tioles y sulfuros) iniciada por radicales OH, átomos de Cl y moléculas de O_3 . Por esta razón se buscó determinar los coeficientes de velocidad en fase gaseosa y los mecanismos por los que estas reacciones transcurren.

Específicos

- Obtener parámetros cinéticos (coeficientes de velocidad) y la distribución de los productos de las reacciones de radicales atmosféricos (OH, Cl y O_3) en fase gaseosa con compuestos orgánicos volátiles de azufre.
- Proponer diferentes esquemas de degradación en fase gaseosa de los compuestos estudiados.
- Realizar cálculos computacionales que permitan obtener datos termoquímicos, cinéticos y mecanísticos de las reacciones de estudio, con el fin de complementar los resultados obtenidos experimentalmente.
- Determinar el impacto atmosférico de los compuestos estudiados, tiempos de residencia atmosféricos, potencial de acidificación y formación de O_3 .

Atmósfera y Química Atmosférica

1. Atmósfera Terrestre

La atmósfera es una capa delgada de gases que cubre la superficie de la tierra y es indispensable para la existencia de vida en nuestro planeta, ya que permite regular la temperatura y absorbe un porcentaje de la radiación ultravioleta [1].

La forma más común de clasificar las capas de la atmósfera se realiza teniendo en cuenta las variaciones de su perfil térmico. Así se tiene la siguiente clasificación en capas que son desde la superficie al espacio exterior: tropósfera, estratósfera, mesósfera y termósfera (**Figura 1**).

La tropósfera se extiende desde la superficie de la tierra hasta aproximadamente 10 km, y se caracteriza por la disminución de la temperatura con la altura ($6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{por Km}$) desde un valor promedio de 293 K ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$) a nivel del suelo hasta valores cercanos a 210 K ($-63\text{ }^{\circ}\text{C}$) a la altura de la tropopausa entre unos 10-17 Km. Esta zona es de gran importancia, ya que es aquí donde ocurren todos los fenómenos meteorológicos importantes, como movimientos horizontales y verticales de las masas de aire (vientos).

La estratósfera comienza a partir de la tropopausa y llega hasta un límite superior (estratopausa) a unos 50 km, la temperatura cambia de tendencia y va aumentando hasta llegar a ser alrededor de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ en la estratopausa. Es en esta zona de la atmósfera donde se encuentra la capa de ozono. El ozono (O_3), es un gas que absorbe gran parte de la radiación solar de alta energía ($\lambda < 290\text{ nm}$), perjudicial para la vida en la superficie terrestre.

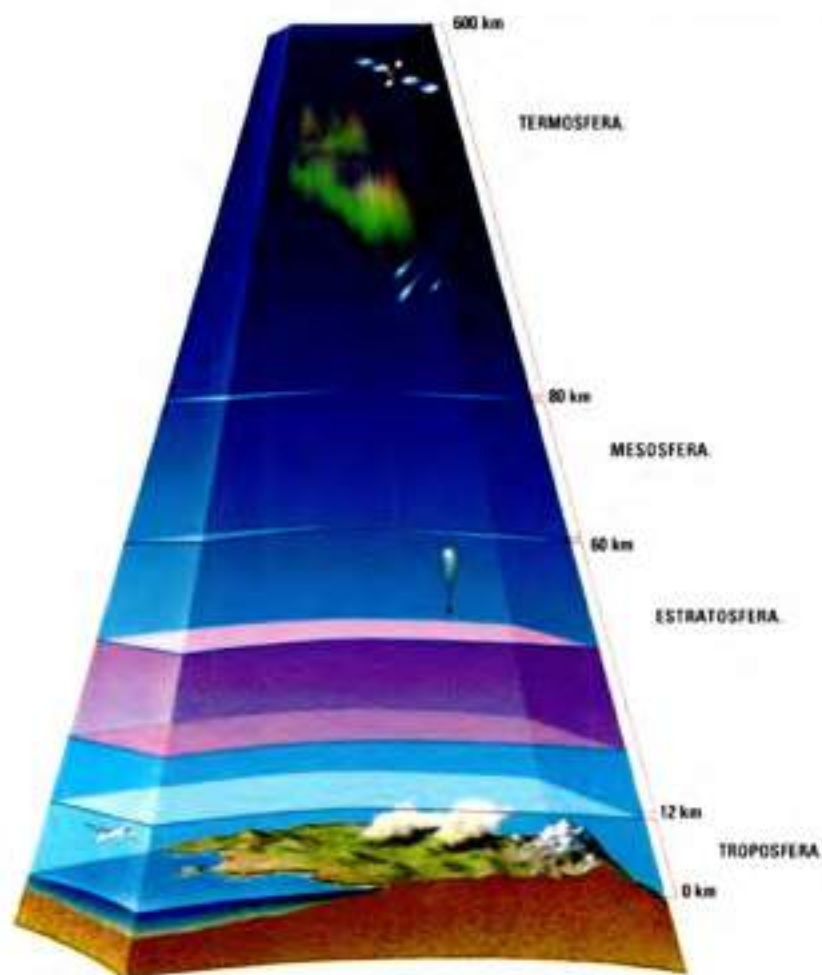


Figura 1. Capas de la Atmósfera en función a la temperatura y la altitud [2]

La mesósfera se extiende entre los 50 y 85 km aproximadamente. Es una capa fría cuya temperatura decrece al incrementar la altitud. La termosfera se extiende desde los 80 km hacia el espacio exterior, donde la temperatura aumenta sustancialmente con la altura, ya que recibe una gran cantidad de energía proveniente del sol, lo que provoca la ionización de átomos y moléculas. En esta capa se desintegran la mayoría de los meteoritos debido al rozamiento con el aire en las regiones polares, las partículas cargadas son atrapadas por el campo magnético terrestre dando lugar a la formación de auroras boreales [1].

1.1. Química de la Tropósfera

Esta región de la atmósfera es la más próxima a la superficie terrestre y a su vez se divide en otras dos secciones denominadas capa límite y troposfera libre. La capa límite se extiende desde la superficie hasta 1 km durante el día y 300 m durante la noche. Es una región de gran turbulencia y mezcla rápida debido a la fricción de la masa de aire con la superficie terrestre. Para muchos gases y partículas, el aumento de la turbulencia en esta región permite cambiar el lugar de su deposición en la superficie terrestre, de tal forma que, si estas especies permanecen en el aire varios días, pueden ser transportadas a la tropósfera libre donde son capaces de viajar a grandes distancias mediante la circulación atmosférica.

La tropósfera libre es menos turbulenta que la capa límite, y se caracteriza por el descenso de la temperatura (6 K km^{-1}) con la altitud y por su gran mezcla vertical, así las moléculas pueden atravesar la tropósfera en el período de unos días. El vapor de agua, las nubes y las precipitaciones tienen lugar en la tropósfera libre.

El 90% de la masa de la atmósfera está localizada en la tropósfera, en donde, el nitrógeno y el oxígeno son los componentes mayoritarios con más del 99% del total, muchos otros componentes están en proporciones ínfimas. Concretamente, aquellos con abundancias menores al 0,0001% que reciben el nombre de componentes traza, que juegan un papel muy importante en los procesos químicos que tiene lugar en la tropósfera. Entre los procesos más importantes que ocurren en la tropósfera se encuentra la oxidación de compuestos orgánicos volátiles por parte de los oxidantes atmosféricos, por este motivo se estudia esta región con más detenimiento ya que será aquí donde van a tener lugar las reacciones estudiadas en este trabajo de tesis [3].

1.2. Oxidantes Atmosféricos

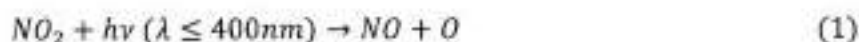
La atmósfera es un gran medio oxidante, muchos de los gases trazas presentes en la atmósfera se eliminan por oxidación. Sus principales agentes reactantes son, el radical hidroxilo (OH), el radical nitrato (NO_3), las moléculas de ozono (O_3) y los átomos de cloro (Cl).

El radical OH es el oxidante principal en la tropósfera durante el día, mientras que el radical nitrato NO_3 lo es durante la noche y el O_3 al atardecer, en tanto que el Cl es importante en zonas costeras y marinas con un pico de concentración a primeras horas del día [1].

1.2.1. Ozono Troposférico

El ozono es un gas oxidante, incoloro e irritante. En altas concentraciones en la tropósfera daña los seres vivos, vegetación y materia orgánica. Este gas es producto de reacciones fotoquímicas entre los óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles (COV's) emitidos por fuentes biogénicas o antropogénicas, por lo que es considerado un contaminante secundario.

La principal fuente de ozono troposférico es la fotólisis de NO_2 :



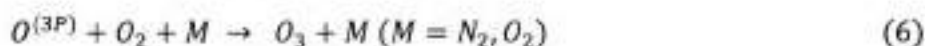
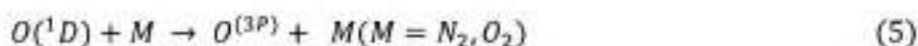
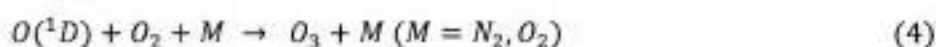
El O_3 es el principal protagonista del smog fotoquímico y contribuye al calentamiento global debido a que es un gas de efecto invernadero. En regiones industrializadas y altamente pobladas, el tráfico y las actividades antropogénicas originan grandes cantidades

de óxidos de nitrógeno e hidrocarburos. Si a estas sustancias se le suman las condiciones climáticas adecuadas, por ejemplo, una inversión térmica, se acentúan sus efectos tóxicos al incrementar considerablemente su concentración en la baja atmósfera.

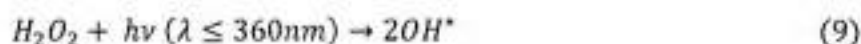
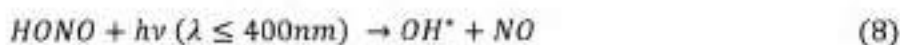
1.2.2. Radicales Hidroxilo

El radical hidroxilo es considerado el detergente atmosférico y reacciona con la mayoría de los compuestos presentes en la atmósfera. Su concentración promedio en la atmósfera se estima en 2×10^6 radicales cm^{-3} [4] y es principalmente generado por la luz solar.

Los radicales OH se forman principalmente a partir del O_3 troposférico según las reacciones:



En atmósferas contaminadas, existe una fuerte contribución a la formación de OH debido a la fotólisis ácido nitroso y el peróxido de hidrógeno [1]:



1.2.3. Óxidos de Nitrógeno

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) pueden ser emitidos o producirse en la tropósfera. El monóxido de nitrógeno (NO) es emitido como consecuencia de actividades agrícolas, procesos de combustión de vehículos, centrales eléctricas e incendios [5]. Puede reaccionar con ozono y llevar a la formación de NO_2 , el cual puede fotolizarse o reaccionar con ozono para producir radical nitrato: \



El radical nitrato se fotoliza rápidamente (su tiempo de vida fotoquímico es 5 s aproximadamente) [6] generando nuevamente NO y NO_2 :



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

1.2.4. Átomos de Cloro

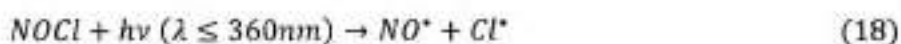
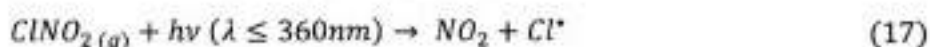
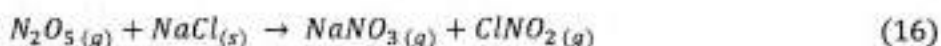
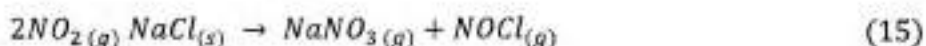
Las reacciones con átomos de cloro se producen generalmente en costas marinas, áreas urbanas contaminadas, y en la tropósfera ártica en primavera. Es sabido que el coeficiente de velocidad de la reacción de los átomos de Cl con compuestos orgánicos es

frecuentemente 10 veces mayor que el coeficiente de reacción con los radicales OH, aunque concentraciones de dicho radical son mucho mayores que las concentraciones de átomos de Cl.

Los procesos de eliminación de la reacción con átomos de cloro pueden jugar un papel importante en la química atmosférica. Generalmente se ha pensado que los átomos de cloro se producen principalmente de la fotólisis del cloro molecular que se origina de ciclos de reacción heterogéneos que involucran sal marina [7].

En zonas urbanas costeras, durante un breve período, al amanecer, se estima que la concentración de átomos de Cl producidos a partir de la fotólisis del cloro molecular (Cl_2) puede ser de 1×10^5 átomos cm^{-3} o superior en la capa límite marina [8]. En este nivel las reacciones con átomos de cloro en las áreas costeras pueden contribuir significativamente a la degradación de COVs [9].

La principal fuente de átomos de cloro en la atmósfera se debe a la reacción de sal marina con óxidos de nitrógeno que generan así NOCl y ClNO₂, que luego se fotolizan para dar cloro atómico [1]:



1.3. Mecanismos de Reacción de COV's en la Tropósfera

Los COV's inician su reacción en la atmósfera a través de dos mecanismos:

1. Abstracción de un átomo de H de un hidrocarburo saturado, principalmente del enlace C-H, por los radicales atmosféricos OH y NO₃ y átomos de Cl
2. Adición de los radicales OH y NO₃, O₃ y átomos de Cl a enlaces múltiples del compuesto orgánico.

1.3.1. Oxidación de Compuestos Saturados

Los compuestos saturados pueden ser de estructuras lineales o cíclicas. Estos incluyen a los alcanos, compuestos oxigenados u otros heteroátomos como halógenos, nitrógeno y/o azufre. A continuación, se describirán las vías de degradación de los alcanos con los principales oxidantes atmosféricos.

Los alcanos reaccionan en la tropósfera con radicales OH, NO₃ y con átomos de Cl [10], en tanto que, las reacciones de estos compuestos con moléculas de O₃ no son consideradas una vía de degradación importante a nivel atmosférico debido a que las constantes de velocidad a 298 K tienden a ser menores de 10⁻²³ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹ [11]. En la **Figura 2** se muestra un esquema de la degradación de un alcano iniciada por radicales OH. La reacción con los oxidantes troposféricos (OH, NO₃ y Cl) se inicia con la abstracción de un átomo de hidrógeno del enlace C-H de la estructura orgánica generando el radical alquilo correspondiente. Seguidamente, se adiciona una molécula de oxígeno a este radical alquilo para formar un radical peroxi orgánico, el cual dependiendo de las condiciones ambientales puede degradarse a través de las siguientes vías:

En atmósferas contaminadas, donde la presencia de NO supera 10 ppt, el radical peroxi orgánico reacciona con NO formando un radical alcoxilo y NO₂, aunque también es posible la formación de compuestos nitrogenados como los peroxinitratos o nitratos orgánicos. En atmósferas no contaminadas (regiones remotas) la formación del radical

alcoxilo puede producirse a partir de reacciones del radical peroxi orgánico con otros radicales peroxi orgánicos (de la misma estructura o diferentes) o bien puede reaccionar con el radical HO₂. Luego, el radical alcoxilo formado puede reaccionar con el oxígeno molecular o descomponerse y en el caso de alcanos de cadena larga de más de 3 átomos de carbono (>C₃) el radical alcoxilo puede isomerizarse (5 o más centros) para formar productos de reacción.

La reacción de alcanos con radicales OH ha sido ampliamente estudiada en la literatura [12-15]. Se han determinado que las principales vías de degradación de los alcanos son las reacciones con radicales OH durante el día y con radicales NO₃ durante la noche, mientras que las reacciones con átomos de Cl pueden tener cierta importancia en zonas costeras marinas y/o en áreas muy industrializadas.

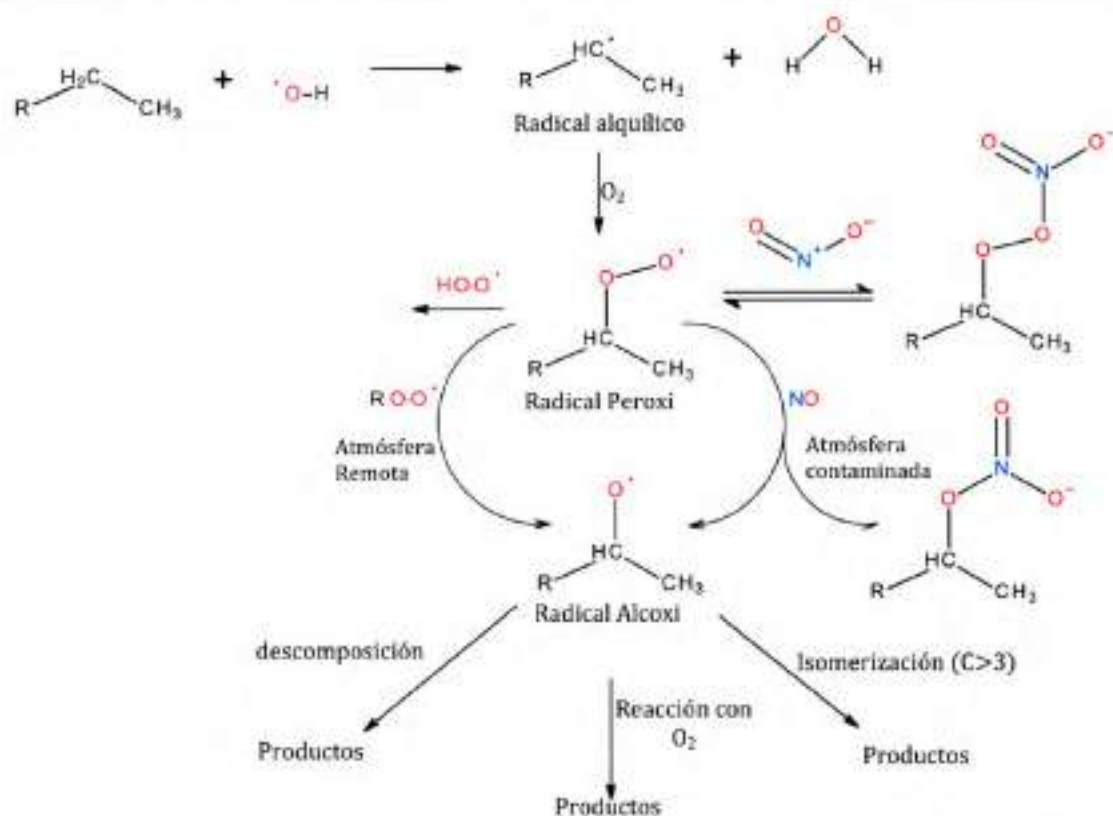


Figura 2. Esquema general de degradación de un alcano iniciada por radical OH. (R representa a la cadena carbonada).

En cuanto a los demás compuestos saturados, los más estudiados han sido los oxigenados (cetonas, alcoholes, aldehidos y ésteres) [16-23], aunque también en la literatura se informan varios estudios de compuestos saturados halogenados [24-26]. Los mecanismos de reacción con los oxidantes troposféricos (OH, NO₃ y Cl) en general, son similares a los de los alcanos, siendo también las reacciones con radicales OH y NO₃ las vías principales de degradación.

1.3.2. *Oxidación de Compuestos Insaturados*

Los compuestos insaturados presentes en la atmósfera incluyen a los alquenos, alquinos y polifuncionales como cetonas, ésteres, alcoholes, halogenados, etc. Éstos al igual que los compuestos saturados pueden reaccionar con radicales OH, NO₃, Cl y además con moléculas de O₃. Para la descripción de los mecanismos de reacción de los compuestos insaturados se tomará como ejemplo el grupo de los alquenos.

Las reacciones de los alquenos con radicales OH, NO₃ y Cl se inician a través de dos vías, una de ellas es la adición de estos oxidantes a uno de los átomos de carbono del doble enlace (>C=C<) y la segunda vía es la abstracción de átomos de H del enlace C-H de la estructura del alqueno. En diversos estudios de las reacciones de alquenos, sobre todo con radicales OH y NO₃, se ha demostrado que la adición del oxidante al doble enlace es la vía más importante [27].

La adición del oxidante al doble enlace o la abstracción de un átomo de H forma un radical hidroxil-alquilo, al igual que en el mecanismo de los compuestos saturados, el radical hidroxil alquilo formado reacciona con una molécula de O₂ formando un radical hidroperoxi-orgánico. Seguidamente, este radical formará radicales hidro-alcoxilos, compuestos carbonílicos o compuestos orgánicos nitrogenados, dependiendo de las condiciones

atmosféricas (específicamente de las concentraciones de los NOx). En la **Figura 3** se presenta un esquema del mecanismo de degradación de un alqueno iniciada por radicales OH.

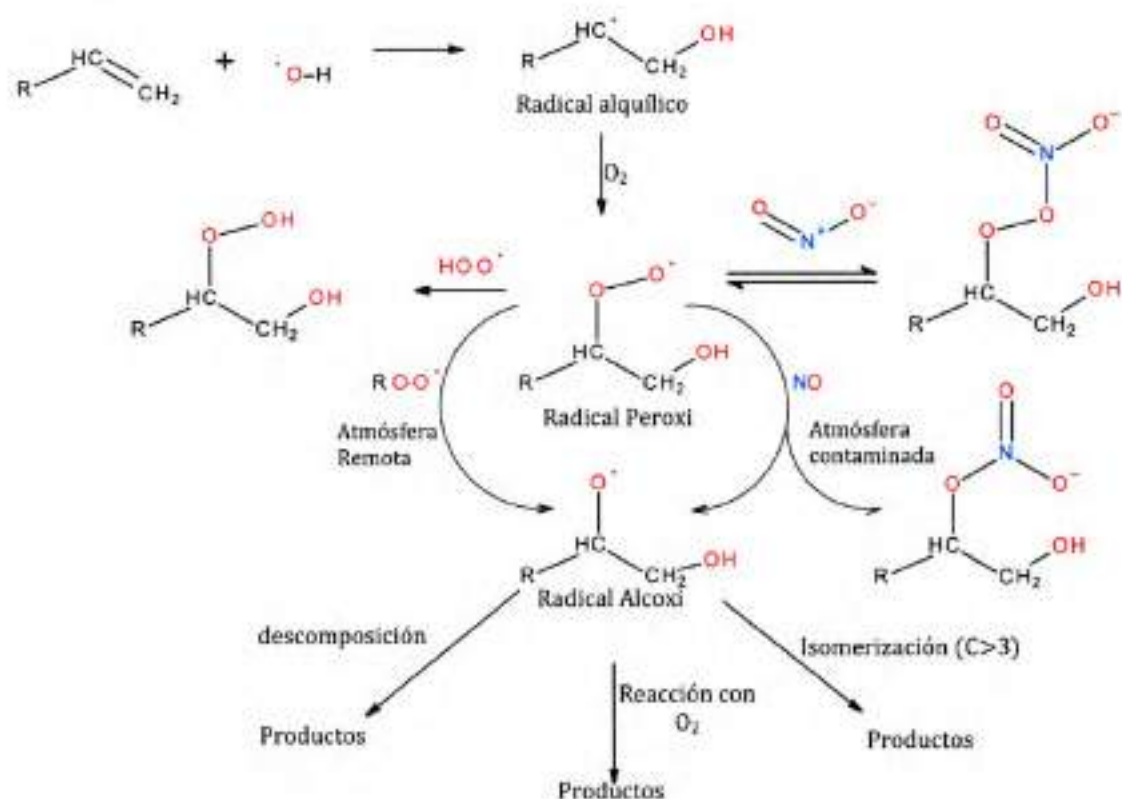


Figura 3. Esquema general de la reacción de un alqueno con el radical OH. (*R* representa a la cadena carbonada).

2. Azufre Atmosférico

Los compuestos de azufre son muy importantes en los ciclos atmosféricos, principalmente por la gran cantidad de fuentes de emisión naturales tanto en las zonas marítimas como en la geosfera (Parte sólida de la tierra en las que se encuentran las rocas, minerales y suelos) [28], y por sus productos de oxidación (principalmente sulfato, SO_4^{2-}) que afectan el pH y la higroscopicidad en aerosoles, jugando un rol significativo según la

hipótesis de autorregulación biológica del clima o hipótesis de CLAW [29]. El principio básico es que el incremento en la productividad del océano bajo climas cálidos, aumentan la emisión neta de dimetil sulfuro (DMS) del océano a la atmósfera. La resultante oxidación de DMS a dióxido de azufre, SO_2 , y subsecuentemente a aerosoles sulfato, posiblemente podría incrementar el albedo planetario por retrodispersión de la luz solar incrementando los núcleos de condensación de las nubes (CCN). La formación de CCN aumentará a su vez las concentraciones de gotas cuando se produzca la formación de nubes, incrementando así la reflectividad de las nubes marinas [30].

El efecto de retrodispersión de radiación de onda corta es conocido como el efecto directo, mientras que el efecto al albedo a través de las nubes es conocido como el primer efecto indirecto. Al aumentar la reflectividad de las nubes, e incrementar en el número de gotas puede aumentar la vida útil de las nubes, alterar su contenido, suprimir la llovizna e incrementar la altura de las nubes, lo cual puede alterar potencialmente la climatología de las nubes reflectantes de baja altitud [31]. Estos tipos de influencia son mucho más difíciles de cuantificar y aislar y están íntimamente vinculados a las retroalimentaciones climáticas en el ciclo hidrológico. Colectivamente se les conoce como el "segundo efecto indirecto" o "efectos de la vida útil de la nube". Si bien la hipótesis CLAW se enmarcó inicialmente como el efecto albedo de la nube, son todas estas conexiones complejas al sistema climático a través de aerosoles y nubes, ya sean de origen antropogénico o natural, que actualmente impulsa la mayor parte de la investigación en azufre atmosférico.

En el pasado, la movilización humana de azufre se consideraba importante en el contexto de los efectos directos para la salud pública y la acidificación de las precipitaciones que afectaban negativamente a los ecosistemas lacustres y terrestres con una capacidad de amortiguación insuficiente. Estas preocupaciones ayudaron a establecer al SO_2 como uno de los principales "criterios de contaminación" que fue regulado en la Ley de Aire Limpio y

sus enmiendas [32]. Las principales fuentes antropogénicas son la combustión de combustibles y carbón, y la fundición de minerales metálicos, especialmente en la producción industrial de cobre. El azufre se emite principalmente a la atmósfera en forma reducida, como DMS y H_2S (biogénico) o en un estado parcialmente oxidado como SO_2 (antropogénico y volcánico), oxidándose eficientemente a SO_4^{2-} en cuestión de días en la fase gaseosa o en solución en nube o aerosol. La mayoría de los impactos ambientales están relacionados con el ion sulfato como su producto final de oxidación atmosférica. Debido a que la presión de vapor de H_2SO_4 es relativamente baja, la mayoría del sulfato atmosférico finalmente reside en forma de aerosol, o en forma de gotas parcialmente cristalinas y / o concentradas. Por lo tanto, los pronósticos de los impactos finales de las emisiones de azufre se basan en la cuantificación precisa de los procesos ramificados multifásicos que oxidan el azufre en la atmósfera. Estos procesos se describen en el esquema de la **Figura 4**, pero sus tasas relativas dependen en gran medida del entorno meteorológico y muchos aspectos de este proceso general aún son muy inciertos. La **Figura 4** intenta encapsular crudamente las mejores estimaciones de la relación de ramificación de los procesos principales junto con una estimación aproximada del error esperado. Debido a la relativamente alta solubilidad del SO_2 , su oxidación es compleja, ya que se sabe que se adhiere a las superficies (deposición seca), reacciona con OH directamente en la fase gaseosa, o se devuelve a la superficie en soluciones diluidas de agua de lluvia (deposición húmeda) [33].

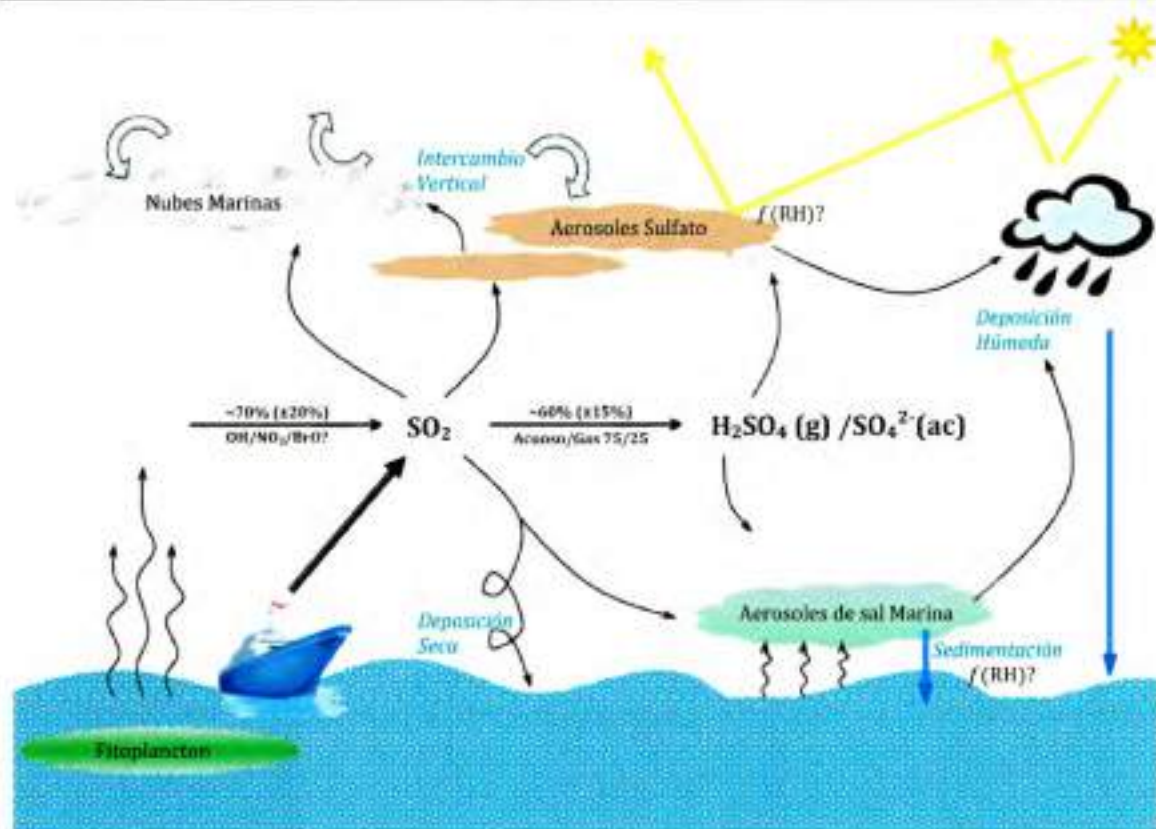


Figura 4. Representación esquemática de procesos importantes que influyen en el ciclo del azufre en la capa límite atmosférica marina. Las fracciones de conversión química son medias y las desviaciones estándar (de la media) de los modelos de azufre revisados $f(\text{RH})$ significan una dependencia funcional de la humedad relativa [33].

2.1. Fuentes de Azufre en la Atmósfera

Las actividades humanas han influido en el ciclo del azufre principalmente a través de emisiones masivas de SO_2 directamente de la combustión de combustibles, del procesamiento de minerales (por ejemplo, en la fundición de cobre) y de la quema de biomasa. Las fuentes naturales de azufre incluyen las emisiones de DMS, un producto del de la reducción asimilatoria del abundante depósito de sulfato del ecosistema oceánico por el fitoplancton. El SO_2 de los volcanes humeantes y eruptivos, y una pequeña fracción de la biosfera continental. Se cree que las emisiones antropogénicas exceden las fuentes naturales en un factor de 2-3 [34], y en regiones muy industrializadas, la proporción puede

ser mayor de 10 veces, aunque las emisiones industriales globales han disminuido en las últimas dos décadas. Las estimaciones teóricas de las emisiones antropogénicas oscilan entre 53 y 92 Tg anuales en todo el mundo. Una revisión reciente del ciclo del isótopo de azufre marino pone los impactos humanos en perspectiva geológica [35]. Las mejores estimaciones de los flujos fluviales contemporáneos de escorrentía de sulfato desde los continentes hasta los océanos son $\sim 100 \text{ Tg a}^{-1}$, y la de pirita boreal (el último sumidero geológico) es $\sim 60 \text{ Tg a}^{-1}$. Visto junto a estos otros flujos geofísicos, se hace evidente que las perturbaciones humanas en este ciclo elemental son significativas incluso desde una perspectiva geológica.

2.1.1. Emisiones Antropogénicas

Se cree que las emisiones de azufre antropogénico han disminuido desde fines de la década de 1980, debido a una mejor ingeniería de control y combustibles más limpios impulsados en gran parte por las preocupaciones ambientales sobre la lluvia ácida. Las reducciones globales estimadas van del 13% al 24% entre 1988 y 2000. Sin embargo, la disminución se ha producido preferentemente en América del Norte y Europa, mientras que las emisiones asiáticas parecen seguir aumentando. Las emisiones de azufre de EE. UU. han disminuido en un tercio ($12\text{--}8 \text{ Tg a}^{-1}$) en dos décadas desde 1980. Las emisiones de 25 naciones europeas se redujeron de 18 a 4 Tg a^{-1} en ese mismo período; sin embargo, las emisiones asiáticas están en su punto más alto estimado en 17.2 Tg a^{-1} , con China contribuyendo con 10.2 Tg a^{-1} de ese total [36,37].

Incluso en el caso de reducciones documentadas de emisiones de azufre (SO_2), la eficiencia con la que la reducción se traduce en una disminución de la carga de sulfato atmosférico varía regionalmente. Manktelow y col. [38] utilizaron un modelo británico de

transporte químico en 3D (TOMCAT) con un módulo de azufre/aerosol (UKCA) para estimar que, si bien cada 1% de disminución en la liberación de SO₂ en Europa y EE. UU. conduce a una reducción de sulfato de columna en un 0,65%, cada 1% de aumento en Asia resulta en un aumento de 0,88% en sulfato. Su trabajo de modelado atribuye esta diferencia a la disponibilidad de oxidante en la nube, y sugiere además que el aumento asiático, que ocurre en latitudes generalmente más bajas y, por lo tanto, en presencia de una capacidad oxidativa más abundante, conduce a una disminución de la eficiencia de la reducción global de sulfato.

Se ha sugerido que la disminución de las emisiones antropogénicas de azufre ha jugado un papel en la transición del oscurecimiento global al 'brillo' (reducción del oscurecimiento), permitiendo que el calentamiento debido a la acumulación de gases de efecto invernadero en nuestra atmósfera se experimente más completamente durante la última década. Muchos registros observacionales revelaron una caída gradual de la insolación de la superficie de aproximadamente el 5% desde 1960 a 1990 (oscurecimiento global), dando paso a una reversión desde entonces [39]. El trabajo de modelado de Streets y col. [37] muestran que estas tendencias coinciden con las emisiones globales de sulfato y carbono negro, que alcanzaron su punto máximo cerca de 1989. Aunque todas estas tendencias implican que el impacto humano en el ciclo global de azufre es sustancial y cuantificable, grandes incertidumbres obstaculizan el poder predictivo y su completo entendimiento. Lo que se puede comprender es que, si bien las emisiones continentales de los EE. UU. y Europa están disminuyendo, las de Asia, y otros países en rápido desarrollo y la industria naviera marginalmente regulada continuarán aumentando, al menos en el futuro cercano. En consecuencia, se espera un aumento en la importancia relativa de las emisiones asiáticas y de tráfico marítimo. Debido a que la vida útil del azufre en cualquier forma en la atmósfera no excede de 5 a 7 días, para el oeste de América del Norte, el

procesamiento atmosférico sobre el océano es de suma importancia para comprender el impacto de las cambiantes emisiones de azufre en la calidad del aire y el clima regional en dichas áreas.

2.1.2. Emisiones Biogénicas

Las principales especies de azufre reducido de origen biológico son el disulfuro de carbono (CS_2), el sulfuro de hidrógeno (H_2S), el sulfuro de carbonilo (OCS) y el sulfuro de dimetilo (CH_3SCH_3 o DMS). Una extensa revisión de los flujos de estos gases a la atmósfera preparada por Watts [40] muestra que el DMS representa el mayor flujo de azufre biogénico por mucho, aunque señala que las estimaciones de esta fuente predominantemente marina pueden variar de 15 a 109 Tg a^{-1} . La amplitud de estas estimaciones surge de las incertidumbres en el enfoque ascendente del intercambio aire-mar de DMS. Las estimaciones de la emisión de DMS del océano a la atmósfera se basan en observaciones irregulares de DMS disuelto en el océano y tasas de cambio altamente controvertidas parametrizadas en la velocidad media del viento cerca de la superficie del océano. Cuando estas pruebas se promedian globalmente en diferentes ecosistemas, estaciones y campos eólicos meteorológicos, las variaciones en los resultados abarcan un factor de siete. Generalmente se considera que este lapso se ha reducido en las últimas dos décadas; sin embargo, Kettle y Andreae [41] mostraron que las estimaciones globales pueden variar de 15 a 33 Tg a^{-1} basadas solo en la elección de la parametrización del intercambio aire-mar. El otro método para estimar el flujo de la emisión de DMS oceánico equilibrando un presupuesto donde se cree que la vida atmosférica está limitada a la reactividad con OH (y NO_3 en regiones contaminadas, por la noche), y observaciones de concentraciones atmosféricas. Debido a que se considera que el primer método incorpora procesos más inciertos, el último tiende a preferirse y una pluralidad de estudios de azufre supone que

las emisiones de DMS equivalen a $\sim 20\text{-}25 \text{ Tg a}^{-1}$. El programa de química atmosférica del Laboratorio Ambiental del Pacífico de NOAA [42] proporciona a la comunidad investigadora una base de datos global exhaustiva de las concentraciones de DMS de agua de mar. Watts [40] estima que las otras fuentes reducidas de azufre de H_2S , OCS y CS_2 son $7,7 \pm 1,3$, $1,3 \pm 0,3$ y $0,7 \pm 0,2 \text{ Tg a}^{-1}$, respectivamente. Se debe tener en cuenta que estas estimaciones incluyen contribuciones de la actividad antropogénica, aunque según Watts [40] sus contribuciones al ciclo global de azufre generalmente se consideran insignificantes.

3. Referencias

- [1] J.E. Figueruelo, M.M. Dávila, Química física del ambiente y de los procesos medioambientales, Reverté, 2004.
- [2] socialesdeprimero.com/5.CAPAS_ATMOSFERA.html, (Imagen tomada de Internet) (2004). http://socialesdeprimero.com/5.CAPAS_ATMOSFERA.html.
- [3] O. Edenhofer, Technical Summary In: Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Technical Report, in: Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA., 2014.
- [4] R. Hein, P.J. Crutzen, M. Heimann, An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle, *Global Biogeochem. Cycles*. 11 (1997) 43–76.
- [5] A.R. Ravishankara, J.S. Daniel, R.W. Portmann, Nitrous oxide (N₂O): the dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century, *Science* (80-.). 326 (2009) 123–125.
- [6] R. Atkinson, J. Arey, Atmospheric chemistry of biogenic organic compounds, *Acc. Chem. Res.* 31 (1998) 574–583.
- [7] E.M. Knipping, D. Dabdub, Impact of chlorine emissions from sea-salt aerosol on coastal urban ozone, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 275–284.
- [8] M.J. Lawler, B.D. Finley, W.C. Keene, A.A.P. Pszenny, K.A. Read, R. Von Glasow, E.S. Saltzman, Pollution-enhanced reactive chlorine chemistry in the eastern tropical Atlantic boundary layer, *Geophys. Res. Lett.* 36 (2009).
- [9] A.A. Ceacero-Vega, B. Ballesteros, J. Albaladejo, I. Bejan, I. Barnes, Temperature dependence of the gas-phase reactions of Cl atoms with propene and 1-butene between 285 < T < 313 K,

Chem. Phys. Lett. 484 (2009) 10–13.

- [10] G.S. Tyndall, J.J. Orlando, T.J. Wallington, M. Dill, E.W. Kaiser, Kinetics and mechanisms of the reactions of chlorine atoms with ethane, propane, and n-butane, *Int. J. Chem. Kinet.* 29 (1997) 43–55.
- [11] R. Atkinson, W.P.L. Carter, Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions, *Chem. Rev.* 84 (1984) 437–470.
- [12] L. Nelson, O. Rattigan, R. Neavyn, H. Sidebottom, J. Treacy, O.J. Nielsen, Absolute and relative rate constants for the reactions of hydroxyl radicals and chlorine atoms with a series of aliphatic alcohols and ethers at 298 K, *Int. J. Chem. Kinet.* 22 (1990) 1111–1126. doi:10.1002/kin.550221102.
- [13] Á. González-Lafont, J.M. Lluch, Rate constants of gas-phase hydrogen abstraction reactions: A balance between the association and the abstraction dynamical bottlenecks, *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 709 (2004) 35–43. doi:10.1016/j.theochem.2003.10.071.
- [14] L. Vereecken, J.S. Francisco, Theoretical studies of atmospheric reaction mechanisms in the troposphere, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 6259–6293. doi:10.1039/c2cs35070j.
- [15] R. Atkinson, W.P.L. Carter, S.M. Aschmann, A.M. Winer, J.N. Pitts Jr, Kinetics of the reaction of OH radicals with a series of branched alkanes at 297 ± 2 K, *Int. J. Chem. Kinet.* 16 (1984) 469–481.
- [16] B.E.R. Olsson, M. Hallquist, E. Ljungström, J. Davidsson, A kinetic study of chlorine radical reactions with ketones by laser photolysis technique, *Int. J. Chem. Kinet.* 29 (1997) 195–201.
- [17] S.M. Aschmann, R. Atkinson, Kinetics of the gas-phase reactions of the OH radical with selected glycol ethers, glycols, and alcohols, *Int. J. Chem. Kinet.* 30 (1998) 533–540.
- [18] G.S. Tyndall, J.J. Orlando, C.S. Kegley-Owen, T.J. Wallington, M.D. Hurley, Rate coefficients for the reactions of chlorine atoms with methanol and acetaldehyde, *Int. J. Chem. Kinet.* 31 (1999) 776–784.

- [19] C. Papagni, J. Arey, R. Atkinson, Rate constants for the gas-phase reactions of a series of C3-C6 aldehydes with OH and NO3 radicals, *Int. J. Chem. Kinet.* 32 (2000) 79–84.
- [20] F. Cavalli, I. Barnes, K.H. Becker, FT-IR kinetic and product study of the OH radical and Cl-atom-initiated oxidation of dibasic esters, *Int. J. Chem. Kinet.* 33 (2001) 431–439.
- [21] A.S. Pimentel, G.S. Tyndall, J.J. Orlando, M.D. Hurley, T.J. Wallington, M.P. Sulbaek Andersen, P. Marshall, T.S. Dibble, Atmospheric chemistry of isopropyl formate and tert-butyl formate, *Int. J. Chem. Kinet.* 42 (2010) 479–498.
- [22] M.N. Romanias, V.G. Stefanopoulos, D.K. Papanastasiou, V.C. Papadimitriou, P. Papagiannakopoulos, Temperature-dependent rate coefficients and mechanism for the gas-phase reaction of chlorine atoms with acetone, *Int. J. Chem. Kinet.* 42 (2010) 724–734.
- [23] M.B. Blanco, M.A. Teruel, Atmospheric photodegradation of ethyl vinyl ketone and vinyl propionate initiated by OH radicals, *Chem. Phys. Lett.* 502 (2011) 159–162.
- [24] A. Garib, Q.K. Timerghazin, P.A. Ariya, Chlorine atom initiated reactions of selected tropospheric halocarbons—Kinetic and product studies, *Can. J. Chem.* 84 (2006) 1686–1695.
- [25] V.C. Papadimitriou, D.K. Papanastasiou, V.G. Stefanopoulos, A.M. Zaras, Y.G. Lazarou, P. Papagiannakopoulos, Kinetic Study of the Reactions of Cl Atoms with CF₃CH₂CH₂OH, CF₃CF₂CH₂OH, CHF₂CF₂CH₂OH, and CF₃CHF₂CF₂CH₂OH, *J. Phys. Chem. A.* 111 (2007) 11608–11617.
- [26] M. Antinolo, S. González, B. Ballesteros, J. Albaladejo, E. Jiménez, Laboratory studies of CHF₂CF₂CH₂OH and CF₃CF₂CH₂OH: UV and IR absorption cross sections and OH rate coefficients between 263 and 358 K, *J. Phys. Chem. A.* 116 (2012) 6041–6050.
- [27] R. Atkinson, J. Arey, Atmospheric degradation of volatile organic compounds, *Chem. Rev.* 103 (2003) 4605–4638. doi:10.1021/cr0206420.
- [28] T.E. Graedel, Reduced sulfur emission from the open oceans, *Geophys. Res. Lett.* 6 (1979) 329–331. doi:10.1029/GL006i004p00329.

- [29] R.J. Charlson, J.E. Lovelock, M.O. Andreae, S.G. Warren, Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate, *Nature*. 326 (1987) 655.
- [30] S. Twomey, The influence of pollution on the shortwave albedo of clouds, *J. Atmos. Sci.* 34 (1977) 1149–1152.
- [31] R. Pincus, M.B. Baker, Effect of precipitation on the albedo susceptibility of clouds in the marine boundary layer, *Nature*. 372 (1994) 250.
- [32] P.A. Spiro, I.J. Jacob, J.I. Nniff, R.A. Logan, Global Inventory of Sulfur Emissions With 1 \times 1 \times 1 Resolution of the In-Procedure Inventory is motivated by the to understand origin procedure for computing emissions sulfate of deposition visibility climate Charlson emission extent recovery of reduced gase, *J. Geophys.* 97 (1992) 6023–6036. doi:10.1029/91JD03139.
- [33] A.D. Becke, A.D. Boese, A. Gulans, A. Kozhevnikov, C. Draxl, D. Hait, M. Head-Gordon, W. Koch, M.C. Holthausen, S. Lehtola, C. Steigemann, M.J.T. Oliveira, M.A.L. Marques, J.-D. Chai, M. Head-Gordon, J.A. Van Santen, G.A. DiLabio, S.Y. Haoyu, X. He, S.L. Li, D.G. Truhlar, S. Grimme, P.R. Schreiner, R.O. Jones, N. Mardirossian, M. Head-Gordon, A. Sengupta, K. Raghavachari, Y. Zhao, D.G. Truhlar, L. Faloon, Sulfur processing in the marine atmospheric boundary layer: A review and critical assessment of modeling uncertainties, *Angew. Chemie Int. Ed.* 7 (2015) 2576–2579.
- [34] H. Rodhe, Human impact on the atmospheric sulfur balance, *Tellus B.* 51 (1999) 110–122.
- [35] S.H. Bottrell, R.J. Newton, Reconstruction of changes in global sulfur cycling from marine sulfate isotopes, *Earth-Science Rev.* 75 (2006) 59–83.
- [36] D.I. Stern, Reversal of the trend in global anthropogenic sulfur emissions, *Glob. Environ. Chang.* 16 (2006) 207–220.
- [37] D.G. Streets, T.C. Bond, G.R. Carmichael, S.D. Fernandes, Q. Fu, D. He, Z. Klimont, S.M. Nelson, N.Y. Tsai, M.Q. Wang, An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000, *J. Geophys. Res. Atmos.* 108 (2003).

- [38] P.T. Manktelow, G.W. Mann, K.S. Carslaw, D. V Spracklen, M.P. Chipperfield, Regional and global trends in sulfate aerosol since the 1980s, *Geophys. Res. Lett.* 34 (2007).
- [39] M. Wild, H. Gilgen, A. Roesch, A. Ohmura, C.N. Long, E.G. Dutton, B. Forgan, A. Kallis, V. Russak, A. Tsvetkov, From dimming to brightening: Decadal changes in solar radiation at Earth's surface, *Science* (80-.). 308 (2005) 847-850.
- [40] S.F. Watts, The mass budgets of carbonyl sulfide, dimethyl sulfide, carbon disulfide and hydrogen sulfide, *Atmos. Environ.* 34 (2000) 761-779.
- [41] A.J. Kettle, M.O. Andreae, Flux of dimethylsulfide from the oceans: A comparison of updated data sets and flux models, *J. Geophys. Res. Atmos.* 105 (2000) 26793-26808.
- [42] U.S. Dept of Commerce, Global Surface Seawater Dimethylsulfide (DMS) Database, NOAA. (2004). <https://saga.pmel.noaa.gov/dms/>.

Modelado Computacional de Sistemas en Fase Gaseosa

1. Cálculos de Estructura Electrónica

La teoría de estructura electrónica se enfoca en la predicción de las propiedades de los sistemas atómicos y moleculares basada en las leyes de la mecánica cuántica. Este apartado tiene como objetivo dar una muy breve descripción de los métodos usados en esta tesis para describir la estructura electrónica de las moléculas y sus propiedades.

Los cálculos de estructura electrónica usualmente se dividen en tres categorías: (a) cálculos *ab initio* basados en la descripción de la función de onda de las moléculas, (b) teoría del funcional de la densidad (DFT) basados en la descripción de la densidad electrónica en una molécula, y (c) métodos semiempíricos que envuelve el uso de aproximaciones parametrizadas. Los cálculos de función de onda *ab initio* que utiliza sofisticados tratamientos de correlación electrónica, proporciona los resultados más precisos, pero lleva consigo un costo computacional muy alto. Los métodos DFT son menos costosos en su ejecución, y en los años recientes su precisión se ha mejorado, pero los métodos DFT aun dependen del llamado funcional de "correlación-intercambio", del cual su forma exacta aún es desconocida.

Hay una jerarquía en estas metodologías que permite el progresivo mejoramiento en la calidad de las predicciones, usualmente a través de un incremento en el costo computacional. Para mantener el costo computacional en una escala manejable, virtualmente todas las metodologías se basan en la aproximación de Born-Oppenheimer, donde la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo es aproximada separando la

ecuación electrónica de la ecuación nuclear, describiendo los ajustes en la función de onda electrónica como instantáneos comparados con el movimiento de los núcleos atómicos. [1]

De forma pragmática, los estudios cinéticos teóricos usan una combinación de las metodologías disponibles: en los métodos estadísticos para hallar velocidades de reacción, usualmente se escoge DFT para la mayoría de las propiedades (geometrías, y frecuencias vibracionales) junto a métodos *ab initio* para mejorar la estimación de las energías relativas [2].

Las teorías de la química cuántica proporcionan las propiedades para una sola estructura a cierto tiempo. Para obtener puntos críticos en una superficie de energía potencial, *p.ej.* reactantes, estados de transición (TS) y productos, las geometrías son optimizadas desde un punto de partida y se optimiza esta geometría con respecto a la energía (reactantes y productos) y a la forma de la superficie de energía potencial (SEP) (puntos de silla de primer orden para TS). Las derivadas de primer orden (gradiente), segundo orden (Hessiano) y de órdenes mayores de la SEP dan información acerca de la forma de la SEP en la geometría estudiada. Típicamente, se obtienen las frecuencias armónicas para las vibraciones moleculares del Hessiano, constantes de anarmonicidad de las derivadas de tercer y cuarto orden en la SEP, e información de los rotores rígidos internos de la proyección del hessiano. esto es usualmente suficiente para describir las características vibro rotacionales para el análisis estadístico[2].

Para algunos tipos de cálculos cinéticos, incluido tratamientos más elaborados como efecto túnel, es necesario obtener información de las geometrías a lo largo de la coordenada de reacción. Estos caminos de mínima energía (MEP) son obtenidos por cálculos de coordenada intrínseca de reacción (IRC) [3,4] la cual sigue el camino que desciende por la zona de mayor pendiente en la PES desde el TS hacia reactantes y productos. De hecho,

también confirma los puntos de inicio y partida de la reacción, donde las geometrías encontradas a lo largo de este MEP pueden ser luego incorporados al análisis de velocidad.

1.1. Superficies de Energía Potencial

1.1.1. Estructura Molecular

En el caso de moléculas aisladas, la estructura sería la información mínima requerida para expresar como una molécula está organizada espacialmente según su fórmula molecular; Los átomos que la componen, y de qué manera estos átomos están conectados, es decir su posición relativa en el espacio. La determinación de la "mejor" estructura molecular que permite tener resultados razonables es una tarea común en química computacional. En este caso la "mejor" estructura es definida como la que tiene la menor energía posible a una dada conectividad, inicialmente dictada por la información disponible acerca de los átomos que componen esa molécula.

1.1.2. Construyendo una SEP

El primer paso para hacer que la teoría se ajuste de forma más cercana a los resultados experimentales es considerar no solo una posible estructura para una dada fórmula química, sino todas las posibles estructuras. Esto es caracterizar completamente la superficie de energía potencial. Esto requiere invocar la aproximación de Born-Oppenheimer. Una SEP es una hiper superficie definida por la energía potencial de una colección de átomos ordenados de todas las formas posibles. La SEP tiene $3N-6$ dimensiones de coordenadas, donde N es el número de átomos (>3) esta dimensionalidad

deriva de la naturaleza de tres dimensiones del espacio cartesiano. Entonces cada estructura es un punto en la SEP, que puede ser definido por un vector \mathbf{X} donde

$$\mathbf{X} \equiv (x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N) \quad (1)$$

x_i , y_i y z_i son las coordenadas cartesianas del átomo i . sin embargo esta expresión de \mathbf{X} nos define únicamente la estructura porque está relacionada a un origen arbitrario. Se puede reducir la dimensionalidad sin afectar la estructura removiendo las tres dimensiones asociadas con la translación de la estructura en x , y y z y removiendo las tres dimensiones asociadas con la rotación en los ejes x , y y z .

Una forma diferente de apreciar esta dimensionalidad reducida es imaginar la construcción de un vector átomo por átomo (Figura 1) en cuyo caso es más conveniente imaginar las dimensiones de la SEP como coordenadas internas (distancias de enlace, ángulos de valencia, etc.).

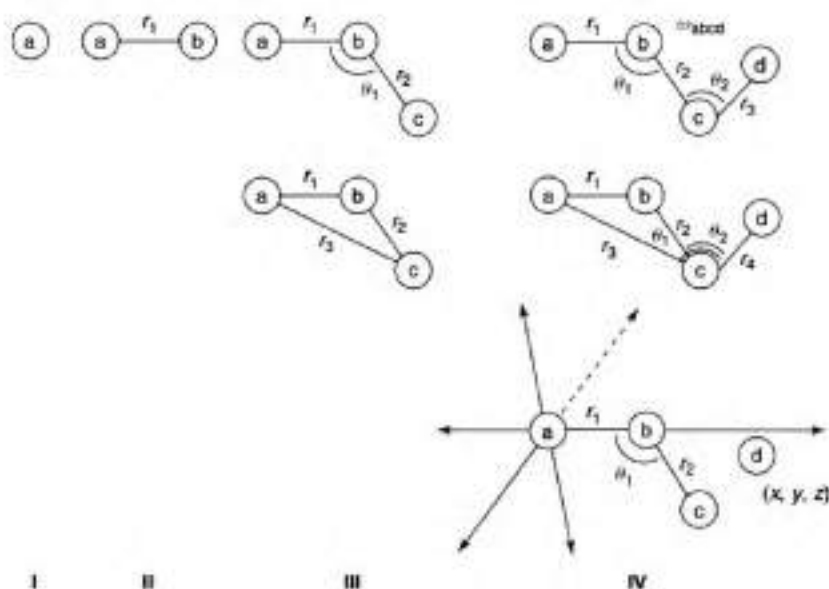


Figura 1. Diferentes formas de especificar geometrías moleculares. En I, no hay grados de libertad solo un átomo "a" ha sido especificado, en II, hay un solo grado de libertad, llamado distancia de enlace. En III, la ubicación del átomo "c" requiere dos grados de libertad adicionales, dos distancias de enlace o una distancia de enlace y un ángulo de valencia. En IV se ilustran varias formas de especificar la locación del átomo "d". en cada caso tres nuevos grados de libertad deben ser especificados.

La elección del primer átomo no está relacionada con ningún grado de libertad geométrico, este átomo define el origen. La posición del segundo átomo es especificada por su distancia del primero. Esto es, un sistema de dos átomos con un solo grado de libertad, la distancia de enlace; esto corresponde a $3N-5$ grados de libertad, como es el caso para una molécula linear. El tercer átomo estaría especificado por su distancia a los otros dos átomos, o por la distancia a uno y el ángulo entre los enlaces definidos por el átomo en común. Si es sistema de tres átomos no es colineal, tiene un total de 3 grados de libertad. Cada átomo adicional requiere tres coordenadas que definan su posición.

Uno de los puntos de particular interés en una SEP es el mínimo global, que corresponde a la estructura de mínima energía en toda la SEP. Un mínimo local, el cual corresponde a una estructura molecular óptima, y los puntos de silla (caracterizados por no tener pendiente en alguna dirección, curvatura hacia abajo para una coordenada y curvatura hacia arriba para las otras coordenadas) (**Figura 2**). Los cálculos simples dictan que los puntos de silla son las barreras de más baja energía en caminos o trayectorias que conectan mínimos y esto puede ser relacionado con el concepto químico de estado de transición. Una SEP completa provee, para una dada colección de átomos, información completa de todas las posibles estructuras químicas y todos los caminos de isomerización que la interconectan.

Desafortunadamente, una SEP para una molécula poliatómica es muy difícil de visualizar, ya que envuelve un gran número de dimensiones. Típicamente se toman secciones de la superficie que envuelve una sola coordenada, (p.ej., una distancia de enlace) o tal vez dos coordenadas, y se muestra las dimensionalmente reducidas curvas de energía o superficies relevantes (**Figura 3**) En el caso de la visualización de una sola dimensión, la curva intenta ilustrar el camino de mínima energía asociado con la variación de la coordenada visualizada.

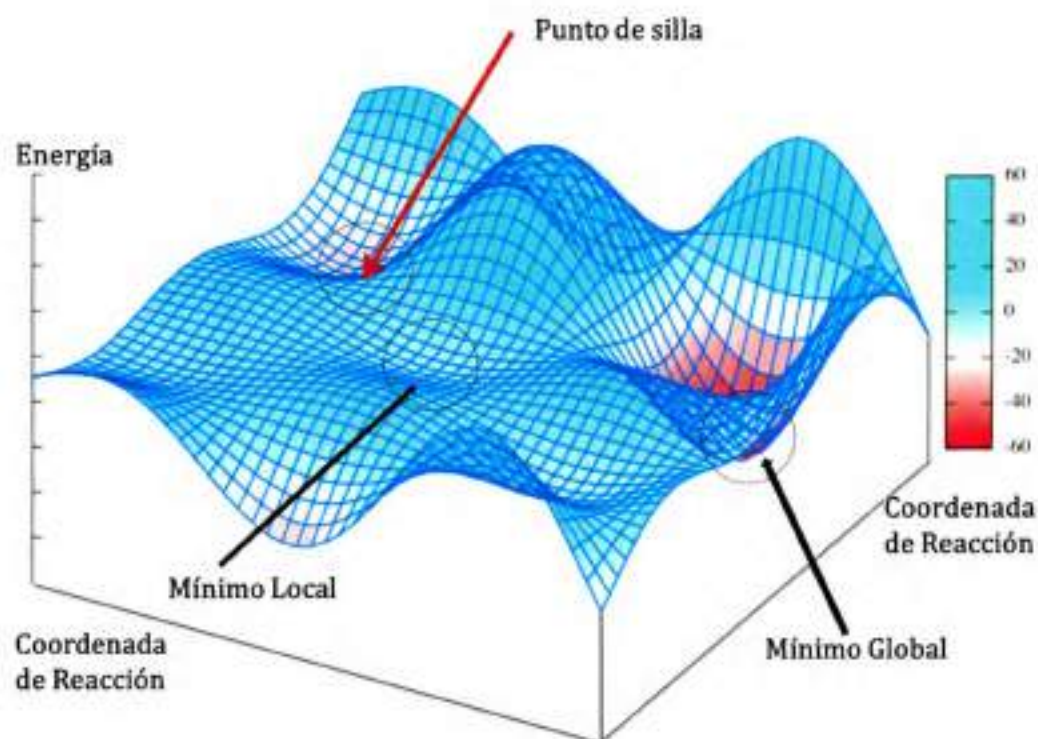


Figura 2. *Variación de la energía potencial en función de dos grados de libertad (SEP en 3D) se pueden observar el mínimo global, mínimos locales y puntos de silla o estados de transición [5]*

Se dice intenta, porque un camino continuo que conecta dos estructuras en una SEP puede envolver cualquier número de estructuras las cuales tienen el mismo valor para una sola coordenada interna. Cuando este camino es proyectado en una dimensión definida por una sola coordenada, la curva resultante no es una función con un único valor en esa dimensión. Cuando arbitrariamente se elige usar los puntos de valor más bajo en energía para la coordenada variante, se pueden introducir discontinuidades en las estructuras actuales, incluso cuando la curva parece ser llana. Entonces la generación e interpretación de esta curva de energía potencial "parcialmente relajada" debe involucrar la revisión de las estructuras individuales para evitar que esta discontinuidad ocurra, en otras palabras, aunque en una dimensión la curva puede parecer un mínimo, en una de las dimensiones

que no describe en la curva 2D ese punto puede ser un máximo, como ocurre en un estado de transición.

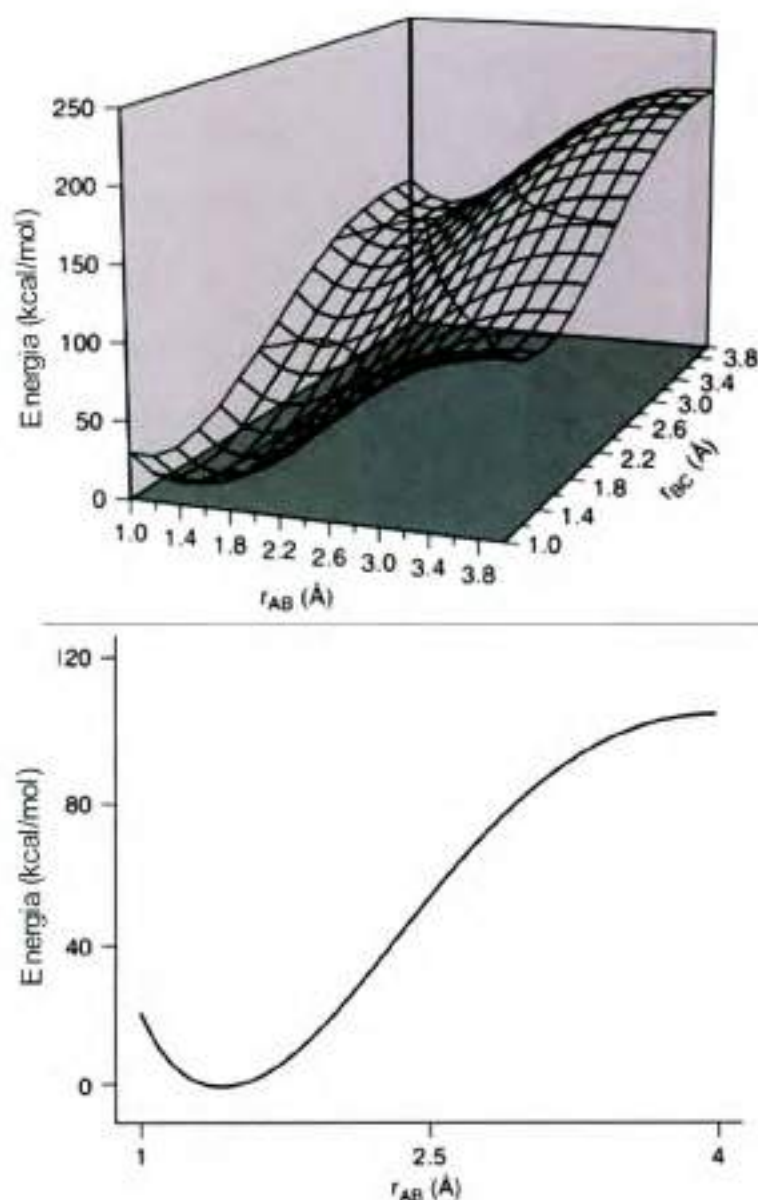


Figura 3. Una SEP completa para una molécula hipotética ABC requiere de cuatro dimensiones para mostrar ($3N-6=3$ grados de libertad más una dimensión para la energía) el gráfico de tres dimensiones (arriba) representa un hipersección de la PES completa mostrando la energía como función de dos coordenadas dimensionales, las distancias de enlace AB y BC, mientras deja fijo el valor para el ángulo ABC (una típica opción es en un valor que sea un mínimo en la SEP). Una sección más pequeña de esta superficie (abajo) ahora muestra la energía como función de una dimensión, la distancia de enlace AB, donde la distancia BC es ahora tratada como fija.

1.2. Teoría del Estado de Transición (TST)

La teoría del estado de transición [6-8] presupone que la aproximación de Born-Oppenheimer es válida, es decir que los movimientos nuclear y electrónico pueden separarse por tener lugar en dos escalas de tiempo muy diferentes entre sí. La teoría convencional está ligada al concepto de estado de transición (TS), el TS es el conjunto de estructuras que aparecen en una hipersuperficie en el espacio de las configuraciones nucleares, la llamada superficie de división, que pasa por el punto de silla y divide la hipersuperficie de energía potencial de la reacción en dos partes: la superficie correspondiente a los reactantes y la superficie correspondiente a los productos.

1.2.1. Teoría Canónica del Estado de Transición (CTST)

La teoría canónica del estado de transición [6,7,9,10], se aplica cuando los reactantes están en equilibrio térmico a una temperatura T , es decir, cuando las moléculas de reactantes se distribuyen entre todos los estados posibles según una distribución tipo Maxwell-Boltzmann. Para deducir la expresión de la constante de velocidad $k(T)$ se plantean dos hipótesis; primero, se supone que las supermoléculas que han cruzado el estado de transición en el sentido de reactantes a productos no pueden volver atrás (y formar otra vez los reactantes) y llegan finalmente a formar productos. Se entiende por supermolécula el resultado de considerar como un todo el conjunto de los núcleos y electrones de las moléculas que intervienen en la reacción. Además, se establece que en el estado de transición el movimiento a lo largo del camino de reacción (es decir, en la dirección que lleva desde los reactantes a los productos) puede ser separado de los demás movimientos y tratado como una traslación clásica.

Supongamos una reacción bimolecular entre los reactantes A y B. En el punto de silla se construye la superficie de división ortogonal al camino de reacción. Hay que determinar la concentración de supermoléculas en el TS definidas como aquéllas que se encuentran en un pequeño entorno de la superficie de división. Por ejemplo, consideremos la concentración de supermoléculas que en un instante dado tienen configuraciones nucleares que se sitúan entre dos superficies paralelas a la superficie de división, la primera adelantada una distancia $\delta/2$ a lo largo del camino de reacción respecto a la superficie de división, y la segunda retrasada $\delta/2$, siendo δ una distancia arbitraria muy pequeña. Esto equivale a considerar una superficie de división con un grosor muy pequeño δ . En condiciones de equilibrio térmico de los reactantes, dicha concentración de supermoléculas en el estado de transición, N^\ddagger , puede calcularse a partir de la termodinámica estadística (el signo \ddagger se utiliza para marcar cualquier variable asociada al TS convencional):

$$K_{tot}^\ddagger = \frac{N^\ddagger}{[A][B]} = \frac{Q_{tot}^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{\Delta E_0/k_B T} \quad (2)$$

donde K_{tot}^\ddagger es la constante de equilibrio entre los reactantes y las supermoléculas del TS, Q_{tot}^\ddagger es la función de partición del estado de transición por unidad de volumen, Q_A y Q_B son las funciones de partición por unidad de volumen de los reactantes A y B respectivamente, ΔE_0 es la diferencia entre el nivel de más baja energía del estado de transición y el nivel de menor energía de los reactantes (es decir, la diferencia entre los respectivos niveles de energía de punto cero), y k_B es la constante de Boltzmann. El origen de las energías de cada función de partición se sitúa en el nivel más bajo de cada especie, es decir en su nivel de punto cero.

Si se espera tiempo suficiente la reacción alcanza la situación de equilibrio entre reactantes y productos. En estas condiciones, en un instante dado existen dos tipos de moléculas en el estado de transición: las que se mueven en el sentido de reactantes hacia

productos (con una concentración $N_{R \rightarrow P}^\ddagger$) y las que se mueven en sentido contrario (con una concentración $N_{P \rightarrow R}^\ddagger$) de modo que

$$N_{P \rightarrow R}^\ddagger + N_{R \rightarrow P}^\ddagger = N^\ddagger \quad (3)$$

Evidentemente, en esta situación de equilibrio la velocidad de la reacción directa debe ser igual a la velocidad de la reacción inversa y, por tanto:

$$N_{P \rightarrow R}^\ddagger = N_{R \rightarrow P}^\ddagger = N^\ddagger / 2 \quad (4)$$

Supongamos que repetidamente se eliminan todos los productos. Si se cumple la primera hipótesis (no recruzamiento de la superficie de división), la ausencia de los productos no alterará en absoluto el valor de $N_{P \rightarrow R}^\ddagger$ (no es posible que ninguna molécula que contribuya a $N_{P \rightarrow R}^\ddagger$ provenga en realidad de los productos y esté contando dentro de $N_{R \rightarrow P}^\ddagger$ debido a una inversión del sentido de su trayectoria) y todas las supermoléculas que se incluyen en $N_{R \rightarrow P}^\ddagger$ llegarán a formar productos. Por tanto, la velocidad de la reacción (medida en moléculas por unidad de tiempo y unidad de volumen), es decir, la velocidad con la cual las supermoléculas atraviesan la superficie de división en el sentido adecuado, será:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{N_{R \rightarrow P}^\ddagger}{\delta t} = \frac{N^\ddagger}{2\delta t} \quad (5)$$

donde δt es el tiempo medio que necesitan las supermoléculas para cruzar la superficie de división, el cual, a su vez, es igual a la anchura δ dividida por la velocidad media v con la cual atraviesan el TS:

$$\delta t = \frac{\delta}{v} \quad (6)$$

Suponiendo que las velocidades sigan una distribución de equilibrio térmico, éstas se podrán expresar como:

$$\bar{v} = \frac{\int_0^{\infty} v e^{-\mu v^2 / 2k_B T} dv}{\int_0^{\infty} e^{-\mu v^2 / 2k_B T} dv} = \left(\frac{2k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

donde v es la velocidad de cada supermolécula y μ es la masa reducida correspondiente al movimiento a lo largo del camino de reacción. Si ahora se aplica la segunda hipótesis, la separabilidad de los movimientos conduce a:

$$Q_{tot}^{\ddagger} = Q_t Q^{\ddagger} \quad (8)$$

siendo Q_t la función de partición clásica correspondiente a un movimiento de traslación unidimensional que atraviesa la región del TS de anchura δ , y Q^{\ddagger} la función de partición para todos los restantes $3n-1$ grados de libertad en el estado de transición, donde n es el número total de núcleos de la supermolécula. De la termodinámica estadística se obtiene la expresión de Q_t

$$Q_t = \frac{(2\pi\mu k_B T)^{\frac{1}{2}}}{h} \delta \quad (9)$$

Donde h es la constante de Planck, combinando la ecuación (2) con las ecuaciones (5) a (9) se obtiene

$$\frac{dN}{dt} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^{\ddagger}}{Q_A Q_B} e^{-\Delta E_0 / k_B T} [A][B] \quad (10)$$

en la cual los parámetros indefinidos δ y μ ya no aparecen pues se han cancelado al combinar las ecuaciones.

Puesto que la ecuación de velocidad experimental (en moléculas por unidad de tiempo y unidad de volumen) para una reacción bimolecular es:

$$\frac{dN}{dt} = k(T)[A][B] \quad (11)$$

La comparación entre las ecuaciones (10) y (11) da la constante de velocidad canónica:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{\Delta E_0/k_B T} \quad (12)$$

Donde la constante viene dada en s^{-1} .

Esta expresión puede escribirse alternativamente introduciendo una pseudoconstante de equilibrio entre el TS y reactantes donde se excluye la contribución del movimiento a lo largo del camino de reacción de la función de partición del TS:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} K_C^\ddagger \quad (13)$$

Si la constante de equilibrio se expresa en términos de energía libre de Gibbs estándar:

$$\Delta G_0^\ddagger = -RT \ln K_C^\ddagger \quad (14)$$

Podemos escribir la ecuación (14)

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}} \quad (15)$$

1.2.2. Teoría Variacional del Estado de Transición Canónica (CVTST).

La teoría variacional del estado de transición [9,11-13] es una generalización de la teoría convencional que elimina el requerimiento de que la superficie de división, sea el cuello de botella dinámico de la reacción; es decir, que la reacción tenga forzosamente que pasar por el punto de silla. Representa una clara mejora respecto a la teoría convencional, aunque requiere un esfuerzo computacional mucho mayor. La VTST se puede considerar tanto a partir de la versión canónica como de la versión microcanónica de la teoría del estado de transición [10].

El problema principal de la teoría convencional del TS es que no tiene en cuenta el recruzamiento de algunas trayectorias a través de la superficie de división que pasa por el punto de silla. La teoría variacional intenta mitigar el problema construyendo un conjunto

de superficies de división generalizadas o estados de transición generalizados (*Generalized Transition State, GTS*) [9], a lo largo de un camino de referencia que normalmente es el IRC. El TS variacional será el que minimice el recruzamiento y por tanto exagere lo menos posible la constante de velocidad. De hecho, el recruzamiento no se llega a eliminar por completo (para conseguir recruzamiento cero habría que construir superficies de división generalizadas en el espacio de fases, no sólo en el espacio de configuraciones). Por tanto, en lo que se refiere al recruzamiento, la teoría variacional sigue proporcionando un límite superior a la constante de velocidad, aunque el error es menor que en la teoría convencional. En el caso de la teoría canónica, otra manera equivalente de abordar el problema es a través de la formulación termodinámica. La teoría convencional coloca la superficie de división en el punto de silla porque supone que allí está el cuello de botella dinámico de la reacción. De hecho, el punto de silla sólo es el punto del camino de reacción de más alta energía potencial. La constante de velocidad canónica no depende de la barrera de energía potencial sino de la energía libre de Gibbs de activación estándar. Por tanto, parece lógico que el cuello de botella dinámico para una reacción en equilibrio térmico lo establezca aquella superficie de división generalizada que haga máxima la energía libre de Gibbs de activación estándar (y por lo tanto minimice la correspondiente constante de velocidad), la cual, además de la contribución de la energía potencial, incluye las contribuciones de los niveles de punto cero, de las poblaciones térmicas de los niveles superiores y las contribuciones entrópicas. Para clasificar los distintos estados de transición generalizados se utiliza la longitud del arco (s) a lo largo del camino de reacción de referencia, habitualmente el IRC. El valor $s=0$ se asigna al punto de silla, y los valores negativos o positivos corresponden al lado de los reactantes o de los productos, respectivamente. Cada superficie de división generalizada en coordenadas cartesianas ponderadas se designa mediante el valor del punto en el cual intercepta al IRC. Además, en

general, se requiere que la superficie divisoria que contiene a los GTS sea perpendicular al IRC en el punto de intersección. El GTS correspondiente a $s=0$, es precisamente el estado de transición convencional que da lugar a la constante de velocidad que dentro de la teoría canónica viene dada por la ecuación (12). Para cada $s \neq 0$ se puede definir un GTS que intercepta al IRC en s , con lo que es posible definir una constante de velocidad generalizada para esta superficie de división generalizada. De todas las $k(T,s)$ se elige aquélla que es menor, es decir, cuando $\Delta G_0^\ddagger(T,s)$ es máxima. Dicho de otra forma, se optimiza variacionalmente la posición del TS para minimizar los recruzamientos. Esta posición viene designada por $s^{CVTST}(T)$, de modo que:

$$k^{CVTST}(T, s^{CVTST}) = \min[k(T, s)] \quad (16)$$

$$\Delta G_0^\ddagger(T, s^{CVTST}) = \max[\Delta G_0^\ddagger(T, s)] \quad (17)$$

Por lo tanto, $s^{CVTST}(T)$ indica la localización a lo largo del IRC del estado de transición canónico variacional para la temperatura T. Así definimos la constante variacional como:

$$k^{CVTST}(T, s^{CVTST}) = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta G_0^\ddagger(T, s^{CVTST})}{RT}} \quad (18)$$

2. Referencias

- [1] F. Jensen, Introduction to computational chemistry, John Wiley & sons, 2007.
- [2] L. Vereecken, D.R. Glowacki, M.J. Pilling, Theoretical Chemical Kinetics in Tropospheric Chemistry: Methodologies and Applications, Chem. Rev. 115 (2015) 4063–4114. doi:10.1021/cr500488p.
- [3] A.G. Baboul, H.B. Schlegel, Improved method for calculating projected frequencies along a reaction path, J. Chem. Phys. 107 (1997) 9413–9417. doi:10.1063/1.475238.
- [4] W. Quapp, D. Heidrich, Analysis of the concept of minimum energy path on the potential energy surface of chemically reacting systems, Theor. Chim. Acta. 66 (1984) 245–260.
- [5] computational-chemistry.com, (Imagen tomada de Internet). <https://computational-chemistry.com/en/blog/transition-state/>.
- [6] S. Glasstone, H. Eyring, K.J. Laidler, The theory of rate processes, McGraw-Hill, 1941.
- [7] H. Eyring, The activated complex in chemical reactions, J. Chem. Phys. 3 (1935) 107–115.
- [8] H. Eyring, A.E. Stearn, The Application of the Theory of Absolute Reaction Rates to Proteins., Chem. Rev. 24 (1939) 253–270.
- [9] D.G. Truhlar, A.D. Isaacson, B.C. Garrett, Generalized transition state theory, Theory Chem. React. Dyn. 4 (1985) 65–137.
- [10] B.C. Garrett, D.G. Truhlar, Generalized transition state theory. Bond energy-bond order method for canonical variational calculations with application to hydrogen atom transfer reactions, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 4534–4548.
- [11] D.G. Truhlar, B.C. Garrett, Variational transition state theory, Annu. Rev. Phys. Chem. 35 (1984) 159–189.

- [12] R.T. Skodje, D.G. Truhlar, B.C. Garrett, A general small-curvature approximation for transition-state-theory transmission coefficients, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 3019–3023.
- [13] B.C. Garrett, D.G. Truhlar, Variational transition state theory. Primary kinetic isotope effects for atom transfer reactions, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2559–2570.

Métodos Experimentales

1. Introducción

Para el estudio de la oxidación de compuestos orgánicos volátiles derivados de Azufre (COVS's) iniciada por radicales atmosféricos se emplearon cámaras de simulación atmosférica, diseñadas para emular las condiciones en las que las reacciones ocurren en la troposfera.

Los reactores de simulación atmosférica presentan numerosas ventajas, entre ellas, la posibilidad de llevar a cabo experimentos en condiciones atmosféricas, es decir, bajas concentraciones de reactivos y presión atmosférica. Los reactores empleados en conjunto con los sistemas de detección apropiados nos permitieron determinar constantes de velocidad para las reacciones de oxidación estudiadas en este trabajo. A continuación, se presentan los diferentes sistemas empleados y la metodología procedimental para cada uno de ellos.

2. Cámaras de simulación atmosféricas colapsables

Las cámaras colapsables, reactores o también llamadas "cámaras de smog" son compartimentos de película de teflón o tedlar en forma de "bolsa de té" de capacidad variable, estas cámaras son especialmente adecuadas para determinaciones en fase gaseosa

a presión atmosférica, debido a que son de material relativamente inerte, evitando posibles reacciones con las paredes. Además, son livianas, fáciles de maniobrar, llenar y evacuar. Su principal desventaja es que no cuentan con sistema de termostatación.

En este trabajo de tesis se han utilizado cámaras de película de teflón altamente transparentes a la radiación UV-visible. Las cámaras tienen un volumen total de 80 L (**Figura 1**) y dos entradas de teflón de alta densidad (una válvula para la carga de los gases al interior del reactor y la otra, provista de un *septum*, que funciona como puerto de muestreo). Las determinaciones experimentales en que se usó este tipo de cámaras fueron hechas en el Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC) de la Universidad Nacional de Córdoba (UNC).

2.1. Sistema de Manipulación de Gases

Para la purificación e introducción de las muestras al interior del reactor es necesario un sistema de vacío, que está constituido por líneas de vidrio *pyrex* (**Figura 2**) con balones calibrados de distintas capacidades (243,6 y 489,8 cm³). Las secciones de la línea están conectadas entre sí y con el exterior mediante llaves con asiento de *viton* y llaves de tipo *rotulex* para conectar los tubos que contienen los reactivos líquidos. El vacío de la línea se logra mediante una bomba mecánica rotatoria de alto vacío y se mide con un manómetro de capacitancia electrónico del tipo MKS con un intervalo de medida entre 0-1000 Torr.

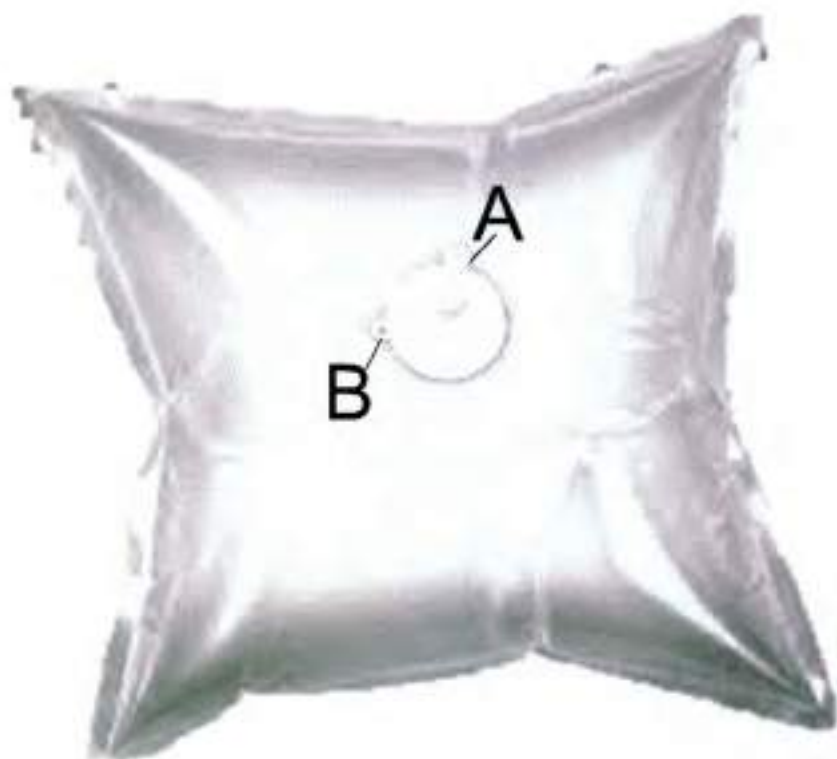


Figura 1. Cámara colapsable de Teflón: (A) válvula para carga de los gases. (B) puerto de muestreo.

Las muestras líquidas son introducidas a los balones de la línea por expansión del vapor que se encuentra en equilibrio con el líquido y su concentración se estima por la diferencia de presión usando la aproximación de los gases ideales. Una vez que la muestra se encuentra en la línea, es arrastrada dentro de la cámara colapsable con nitrógeno o aire sintético de alta pureza hasta completar el volumen total de la cámara. El flujo total conducido hacia la cámara fue medido con un controlador de flujo másico MKS 1179A de 2000 centímetros cúbicos por minuto (CSSM).



Figura 2. Sistema de vacío usado para manipulación de gases.

2.2. Cámara de Fotólisis

La cámara de fotólisis permite generar las especies oxidantes (átomos de Cl) que reaccionarán luego con la serie de compuestos orgánicos volátiles de azufre (COVS's) en estudio. La cámara de fotólisis utilizada en este trabajo consiste en una caja cúbica de madera de 1,2 m de longitud por lado, con las caras internas cubiertas por láminas de película de aluminio. Como fuente de radiación la cámara cuenta con 6 lámparas fluorescentes que emiten a 254 nm de longitud de onda de máxima (Philips 30W de potencia) y 6 lámparas negras de 360 nm de longitud de onda de máxima emisión (Philips 30W de potencia). Cada lámpara está conectada a un interruptor de manera individual, lo que permite controlar la cantidad de radiación de acuerdo con lo requerido para cada

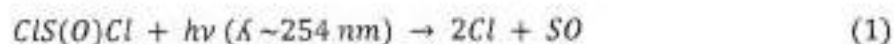
experimento. El reactor de teflón con los COV's y el precursor del oxidante se introduce dentro de esta cámara de fotólisis, luego se encienden las lámparas en un intervalo de tiempo determinado para iniciar la reacción de interés



Figura 3. Cámara de Fotólisis

2.1. Generación de Especies Reactivas

Los radicales Cl fueron generados a partir de la fotólisis con lámparas fluorescentes ($\lambda_{\max}=254\text{nm}$) de cloruro de tionilo (ClS(O)Cl).



2.2. Sistema de Obtención de Muestras: Micro-Extracción en Fase Sólida (SPME)

2.2.1. Transferencia Matriz-Fibra

La microextracción en fase sólida (SPME, *Solid Phase Micro-Extraction*) es un método de extracción del analito de la matriz que conforma la muestra, mediante el equilibrio de partición entre el analito y la fase estacionaria o fase polimérica [1-3] según la ecuación.

$$n = \frac{K_{fs} \times V_f \times V_s \times C_0}{K_{fs} \times V_f + V_s} \quad (2)$$

donde n es el número de moles extraído del analito, K_s es la constante de distribución del analito entre la fibra y la matriz de la muestra, V_f es el volumen de la fibra, V_s es el volumen de la muestra y C_0 es la concentración inicial del analito en la muestra.

Cuando el volumen de la muestra es muy grande, se cumple que $(K_s \times V_f) \ll V_s$, entonces la ecuación (2) se transforma en:

$$n = K_{fs} \times V_f \times V_s \times C_0 \quad (3)$$

De esta manera, la cantidad de analito extraída es directamente proporcional a la concentración inicial presente en la muestra e independiente del volumen de la muestra. Esta técnica posee las siguientes ventajas: un costo relativamente bajo, ya que la fibra puede utilizarse para varios experimentos, el volumen de la muestra requerida es pequeño, no se requieren solventes orgánicos para la preconcentración, se puede utilizar la fibra para mediciones de campo ya que es fácil de transportar y permite trabajar con muestras poco volátiles [1-4].

En este trabajo se utilizó una fibra gris de 30 μm de diámetro y 1 cm de longitud, de tipo DVB / CAR / PDMS provista por *Supelco*®, adecuada para extraer compuestos polares. La temperatura máxima de uso fue de 220°C. En la **Figura 4** se muestra un esquema de la

jeringa conteniendo la microfibrá, la toma y preconcentraci3n de la muestra, para su posterior detecci3n por cromatografíá gaseosa.

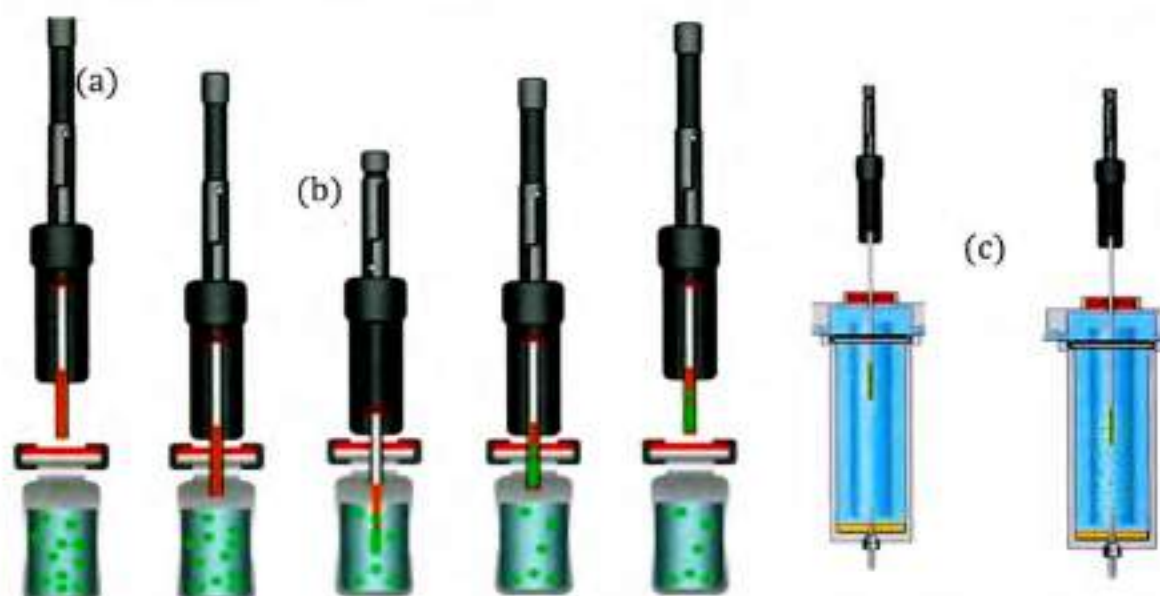


Figura 4. (a) Jeringa conteniendo la microfibrá. (b) Toma y preconcentraci3n de la muestra. (c) desorción en el inyector

2.2.2. Desorción de los Analitos por Efecto de la Temperatura en un Cromatógrafo de Gases

Al acoplar la técnica de SPME a la cromatografíá gaseosa, se desorben los analitos como consecuencia del efecto de la temperatura. Así, al aumentar la temperatura, los analitos adsorbidos a la fibra serán transportados al interior de la columna por el flujo del gas "Carrier".

La desorción de la muestra en el inyector del cromatógrafo de gases se realizó en la modalidad "Split" (con divisi3n del caudal) para todos los experimentos realizados. De esta manera se ha asegurado una buena intensidad de la seál cromatografíca, a pesar de trabajar con una baja concentraci3n de analitos en el interior del reactor.

El diámetro del inserto del inyector debe ser específico para trabajar con la técnica de SPME, con un diámetro comparable al diámetro de la fibra, así se asegura una transferencia rápida y eficiente de los analitos desde el inyector a la columna. Esto se logró trabajando con un *liner* o inserto comercializado por la firma Sigma-Aldrich para inyecciones vía SPME.

Una última variable para tener en cuenta es el tiempo que se toma para la desorción de los analitos en el inyector y la temperatura de este, ya que esto puede ser una fuente de error significativa.

2.2.2.1. *Derivatización de Productos en SPME*

La derivatización, es un proceso que consiste en modificar químicamente un compuesto para producir un derivado con nuevas propiedades que faciliten o permitan su análisis. [5]

La reacción de acilación es la conversión de compuestos que contienen hidrógenos activos como -H, -SH y -NH en ésteres, tioésteres y amidas mediante la acción de un ácido carboxílico o un derivado de un ácido carboxílico. En aplicaciones cromatográficas, la reacción de derivatización se usa principalmente para convertir el compuesto en estudio en derivados, estos proveen una información muy valiosa para dilucidar la estructura de la molécula. En este trabajo se ha utilizado como agente derivatizante el reactivo PFBHA (o-(2,3,4,5,6-pentafluorobencil) clorhidrato de hidroxilamina). Los derivados obtenidos (oximas) resultan útiles en aplicaciones de Espectrometría de Masas, ya que aumenta la señal del detector e incrementa la sensibilidad al aumentar el peso molecular [3,5,6]. Las oximas formadas en la derivatización con PFBHA son volátiles y estables a altas

temperaturas, y se han modificado los patrones de fragmentación del compuesto en estudio, lo que permitiría un mejor análisis de identificación o cuantificación por CG.

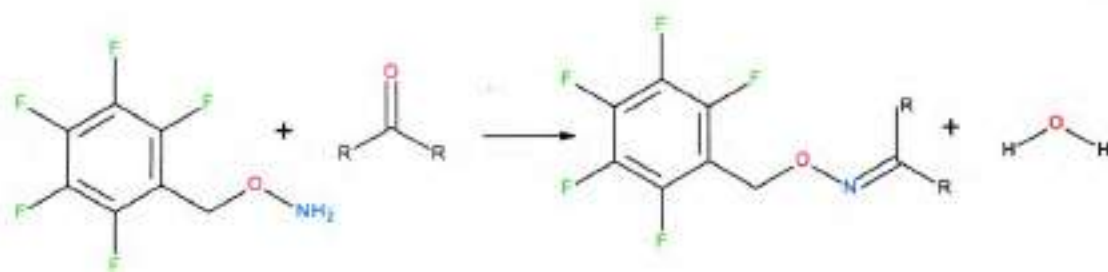


Figura 5. Derivatización para la formación de oximas mediante la reacción de PFBHA con un compuesto carbonilo

2.3. Sistemas de Detección y Caracterización

2.3.1. Cromatografía Gaseosa con Detector de Ionización de Llama (GC-FID)

La cromatografía gaseosa es una técnica que permite la separación, identificación y cuantificación de analitos en una muestra. La muestra ingresa a través de un inyector al interior de la columna cromatográfica donde se producirá el fenómeno de separación. Como fase móvil o *carrier* se emplea un gas inerte que no interacciona con los analitos de la muestra y proporciona un medio adecuado para que la muestra ingrese al sistema de detección. En nuestro sistema se utilizó nitrógeno de alta pureza como gas *carrier*. Las columnas cromatográficas pueden ser: empaquetadas o de relleno y capilares [7]. En este trabajo de tesis se utilizó una columna capilar Rtx-5 DHA (*Restek*, 5m × 0,25mm × 1,0 μm), debido a que mostró tener mayor eficiencia en la separación de los analitos estudiados.

El sistema de detección utilizado fue el detector de ionización de llama (FID, *Flame Ionization Detector*) que consiste en un quemador donde se piroliza la muestra con una llama de oxígeno e hidrógeno. Durante el pirólisis de la muestra se producen cationes y

electrones, que son conducidos mediante un campo eléctrico (200 – 300 V entre electrodos) hacia el colector. Cuantos más carbonos tenga la molécula en estudio, más fragmentos se producirán y más sensible será el detector al compuesto. Finalmente, la corriente generada es amplificada para producir la respuesta. El detector FID es sensible a los enlaces C-H de los compuestos orgánicos y es uno de los detectores más extensamente utilizados dado su alto intervalo de aplicación (sensible a casi todos los compuestos orgánicos). Cuando un compuesto eluye y llega al sistema de detección, este puede ser identificado por su tiempo de retención en el interior de la columna y su concentración medida por el área de la señal cromatográfica que genera. El área de la señal cromatográfica será proporcional a la concentración de los compuestos orgánicos analizados. El estudio de la cinética de los tioles en este trabajo se realizó con un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014B con detección por ionización de llama ubicado en el departamento de fisicoquímica del INFICQ-UNC (Figura 6).



Figura 6. Cromatógrafo de gases con detección por ionización de Llama (Shimadzu GC-2014B)

2.3.2. Cromatografía Gaseosa con Detector de Espectrometría de Masas (GC-MS)

Para la identificación de productos de degradación de la reacción de una serie de compuestos azufrados con átomos de Cl se utilizó cromatografía gaseosa acoplada a

espectrometría de masas como sistema de detección. La espectrometría de masas es una técnica analítica que permite estudiar compuestos de diferente naturaleza y obtener información cualitativa y/o cuantitativa. Mediante el análisis por espectrometría de masas es posible obtener información del peso molecular del compuesto, y analizando los patrones de fragmentación obtener información estructural del mismo, o simplemente detectar su presencia y/o cuantificar su concentración [8]. Para esto es necesario ionizar las moléculas de los analitos que son previamente separados por la columna cromatográfica, y así obtener los iones formados en fase gaseosa. Este proceso tiene lugar en la fuente de ionización, en nuestro sistema se utilizó la ionización por impacto electrónico (EI), en esta modalidad se bombardean las moléculas con electrones de una cierta energía, capaces de provocar la emisión estimulada de un electrón de las moléculas y así ionizarlas.

Además de las moléculas ionizadas o iones moleculares (M^+), también se forman fragmentos de iones debido a la descomposición de los iones moleculares con exceso de energía. El tipo y proporción relativa de cada uno de estos fragmentos es característico de las moléculas analizadas y de las condiciones del proceso de ionización. Una vez ionizadas las moléculas, se aceleran y se conducen hacia el sistema de detección mediante campos eléctricos o magnéticos. La velocidad alcanzada por cada ión será dependiente de su masa. La detección consecutiva de los iones formados a partir de las moléculas de la muestra, suponiendo que se trate de una sustancia pura, produce el espectro de masas de la sustancia, que es diferente para cada compuesto químico y que constituye una identificación prácticamente inequívoca del compuesto analizado. El equipo utilizado para esta tesis fue el Cromatógrafo de masas Shimadzu GC-MS QP 5050 ubicado en el departamento de química orgánica del INFIQC-UNC (**Figura 7**) con una columna capilar DB-5 MS 30 m de longitud y 0,12 mm de diámetro, que está provisto de un analizador del tipo

cuadrupolo. Este analizador consiste en un dispositivo formado por cuatro barras cilíndricas dispuestas paralelamente, sobre las que se aplica una corriente continua, de tal forma que las barras diagonalmente opuestas tienen el mismo potencial. A la corriente continua se le superpone una radiofrecuencia, que actúa alejando los iones de las barras cuando se encuentran a punto de colisionar con las mismas. Esto se hace de tal modo que los iones se dirigen a lo largo del cuadrupolo realizando oscilaciones completas. La trayectoria es única para cada relación m/z , de esta manera el cuadrupolo actúa como filtro y determina los iones que irán al detector.



Figura 7. Cromatógrafo de gases con detección por espectrometría de masas (Shimadzu GC-MS QP 5050).

Los iones que llegan al detector producen una señal eléctrica que es procesada, amplificada y enviada a una computadora. El registro obtenido se denomina *espectro de masas* y representa las abundancias iónicas obtenidas en función de la relación m/z de los iones detectados. Mediante el uso de la espectrometría de masas, si se mantienen constantes las condiciones experimentales de ionización, se obtiene un patrón de fragmentación característico de dicha molécula. De esta manera se genera el espectro de masas de cada constituyente. Comparando el espectro obtenido con los de una biblioteca

de espectros, o con los espectros de masas de compuestos puros de referencia, es posible identificar la sustancia en estudio.

3. Cámaras de Simulación Atmosférica de Paso Múltiple

En este trabajo se utilizaron cámaras de simulación atmosférica o foto-reactores de paso múltiple de cuarzo de 480L y 1080L situados en la Universidad de Wuppertal, Alemania. Las cámaras están formadas por cilindros de cuarzo de 0,47m de diámetro interno y 5mm de espesor de pared, sellados en ambos lados por paredes de aluminio. Los cilindros tienen una longitud total de 3m y 6,2m para los reactores de 480L y 1080L respectivamente. Las cámaras están rodeadas por dos tipos de lámparas dispuestas en paralelo, que emiten a una longitud de onda (λ) máxima de 360 nm (Philips TL 0,5 W) y 254 nm (Philips TUV 40W).

Las cámaras operan a una presión máxima de 1000 mbar asistida por una bomba turbo molecular para el evacuado de los gases, que alcanza un vacío de hasta 10^{-3} mbar. Por otro lado, dicha cámara posee ventiladores de teflón que permiten homogeneizar los reactantes y puertos de inyección ubicados en los extremos de la cámara. Además, la cámara de 1080L posee un sistema de regulación de temperatura interno en el intervalo de 288-313 K. En las **Figura 8** y **Figura 9** se presentan un esquema y fotografías de la cámara y sus componentes.

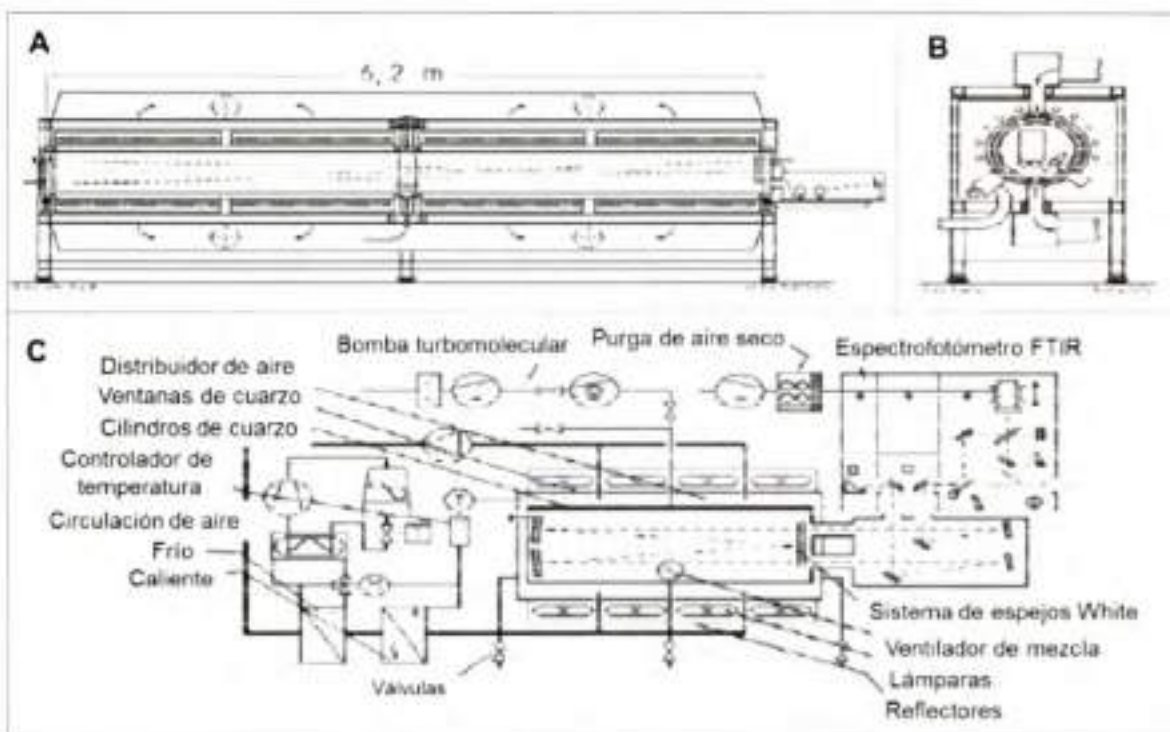


Figura 8. Esquema de la cámara de simulación atmosférica de paso múltiple de cuarzo de 6,2 m con detección por espectroscopia FTIR in situ. A vista transversal, B vista frontal y C vista superior con los componentes de esta [9].

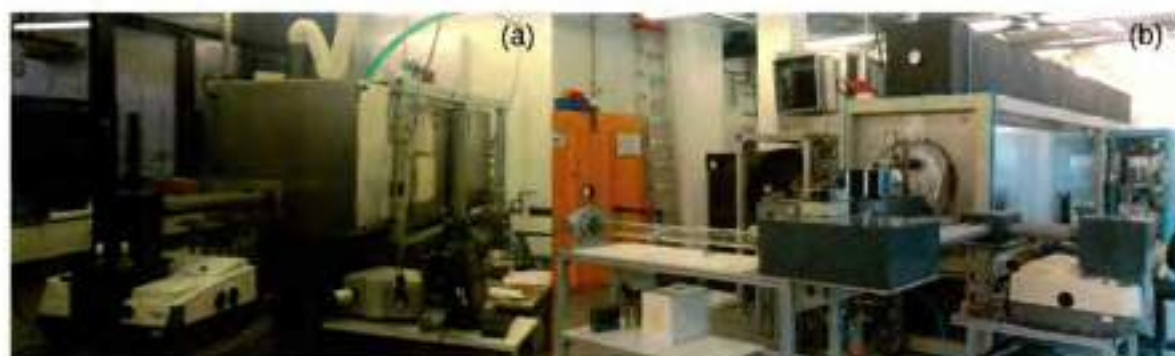


Figura 9. Fotografías de la cámara de simulación atmosférica de paso múltiple de cuarzo de (a) 3m - 480L y 6,2m - 1080L con detección por espectroscopia FTIR in situ.

3.1. Sistema de Detección y Caracterización

3.1.1. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) "in situ"

Se utilizó la técnica espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para el monitoreo de las especies, acoplada a una serie de espejos que conduce el haz de radiación dentro de la cámara permitiendo el monitoreo de las reacciones *in situ* (Figura 10a). Además, en los extremos interiores de la cámara están ubicados espejos de reflexión múltiple tipo *White* (Figura 10b), en consecuencia, el paso óptico de la radiación infrarroja (IR) se aumenta de 3m a 48,11m y de 6,2m a 484,7m en las cámaras de 480L y 1080L, respectivamente. Esto permite trabajar a concentraciones en el orden de las partes por millón (ppm) simulando así condiciones de atmósfera cuasi -real.

La cámara de 480L cuenta con un espectrómetro FTIR *Thermo Nicolet Magna 520y* la cámara de 1080L con un espectrómetro FTIR *Thermo Nicolet Nexus*, ambos equipados con un detector de Mercurio-Cadmio-Telurio (MCT) refrigerado con nitrógeno líquido (77K). El espectrómetro FTIR funciona registrando simultáneamente todas las frecuencias del espectro infrarrojo, desde $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Este registro se realiza cuando la luz policromática de la fuente luminosa infrarroja con la misma intensidad y banda de frecuencias se transforma en todo momento por medio de un interferómetro a un interferograma, el cual es una función del tiempo. Esta transformación se realiza mediante la división del haz incidente en dos haces que se mueven por vías diferentes, para luego recombinarse en el detector, lográndose una radiación modulada. La radiación modulada atraviesa la muestra donde es absorbida selectivamente, dependiendo de las vibraciones de excitación de esta. El detector capta la luz emergente registrándolo como interferograma, transformando las señales ópticas a eléctricas, y luego los registra en una computadora. Esta última, decodifica la información sobre las frecuencias contenida en el interferograma utilizando la operación matemática conocida como transformada de

Fourier, obteniéndose de esta manera las frecuencias aisladas que generan los espectros infrarrojos.

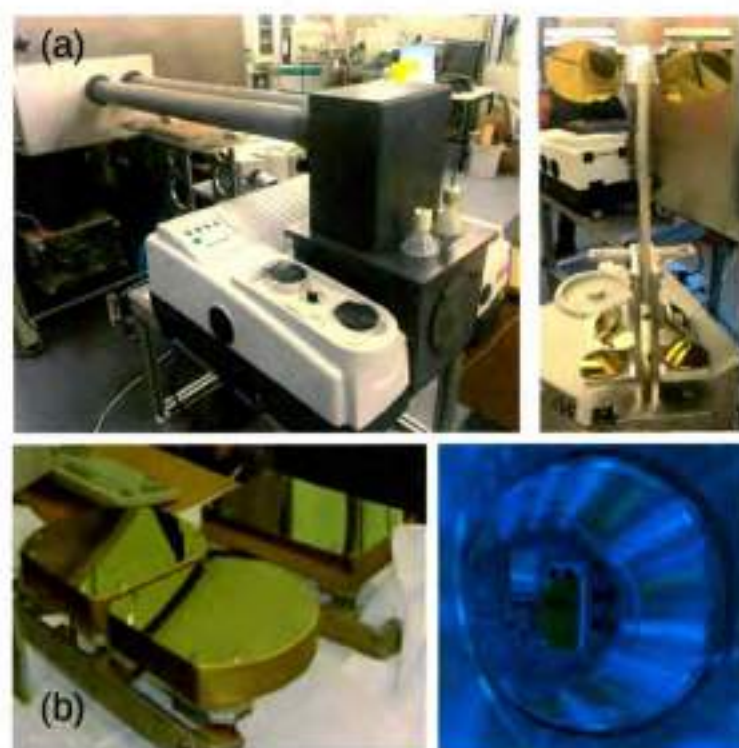


Figura 10. Espejos de conducción del haz infrarrojo hacia el reactor (a) y Espejos de reflexión tipo "White" (b)

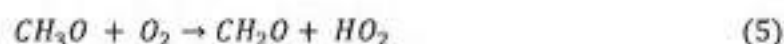
3.2. Generación de Especies Reactivas

Para el estudio de las reacciones de una serie de COVS's en la cámara de simulación atmosférica es necesario introducir especies precursoras (no reactivas) de estos oxidantes en la cámara junto con los analitos. El objetivo es generar los oxidantes "*in-situ*" y extraer información de la reacción a medida que transcurre. Solo en el caso de la oxidación iniciada por moléculas de O_3 se generó la especie reactiva antes de introducirla al reactor.

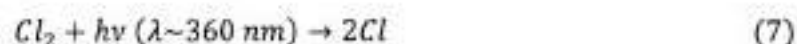
Las moléculas de O_3 fueron generadas usando un ozonizador comercial. Este equipo genera el O_3 aplicando una descarga eléctrica sobre un flujo constante de oxígeno

molecular. Esta descarga genera átomos de oxígeno que reaccionan con oxígeno molecular y produce el O_3 . El flujo de salida del ozonizador está conectado directamente con el reactor, de manera que entre en contacto con la muestra una vez se forme.

Los radicales OH fueron generados por la fotólisis de mezclas de nitrato de metilo (CH_3ONO) / aire sintético con lámparas fluorescentes ($\lambda_{max}=360nm$).

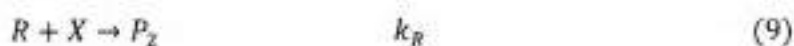
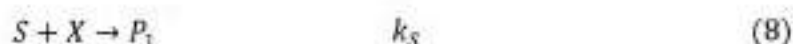


Los átomos de Cl fueron generados a partir de cloro molecular (Cl_2), utilizando lámparas fluorescentes ($\lambda_{max}=360nm$) (7).



4. Análisis Cinético: Método de Velocidades Relativas

El método utilizado para obtener las constantes de velocidad de las reacciones estudiadas en esta tesis fue el método de velocidades relativas [10]. Este consiste en obtener la constante de velocidad de reacción del compuesto de interés con un oxidante determinado a través de mediciones relativas a una reacción de referencia. Esto requiere un compuesto de referencia cuya constante de velocidad de reacción con el agente oxidante de interés sea bien conocida. Por lo tanto, en este método se tiene dos reacciones que compiten entre sí por el oxidante (8) y (9).



Donde S y R son las especies que reaccionan con el oxidante X, P₁ y P₂ son los productos de reacción, en tanto que k_S y k_R son las constantes de velocidad de las reacciones 3.8 y 3.9, respectivamente.

De la disminución de las concentraciones de las especies S y R se pueden obtener la relación entre las constantes de velocidades k_S/k_R .

Considerando que la disminución en las concentraciones de S y R durante el experimento sólo se debe a las reacciones con el oxidante (X), se obtienen las siguientes ecuaciones cinéticas diferenciales.

$$\frac{-d\ln[S]}{dt} = k[X] \quad (10)$$

$$\frac{-d\ln[R]}{dt} = k[X] \quad (11)$$

Integrando las ecuaciones (10) y (11) desde el tiempo $t=0$ hasta un tiempo t , se obtienen,

$$\ln[S]_t = -k_S \int_0^t [X] dt + \ln[S]_0 \quad (12)$$

$$\ln[R]_t = -k_R \int_0^t [X] dt + \ln[R]_0 \quad (13)$$

Reordenando las ecuaciones (12) y (13) se obtienen,

$$\ln[S]_0/[S]_t = k_S \int_0^t [X] dt \quad (14)$$

$$\ln[R]_0/[R]_t = k_R \int_0^t [X] dt \quad (15)$$

En condiciones estacionarias de concentración del oxidante X e igualando las ecuaciones (14) y (15), se obtiene la expresión de la cinética de la reacción de interés relativa a una reacción de referencia:

$$\ln([S]_0/[S]_t) = \frac{k_S}{k_R} \ln([R]_0/[R]_t) \quad (16)$$

Así, graficando $\ln([S]_0/[S]_t)$ en función de $\ln([R]_0/[R]_t)$ se obtendrá una línea recta, cuya pendiente ($m=k_S/k_R$) representa la relación entre las constantes de velocidad de la reacción de interés (k_S) y de la reacción de referencia (k_R). Como el valor de k_R se conoce, se puede determinar k_S mediante la ecuación (17). Es importante realizar este análisis usando varios compuestos de referencia (R) para evitar sesgar el valor de la constante del compuesto de interés.

$$k_S = k_R \times m \quad (17)$$

El error de la constante de velocidad determinada a través de este método puede calcularse con la siguiente ecuación:

$$\Delta k_S = \left(\frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta k_R}{k_R} \right) \times k_S \quad (18)$$

Donde Δm , corresponde al error obtenido a través del ajuste por análisis de cuadrados mínimos en la representación de $m=k_S/k_R$ de la ecuación (16) y Δk_R corresponde

al error en la constante de velocidad del compuesto de referencia utilizado (obtenido de literatura) y k_2 es la constante de velocidad determinada de la reacción en estudio. La ecuación (18) fue utilizada para calcular los errores en todas las determinaciones de las constantes de velocidad obtenidas en esta tesis.

El uso del método relativo tiene las siguientes ventajas:

- Las mediciones de las constantes de velocidad tienen buena precisión comparada con las obtenidas a través del método absoluto (mediante la cual se determina de manera absoluta la constante de velocidad de una reacción química), debido a que sólo es necesario medir las concentraciones relativas de los reactantes.
- El agente oxidante, el cual generalmente es un radical, no necesita ser monitoreado en estos experimentos. Solo es necesario monitorear el compuesto en estudio y el de referencia, los cuales son moléculas orgánicas estables.
- Los experimentos realizados mediante este método pueden llevarse a cabo en condiciones similares a las atmosféricas, esto implica bajas concentraciones de los reactantes.

El compuesto de referencia a escoger idealmente debe presentar las siguientes características:

- La constante de velocidad de la reacción del compuesto de referencia con el agente oxidante debe ser de un orden de magnitud comparable $0,2 \leq k_1/k_2 \leq 5$, de manera que el reactante de interés y el compuesto de referencia compitan en los experimentos de cinética con el oxidante.

- La constante de velocidad de reacción del compuesto de referencia con el oxidante debe estar determinada experimentalmente, con diferentes técnicas y debe ser reproducible.
- El compuesto de referencia debe producir una señal intensa y reproducible en el sistema de detección utilizado.
- Si se utiliza para el análisis el sistema de detección de cromatografía gaseosa, el compuesto de referencia y el compuesto en estudio deben tener tiempos de retención diferentes, de manera a evitar solapamientos.
- Si se utiliza para el análisis el sistema de detección por espectroscopia infrarroja, el espectro del compuesto de referencia (o al menos la banda IR a monitorear) no debe superponerse con las bandas del espectro del compuesto en estudio, o con los posibles productos de reacción.

4.1. Corrección por Fotólisis y Deposición en las Paredes de la Cámara

La expresión general del método relativo se basa en la presunción que las especies reactivas S y R reaccionan únicamente con el agente oxidante, por lo tanto, debe considerarse la pérdida de especies reactivas por fotólisis y la deposición en las paredes de la cámara.

Para verificar la posible pérdida de concentración en el COVS por fotólisis, se introduce al reactante y al compuesto de referencia, en ausencia de la especie precursora del agente oxidante y se los expone durante un tiempo igual al usado durante una determinación cinética, verificando si existe o no variaciones en la concentración del

reactante y el compuesto de referencia en función al tiempo. En caso de pérdida por fotólisis, esta debe ser incorporada en la expresión del método relativo.

Para determinar la pérdida por deposición en las paredes se sigue el mismo procedimiento que en las pruebas de pérdida por fotólisis, con las lámparas apagadas, la disminución en la concentración solo podrá ser causada por la deposición el analito en las paredes del reactor.

En caso de evidencia de pérdida de concentración del COVS debido a fotólisis o deposición en las paredes la ecuación (16) se debe agregar un término de corrección de la siguiente manera:

$$\ln([S]_0/[S]_t) - (k_{fotS} + k_{ws}) = \frac{k_S}{k_R} \ln([R]_0/[R]_t) \quad (19)$$

Donde k_{fotS} y k_{ws} son las constantes de primer orden de pérdida por fotólisis y deposición en las paredes del COVS's de interés, respectivamente.

Es posible también la pérdida de concentración del COVS's debido a reacciones a oscuras con el compuesto de referencia y/o compuesto generador de especie oxidante. Para verificar esta pérdida se introduce la mezcla de las tres especies en la cámara y se sigue el cambio en la concentración de las especies en función del tiempo en ausencia de fotólisis. En el caso de observar una pérdida aparente lo apropiado es cambiar en compuesto de referencia y/o compuesto generador de especie oxidante, aunque también es posible descontar esta pérdida al valor del coeficiente de velocidad observado.

4.2. Obtención de Datos Cinéticos Utilizando SPME y GC-FID

Previo a iniciar los experimentos cinéticos, muestras puras del COVS de interés y del compuesto de referencia se exponen a la fibra SPME y se identifican por su tiempo de retención al eluir a través de la columna cromatográfica. El objetivo es optimizar las condiciones en el GC-FID de manera que el COVS de interés y el compuesto de referencia tengan una separación cromatográfica suficiente para que sus señales no se superpongan, y en consecuencia, su identificación y seguimiento en el tiempo durante los experimentos cinéticos sean inequívocas.

Luego de llevar el analito, compuesto de referencia y el precursor de la especie oxidante (mezcla de reacción) dentro de la cámara colapsable y llenar hasta su máxima capacidad con N_2 . Se toma una muestra usando la fibra SPME y se inyecta en el cromatógrafo de gases. Dentro del cromatógrafo la mezcla analito-referencia es separada por su tiempo de retención en la columna, y a la señal cromatográfica de cada especie es calculada su área bajo la curva. Como las áreas cromatográficas son proporcionales a la concentración, para una determinada mezcla analito-referencia la relación entre el área es proporcional a la relación de las concentraciones dentro de la cámara colapsable durante la reacción. Antes de la primera fotólisis el proceso de muestreo con la fibra SPME es repetido tres o cuatro veces hasta obtener la concentración inicial promedio antes de iniciada la reacción (base). Luego la reacción es iniciada con el encendido de las lámparas, para seguir el decaimiento en la concentración del analito y el compuesto de referencia, se toman muestras con la fibra SPME y se inyectan al cromatógrafo cada vez que se encienden las lámparas. Las áreas del COVS y del compuesto de referencia fueron utilizadas para determinar las constantes de velocidad de la reacción de interés utilizando la ecuación del método relativo (16) y (17).

4.3. Obtención de Datos Cinéticos mediante la Técnica Relativa a Través de Espectroscopia FTIR

Previo a los experimentos cinéticos, se colecta el espectro infrarrojo del COVS de interés, que luego es comparado con espectros de los compuestos disponibles que puedan ser usados como compuesto de referencia necesario para el método. El objetivo es encontrar un compuesto de referencia cuyo espectro infrarrojo permita discriminar sus bandas de las del COVS de interés.

Se colectan espectros de la mezcla analito, referencia y precursor de especie oxidante, antes y después de encender las lámparas del reactor. Con el fin de registrar los cambios en los espectros en el intervalo de tiempo en que se fotoliza. Una vez registrados todos los espectros infrarrojos de la reacción, estos se analizan con el programa OMNIC. Se selecciona una región del espectro, del COVS's que se analiza, que no se superponga con alguna banda del compuesto de referencia o producto emergente. Este software permite obtener la relación entre la intensidad del espectro de referencia almacenado en la base de datos (compuesto a estudiar o de referencia) y los espectros infrarrojos de la mezcla de reacción (analito + referencia), arrojando un factor de sustracción (f_s). Este factor de sustracción indica la relación de concentraciones que existe entre el espectro obtenido en el experimento cinético y el espectro de referencia del COVS de interés o del espectro del compuesto de referencia.

De esta manera, se obtienen distintos f_s , tanto para el COVS de interés como para el compuesto de referencia, a medida que avanza la reacción con la especie oxidante estos factores deberán disminuir. Entonces, la concentración de los compuestos en un tiempo t (C_t) será:

$$C_t = f_s \times C_{COVS} \quad (20)$$

De la pendiente del gráfico obtenido partir del logaritmo natural de las concentraciones obtenidas de esta manera para el COVS de interés y el compuesto de referencia de acuerdo con la ecuación (16) se obtiene la relación entre las constantes de velocidad de la reacción de interés y de la reacción de referencia. Este tipo de gráfico se obtuvo para cada experimento cinético, de cuya pendiente ($m=k_s/k_r$), se obtiene la constante de velocidad de la reacción de interés (k_s) (17). En la **Figura 11** se presenta un ejemplo del gráfico obtenido en la determinación del coeficiente de velocidad usando el método relativo.

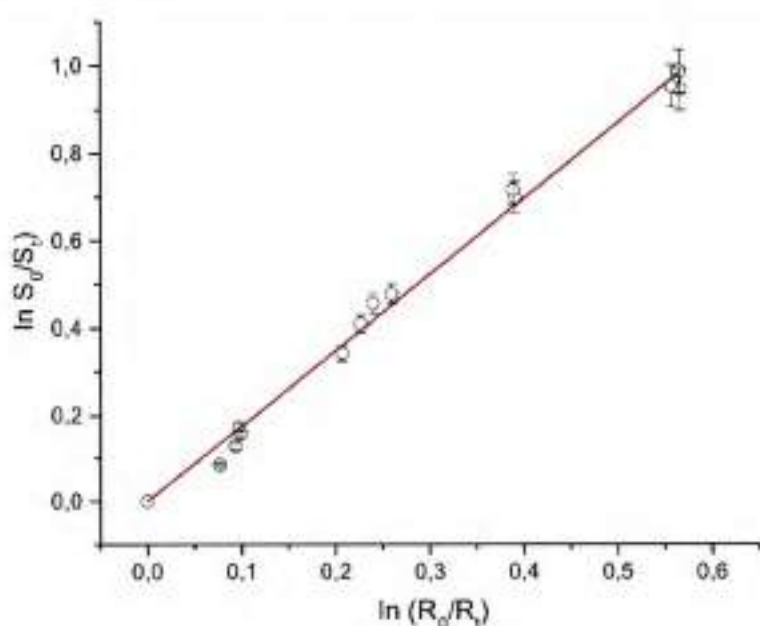


Figura 11. Ejemplo de la representación gráfica empleada para determinar la constante de velocidad de una reacción mediante el método relativo.

5. Análisis Cualitativo y Cuantitativo de Productos de Reacción

5.1. Identificación de los Productos Mediante Derivatización con SPME y GC-MS como Técnica de Detección

Para la identificación de los productos de degradación de los compuestos orgánicos volátiles derivados de azufre (COVS), se utilizó un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas. Esta técnica es ampliamente utilizada debido a la capacidad de separación de la cromatografía, así como su gran sensibilidad y capacidad de aportar información estructural del compuesto en estudio.

Para la identificación de productos es importante proponer previamente un mecanismo general basado en la información disponible para especies similares, de manera que la identificación se reduce a una búsqueda de posibles productos. De acuerdo con los productos identificados se propone un mecanismo y el camino de reacción más importante para la oxidación del COVS

En el sistema experimental utilizado, el COVS fue introducido en el reactor colapsable de 80L junto con el precursor de la especie reactiva (átomos de Cl) en un medio de aire sintético. A medida que estas especies reaccionan, se forman productos que se separan por cromatografía de gases. El cromatograma obtenido permite observar la formación de productos de reacción a medida que esta avanza. Luego, con el espectro de masas de cada producto se asigna una identidad al mismo. El espectrómetro de masas utilizado para el desarrollo de este trabajo está provisto de dos bibliotecas (NIST107 y NIST21). La fiabilidad en la identificación del compuesto lo proporciona el índice de similitud o *match* (en una escala de 0 a 100), que es una expresión cuantitativa de la diferencia entre el espectro de una sustancia desconocida y el espectro de una sustancia cuya identidad se conoce. El software calcula la diferencia de intensidades de cada una de las bandas espectrales a una

m/z dada, de forma que el índice de similitud se incremente cuando la diferencia entre los valores es menor. Así, dos espectros que son iguales tienen un índice de similitud de 100.

5.2. Identificación de los Productos de Reacción con Detección por Espectroscopia FTIR

La técnica de identificación por espectroscopia infrarroja está basada en la interacción entre la radiación infrarroja y los compuestos químicos.

En la región infrarroja media ($4000-400$) cm^{-1} las moléculas poseen una serie de frecuencias de vibración que son característicos de cada compuesto y, por lo tanto, pueden ser utilizados para identificarlos y cuantificarlos. El espectro IR se compone de dos regiones principales: por encima de 1500 cm^{-1} se encuentran las bandas de absorción asignables a agrupamientos funcionales aislados, mientras que la región por debajo de 1500 cm^{-1} contiene bandas que son de utilidad para la caracterización de la molécula (zona de la huella dactilar). Las bandas que se encuentran en esta región se pueden utilizar para la asignación de grupos funcionales, y de esta forma acercarnos a la identificación estructural del compuesto en estudio, sin embargo, estas asignaciones sólo se podrán utilizar como una ayuda para la identificación, pero en ningún caso como prueba concluyente.

Al igual que en la identificación por GC-MS, previo a los experimentos de identificación de productos, se formula un mecanismo que nos acerque a las especies que se puedan formar como resultado de la oxidación iniciada por el correspondiente oxidante atmosférico.

La identidad de los productos formulados en el mecanismo propuesto se debe confirmar por comparación con el espectro de referencia de la sustancia pura. Se usa la base

de datos de espectros tomados en las mismas condiciones que el registro espectral o se toma el espectro a partir del compuesto puro que se considera como posible producto.

5.3. Cuantificación de los Productos de Reacción con Detección por Espectroscopia FTIR

Luego de realizar la identificación de productos de degradación de los COVS, cuando fue posible se realizó el análisis cuantitativo. Para realizar el análisis cuantitativo es necesario poder seleccionar una absorción perteneciente únicamente a la especie que se desea cuantificar y conocer la sección eficaz de dicha banda.

Se determinaron las concentraciones del COVS de interés y del producto formado, y se representaron en función del tiempo de reacción como se muestra en el gráfico de la **Figura 12**. En este gráfico se observa la disminución de la concentración del COVS de interés a medida que reacciona con un determinado oxidante y el incremento en la concentración de producto una vez iniciada la reacción.

Para calcular el rendimiento de los productos de reacción se representó la concentración del producto formado en función de la concentración del reactante consumido a cada tiempo de reacción. Este gráfico de rendimiento se muestra en la **Figura 13**. El ajuste lineal de los datos permitió obtener de la pendiente de la recta el rendimiento del producto de reacción. El error informado está asociado a 2σ de la desviación estándar de la regresión lineal combinada con las incertidumbres en las concentraciones del espectro de referencia. El rendimiento se puede expresar en porcentaje (%) al multiplicar el rendimiento obtenido por 100.

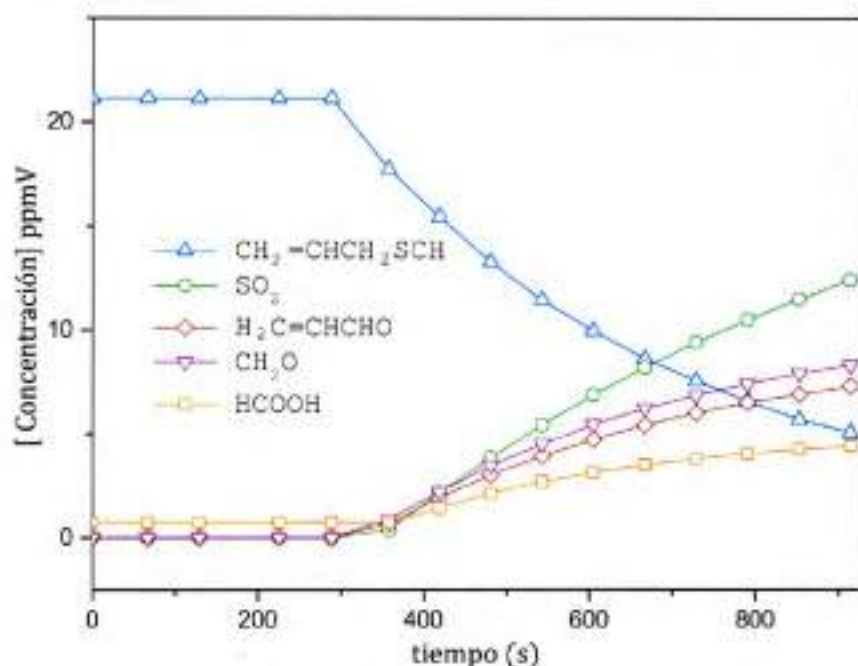


Figura 12. Ejemplo del gráfico del perfil de concentración del reactante (COVS) y un producto de reacción. El gráfico representa un ejemplo de una reacción de un COVS con radicales OH

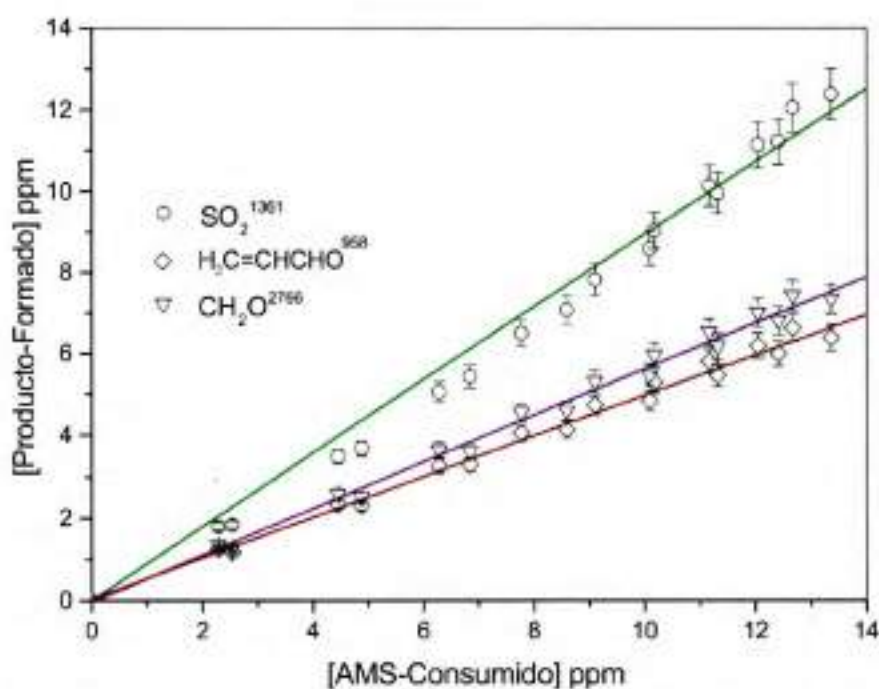
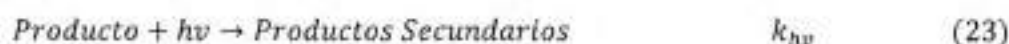


Figura 13. Ejemplo de un gráfico para la determinación del rendimiento de un producto de reacción, junto con los parámetros del ajuste lineal.

5.4. Corrección de los Rendimientos de Reacción por Reacciones Secundarias

Los productos formados pueden reaccionar con el oxidante en cuestión, fotolizarse o adsorberse en las paredes de la cámara, en estos casos, en el gráfico de rendimiento se notará una curvatura hacia abajo indicando pérdida en la concentración del producto formado. Mientras que, si se observa una curvatura hacia arriba indicaría principalmente formación secundaria del producto en cuestión (una formación secundaria ocurre cuando existen otras vías de formación de un determinado producto que no proviene de una reacción entre los reactantes iniciales).

Para verificar o corregir la posible pérdida de los productos formados debido a reacciones con la especie oxidante (X), pérdidas con la pared o por fotólisis se empleó el método propuesto por Tuazón y Col. [11].



Donde, Y_p es el rendimiento del producto de la reacción de interés (producto primario) con constante de velocidad k_1 , k_x es la constante de velocidad para la reacción del producto primario con la especie oxidante (X), k_{hv} es la constante de fotólisis del producto primario y k_w es la constante de pérdidas con la pared de la cámara.

Asumiendo una concentración estacionaria de la especie oxidante durante el tiempo de reacción, se tiene:

$$[VOSC]_{t_2} = [VOSC]_{t_1} \times e^{-(k_1[X]) \times (t_2 - t_1)} \quad (25)$$

$$[P]_{t_2} = [P]_{t_1} \times e^{-(k_{hv}[X] + k_d)(t_2 - t_1)} + \frac{Y_{t_1-t_2} [P]_{t_1} k_1 [X]}{\{(k_{hv} - k_1)[X] + k_w\}} \times \{e^{-(k_1[X] + k_d)(t_2 - t_1)} - e^{-(k_{hv}[X] + k_d)(t_2 - t_1)}\} \quad (26)$$

Donde, $[COVS]_{t_1}$, $[COVS]_{t_2}$, $[P]_{t_1}$ y $[P]_{t_2}$ son las concentraciones del COVS y del producto a tiempos t_1 y t_2 , respectivamente, $Y_{t_1-t_2}$ es el rendimiento de formación del producto primario en el tiempo t_1 y t_2 . La concentración de la especie oxidante $[X]$ se calcula a partir del decaimiento del COVS utilizando la constante de velocidad de reacción $COVS + X$, según la siguiente ecuación:

$$[X] = \frac{\ln [VOSC]_{t_2} / \ln [VOSC]_{t_1}}{k_X^{VOSC} \times (t_2 - t_1)} \quad (27)$$

A través de las ecuaciones (25) y (26) se puede calcular $Y_{t_1-t_2}$. La concentración del producto de reacción corregida está dada por la siguiente ecuación:

$$[P]_{t_2}^{corr} = [P]_{t_1}^{corr} + Y_{t_2-t_1} \times ([VOSC]_{t_1} - [VOSC]_{t_2}) \quad (28)$$

Donde, $P_{t_2}^{corr}$ y $P_{t_1}^{corr}$ son las concentraciones del producto primario corregida a los tiempos t_2 y t_1 , respectivamente. Luego, estas concentraciones de productos corregidas son representadas en el gráfico de rendimiento. Sin embargo, si las correcciones son $\leq 1\%$, éstas pueden considerarse no significativas y el rendimiento del producto obtenido no se corrige.

6. Referencias

- [1] L. Pan, J. Pawliszyn, Derivatization/solid-phase microextraction: new approach to polar analytes, *Anal. Chem.* 69 (1997) 196-205.
- [2] J. Pawliszyn, *Application of Solid-Phase Microextraction* Royal Society of Chemistry, London, UK. (1999).
- [3] J. Pawliszyn, *Solid phase microextraction : theory and practice*, Wiley-VCH, 1997.
- [4] S. Villanueva, A. Vegas, J.A. Fernandez-Escudero, M. Iñiguez, M.L. Rodríguez-Mendez, J.A. de Saja, SPME coupled to an array of MOS sensors. Reduction of the interferences caused by water and ethanol during the analysis of red wines, *Sensors Actuators, B Chem.* 120 (2006) 278-287. doi:10.1016/j.snb.2006.02.042.
- [5] J. Pawliszyn, *Applications of solid phase microextraction*, Royal Society of Chemistry, 1999.
- [6] M. de Fátima Alpendurada, Solid-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis, *J. Chromatogr. A.* 889 (2000) 3-14. doi:10.1016/S0021-9673(00)00453-2.
- [7] J. Hanlan, D.A. Skoog, D.M. West, *Principles of Instrumental Analysis*, *Stud. Conserv.* 18 (2006) 45. doi:10.2307/1505543.
- [8] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Principles of instrumental analysis*, Cengage learning, 2017.
- [9] M.B. Blanco, *Cinética y mecanismos de las reacciones de átomos y radicales de relevancia atmosférica utilizando cámaras de simulación y sistemas dinámicos.*, Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Córdoba, 2009.
- [10] B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts Jr, *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications*, Elsevier, 1999.
- [11] E.C. Tuazon, H. MacLeod, R. Atkinson, W.P.L. Carter, . alpha.-Dicarbonyl yields from the NO_x-air photooxidations of a series of aromatic hydrocarbons in air, *Environ. Sci. Technol.* 20 (1986) 383-387.

Métodos Computacionales

1. Introducción

El modelado teórico de sistemas en fase gaseosa es de gran importancia para un mejor entendimiento de los mecanismos que se ven involucrados en una reacción química. Si se encuentra disponible la información experimental del proceso, el análisis cinético teórico se puede llevar a cabo para verificar la fiabilidad del mecanismo propuesto y contrastar la precisión del método de cálculo utilizado. Si los datos experimentales no están disponibles, las predicciones teóricas permitirán al experimentador seleccionar las condiciones experimentales apropiadas para llevar a cabo su investigación. El intercambio entre lo experimental y lo teórico conllevan a una verificación mutua y al desarrollo de nuevas metodologías que incrementen la calidad de los resultados [1].

Hoy en día existen una gran variedad de métodos teóricos incorporados en los programas de cálculo, cada metodología demanda diferentes capacidades de cómputo. De ahí la importancia en la selección del método de cálculo para que el resultado obtenido y su interpretación sean confiables, teniendo en cuenta si el equipamiento disponible es capaz de satisfacer los requerimientos del método, que cada vez son más demandantes de recursos a medida que se aumenta la precisión con que se resuelve el cálculo, y es posible que el uso de metodologías de cálculo demandantes computacionalmente no represente una gran mejora en la calidad de los resultados en comparación con un método de cálculo más modesto [2].

Uno de los principales objetivos de la química atmosférica es proponer el destino atmosférico del compuesto de estudio luego de su oxidación iniciada por un radical en la troposfera. En este sentido, con los cálculos de estructura electrónica empleados en este trabajo de tesis se buscó determinar propiedades estructurales y termodinámicas con el fin de contribuir a los resultados obtenidos experimentalmente.

Esta sección del trabajo de tesis fue realizada con el asesoramiento conceptual y los recursos de cómputo del Dr. Oscar Ventura de la Universidad de la Republica, (Montevideo, Uruguay). A continuación, se expone brevemente las metodologías computacionales implementadas en ésta.

2. Métodos de Cálculo

2.1. Métodos de la Teoría de los Funcionales de la Densidad Electrónica DFT

Debido a la favorable relación costo-beneficio, la teoría de los funcionales de la densidad de Kohn-Sham (KS-DFT) [3,4] se ha convertido en el más popular método de estructura electrónica para sistemas en el estado basal. Aunque, el funcional de correlación e intercambio E_{xc} continúa siendo desconocido y necesita ser aproximado[5]. Una de las cosas más importantes en cálculos DFT es usar un funcional apropiado para el sistema de estudio.

En esta tesis se usaron los funcionales M06 de Zhao y Truhlar [6] diseñado especialmente para termoquímica, termoquímica cinética e interacciones no covalentes. Este funcional es usado en conjunción con las correcciones empíricas para la dispersión los cuales han presentado un rendimiento muy satisfactorio para los sistemas con

interacciones no covalentes [7,8]. Por otro lado se usó el funcional BMK de Boese-Martin [9], diseñado para la exploración de mecanismos de reacción y con errores promedio de 2kcal mol^{-1} para el cálculo de barreras de estados de transición, especializado para cinética. Finalmente se usó el funcional $\omega\text{B97X-D}$ [10], funcional del tipo DFT-D [7,11] es decir con las corrección de dispersión empírica implementadas en el funcional, desarrollado como una mejora al funcional ωB97 [12] diseñado especialmente para interacciones de alto rango y para interacciones no covalentes.

2.2. Funciones de Base

2.2.1. Funciones de Base Tipo Pople

Este grupo de funciones de base, diseñadas por Pople y colaboradores [13] son del tipo de valencia dividida, de la forma $k\text{-}n/mG$. La k en frente del guion indica cuantos orbitales primitivos de tipo gaussiano (PGTO) son usados para representar los orbitales internos. El n/m después del guion indican cuantas funciones de valencia están divididas y cuantas PGTO son usadas para su representación, dos valores (n/m) indican una valencia dividida, mientras tres valores (n/m) indican una valencia dividida triple: los valores antes de la G (por Gaussiana) indica las funciones s - y p - en la base; las funciones de polarización vienen después de la G [1].

$6\text{-}31G$ es una base de valencia dividida, donde los orbitales internos son una contracción de seis PGTO, la parte interna de los orbitales de valencia están representados por la contracción de tres PGTO y la parte externa por una PGTO [14]. En términos de bases contraídas esta contiene el mismo número que la base $3\text{-}21G$, pero la representación de cada función es mejor ya que son usadas más PGTO.

6-311G esta es una base de valencia dividida triple, donde los orbitales internos son una contracción de seis PGTO y los de valencia están divididos en tres funciones, representadas por tres, una y una PGTO [15].

2.2.2. Funciones de Base de Correlación Consistente

Las funciones de base de correlación consistente (cc) [16], están orientadas a recuperar la energía de correlación de los electrones de valencia. El nombre de correlación consistente se refiere al hecho de que los conjuntos de bases están diseñados de tal manera que las funciones que contribuyen con cantidades similares de energía de correlación se incluyen en la misma etapa, independientemente del tipo de función. Por ejemplo, la primera función d proporciona una gran reducción de energía, pero la contribución de una segunda función d es similar a la de la primera función f . La energía que baja de una tercera función d es similar a la de la segunda función f y la primera función g . Por lo tanto, la adición de funciones de polarización debe realizarse en el orden: $1d$, $2d1f$ y $3d2f1g$. Una característica adicional de los conjuntos de bases cc es que el error de energía de la *base-sp* debe ser comparable con (o al menos no exceder) el error de correlación que surge del espacio de polarización incompleto, y la *base-sp*, por lo tanto, también aumenta a medida que la polarización el espacio se extiende [1].

Varios tamaños diferentes de conjuntos de bases cc están disponibles en términos del número final de funciones de contracción. Estos son conocidos por sus siglas: cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z y cc-pV6Z (*valencia polarizada de correlación consistente doble / triple / cuádruple / quintuple / sextuple Zeta*)

2.2.3. Funciones de Base de Polarización Consistente (pc)

La convergencia de las funciones de base de los métodos de correlación electrónica es polinómicamente inversa en las funciones de momento angular más alto incluidas en el conjunto de bases, mientras que la convergencia de los métodos HF y DFT de partículas independientes es exponencial [17]. Esta diferencia en las propiedades de convergencia sugiere que los conjuntos de bases óptimos para los dos casos también serán diferentes, especialmente si las funciones de momento angular bajo son más importantes para los métodos HF / DFT que para los métodos de correlación de electrones a medida que el conjunto de bases se hace más grande. Dado que los métodos DFT se están convirtiendo rápidamente en el método preferido para los cálculos de rutina [1], es interesante tener conjuntos de bases optimizados para los cálculos de tipo DFT y que sean capaces de acercarse sistemáticamente al límite del conjunto de bases. Los conjuntos de bases de polarización consistente (pc) se desarrollan de manera análoga a los conjuntos de bases de correlación consistente (cc), excepto que están optimizados para los métodos DFT [18]. El nombre indica que están orientados a describir la polarización de la densidad de electrones (atómica) tras la formación de una molécula, en lugar de describir la energía de correlación. Dado que hay poca diferencia entre HF y DFT y aún menos diferencia entre diferentes funciones DFT, estos conjuntos básicos son adecuados para los métodos de partículas independientes en general [1].

Los conjuntos de bases de polarización consistentes emplean un criterio energético para determinar la importancia de cada tipo de función base. El nivel de polarización más allá del átomo aislado se indica mediante un valor después del acrónimo, es decir, un conjunto de bases *pc-0* no está polarizado, *pc-1* contiene una única función de polarización con un momento angular mayor, *pc-2* contiene dos funciones más de polarización de lo requerido para el átomo, etc. En contraste con los conjuntos de bases *cc-*

$pVxZ$, la importancia de las funciones de polarización debe determinarse a nivel molecular, ya que las energías atómicas solo dependen de las funciones s y p (al menos para elementos en las dos primeras filas de la tabla periódica). Para los conjuntos básicos de tipo DZ y TZ ($pc-1$ y $pc-2$), la polarización constante es la misma que para los conjuntos básicos de $cc-pVxZ$ (1d y 2d1f), pero a los niveles QZ y 5Z ($pc-3$ y $pc-4$) hay una y dos funciones d adicionales ($4d2f1g$ y $6d3f2g1h$), respectivamente. Los exponentes del conjunto de bases s y p se optimizan en el nivel DFT para los átomos, mientras que los exponentes de polarización se seleccionan como valores promedio adecuados de las optimizaciones para una selección de moléculas. Las funciones primitivas se contraen posteriormente mediante un esquema de contracción general utilizando los coeficientes orbitales atómicos [18,19]

3. Superficies de Energía Potencial

3.1. Optimización de la Geometría Molecular

Una optimización de la geometría molecular usualmente trata de localizar un mínimo en la SEP, prediciendo estructuras de equilibrio de sistemas moleculares. En una optimización también se pueden localizar estructuras de transición, Tanto en un mínimo como una estructura de transición, la primera derivada de la energía, conocida como el gradiente, es cero. El gradiente a su vez es el negativo de las fuerzas, por lo tanto, estas también son cero. Un punto donde el gradiente y las fuerzas son cero usualmente se le llama un punto estacionario. El objetivo de una optimización en la geometría molecular es encontrar un punto estacionario [20].

Una optimización de la geometría empieza con una estructura molecular específica, usualmente los programas de cálculo cuentan con una base de datos de ángulos y longitudes

de enlace, con las que se construye una estructura de partida. Esta estructura se "mueve" a través de la SEP y el programa de cálculo computa la energía y el gradiente en cada punto, así calcula que tanto y en qué dirección la molécula debe "moverse" en el siguiente punto. El gradiente indica en qué dirección de la superficie decrece más rápidamente la energía desde el punto actual, así como el tamaño de la pendiente [20].

3.2. Análisis Vibracional

Los cálculos de energía y optimizaciones de energía ignoran las vibraciones en los sistemas moleculares. En este sentido, estos cálculos usan una visión idealizada de las posiciones nucleares. En realidad, los núcleos en las moléculas están en constante movimiento. En estados de equilibrio, estas vibraciones son regulares y predecibles, y las moléculas pueden ser identificadas por sus espectros característicos[1].

Los programas de cálculo pueden calcular el espectro vibracional de moléculas, además predecir la frecuencia y la intensidad de las líneas espectrales. De hecho, también pueden predecir la dirección y magnitud de los desplazamientos nucleares que ocurren cuando un sistema absorbe energía.

Las frecuencias moleculares dependen de la segunda derivada de la energía con respecto a las posiciones nucleares (hessiano), debido a esto, los cálculos de frecuencia solo son válidos en puntos estacionarios de la SEP. Esto implica que un cálculo de frecuencia debe efectuarse en geometrías optimizadas. Un cálculo de frecuencias debe usar el mismo nivel de teoría y la función de base empleada durante la optimización de la geometría. La diagonalización del hessiano permite obtener los modos normales de vibración y los valores propios de las constantes de fuerza de cada uno, a partir de las constantes de fuerza se obtiene las frecuencias asociadas a cada modo normal [2].

Si todas las constantes de fuerza de la molécula optimizada son positivas, se trata de un mínimo local y todas sus frecuencias serán positivas. Si la molécula se encuentra en un punto de silla de SEP, una de las constantes de fuerza será negativa y la frecuencia asociada a ese modo normal será negativa o imaginaria ya que corresponde a un máximo en una dimensión (**Figura 1**). Cuando se está realizando la búsqueda de un estado de transición, además de la frecuencia negativa, se debe constatar que esta frecuencia está asociada con la coordenada de reacción que se está simulando [2].

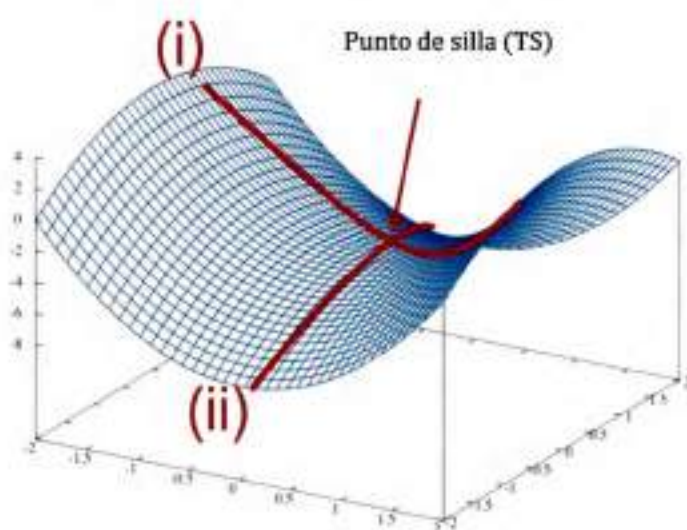


Figura 1. Punto de silla en una superficie; mínimo en una dirección (i) máximo en la otra (ii) [21].

Durante un cálculo de frecuencias además de los modos normales de vibración, se calculan las funciones de partición traslacional, rotacional, vibracional y electrónica de la molécula optimizada. A partir de estas funciones de partición y de la termodinámica estadística (suponiendo comportamiento de gas ideal) se obtienen las propiedades termodinámicas de la molécula: Energía interna, entalpía y energía libre, todas en relación con la energía electrónica de la molécula optimizada [2].

3.3. Coordenada Intrínseca de Reacción (IRC)

Incluso si se ha confirmado que el TS tiene una sola frecuencia negativa, todavía no está claro si es o no el estado de transición que se está buscando. Por esta razón es necesario realizar un cálculo de coordenada intrínseca de reacción. En un cálculo IRC, la estructura del estado de transición de prueba es movida poco a poco en la dirección de la frecuencia imaginaria desde el estado de transición (a) a un punto (b) paso a paso hasta llegar al mínimo en esa dirección (c) (**Figura 2**). Cuando el cálculo llega a un mínimo en la SEP en uno de los sentidos de la coordenada de reacción, empieza nuevamente desde el estado de transición en el otro sentido hasta encontrar otro mínimo en la SEP. El estado de transición de prueba será el estado de transición deseado si los dos mínimos encontrados en el cálculo IRC corresponden con las estructuras intermediarias de reactantes y productos [20].

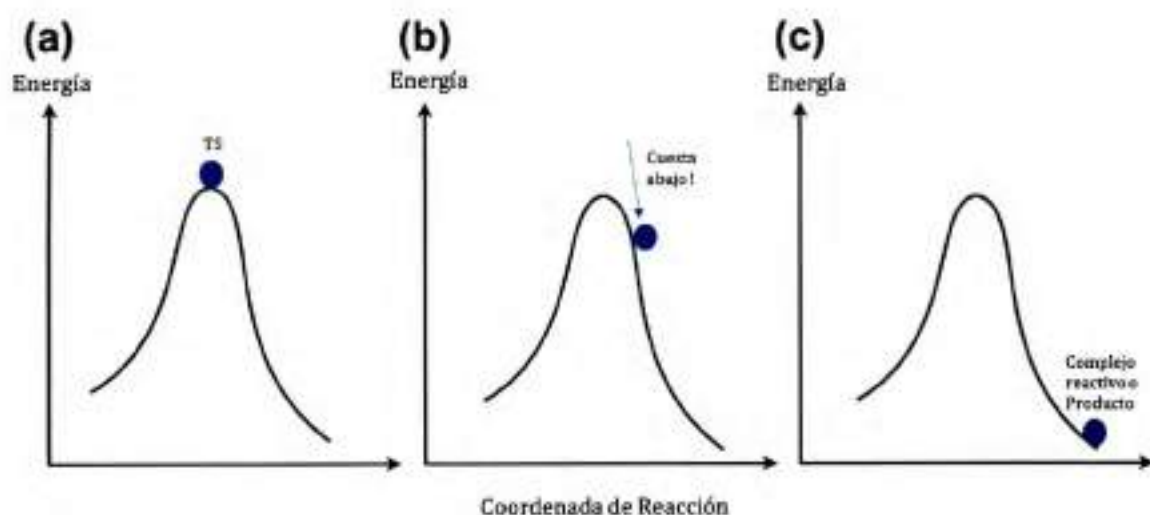


Figura 2. Diagramas de energía potencial en función de la coordenada de reacción. (a) estado de transición punto de partida de un cálculo IRC. (b) punto cuesta abajo en la dirección de la frecuencia imaginaria. (c) mínimo en un sentido de la coordenada de reacción

4. *Multiwell-ktools*: Teoría del Estado de Transición Variacional Resuelta en el Momento Angular

El Código *ktools* disponible en el software Multiwell [22-24] calcula las constantes de velocidad de la teoría del estado de transición variacional canónica y micro canónica resuelta en el momento angular desde un input que contiene los parámetros del reactante y de los estados de transición de prueba en una colección de puntos a lo largo de la coordenada de reacción que representa una disociación molecular [24].

4.1.1. Teoría del Estado de Transición Variacional Canónica (CVTST)

Las constantes de velocidad en la teórica canónica del estado de transición variacional son calculadas vía la teoría de Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) [25-27]

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{\sigma^\ddagger}{\sigma} \frac{m}{m^\ddagger} \frac{Q^\ddagger}{Q} e^{(-E_0/k_B T)} \quad (1)$$

Aquí Q y Q^\ddagger son las funciones de partición totales para el reactante y el estado de transición respectivamente, σ y σ^\ddagger son los números de simetría, y m y m^\ddagger son el número de isómeros ópticos (estero-isómeros quirales) del reactante y el estado de transición respectivamente. k_B es la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, E_0 es la energía crítica de reacción y T es la temperatura de interés. Cada función de partición es un producto de las funciones de partición para los grados de libertad individuales de cada especie. El código actual está diseñado para tratar tanto reacciones unimoleculares como bimoleculares; por lo tanto *ktools* usa los grados de libertad traslacionales, vibracionales, rotacionales, de rotor rígido y electrónicos cuando calcula las funciones de partición moleculares, la función de partición total calculada es entonces:

$$Q = q_{trans} \times q_{vib} \times q_{rot} \times q_{r-rig} \times q_{elec} \quad (2)$$

Las reacciones pueden ser vistas como un flujo reactivo en una superficie de energía potencia hiper-dimensional y la velocidad de reacción velocidad de reacción puede ser identificada con el flujo reactivo a través de la superficie divisoria entre reactante(s) y producto(s). En la teoría del estado de transición se asume que una superficie divisoria (el estado de transición) puede ser encontrado donde el flujo que pasa a través del estado de transición nunca retorna en la dirección de reactantes [28]. Esta idealización nunca es completamente lograda, pero la cantidad de re-cruzamiento puede ser minimizada poniendo la superficie divisoria donde el flujo (en ambas direcciones) es un mínimo. Esta locación óptima para el estado de transición genera la constante de velocidad variacional óptima, la cual, para un sistema canónico, es proporcional a Q^{\ddagger} .

En orden de encontrar la superficie divisoria óptima, el flujo reactivo debe ser primero evaluado en muchas locaciones de 'prueba'. En un sistema canónico, el flujo reactivo de una locación de prueba es proporcional a Q_{prueba}^{\ddagger} , la función de partición en la superficie divisoria de prueba, y la correspondiente constante de velocidad canónica de prueba $k_{prueba}(T)$. la constante de velocidad canónica mínima es óptima y corresponde a la constante de velocidad de la teoría del estado de transición variacional canónica (CVTST).

Para una reacción simple que contiene un solo cuello de botella, la constante de velocidad pasa por un solo mínimo, en muchos casos, sin embargo, las constantes de velocidad de prueba pueden exhibir más de un mínimo. Para distinguir mínimos validos en la contantes de velocidad de prueba de los falsos mínimos *ktools* utiliza el siguiente algoritmo: Consideremos dos mínimos separados por un máximo, si el máximo no es por lo menos dos veces más lago que la diferencia entre los dos mínimos, el más pequeño de los dos es el mínimo local y el otro es considerado ruido(insignificante). La búsqueda continúa al siguiente par de mínimos y repite la prueba para ver si se satisface la condición de prueba.

Los mínimos encontrados que son significantes, son usados para encontrar la constante de reacción unificada, que es el resultado neto de los mínimos significantes, de acuerdo a la teoría desarrollada por W. H. Miller [29] para una serie de N mínimos significantes la constante de velocidad variacional unificada está dada por:

$$k_{\text{unif}}(T) = \sum_{i=1}^N k_i(T) \quad (3)$$

Esta constante de velocidad unificada entonces cuenta para dos o más cuellos de botella y puede ser descrita como 'el modelo de los múltiples estados de transición'.

4.1.2. Teoría del Estado de Transición Variacional Microcanónica Resuelta en el Momento Angular (mVTST)

Este nivel de VTST es basado en sumas y densidades de estados que dependen de la energía total y el momento angular (número cuántico J). La constante de velocidad microcanónica en dos dimensiones resuelta en J [25-27], está dada por:

$$k(E, J) = \frac{1}{h} \frac{G^\ddagger(E - E_0, J)}{\rho(E, J)} \quad (4)$$

Donde $G^\ddagger(E - E_0, J)$ es la suma de estados del estado de transición y $\rho(E, J)$ es la densidad de estados del reactante a un dado E, J . *ktools* calcula las velocidades micro canónicas ajustando J y calculando la densidad de estados para el reactante y la suma de estados para todas las constantes de velocidad de prueba en función de la energía total E , las constantes de prueba, $k_{\text{prueba}}(E, J)$, son computadas en puntos a lo largo de la coordenada de reacción, de igual manera que para el análisis CVTST descrito anteriormente. La constante VTST micro canónica resuelta en J (2DVTST) debe contener dos criterios. (a) la energía total debe ser más grande que la barrera centrífuga y (b) $k(E, J)$ es identificada como la $k_{\text{prueba}}(E, J)$ prueba mínima en cada E, J .

Para un dado J el potencial efectivo es calculado a cada locación de prueba a lo largo de la coordenada de reacción, y el máximo en el potencial efectivo es tomado como el máximo centrífugo. Las sumas y las densidades de estado son calculadas a cada locación de prueba a energías desde el máximo centrífugo hasta el seleccionado por el valor máximo seleccionado por el usuario

Para cada J y cada porción (*grain*) de energía (E) sobre el máximo centrífugo, la suma mínima de estados a lo largo de la coordenada de reacción (a través de los TS de prueba) es identificada como la suma de estados variacionalmente minimizada a E, J .

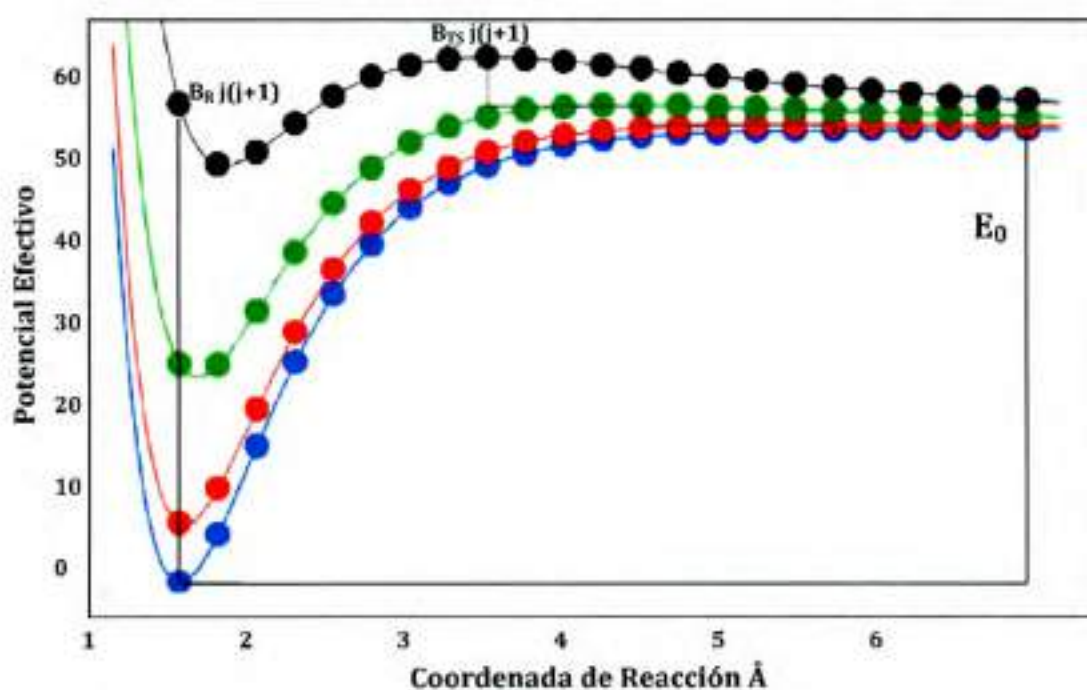


Figura 3. Energía potencial efectiva en una disociación unimolecular como función del incremento en el número cuántico J , (azul) $J=0$, (rojo) $J=5$, (verde) $J=10$ (negro) $J=15$. E_0 es la energía crítica de reacción.

Las constantes de velocidad 2DVTST $k(E, J)$, pueden ser promediadas sobre E y J a una dada temperatura para obtener una constante de velocidad canónica (térmica) $k_{\infty}^{uni}(T)$, la

cual también es identificada como la constante de velocidad en el límite de presión en una reacción unimolecular (o recombinación)

$$k_{\infty, \mu}^{\text{uni}}(T) = \frac{\sum_{J=0}^{J_{\text{max}}} \int_{x=0}^{\infty} G^{\ddagger}(x, J) e^{[-(x + V_{\text{TS}} + B_{\text{TS}}J(J+1))/k_B T]} dx}{h \sum_{J=0}^{J_{\text{max}}} \int_{x=0}^{\infty} \rho(x, J) e^{[-(x + V_0 + B_R J(J+1))/k_B T]} dx} \quad (5)$$

Donde V_{TS} y V_0 son las energías potenciales (incluyendo la corrección a la energía vibracional en el punto cero (VZPE)) del estado de transición variacional y del reactante respectivamente. La corrección VZPE para el estado de transición incluye únicamente las vibraciones ortogonales a la coordenada de reacción, mientras que para el reactante incluye todas las vibraciones. En la ecuación (5), las integrales son sobre energía x , y las sumatorias sobre el número cuántico J , para un momento angular total. En el numerador de la ecuación (5), el argumento contiene $B_{\text{TS}}J(J+1)$, la energía rotacional respectiva del estado de transición; el denominador contiene $B_R J(J+1)$ la energía rotacional del reactante.

Ktools también reporta las densidades de estados sumados en J para el reactante, suma de estado del el TS y las constantes de velocidad micro canónicas. Empezando desde las cantidades micro canónicas en 2D, las densidades de estados sumados en J [30,31], están dadas por

$$\rho(E) = \sum_{J=0}^{J_{\text{max}}} \rho(E, J) \quad (6)$$

$$G^{\ddagger}(E) = \sum_{J=0}^{J_{\text{max}}} G_i^{\ddagger}(E, J) \quad (7)$$

Usando esas cantidades y el Modelo-E de Miller y col [32,33]. Se puede obtener las constantes de velocidad micro canónicas en 1D.

$$k_i(E) = \frac{1}{h} \frac{G_i^{\ddagger}(E - E_{0,J=0})}{\rho(E)} \quad (8)$$

Donde $E_{0,J=0}$ es la energía crítica para la reacción.

5. Referencias

- [1] F. Jensen, Introduction to computational chemistry, John Wiley & sons, 2007.
- [2] C.J. Cramer, Computational Chemistry: Theories and Models, (2004).
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [4] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [5] W. Yang, Density-functional theory of atoms and molecules, (1989).
- [6] Y. Zhao, D.G. Truhlar, Design of density functionals that are broadly accurate for thermochemistry, thermochemical kinetics, and nonbonded interactions, J. Phys. Chem. A. 109 (2005) 5656–5667. doi:10.1021/jp050536c.
- [7] S. Grimme, Density functional theory with London dispersion corrections, Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 1 (2011) 211–228. doi:10.1002/wcms.30.
- [8] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, J. Chem. Phys. 132 (2010). doi:10.1063/1.3382344.
- [9] A.D. Boese, J.M.L. Martin, Development of density functional for thermochemical kinetics, J. Chem. Phys. 121 (2004) 3405–3416. doi:10.1063/1.1774975.
- [10] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections, Phys. Chem. Chem. Phys. 10 (2008) 6615–6620.
- [11] S. Grimme, Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections, J. Comput. Chem. 25 (2004) 1463–1473.
- [12] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals, J. Chem. Phys. 128 (2008) 84106.

- [13] M.M. Francl, W.J. Pietro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J. DeFrees, J.A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 3654-3665.
- [14] W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 2257-2261.
- [15] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 650-654.
- [16] T.H. Dunning, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1007-1023. doi:10.1063/1.456153.
- [17] K.A. Christensen, F. Jensen, The basis set convergence of the density functional energy for H₂, *Chem. Phys. Lett.* 317 (2000) 400-403.
- [18] F. Jensen, Polarization consistent basis sets: Principles, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 9113-9125. doi:10.1063/1.1413524.
- [19] F. Jensen, T. Helgaker, Polarization consistent basis sets. V. The elements Si-Cl, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 3463-3470. doi:10.1063/1.1756866.
- [20] B. James, A. Frisch, *Exploring chemistry with electronic structure methods*, Gaussian, Incorporated, 1996.
- [21] computational-chemistry.com, (Imagen de Internet). <https://computational-chemistry.com/en/blog/transition-state/>.
- [22] J.R. Barker, T.L. Nguyen, J.F. Stanton, C. Aieta, M. Ceotto, F. Gabas, T.J.D. Kumar, C.G.L. Li, L.L. Lohr, A. Maranzana, MultiWell-2017ab Software Suite (University of Michigan, Ann Arbor, MI, 2017), (2019). <http://clasp-research.engin.umich.edu/multiwell/>.
- [23] J.R. Barker, Multiple-Well, multiple-path unimolecular reaction systems. I. MultiWell

computer program suite, *Int. J. Chem. Kinet.* 33 (2001) 232–245.

- [24] J.R. Barker, T.L. Nguyen, J.F. Stanton, C. Aieta, M. Ceotto, F. Gabas, T.J.D. Kumar, C.G.L. Li, L.L. Lohr, A. Maranzana, N.F. Ortiz, J.M. Preses, J.M. Simmie, J.A. Sonk, P.J. Stimac, A. Arbor, *MultiWell Program Suite User Manual*, (2019).
- [25] K.A. Holbrook, M.J. Pilling, S.H. Robertson, *Unimolecular reactions*, Wiley, 1996.
- [26] R.G. Gilbert, S.C. Smith, *Theory of unimolecular and recombination reactions*, (1990).
- [27] W. Forst, *Unimolecular reactions: a concise introduction*, Cambridge University Press, 2003.
- [28] D.G. Truhlar, B.C. Garrett, Variational transition state theory, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 35 (1984) 159–189.
- [29] W.H. Miller, Unified statistical model for “complex” and “direct” reaction mechanisms, *J. Chem. Phys.* 65 (1976) 2216–2223.
- [30] S.J. Klippenstein, L.B. Harding, A direct transition state theory based study of methyl radical recombination kinetics, *J. Phys. Chem. A.* 103 (1999) 9388–9398.
- [31] S.C. Smith, R.G. Gilbert, Angular momentum conservation in multichannel unimolecular reactions, *Int. J. Chem. Kinet.* 20 (1988) 979–990.
- [32] J.A. Miller, S.J. Klippenstein, Master equation methods in gas phase chemical kinetics, *J. Phys. Chem. A.* 110 (2006) 10528–10544.
- [33] J.A. Miller, S.J. Klippenstein, C. Raffy, Solution of some one- and two-dimensional master equation models for thermal dissociation: The dissociation of methane in the low-pressure limit, *J. Phys. Chem. A.* 106 (2002) 4904–4913.

**Estudio Cinético e Identificación de
Productos de la Degradación
Atmosférica de *n*-propanotiol Iniciada
por Átomos de Cl. Rendimiento de
Reacción Para el Disulfuro de *n*-propilo.**

1. Resumen

En el presente capítulo se determinó experimentalmente el coeficiente de velocidad de la reacción de *n*-propanotiol con átomos de Cl a 298K y presión atmosférica. Basado en los resultados de espectrometría de masas, la vía de reacción principal es el mecanismo de abstracción de hidrógeno en el grupo -SH. Se identificaron como principales productos de reacción, disulfuro de *n*-propilo, propanaldehído y acetaldehído. Además de los productos identificados experimentalmente, basado en los estudios se propuso al SO₂ como productos principales de la oxidación iniciada por átomos de Cl. El rendimiento de reacción del disulfuro de *n*-propilo fue cuantificado usando la técnica del estándar interno. La oxidación con átomos de Cl sería un importante sumidero atmosférico de *n*-propanotiol en lugares donde la concentración de Cl sea suficiente como para competir con los radicales OH.

2. Introducción

Los COVS's son emitidos durante la metilación de tioles en sedimentos anaerobios, ocurriendo por ejemplo, en una gran variedad de hábitats de agua dulce contaminada [1] de la degradación microbiológica de aminoácidos azufrados bajo condiciones aeróbicas y anaeróbicas, y de procesos industriales que involucran degradación de materia orgánica incluyendo producción de biogas [2], tratamiento de aguas residuales, zonas de sacrificio animal y rellenos sanitarios [3-6].

En estudios previos, enfocados en calidad de aire y la caracterización de la contribución de los COVS's al olor molesto en áreas contaminadas, se encontró que el *n*-propanotiol (*n*-PrSH) estaba presente en muestras de aire superficial de ríos contaminados, vertederos de basura, plantas de tratamiento de aguas y oleoductos petroleros [7-9]. También se ha reportado que el *n*-PrSH se emite naturalmente por plantas de la familia de las liliáceas como puerros (*Allium fistulosum*) y cebollas (*Allium cepa*) [10].

En contraste con las emisiones naturales, las emisiones antropogénicas contribuyen con las concentraciones naturales de compuestos organosulfurados, que pueden exceder los umbrales de olor y toxicidad [11], causando problemas de salud y sensación de malestar incluso a bajas concentraciones [12].

Hasta hace no muchos años se pensaba que la degradación en fase gaseosa iniciada por átomos de Cl podría ser importante únicamente en la zona limítrofe marina como consecuencia del aerosol salino formado por las olas del mar, del cual el NaCl es el componente mayoritario [13], siendo esta la fuente principal de átomos de Cl en la tropósfera. Sin embargo, medidas de campo realizadas en la zona continental han reportado la presencia del precursor de Cl ClNO₂ a niveles significantes en regiones altamente

industrializadas, alejadas de la línea costera [14]. Por lo tanto, las reacciones con átomos de Cl pueden representar un sumidero importante para el *n*-PrSH emitido a la atmósfera.

La cinética de *n*-PrSH + Cl fue estudiada previamente en condiciones de baja presión (0,017 torr y 298K) usando la técnica de espectrometría de masa en un sistema de descarga de flujo. Los autores [15] reportaron un valor para el coeficiente de velocidad de $k_{Cl(298K)} = (2,6 \pm 0,3) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, casi un orden de magnitud mayor que el coeficiente de velocidad para la reacción con radicales OH, medida por espectroscopia de fluorescencia resuelta en el tiempo $k_{OH(298K)} = (4,2 \pm 0,6) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [16].

Estudios experimentales sugieren que la abstracción de hidrógeno ocurre preferentemente en el grupo -SH del tiol basados en la distribución de productos [15,17,18], al igual que varios estudios teóricos de la reacción de átomos de Cl y tioles alifáticos (RSH) [18–20], que también sugieren que la formación del complejo prereactivo, donde el Cl está unido al azufre, es la etapa determinante en la reacción. Otros estudios mecanísticos también sugieren que la abstracción de hidrógeno de la cadena alquílica puede llegar a ser importante [20,21].

El tema desarrollado en este capítulo es la primera determinación del coeficiente de velocidad y la distribución de los productos para la reacción *n*-PrSH + Cl en condiciones atmosféricas de presión y temperatura, así como la primera vez que se cuantifica el rendimiento para la dimerización del tiol.

3. Procedimiento Experimental

3.1 Experimentos Cinéticos

Las determinaciones cinéticas para el *n*-PrSH fueron realizadas en una cámara colapsable de teflón de 80L a 298K y presión atmosférica de N₂ usando SPME para preconcentrar y obtener las muestras de la fase gaseosa y cromatografía de gases con detección por ionización de llama GC-FID para seguir el curso de la reacción.

La fibra SPME usada fue la recubierta por DVB/CAR/PDMS. El tiempo de exposición dentro de la cámara para la absorción de la muestra fue de 10 minutos y la desorción fue realizada por 3 minutos en el puerto de inyección del GC-FID a 200°C.

Antes de cada determinación la cámara de teflón fue llenada con aire sintético y llevada a la cámara de fotólisis para ser expuesta a radiación UV de 254 nm con el fin de generar moléculas de ozono, el objetivo de este procedimiento es oxidar cualquier compuesto orgánico remanente. Pasados tres minutos la cámara fue evacuada y llenada, esta vez con nitrógeno, para ser evacuada nuevamente. Estos 'enjuagues' con nitrógeno fueron repetidos varias veces como método de limpieza de la cámara. La limpieza fue verificada por GC-FID.

No se detectó pérdida del *n*-PrSH con las paredes, pero hubo disminución considerable en la concentración del *n*-PrSH por fotólisis con las lámparas de 254nm. Para realizar la respectiva corrección se determinó el coeficiente de degradación por fotólisis antes de los experimentos cinéticos.

3.1.1 Determinación del coeficiente de degradación por fotólisis a 254nm.

Cantidades conocidas de *n*-PrSH y metacrilato de metilo (MM) fueron introducidas a la cámara de teflón y se completó su volumen total con flujo de nitrógeno. El MM fue usado como blanco ya que este no se fotodisocia con la radiación UV. La cámara de teflón fue expuesta a radiación UV de 254nm por intervalos de 30 a 60 segundos, después de la exposición se tomaron muestras usando SPME y fueron llevada al puerto de inyección del GC-FID con el fin de monitorear la disminución en la concentración del *n*-PrSH con el tiempo. Esta operación fue repetida hasta un tiempo total de 8 minutos. El coeficiente de decaimiento de primer orden por fotólisis fue obtenido gráficamente usando la siguiente expresión.

$$\ln\left(\frac{Area_0}{Area_t}\right) = k_{254nm}t \quad (1)$$

Donde $Area_0$ y $Area_t$ son las áreas cromatográficas en el tiempo cero y tiempo t respectivamente, k_{254nm} es el coeficiente de pérdida por fotólisis y t el tiempo de cada determinación.

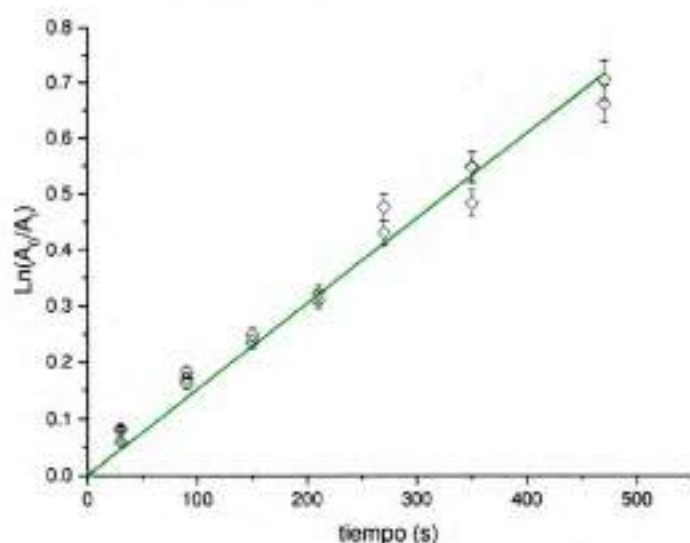
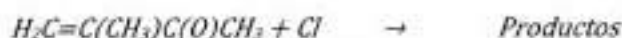


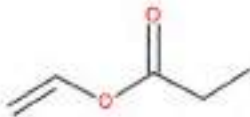
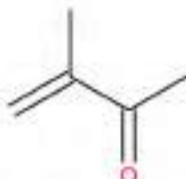

Figura 1. Gráfico de los datos obtenidos durante la determinación del coeficiente de decaimiento por fotodisociación por radiación de 254 nm de *n*-PrSH.

Los experimentos cinéticos para la reacción de *n*-PrSH con átomos de Cl se realizaron usando Metacrilato de metilo, Propionato de vinilo y acrilonitrilo como compuestos de referencia de acuerdo con las siguientes reacciones



Los valores de los coeficientes de velocidad se presentan en la **Tabla 1**. Se utilizó cloruro de tionilo como precursor de átomos de Cl con tiempo de fotólisis de 30 segundos por punto.

Tabla 1. Coeficientes de velocidad a 298K de la oxidación iniciada por átomos de Cl de los compuestos de referencia usados para el estudio cinético de *n*-PrSH + Cl.

Compuesto de referencia	$k_{Cl} \times 10^{-10}$ (cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹)
 Metacrilato de Metilo	2,09 ± 0,36 [22]
 Propionato de Vinilo	2,82 ± 0,93 [23]
 Acrilonitrilo	1,11 ± 0,33 [24]

La pureza y concentraciones iniciales de los reactantes en los experimentos fue la siguiente: *n*-propanotiol (80-90 ppmV, Aldrich 99%); metacrilato de metilo (100-120

ppmV, Aldrich 99%); propionato de vinilo (100-120 ppmV, Aldrich 98%); acrilonitrilo (100-120 ppmV, Aldrich $\geq 99\%$) y cloruro de tionilo (160-180 ppmV, Aldrich 97%), donde $1 \text{ ppmV} = 2,46 \times 10^{13} \text{ moléculas cm}^3$ a 298 K. Se utilizó disulfuro de *n*-propilo (Aldrich $\geq 97\%$) como estándar para su identificación y cuantificación.

3.2 Estudio de los Productos de Reacción

De forma complementaria se elucidaron los productos de reacción de la oxidación de *n*-PrSH iniciada por átomos de Cl usando cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). Las muestras fueron tomadas usando SPME y para los productos minoritarios, principalmente aldehídos. Se usó la técnica de derivatización con PFBHA, que reacciona con los grupos carbonilos formando una oxima estable. La fibra SPME fue expuesta a la fracción gaseosa de una solución acuosa de PFBHA (25mg/mL) preparada en un vial de 4mL. La mezcla fibra-PFBHA fue expuesta dentro de la cámara colapsable durante 60 segundos para reaccionar con los productos y producir la oxima, luego se llevó al inyector del GC-MS. El tiempo de desorción fue de 2 minutos a 220°C. El programa de calentamiento en la columna fue 80°C por 5 minutos, 100°C por 5 minutos, 200°C por 15 minutos y 250°C por 5 minutos a una velocidad de calentamiento de 15°C/minuto.

La cuantificación fue realizada usando el método del estándar interno. Previo a la cuantificación del disulfuro de *n*-propilo (DSP) por GC-FID, fue necesario hacer una curva de calibración para los factores de respuesta de *n*-PrSH (reactivo) y DSP (producto).

Se hicieron curvas de calibración para establecer la relación entre la señal cromatográfica y la concentración de cada compuesto. Cantidades conocidas, entre 0,45 y 5,0 ppm para *n*-propanotiol y 0,25 a 2,0 ppm para DSP; fueron introducidas en un balón calibrado de 3,0L lleno al total de su volumen con aire sintético. Se tomaron muestras

gaseosas de cada concentración usando una fibra SPME y llevadas al puerto de inyección del GC-FID. La señal fue registrada para cada concentración y se realizó un gráfico de señal vs concentración para cada compuesto.

Para visualizar la aparición del DSP y la disminución en la concentración de *n*-PrSH con el tiempo se realizó un gráfico tiempo versus concentración. El método usado para calcular el rendimiento consiste en representar gráficamente la disminución del reactivo versus el aumento en la concentración del producto con el avance de la reacción. El análisis de mínimos cuadrados permitió obtener el rendimiento de reacción de la pendiente de esta grafica. El rendimiento de reacción se corrigió por el método de Tuazón [25].

4. Resultados y Discusión

4.1 Análisis cinético

Un ejemplo de los cromatogramas obtenidos durante los experimentos cinéticos se muestra en la **Figura 2**. Se observa una buena separación entre el *n*-PrSH y el compuesto de referencia como la formación del producto principal y la disminución de reactantes al encender las lámparas.

El análisis de mínimos cuadrados de la variación de las relaciones de concentración con respecto a tres compuestos de referencia y corregido por fotólisis se muestra en la **Figura 3**. Los datos experimentales de las relaciones k_{n-PrSH}/k_R y los valores de los coeficientes de velocidad relativos k_{R-PrSH} obtenidos de los diferentes experimentos son presentados en la **Tabla 2**. Se observó un muy buen acuerdo entre los valores determinados con diferentes referencias, esto indica que, si bien el coeficiente de velocidad determinado

experimentalmente no se obtuvo de manera absoluta, el valor derivado es independiente del compuesto de referencia que se usa para determinarlo.

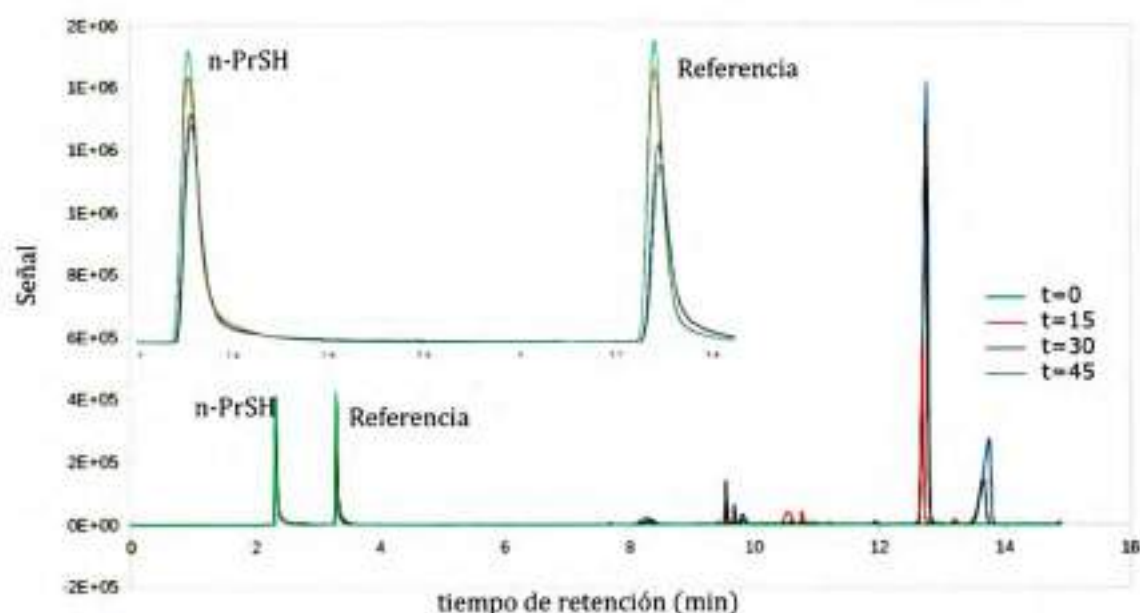


Figura 2. Ejemplo de un cromatograma tomado en el GC-FID durante los experimentos cinéticos a $t=0, 15, 30$ y 45 segundos, usando Metacrilato de Metilo como compuesto de referencia

El valor promedio determinado para la oxidación iniciada por átomos de Cl del *n*-propanotiol es:

$$k_{n-PrSH} = (2,37 \pm 0,66) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Esta es la primera determinación del coeficiente de esta reacción a estas condiciones (Presión atmosférica y 298K). El valor obtenido concuerda con el valor reportado obtenido a bajas presiones (0,017 Torr) mediante espectrometría de masas en un tubo de descarga de flujo $(2,6 \pm 0,3) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [15]. Se puede proponer que la presión tiene un efecto despreciable en el coeficiente de reacción de *n*-propanotiol en ausencia de oxígeno, ya que no se observó una variación importante en el coeficiente con el uso de diferentes presiones experimentales.

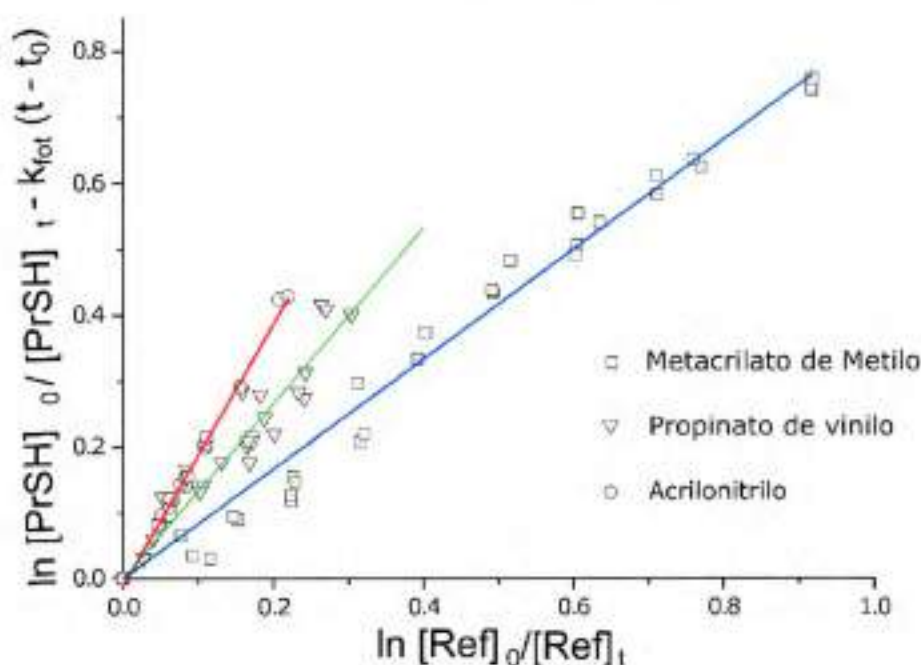


Figura 3. Gráficos del análisis cinético de los datos cinéticos corregidos por contribución debida a fotólisis, para la oxidación iniciada por átomos de Cl de *n*-propanotiol a 298K y presión atmosférica de N_2 usando (□) metacrilato de metilo, (▽) propionato de vinilo y (○) acrilonitrilo como compuestos de referencia.

Tabla 2. Relación k_{n-PrSH}/k_R para diferentes especies y experimentos. Valores derivados para k_{n-PrSH} coeficiente de velocidad para la reacción *n*-PrSH + Cl a 298K y presión atmosférica de N_2 .

Reacción	Referencia	k_{n-PrSH}/k_R	k_{n-PrSH}^a
$CH_3CH_2CH_2SH + Cl$	Propionato de vinilo	$1,18 \pm 0,04$	$2,42 \pm 0,50$
	Propionato de vinilo	$1,08 \pm 0,04$	$2,23 \pm 0,49$
	Metacrilato de metilo	$0,89 \pm 0,04$	$2,50 \pm 0,95$
	Metacrilato de metilo	$0,89 \pm 0,03$	$2,50' \pm 0,90$
	Acrilonitrilo	$2,11 \pm 0,06$	$2,35 \pm 0,56$
	Acrilonitrilo	$2,02 \pm 0,06$	$2,24 \pm 0,54$
Promedio			$2,37 \pm 0,66$

^a $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$; Los errores son indicados (2σ), incluyendo los reportados para los compuestos de referencia.

El valor obtenido en esta tesis fue comparado con los valores obtenidos para alquiltioles de cadena corta y alquilsulfuros obtenidos de la literatura (Tabla 3). De la comparación se observa, los valores para el coeficiente de velocidad con átomos Cl de los

alquil tioles son menores que los de alquil sulfuros [26,27]. En el caso de los alquil tioles parece haber un ligero incremento en el coeficiente al aumentar el tamaño de la cadena carbonada ($CH_3SH(1,79 \times 10^{-10}) < CH_3CH_2SH(1,9 \times 10^{-10}) < CH_3CH_2CH_2SH(2,37 \times 10^{-10})$ cm^3 molécula $^{-1}$ s $^{-1}$) [15,17]. En los sulfuros el efecto es menos marcado, ($CH_3SCH_3(3,22 \times 10^{-10}) > CH_3CH_2SCH_3(3,06 \times 10^{-10}) < CH_3CH_2SCH_2CH_3(3,14 \times 10^{-10})$ cm^3 molécula $^{-1}$ s $^{-1}$) [27-29]. Esto sugiere que en los tioles la cinética está dominada por la abstracción en el grupo -SH [15,17]. A su vez estas tendencias de reactividad están en acuerdo con la naturaleza menos selectiva de los átomos de Cl comparado con el radical OH, como ha sido reportado anteriormente [29,30]. Como puede observarse los coeficientes de velocidad con átomos de Cl para COVS's son muy cercanos entre sí, a su vez dichos valores están muy cercanos al límite de colisiones hecho que supone una gran dificultad para proponer una tendencia en reactividad, en contraste con el radical OH, en el cual la correlación entre el largo de cadena y el coeficiente de velocidad es casi lineal [16,27,31,32].

Tabla 3. Coeficientes de velocidad para reacciones en fase gaseosa de tioles y alquil sulfuros con átomos de Cl.

Compuesto Azufrado		$k(cm^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1})$
Metano-tiol ^a	CH ₃ SH ^a	1,79 x 10 ⁻¹⁰
Etano-tiol ^b	CH ₃ CH ₂ SH ^b	1,9 x 10 ⁻¹⁰
Iso-Propano-tiol ^b	(CH ₃) ₂ CHSH ^b	2,7 x 10 ⁻¹⁰
n-Propano-tiol ^f	CH ₃ CH ₂ CH ₂ SH ^f	2,37 x 10 ⁻¹⁰
Dimetil Sulfuro ^c	CH ₃ SCH ₃ ^c	3,22 x 10 ⁻¹⁰
Etil Metil Sulfuro ^d	CH ₃ CH ₂ SCH ₃ ^d	3,06 x 10 ⁻¹⁰
Dietil sulfuro ^d	CH ₃ CH ₂ SCH ₂ CH ₃	3,14 x 10 ⁻¹⁰
Di n-propil sulfuro ^e	CH ₃ CH ₂ CH ₂ S CH ₂ CH ₂ CH ₃ ^e	3,62 x 10 ⁻¹⁰

^a ref.[17]. ^b ref. [15]. ^c ref. [28]. ^d ref. [27]. ^e ref. [29]. ^f Este Trabajo

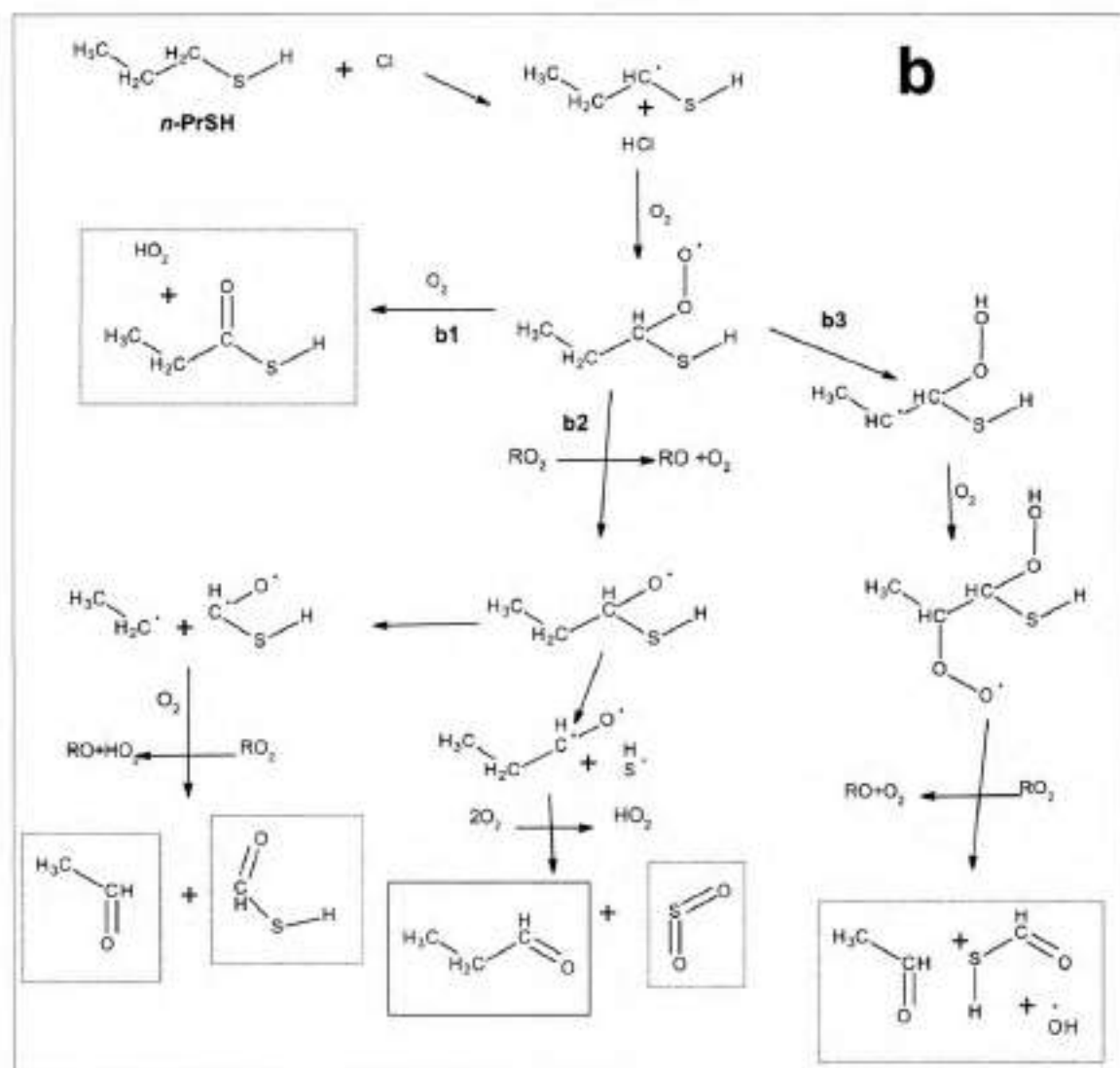


Figura 4. Mecanismo general de la oxidación de n-PrSH iniciada por átomos de Cl. **a.** Abstracción de H en el grupo -SH. **b.** Abstracción en el grupo -CH. Las especies encerradas en rectángulo de línea continua fueron las identificadas por GC-MS. Las encerradas en línea punteada son aquellos esperados o reportados en bibliografía que no fueron identificados.

Teniendo en cuenta la información reportada para otros tioles, se consideró principalmente la vía en la que la abstracción de hidrógeno ocurre en el grupo -SH del tiol (**Figura 4a**). Una vez que el Cl abstrae el átomo de hidrógeno, el mecanismo puede tomar tres vías; el radical tioalquilo puede: *a*) reaccionar una vez más con átomos de Cl para formar CH₃CH₂CH₂SCl como fue reportado previamente en condiciones de presión baja (**a1**

en **Figura 4a**) [15], *b*) reaccionar con otro radical tioalquilo y formar un dímero (**a2** en **Figura 4a**) (el cual puede eventualmente, ser oxidado posteriormente) y *c*) reaccionar con oxígeno para producir SO_2 [26,28] y radical *n*-propilo, el cual es oxidado nuevamente para producir acetaldehído, formaldehído o propanaldehído (**a3** en **Figura 4a**) [34].

Para la abstracción en la cadena carbonada (**Figura 4b**), se propone que una vez el Cl abstrae un hidrógeno en el carbono C1y el radical es oxidado, la reacción puede tomar tres vías: *a*) reaccionar con oxígeno y formar ácido tio-propiónico (**b1** en **Figura 4b**); *b*) reaccionar con otro radical peroxilo, fragmentarse en C1-C2 para formar acetaldehído y tio-formaldehído, o fragmentarse en C1-S y generar propanaldehído y SO_2 (**b2** en **Figura 4b**); *c*) reordenarse vía abstracción de hidrogeno intramolecular y producir acetaldehído y tio-formaldehído (**b3** en **Figura 4b**).

En los experimentos llevados a cabo para la determinación de productos, diferentes cromatogramas fueron colectados en función del tiempo de fotólisis y del tiempo de reacción. La primera señal se pudo observar a $t = 1,56$ minutos y $m/z = 76$ para el *n*-propanotiol. Para las señales correspondientes a los productos de reacción, se identificó una señal de gran intensidad a $t = 12,45$ minutos y $m/z = 150$ con un índice de coincidencia superior a 98% para el DSP. Cuando los tiempos de fotólisis fueron superiores a 5 minutos en total, es decir, la conversión de *n*-propanotiol a productos era alta, se observó la aparición de una señal cromatografía a $t = 1,32$ minutos con alta coincidencia para el propanaldehído.

Debido a las bajas concentraciones de *n*-propanotiol usadas en los experimentos para la determinación de productos, y la baja respuesta que tienen los aldehídos de cadena corta que esperábamos encontrar en los experimentos de productos en relación con el *n*-propanotiol y al producto principal DSP, fue necesario emplear un derivatizante que permitiera aumentar la intensidad en las señales de estos productos. El derivatizante

utilizado fue el *o*-(2,3,4,5,6-pentafluorobencil) hidroxilamina (PFBHA). Este derivatizante resulta adecuado para la identificación de aldehídos de cadena corta ya que es específico para compuestos con grupo carbonilo y durante los experimentos de cromatografía se producen dos señales de cada uno de los isómeros de la oxima formada al reaccionar el aldehído de interés con el derivatizante, además su patrón de fragmentación es bien conocido, permitiendo una identificación casi inequívoca. En la **Figura 5** se pueden observar las señales pertenecientes a los isómeros *cis* y *trans* para la propanaloxima (10,5 minutos aprox.) acetaldehído oxima (9,2 minutos aprox.).

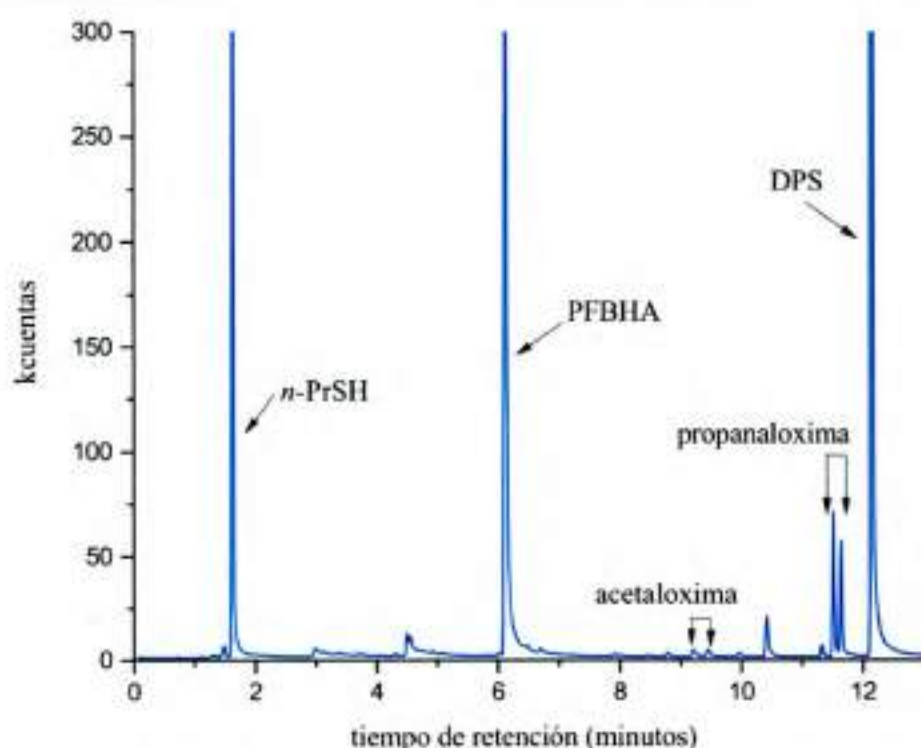


Figura 5. Ejemplo de un cromatograma tomado en el GC-MS durante la identificación de productos usando PFBHA para capturar aldehídos de cadena corta.

La formación de DSP a tiempos cortos de fotólisis es favorecida cuando la concentración del radical tiopropilo es abundante [15], lo cual sugiere que la cinética es dominada por la abstracción de hidrógeno en el grupo -SH del tiol. También lo es la

identificación positiva de propanaldehído y acetaldehído, productos propuestos de la oxidación sucesiva, tanto del radical tiopropilo como de DSP. La identificación de los aldehídos también nos permite sugerir la formación de dióxido de azufre como producto de reacción de acuerdo con el mecanismo propuesto en la **Figura 4**. El dióxido de azufre es ampliamente conocido entre otras propiedades, por su capacidad de para formar núcleos de condensación de nubes y acidificación de la atmósfera [28,31,34,35]. Por otro lado, los resultados obtenidos están en buen acuerdo con lo reportado para la oxidación de otros COVS's [15]. Sin embargo, el SO₂ no fue identificarlo directamente, así como otros productos reportados como HCl y CH₃CH₂CH₂SCl, en nuestras condiciones experimentales.

4.2.2 Análisis Cuantitativo mediante SPME/GC-MS

Una vez que los productos fueron identificados por GC-MS, se estableció que el producto con mejor resolución las condiciones experimentales fue el DSP. Antes de cuantificar su rendimiento por GC-FID fue necesario realizar una curva de calibración en el intervalo de concentraciones esperado para las condiciones experimentales, con el fin de establecer la relación entre la concentración y la respuesta cromatográfica para el *n*-propanotiol como para el DSP. La calibración fue realizada en un intervalo entre 0,45 y 3,0 ppm para el *n*-propanotiol y, entre 0,25 y 2,0 ppm para el DSP.

La evolución temporal en las concentraciones de *n*-PrSH y DSP son mostradas en la **Figura 6**. La posible pérdida de DSP por fotólisis y por reacción con átomos de Cl fue verificada, los resultados mostraron que la fotólisis de DSP es significativa, debido a que no existe registro del coeficiente de velocidad por fotólisis, fue necesario determinarlo experimentalmente. El coeficiente de velocidad por fotólisis con radiación UV_{256nm} se determinó por triplicado obteniendo un valor de $(1,6 \pm 0,3) \times 10^{13} \text{s}^{-1}$ y el coeficiente de

reacción con Cl fue estimado del valor para la reacción con radical OH calculado usando el programa US EPI AOPWIN [36,37], que arrojo un valor de $2,46 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

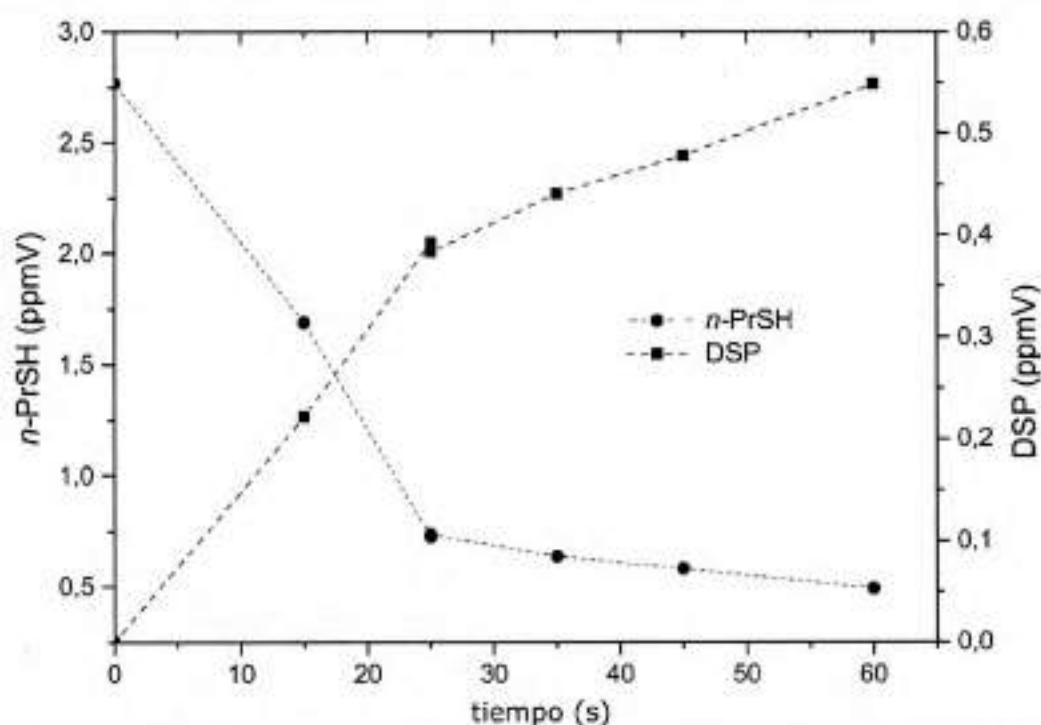


Figura 6. Ejemplo de la evolución temporal de disulfuro de *n*-propilo (DSP) (Cuadrado) formado en la reacción de *n*-PrSH (círculo) con átomos de Cl.

El rendimiento para la producción de DSP promedio fue $(63 \pm 4) \%$ (Figura 7). Es evidente que la oxidación iniciada por átomos de Cl está dominada por el grupo -SH de *n*-PrSH como ha sido reportado anteriormente para otros COVS's [15,17,34,38]. Además del alto rendimiento obtenido para DSP, se identificó propanaldehído y acetaldehído, lo que permite suponer que si ocurre abstracción de hidrógeno en la cadena alquílica la relación entre ambos mecanismos deber ser en el orden de 9:1 para la relación SH:CH. Es probable que la formación de DSP se vea favorecido por las condiciones experimentales de estado estacionario para el oxidante, ya que se ha reportado anteriormente que la dimerización de este tipo de radicales se ve favorecida cuando hay alta concentración del oxidante [39].

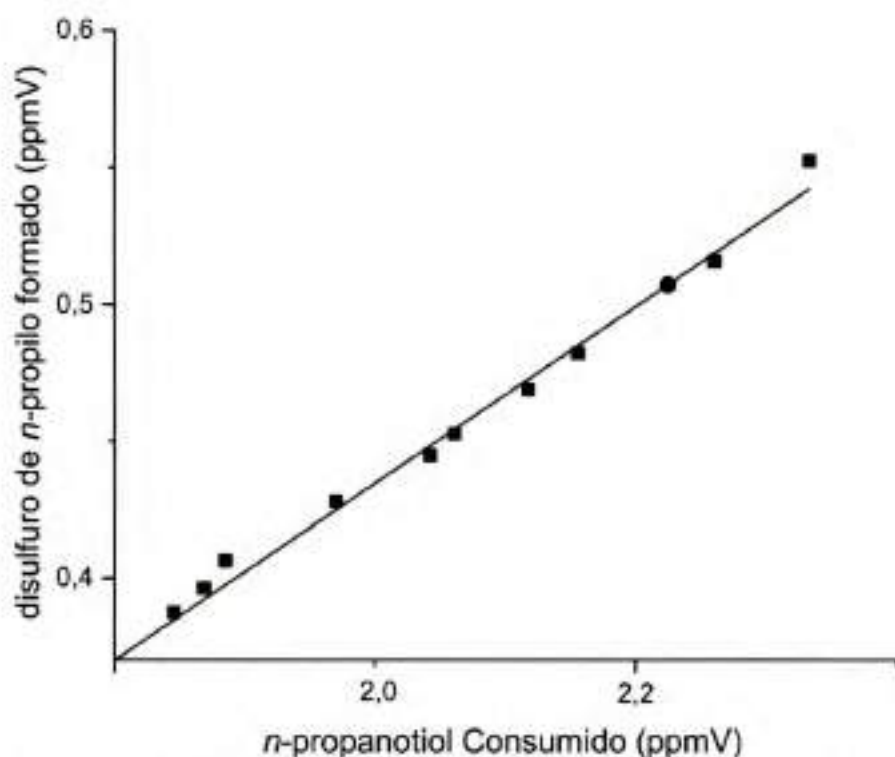


Figura 7. Gráfico del rendimiento obtenido para la formación de disulfuro de *n*-propilo (DPS) durante la oxidación de *n*-propanotiol iniciada por átomos de Cl.

5. Conclusiones

En este capítulo se realizó la determinación del coeficiente de velocidad de la reacción de *n*-PrSH con átomos de Cl, el valor para el coeficiente de velocidad fue obtenido relativo a tres compuestos de referencia a 298K de temperatura y presión atmosférica de N₂. El valor obtenido en estas condiciones está en buen acuerdo con los reportado anteriormente en diferentes condiciones y técnicas analíticas. Al comparar el valor obtenido con el de otros alquil tioles, se observa que el coeficiente de velocidad aumenta con el largo de la cadena carbonada, sin embargo, el orden de reacción (10^{-10}) cercano al límite de colisiones en fase gaseosa y la naturaleza poco selectiva de las reacciones con átomos Cl no permite establecer una relación lineal.

El mecanismo de abstracción de hidrógeno en el grupo -SH es la vía de reacción principal se propone basado en los resultados de espectrometría de masas. Se identificaron DSP, propanaldehído y acetaldehído y junto al SO₂, se propusieron como los productos principales de la oxidación iniciada por átomos de Cl. El rendimiento de reacción del DSP fue cuantificado usando la técnica del estándar interno, donde se propone que la formación de DSP es favorecida por la alta concentración de radical alquil sulfuro en tiempos cortos de reacción. Además, la posterior oxidación de DSP también genera aldehídos de cadena corta y SO₂. Una vez en la atmósfera, *n*-PrSH será degradado en unas pocas horas en su lugar de emisión. La oxidación con átomos de Cl será un importante sumidero atmosférico de *n*-PrSH en lugares donde la concentración de Cl sea suficiente como para competir con los radicales OH.

6. Referencias

- [1] J. Gun, A. Goifman, I. Shkrob, A. Kamyshny, B. Ginzburg, O. Hadas, I. Dor, A.D. Modestov, O. Lev, Formation of polysulfides in an oxygen rich freshwater lake and their role in the production of volatile sulfur compounds in aquatic systems, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 4741–4746. doi:10.1021/es991389x.
- [2] X. Lu, C. Fan, W. He, J. Deng, H. Yin, Sulfur-containing amino acid methionine as the precursor of volatile organic sulfur compounds in alga-induced black bloom, *J. Environ. Sci. (China)*. 25 (2013) 33–43. doi:10.1016/S1001-0742(12)60019-9.
- [3] Y. Sheng, F. Chen, Y. Yu, X. Wang, G. Sheng, J. Fu, E.Y. Zeng, Emission of volatile organic sulfur compounds from a heavily polluted river in Guangzhou, South China, *Environ. Monit. Assess.* 143 (2008) 121–130. doi:10.1007/s10661-007-9962-1.
- [4] C. Hort, S. Gracy, V. Platel, L. Moynault, Evaluation of sewage sludge and yard waste compost as a biofilter media for the removal of ammonia and volatile organic sulfur compounds (VOSCs), *Chem. Eng. J.* 152 (2009) 44–53. doi:10.1016/j.cej.2009.03.026.
- [5] Y.-C. Chen, G. Adams, Z. Erdal, R.H. Forbes, J.R. Hargreaves, M.J. Higgins, S.N. Murthy, J.T. Novak, J. Witherspoon, W.E. Toffey, The Effect of Aluminum Sulfate Addition on Production of Volatile Organic Sulfur Compounds from Anaerobically Digested Biosolids, *Water Pract.* 1 (2007) 1–13. doi:10.2175/193317707X243373.
- [6] T. Wu, X. Wang, D. Li, Z. Yi, Emission of volatile organic sulfur compounds (VOSCs) during aerobic decomposition of food wastes, *Atmos. Environ.* 44 (2010) 5065–5071. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.09.019.
- [7] A. Pavlova, P. Ivanova, T. Dimova, Determination of sulfur compounds in light hydrocarbon streams and methyl tertiary-butyl ether, 54 (2012) 9–13.
- [8] A. Muezzinoglu, A study of volatile organic sulfur emissions causing urban odors, *Chemosphere*. 51 (2003) 245–252. doi:10.1016/S0045-6535(02)00821-4.

- [9] M.R. Ras, F. Borrull, R.M. Marcé, Determination of volatile organic sulfur compounds in the air at sewage management areas by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry, *Talanta*. 74 (2008) 562–569. doi:10.1016/j.talanta.2007.06.017.
- [10] K.I. Kanda, H. Tsuruta, H. Tsuruta, Emissions of sulfur gases from various types of terrestrial higher plants, *Soil Sci. Plant Nutr.* 41 (1995) 321–328. doi:10.1080/00380768.1995.10419589.
- [11] N. Müezzinoğlu, A. Sponza, D. Ken, I. Alparslan, N. Akyarlı, A. Öztüre, Hydrogen sulfide and odor control in Izmir Bay, *Water. Air. Soil Pollut.* 123 (2000) 245–257. doi:10.1023/A:1005219405638.
- [12] R.A. Ketola, T. Mansikka, M. Ojala, T. Kotiaho, R. Kostianen, Analysis of volatile organic sulfur compounds in air by membrane inlet mass spectrometry, *Anal. Chem.* 69 (1997) 4536–4539. doi:10.1021/ac970263k.
- [13] O.W. Wingenter, M.K. Kubo, N.J. Blake, T.W. Smith, D.R. Blake, F.S. Rowland, Hydrocarbon and halocarbon measurements as photochemical and dynamical indicators of atmospheric hydroxyl, atomic chlorine, and vertical mixing obtained during Lagrangian flights, *J. Geophys. Res. Atmos.* 101 (1996) 4331–4340. doi:10.1029/95JD02457.
- [14] J.A. Thornton, J.P. Kercher, T.P. Riedel, N.L. Wagner, J. Cozic, J.S. Holloway, W.P. Dubé, G.M. Wolfe, P.K. Quinn, A.M. Middlebrook, B. Alexander, A large atomic chlorine source inferred from mid-continental reactive nitrogen chemistry, *Nature*. 464 (2010) 271–274. doi:10.1038/nature08905.
- [15] D. Rodríguez, A. Aranda, Y. Díaz de Mera, B. Ballesteros, E. Martínez, Kinetic and mechanistic study of Cl reactions with aliphatic thiols. Temperature dependence, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 514–519. doi:10.1039/b206096p.
- [16] P.H. Wine, R.J. Thompson, D.H. Semmes, Kinetics of OH reactions with aliphatic thiols, *Int. J. Chem. Kinet.* 16 (1984) 1623–1636. doi:10.1002/kin.550161215.

- [17] D.J. Nesbitt, S.R. Leone, Laser-initiated chemical chain reactions, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 1722-1732. doi:10.1063/1.439284.
- [18] C. Wilson, D.M. Hirst, Ab initio study of the reaction of chlorine atoms with H₂S, CH₃SH, CH₃SCH₃ and CS₂, *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.* 93 (1997) 2831-2837. doi:10.1039/a701664f.
- [19] Y.-X. Wang, X.-M. Duan, Q. Wang, L. Wang, J.-Y. Liu, C.-C. SUN, Direct ab initio Dynamics Studies on the Reaction of Methanethiol with Chlorine Atoms, *J. Theor. Comput. Chem.* 09 (2010) 265-277. doi:10.1142/S0219633610005669.
- [20] A. Garzón, A. Notario, J. Albaladejo, T. Peña-Ruiz, M. Fernández-Gómez, An experimental and theoretical study of the reaction of ethanethiol with Cl atoms, *Chem. Phys. Lett.* 438 (2007) 184-189. doi:10.1016/j.cplett.2007.03.025.
- [21] A. Garzón, J. Albaladejo, A. Notario, T. Peña-Ruiz, M. Fernández-Gómez, Kinetic and theoretical study of the reaction of Cl atoms with a series of linear thiols, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 1-12. doi:10.1063/1.3012355.
- [22] M.A. Teruel, M. Achad, M.B. Blanco, Kinetic study of the reactions of Cl atoms with α,β -unsaturated carbonyl compounds at atmospheric pressure and structure activity relations (SARs), *Chem. Phys. Lett.* 479 (2009) 25-29. doi:10.1016/j.cplett.2009.07.103.
- [23] M.B. Blanco, I. Bejan, I. Barnes, P. Wiesen, M.A. Teruel, Temperature-dependent rate coefficients for the reactions of Cl atoms with methyl methacrylate, methyl acrylate and butyl methacrylate at atmospheric pressure, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 5996-6002. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.08.032.
- [24] M.A. Teruel, M.B. Blanco, G.R. Luque, Atmospheric fate of acrylic acid and acrylonitrile: Rate constants with Cl atoms and OH radicals in the gas phase, *Atmos. Environ.* 41 (2007) 5769-5777. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.02.028.
- [25] E.C. Tuazon, H. MacLeod, R. Atkinson, W.P.L. Carter, . α -Dicarbonyl yields from the NO_x-

- air photooxidations of a series of aromatic hydrocarbons in air, *Environ. Sci. Technol.* 20 (1986) 383-387.
- [26] D.J. Kinnison, W. Mengon, J.A. Kerr, Rate coefficients for the room temperature reaction of Cl atoms with dimethyl sulfide and related alkyl sulfides, *J. Chem. Soc. Trans.* 92 (1996) 369-372.
- [27] G. Oksdath-Mansilla, A.B. Peñéñory, M. Albu, I. Barnes, P. Wiesen, M.A. Teruel, FTIR relative kinetic study of the reactions of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$ and $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_3$ with OH radicals and Cl atoms at atmospheric pressure, *Chem. Phys. Lett.* 477 (2009) 22-27. doi:10.1016/j.cplett.2009.06.035.
- [28] C. Arsene, I. Barnes, K.H. Becker, T. Benter, Gas-phase reaction of Cl with dimethyl sulfide: Temperature and oxygen partial pressure dependence of the rate coefficient, *Int. J. Chem. Kinet.* 37 (2005) 66-73. doi:10.1002/kin.20051.
- [29] L. Nelson, G. Rattigan, R. Neavyn, H. Sidebottom, J. Treacy, O.J. Nielsen, Absolute and relative rate constants for the reactions of hydroxyl radicals and chlorine atoms with a series of aliphatic alcohols and ethers at 298 K, *Int. J. Chem. Kinet.* 22 (1990) 1111-1126. doi:10.1002/kin.550221102.
- [30] R.E. Stickel, J.M. Nicovich, S. Wang, Z. Zhao, P.H. Wine, Kinetic and mechanistic study of the reaction of atomic chlorine with dimethyl sulfide, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 9875-9883.
- [31] I. Barnes, V. Bastian, K.H. Becker, Kinetics and mechanisms of the reaction of OH radicals with dimethyl sulfide, *Int. J. Chem. Kinet.* 20 (1988) 415-431. doi:10.1002/kin.550200602.
- [32] F.D. Yin, D. Grosjean, J.H. Seinfeld, R.C. Flagan, Photooxidation of Dimethyl Sulfide and Dimethyl Disulfide .1. Mechanism Development, *J. Atmos. Chem.* 11 (1990) 365-399.
- [33] J.E. Figueruelo, M.M. Dávila, *Química física del ambiente y de los procesos medioambientales*, Reverté, 2004.
- [34] I. Barnes, V. Bastian, K.H. Becker, E.H. Fink, W. Nelsen, Oxidation of sulphur compounds in

the atmosphere: I. Rate constants of OH radical reactions with sulphur dioxide, hydrogen sulphide, aliphatic thiols and thiophenol, *J. Atmos. Chem.* 4 (1986) 445-466. doi:10.1007/BF00053845.

- [35] R.J. Charlson, J.E. Lovelock, M.O. Andreae, S.G. Warren, Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate, *Nature*. 326 (1987) 655.
- [36] U.S. EPA, Estimation programs interface suite for microsoft windows, (2012).
- [37] W.M. Meylan, P.H. Howard, Computer estimation of the atmospheric gas-phase reaction rate of organic compounds with hydroxyl radicals and ozone, *Chemosphere*. 26 (1993) 2293-2299.
- [38] S.S. Cheng, Y.J. Wu, Y.P. Lee, Reaction dynamics of Cl+CH₃SH: Rotational and vibrational distributions of HCl probed with time-resolved Fourier-transform spectroscopy, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 1792-1800. doi:10.1063/1.1634558.
- [39] C. Little, P.J. O'Brien, Products of oxidation of a protein thiol group after reaction with various oxidizing agents, *Arch. Biochem. Biophys.* 122 (1967) 406-410.

Degradación de 2-Butanotiol Iniciada por Radicales OH y Átomos de Cl. Cinética y Distribución de Productos

1. Resumen

En este capítulo, se obtuvieron los coeficientes de velocidad y la distribución de productos de la reacción de 2-butanotiol (2-BuSH) con radicales OH y átomos de Cl a presión atmosférica de aire sintético y 298K. Los experimentos fueron realizados en un fotoreactor de vidrio de borosilicato con capacidad de 480L, acoplado a espectroscopia FTIR *in situ*. Los valores promedio de los coeficientes de velocidad obtenidos experimentalmente fueron:

$$k_{OH} = (2,58 \pm 0,36) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{Cl} = (2,49 \pm 0,45) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Los valores obtenidos fueron comparados con tioles de alquilo y alcoholes de alquilo relacionados. Los tioles de alquilo reaccionan más rápido con ambos oxidantes, radicales OH y átomos de Cl, comparado a los alquil alcoholes. Tanto para la degradación iniciada por radicales OH como por átomos de Cl, los productos principales fueron dióxido de azufre (SO₂) y 2-butanona (CH₃C(O)CH₂CH₃). Para la degradación iniciada con radicales OH los rendimientos de formación de SO₂ y 2-butanona fueron (81 ± 2) %, y (42 ± 1) %, respectivamente. Para la degradación iniciada con átomos de Cl los rendimientos fueron (59 ± 2) % para SO₂ y (39 ± 2) % para 2-butanona. Se postuló en base a los productos identificados un mecanismo de reacción para la abstracción de hidrógeno en el grupo -SH y en la cadena alquílica. La distribución de productos sugiere que la abstracción de hidrógeno en el grupo -SH domina la degradación iniciada tanto por radicales OH como con átomos de Cl.

2. Introducción

En la atmósfera, los compuestos de azufre son de gran importancia en varios procesos ambientales incluyendo la lluvia ácida y el cambio climático. Los COVS's pueden existir en altas concentraciones y pueden ser emitidos a la atmósfera tanto por fuentes biogénicas como antropogénicas [1-5]. La actividad humana está estrechamente relacionada al incremento en la contaminación en diferentes compartimentos ambientales. Los COVS's pueden contribuir con el 30-40% de los COV's emitidos durante el compostaje aeróbico de residuos de comida debido a su alto contenido de humedad y materia orgánica [1]. Otras fuentes de COVS's incluyen vertederos de basura [3] ríos y vertientes altamente contaminados [5,6], aumentando así la concentración de COVS's en el aire de ciudades con alta densidad poblacional [7].

Los COVS's principales y más estudiados son H_2S , CS_2 y dimetil sulfuro (DMS) [8-13]. Sin embargo, en los últimos años, los tioles de alquilo han generado interés debido a la evidencia experimental de su presencia en varios sistemas ambientales [3,4,14]. El 2-BuSH fue detectado en muestras de aire superficial en tanques de tratamiento de aguas residuales de la industria petrolera, áreas geotérmicas, aguas lodosas y plantas de tratamiento de aguas residuales [2,15-18].

Hay varios estudios experimentales y teóricos de las reacciones de tioles de alquilo con átomos de Cl y radicales OH [19-27]. En todos los casos los coeficientes de velocidad con átomos de Cl son casi un orden de magnitud más grandes que aquellos con radicales OH. Además se propone que el destino atmosférico dominante de los COVS's es la transformación química para producir dióxido de azufre y compuestos carbonílicos, donde estas especies puede contribuir a la lluvia ácida así como a la formación de aerosoles y formación de nubes, afectando el clima y el balance radiativo [3,28,29]. Varios autores han

discutido acerca del rol de los COVS's en la química atmosférica como irritantes primarios y contaminantes de olor ofensivo con muy bajos umbrales de olor [3,4,6]. Friedman y Col. [30] propusieron que incluso una pequeña perturbación antropogénica en las concentraciones de SO₂ puede impactar la oxidación de COV's biogénicos, incrementando la acidez en los aerosoles y la formación de aerosol de sulfato de amonio. Adicionalmente, la exposición crónica a niveles de concentración elevados de SO₂ puede causar dificultad para respirar, obstrucción de las vías respiratorias, bronquitis y otras enfermedades respiratorias [31]. Sin duda es relevante conocer acerca de la cinética y mecanismos de oxidación atmosférica de COVS's para entender su química e impacto ambiental.

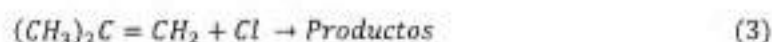
En este capítulo, se desarrolla el estudio de la cinética, distribución de productos y mecanismos de la oxidación del 2-BuSH iniciada por átomos de Cl y radicales OH. Existen actualmente dos trabajos acerca de la oxidación iniciada por átomos de Cl a presión baja (0.75 torr) [26,27]. Sin embargo, este es el primer trabajo de identificación y cuantificación de productos a presión atmosférica. Además, es el primer estudio experimental para la reacción del 2-BuSH con radicales OH.

3. Procedimiento Experimental

Las determinaciones cinéticas y los análisis de productos fueron realizados a presión atmosférica de aire sintético y 298K en la cámara de simulación atmosférica de 480L detallada en el capítulo III.



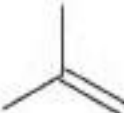

Se comprobó que no había pérdida de reactantes por fotólisis por radiación de $\lambda=360\text{nm}$ usadas para generar los átomos de Cl y radicales OH, a partir de Cl₂ y nitrito de metilo, respectivamente.

Los coeficientes de velocidad fueron obtenidos experimentalmente relativos a 2-metil-propeno y E-2-buteno para las reacciones iniciadas por radicales OH y relativo a 2-metil-propeno y propeno para las reacciones estudiadas con átomos de Cl (**Tabla 1**) de acuerdo con las siguientes reacciones:



Las concentraciones iniciales de reactantes empleadas en ppmV (1 ppmV = 2.46×10^{13} molécula cm^{-3} a 298 K) fueron: (9.0-9.5) ppmV para 2-BuSH; (9.0-9.5) ppmV para 2-metil-propeno; (8.0-9.0) ppmV para propeno; (9.0-9.5) ppmV para E-2-buteno; (20.0-20.5) ppmV para nitrito de metilo y (10.0-10.5) ppmV para Cl_2 .

Tabla 1. Coeficientes de velocidad a 298K de la oxidación iniciada por radicales OH y átomos de Cl de los compuestos de referencia usados para el estudio cinético de 2-BuSH.

Compuesto de referencia	Reacción	$k \times 10^{-10}$ (cm^3 molécula $^{-1}$ s $^{-1}$)
	$(CH_3)_2C=CH_2 + OH$	$0,51 \pm 0,01$ [32]
	$CH_3CH=CHCH_3 + OH$	$0,64 \pm 0,01$ [33]
	$(CH_3)_2C=CH_2 + Cl$	$3,38 \pm 0,28$ [34]
	$CH_3CH=CH_2 + Cl$	$2,64 \pm 0,21$ [34]

4. Resultados y Discusión

4.1. Coeficientes de Velocidad de Reacción con Radicales OH y Átomos de Cl

Los coeficientes de velocidad para la oxidación de 2-BuSH iniciada por radicales OH y átomos de Cl fueron obtenidos experimentalmente a (298 ± 2) K y atmósfera de aire sintético relativos a dos compuestos de referencia.

Los datos fueron ajustados a una línea recta usando el método de cuadrados mínimos y los coeficientes de velocidad fueron obtenidos usando la expresión del método relativo. Los gráficos de los datos cinéticos para las reacciones con radicales OH y átomos de Cl con diferentes referencias se muestran en las **Figura 1** y **Figura 2**.

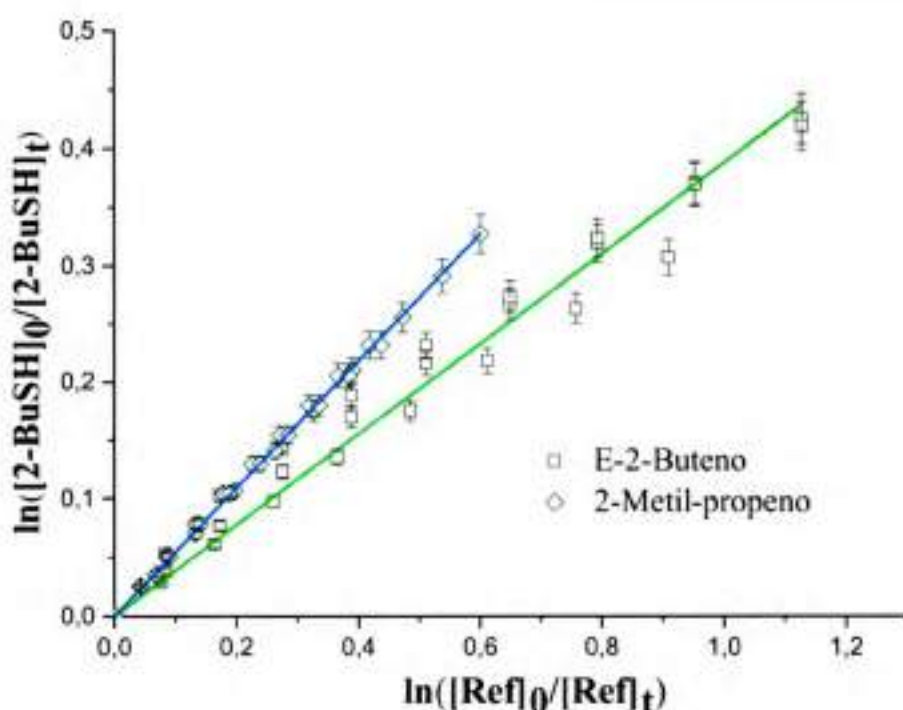


Figura 1. Gráficos de los datos obtenidos experimentalmente para la oxidación de 2-BuSH iniciada por radicales OH a 298K y presión atmosférica de aire sintético usando 2-metil-propeno y E-2-buteno como compuestos de referencia.

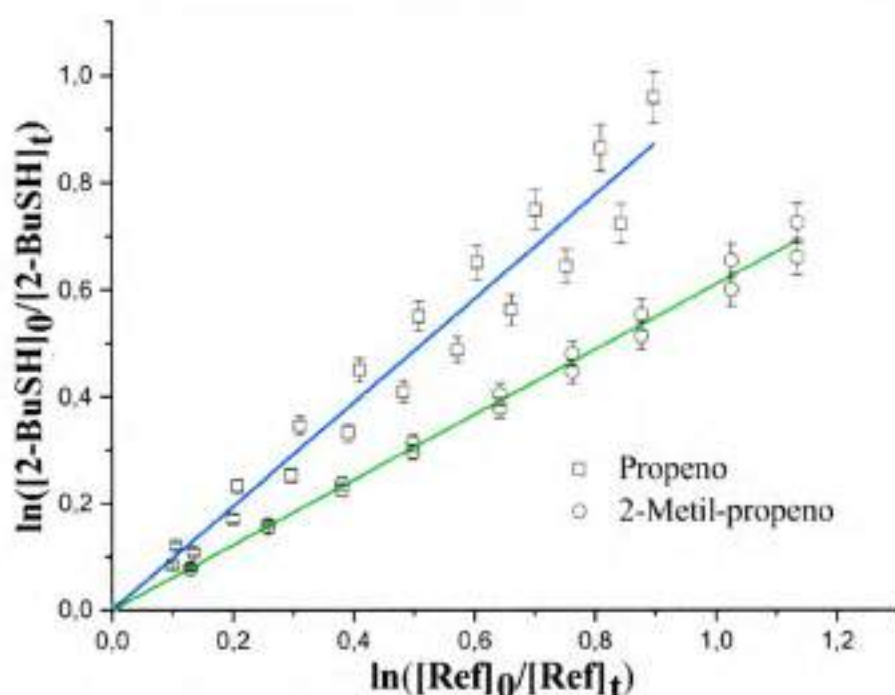


Figura 2. Gráficos de los datos obtenidos experimentalmente para la oxidación de 2-BuSH iniciada por átomos de Cl a 298K y presión atmosférica de aire sintético usando 2-metil-propeno y Propeno como compuestos de referencia.

Un mínimo de tres experimentos fue realizado para cada referencia, obteniendo un buen acuerdo entre los valores obtenidos en los experimentos con los diferentes compuestos de referencia (**Tabla 2**). Los coeficientes de velocidad, obtenidos del promedio de todos los valores determinados en todos los experimentos, son los siguientes:

$$k_{OH} = (2,58 \pm 0,36) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{Cl} = (2,49 \pm 0,45) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Los errores informados se calcularon como dos veces la desviación estándar (2σ) proveniente del análisis de cuadrados mínimos de las líneas rectas obtenidas para cada experimento. Como se esperaba el valor para el coeficiente de velocidad de la oxidación iniciada por átomos de Cl está casi un orden de magnitud por encima del valor obtenido para la oxidación iniciada por radicales OH. Esto está en concordancia con lo ya estudiado

para otros tioles y supone que solo en casos en las que la concentración de átomos de Cl sea muy alta, podrá competir con la degradación iniciada por radicales OH en la atmósfera donde la concentración promedio de radicales OH en la tropósfera es dos órdenes de magnitud mayor que la de átomos de Cl [35,36].

Tabla 2. Relaciones $k(2\text{-BuSH})/k(\text{Ref})$ y coeficientes de velocidad para la oxidación de 2-BuSH iniciada con radicales OH y átomos de Cl a (298 ± 2) K y presión atmosférica de aire sintético.

Reacción	Referencia	$k_{2\text{-BuSH}}/k_{\text{referencia}}$	$k_{2\text{-BuSH}}^{\text{X}}$
CH ₃ CH ₂ CH(SH)CH ₃ + OH	(CH ₃) ₂ C=CH ₂	0,540 ± 0,001	(2,75 ± 0,06) × 10 ⁻¹¹
	(CH ₃) ₂ C=CH ₂	0,537 ± 0,003	(2,74 ± 0,07) × 10 ⁻¹¹
	(CH ₃) ₂ C=CH ₂	0,563 ± 0,003	(2,87 ± 0,08) × 10 ⁻¹¹
	CH ₃ CH=CHCH ₃	0,341 ± 0,005	(2,19 ± 0,07) × 10 ⁻¹¹
	CH ₃ CH=CHCH ₃	0,396 ± 0,006	(2,53 ± 0,09) × 10 ⁻¹¹
	CH ₃ CH=CHCH ₃	0,402 ± 0,013	(2,57 ± 0,14) × 10 ⁻¹¹
	CH ₃ CH=CHCH ₃	0,369 ± 0,011	(2,36 ± 0,12) × 10 ⁻¹¹
	<i>Promedio</i>		(2,58 ± 0,36) × 10⁻¹¹
CH ₃ CH ₂ CH(SH)CH ₃ + Cl	(CH ₃) ₂ C=CH ₂	0,634 ± 0,002	(2,14 ± 0,31) × 10 ⁻¹⁰
	(CH ₃) ₂ C=CH ₂	0,764 ± 0,002	(2,58 ± 0,37) × 10 ⁻¹⁰
	(CH ₃) ₂ C=CH ₂	0,686 ± 0,001	(2,32 ± 0,33) × 10 ⁻¹⁰
	CH ₃ CH=CH ₂	1,075 ± 0,002	(2,84 ± 0,24) × 10 ⁻¹⁰
	CH ₃ CH=CH ₂	0,990 ± 0,002	(2,61 ± 0,21) × 10 ⁻¹⁰
	CH ₃ CH=CH ₂	0,924 ± 0,001	(2,44 ± 0,20) × 10 ⁻¹⁰
	<i>Promedio</i>		(2,49 ± 0,45) × 10⁻¹⁰

^X(cm³ molécula⁻¹ s⁻¹)

Los valores reportados anteriormente por Wine y Col. (3.5×10^{-11} cm³ molécula⁻¹ s⁻¹) [27] y Barnes y Col. (3.8×10^{-11} cm³ molécula⁻¹ s⁻¹) [26] para el coeficiente de velocidad de la oxidación de 2-BuSH iniciada por radicales OH son mayores que los obtenidos en esta tesis (2.6×10^{-11} cm³ molécula⁻¹ s⁻¹). Esta diferencia se puede explicar por la diferencia en

las condiciones experimentales de los valores reportados anteriormente, de presión reducida [27] y concentraciones mayores [26].

Por otro lado, el valor obtenido experimentalmente en esta tesis para el coeficiente de velocidad para la oxidación de 2-BuSH iniciada por átomos de Cl es el primer valor informado para esta reacción, por lo que no es posible hacer una comparación directa con valores de literatura. No obstante, a modo de comparación en la **Tabla 3** se presentan los valores para el coeficiente de velocidad de otros tioles y alcoholes de alquilo correspondientes con el mismo número de carbonos (cambiando el grupo -SH, por un grupo-OH).

Tabla 3. Coeficientes de velocidad de alcoholes de alquilo y tioles de alquilo de la oxidación iniciada con radicales OH y átomos de Cl a 298K.

Grupo alquilo (R)	$k_{OH} (\times 10^{-11})^x$		$k_{Cl} (\times 10^{-10})^x$	
	ROH	RSH	ROH	RSH
CH ₃ ~	0,10 ± 0,02 ^a	3,60 ± 0,4 ^c	0,56 ± 0,06 ^d	2,0 ± 0,3 ^f
CH ₃ CH ₂ ~	0,35 ± 0,05 ^a	4,50 ± 0,5 ^c	1,01 ± 0,06 ^d	1,9 ± 0,2 ^g
CH ₃ CH ₂ CH ₂ ~	0,55 ± 0,04 ^a	5,30 ± 0,6 ^c	1,49 ± 0,07 ^d	2,37 ± 0,7 ^h
(CH ₃) ₂ CH ₂ ~	0,58 ± 0,08 ^a	3,90 ± 0,4 ^c	0,84 ± 0,04 ^d	2,7 ± 0,6 ^g
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ ~	0,86 ± 0,07 ^a	5,60 ± 0,4 ^c	2,04 ± 0,14 ^d	1,58 ± 0,4 ⁱ
CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)~	0,88 ± 0,15 ^b	2,58 ± 0,4 ^c	1,32 ± 0,14 ^d	2,49 ± 0,4 ^j

^x(cm³ molécula⁻¹ s⁻¹) ^a Ref [37] ^b Ref [38] ^c Ref [26] ^d Ref [39] ^e Ref [40] ^f Ref [41] ^g Ref [20] ^h Ref [42] ⁱ Ref [24] ^j Este Trabajo

En casi todos los casos, el coeficiente de velocidad para los tioles de alquilo es más grande que para los alquil alcoholes, una posible explicación para esto puede ser que según se conoce de literatura, en los alcoholes de alquilo tanto la reacción con radicales OH como con átomo de Cl parece ocurrir exclusivamente por la cadena hidrocarbonada (grupos -CH) [37]. Mientras que, en los tioles, se ha postulado que la reacción ocurre mayoritariamente en el grupo -SH, esta reacción ocurre a través de la formación un complejo prereactivo muy

estable en donde el radical OH o el átomo de Cl, según sea el caso, está unido al azufre del tiol. La reacción de este complejo prereactivo hacia la abstracción de hidrógeno, esta favorecida termodinámicamente ya que la barrera de abstracción queda por debajo de la línea de reactivos [24,43]. En este sentido se puede observar que, el valor informado para $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$, obtenido a presión reducida [24], es la única reacción en la que el coeficiente de velocidad es mayor para el alcohol homólogo ($k_{\text{OH}} > k_{\text{SH}}$), lo cual podría deberse a que presiones bajas no se favorece la formación del complejo prereactivo, etapa fundamental en la abstracción de hidrógeno en los tioles y sulfuros de alquilo [12,44]. Se ha reportado, por ejemplo, que la reacción de dimetil sulfuro y átomos de Cl es dependiente de la presión, mientras la reacción de metil tiol no lo es, y en las dos reacciones la etapa fundamental es la formación del complejo prereactivo [45,46]. La relación entre la presión y la formación de un complejo prereactivo en COVS's no es lo suficientemente clara como para proponer una tendencia de reactividad basada en la formación o no, de un complejo prereactivo previo a la abstracción. Así, puede ser que en el caso del *n*-butanotiol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$) es mayor la competencia entre la abstracción de hidrógeno en el grupo SH y la cadena carbonada, disminuyendo el coeficiente de velocidad.

Se observa solo un pequeño incremento en el coeficiente de velocidad de las reacciones de tioles con radicales OH con el aumento en el número de carbonos de la cadena alquílica, pero no es suficiente para concluir que hay relación entre el coeficiente de velocidad para tioles y el tamaño de la cadena hidrocarbonada. En el caso para las reacciones con átomos de Cl, el coeficiente de velocidad entre tioles es muy similar, en buen acuerdo con lo informado previamente acerca de la naturaleza poco selectiva de las reacciones con este radical, parece ser que, la reactividad de átomos de Cl hacia los COV's está menos afectada por algún efecto de amplio rango o interacción en fase gaseosa, debido a la velocidad de estas reacciones, casi en el límite colisional [37,45].

4.2. Estudio de los Productos de Reacción

Luego de las determinaciones cinéticas, se llevaron a cabo experimentos adicionales bajo las mismas condiciones para investigar el mecanismo y la distribución de productos de la oxidación del 2-BuSH iniciada por radicales OH y átomos de Cl.

4.2.1. 2-Butanotiol + OH

4.2.1.1. Identificación de los Productos de Reacción

En la **Figura 3** se muestra el espectro de la mezcla 2-BuSH y nitrito de metilo (CH_3ONO) en aire, adquirido antes de la irradiación (**A**) comparado con los espectros de referencia de los productos identificados. La línea (**B**) muestra el espectro después de la irradiación y luego de sustraer las absorciones pertenecientes al 2-BuSH y CH_3ONO que permanecían sin reaccionar, también fueron sustraídas las absorciones de CO , CO_2 y H_2O , ubicuos durante la reacción. Las líneas (**C**), (**D**), (**E**), (**F**) y (**G**) muestran los espectros de referencia de SO_2 , 2-butanona ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), formaldehído (HCHO), ácido fórmico ($\text{HC}(\text{O})\text{OH}$) y nitrato de peroxi acetilo (PAN), respectivamente, los cuales han sido identificados como productos de reacción. Finalmente, la línea (**H**) muestra el espectro residual después de sustraer los espectros de los productos identificados. SO_2 , 2-butanona y HCHO son los principales productos primarios identificados. Aunque fueron identificados PAN y $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$, como productos de reacción se presume que estos se forman en procesos secundarios. El PAN se produce cuando los radicales peroxiacilo ($\text{H}_3\text{COO}\cdot$) provenientes de la oxidación del radical sec-butilo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\cdot\text{HCH}_3$) reaccionan con el NO_2 formado en la fotólisis de CH_3ONO . La formación de $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$ es atribuida a la reacción de HCHO con radicales HO_2 [47].

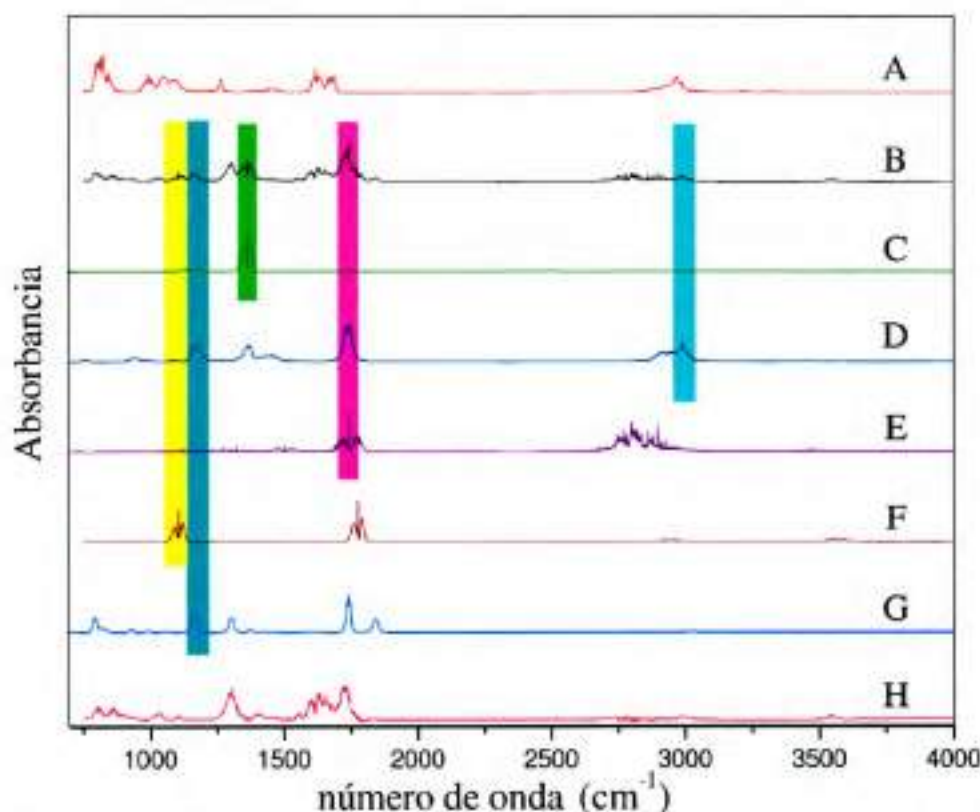


Figura 3. Espectros IR tomados durante la identificación de productos de la reacción de 2-BuSH con radicales OH. (A) mezcla de 2-BuSH y CH_3ONO antes de la irradiación. (B) espectro después de la sustracción de las absorciones de 2-BuSH, CH_3ONO , CO, CO_2 y H_2O . (C)(D)(E)(F)(G) espectros de referencia de SO_2 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, HCHO, $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$ y PAN, respectivamente. (H) Espectro residual después de sustraídas las absorciones de los productos identificados. Por propósitos de comparación todos los espectros han sido normalizados.

Las absorciones en el espectro residual (H en **Figura 3**) pertenecen a productos no identificados entre los que pueden estar aquellos producidos en la abstracción de hidrógeno de la cadena hidrocarbonada, como el ácido tio-acético (CH_3COSH), ácido tio-propiónico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COSH}$). También se pueden encontrar productos formados por la reacción del nitrito de metilo residual con radicales alquil peroxi como el nitrato de metilo (CH_3ONO_2) o, compuestos peroxinitratos como nitrato de peroxi propionato, formados por las reacciones secundarias de productos primarios. Los espectros de referencia de estos posibles productos no se encuentran disponibles en la biblioteca de espectros de la

Universidad de Wuppertal, así que no fue posible desestimar o confirmar la formación de estos.

No obstante, se simularon los espectros vibracionales para estos compuestos usando el programa Gaussian 09 [48] a un nivel de teoría ω B97X-D/6-31G(d,p) [49,50] usando un factor de escala de 0,949 como se muestra en la **Figura 4**. Para confirmar que el factor de escala era el apropiado se simuló además el espectro para el SO_2 y se comparó con el espectro de referencia obtenido experimentalmente. El método usado mostro ser apropiado para la simulación.

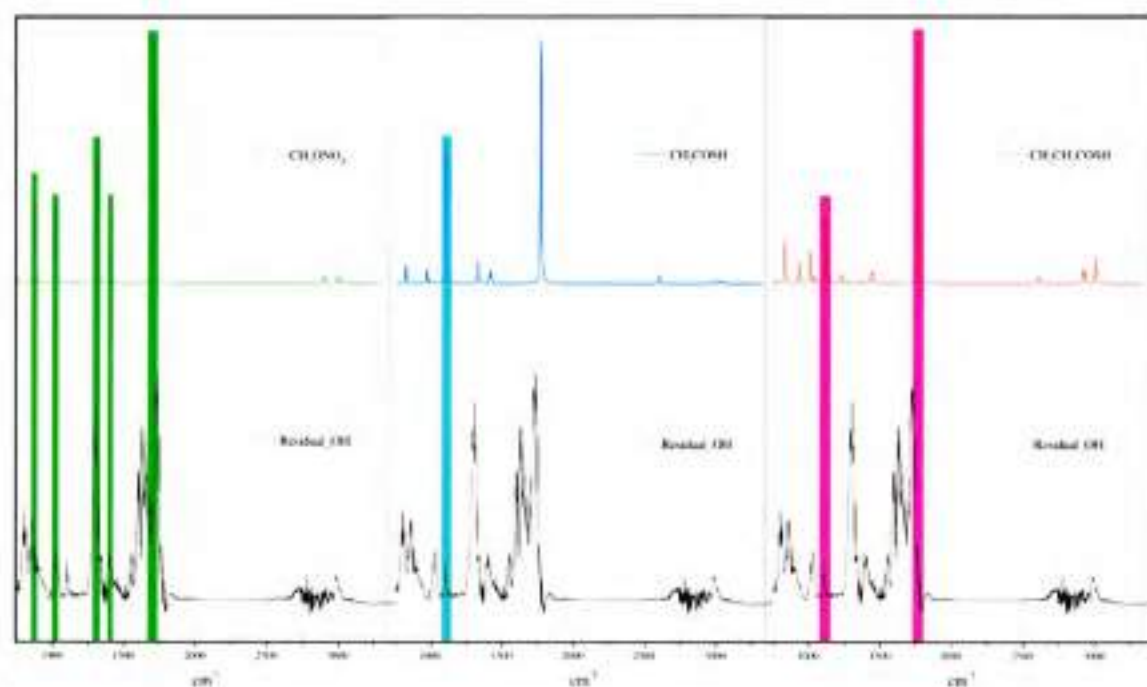


Figura 4. Comparación entre los espectros calculados nitrato de metilo (verde), ácido tio-acético (azul) y ácido tio-propiónico (rosa) con el espectro experimental residual (negro) de la oxidación de 2-BuSH iniciada por radicales OH

Para el nitrato de metilo se obtuvo un buen grado de coincidencia entre el espectro residual y el calculado especialmente en las vibraciones a ~ 1311 y ~ 1702 cm^{-1} correspondientes a los estiramientos simétricos y asimétricos de los enlaces N-O. Para los

tio-ácidos no hubo buena correspondencia, tal vez no se forman o lo hacen en concentraciones muy pequeñas. Con este análisis se puede proponer que la formación de metil nitrato esta favorecida a las condiciones experimentales usadas y que posiblemente no haya formación de productos azufrados distintos al SO₂. Sin embargo, no es posible asegurarlo sino se dispone de los espectros experimentales de dichos productos.

4.2.1.2. Análisis Cuantitativo de los Productos de Reacción

Una vez identificados los productos de reacción, el rendimiento de formación de estos fue cuantificado. Se uso el espectro de referencia y la sección eficaz de una absorción específica en el espectro IR. La sección eficaz del 2-BuSH fue hallada experimentalmente tomando el espectro FTIR a diferentes concentraciones y registrando la absorción en lugares del espectro específicos. Se seleccionó la banda centrada en 2972 cm⁻¹, ya que se observó que en esta zona del espectro no hay superposición con absorciones de productos ni de la especie precursora de los radicales OH. La sección eficaz de SO₂ (1361 cm⁻¹) y 2-butanona (2992 cm⁻¹) fueron tomadas de la base de datos de la Universidad de Wuppertal.

Los perfiles de concentración en función del tiempo se muestran en la **Figura 5**, Los primeros puntos fueron tomados antes de encender las lámparas, luego se puede observar la disminución en la concentración de 2-BuSH mientras los productos empiezan a formarse. La formación retrasada de HC(O)OH y PAN es uno de los indicios que nos llevan a pensar que son producto de reacciones secundarias.

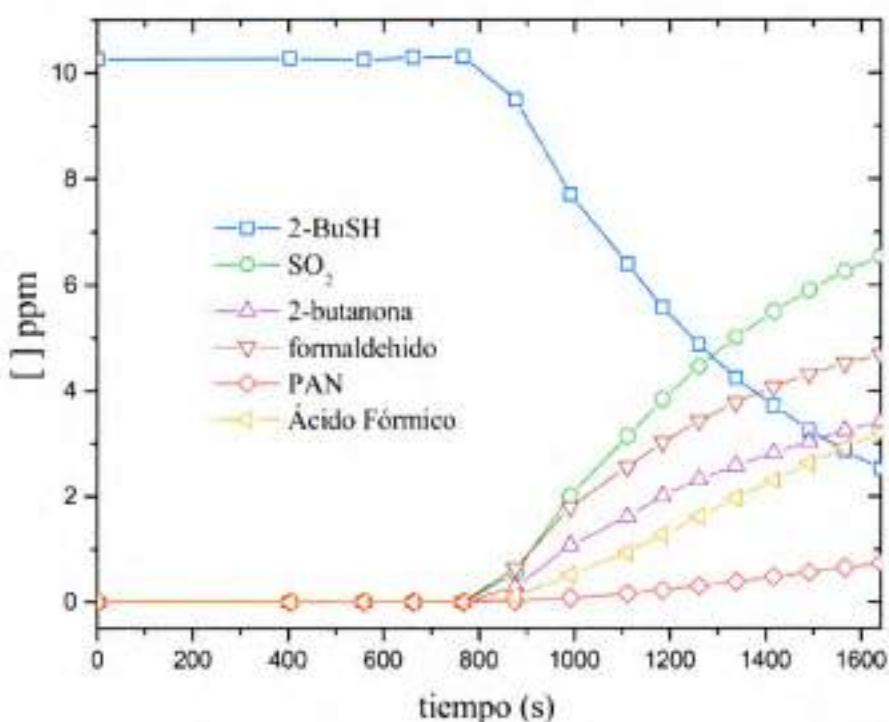


Figura 5. Concentración en función del tiempo de 2-BuSH y los productos formados de la reacción con radicales OH a presión atmosférica de aire sintético y 298K

En la **Figura 6** se puede ver a formación de productos en función del decaimiento en la concentración de 2-BuSH, si no hay pérdidas por reacciones secundarias este gráfico resulta en una línea recta. Del análisis de cuadrados mínimos de las pendientes del gráfico se obtienen los rendimientos de reacción para cada producto. Los rendimientos fueron, $(81 \pm 2) \%$, y $(42 \pm 1) \%$ para SO₂ y 2-butanona, respectivamente. Se calculó el rendimiento para la formación de PAN $(16 \pm 2) \%$, HCHO $(82 \pm 2) \%$, pero debido a que estos son productos secundarios y en nuestras condiciones experimentales no es posible discriminar sus fuentes, por lo que no se presentan como productos de la degradación de 2-BuSH. Esta es la primera vez que se informa el rendimiento de formación de los productos principales de la oxidación del 2-BuSH iniciada por radicales OH en condiciones atmosféricas.

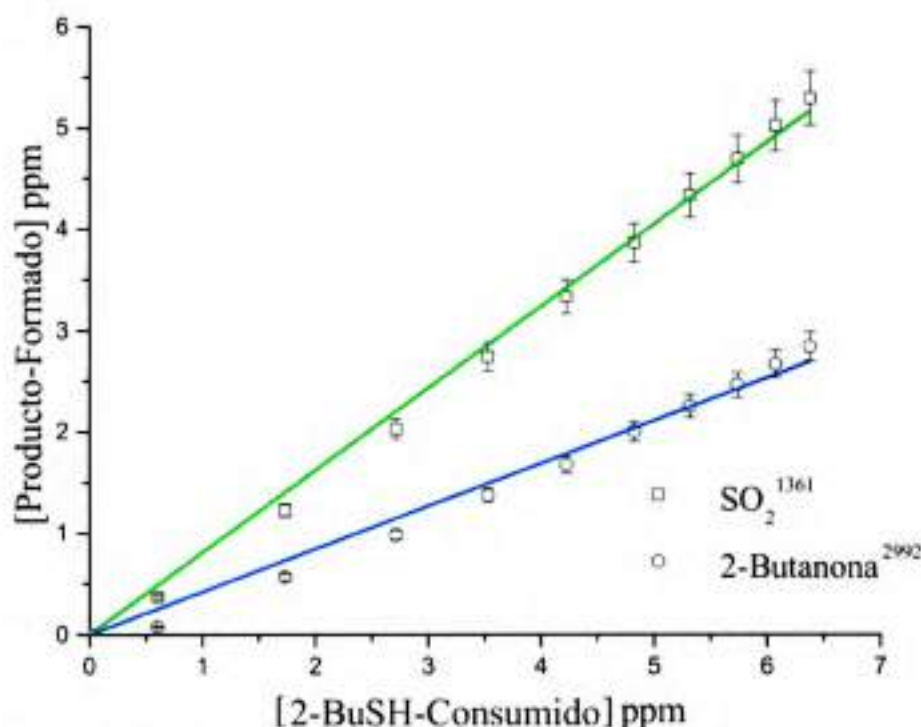


Figura 6. Gráfico de los rendimientos de formación de SO_2 y 2-butanona en la oxidación de 2-BuSH iniciada por radicales OH a presión atmosférica de aire sintético y 298K.

4.2.2. 2-Butanotiol + Cl

4.2.2.1. Identificación de los Productos de Reacción

En la **Figura 7** se muestran los espectros tomados durante un experimento de identificación de productos de la reacción de 2-BuSH y átomos de Cl. La línea (A) muestra el espectro FTIR de la mezcla 2-butanotiol y Cl_2 en aire sintético antes de la irradiación. La línea (B) muestra el espectro obtenido al final de la reacción, después de sustraer las absorciones pertenecientes al 2-BuSH que quedo sin reaccionar. Las líneas (C), (D) y (E) corresponden a los espectros de referencia de SO_2 , 2-butanona y HCl, respectivamente. Además de estos productos primarios, no fue posible identificar ningún otro producto carbonílico como formaldehído o acetaldehído. De igual manera que en el análisis de la degradación con radicales OH es posible suponer por la similitud de su mecanismo de

degradación, que las absorciones no identificadas pueden pertenecer a productos primarios de vías de degradación minoritarias en donde la oxidación es iniciada al abstraer un hidrógeno de la cadena hidrocarbonada de 2-BuSH, aunque, a diferencia de los experimentos con radicales OH, en el espectro residual de los experimentos con átomos de Cl, las absorciones residuales no asignadas tienen muy baja intensidad, de manera que si alguna absorción pertenece a un producto no identificado su rendimiento ha de estar muy por debajo de los productos cuantificados. El espectro residual luego de sustraídas las absorciones de los productos identificados se muestra en la línea (F).

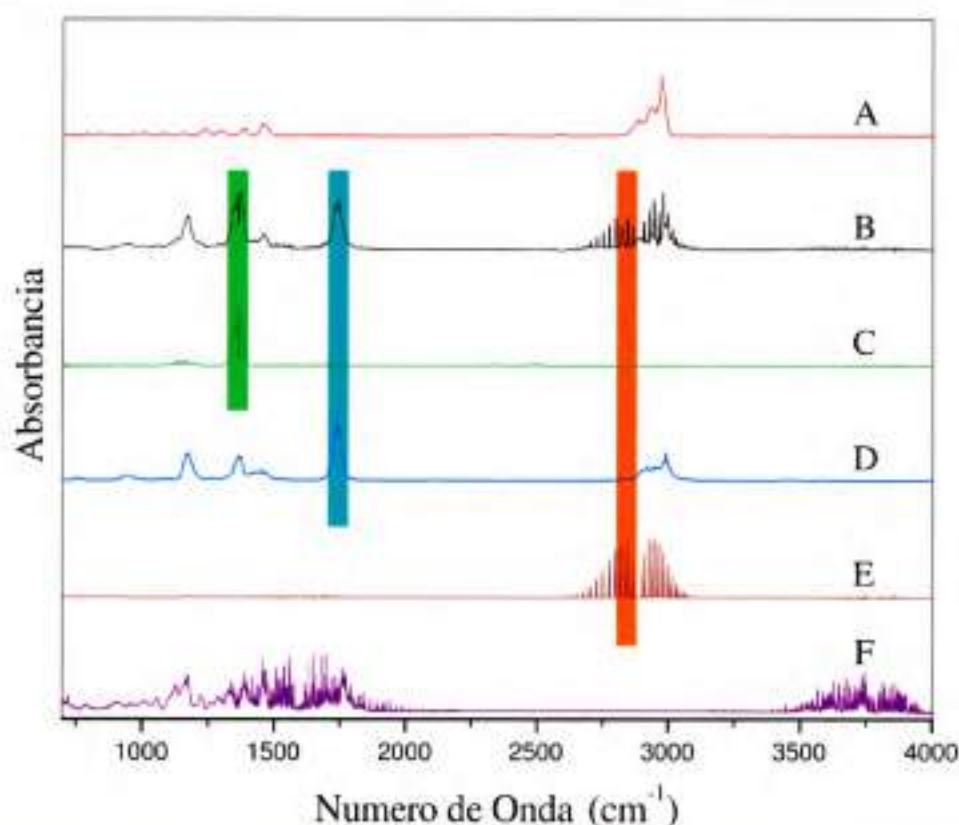


Figura 7. Espectros IR tomados durante la identificación de productos de la reacción de 2-BuSH y átomos de Cl. (A) mezcla de 2-BuSH y CH_3ONO antes de la irradiación. (B) espectro después de la sustracción de las absorciones de 2-BuSH, CO, CO_2 y H_2O . (C)(D)(E) Espectros de referencia de SO_2 , 2-butanona, y HCl. (F) Espectro residual después de sustraídas las absorciones de los productos identificados. Por propósitos de comparación todos los espectros han sido normalizados.

4.2.2.2. Análisis Cuantitativo de los Productos de Reacción

Se cuantificó el rendimiento de formación de HCl, SO₂ y 2-butanona usando sus espectros de referencia y la sección eficaz a 2972 cm⁻¹ para 2-BuSH, 2921 cm⁻¹ para HCl, 1361 cm⁻¹ para SO₂ y 1745 cm⁻¹ para 2-butanona. El perfil de concentración en función del tiempo para la oxidación de 2-BuSH iniciada por átomos de Cl se muestra en la **Figura 8**, se puede observar que HCl, SO₂ y 2-butanona son productos primarios de la oxidación ya que se forman desde el inicio de la reacción, y que la disminución de la concentración de 2-BuSH va acompañada de la formación de HCl, en buen acuerdo con un mecanismo de abstracción de hidrógeno.

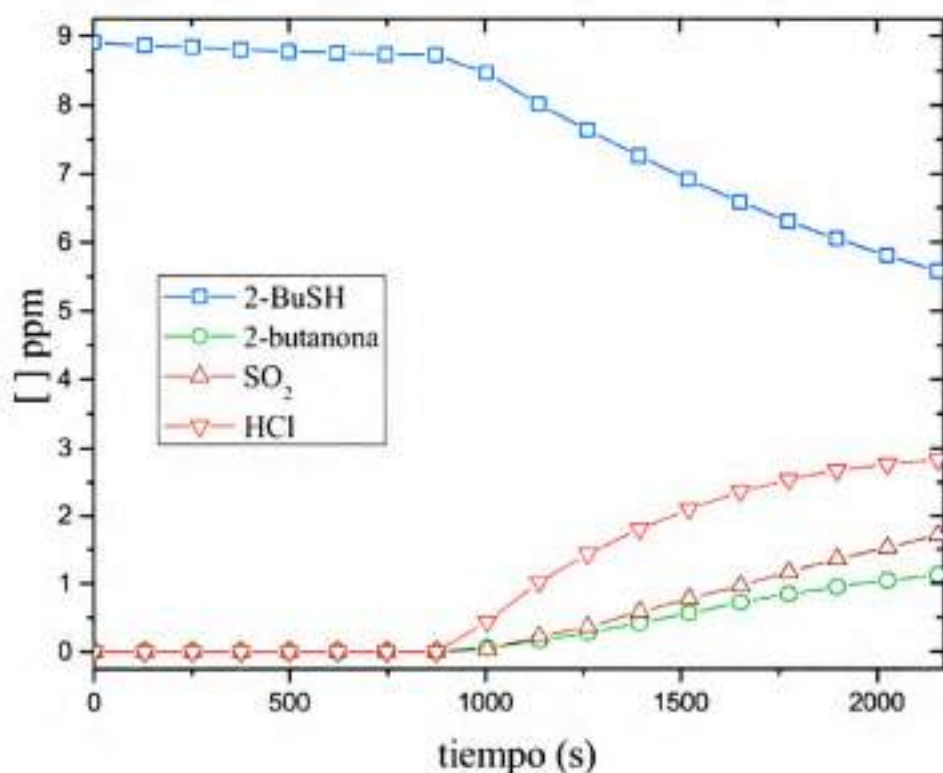


Figura 8. Concentración en función del tiempo de 2-BuSH y los productos formados de la reacción con átomos de Cl a presión atmosférica de aire sintético y 298K.

Los rendimientos fueron obtenidos del análisis de cuadrados mínimos de la pendiente de la **Figura 9**. En este gráfico se representa la formación de los productos en función de la

disminución de 2-BuSH. Se obtuvo un rendimiento de formación de $(97 \pm 2) \%$, $(59 \pm 2) \%$ y $(39 \pm 2) \%$ para HCl, SO₂ y 2-butanona, respectivamente. Si bien este es la primera vez que se cuantifica el rendimiento de formación de productos de la oxidación de 2-BuSH iniciada por radicales Cl, el rendimiento obtenido para SO₂ está en buen acuerdo con lo informado para la oxidación iniciada por átomos de Cl con alquil sulfuros como dimetil sulfuro, etil metil sulfuro y dietil sulfuro (Tabla 4). El rendimiento de formación de HCl es el esperado para un mecanismo de abstracción de hidrógeno, sin embargo, es importante aclarar que este rendimiento no solo se debe a la reacción de átomos de Cl con 2-BuSH y en las condiciones experimentales usadas para la cuantificación, no es posible discriminar la procedencia del mismo.

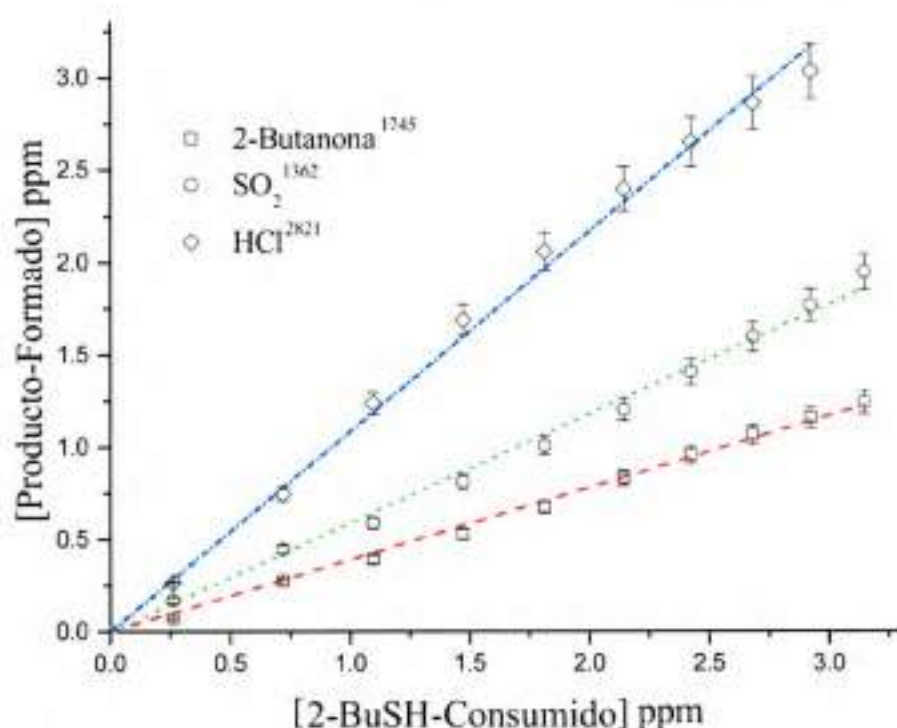


Figura 9. Gráfico del rendimiento de formación de HCl, SO₂ y 2-butanona en la oxidación de 2-BuSH iniciada por átomos de Cl a presión atmosférica de aire sintético y 298K.

En comparación con los rendimientos de formación de productos con radicales OH, los rendimientos obtenidos para SO₂ y 2-butanona son menores. En el caso del SO₂ se

obtuvo un rendimiento de (81 ± 2) % con radicales OH y (59 ± 2) % con átomos de Cl. Mientras que para 2-butanona el rendimiento para la reacción con radicales OH y átomos de Cl son muy similares (42 ± 1) y (39 ± 2) % para OH y Cl respectivamente.

Además, en la degradación iniciada por radicales OH, se identificaron otros productos distintos de la 2-butanona. Lo que sugiere que, presumiblemente luego de la formación del complejo prereactivo en la oxidación iniciada con átomos de Cl se vea más favorecida la abstracción de hidrógeno de la cadena hidrocarbonada en comparación con la degradación iniciada por radicales OH, este hecho sería posible y estaría en buen acuerdo con la poca selectividad que ha sido informada para las reacciones de Cl con COV's [37,45]. No obstante, los rendimientos obtenidos sugieren que al igual que en la reacción iniciada por radicales OH, la abstracción de hidrógeno en el grupo -SH es la vía más importante de degradación en la oxidación iniciada por átomos de Cl, como ha sido ampliamente informado para otros COV's [19,21,23,24,38].

Tabla 4. Rendimientos para la formación de productos observados en la oxidación de 2-BuSH iniciada por átomos del Cl. Comparación entre los rendimientos de SO₂ con otros COV's en condiciones de presión atmosférica y 298K.

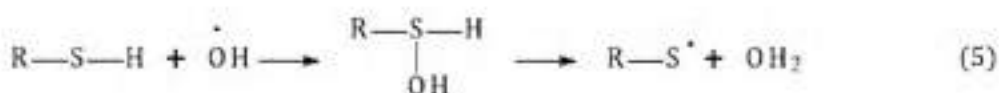
COV's	Producto	Rendimiento (%)
CH ₃ CH ₂ CH(SH)CH ₃ ^a	HCl	97 ± 2
	CH ₃ CH ₂ CH(O)CH ₃	39 ± 2
	SO ₂	59 ± 2
CH ₃ SCH ₃ ^b	SO ₂	39
CH ₃ SCH ₂ CH ₃ ^c	SO ₂	55 ± 3
CH ₃ CH ₂ SCH ₂ CH ₃ ^c	SO ₂	52 ± 5

^a Este trabajo ^b Ref[9] ^c Ref[51]

4.2.3. Análisis Mecanístico

Los productos identificados y los rendimientos de formación de los compuestos que fueron posible cuantificar nos permite proponer que la abstracción de hidrógeno en el grupo -SH es la vía principal de la oxidación de 2-BuSH iniciada tanto con radicales OH como con átomos de Cl (**Figura 10**). No fue posible identificar especies provenientes del radical alquiltio alcoxilo ($R(O^{\cdot})SR$) (**Figura 11**), estas podrían formarse en caso de que la abstracción de hidrógeno suceda en alguno de los grupos -CH de la cadena hidrocarbonada del tiol, sin embargo, se proponen ambos mecanismos de oxidación.

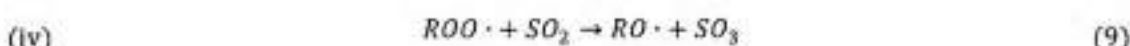
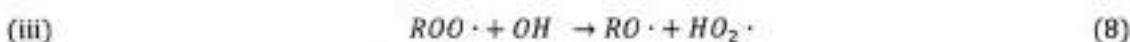
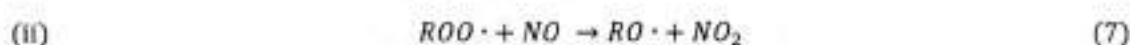
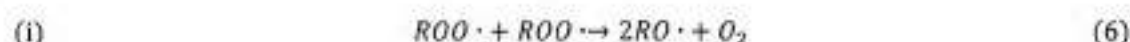
El mecanismo propuesto para la oxidación iniciada por la abstracción de hidrógeno en el grupo -SH se muestra en la **Figura 10**. El primer paso es la abstracción de hidrógeno por el oxidante atmosférico (OH o Cl) para dar el radical alquiltio (RS^{\cdot}). El mecanismo de la abstracción de hidrógeno en el grupo -SH se ha discutido anteriormente para otros tioles por diversos autores [11-13,20,23,24,27,43,52,53]. Tanto en el caso de los radicales OH como para los átomos de Cl se propone un paso previo a la abstracción de hidrógeno que implica la formación de un complejo prereactivo o aducto, incluso se ha propuesto un mecanismo de adición-abstracción en la oxidación iniciada por radicales OH; adición al azufre con posterior abstracción de hidrógeno [27,53].



El radical alquiltio reacciona casi exclusivamente con oxígeno molecular para formar el radical alquiltio peroxilo ($RSOO^{\cdot}$), el cual se descompone para formar SO_2 y radical alquilo (R^{\cdot}). No se encontró evidencia experimental de la formación del disulfuro de sec-butilo proveniente de la dimerización del radical alquiltio como en el caso del propanotiol estudiado en el capítulo anterior. Es posible que las condiciones

experimentales (Volumen de reactor y concentración de las especies), así como el tamaño y la estructura más ramificada del 2-BuSH hace menos probable la formación del dímero. En condiciones atmosféricas el radical alquilo reacciona rápidamente con oxígeno y forma el radical alquil peroxilo (ROO·).

Se han propuesto diversas rutas por las que el radical ROO· conduce a radical alcoxilo (RO·): i) recombinación con otro ROO· formando dos radicales RO· y una molécula de O₂ (6); ii) En atmósferas contaminadas con alta concentración de NO_x el radical ROO· reaccionara con NO para formar RO· y NO₂ (7) [54]; iii) reacción con radicales OH, recientemente se ha propuesto que en atmósferas rurales o con baja concentración de NO_x, la reacción de radicales ROO· con radicales OH sería un mecanismo importante, la reacción produce radical RO· y radicales hidroperoxilo (HOO·) (8) [55-57]; iv) reacción con SO₂, en altas concentraciones de dióxido de azufre, este puede reaccionar con el radical ROO·, generando el radical RO· y SO₃ (9) [30,58,59].



Una vez formado el radical RO· (R= CH₃CH₂(CH₃)CH), este puede tomar dos canales de reacción (**Figura 10**), reaccionar con O₂ para formar 2-butanona y HOO·, o puede romperse entre C2 y C3 para formar acetaldehído y radical etilo (R·). Cómo se discutió anteriormente el nuevo radical R· (R=CH₃CH₂), será oxidado sucesivamente para formar acetaldehído y formaldehído (**Figura 10**).

En particular, en el sistema 2-BuSH y átomos de Cl, de la reacción del radical alquilo con O₂ se identificó exclusivamente la 2-butanona. Mientras que en el sistema de reacción 2-BuSH y radicales OH, además de 2-butanona, se pudieron identificar productos de la

de NO_x ocurre vía formación de radicales alcoxilo activados químicamente que se descomponen rápidamente a aldehídos de cadena corta. En contraste, la oxidación iniciada por átomos de Cl no conduce a el rompimiento de enlaces C-C, incluso en presencia de NO_x [60-63].

En la **Figura 11** se plantea el mecanismo para la abstracción de hidrógeno en C2, aunque la mayoría de los trabajos relacionados se centran en la abstracción de hidrógeno en el grupo -SH, también se ha dicho que tal vez la abstracción de hidrógeno en la cadena alquílica pueda ser competitiva o significativa.

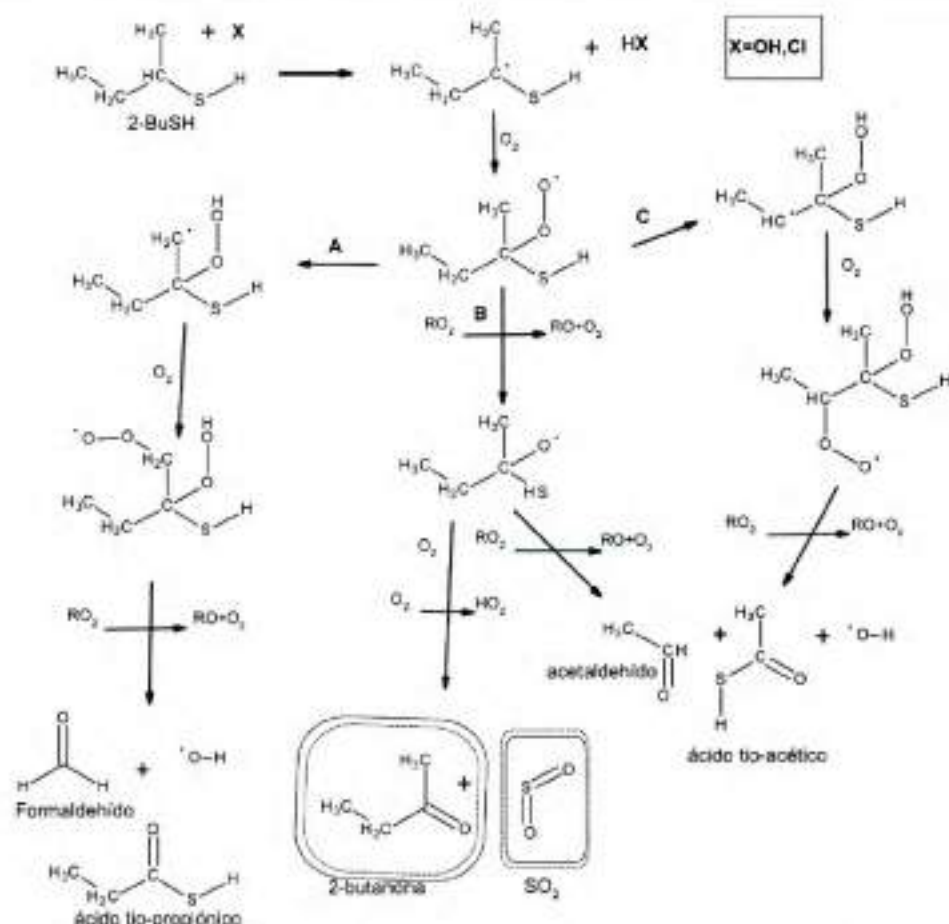


Figura 11. Mecanismo propuesto para la oxidación de 2-BuSH iniciada por la abstracción de hidrógeno en el grupo -CH de C2 por radicales OH o átomos de Cl. Se muestran los canales de reacción más probables en base a la bibliografía, y se proponen canales de abstracción de hidrógeno intramolecular. Las moléculas encerradas en rectángulo punteado fueron identificadas en la reacción con radicales OH, las encerradas en rectángulo completo fueron identificadas en la reacción con átomos de Cl.

Luego de la abstracción de hidrógeno, el radical tio alquilo reacciona con oxígeno molecular para formar el radical tio peroxilo ($\text{ROO}\cdot(\text{SH})$), este radical se transformará al radical tio alcoxilo ($\text{RO}\cdot(\text{SH})$) por una de las vías mencionadas anteriormente (ecuaciones 6, 7, 8, o 9) y fragmentarse (B en **Figura 11**) o puede ocurrir una abstracción de hidrógeno intramolecular (A y C en **Figura 11**). Es importante notar que si el mecanismo para la abstracción de hidrógeno en el grupo $-\text{CH}$ de C2, propuesto en la **Figura 11** es termodinámicamente favorable se podrían formar SO_2 y 2-butanona, productos principales tanto en la degradación iniciada por radicales OH como con átomos de Cl.

Formaldehído, acetaldehído, ácido tio-propiónico y ácido tio-acético también son propuestos como posibles productos de la degradación iniciada por la abstracción de hidrógeno en el grupo $-\text{CH}$ en C2. Sin embargo, estos dos últimos derivados, no pudieron ser identificados en las condiciones experimentales usadas.

5. Conclusiones

En este capítulo, se presentaron los resultados de las determinaciones cinéticas para la oxidación de 2-BuSH iniciada por radicales OH y átomos de Cl, en condiciones atmosféricas de presión y temperatura. Se compararon los valores obtenidos de los coeficientes de velocidad con los informados para tioles de alquilo similares y alcoholes análogos. Los coeficientes están en buen acuerdo con los valores informados para otros alquil tioles. Se encontró, además, que las reacciones con átomos de Cl muestran una menor selectividad que aquellas con radicales OH. Además, las reacciones con radicales OH y átomos de Cl mostraron ser más rápidas para los tioles en comparación a los alcoholes, posiblemente la formación de un complejo prereactivo en las reacciones con los tioles que favorece las oxidaciones. Los productos de reacción de ambas oxidaciones fueron identificados y cuando

fue posible cuantificados. Como se esperaba el producto principal de oxidación fue el SO₂ formado presumiblemente a través del mecanismo de abstracción de hidrógeno en el grupo -SH, posterior reacción con O₂ y ruptura del enlace C-S.

Para la oxidación iniciada por radicales OH también se pudo identificar la 2-butanona, formaldehído, ácido fórmico y PAN. En la oxidación iniciada por átomos de Cl no se pudieron identificar productos provenientes de la ruptura de enlaces C-C. Además de SO₂ solo la 2-butanona fue identificada. En contraste con lo determinado para la oxidación del *n*-propanotiol, no se encontró evidencia de la formación del dímero del radical alquil tillo, posiblemente debido al uso de concentraciones más bajas de reactivos en el sistema experimental del 2-BuSH.

Se calculó el rendimiento de formación de SO₂ y 2-butanona en ambas reacciones y se propuso mecanismos de formación posibles para los productos identificados. se discutió acerca de la formación de otros productos no identificados mediante mecanismos de abstracción de hidrogeno en la cadena carbonada.

6. Referencias

- [1] D.P. Komilis, R.K. Ham, J.K. Park, Emission of volatile organic compounds during composting of municipal solid wastes, *Water Res.* 38 (2004) 1707-1714.
- [2] K.-C. Li, D. Shooter, Analysis of sulfur-containing compounds in ambient air using solid-phase microextraction and gas chromatography with pulsed flame photometric detection, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 84 (2004) 749-760.
- [3] S.K. Pandey, K.-H. Kim, A review of methods for the determination of reduced sulfur compounds (RSCS) in air, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 3020-3029. doi:10.1021/es803272f.
- [4] M.R. Ras, F. Borrull, R.M. Marcé, Determination of volatile organic sulfur compounds in the air at sewage management areas by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry, *Talanta.* 74 (2008) 562-569. doi:10.1016/j.talanta.2007.06.017.
- [5] Y. Sheng, F. Chen, Y. Yu, X. Wang, G. Sheng, J. Fu, E.Y. Zeng, Emission of volatile organic sulfur compounds from a heavily polluted river in Guangzhou, South China, *Environ. Monit. Assess.* 143 (2008) 121-130. doi:10.1007/s10661-007-9962-1.
- [6] A. Muezzinoglu, A study of volatile organic sulfur emissions causing urban odors, *Chemosphere.* 51 (2003) 245-252. doi:10.1016/S0045-6535(02)00821-4.
- [7] A. Muezzinoglu, M. Odabasi, L. Onat, Volatile organic compounds in the air of Izmir, Turkey, *Atmos. Environ.* 35 (2001) 753-760. doi:10.1016/S1352-2310(00)00420-9.
- [8] M. Albu, I. Barnes, K.H. Becker, I. Patroescu-Klotz, R. Mocanu, T. Benter, Rate coefficients for the gas-phase reaction of OH radicals with dimethyl sulfide: temperature and O₂ partial pressure dependence., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 728-736. doi:10.1039/b512536g.

- [9] C. Arsene, I. Barnes, K.H. Becker, T. Benter, Gas-phase reaction of Cl with dimethyl sulfide: Temperature and oxygen partial pressure dependence of the rate coefficient, *Int. J. Chem. Kinet.* 37 (2005) 66–73. doi:10.1002/kin.20051.
- [10] I. Barnes, V. Bastian, K.H. Becker, Kinetics and mechanisms of the reaction of OH radicals with dimethyl sulfide, *Int. J. Chem. Kinet.* 20 (1988) 415–431. doi:10.1002/kin.550200602.
- [11] S.M. Resende, J. Pliego, S. Vandresen, Ab initio study of the Cl+H₂S atmospheric reaction: is there a breakdown of the transition state theory?, *Mol. Phys.* 106 (2008) 841–848. doi:10.1080/00268970801971384.
- [12] C. Wilson, D.M. Hirst, Ab initio study of the reaction of chlorine atoms with H₂S, CH₃SH, CH₃SCH₃ and CS₂, *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.* 93 (1997) 2831–2837. doi:10.1039/a701664f.
- [13] C. Wilson, D.M. Hirst, S.P. Urbanski, Mechanism and kinetics of the reaction between HS and Cl radicals, *J. Chem. Phys.* 108 (2015) 222–234. doi:10.1039/ft9949002303.
- [14] M. Charles-Bernard, K. Kraehenbuehl, A. Rytz, D.D. Roberts, Interactions between volatile and nonvolatile coffee components. 1. Screening of nonvolatile components, *J. Agric. Food Chem.* 53 (2005) 4417–4425. doi:10.1021/jf048021q.
- [15] W. Sye, C. Yeh, Analysis of odorous sulfur compounds in air from a petroleum company by gas chromatography with flame photometric detection, *Toxicol. Environ. Chem.* 66 (1998) 159–170.
- [16] Y. Nishikawa, K. Kuwata, Liquid chromatographic determination of low molecular weight alkylthiols in air via derivatization with 7-chloro-4-nitro-2, 1, 3-benzoxadiazole, *Anal. Chem.* 57 (1985) 1864–1868.
- [17] J. Liu, S. Fang, Z. Wang, W. Yi, F.M. Tao, J.Y. Liu, Hydrolysis of Sulfur Dioxide in Small Clusters of Sulfuric Acid: Mechanistic and Kinetic Study, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 13112–13120. doi:10.1021/acs.est.5b02977.

- [18] W. Sye, W. Chen, Determination of odorous sulfur compounds in air by Tenax GR preconcentration and capillary gas chromatography in combination with flameless sulfur chemiluminescence detection, *Toxicol. Environ. Chem.* 77 (2000) 207–218.
- [19] D.J. Nesbitt, S.R. Leone, Laser-initiated chemical chain reactions, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 1722–1732. doi:10.1063/1.439284.
- [20] D. Rodríguez, A. Aranda, Y. Díaz de Mera, B. Ballesteros, E. Martínez, Kinetic and mechanistic study of Cl reactions with aliphatic thiols. Temperature dependence, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 514–519. doi:10.1039/b206096p.
- [21] C. Wilson, D.M. Hirst, Kinetics of gas phase oxidation of reduced sulfur compounds, *Prog. React. Kinet.* 2 (1996) 69–132.
- [22] S.S. Cheng, Y.J. Wu, Y.P. Lee, Reaction dynamics of Cl+CH₃SH: Rotational and vibrational distributions of HCl probed with time-resolved Fourier-transform spectroscopy, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 1792–1800. doi:10.1063/1.1634558.
- [23] A. Garzón, A. Notario, J. Albaladejo, T. Peña-Ruiz, M. Fernández-Gómez, An experimental and theoretical study of the reaction of ethanethiol with Cl atoms, *Chem. Phys. Lett.* 438 (2007) 184–189. doi:10.1016/j.cplett.2007.03.025.
- [24] A. Garzón, J. Albaladejo, A. Notario, T. Peña-Ruiz, M. Fernández-Gómez, Kinetic and theoretical study of the reaction of Cl atoms with a series of linear thiols, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 1–12. doi:10.1063/1.3012355.
- [25] A.J. Hynes, P.H. Wine, D.H. Semmes, Kinetics and Mechanism of OH Reactions with Organic Sulfides, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 4148–4156. doi:10.1021/j100408a062.
- [26] I. Barnes, V. Bastian, K.H. Becker, E.H. Fink, W. Nelsen, Oxidation of sulphur compounds in the atmosphere: I. Rate constants of OH radical reactions with sulphur dioxide, hydrogen sulphide, aliphatic thiols and thiophenol, *J. Atmos. Chem.* 4 (1986) 445–466. doi:10.1007/BF00053845.

- [27] P.H. Wine, R.J. Thompson, D.H. Semmes, Kinetics of OH reactions with aliphatic thiols, *Int. J. Chem. Kinet.* 16 (1984) 1623–1636. doi:10.1002/kin.550161215.
- [28] R.J. Charlson, J.E. Lovelock, M.O. Andreae, S.G. Warren, Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate, *Nature.* 326 (1987) 655.
- [29] I. Faloon, Sulfur processing in the marine atmospheric boundary layer: A review and critical assessment of modeling uncertainties, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 2841–2854.
- [30] B. Friedman, P. Brophy, W.H. Brune, D.K. Farmer, Anthropogenic sulfur perturbations on biogenic oxidation: SO₂ additions impact gas-phase OH oxidation products of α - and β -pinene, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 1269–1279.
- [31] N. Sang, Y. Yun, G. Yao, H. Li, L. Guo, G. Li, SO₂-induced neurotoxicity is mediated by cyclooxygenases-2-derived prostaglandin E2 and its downstream signaling pathway in rat hippocampal neurons, *Toxicol. Sci.* 124 (2011) 400–413.
- [32] R. Atkinson, J. Arey, Atmospheric degradation of volatile organic compounds, *Chem. Rev.* 103 (2003) 4605–4638. doi:10.1021/cr0206420.
- [33] R. Atkinson, S.M. Aschmann, Rate constants for the reaction of OH radicals with a series of alkenes and dialkenes at 295±1 K, *Int. J. Chem. Kinet.* 16 (1984) 1175–1186.
- [34] M.J. Ezell, W. Wang, A.A. Ezell, G. Soskin, B.J. Finlayson-Pitts, C.J. Keoshian, B. Buehler, A.A. Ezell, Kinetics of reactions of chlorine atoms with a series of alkenes at 1 atm and 298 K: structure and reactivity, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 5813–5820. doi:10.1002/(SICI)1097-4601(1999)31:7<491::AID-KIN4>3.0.CO;2-E.
- [35] O.W. Wingenter, M.K. Kubo, N.J. Blake, T.W. Smith, D.R. Blake, F.S. Rowland, Hydrocarbon and halocarbon measurements as photochemical and dynamical indicators of atmospheric hydroxyl, atomic chlorine, and vertical mixing obtained during Lagrangian flights, *J. Geophys. Res. Atmos.* 101 (1996) 4331–4340. doi:10.1029/95JD02457.
- [36] R. Hein, P.J. Crutzen, M. Heimann, An inverse modeling approach to investigate the global

atmospheric methane cycle, *Global Biogeochem. Cycles*. 11 (1997) 43–76.

- [37] L. Nelson, O. Rattigan, R. Neavyn, H. Sidebottom, J. Treacy, O.J. Nielsen, Absolute and relative rate constants for the reactions of hydroxyl radicals and chlorine atoms with a series of aliphatic alcohols and ethers at 298 K, *Int. J. Chem. Kinet.* 22 (1990) 1111–1126. doi:10.1002/kin.550221102.
- [38] E. Jiménez, B. Lanza, A. Garzón, B. Ballesteros, J. Albaladejo, Atmospheric degradation of 2-butanol, 2-methyl-2-butanol, and 2,3-dimethyl-2-butanol: OH kinetics and UV absorption cross sections, *J. Phys. Chem. A*. 109 (2005) 10903–10909. doi:10.1021/jp054094g.
- [39] G.S. Tyndall, J.J. Oriando, C.S. Keglley-Owen, T.J. Wallington, M.D. Hurley, Rate Coefficients for the Reactions of Chlorine Acetaldehyde, *Int. J. Chem. Kinet.* 31 (1999) 776–784.
- [40] B. Ballesteros, A. Garzón, E. Jiménez, A. Notario, J. Albaladejo, Relative and absolute kinetic studies of 2-butanol and related alcohols with tropospheric Cl atoms, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1210–1218.
- [41] R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson Jr, J.A. Kerr, M.J. Rossi, J. Troe, Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry: Supplement V. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry, *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 26 (1997) 521–1011.
- [42] A.L. Cardona, M.B. Blanco, O.N. Ventura, M.A. Teruel, Tropospheric degradation of propanethiol initiated by Cl radicals: Kinetics, mechanism and computational studies, *Chem. Phys. Lett.* 723 (2019) 69–75. doi:10.1016/j.cplett.2019.03.032.
- [43] S.M. Resende, F.R. Ornellas, Mechanism and kinetics of the reaction between HS and Cl radicals, *J. Phys. Chem. A*. 104 (2000) 11934–11939. doi:10.1021/jp001751q.
- [44] Y.-X. Wang, X.-M. Duan, Q. Wang, L. Wang, J.-Y. Liu, C.-C. SUN, Direct ab initio Dynamics Studies on the Reaction of Methanethiol with Chlorine Atoms, *J. Theor. Comput. Chem.* 09 (2010) 265–277. doi:10.1142/S0219633610005669.

- [45] R.E. Stickel, J.M. Nicovich, S. Wang, Z. Zhao, P.H. Wine, Kinetic and mechanistic study of the reaction of atomic chlorine with dimethyl sulfide, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 9875–9883.
- [46] J.M. Nicovich, S. Wang, P.H. Wine, Kinetics of the reactions of atomic chlorine with H₂S, D₂S, CH₃SH, and CD₃SD, *Int. J. Chem. Kinet.* 27 (1995) 359–368. doi:10.1002/kin.550270407.
- [47] F. Su, J.G. Calvert, J.H. Shaw, H. Niki, P.D. Marker, C.M. Savage, L.D. Breitenbach, mimicked that of sunlight at ground level ($Z = 40''$). The major products of the oxidations have been identified as HCO₂H, HCl (Cl-sensitized reactions), *Chem. Phys. Lett.* 65 (1979) 221–225.
- [48] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, Gaussian 09 D. 01, Revis. A. 1 (2009).
- [49] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 6615–6620.
- [50] G.A. Petersson, M.A. Al-Laham, A complete basis set model chemistry. II. Open-shell systems and the total energies of the first-row atoms, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 6081–6090.
- [51] G. Oksdath-Mansilla, A.B. Peñeñory, I. Barnes, P. Wiesen, M.A. Teruel, Product distribution study of the Cl-atom initiated oxidation of ethyl methyl sulfide and diethyl sulfide, *Atmos. Environ.* 85 (2013) 41–47. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.11.063.
- [52] S.M. Resende, F.R. Ornellas, Atmospheric reaction between the HS radical and chlorine, *Chem. Phys. Lett.* 318 (2000) 340–344. doi:DOI: 10.1016/S0009-2614(00)00019-1.
- [53] S. Hatakeyama, H. Akimoto, Reactions of hydroxyl radicals with methanethiol, dimethyl sulfide, and dimethyl disulfide in air, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 2387–2395.
- [54] R. Atkinson, Rate constants for the atmospheric reactions of alkoxy radicals: An updated estimation method, *Atmos. Environ.* 41 (2007) 8468–8485. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.07.002.
- [55] A. Bossolasco, E.P. Faragó, C. Schoemaeker, C. Fittschen, Rate constant of the reaction between CH₃O₂ and OH radicals, *Chem. Phys. Lett.* 593 (2014) 7–13.

- [56] E.P. Faragó, C. Schoemaeker, B. Viskolcz, C. Fittschen, Experimental determination of the rate constant of the reaction between $C_2H_5O_2$ and OH radicals, *Chem. Phys. Lett.* 619 (2015) 196–200.
- [57] C. Fittschen, L.K. Whalley, D.E. Heard, The reaction of CH_3O_2 radicals with OH radicals: a neglected sink for CH_3O_2 in the remote atmosphere, (2014).
- [58] T. Berndt, S. Richters, R. Kaethner, J. Voigtländer, F. Stratmann, M. Sipilä, M. Kulmala, H. Herrmann, Gas-phase ozonolysis of cycloalkenes: formation of highly oxidized RO_2 radicals and their reactions with NO, NO_2 , SO_2 , and other RO_2 radicals, *J. Phys. Chem. A.* 119 (2015) 10336–10348.
- [59] N.K. Richards-Henderson, A.H. Goldstein, K.R. Wilson, Sulfur Dioxide Accelerates the Heterogeneous Oxidation Rate of Organic Aerosol by Hydroxyl Radicals, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 3554–3561. doi:10.1021/acs.est.5b05369.
- [60] J.J. Orlando, G.S. Tyndall, M. Bilde, C. Ferronato, T.J. Wallington, L. Vereecken, J. Peeters, Laboratory and theoretical study of the oxy radicals in the OH- and Cl-initiated oxidation of ethene, *J. Phys. Chem. A.* 102 (1998) 8116–8123. doi:10.1021/jp981937d.
- [61] P. Cassanelli, D. Johnson, R.A. Cox, A temperature-dependent relative-rate study of the OH initiated oxidation of n-butane: The kinetics of the reactions of the 1- and 2-butoxy radicals, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 3702–3710. doi:10.1039/b507137b.
- [62] H.G. Libuda, O. Shestakov, J. Theloke, F. Zabel, Relative-rate study of thermal decomposition of the 2-butoxyl radical in the temperature range 280–313 K, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 2579–2586. doi:10.1039/b111474c.
- [63] N. Meunier, J.F. Doussin, E. Chevallier, R. Durand-Jolibois, B. Picquet-Varrault, P. Carlier, Atmospheric fate of alkoxy radicals: Branching ratio of evolution pathways for 1-propoxy, 2-propoxy, 2-butoxy and 3-pentoxo radicals, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 4834–4839. doi:10.1039/b307761f.

5*

Oxidación de Alil Metil Sulfuro y Alil Etil Sulfuro Iniciada por Radicales OH. Cinética y Distribución de Productos en Ausencia y Presencia de NO_x

1. Resumen

En este capítulo se determinaron los coeficientes de velocidad experimentales de la oxidación iniciada por radicales OH del alil metil sulfuro ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{SCH}_3$) y alil etil sulfuro ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$), relativos a dos compuestos de referencia. Se usaron cámaras de simulación atmosféricas de 1080 L y 480 L acopladas a espectroscopía FTIR *in situ* de paso múltiple a presión atmosférica de aire sintético y 298K, obteniendo los siguientes valores:

$$k_{\text{AMS}} = (5,03 \pm 0,64) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{AES}} = (6,88 \pm 0,39) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Se realizó el análisis de la distribución de productos usando peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y nitrito de metilo (CH_3ONO). Se propuso un mecanismo de degradación teniendo en cuenta las vías de adición y abstracción de hidrógeno. Por medio de la comparación con los espectros FTIR de referencia y las secciones eficaces de cada producto, se identificaron y cuantificaron los productos de reacción. Para alil metil sulfuro se identificaron dióxido de azufre, acroleína y formaldehído con rendimientos de $(89 \pm 1) \%$, $(49 \pm 1) \%$, y $(56 \pm 2) \%$ usando CH_3ONO y $(52 \pm 1) \%$, $(41 \pm 1) \%$, $(128 \pm 1) \%$, usando H_2O_2 como precursores de radicales OH, respectivamente. Para alil etil sulfuro se identificaron dióxido de azufre, acroleína, acetaldehído y formaldehído y sus rendimientos fueron $(81 \pm 1) \%$, $(36 \pm 1) \%$, $(63 \pm 1) \%$ y $(19 \pm 1) \%$ usando CH_3ONO y $(57 \pm 1) \%$, $(40 \pm 1) \%$, $(73 \pm 1) \%$ y $(56 \pm 1) \%$ usando H_2O_2 , respectivamente. En base a los productos identificados y sus rendimientos se propuso que la abstracción de hidrógeno es una vía importante en la oxidación iniciada por radicales OH de Alil Metil Sulfuro y Alil Etil Sulfuro.

2. Introducción

La oxidación diurna iniciada por radicales OH es la más importante vía de degradación de los compuestos orgánicos volátiles emitidos a la atmósfera [1]. Estas reacciones en fase gaseosa de compuestos orgánicos volátiles de azufre son especialmente interesantes debido a que en la mayoría de los casos tienden a formar dióxido de azufre, el cual es conocido por su capacidad de acidificar las lluvias, partículas de aerosoles y propiciar la formación de núcleos de condensación de nubes afectando el balance radiativo y sirviendo de marco para reacciones heterogéneas en la atmósfera [2]. Altas concentraciones de dióxido de azufre también se han relacionado a la obstrucción de las vías respiratorias y enfermedades pulmonares [3].

Entre los COVS's más estudiados se encuentran el sulfuro de carbonilo (OCS), sulfuro de hidrógeno (H_2S) y dimetil sulfuro (DMS), de estos existe una amplia información cinética y de los mecanismos de oxidación, que han servido de base para el estudio de otros sulfuros de alquilo y tioles de cadena corta [4,5].

De la información mecanística disponible en bibliografía de sulfuros de alquilo se conoce que la abstracción de hidrógeno es la vía principal de reacción en la oxidación iniciada por radicales OH. Además se ha postulado que existe un paso previo a la reacción en la que el radical OH se "une" al átomo de azufre formando un complejo prereactivo muy estable que favorece el proceso de abstracción [6-9]. Por otro lado, en las reacciones de alquenos con radicales OH, existe evidencia experimental de que la oxidación se inicia por la adición del radical OH al doble enlace. En los compuestos alílicos esta adición se suele dar en el carbono C1, con rendimientos que no superan el 10% para la abstracción de hidrógeno [10-14].

Los compuestos Alil sulfuros de alquilo como Alil Metil Sulfuro (AMS) y Alil Etil Sulfuro (AES) estudiados en este capítulo, se conoce que son emitidos durante la descomposición aeróbica de materia orgánica [15]. Además se pueden encontrar en altas concentraciones en las plantas de ajo (*allium sativum L*) y se ha propuesto que pueden ser uno de los responsables de las propiedades medicinales de esta planta, e incluso ayudar en el tratamiento del cáncer [16,17]. Existen apenas unos pocos trabajos previos de estos compuestos de azufre insaturados centrados en los mecanismos de degradación a altas temperaturas a causa de la pirólisis [18], pero no existe información cinética ni de sus mecanismos de oxidación con los principales oxidantes atmosféricos.

En este capítulo, se desarrolla el estudio de la cinética, distribución de productos y mecanismos de la oxidación de AMS y AES iniciada por radicales OH. Este es el primer estudio realizado condiciones atmosféricas de presión y temperatura. Se discute además acerca de la competencia entre los mecanismos de adición y abstracción para ambas reacciones.

3. Procedimiento Experimental



Las determinaciones cinéticas y los análisis de productos fueron realizados a presión atmosférica de aire sintético y 298 K en las cámaras de simulación atmosférica de 480 L y 1080 L detalladas en el capítulo III.

Se comprobó que no había pérdida de reactantes por fotólisis por radiación lámparas que emiten longitud de onda centrada en $\lambda=360$ nm y $\lambda=254$ nm, usadas para generar los radicales OH a partir de peróxido de hidrógeno y nitrito de metilo, respectivamente.

Los coeficientes de velocidad fueron obtenidos experimentalmente relativos a 2-metil-propeno y E-2-buteno (**Tabla 1**) de acuerdo con las siguientes reacciones:



Tabla 1. Coeficientes de velocidad a 298K de la oxidación iniciada por radicales OH de los compuestos de referencia usados para el estudio cinético de AMS y AES.

Compuesto de referencia	$k \times 10^{11}$ (cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹)
 $(CH_3)_2C=CH_2 + OH$	5,14 ± 1,03 [19]
 $CH_3CH=CHCH_3 + OH$	6,39 ± 1,28 [20]

La concentración inicial de reactantes utilizados en ppmV (1 ppmV = 2.46×10^{13} molécula cm⁻³ a 298 K) fueron: (9,0-9,7) ppmV para AMS; (8,0-8,6) ppmV para AES; (9,0-9,5) ppmV para 2-metil-propeno; (9,0-9,5) ppmV para E-2-buteno; (20,0-20,5) ppmV para nitrito de metilo y (10,0-10,5) ppmV para H₂O₂.

4. Resultados y Discusión

4.1. Coeficientes de Velocidad de la Reacción Iniciada por Radicales OH

Los coeficientes de velocidad para la oxidación de AMS y AES iniciada por radicales OH fueron obtenidos experimentalmente a (298 ± 2) K y presión atmosférica de aire

sintético relativos a dos compuestos de referencia para cada compuesto azufrado a estudiar.

Los datos cinéticos fueron ajustados a una línea recta, usando el método de cuadrados mínimos y los coeficientes fueron determinados usando la expresión del método relativo. Los gráficos cinéticos para las reacciones de AMS y AES con radicales OH relativos a diferentes compuestos de referencia se muestran en la **Figura 1** y **Figura 2**. Un mínimo de tres experimentos fue realizado para cada compuesto de referencia, observándose un buen acuerdo entre los valores obtenidos (**Figura 2**).

Tabla 2. Relaciones $k(\text{Alil})/k(\text{Ref.})$ y coeficientes de velocidad para la oxidación de AMS y AES iniciada con radicales OH a (298 ± 2) K y presión atmosférica de aire sintético.

Reacción	Referencia	$k_{\text{Alil}}/k_{\text{Referencia}}$	$k_{\text{Alil}}^{\text{x}}$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SCH}_3 + \text{OH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	$1,034 \pm 0,011$	$(5,27 \pm 0,16) \times 10^{-11}$
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	$1,076 \pm 0,008$	$(5,49 \pm 0,15) \times 10^{-11}$
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	$1,017 \pm 0,009$	$(5,19 \pm 0,15) \times 10^{-11}$
	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	$0,706 \pm 0,002$	$(4,52 \pm 0,10) \times 10^{-11}$
	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	$0,764 \pm 0,002$	$(4,89 \pm 0,11) \times 10^{-11}$
	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	$0,749 \pm 0,007$	$(4,80 \pm 0,14) \times 10^{-11}$
	<i>Promedio</i>		$(5,03 \pm 0,64) \times 10^{-11}$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3 + \text{OH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	$1,349 \pm 0,014$	$(6,88 \pm 0,21) \times 10^{-11}$
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	$1,519 \pm 0,015$	$(6,87 \pm 0,21) \times 10^{-11}$
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	$1,468 \pm 0,015$	$(6,76 \pm 0,21) \times 10^{-11}$
	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	$1,257 \pm 0,012$	$(7,29 \pm 0,24) \times 10^{-11}$
	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	$1,193 \pm 0,010$	$(6,65 \pm 0,15) \times 10^{-11}$
	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	$1,072 \pm 0,011$	$(6,86 \pm 0,21) \times 10^{-11}$
	<i>Promedio</i>		$(6,88 \pm 0,39) \times 10^{-11}$

^x($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)

Los coeficientes de velocidad, determinados a partir del promedio de los valores obtenidos en todos los experimentos, son los siguientes:

$$k_{\text{AMS}} = (5,03 \pm 0,64) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{AES}} = (6,88 \pm 0,39) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Los errores informados son dos veces la desviación estándar (2σ) proveniente del análisis de cuadrados mínimos de las líneas rectas obtenidas para cada experimento y el error informado del compuesto de referencia. Lo primero que se puede notar respecto del valor del coeficiente de velocidad, es que AES posee mayor reactividad con radicales OH que el AMS.

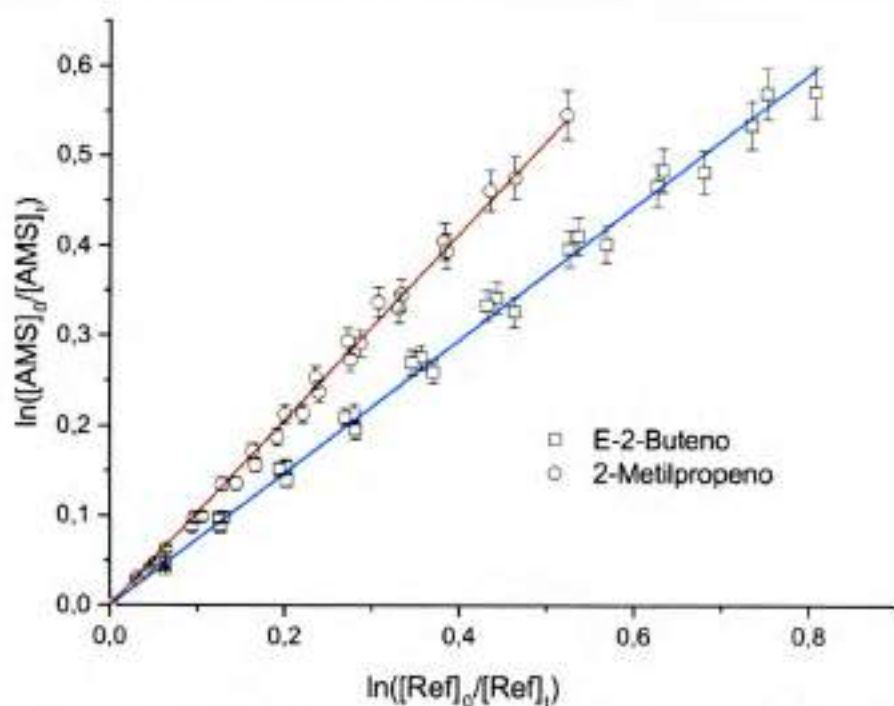


Figura 1. Gráficos de los datos cinéticos para la oxidación de AMS iniciada por radicales OH a 298K y presión atmosférica de aire sintético usando 2-metil-propeno y E-2-buteno como compuestos de referencia.

Es posible suponer que este comportamiento se debe al aumento en el tamaño en la cadena alquílica, sin embargo, proponer una relación de estructura reactividad para estos

compuestos sería apresurado, ya que esta es la primera determinación experimental de la reacción para estos derivados (alil sulfuros o sulfuros insaturados) con radicales OH. La insuficiencia de datos al respecto imposibilita generar una tendencia de reactividad certera.

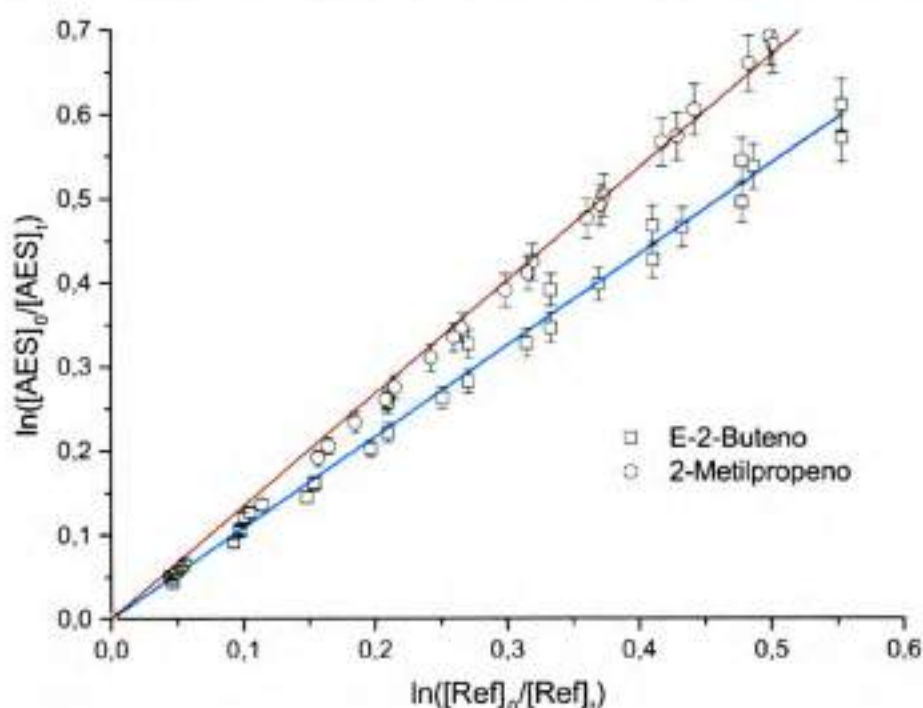



Figura 2. Gráficos de los datos experimentales obtenidos para la oxidación de AES iniciada por radicales OH a 298K y presión atmosférica de aire sintético usando 2-metil-propeno y E-2-Buteno como compuestos de referencia.

Sin embargo, en orden de comparar los valores obtenidos con valores disponibles en la literatura, se buscaron compuestos similares de los que haya medidas experimentales de su reacción con radicales OH. Suponiendo que tanto para el AMS como para AES la reactividad estaría dominada por la adición al doble enlace, se seleccionaron compuestos que tengan la estructura $CH_2=CHCH_2R$ (Tabla 3).

Tabla 3. Coeficientes de velocidad de la oxidación iniciada con radicales OH de diferentes alilos a 298K.

Alil	Grupo "R"	k_{OH} ($\times 10^{-11}$ cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹)
	-CH ₃	3,0 ± 0,4 ^a
	-CH ₂ CH ₃	2,74 ± 0,38 ^b
	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	3,69 ± 0,11 ^c
	-OCH ₂ CH ₃	3,07 ± 0,6 ^d
	-OH	5,00 ± 0,54 ^e
	-CH ₂ OH	6,49 ± 0,82 ^e
	-SCH ₃	5,03 ± 0,64 ^f
	-SCH ₂ CH ₃	6,88 ± 0,39 ^f

^a Ref. [10]. ^b Ref. [21]. ^c Ref. [20]. ^d Ref. [22]. ^e Ref. [13]. ^f Este trabajo.

Del análisis de los datos cinéticos de los compuestos seleccionados, se puede decir que cuando "R" es un grupo alquilo, la tendencia es un aumento en el coeficiente de velocidad con la cadena carbonada y los valores son menores (aproximadamente la mitad) con respecto a los alil sulfuros. Cuando "R" es un grupo éter la diferencia se mantiene casi igual a la de los alquenos con respecto a los alil sulfuros. Sin embargo, cuando "R" es un alcohol el coeficiente de velocidad es muy similar al de los alil sulfuros, se ha sugerido que este tipo de compuestos la abstracción de hidrógeno puede llegar a ser importante [13], a diferencia de los compuestos alqueno alquenos y éter en donde los autores sugieren un mecanismo de adición al doble enlace exclusivamente [10,20-22]. Esto sugiere que en los alil sulfuros, al igual que en los alil alcoholes la abstracción de hidrógeno puede llegar a ser una vía de degradación importante en la oxidación iniciada por radicales OH.

4.2. Estudio de los Productos de Reacción

Luego de las determinaciones cinéticas, experimentos adicionales bajo las mismas condiciones fueron llevados a cabo para investigar el mecanismo y la distribución de productos de la oxidación de AMS y AES iniciada por radicales OH. Se evaluó el efecto en la distribución de productos cuando la reacción sucede en ausencia y presencia de NO_x.

Previo a los experimentos de identificación de productos se propone un mecanismo de degradación que sirva de base y para la búsqueda de los espectros de referencia de los productos propuestos en el mismo, y se contrastan frente al espectro de productos. se llama espectro de productos al espectro obtenido al tiempo final de reacción luego de sustraídas las absorciones pertenecientes al reactante (AMS o AES), y las absorciones de la especie precursora de radicales, que hayan quedado sin reaccionar. Usualmente también se sustraen las absorciones pertenecientes a H₂O, CO y CO₂ ubicuos durante la reacción, de este modo, se espera que en el espectro de productos solo se encuentren absorciones pertenecientes a productos de reacción.

4.2.1. Alil Metil Sulfuro + OH

4.2.1.1. Identificación de los Productos de Reacción

En la **Figura 3** se muestra la comparación entre los espectros IR de los productos identificados y el espectro de productos de la reacción usando H₂O₂ como precursor de radicales OH.

La línea (A) muestra el espectro de productos. Las líneas (B), (C), (D) y (E) muestran los espectros de referencia de SO₂, acroleína (H₂C=CHCHO), formaldehído (HCHO) y ácido fórmico (HC(O)OH), respectivamente. Estas especies han sido identificadas como productos de reacción. La línea (F) muestra el espectro residual después de sustraer los espectros de los productos identificados. Con excepción de HC(O)OH, se espera que los productos identificados se formen en procesos primarios, es decir, que sean productos únicamente de la oxidación iniciada por radicales OH de AMS. La formación de HC(O)OH es atribuida a la reacción de HCHO con radicales HO₂ [23].

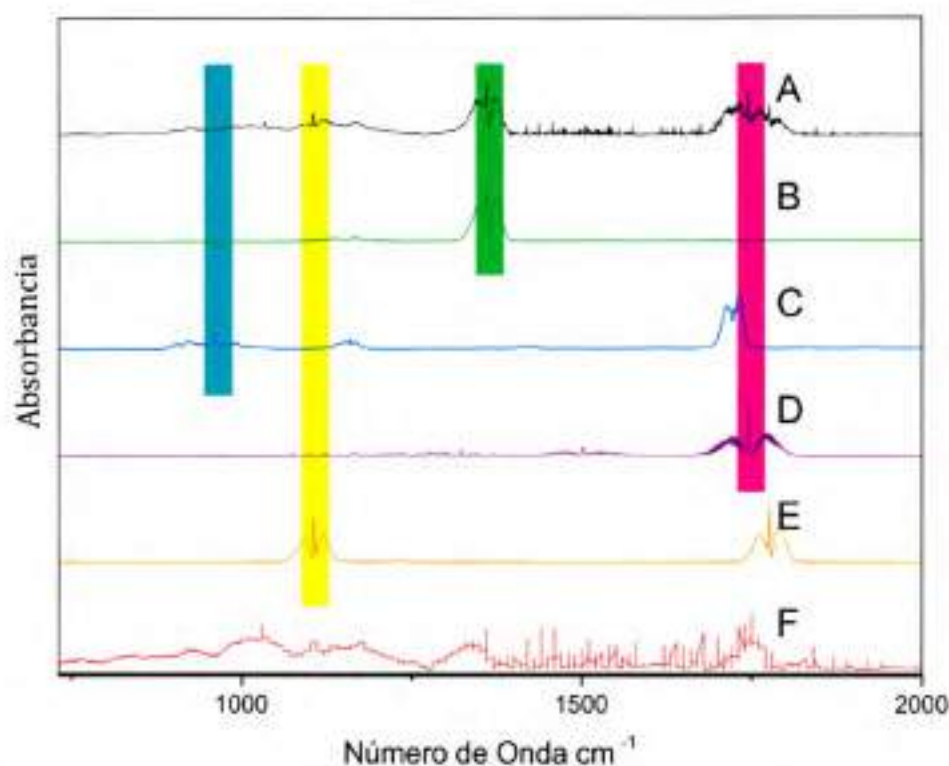


Figura 3. Comparación entre el espectro de la reacción de AMS con radicales OH con los espectros de referencia de los productos positivamente identificados, usando H_2O_2 como especie precursora de radicales. (A) espectro después de la sustracción de las absorciones de H_2O , CO , CO_2 y H_2O . (B)(C)(D)(E) Espectros de referencia de SO_2 , $H_2C=CHCHO$, $HCHO$ y $HC(O)OH$. (F) Espectro residual después de sustraídas las absorciones de los productos identificados. Por propósitos de comparación todos los espectros han sido normalizados.

Al igual que en los experimentos con H_2O_2 , en la **Figura 4** se muestra la comparación entre los productos identificados en el espectro de productos, usando CH_3ONO como precursor de radicales OH. El propósito de usar este precursor es verificar si se originan productos secundarios provenientes de la reacción de AMS y el ozono formado por acción de la radiación UV ($\lambda_{max}=264$ nm) sobre el O_2 presente en el aire sintético, durante la fotólisis de H_2O_2 . La utilización de CH_3ONO permite evaluar la distribución de productos y en el mecanismo de la oxidación iniciada por radicales OH en presencia de NO_x .

Los productos identificados en los experimentos de oxidación de AMS en que se usó CH_3ONO como precursor de radicales OH, fueron los mismos que en los experimentos con

H₂O₂. No fue posible identificar algún producto adicional proveniente de otra vía de reacción, observándose solo la aparición de productos procedentes de la fotólisis del precursor de radicales OH; NO, NO₂, y HNO₃ que fueron sustraídos para evitar errores del espectro de productos.

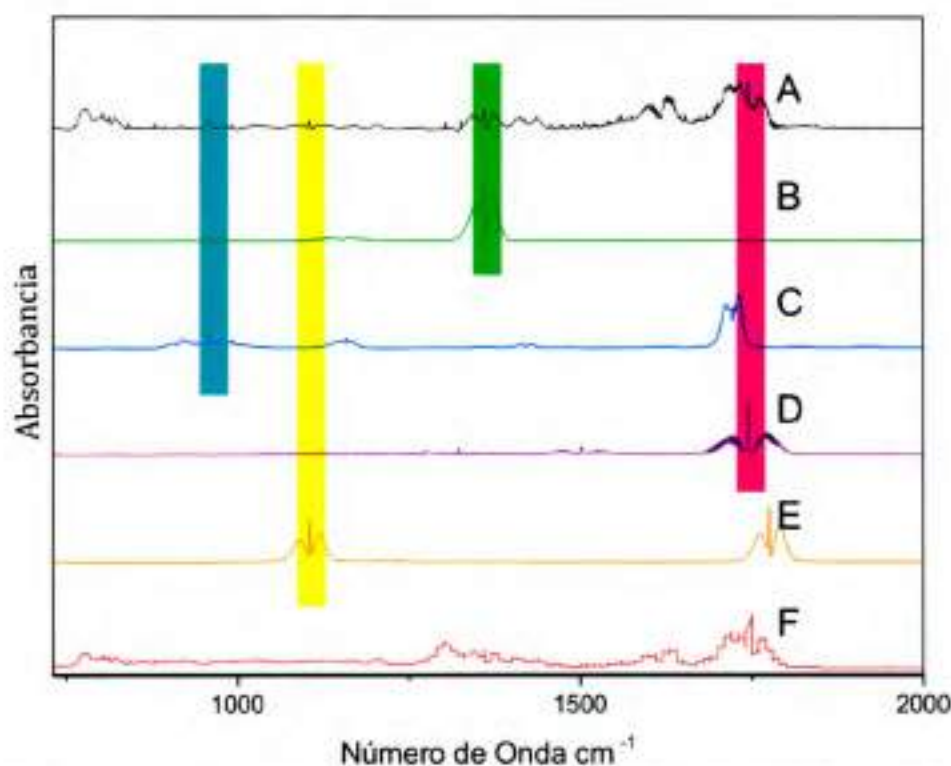


Figura 4. Comparación entre el espectro de la reacción de AMS con radicales OH con los espectros de referencia de los productos identificados, usando CH₃ONO como especie precursora de radicales. (A) espectro después de la sustracción de las absorciones de AMS, CO, CO₂, NO, NO₂, HNO₃ y H₂O. (B)(C)(D)(E) Espectros de referencia de SO₂, H₂C=CHCHO, HCHO y HC(O)OH. (F) Espectro residual después de sustraídas las absorciones de los productos identificados. Por propósitos de comparación todos los espectros han sido normalizados.

En la **Figura 4**, la línea (A) muestra el espectro de productos. Las líneas (B), (C), (D) y (E) muestran los espectros de referencia de SO₂, acroleína (H₂C=CHCHO), formaldehído (HCHO) y ácido fórmico (HC(O)OH), respectivamente. Dichos compuestos fueron identificados como productos de reacción, y la línea (F) muestra el espectro residual después de sustraer los espectros de los productos identificados. Para estos experimentos,

se espera que parte del formaldehído identificado provenga de la fotólisis de CH_3ONO , así como que entre las absorciones no identificadas en el espectro residual se encuentre el nitrato de metilo CH_3ONO_2 . En las condiciones experimentales usadas en esta tesis no es posible discriminar la procedencia del formaldehído formado, y la ausencia del espectro de referencia del nitrato de metilo reduce la posibilidad de una identificación positiva para este compuesto.

4.2.1.2. Mecanismo de Reacción

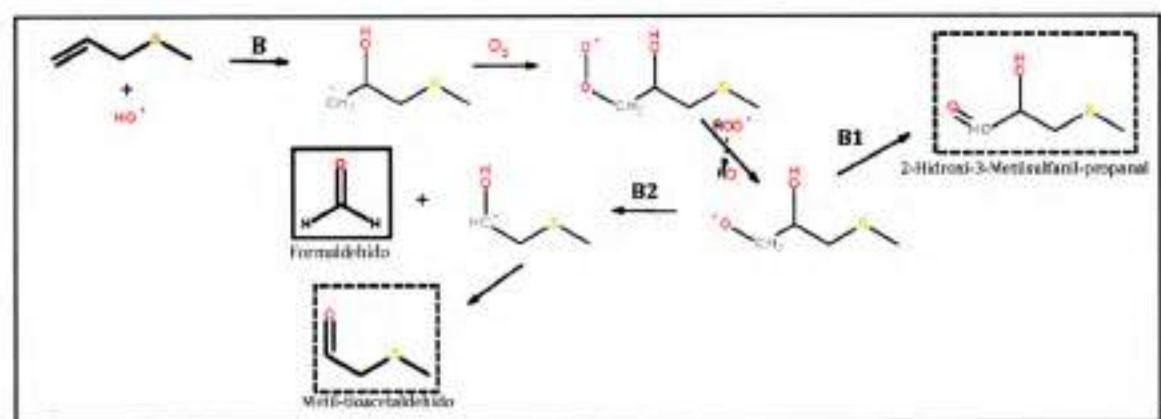
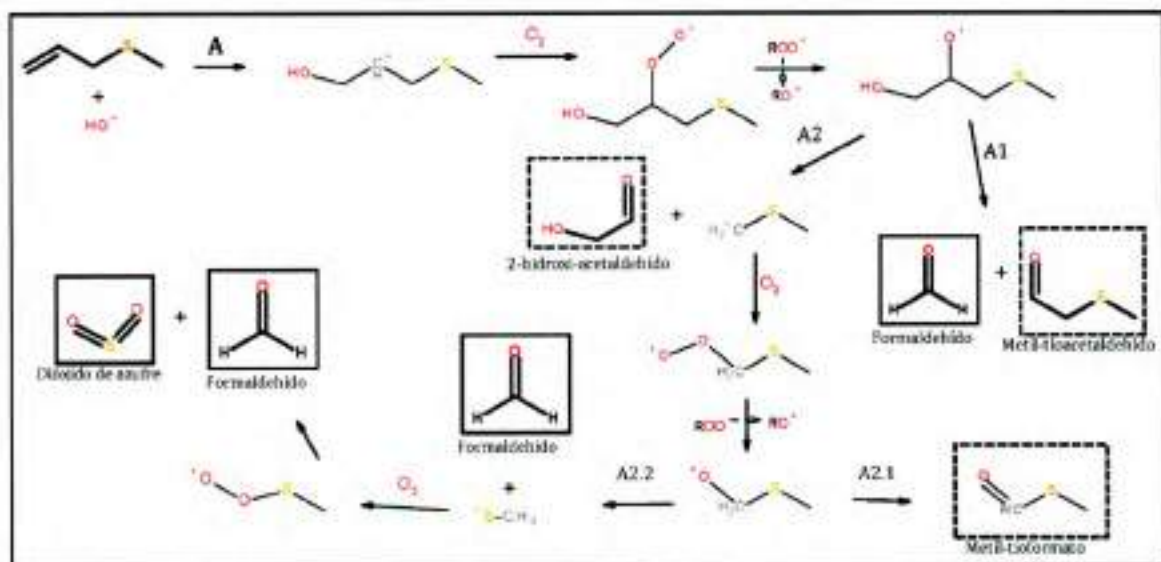
En base a los productos identificados se propusieron cuatro mecanismos de oxidación iniciada por radicales OH del AMS teniendo en cuenta los procesos de adición al doble enlace como los mecanismos de abstracción de hidrógeno.

En todos los casos (adición o abstracción de hidrógeno) se forma un radical alquilo ($\text{R}\cdot$) y radical tio-alquilo ($\text{RS}\cdot$). En condiciones atmosféricas el radical $\text{R}\cdot$ reacciona rápidamente con oxígeno y forma el radical alquil peroxilo ($\text{ROO}\cdot$). Como se mencionó en el capítulo anterior, este radical puede tomar varias rutas para transformarse en alcoxilo ($\text{RO}\cdot$) i) recombinación con otro $\text{ROO}\cdot$ formando dos radicales $\text{RO}\cdot$ y una molécula de O_2 ; ii) reacción con NO para formar $\text{RO}\cdot$ y NO_2 [24]; iii) reacción con radicales OH para producir el radical $\text{RO}\cdot$ y radicales hidroperoxilo ($\text{HOO}\cdot$) [25–27]; iv) reacción con SO_2 , como resultado se forma el radical $\text{RO}\cdot$ y SO_3 [28–30]. El radical ($\text{RS}\cdot$) reacciona casi exclusivamente con oxígeno molecular para formar el radical $\text{RSOO}\cdot$, el cual se descompone para formar SO_2 y radical alquilo ($\text{R}\cdot$).

En el mecanismo (A), la oxidación es iniciada por la adición del radical OH al carbono C1, formando el radical hidroxialquilo en el carbono C2. El radical hidroxialcoxilo, puede fragmentarse entre los carbonos C1 y C2 formando metil-tio-acetaldehído y formaldehído

(A1) o entre los carbonos C2 y C3 produciendo 2-hidroxiacetaldehído (glicolaldehído) y radical $[H_2C\cdot SCH_3]$ (A2) el cual es oxidado sucesivamente y producir metil-tioformato (A2.1) o romperse y producir formaldehído y dióxido de azufre (A2.2).

Si la adición sucede en el carbono C2 (B), el radical estará en el carbono C1, el radical hidroxialcoxilo puede perder un hidrógeno (reacción con O_2 para formar HO_2) y pasar a 2-hidroxi-3-metilsulfanil-propanal (B1) o romperse entre los carbonos C1 y C2 y producir formaldehído y metil-tio-acetaldehído (B2).



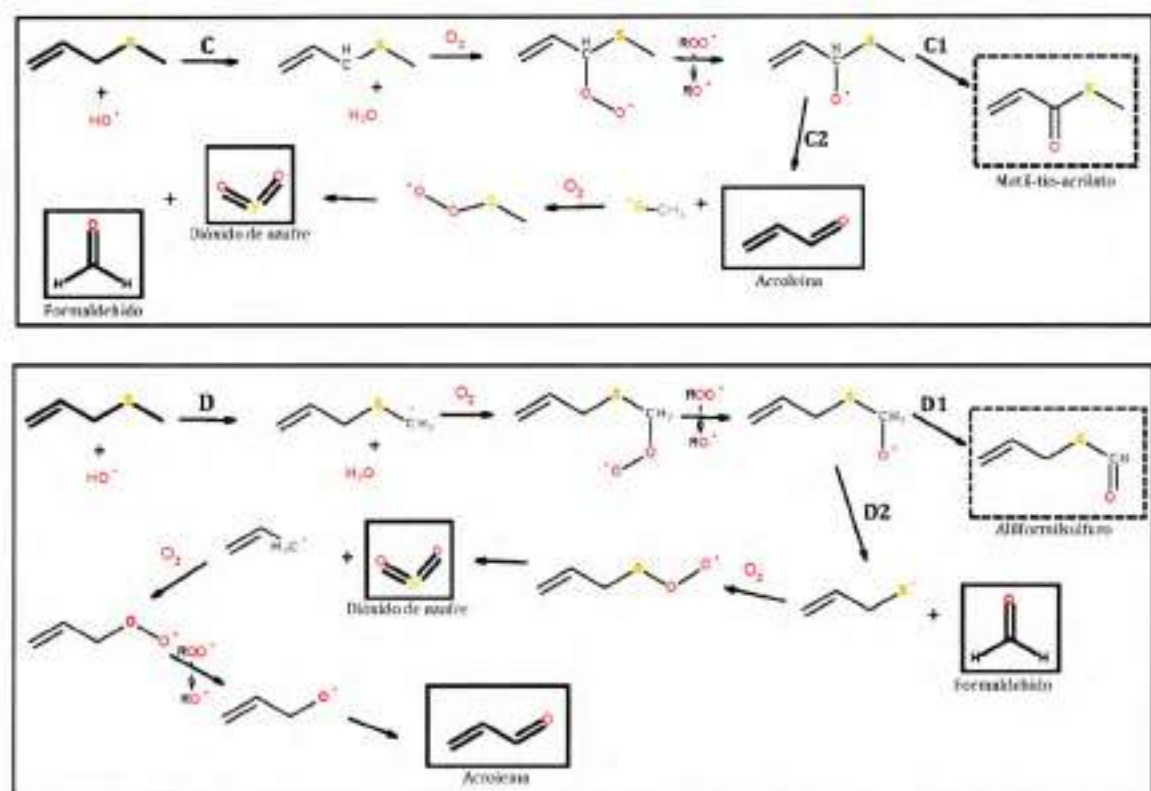


Figura 5. Mecanismo propuesto para la oxidación de AMS iniciada por radicales OH. Se muestran los canales de reacción más probables en base a los productos identificados. (A) Adición al carbono C1. (B) Adición al carbono C2. (C) Abstracción de hidrógeno en C3. (D) Abstracción de hidrógeno en C4. Las moléculas encerradas en rectángulo punteado son los productos propuestos de degradación y las encerradas en rectángulo completo fueron identificadas experimentalmente.

En la abstracción de hidrógeno en el carbono C3 (C), se produce un radical alcoxilo de la forma $[\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{HCO}\cdot(\text{SCH}_3)]$ que puede reaccionar con O_2 para formar HO_2 y formar el acrilato de tio metilo (C1) o romperse entre C3 y S produciendo acroleína ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCHO}$) y radical $\text{RS}\cdot$, que se oxida sucesivamente para producir dióxido de azufre y formaldehído (C2). En la abstracción de hidrógeno en el carbono C4 (D) el radical alcoxilo reacciona con O_2 para formar HO_2 y (D1) o se fragmenta y oxida sucesivamente entre S y C4 y luego entre C3 y S, conduciendo a la formación de formaldehído, dióxido de azufre y acroleína.

4.2.1.3. Análisis Cuantitativo de los Productos de Reacción.

Para cuantificar el rendimiento de formación de los productos identificados se usó el espectro de referencia y la sección eficaz en una absorción específica en el espectro IR de cada producto y los reactantes. La sección eficaz del AMS fue hallada experimentalmente tomando el espectro FTIR a diferentes concentraciones y registrando la absorción en lugares del espectro específicos, se seleccionó la absorción a 915 cm^{-1} , ya que se observó que en este lugar del espectro no hay superposición con absorciones de productos ni de la especie precursora de los radicales OH. La sección eficaz de SO_2 (1361 cm^{-1}), acroleína (2992 cm^{-1}), formaldehído (2766 cm^{-1}) y ácido fórmico (1105 cm^{-1}) fueron tomadas de la base de datos de la Universidad de Wuppertal.

Una vez calculada las concentraciones de AMS y de los productos en el transcurso de la reacción, estas se graficaron en función del tiempo **Figura 6**. Los primeros puntos fueron tomados antes de encender las lámparas, donde no se observaron indicios de que hubiera reacciones a oscuras con el precursor de radicales OH, ni formación de productos. La reacción se inicia con el encendido de las lámparas y con esta la disminución en la concentración de AMS y la aparición de productos. Al comparar los perfiles de concentración de productos usando H_2O_2 (**Figura 6a**) con los perfiles usando CH_3ONO (**Figura 6b**), se nota un cambio en los perfiles de concentración de formaldehído, ácido fórmico y SO_2 .

Del análisis de cuadrados mínimos de las pendientes de las líneas rectas formadas al graficar la disminución en la concentración de AMS *versus* la concentración de los productos formados se obtienen los rendimientos de reacción para cada producto (**Figura 7**).

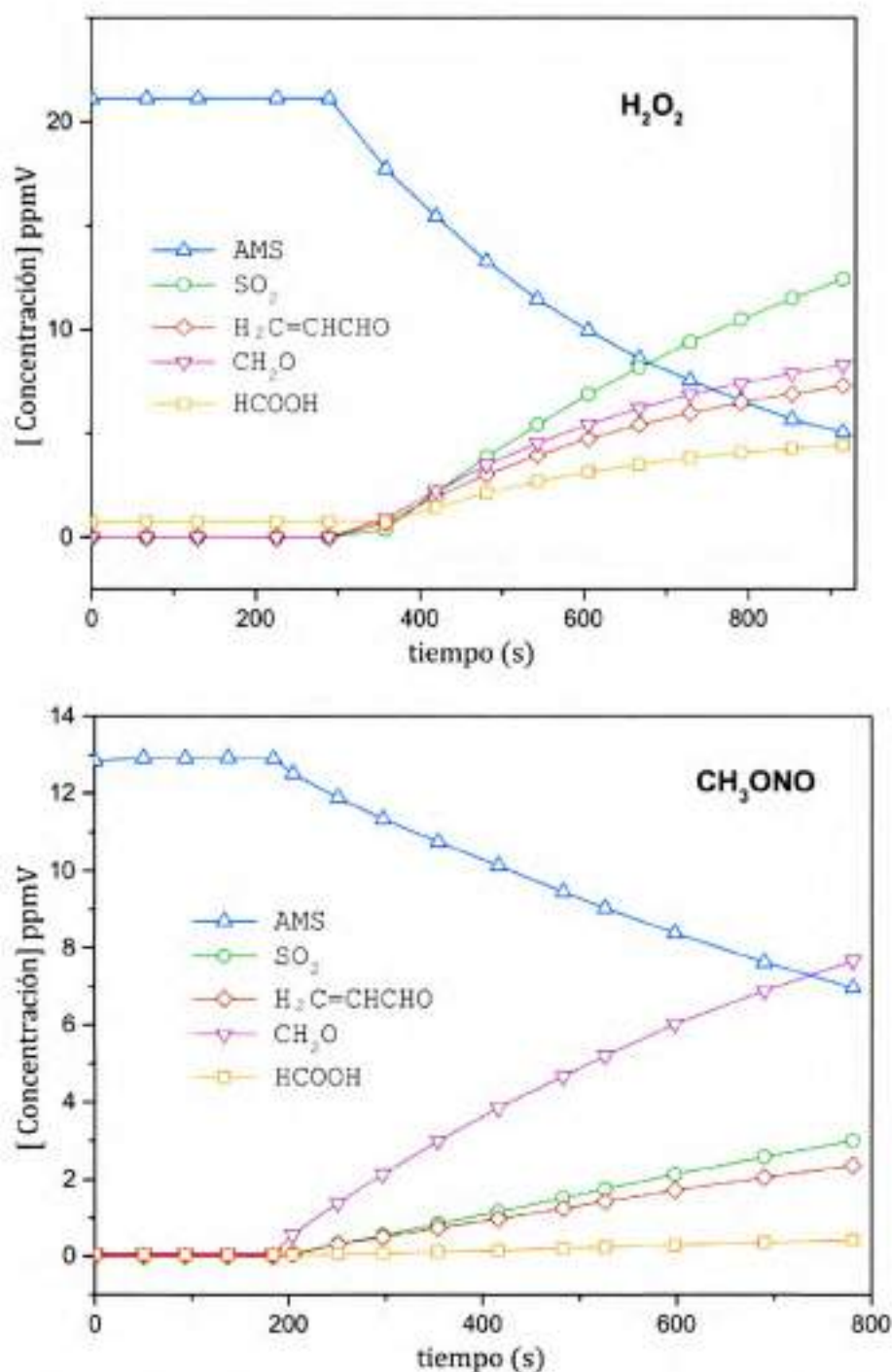


Figura 6. Concentración en función del tiempo de AMS y los productos formados de la oxidación iniciada por radicales OH a presión atmosférica de aire sintético y 298K. Usando H₂O₂ y CH₃ONO como especies precursoras de radicales OH.

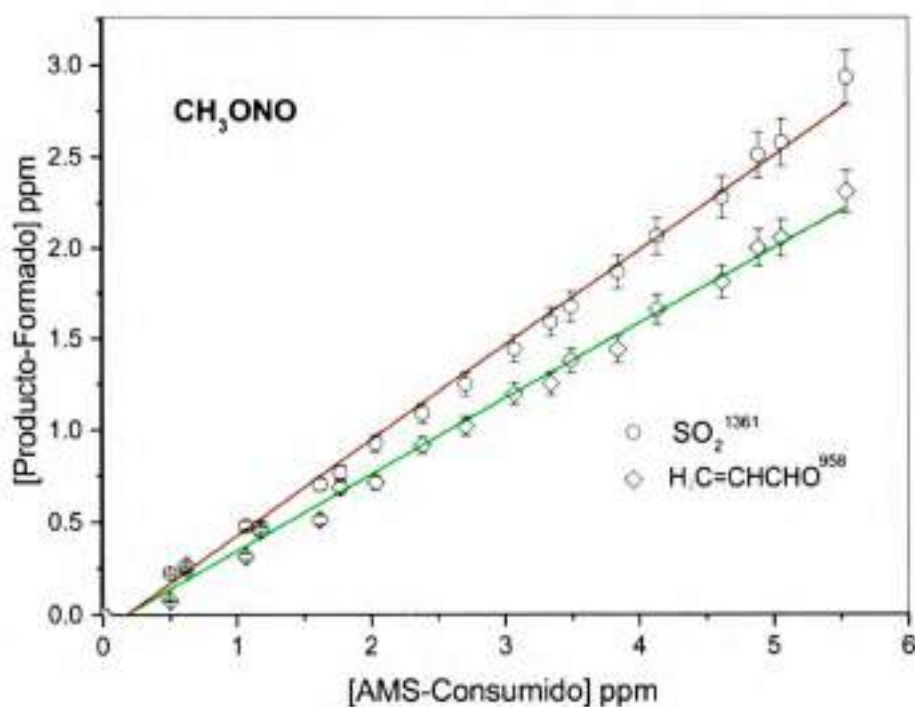
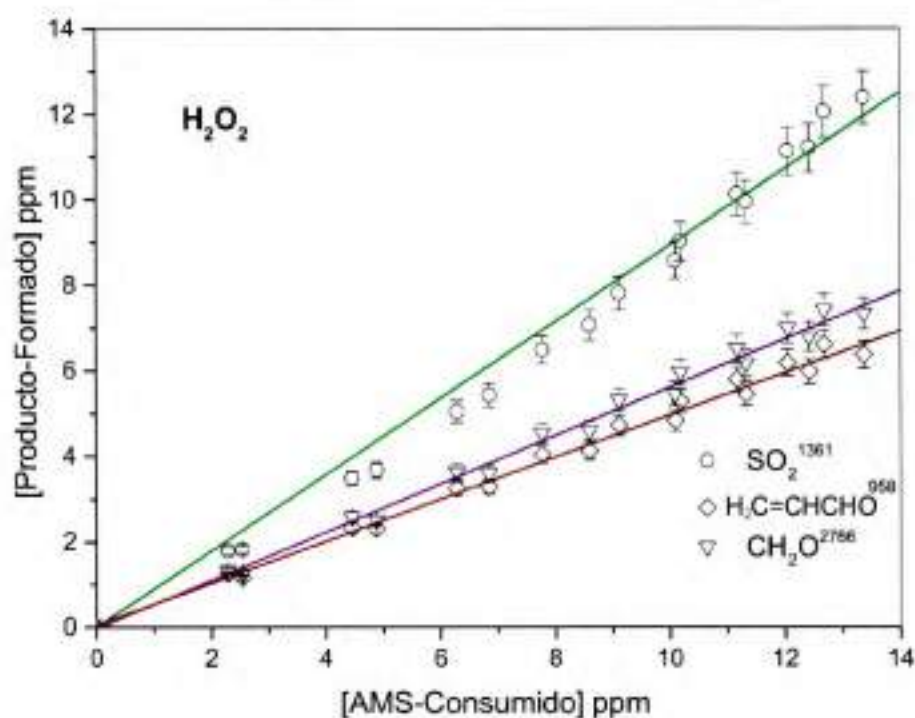


Figura 7. Grafico del aumento en la concentración de productos en función del decaimiento en la concentración de AMS en la oxidación iniciada por radicales OH a presión atmosférica de aire sintético y 298K, usando H₂O₂ y CH₃ONO como precursores de radicales OH

Los rendimientos promedio para la oxidación usando H_2O_2 fueron, $(89.0 \pm 1.1) \%$, $(49 \pm 1) \%$, $(56 \pm 2) \%$ y $(20 \pm 4) \%$ para SO_2 , acroleína, formaldehído y ácido fórmico, respectivamente. Mientras que al usar CH_3ONO como precursor se obtuvo un rendimiento de $(52 \pm 1) \%$, $(41 \pm 1) \%$, $(128 \pm 1) \%$ y $(6 \pm 1) \%$ para SO_2 , acroleína, formaldehído y ácido fórmico respectivamente.

Aunque se calculó el rendimiento para formaldehído y ácido fórmico con ambos precursores, solo en rendimiento del formaldehído usando H_2O_2 como fuente de radicales es tenido en cuenta, como se esperaba, se genera una mayor cantidad de formaldehído en los experimentos usando nitrito de metilo, parte de este formado durante la fotólisis del precursor (producción secundaria) y el ácido fórmico apenas se forma. Mientras que en los experimentos usando peróxido, donde, si bien se determinó un alto rendimiento para formaldehído, no es tan grande como en los experimentos con nitrito de metilo, y se determinó un mayor rendimiento de ácido fórmico, producto de su oxidación.

4.2.2. Alil Etil Sulfuro + OH

4.2.2.1. Identificación de los Productos de Reacción

En la **Figura 9** se muestran los espectros obtenidos durante un experimento de identificación de productos de la reacción de AES y radicales OH generados por fotólisis de H_2O_2 . La línea **(A)** muestra el espectro de productos obtenido al final de la reacción, después de sustraer las absorciones pertenecientes al AES que quedó sin reaccionar. Las líneas **(B)**, **(C)**, **(D)** y **(E)** corresponden a los espectros de referencia de SO_2 , acroleína ($H_2C=CHCHO$), formaldehído ($HCHO$) y acetaldehído (CH_3CHO), respectivamente. El espectro residual

luego de sustraídas las absorciones de los productos identificados se muestra en la línea (F).

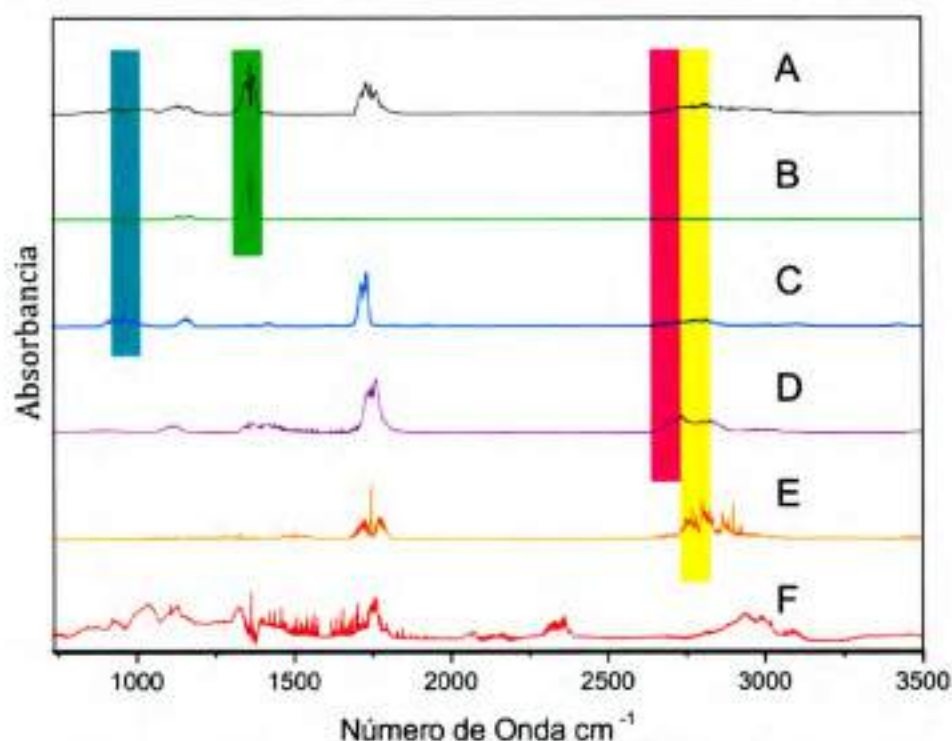


Figura 8. Espectros IR tomados durante la identificación de productos de la reacción de AES y radicales OH. (A) espectro después de la sustracción de las absorciones de AES, CO, CO₂ y H₂O. (B)(C)(D)(E) Espectros de referencia de SO₂, acroleína (H₂C=CHCHO), formaldehído (HCHO) y acetaldehído (CH₃CHO). (F) Espectro residual después de sustraídas las absorciones de los productos identificados. Por propósitos de comparación todos los espectros han sido normalizados.

Los espectros de los productos identificados durante la oxidación de AES iniciada por radicales OH, usando como precursor CH₃ONO se muestran en la **Figura 9**, al igual que en las determinaciones con AMS usando CH₃ONO, al espectro de productos se sustrajeron las absorciones pertenecientes a NO, NO₂ y HNO₃.

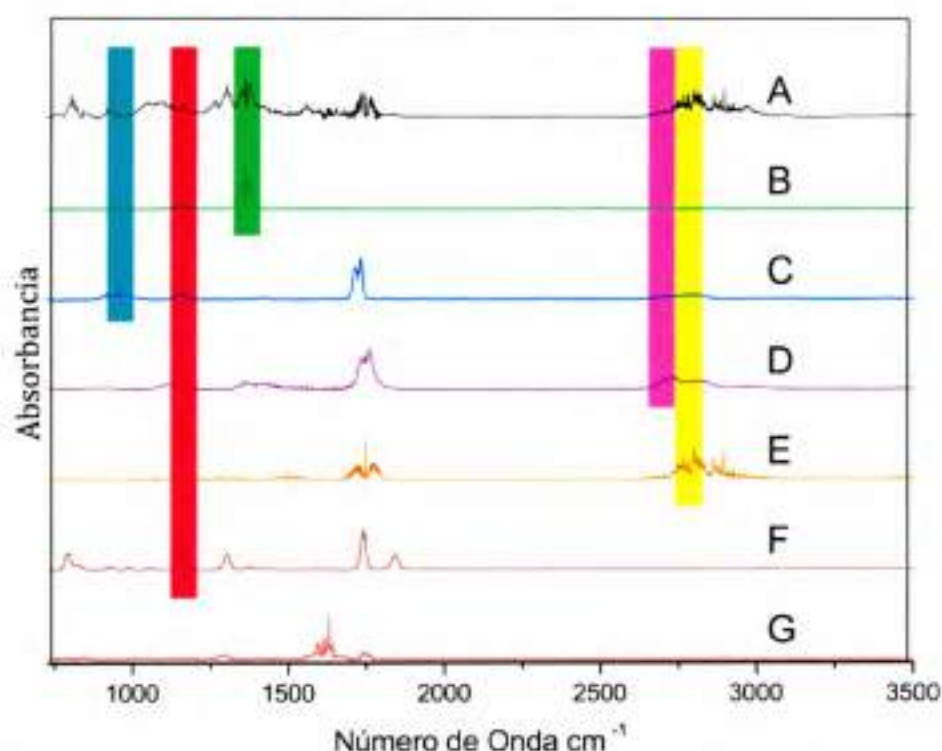


Figura 9. Comparación entre el espectro de la reacción de AES con radicales OH con los espectros de referencia de los productos identificados, usando CH_3ONO como especie precursora de radicales. (A) espectro después de la sustracción de las absorciones de AES, CO, CO_2 , NO, NO_2 , HNO_3 y H_2O . (B)(C)(D)(E) y (F) Espectros de referencia de SO_2 , acroleína ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCHO}$), formaldehído (HCHO), acetaldehído (CH_3CHO), y PAN. (G) Espectro residual después de sustraídas las absorciones de los productos identificados. Por propósitos de comparación todos los espectros han sido normalizados

La línea (A) muestra el espectro de productos obtenido al final de la reacción, después de sustraer las absorciones pertenecientes al AES y de CH_3ONO que quedo sin reaccionar. Las líneas (B) (C), (D) y (E) corresponden a los espectros de referencia de SO_2 , acroleína, formaldehído y acetaldehído, respectivamente. Además de los productos identificados en la reacción utilizando H_2O_2 como fuente de OH, durante las determinaciones con CH_3ONO se pudo observar la aparición en pequeñas cantidades de nitrato de peroxi acetilo (PAN), línea (F). El espectro residual luego de sustraídas las absorciones de los productos identificados se muestra en la línea (G), Las bandas sin

identificar ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$) pueden ser atribuidas a compuestos con grupo carbonilo, en buen acuerdo con los mecanismos formulados para esta reacción.

4.2.2.2. *Mecanismo de Reacción*

De igual manera que en el análisis de la degradación del AMS, para el AES se propuso un mecanismo de oxidación teniendo en cuenta las vías de adición al doble enlace y la abstracción de hidrógeno.

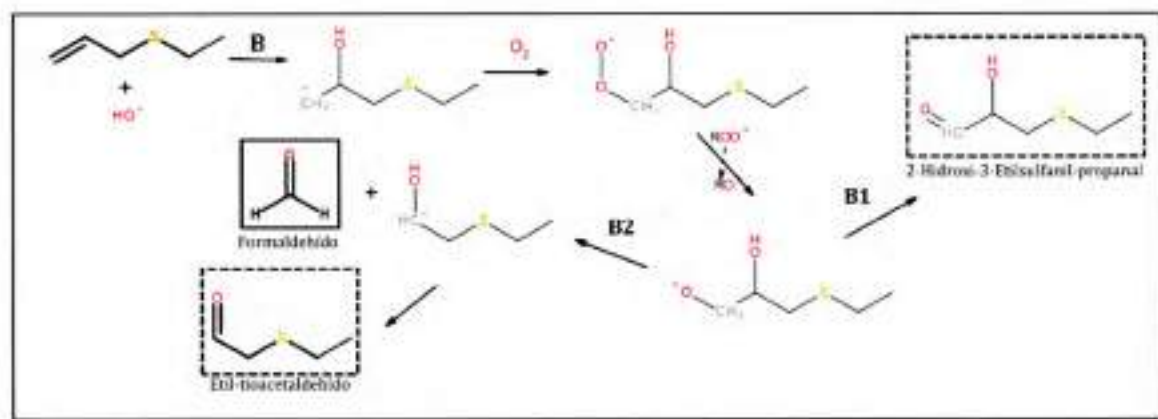
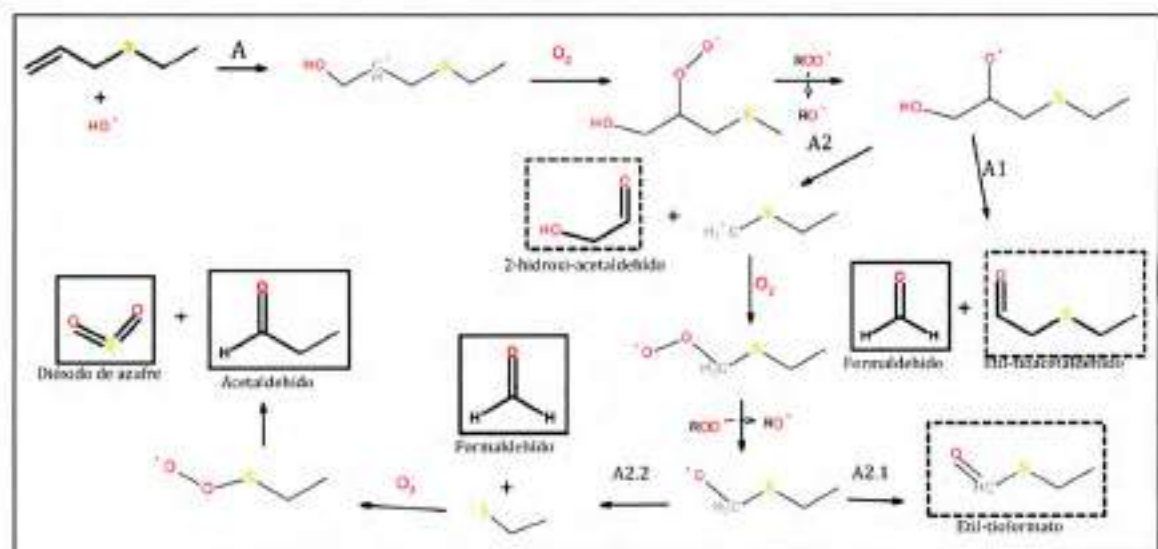
Es posible suponer por la similitud en las estructuras de AMS y AES que los mecanismos de adición al doble enlace y de abstracción de hidrógeno ocurran de forma similar (**Figura 5**), de manera que se expondrá el mecanismo de forma reducida (**Figura 10**).

En el mecanismo (**A**), la oxidación es iniciada por la adición del radical OH al carbono C1 del doble enlace, donde la ruptura entre los carbonos C1 y C2 producirá Etil-tio-acetaldehído y formaldehído (**A1**) si la ruptura es entre los carbonos C2 y C3 se formará 2-hidroxiacetaldehído (glicolaldehído) y radical $[\text{H}_2\text{C}\cdot\text{SCH}_2\text{CH}_3]$ (**A2**) que se puede oxidar a Etil-tioformato (**A2.1**) o fragmentarse y producir formaldehído, acetaldehído y dióxido de azufre (**A2.2**).

La adición en el carbono C2 (**B**), puede generar 2-hidroxi-3-etilsulfanil-propanal (**B1**) o, el radical hidroxialcoilo puede fragmentarse entre los carbonos C1 y C2 y producir formaldehído y Etil-tio-acetaldehído (**B2**).

En la abstracción de hidrógeno en el carbono C3 (**C**), se produce el radical alcoilo $[\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{HCO}\cdot(\text{SCH}_2\text{CH}_3)]$ que puede generar Etil-tio-acrilato (**C1**) o fragmentarse entre C3 y S produciendo acrolefna y radical $\text{RS}\cdot$, este se oxida y produce dióxido de azufre y acetaldehído (**C2**).

En la abstracción de hidrógeno en el carbono C4 (**D**) el radical alcoxilo puede generar alil acetil sulfuro o romperse entre S y C4, generando acetaldehído y radical alil sulfuro que luego de oxidarse y fragmentarse entre C3 y S, produciendo dióxido de azufre y acroleína. La abstracción en el carbono C5 (**E**), puede producir alil tioacetaldehído (**E1**), o acetaldehído, dióxido de azufre y acroleína (**E2**).



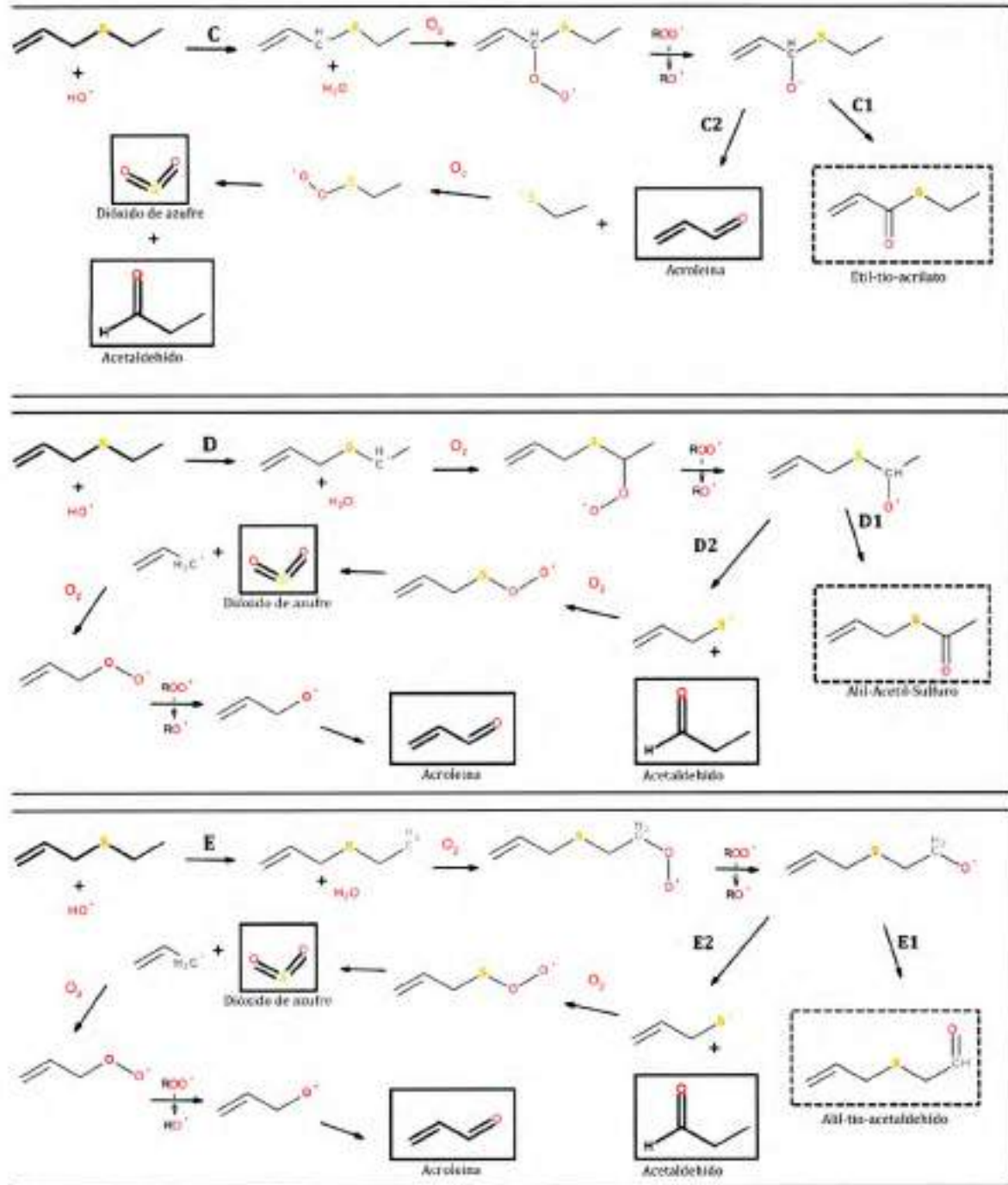


Figura 10. Mecanismo propuesto para la oxidación de AES iniciada por radicales OH. Se muestran los canales de reacción más probables en base a los productos identificados. (A) Adición al carbono C1. (B) adición al carbono C2. (C) abstracción de hidrógeno en C3. (D) abstracción de hidrógeno en C4. (E) abstracción de hidrógeno en C5. Las moléculas encerradas en rectángulo punteado son los productos propuestos de degradación y las encerradas en rectángulo completo fueron identificadas experimentalmente

4.2.2.3. Análisis Cuantitativo de los Productos de Reacción

Se cuantifico el rendimiento de formación de SO₂, acroleína, acetaldehído y formaldehído usando sus espectros de referencia y la sección eficaz de las bandas centradas en 1361 cm⁻¹ para SO₂, 958 cm⁻¹ para acroleína, 2706 cm⁻¹ para acetaldehído y 2766 cm⁻¹ para formaldehído. En los experimentos obtenidos con CH₃ONO como fuente de radicales OH también se cuantificó PAN. La sección eficaz del AES fue calculada experimentalmente en la absorción a 915 cm⁻¹. El perfil concentración en función del tiempo para la oxidación de AES iniciada por radicales OH se muestra en la **Figura 11**.

En la **Figura 11a** se puede observar la variación en la concentración de los productos de oxidación del AES usando H₂O₂ como precursor de radicales OH. Los productos formados en mayor cantidad son SO₂ y acetaldehído, seguidos de acroleína y formaldehído. Cuando se usó CH₃ONO como fuente de radicales OH, se encontró que acetaldehído fue el producto mayoritario, la concentración de SO₂ disminuyó en comparación a los experimentos con H₂O₂ y aumentó la cantidad de formaldehído, posiblemente debido a la fracción proveniente de la fotólisis del precursor. Al igual que en todos los experimentos anteriores también se observó la formación de la acroleína, sin duda al igual que para AMS, en la oxidación iniciada por radicales OH de AES la abstracción de hidrógeno es una vía de degradación importante.

Los rendimientos fueron obtenidos del análisis de cuadrados mínimos de la pendiente de la recta obtenida al graficar la concentración de AES consumido *versus* la concentración de producto formado (**Figura 12**). Usando H₂O₂ como precursor de radicales OH se obtuvo un rendimiento de formación de (81 ± 1) %, (36 ± 1) %, (63 ± 1) % y (19 ± 1) % para SO₂, acroleína, acetaldehído y formaldehído, respectivamente **Figura 12a**. Cuando se usó CH₃ONO como precursor de radicales OH los rendimientos fueron (57 ± 1) %, (40 ± 1) %, (63 ± 1) % y (19 ± 1) % para SO₂, acroleína, acetaldehído y formaldehído, respectivamente **Figura 12b**.

(74 ± 1) % y (56 ± 1) % para SO_2 , acroleína, Acetaldehído y formaldehído, respectivamente

Figura 12b. Para peroxi acetil nitrato se calculó un rendimiento de (7 ± 1) %.

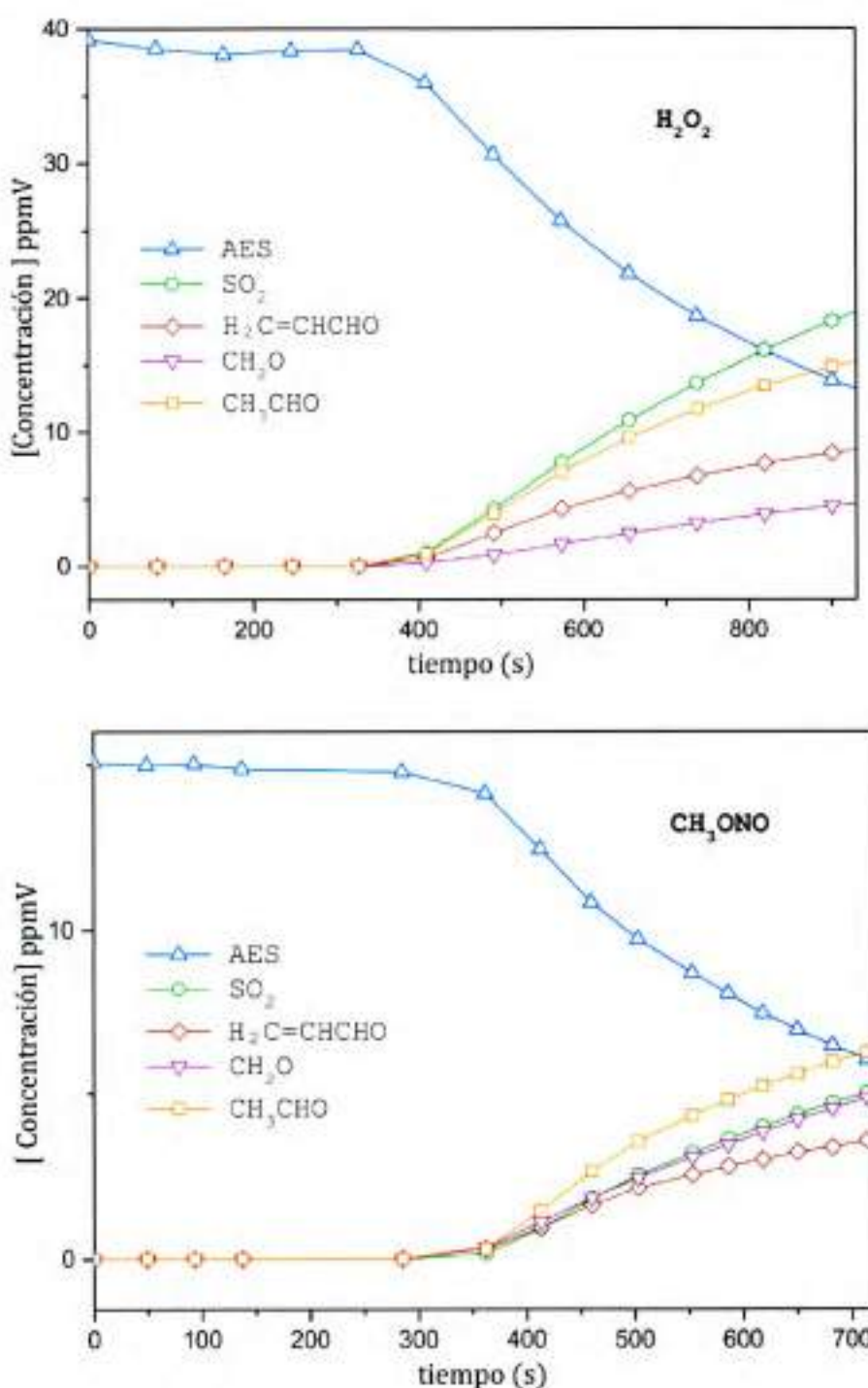


Figura 11. Concentración en función del tiempo de AES y los productos formados de la oxidación iniciada por radicales OH a presión atmosférica de aire sintético y 298K. Usando H_2O_2 y CH_3ONO como especies precursoras de radicales OH.

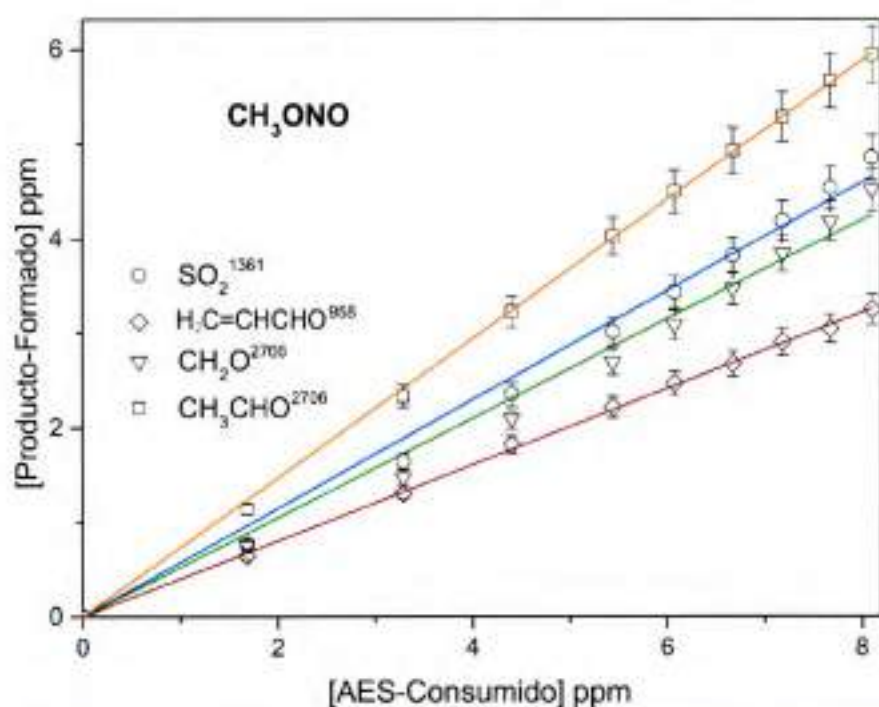
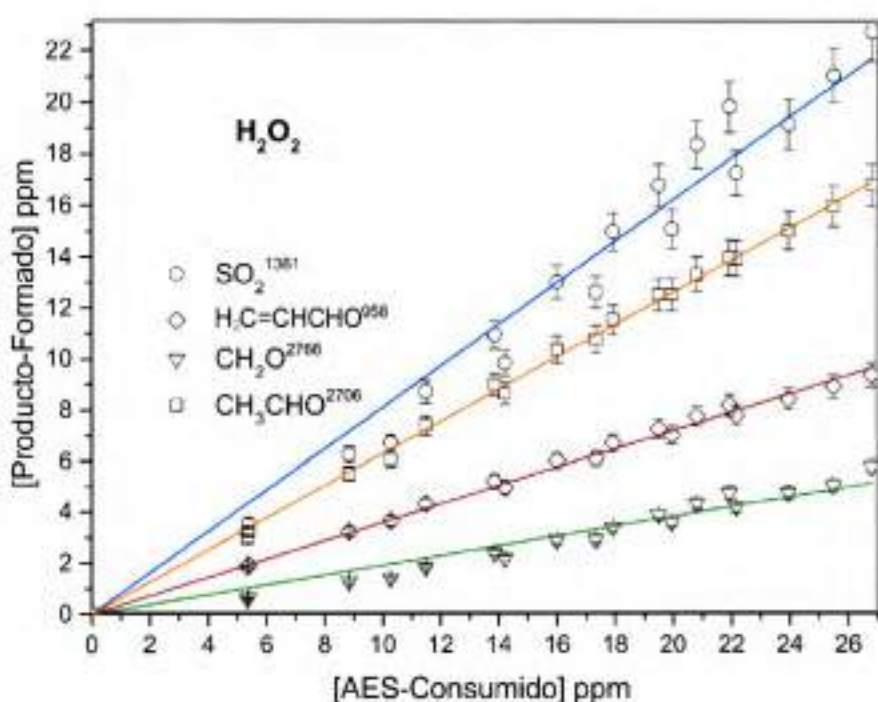


Figura 12. Grafico del rendimiento de productos en la oxidación de AES iniciada por radicales OH a presión atmosférica de aire sintético y 298K usando H₂O₂ y CH₃ONO como precursores de radicales OH

Nuevamente se observa una notable diferencia entre los rendimientos de SO₂ utilizando distintos precursores de radicales OH, además se ve aumentado el rendimiento de formaldehído y acetaldehído cuando se usa CH₃ONO como precursor. Debido a que el rendimiento para acroleína no cambia significativamente de un precursor a otro, sugiriendo que no hay un cambio en la distribución entre los mecanismos de adición y abstracción de hidrógeno cuando se cambia el precursor del oxidante.

4.3. Análisis Mecanístico

Los productos identificados para las reacciones estudiadas en este capítulo sugieren que la oxidación iniciada por radicales OH, para AMS y AES pueden ocurrir tanto por adición al doble enlace como por abstracción de hidrógeno de la cadena carbonada, **Tabla 4**. En general se identificó dióxido de azufre como es usual para COVS's, acroleína y aldehídos de cadena corta, provenientes principalmente de los grupos metil y etil de AMS y AES. La diferencia existente en los rendimientos de formaldehído se atribuye a la contribución por fotólisis del CH₃ONO.

Comparando los rendimientos de formación de SO₂ con radicales OH de los COVS's estudiados en esta tesis, se puede ver que generalmente son altos con respecto a otros COVS's, **Tabla 5**. La diferencia entre los rendimientos para el SO₂ con los dos precursores de radicales OH en el caso de AMS y AES, pueden ser explicados si se tiene en cuenta lo informado anteriormente para la reacción de radicales CH₃S con ozono [31]. En su estudio experimental los autores sugieren que la reacción del radical CH₃S con ozono produce el radical CH₃SO₂ activado químicamente, el cual se descompone en CH₃ y SO₂ con un rendimiento de casi un 100%, sin la formación de CH₃SO₂ ni CH₃SO₃. El resultado obtenido en esta tesis está en buen acuerdo con medidas de campo donde se informa que la

conversión de DMS a SO_2 fue de $72 \pm 22\%$ [32] y en donde la abstracción de hidrógeno en el sistema $\text{DMS} + \text{OH}$ fue el canal más importante.

Tabla 4. Comparación entre los rendimientos determinados de formación de productos en la oxidación iniciada por radicales OH de AMS y AES, usando H_2O_2 y CH_3ONO como precursores de radicales, en condiciones de presión atmosférica y 298K.

Producto	COVS's	Precursor	Rendimiento (%)
SO_2	AMS	H_2O_2	89 ± 1
		CH_3ONO	52 ± 1
	AES	H_2O_2	81 ± 1
		CH_3ONO	57 ± 1
Acroleína	AMS	H_2O_2	49 ± 1
		CH_3ONO	41 ± 1
	AES	H_2O_2	36 ± 1
		CH_3ONO	40 ± 1
Formaldehído	AMS	H_2O_2	56 ± 2
		CH_3ONO	128 ± 1
	AES	H_2O_2	19 ± 1
		CH_3ONO	56 ± 1
Acetaldehído	AES	H_2O_2	63 ± 1
		CH_3ONO	73 ± 1

Ya que los experimentos desarrollados en este capítulo se hicieron a presión atmosférica de aire sintético, se espera que durante las determinaciones en las que se usa H_2O_2 como fuente de radicales OH se forme ozono como consecuencia de la radiación de $\lambda_{\text{max}}=254$ nm usada para la fotólisis, y esto cause un incremento en el rendimiento para la formación de SO_2 únicamente en la mezcla AMS/ H_2O_2 /aire sintético. Además, en los experimentos en los que se usa nitrato de metilo como oxidante se adiciona una pequeña cantidad de NO para aumentar la concentración de radicales OH.

Tabla 5. Rendimientos para la formación de SO₂ en la oxidación iniciada por radicales OH de COVS's estudiados en esta tesis en condiciones de presión atmosférica y 298K.

COVS's	Precursor	Rendimiento (%)
CH ₃ CH ₂ CH(SH)CH ₃	CH ₃ ONO	81 ± 2
	AMS	52 ± 1
AES	H ₂ O ₂	89 ± 1
	CH ₃ ONO	57 ± 1
	H ₂ O ₂	81 ± 1

Como se ha mencionado anteriormente, este trabajo representa la primera contribución experimental para este tipo de reacciones, hecho que dificulta una comparación con la literatura. En general, en los compuestos orgánicos alílicos que han sido estudiados previamente, la adición al doble enlace es la vía mayoritaria de degradación [10-12,14]. La abstracción de hidrógeno se considera una vía minoritaria, pero no se descarta su contribución a la degradación e incluso se propone que puede llegar a ser importante en compuestos alílicos con más de cinco carbonos [21,33], recientemente mediante cálculos teóricos se postuló que podría existir una relación lineal entre el número de carbonos y la importancia de la abstracción de hidrógeno en alquenos alílicos de entre cuatro y seis carbonos [33].

Tanto para AMS como para AES se comparó el espectro residual con el espectro de referencia de 2-hidroxi-acetaldehído o glicolaldehído, presente en la base de datos de la Universidad de Wuppertal. No hubo coincidencia en ninguna de las absorciones, hecho que nos permitió descartar su formación, por lo menos en cantidades importantes, aunque es posible que este haya reaccionado con los radicales OH lo que hubiera impedido observar su formación ya que se supone que la adición al carbono C1 es la más favorable de las adiciones(Figura 5A y Figura 10A). Ya que dentro de la base de datos de la Universidad de

Wuppertal no existe registro para Metil y Etil tioacetaldeído, no se puede descartar la contribución de la adición al carbono C2 aunque es mucho menos factible que la adición al carbono C1, debido a que en la adición en C1 se forma un radical secundario, mientras que, en C2 el radical es primario. De los productos identificados para ambas reacciones únicamente la acroleína se forma exclusivamente por el canal de la abstracción de hidrógeno con rendimientos superiores al 35% y los rendimientos son muy similares con ambas fuentes de radicales OH (**Tabla 4**) Estos rendimientos son inusuales ya que se espera que la oxidación iniciada por radicales OH se produzca mayoritariamente por la vía de la adición al doble enlace [10-12,14], como es el caso de la oxidación de Alil alcohol iniciada por radicales OH, en donde el rendimiento informado de acroleína fue de (5 ± 2) [14].

Teniendo en cuenta la información disponible para alquil sulfuros, en que es recurrente la afirmación de la existencia de un complejo prereactivo muy estable, paso previo a la abstracción de hidrógeno, tanto en el caso de los radicales OH como para los átomos de Cl [34,35]. En este complejo prereactivo el radical OH se enlaza al átomo de azufre favoreciendo los procesos de abstracción de hidrógeno [6-8,36-38]. Los resultados experimentales obtenidos en esta tesis sugieren que en la oxidación iniciada por radicales OH con AMS y AES, la vía de la abstracción de hidrógeno puede ser tan importante como la adición al doble enlace, sin embargo, no es posible aún proponer un mecanismo mayoritario para estas reacciones con radicales OH.

5. Conclusiones

En este capítulo, fueron expuestos los resultados obtenidos en las determinaciones cinéticas de la oxidación iniciada por radicales OH de Alil Metil Sulfuro y Alil Etil Sulfuro a condiciones atmosféricas de presión y temperatura. Además, se hizo la identificación y

cuantificación de los productos usando peróxido de hidrógeno y nitrito de metilo como precursores de radicales OH. Se compararon los valores obtenidos con la información disponible para compuestos similares, de esta comparación se observó una leve tendencia al aumento del valor de coeficiente de velocidad con el tamaño de la cadena carbonada, especialmente en alcoholes y sulfuros de alilo. Como se ha reportado anteriormente para otros compuestos orgánicos volátiles de azufre, el dióxido de azufre es uno de los productos principales de la oxidación iniciada por radicales OH. Se notó una marcada diferencia en los rendimientos de SO₂ cuando se usó H₂O₂ en comparación a cuando CH₃ONO fue utilizado como precursor de radicales OH. Es posible que este resultado esté relacionado con la presencia de ozono, formado durante la fotólisis de H₂O₂ como ha sido explicado anteriormente. En base a los productos identificados y a los rendimientos determinados para acroleína superiores a 35%, y según los mecanismos propuestos, en que la acroleína se forma únicamente por la vía de la abstracción de hidrógeno, se planteó que para los sulfuros de alilo la abstracción de hidrógeno puede llegar a ser tan importante como lo es la adición al doble enlace en compuestos similares.

6. Referencias

- [1] D. Perner, D.H. Ehhalt, H.W. Pätz, U. Platt, E.P. Röth, A. Volz, OH-radicals in the lower troposphere, *Geophys. Res. Lett.* 3 (1976) 466–468.
- [2] P. Forster, V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D.W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D.C. Lowe, G. Myhre, Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. Chapter 2, in: *Clim. Chang. 2007. Phys. Sci. Basis, 2007.*
- [3] N. Sang, Y. Yun, G. Yao, H. Li, L. Guo, G. Li, SO₂-induced neurotoxicity is mediated by cyclooxygenases-2-derived prostaglandin E₂ and its downstream signaling pathway in rat hippocampal neurons, *Toxicol. Sci.* 124 (2011) 400–413.
- [4] M.A.A. Clyne, A.J. MacRobert, T.P. Murrells, L.J. Stief, Kinetics of the reactions of atomic chlorine with H_2S , HS and OCS, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2.* 80 (1984) 877–886.
- [5] J.M. Dyke, M. V. Ghosh, M. Goubet, E.P.F. Lee, G. Levita, K. Miqueu, D.E. Shallcross, A study of the atmospherically relevant reaction between molecular chlorine and dimethylsulfide (DMS): Establishing the reaction intermediate and measurement of absolute photoionization cross-sections, *Chem. Phys.* 324 (2006) 85–95. doi:10.1016/j.chemphys.2005.11.045.
- [6] M.B. Williams, P. Campuzano-Jost, A.J. Pounds, A.J. Hynes, Experimental and theoretical studies of the reaction of the OH radical with alkyl sulfides: 2. Kinetics and mechanism of the OH initiated oxidation of methylethyl and diethyl sulfides; observations of a two channel oxidation mechanism, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 4370–4382. doi:10.1039/b703957n.
- [7] A.J. Hynes, P.H. Wine, D.H. Semmes, Kinetics and Mechanism of OH Reactions with Organic Sulfides, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 4148–4156. doi:10.1021/j100408a062.
- [8] I. Barnes, V. Bastian, K.H. Becker, Kinetics and mechanisms of the reaction of OH radicals with dimethyl sulfide, *Int. J. Chem. Kinet.* 20 (1988) 415–431. doi:10.1002/kin.550200602.

- [9] G. Oksdath-Mansilla, A.B. Peñeñory, I. Barnes, P. Wiesen, M.A. Teruel, Photodegradation of $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{S}$ and $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_3$ initiated by OH radicals at atmospheric pressure. Product yields and mechanism in NO_x free air, *Atmos. Environ.* 55 (2012) 263–270. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.02.086.
- [10] H.W. Biermann, G.W. Harris, J.N. Pitts Jr, Photoionization mass spectrometer studies of the collisionally stabilized product distribution in the reaction of hydroxyl radicals with selected alkenes at 298 K, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 2958–2964.
- [11] J.C. Loison, J. Daranlot, A. Bergeat, F. Caralp, R. Mereau, K.M. Hickson, Gas-phase kinetics of hydroxyl radical reactions with C₃H₆ and C₄H₈: Product branching ratios and OH addition site-specificity, *J. Phys. Chem. A.* 114 (2010) 13326–13336. doi:10.1021/jp107217w.
- [12] S. Zhou, I. Barnes, T. Zhu, B. Klotz, M. Albu, I. Bejan, T. Benter, Product study of the OH, NO₃, and O₃ initiated atmospheric photooxidation of propyl vinyl ether, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 5415–5421. doi:10.1021/es0605422.
- [13] K. Takahashi, M.D. Hurley, T.J. Wallington, Kinetics and mechanisms of OH-initiated oxidation of small unsaturated alcohols, *Int. J. Chem. Kinet.* 42 (2010) 151–158.
- [14] A. Le Person, G. Solignac, F. Oussar, V. Daële, A. Mellouki, R. Winterhalter, G.K. Moortgat, Gas phase reaction of allyl alcohol (2-propen-1-ol) with OH radicals and ozone, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 7619–7628. doi:10.1039/b905776e.
- [15] T. Wu, X. Wang, D. Li, Z. Yi, Emission of volatile organic sulfur compounds (VOSCs) during aerobic decomposition of food wastes, *Atmos. Environ.* 44 (2010) 5065–5071. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.09.019.
- [16] L.D. Lawson, Z.J. Wang, Allicin and allicin-derived garlic compounds increase breath acetone through allyl methyl sulfide: Use in measuring allicin bioavailability, *J. Agric. Food Chem.* 53 (2005) 1974–1983. doi:10.1021/jf048323s.
- [17] H.-X. Cao, K.-X. Zhu, J.-G. Fan, L. Qiao, Garlic-Derived Allyl Sulfides in Cancer Therapy,

- Anticancer. Agents Med. Chem. 14 (2014) 793-799.
doi:10.2174/18715206146666140521120811.
- [18] M. Izadyar, M.R. Gholami, Substituent effects on the gas phase reactivity of alkyl allyl sulfides, a theoretical study, *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 759 (2006) 11-15.
doi:10.1016/j.theochem.2005.10.031.
- [19] R. Atkinson, J. Arey, Atmospheric degradation of volatile organic compounds, *Chem. Rev.* 103 (2003) 4605-4638. doi:10.1021/cr0206420.
- [20] R. Atkinson, S.M. Aschmann, Rate constants for the reaction of OH radicals with a series of alkenes and dialkenes at 295 ± 1 K, *Int. J. Chem. Kinet.* 16 (1984) 1175-1186.
- [21] M.R. McGillen, C.J. Percival, D.E. Shallcross, J.N. Harvey, Is hydrogen abstraction an important pathway in the reaction of alkenes with the OH radical?, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 4349-4356.
- [22] M. Antíñolo, A.J. Ocaña, J.P. Aranguren, S.I. Lane, J. Albaladejo, E. Jiménez, Atmospheric degradation of 2-chloroethyl vinyl ether, allyl ether and allyl ethyl ether: Kinetics with OH radicals and UV photochemistry, *Chemosphere.* 181 (2017) 232-240.
doi:10.1016/j.chemosphere.2017.04.053.
- [23] F. Su, J.G. Calvert, J.H. Shaw, H. Niki, P.D. Marker, C.M. Savage, L.D. Breitenbach, mimicked that of sunlight at ground level ($Z = 40''$). The major products of the oxidations have been identified as HCO₂H, HCl (Cl₂-sensitized reactions, *Chem. Phys. Lett.* 65 (1979) 221-225.
- [24] R. Atkinson, Rate constants for the atmospheric reactions of alkoxy radicals: An updated estimation method, *Atmos. Environ.* 41 (2007) 8468-8485.
doi:10.1016/j.atmosenv.2007.07.002.
- [25] A. Bossolasco, E.P. Faragó, C. Schoemaeker, C. Fittschen, Rate constant of the reaction between CH₃O₂ and OH radicals, *Chem. Phys. Lett.* 593 (2014) 7-13.
- [26] E.P. Faragó, C. Schoemaeker, B. Viskolcz, C. Fittschen, Experimental determination of the

- rate constant of the reaction between $C_2H_5O_2$ and OH radicals, Chem. Phys. Lett. 619 (2015) 196–200.
- [27] C. Fittschen, L.K. Whalley, D.E. Heard, The reaction of CH_3O_2 radicals with OH radicals: a neglected sink for CH_3O_2 in the remote atmosphere, (2014).
- [28] B. Friedman, P. Brophy, W.H. Brune, D.K. Farmer, Anthropogenic sulfur perturbations on biogenic oxidation: SO_2 additions impact gas-phase OH oxidation products of α - and β -pinene, Environ. Sci. Technol. 50 (2016) 1269–1279.
- [29] T. Berndt, S. Richters, R. Kaethner, J. Voigtländer, F. Stratmann, M. Sipilä, M. Kulmala, H. Herrmann, Gas-phase ozonolysis of cycloalkenes: formation of highly oxidized RO_2 radicals and their reactions with NO, NO_2 , SO_2 , and other RO_2 radicals, J. Phys. Chem. A. 119 (2015) 10336–10348.
- [30] N.K. Richards-Henderson, A.H. Goldstein, K.R. Wilson, Sulfur Dioxide Accelerates the Heterogeneous Oxidation Rate of Organic Aerosol by Hydroxyl Radicals, Environ. Sci. Technol. 50 (2016) 3554–3561. doi:10.1021/acs.est.5b05369.
- [31] D. Borissenko, A. Kukui, G. Laverdet, G. Le Bras, Experimental study of SO_2 formation in the reactions of CH_3SO radical with NO_2 and O_3 in relation with the atmospheric oxidation mechanism of dimethyl sulfide, J. Phys. Chem. A. 107 (2003) 1155–1161.
- [32] D. Davis, G. Chen, A. Bandy, D. Thornton, F. Eisele, L. Mauldin, D. Tanner, D. Lenschow, H. Fuelberg, B. Huebert, Dimethyl sulfide oxidation in the equatorial Pacific: Comparison of model simulations with field observations for DMS, SO_2 , H_2SO_4 (g), MSA (g), MS and NSS, J. Geophys. Res. Atmos. 104 (1999) 5765–5784.
- [33] Q. De Wang, M.M. Sun, J.H. Liang, Reaction mechanisms and kinetics of the hydrogen abstraction reactions of C4–C6 alkenes with hydroxyl radical: A theoretical exploration, Int. J. Mol. Sci. 20 (2019). doi:10.3390/ijms20061275.
- [34] S. Hatakeyama, H. Akimoto, Reactions of hydroxyl radicals with methanethiol, dimethyl

sulfide, and dimethyl disulfide in air, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 2387-2395.

- [35] P.H. Wine, R.J. Thompson, D.H. Semmes, Kinetics of OH reactions with aliphatic thiols, *Int. J. Chem. Kinet.* 16 (1984) 1623-1636. doi:10.1002/kin.550161215.
- [36] S. Jørgensen, H.G. Kjaergaard, Effect of hydration on the hydrogen abstraction reaction by HO in DMS and its oxidation products, *J. Phys. Chem. A.* 114 (2010) 4857-4863. doi:10.1021/jp910202n.
- [37] H. Niki, P.D. Maker, C.M. Savage, An FTIR Study of the Mechanism for the Reaction $\text{HO} + \text{CH}_3\text{SCH}_3$, 15 (1983) 647-654.
- [38] M. Albu, I. Barnes, K.H. Becker, I. Patroescu-Klotz, R. Mocanu, T. Benter, Rate coefficients for the gas-phase reaction of OH radicals with dimethyl sulfide: temperature and O_2 partial pressure dependence., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 728-736. doi:10.1039/b512536g.

Oxidación de Alil Metil Sulfuro y Alil Etil Sulfuro Iniciada por Moléculas de O₃. Cinética y Distribución de Productos

1. Resumen

En este capítulo se muestran las determinaciones cinéticas de la oxidación iniciada por moléculas de ozono (O₃) de alil metil sulfuro (H₂C=CHCH₂SCH₃) y alil etil sulfuro (H₂C=CHCH₂SCH₂CH₃) a temperatura y presión atmosféricas. Los experimentos fueron realizados usando metilciclohexano (MCH) y monóxido de carbono (CO) como atrapador de radicales OH nacientes. Por otro lado, realizaron experimentos en ausencia de atrapador de radicales OH con el fin de determinar el impacto que tiene la formación de radicales OH en el coeficiente de velocidad en las reacciones con O₃ de Alil Metil Sulfuro (AMS) y Alil Etil Sulfuro (AES). Se obtuvieron los siguientes valores para los coeficientes de velocidad de AES y AMS ($\times 10^{-18}$ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹): $k_{\text{AMS}+\text{O}_3} = (5,23 \pm 3,26)$ y $k_{\text{AES}+\text{O}_3} = (5,76 \pm 1,71)$, $k_{\text{AMS}+\text{O}_3+\text{MCH}} = (3,90 \pm 1,62)$ y $k_{\text{AES}+\text{O}_3+\text{MCH}} = (4,77 \pm 1,19)$, $k_{\text{AMS}+\text{O}_3+\text{CO}} = (2,63 \pm 0,31)$ y $k_{\text{AES}+\text{O}_3+\text{CO}} = (3,50 \pm 0,21)$, en ausencia de atrapador de radicales OH, y en exceso de MCH y CO, respectivamente. Se observó que la sobrestimación del valor del coeficiente de velocidad por reacciones secundarias con radicales OH está muy relacionada con el compuesto de referencia que se utilice para determinar el coeficiente de velocidad y su rendimiento de formación de radicales OH. Se identificaron y cuantificaron los productos principales de la reacción con O₃ de AMS y AES. Los rendimientos de SO₂, formaldehído y ácido fórmico fueron (26±1) %, (62±1) % y (7±1) % para AMS/CO/O₃, y (19±1) %, (62±1) % y (8±1) % para AES/CO/O₃, respectivamente. Además de los productos ya identificados, en ausencia de atrapador de radicales OH se identificó acroleína. Los rendimientos obtenidos fueron (37±1) %, (6±1) %, (63±1) % y (4±1) % en la mezcla AMS/O₃, y (28±1) %, (5±1) %, (41±1) % y (4±1) % en la mezcla AES/O₃, para SO₂, acroleína, formaldehído y ácido fórmico, respectivamente. El cambio en los rendimientos de formación en los productos fue atribuido a la reacción secundaria con radicales OH, la contribución de esta reacción no es tan importante como en otros COV's, pero debe ser tomada en cuenta en estudios posteriores para alquil sulfuros insaturados ya que no es despreciable.

2. Introducción

Las reacciones en fase gaseosa de compuestos insaturados y O_3 son de gran importancia en la química atmosférica, el interés proviene de lo interesante que pueden ser sus mecanismos de oxidación y las implicancias ambientales de estas reacciones de oxidación, por su impacto en la calidad del aire y en la formación de aerosoles [1,2]. El mecanismo de la interacción de O_3 con alquenos se encuentra bien establecido desde hace varios años [3,4]. Al día de hoy existe un gran número de trabajos publicados de la reacción de O_3 con compuestos orgánicos volátiles COV's insaturados, principalmente alquenos, terpenos de origen biogénico y compuestos oxigenados como alcoholes y carbonílicos [2,5-10]. En la mayoría de estas reacciones, se propone que en el proceso de descomposición del ozónido primario, producto de la adición del O_3 al doble enlace $>C=C<$, la formación de radicales OH está altamente favorecida, siendo en algunas reacciones es el proceso mayoritario [8,11]. Debido a que los coeficientes de velocidad con radicales OH suelen ser varios ordenes de magnitud más grande que en las reacciones de O_3 , usualmente se incluye un compuesto químico que actúe como capturador o atrapador de radicales OH para evitar sobreestimar los coeficientes de velocidad de COV's insaturados con O_3 . Los más utilizados son *n*-octano, *m*-xileno, metil ciclohexano y monóxido de carbono [2,5,6,10].

Existe muy poca información disponible de determinaciones experimentales de la reacción de compuestos de azufre con O_3 , algunos pocos trabajos se han enfocado en la quimioluminiscencia producida en la reacción de sulfuro de hidrógeno y dimetil sulfuro con O_3 , debido, según los autores a la formación de SO_2 [12,13]. Esta misma quimioluminiscencia ha sido utilizada para la detección de H_2S y DMS en muestras de agua durante mediciones de campo y de laboratorio [14-16]. Acerca del mecanismo de degradación, se ha informado que en la reacción de O_3 con H_2S los productos principales

son O₂, SO₂ y H₂O y la reacción se da vía la formación de un anillo ozónido de cinco miembros [17].

Las ozonólisis de Alil Metil Sulfuro (AMS) y Alil Etil Sulfuro (AES) son de gran interés debido a que para estos compuestos orgánicos volátiles derivados de azufre (COVS's) con dobles enlaces >C=C<, no se conoce información acerca de su mecanismo, de los productos de oxidación y sus implicancias atmosféricas. Al igual que en las oxidaciones iniciadas por radicales OH, se plantea interesante la competencia entre el doble enlace >C=C< y el átomo de azufre en cuanto a la reactividad frente a la molécula de O₃. Como es usual para COVS's se espera un importante rendimiento para la formación de SO₂.

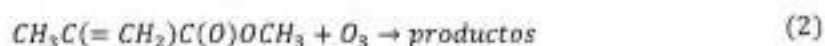
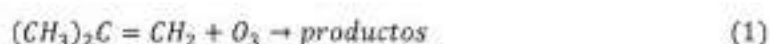
En una ozonólisis, la molécula de O₃ se adiciona al doble enlace >C=C< formando un ozónido primario, el cual se descompone para formar productos carbonílicos y un biradical oxido carbonilo vibracionalmente excitado, usualmente llamado biradical de Criegee [4]. Recientemente se ha propuesto que la reacción de radicales de Criegee con SO₂ es un importante sumidero de SO₂ atmosférico y una fuente significativa de sulfatos [18,19], presuntos responsables en gran parte de la acidificación de la atmósfera y núcleos de condensación e importantes en la formación de aerosoles [20].

En este capítulo, se estudiaron las reacciones de AMS y AES con moléculas de O₃. Se determinaron experimentalmente los coeficientes de velocidad en ausencia y presencia de un atrapador de radicales OH nacientes, además se identificaron y cuantificaron los productos de reacción en las mismas condiciones. Finalmente se da una breve discusión acerca de los mecanismos de la oxidación iniciada por moléculas de O₃ de AMS y AES y la influencia de las reacciones secundarias con radicales OH sobre la distribución de productos de estas reacciones.

3. Procedimiento Experimental


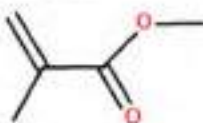
Las determinaciones cinéticas y los estudios de productos fueron realizados a presión atmosférica de aire sintético y 298K en las cámaras de simulación atmosférica de 480L y 1080L detalladas en el capítulo III.

Los coeficientes de velocidad fueron obtenidos experimentalmente relativos a 2-metil-propeno (2MP) y metacrilato de metilo (MM) (**Tabla 1**) de acuerdo con las siguientes reacciones:



Luego de tomar un mínimo cinco espectros iniciales se hizo pasar flujo de O₂ de 100 mL/minuto por un generador de O₃, y luego la mezcla en proporción 7:3 de O₃ y O₂ fue conducida al reactor.

Tabla 1. Coeficientes de velocidad a 298K de la oxidación iniciada por moléculas de O₃ de los compuestos de referencia usados para el estudio cinético de AMS y AES.

Compuesto de referencia	$k \times 10^{-17}$ (cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹)	Rendimiento de OH
 $(CH_3)_2C=CH_2 + O_3$	1,11 ± 0,124 [21]	72 ± 12 [8]
 $CH_3C(=CH_2)C(O)OCH_3 + O_3$	0,575 ± 0,05 [22]	Despreciable [10,22]

Debido a que usualmente durante las oxidaciones iniciadas con moléculas de O₃ se forman radicales OH [2,6], y los coeficientes de velocidad con radicales OH suelen ser varios ordenes de magnitud más altos que los coeficientes de velocidad con moléculas de O₃, es

necesario agregar un compuesto el cual no interfiera en la reacción con O₃ y tenga un coeficiente de velocidad con radicales OH que pueda competir con el coeficiente de velocidad de la especie que se está estudiando de manera que reaccione con los radicales OH nacientes. Así el coeficiente de velocidad con O₃ no se sobrestima.

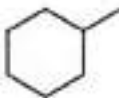

Ya que usualmente resulta muy complicado encontrar un atrapador de radicales OH poco reactivo con O₃ y que reaccione muy rápidamente con OH, se suele adicionar una concentración elevada de este compuesto. La concentración de atrapador que se utiliza durante la reacción se calcula en relación con su eficiencia para retirar el OH formado durante la reacción. Este se calcula con la siguiente expresión [8]

$$Eff \text{ atrapador} = \frac{[atrapador] \cdot k_{OH+atrapador}}{([atrapador] \cdot k_{OH+atrapador}) + ([Ref] \cdot k_{OH+Ref}) + ([AS] \cdot k_{OH+AS})} \quad (3)$$

Donde, [atrapador], [Ref], y [AS] son las concentraciones del atrapador, Referencia y Alil Sulfuro, $k_{OH+atrapador}$, k_{OH+Ref} y k_{OH+AS} son los coeficientes de la oxidación iniciada por radicales OH del atrapador, referencia y Alil Sulfuro, respectivamente.

Tres tipos de experimentos cinéticos fueron llevados a cabo; (i) usando metil ciclohexano (MCH) como atrapador de radicales OH, (ii) usando monóxido de carbono (CO) como atrapador de radicales OH y, (iii) sin adición de atrapador de radicales OH (Tabla 2).

Tabla 2. Coeficientes de velocidad a 298K de la oxidación iniciada por radicales OH de los compuestos usados como atrapador para el estudio cinético de AMS y AES con moléculas de O₃.

Compuesto de referencia	$k \times 10^{-11}$ (cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹)	Eficiencia del atrapador
 C ₆ H ₁₁ CH ₂ + OH	1,06 ± 0,03 [23]	60 ± 3
 CO + OH	0,0153 ± 0,002 [24]	>100

La concentración inicial de reactantes empleados en ppmV ($1 \text{ ppmV} = 2,46 \times 10^{13}$ molécula cm^{-3} a 298 K) fueron: (9,0-9,7) ppmV para AMS; (8,0-8,6) ppmV para AES; (9,0-9,5) ppmV para 2-metil-propeno; (9,0-9,5) ppmV para metacrilato de metilo; (60,0-70,0) ppmV para metil ciclohexano y (10,0-10,5) ppmV para H_2O_2 .

4. Resultados y Discusión

4.1. Coeficientes de Velocidad de Reacción con moléculas de O_3

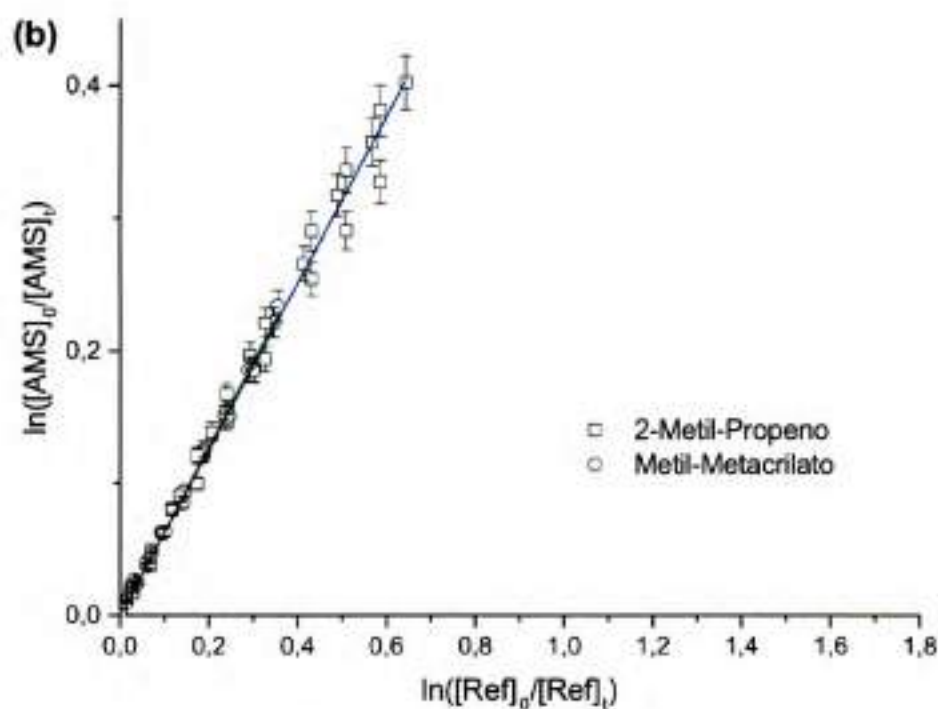
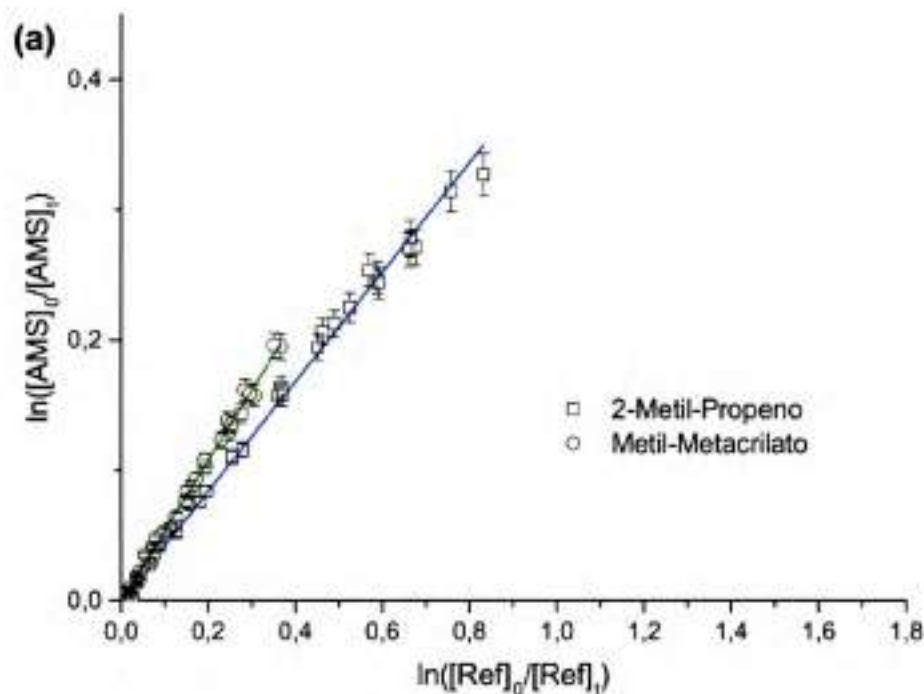
Los coeficientes de velocidad para la oxidación de AMS y AES iniciada por moléculas de O_3 fueron obtenidos experimentalmente a (298 ± 2) K y atmósfera de aire sintético relativos a dos compuestos de referencia para cada reactivo, con y sin la adición de atrapador de radicales OH nacientes.

Los datos fueron ajustados a una línea recta usando el método de cuadrados mínimos y los coeficientes de velocidad fueron determinados usando la expresión del método relativo. Los gráficos de los datos cinéticos para las reacciones de AMS y AES con moléculas de O_3 relativos a diferentes referencias se muestran en la **Figura 1** y **Figura 2**. Un mínimo de tres experimentos fue realizado para cada referencia, y condición experimental. A excepción de los experimentos sin atrapador de radicales OH, se observó un buen acuerdo entre los valores obtenidos en los experimentos con cada referencia. Asimismo, se notó un evidente cambio en los valores obtenidos para el coeficiente de velocidad a diferentes condiciones experimentales (**Tabla 3** y **Tabla 4**).

Tabla 3. Relaciones $k(\text{AMS})/k(\text{Ref.})$ y coeficientes de velocidad para la oxidación de AMS iniciada con moléculas de O₃ a diferentes condiciones experimentales, (298 ± 2) K y presión atmosférica de aire sintético.

Reacción	Referencia	$k_{\text{Ref}}/k_{\text{Referencia}}$	k_{AMS}^x
CH ₂ =CHCH ₂ SCH ₃ + O ₃	(CH ₃) ₂ C=CH ₂	0,625 ± 0,005	(6,93 ± 0,83) × 10 ⁻¹⁸
	(CH ₃) ₂ C=CH ₂	0,564 ± 0,005	(6,26 ± 0,76) × 10 ⁻¹⁸
	(CH ₃) ₂ C=CH ₂	0,658 ± 0,005	(7,30 ± 0,88) × 10 ⁻¹⁸
	CH ₃ C(=CH ₂)C(O)OCH ₃	0,634 ± 0,002	(3,65 ± 0,34) × 10 ⁻¹⁸
	CH ₃ C(=CH ₂)C(O)OCH ₃	0,618 ± 0,004	(3,55 ± 0,34) × 10 ⁻¹⁸
	CH ₃ C(=CH ₂)C(O)OCH ₃	0,642 ± 0,004	(3,69 ± 0,35) × 10 ⁻¹⁸
	<i>Promedio</i>		(5,23 ± 3,26) × 10⁻¹⁸
CH ₂ =CHCH ₂ SCH ₃ + O ₃ / MeH	(CH ₃) ₂ C=CH ₂	0,413 ± 0,007	(4,59 ± 0,59) × 10 ⁻¹⁸
	(CH ₃) ₂ C=CH ₂	0,439 ± 0,009	(4,87 ± 0,64) × 10 ⁻¹⁸
	(CH ₃) ₂ C=CH ₂	0,418 ± 0,003	(4,64 ± 0,55) × 10 ⁻¹⁸
	CH ₃ C(=CH ₂)C(O)OCH ₃	0,563 ± 0,004	(3,24 ± 0,32) × 10 ⁻¹⁸
	CH ₃ C(=CH ₂)C(O)OCH ₃	0,520 ± 0,006	(2,99 ± 0,30) × 10 ⁻¹⁸
	CH ₃ C(=CH ₂)C(O)OCH ₃	0,533 ± 0,006	(3,07 ± 0,31) × 10 ⁻¹⁸
	<i>Promedio</i>		(3,90 ± 1,62) × 10⁻¹⁸
CH ₂ =CHCH ₂ SCH ₃ + O ₃ / CO	(CH ₃) ₂ C=CH ₂	0,230 ± 0,007	(2,55 ± 0,36) × 10 ⁻¹⁸
	(CH ₃) ₂ C=CH ₂	0,238 ± 0,005	(2,64 ± 0,35) × 10 ⁻¹⁸
	(CH ₃) ₂ C=CH ₂	0,233 ± 0,007	(2,59 ± 0,37) × 10 ⁻¹⁸
	CH ₃ C(=CH ₂)C(O)OCH ₃	0,509 ± 0,006	(2,93 ± 0,30) × 10 ⁻¹⁸
	CH ₃ C(=CH ₂)C(O)OCH ₃	0,463 ± 0,006	(2,66 ± 0,27) × 10 ⁻¹⁸
	CH ₃ C(=CH ₂)C(O)OCH ₃	0,422 ± 0,005	(2,43 ± 0,25) × 10 ⁻¹⁸
	<i>Promedio</i>		(2,63 ± 0,31) × 10⁻¹⁸

^x(cm³ molécula⁻¹ s⁻¹)



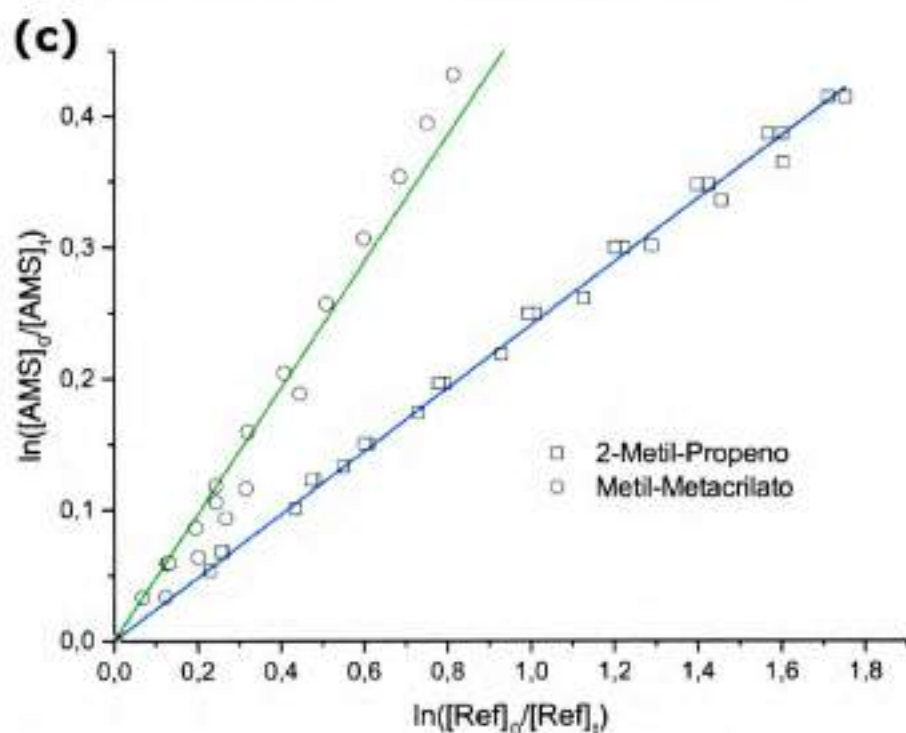


Figura 1. Gráficos de los datos experimentales para la oxidación de AMS iniciada por moléculas de O₃ a 298K y presión atmosférica de aire sintético, usando 2-metil-propeno y Metil-Metacrilato como compuestos de referencia. (a) Sin atrapador, (b) usando MCH y (c) usando CO.

Los coeficientes de velocidad, determinados a partir del promedio de los valores obtenidos en los experimentos en los que se usó CO como atrapador de radicales OH, son los siguientes:

$$k_{AMS} = (2,63 \pm 0,30) \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1},$$

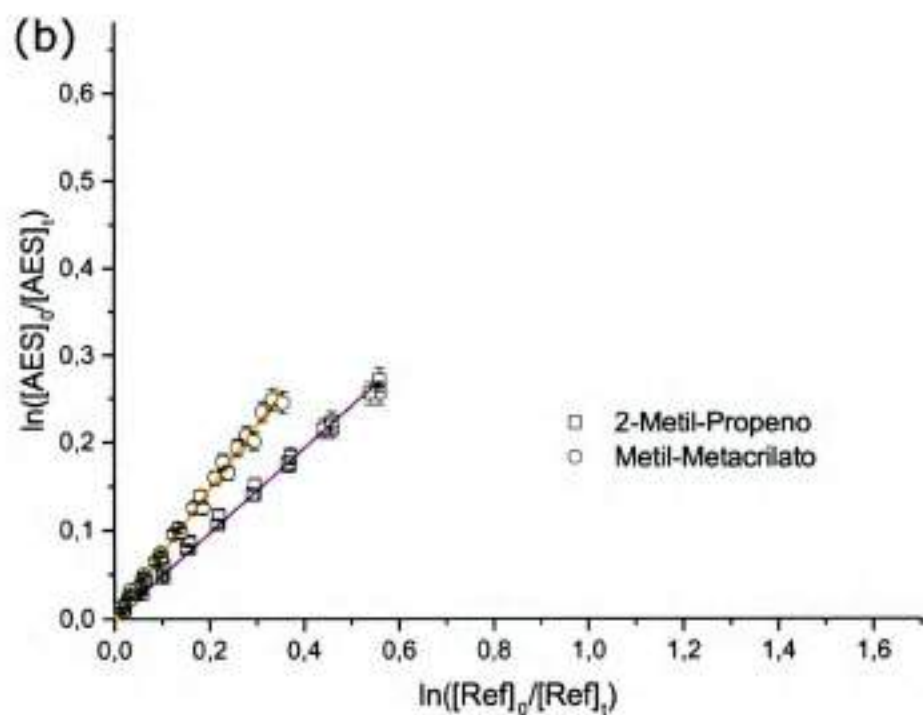
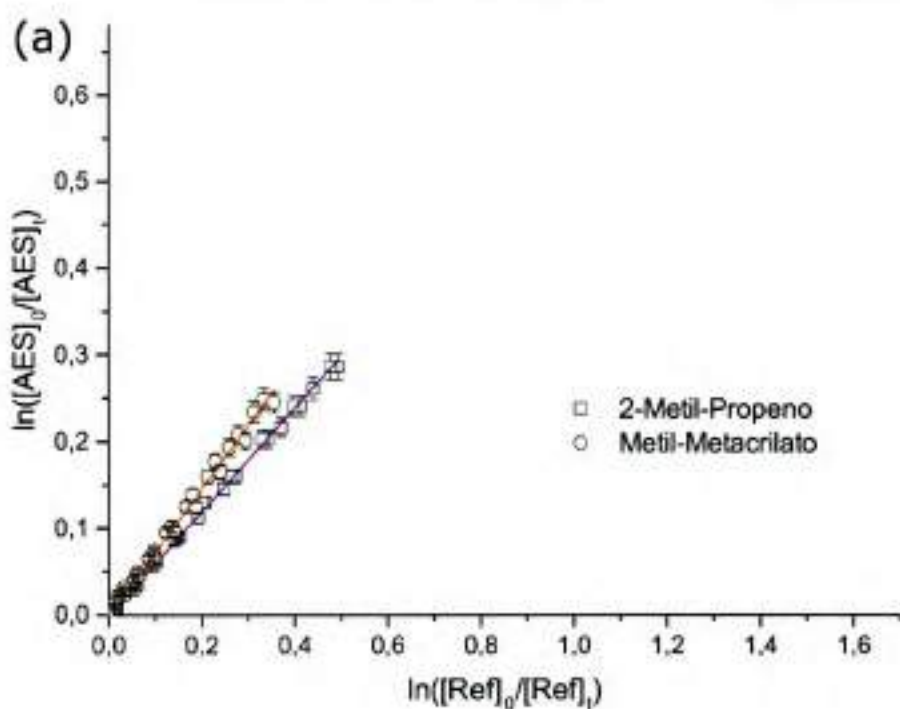
$$k_{AES} = (3,50 \pm 0,21) \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Los errores informados son dos veces la desviación estándar (2σ) proveniente del análisis de cuadrados mínimos de las líneas rectas obtenidas para cada experimento y el error del coeficiente del compuesto de referencia. Es evidente la diferencia que existe entre los experimentos en los que se usa atrapador de radicales OH y en los que no se usa, así como la influencia que tiene el compuesto de referencia utilizado en las determinaciones cinéticas.

Tabla 4. Relaciones $k(\text{AES})/k(\text{Ref.})$ y coeficientes de velocidad para la oxidación de AES iniciada con moléculas de O_3 a diferentes condiciones experimentales, (298 ± 2) K y presión atmosférica de aire sintético.

Reacción	Referencia	$k_{\text{AES}}/k_{\text{Referencia}}$	$k_{\text{AES}}^{\text{a}}$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{S CH}_2\text{CH}_3 + \text{O}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	$0,590 \pm 0,005$	$(6,55 \pm 0,79) \times 10^{-10}$
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	$0,608 \pm 0,005$	$(6,75 \pm 0,81) \times 10^{-10}$
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	$0,589 \pm 0,003$	$(6,54 \pm 0,76) \times 10^{-10}$
	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{CH}_2)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$	$0,831 \pm 0,006$	$(4,78 \pm 0,47) \times 10^{-10}$
	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{CH}_2)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$	$0,861 \pm 0,007$	$(4,95 \pm 0,49) \times 10^{-10}$
	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{CH}_2)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$	$0,871 \pm 0,005$	$(5,01 \pm 0,48) \times 10^{-10}$
	<i>Promedio</i>		$(5,76 \pm 1,71) \times 10^{-10}$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{S CH}_2\text{CH}_3 + \text{O}_3/\text{MCH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	$0,496 \pm 0,006$	$(5,51 \pm 0,69) \times 10^{-10}$
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	$0,482 \pm 0,004$	$(5,36 \pm 0,64) \times 10^{-10}$
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	$0,468 \pm 0,004$	$(5,19 \pm 0,62) \times 10^{-10}$
	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{CH}_2)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$	$0,686 \pm 0,003$	$(3,94 \pm 0,37) \times 10^{-10}$
	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{CH}_2)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$	$0,757 \pm 0,006$	$(4,35 \pm 0,43) \times 10^{-10}$
	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{CH}_2)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$	$0,751 \pm 0,002$	$(4,32 \pm 0,40) \times 10^{-10}$
	<i>Promedio</i>		$(4,77 \pm 1,19) \times 10^{-10}$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{S CH}_2\text{CH}_3 + \text{O}_3/\text{CO}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	$0,327 \pm 0,008$	$(3,63 \pm 0,49) \times 10^{-10}$
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	$0,324 \pm 0,004$	$(3,60 \pm 0,44) \times 10^{-10}$
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	$0,304 \pm 0,001$	$(3,38 \pm 0,39) \times 10^{-10}$
	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{CH}_2)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$	$0,591 \pm 0,006$	$(3,40 \pm 0,34) \times 10^{-10}$
	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{CH}_2)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$	$0,623 \pm 0,001$	$(3,58 \pm 0,33) \times 10^{-10}$
	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{CH}_2)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$	$0,593 \pm 0,002$	$(3,41 \pm 0,32) \times 10^{-10}$
	<i>Promedio</i>		$(3,50 \pm 0,21) \times 10^{-10}$

^a($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)



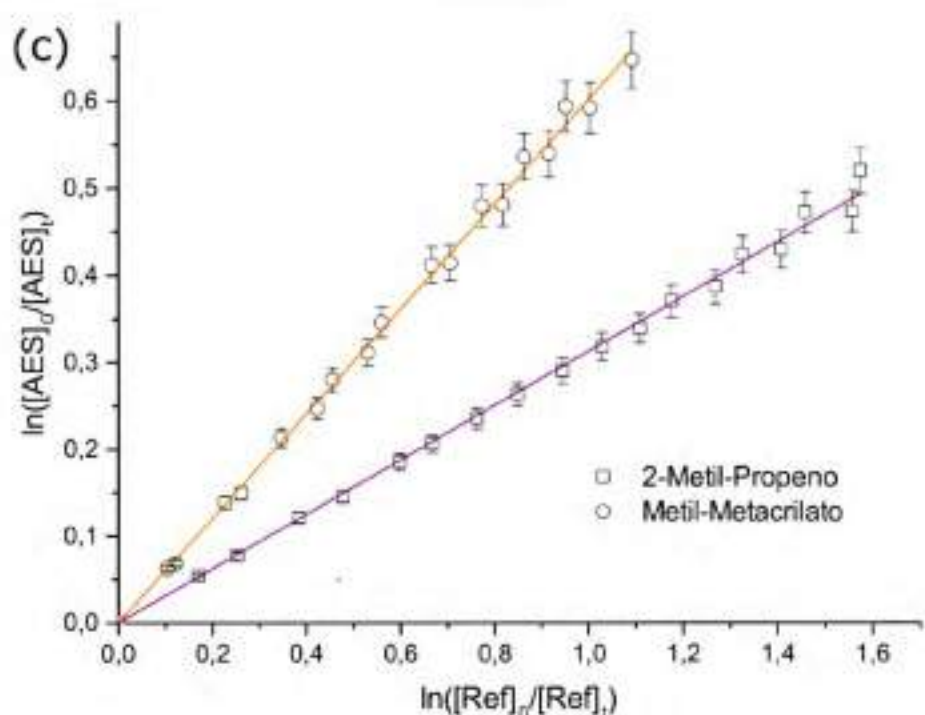


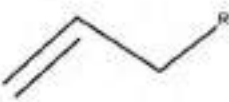
Figura 2. Gráficos de los datos experimentales para la oxidación de AES iniciada por moléculas de O_3 a 298K y presión atmosférica de aire sintético usando 2-metil-propeno y Metil-Metacrilato como compuestos de referencia. (a) Sin atrapador, (b) usando Metil-ciclohexeno y (c) usando CO.

En las determinaciones para el AMS (utilizando ZMP como compuesto de referencia), el coeficiente de velocidad obtenido cuando no se utilizó atrapador de radicales OH fue 1,75 veces más grande que cuando se usó Metil-ciclohexano (MCH) y 2,6 veces más rápida que cuando se usó CO. Utilizando MM como compuesto de referencia, el valor obtenido de constante de velocidad en ausencia de atrapador de radicales OH fue 0,93 veces más grande que cuando se usó MCH y 1,38 veces más grande que cuando se usó CO.

Para el AES el comportamiento fue muy similar. Así, en los experimentos con ZMP los coeficientes de velocidad en ausencia de atrapador de radicales OH fueron 1,38 y 1,89 más grandes que cuando se usó MCH y CO respectivamente. Con MM y sin atrapador de radicales OH los coeficientes fueron 1,03 y 1,40 veces más grandes que cuando se usó MCH y CO.

Según lo informado para la oxidación iniciada por moléculas de O₃ de 2MP la producción de radicales OH es aproximadamente de 72% [8], mientras que en la oxidación de MM con moléculas de O₃ se supone despreciable la formación de radical OH [10,22] (Tabla 1). Estos valores y los coeficientes de velocidad determinados para AMS y AES con estos compuestos de referencia en las diferentes condiciones usadas, nos permite suponer que la sobreestimación del coeficiente de velocidad cuando no se usa atrapador de radicales OH proviene principalmente del compuesto de referencia. Además, se estima que durante la oxidación de AMS y AES iniciada por moléculas de O₃ la formación de radicales OH no es tan importante como en otros alquenos [2,6,8,25]. La cuantificación del rendimiento para la formación de radicales OH requiere experimentos adicionales, usando un compuesto que actúe como trazador de los radicales OH y un tratamiento matemático especial [8]. Si bien resulta interesante cuantificar este rendimiento, esta metodología sobrepasa los objetivos de esta tesis.

Tabla 5. Coeficientes de velocidad de la oxidación iniciada con moléculas de O₃ de alilos a 298K.

Alil	Grupo "R"	k_{03} ($\times 10^{-18}$ cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹)
	-CH ₃	9,64 ^a
	-CH ₂ CH ₃	10,0 ^a
	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	11,0 ^a
	-C(O)OCH ₃	0,95 ± 0,07 ^b
	-C(O)OCH ₂ CH ₃	1,3 ± 0,1 ^b
	-OH	14,4 ± 2,0 ^c
	-CH ₂ OH	4,9 ± 0,4 ^c
	-SCH ₃	2,6 ± 0,30 ^d
	-SCH ₂ CH ₃	3,5 ± 0,21 ^d

^a Ref.[26]. ^b Ref.[10]. ^c Ref. [2]. ^d Este trabajo.

La oxidación iniciada por moléculas de O₃ de AES es ~1,33 más rápida que la oxidación de AMS, es válido suponer que esta diferencia se debe a grupo metileno adicional en la molécula de AES. Al igual que en las oxidaciones iniciadas con radicales OH, este es el primer estudio de la oxidación iniciada por moléculas de O₃ para estas moléculas y para

alquil sulfuros insaturados en general. Se compararon los valores obtenidos en esta tesis para compuesto similares de la forma $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{R}$ (Tabla 5).

Cuando "R" es un grupo alquilo, se puede observar que debido a la capacidad donora del grupo metilo que aumenta la densidad de electrones sobre el doble enlace carbono-carbono ($>\text{C}=\text{C}<$), se incrementa la reactividad ante el O_3 , este efecto se hace notable cuando se comparan los valores de los coeficientes de velocidad con los alil sulfuros. Cuando "R" es un grupo éster, no hay un cambio aparente en el valor del coeficiente de velocidad con el tamaño de la cadena carbonada, pero si es notable el efecto del grupo carbonilo en la reactividad frente al O_3 , el efecto inductivo sobre el doble enlace es menor en comparación con el átomo de azufre de los alil sulfuros, disminuyendo la velocidad de reacción. Cuando "R" es un alcohol las reacciones son más rápidas en comparación a los alil sulfuros y es notable como el grupo CH_2 disminuye la reactividad del doble enlace $>\text{C}=\text{C}<$, se puede ver que el efecto inductivo es más pronunciado en cuanto más cerca este el grupo "donor" del doble enlace.

4.2. Estudio de los Productos de Reacción

Luego de las determinaciones cinéticas, se realizaron experimentos adicionales bajo las mismas condiciones experimentales en que se determinaron los coeficientes de velocidad (usando CO como atrapador de radicales OH) con el fin de postular el mecanismo y determinar la distribución de productos de la oxidación de AMS y AES iniciada por moléculas de O_3 . Además, se realizaron experimentos sin atrapador de radicales OH para evaluar si hay productos provenientes de la reacción con radicales OH, y la importancia de su contribución a la distribución de los mismos.

Previo a los experimentos de identificación de productos se propuso un mecanismo de degradación basado en la literatura para reacciones de ozonólisis y se buscaron los espectros de referencia de los productos propuestos.

4.2.1. Alil Metil Sulfuro + O₃

4.2.1.1. Identificación de los Productos de Reacción

En la **Figura 3** se muestran la comparación entre los espectros IR de referencia de los productos identificados y el espectro de la mezcla AMS/O₃/CO. En la reacción de AMS con O₃ se identificaron dióxido de azufre, formaldehído y ácido fórmico.

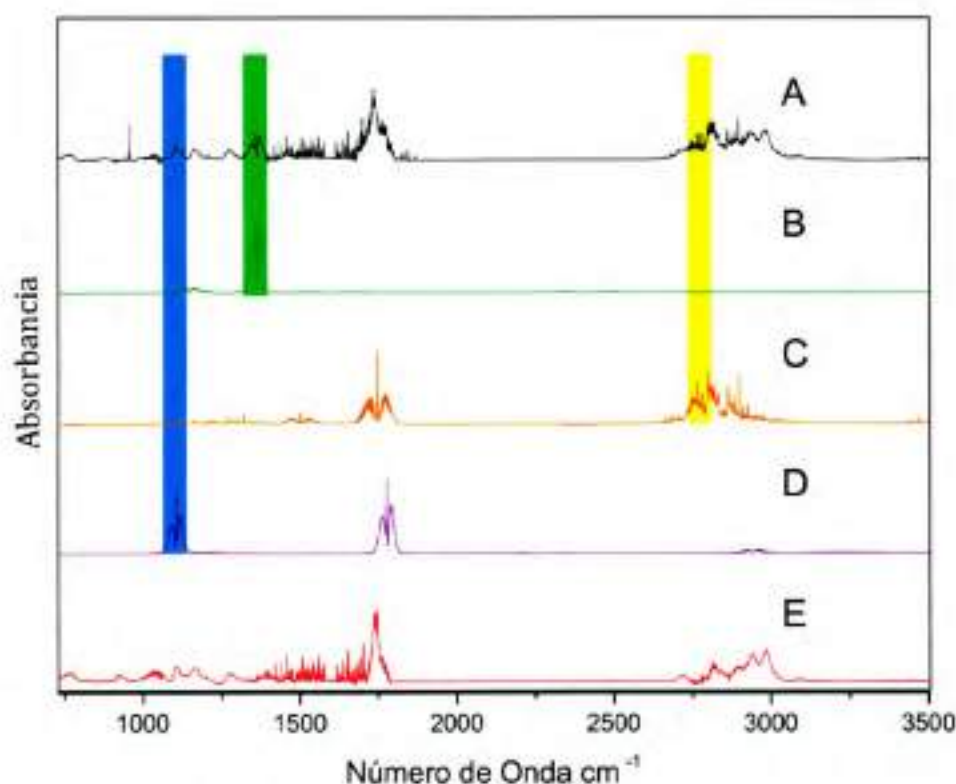


Figura 3. Comparación entre el espectro de la mezcla de reacción AMS/O₃/CO y los espectros de referencia de los productos identificados. (A) espectro después de la sustracción de las absorciones de AMS, O₃, CO y CO₂. (B)(C)(D) Espectros de referencia de SO₂, HCHO y HC(O)OH. (E) Espectro residual después de sustraídas las absorciones de los productos identificados. Por propósitos de comparación todos los espectros han sido normalizados.

La línea (A) muestra el espectro de productos. Las líneas (B), (C) y (D) muestran los espectros de referencia de SO_2 , formaldehído (HCHO) y ácido fórmico (HC(O)OH), respectivamente, identificados como productos de reacción. La línea (E) muestra el espectro residual después de sustraer los espectros de los productos cuyo espectro de referencia se encuentra en la base de datos. Aunque no fue posible identificar algún otro producto, es probable que entre las bandas no identificadas del espectro residual se encuentren las de metil-tio-acetaldehído, pero su espectro de referencia no está disponible en la base de datos de la Universidad de Wuppertal.

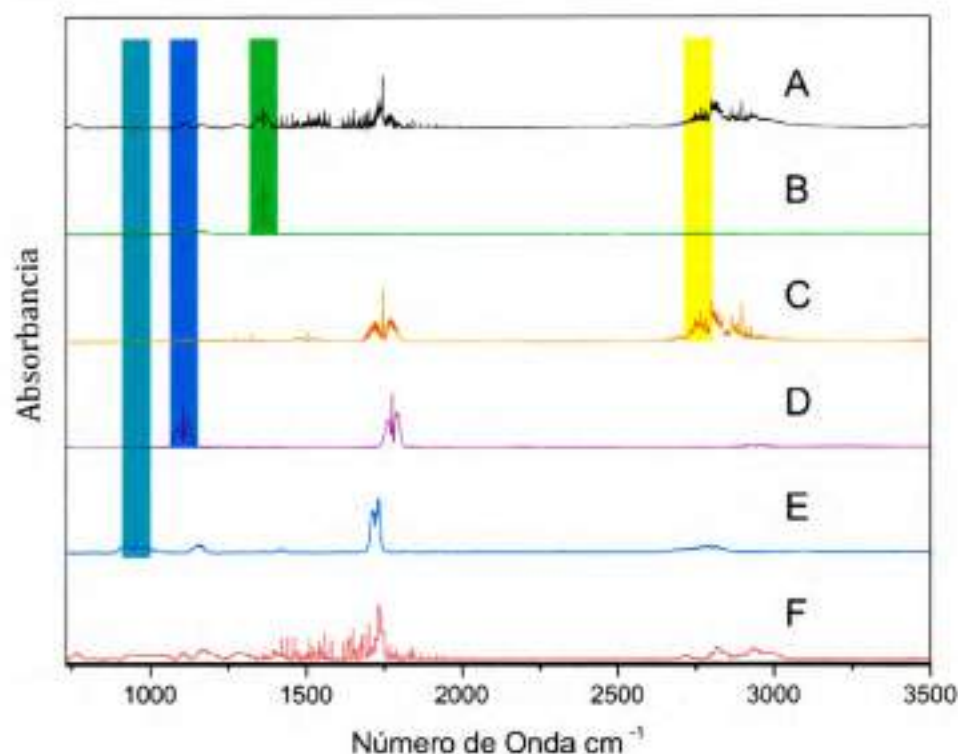


Figura 4. Comparación entre el espectro de la mezcla de reacción AMS/ O_3 y los espectros de referencia de los productos identificados. (A) espectro después de la sustracción de las absorciones de AMS, O_3 , CO y CO_2 . (B)(C)(D)(E) Espectros de referencia de SO_2 , HCHO, HC(O)OH y $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCHO}$. (F) Espectro residual después de sustraídas las absorciones de los productos identificados. Por propósitos de comparación todos los espectros han sido normalizados.

De igual forma que en los experimentos cinéticos, durante los experimentos para identificar los productos, se hicieron determinaciones adicionales sin atrapador de radicales OH. En la **Figura 4** se muestra la comparación entre los espectros de referencia de los productos identificados con el espectro de productos. Además de los productos ya identificados en los experimentos usando CO, en los estudios sin atrapador de radicales OH se pudo identificar la acroleína, como producto de la abstracción de hidrógeno en la reacción de AMS con radicales OH.

En la **Figura 4**, la línea (A) muestra el espectro de productos. Las líneas (B), (C), (D) y (E) muestran los espectros de referencia de SO₂, acroleína (CH₂=CHCHO), formaldehído (HCHO) y ácido fórmico (HC(O)OH), respectivamente, que fueron identificados como productos de reacción. La línea (F) muestra el espectro residual después de sustraer los espectros de los productos identificados. La identificación de acroleína entre los productos de degradación es evidencia de que durante la ozonólisis de AMS hay formación de radicales OH, sin embargo, la baja intensidad de las absorciones pertenecientes a la acroleína parece indicar que el rendimiento de formación de radicales OH puede ser bajo.

4.2.1.2. Análisis Cuantitativo de los Productos de Reacción

La cuantificación del rendimiento de los productos previamente identificados se realizó con los espectros de referencia de estos y de AMS, de la misma manera que se mencionó en el capítulo anterior. Se analizó el decaimiento en la banda presente a 915 cm⁻¹ en AMS y la aparición de productos a en las siguientes absorciones SO₂ (1361 cm⁻¹), acroleína (2992 cm⁻¹), formaldehído (2766 cm⁻¹) y ácido fórmico (1105 cm⁻¹).

Una vez calculadas las concentraciones de AMS y de los productos en el transcurso de la reacción, estas se graficaron en función del tiempo (**Figura 5**). Los primeros cuatro

puntos fueron tomados antes de agregar el flujo de O_2/O_3 . Luego de agregado el flujo de O_3 (70%) por un minuto aproximadamente, se empieza ver disminución en la concentración de AMS y la aparición de productos.

En la **Figura 5a** se muestran los perfiles de concentración la de mezcla AMS/ O_3 /CO y en la **Figura 5b** los perfiles de la mezcla AMS/ O_3 . Se nota un pequeño cambio en la concentración de los productos, la concentración de formaldehído disminuye y la de SO_2 aumenta, en relación con los experimentos usando CO como atrapador de radicales OH, además de la aparición en bajas concentraciones de acroleína en los experimentos sin atrapador de radicales OH. Se encontró la formación de formaldehído como producto principal para la ozonólisis de AMS, pero el rendimiento de SO_2 sigue siendo importante.

Del análisis de cuadrados mínimos de las pendientes de las líneas rectas formadas al graficar la disminución en la concentración de AMS *versus* la concentración de los productos formados se obtienen los rendimientos de reacción para cada producto (**Figura 6**).

Los rendimientos promedio para los productos de reacción de la mezcla AMS/ O_3 /CO fueron, $(26 \pm 1) \%$, $(69 \pm 1) \%$ y $(6 \pm 1) \%$ para SO_2 , formaldehído y ácido fórmico, respectivamente. Mientras que para la mezcla AMS/ O_3 se obtuvo un rendimiento de $(37 \pm 1) \%$, $(6 \pm 1) \%$, $(63 \pm 1) \%$ y $(4 \pm 1) \%$ para SO_2 , acroleína, formaldehído y ácido fórmico, respectivamente.

En los experimentos en ausencia de atrapador de radicales OH el rendimiento para SO_2 aumenta y se generó acroleína en cantidad suficiente como para ser detectada y cuantificada, mientras el rendimiento de formaldehído disminuye, teniendo en cuenta los resultados expuestos en el capítulo anterior, donde se determinaron altos rendimientos para SO_2 y una participación importante de acroleína en la distribución de productos, se

puede suponer que los cambios registrados en los rendimientos y la identificación de productos son producto de la reacción con radicales OH.

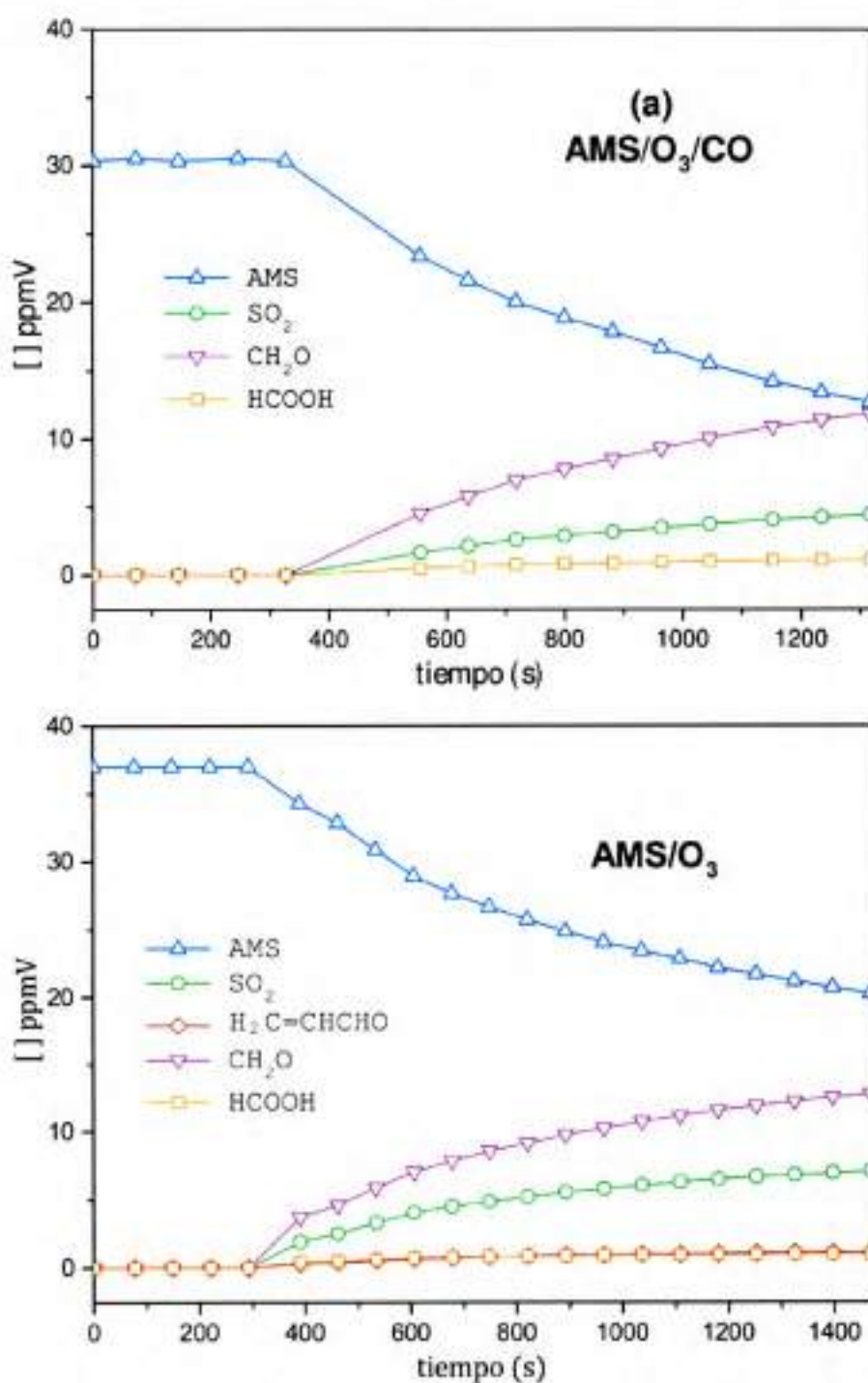


Figura 5. Concentración en función del tiempo de AMS y los productos de reacción en las mezclas AMS/O₃/CO y AMS/O₃ a presión atmosférica de aire sintético y 298K. Lo primeros puntos fueron tomados antes de la adición de O₃.

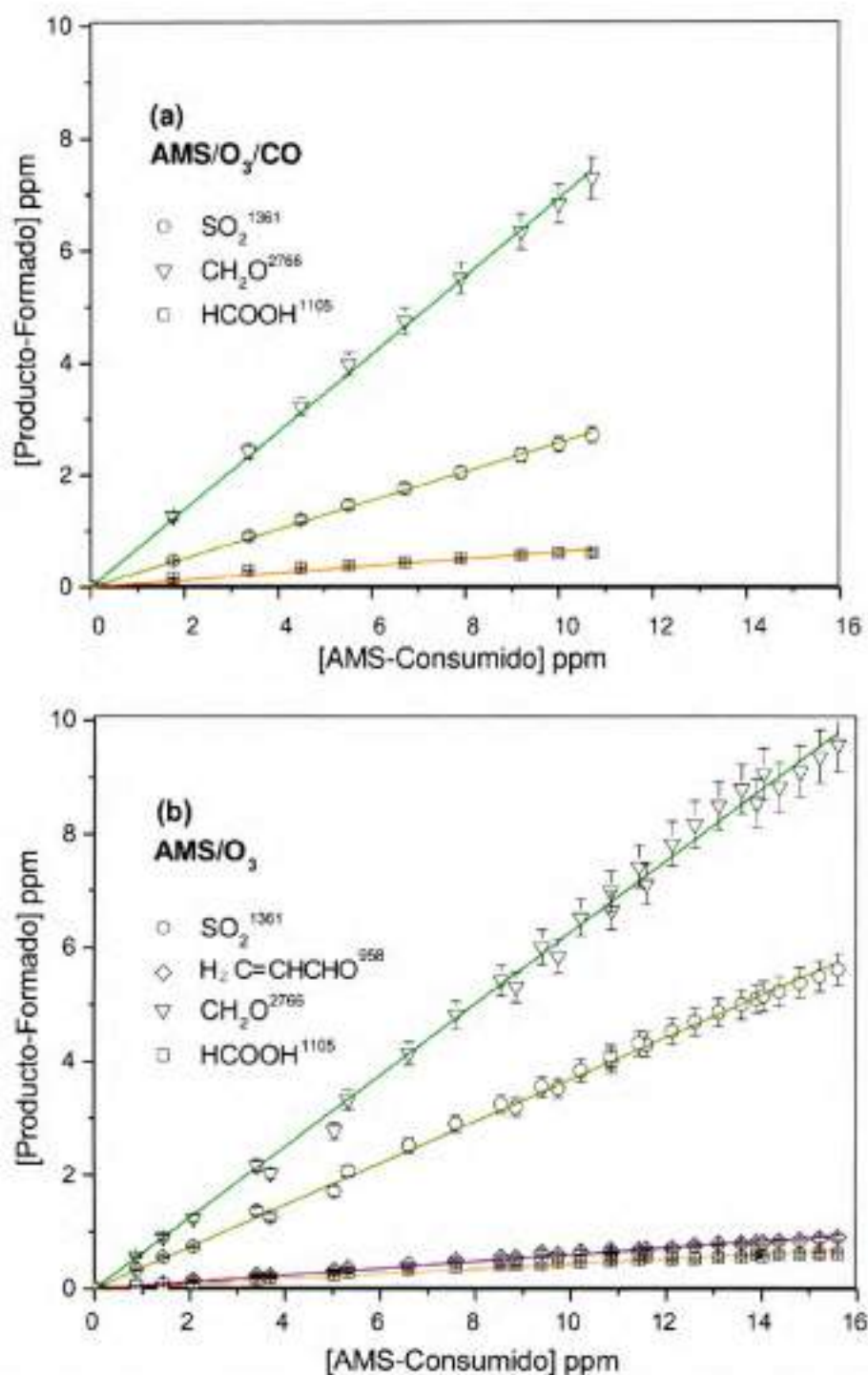


Figura 6. Grafico del aumento en la concentración de productos en función del decaimiento en la concentración de AMS en la mezcla de reacción AMS/O₃/CO y AMS/O₃ a presión atmosférica de aire sintético y 298K.

4.2.2. Alil Etil Sulfuro + O₃

4.2.2.1. Identificación de los Productos de Reacción

En la **Figura 7** se muestran los espectros tomados durante un experimento de identificación de productos de la mezcla de reacción AES/O₃/CO. La línea (A) muestra el espectro de productos obtenido al final de la reacción, después de sustraer las absorciones pertenecientes al AES y O₃ que quedo sin reaccionar. Las líneas (B) (C) y (D) corresponden a los espectros de referencia de SO₂, formaldehído y ácido fórmico, respectivamente. El espectro residual, luego de sustraídas las absorciones de los productos identificados se muestra en la línea (E).

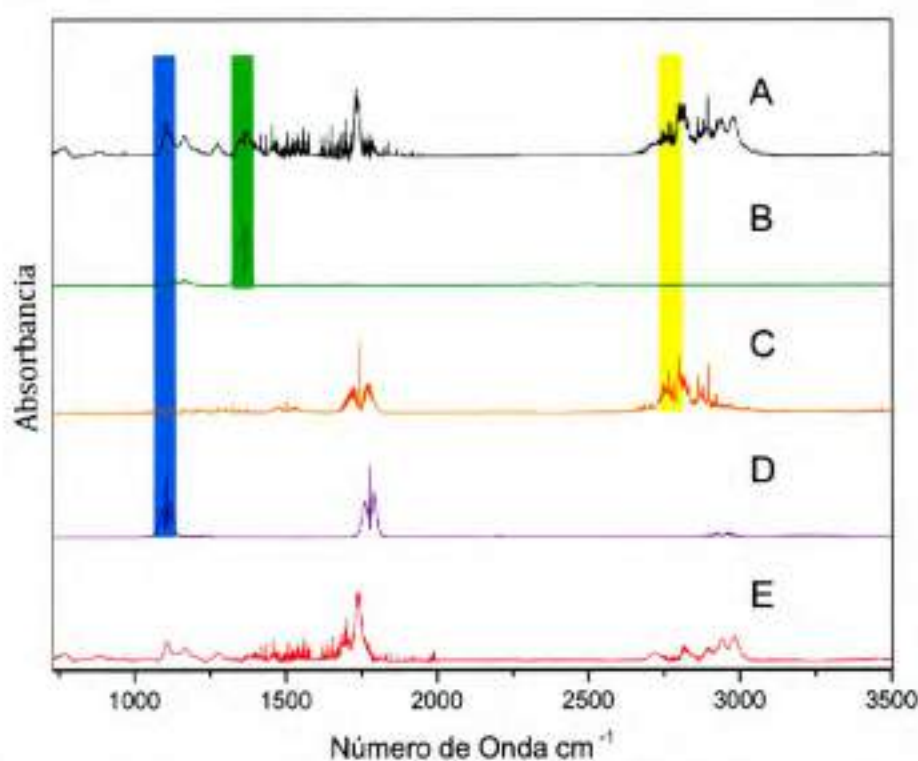


Figura 7. Espectros IR tomados durante la identificación de productos de la mezcla de reacción AES/O₃/CO (A) espectro después de la sustracción de las absorciones de AES, O₃, CO y CO₂ (B)(C)(D). Espectros de referencia de SO₂, HCHO y HC(O)OH. (E) Espectro residual después de sustraídas las absorciones de los productos identificados. Por propósitos de comparación todos los espectros han sido normalizados.

En las oxidaciones de AES con O_3 se identificaron los mismos productos de reacción que en la reacción con AMS, poniendo en evidencia una vez más que la química de las reacciones con O_3 está determinada por el doble enlace $>C=C<$. La ausencia de los espectros de referencia de Metil-tio-acetaldehído y Etil-tio-acetaldehído impide la identificación de estos en el espectro de productos después de sustraídas las absorciones de los productos identificados. No obstante, según los mecanismos propuestos para las degradaciones de AMS y AES con O_3 , es muy probable que se formen durante la reacción. Los espectros de los productos identificados durante la oxidación de AES iniciada por moléculas de O_3 en los que no se usó CO como atrapador de radicales OH (AES/ O_3), se muestran en la **Figura 8**, al igual que en las determinaciones con AMS se observó la aparición de acroleína (producto de la reacción con radicales OH nacientes) en comparación con los experimentos en los que se utilizó CO como atrapador de radicales OH.

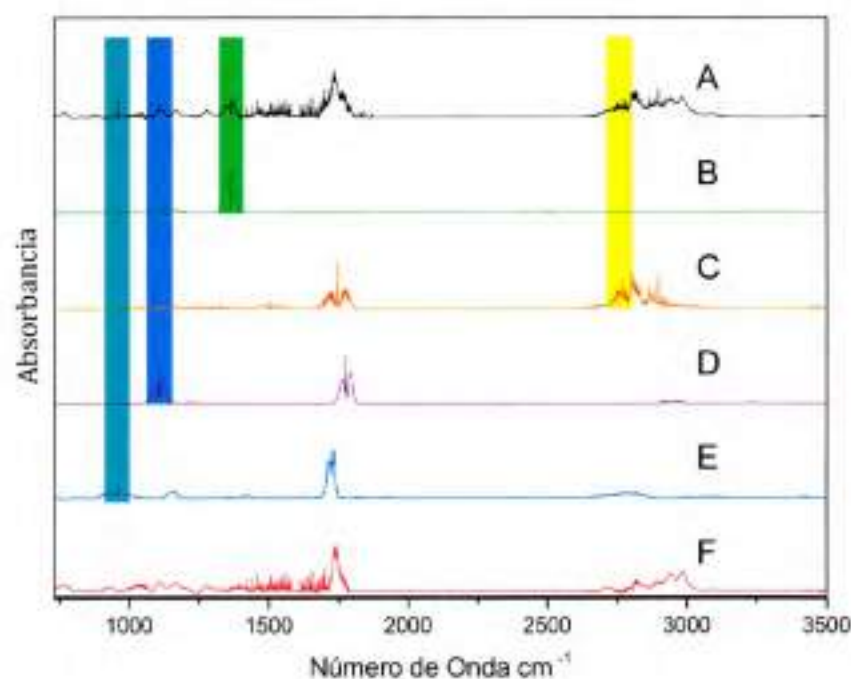


Figura 8. Comparación entre el espectro de la reacción de AES con moléculas de O_3 con los espectros de referencia de los productos identificados, en ausencia de CO. (A) espectro de productos después de la sustracción de las absorciones de AES, CO, CO_2 y O_3 . (B)(C)(D) y (E) Espectros de referencia de SO_2 , HCHO, $HC(O)OH$ y $H_2C=CHCHO$. (F) Espectro residual después de sustraídas las absorciones de los productos identificados.

La línea (A) muestra el espectro de productos obtenido al final de la reacción, después de sustraer las absorciones pertenecientes al AES y de O₃ que quedó sin reaccionar. Las líneas (B) (C), (D) y (E) corresponden a los espectros de referencia de SO₂, acroleína, formaldehído y ácido fórmico, respectivamente. En la línea (F) se muestra el espectro residual luego de sustraídas las absorciones de los productos identificados.

4.2.2.2. Análisis Cuantitativo de los Productos de Reacción

Se cuantificaron los rendimientos para la formación de productos de la oxidación de AES iniciada por moléculas de O₃, en ausencia y presencia de CO como atrapador de radicales OH, usando los espectros de referencia y la sección eficaz en 1361 cm⁻¹ para SO₂, 958 cm⁻¹ para acroleína, 2706 cm⁻¹ para acetaldehído y 1105 cm⁻¹ para ácido fórmico. Para determinar el decaimiento en la concentración de AES se usó la sección eficaz AES hallada experimentalmente en la banda de absorción a 915 cm⁻¹. El perfil de concentración en función del tiempo para la oxidación de AES iniciada por moléculas de O₃ se muestra en la **Figura 9**.

La variación en la concentración tanto de los productos como de AES usando CO como atrapador de radicales OH se muestra en la **Figura 9a**, en comparación, los perfiles de concentración de los productos formados en ausencia de atrapador de radicales OH se muestran en **Figura 9b**. Al igual que en los experimentos de identificación de productos para la reacción de AMS, cuando las determinaciones se hicieron en ausencia de atrapador de radicales OH se observa una mayor producción de SO₂, una disminución en la formación de formaldehído y la aparición de acroleína, presumiblemente producto de la reacción de AES con los radicales OH producidos en la reacción con moléculas de O₃.

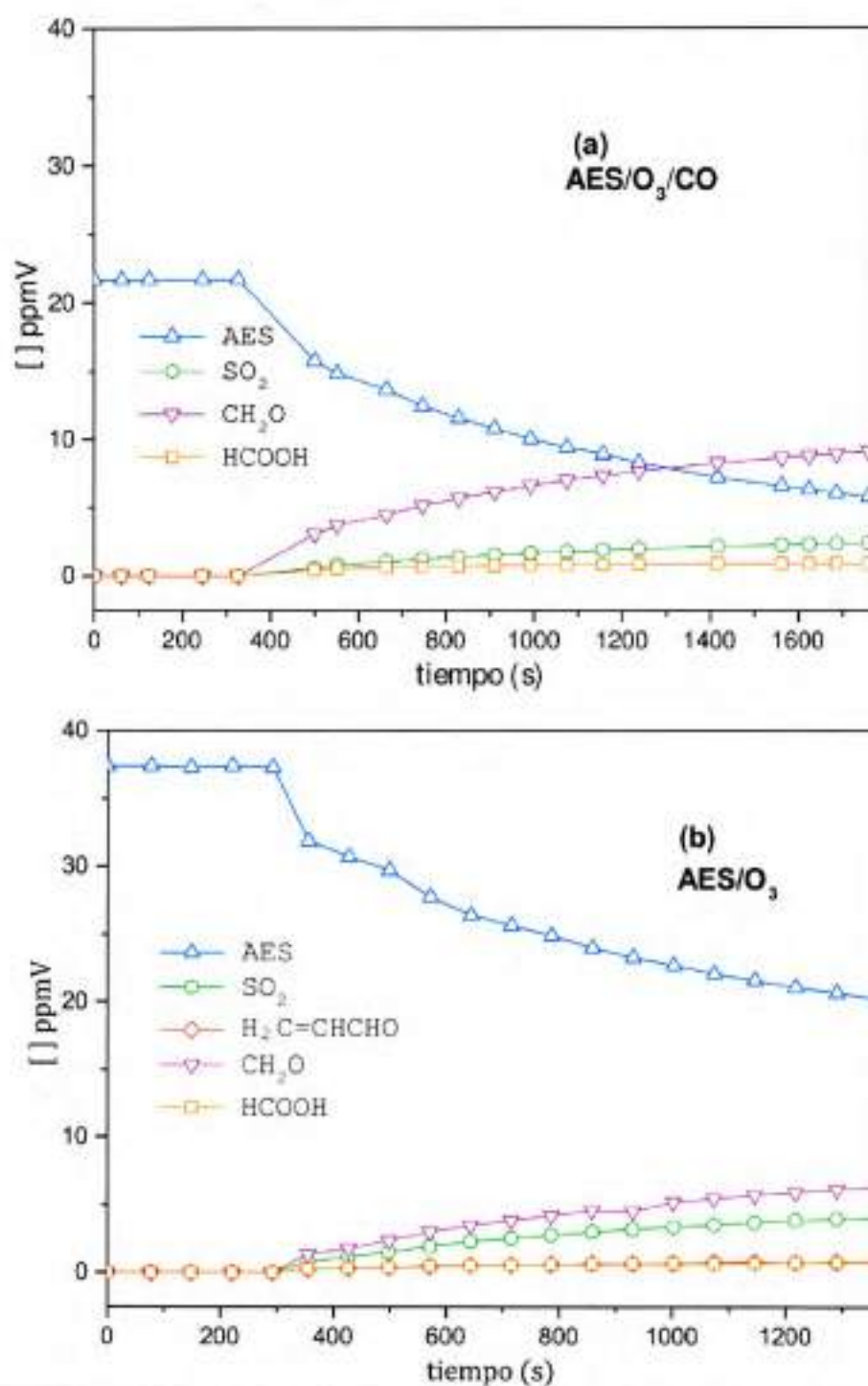


Figura 9. Concentración en función del tiempo de AES y los productos de reacción de las mezclas AES/O₃/CO y AES/O₃ en la oxidación iniciada por moléculas de O₃ a presión atmosférica de aire sintético y 298K. los primeros puntos fueron tomados antes de la adición de O₃.

En la **Figura 10**, se muestra el grafico obtenido al graficar el AES consumido durante la reacción frente a la cantidad de producto formado, en presencia de CO como atrapador de radicales OH. A partir del análisis de cuadrados mínimos de la pendiente de este grafico se obtuvo el rendimiento de formación para cada producto. De la misma forma se obtuvieron los rendimientos para los productos identificados en las reacciones de AES con O₃ en ausencia de atrapador de radicales OH.

Para la mezcla AES/O₃/CO los rendimientos de reacción para SO₂, acetaldehído y ácido fórmico fueron $(19 \pm 1) \%$, $(62 \pm 1) \%$ y $(8 \pm 1) \%$, respectivamente. En los experimentos en ausencia de atrapador de radicales OH, mezcla AES/O₃ el rendimiento de formación fue $(28 \pm 1) \%$, $(5 \pm 1) \%$, $(41 \pm 1) \%$ y $(4 \pm 1) \%$ para SO₂, acroleína, formaldehído y ácido fórmico, respectivamente.

En las determinaciones en la que la reacción entre AES y O₃ se llevó a cabo sin la adición de CO como atrapador de radicales OH, hubo cambios en los rendimientos de los productos principales. Así, el rendimiento de formaldehído disminuyó y el rendimiento de SO₂ aumento en aproximadamente 30% del valor obtenido en las determinaciones con CO y el rendimiento para la acroleína $\sim(4\%)$, fue en un valor similar a los experimentos con AMS en ausencia de atrapador de radicales OH. Estos datos confirman la poca variación que representa al mecanismo de degradación la presencia de un grupo metileno adicional en AES en comparación con AMS.

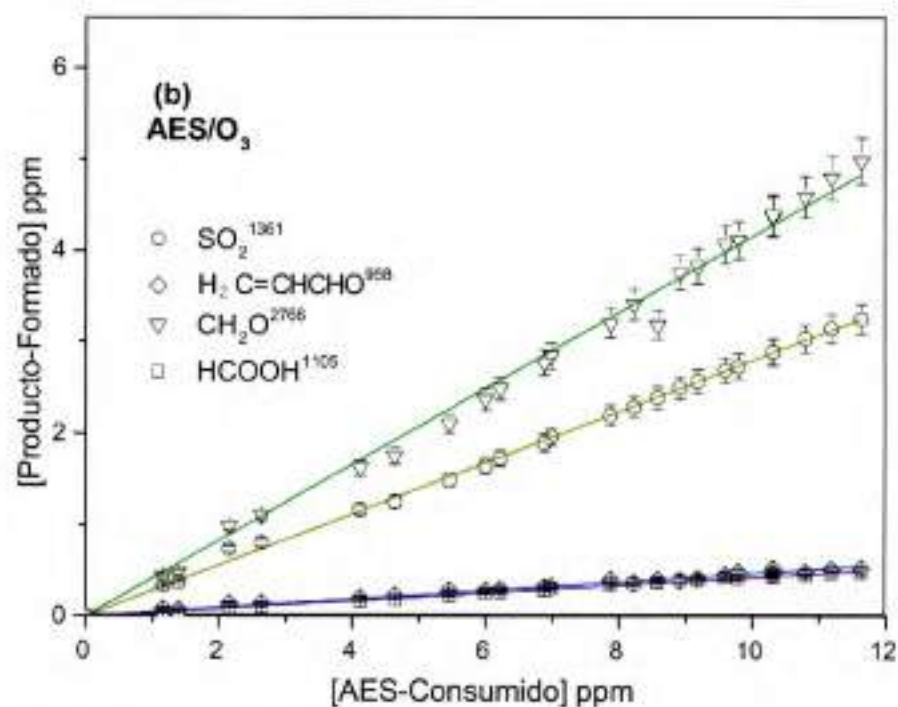
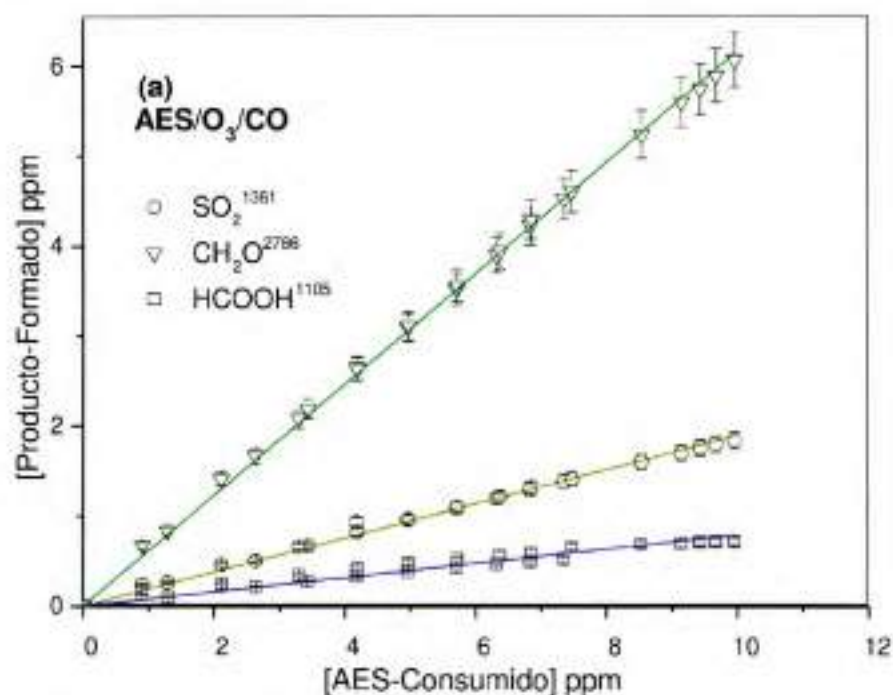


Figura 10. Grafico del aumento en la concentración de productos en función del decaimiento en la concentración de AES en la oxidación iniciada por moléculas de O₃ para las mezclas AES/O₃/CO y AES/O₃ a presión atmosférica de aire sintético y 298K.

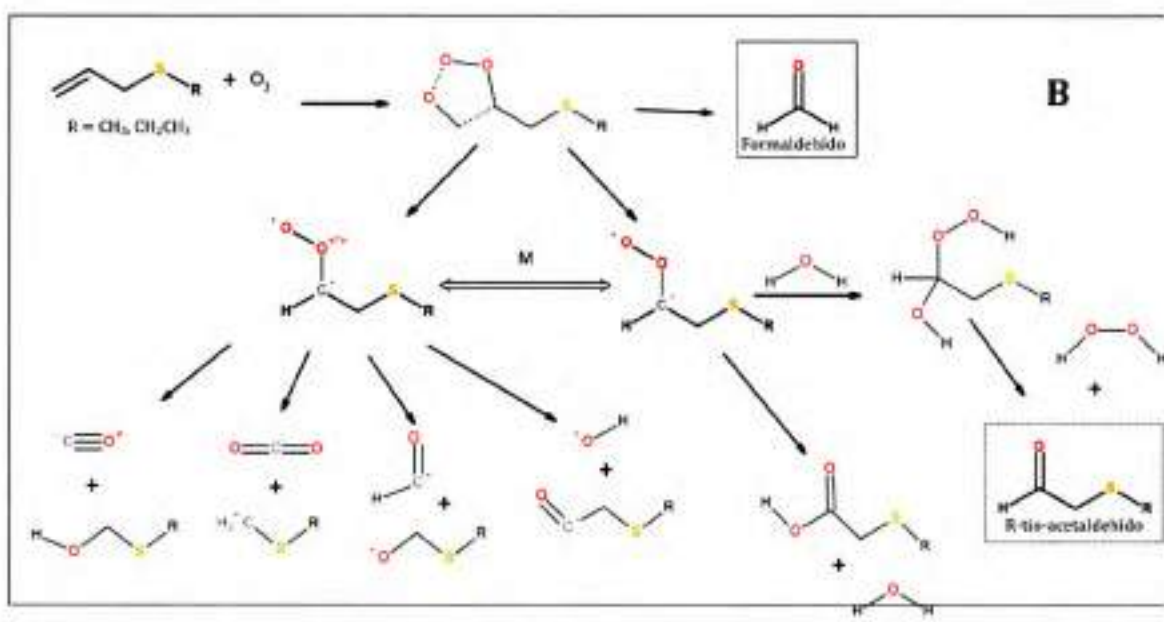
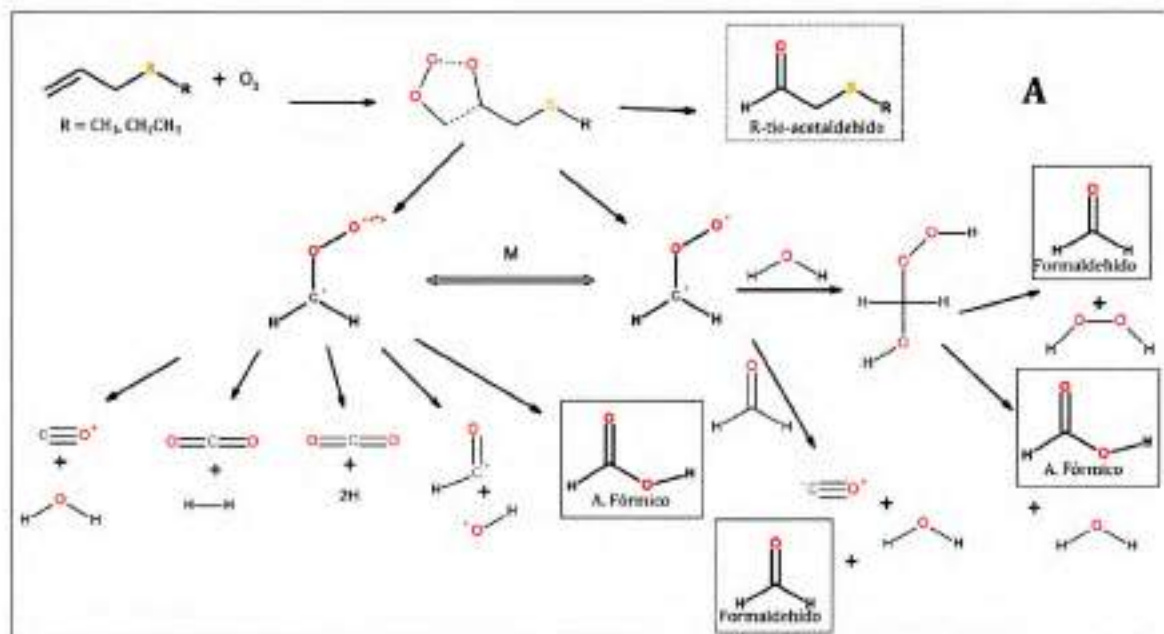
4.3. Análisis Mecanístico

El mecanismo de la reacción de moléculas de O₃ con compuestos insaturados fue sugerido por primera vez por R. Criegee y ha sido ampliamente establecido [3,4]. Ya que en el mecanismo de oxidación de AMS y AES con O₃, el grupo CH₃ adicional en AES parece no representar una diferencia significativa, se propuso un mecanismo general para ambas moléculas (**Figura 11**). Luego de la formación del ozónido primario, este puede descomponerse en dos vías (**A**) y (**B**) para producir **R**-tio-acetaldehído (R = metil o etil) y formaldehído como productos carbonílicos, respectivamente.

El biradical de Criegee vibracionalmente excitado formado en (**A**) H₂COO*, se puede descomponer por varias vías, formando CO + H₂O, CO₂ + H₂, CO₂ + 2H, HCO + OH o HC(O)OH [6] o puede estabilizarse colisionalmente y generar HC(O)OH [4,8].

Según la información disponible para algunos alquenos, el biradical de Criegee vibracionalmente excitado en (**B**) *OOCCH₂SR, formaría CO+ HOCH₂SR, CO₂ + CH₂SR, HCO+ OCH₂SR, u OH+ OCCH₂SR, de esta vía provendría el SO₂ identificado experimentalmente. La estabilización por colisiones de este radical produciría H₂O₂ + RSCH₂C(O)H o H₂O + RSCH₂C(O)OH [2,6,8].

Debido a la reactividad del azufre frente al átomo de oxígeno, es importante considerar la adición del O₃ al azufre (**C**), formándose el dióxido de azufre y compuestos carbonílicos como acroleína, formaldehído y acetaldehído. Si bien no hay evidencia experimental de esta vía, para el H₂S se ha propuesto que la reacción con O₃ se forma un ozónido de cinco miembros (~S-O-O-O-H~) [17]. Además, computacionalmente se ha postulado que podría ser una vía competitiva en la reacción de O₃ con sulfuros heterocíclicos orgánicos [27].



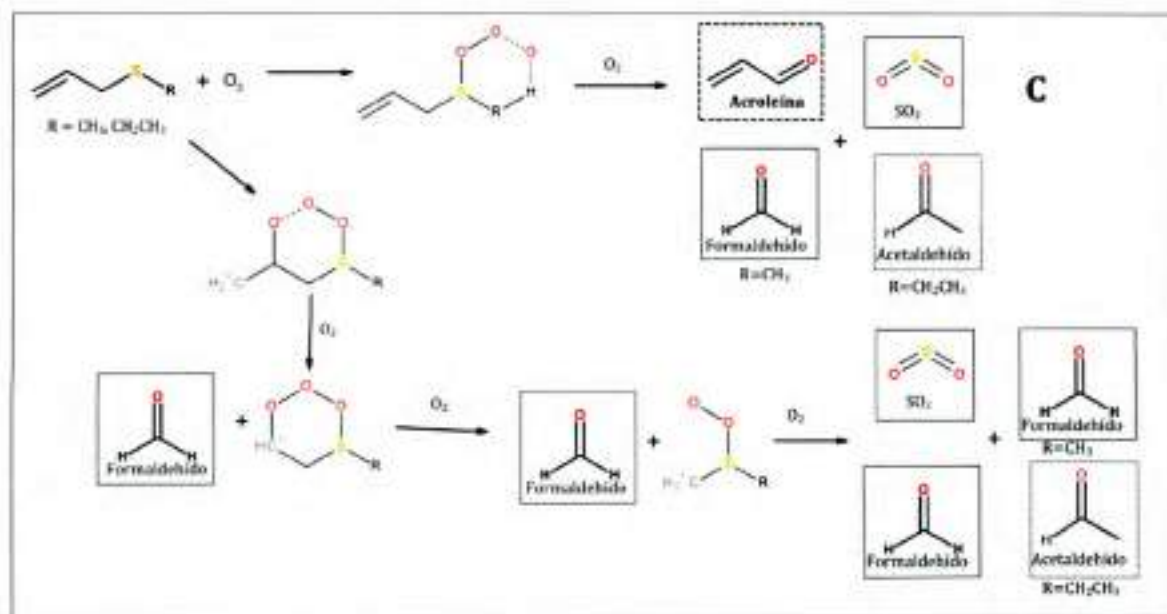


Figura 11. Mecanismo propuesto para la oxidación de AMS y AES iniciada por moléculas de O₃. Se muestran los canales de reacción más probables en base a los productos identificados. Las moléculas encerradas en rectángulo punteado son los productos propuestos de degradación y las encerradas en rectángulo completo fueron identificadas experimentalmente.

Los productos identificados y sus rendimientos de reacción sugieren que la oxidación iniciada por moléculas de O₃ se da principalmente por la vía de la adición al doble enlace formando un ozónido primario tal y como se ha reportado para las reacciones de compuestos orgánico volátiles insaturados con O₃, sin embargo el SO₂ identificado y cuantificado en ambas reacciones puede provenir tanto de la adición del O₃ al doble enlace como de la adición al átomo de azufre [2,4,6,7,27].

En la **Tabla 6**, se muestran los rendimientos obtenidos para las reacciones de AMS y AES con moléculas de O₃, en presencia y ausencia de CO como atrapador de radicales OH. Los productos identificados en estas reacciones fueron los mismos y los rendimientos muy similares, presumiblemente en ambos compuestos se forme un tio-acetaldehído proveniente del mecanismo en que se forma el radical de Criegee H₂COO* que no pudo ser identificado ni cuantificado a causa de que no está disponible el espectro de referencia.

Tabla 6. Comparación entre los rendimientos determinados de formación de productos en la oxidación iniciada por moléculas de O₃ de AMS y AES, en ausencia y presencia de CO como atrapador de radicales OH, en condiciones de presión atmosférica y 298K.

Producto	COVS's	Atrapador de OH	Rendimiento (%)
SO ₂	AMS	CO	26 ± 1
		-	37 ± 1
	AES	CO	19 ± 1
		-	28 ± 1
Acroleína	AMS	CO	0
		-	6 ± 1
	AES	CO	0
		-	5 ± 1
Formaldehído	AMS	CO	69 ± 1
		-	63 ± 1
	AES	CO	62 ± 1
		-	42 ± 1
Acido Fórmico	AMS	CO	6 ± 1
		-	4 ± 1
	AES	CO	8 ± 1
		-	4 ± 1

Los rendimientos obtenidos son evidencia de que, para el caso de las reacciones con O₃, la adición sobre el doble enlace predomina sobre la adición al azufre, además, luego de la formación del ozónido primario, se ve favorecida la producción de formaldehído posiblemente por la vía (B) en la **Figura 11**. La formación de SO₂ es importante pero no lo es tanto como en las reacciones de COVS's con otros oxidantes. Sin embargo, la concentración de SO₂ se puede haber visto reducida por la reacción secundaria con un biradical de Criegee. Recientemente se ha propuesto que la reacción entre biradicales de

Criegee con SO₂ puede ser un importante sumidero atmosférico de SO₂ y una fuente importante de sulfatos en la atmósfera [18,19].

La producción de formaldehído ha sido ampliamente reportada para las oxidaciones iniciadas por moléculas de O₃ [6,8,21,29,30], luego de la formación de ozónido primario la descomposición hacia formaldehído es una de las más probables, ya que el biradical de Criegee suele formarse hacia el lugar de la molécula que tiene el enlace C-O más "fuerte"[4]. De esta manera se espera que en las reacciones de O₃ con AMS y AES la vía mayoritaria sea la descrita en el mecanismo (B) de la **Figura 11**.

En ambas reacciones cuando la reacción fue llevada a cabo en ausencia de CO el rendimiento de SO₂ presenta una disminución de aproximadamente un 30% respecto al rendimiento usando CO. Además, en ambos casos el rendimientos para el SO₂ es mayor en la oxidación de AMS, en buen acuerdo con lo informado para otros COV's insaturados, donde se propone que presumiblemente el aumento en el tamaño en la cadena carbonada que acompaña al doble enlace incrementa la reactividad del COV hacia el O₃ [2,10,28]. En el caso de AMS, tal vez tener un grupo metileno menos favorezca la adición del O₃ al átomo de azufre en comparación al AES, incrementando el rendimiento para la producción de SO₂.

En las reacciones en la que se ha identificado y cuantificado ácido fórmico, al igual que en este estudio, se han informado rendimientos bajos (<5%) del mismo. Estos rendimientos son explicado por la capacidad que tiene el ácido fórmico para reaccionar con los biradicales de Criegee para formar hidroxil peroxi metil formato (HPMF) [7,31], la ausencia del espectro de referencia de este compuesto nos dificulta verificar la presencia o ausencia del mismo en el sistema experimental usado durante los análisis realizados en esta tesis.

La aparición de acroleína entre los productos de reacción en los experimentos en que no se usó atrapador de radicales OH y la diferencia en los rendimientos para SO₂ y formaldehído, son un claro indicio que existe formación de radicales OH durante la reacción de AMS y AES con O₃. Existe un marcado aumento en el rendimiento de SO₂ y una disminución en el de formaldehído, no tan notable como en la reacción de AMS con O₃ debido a que también se forma en la reacción de AMS con radicales OH. Teniendo en cuenta la diferencia en ordenes de magnitud entre los coeficientes de velocidad de las reacciones de AMS y AES con radicales OH y moléculas de O₃, el aumento de aproximadamente el 10% para el rendimiento de SO₂ y el rendimiento tan bajo (<5%) para la acroleína, permite suponer que el rendimiento de radicales OH es bajo para este sistema, pero no despreciable y tiene un efecto notable en la distribución de productos, por lo que debe ser tenido en cuenta en reacciones de este tipo.

5. Conclusiones

Los coeficientes de velocidad de la oxidación iniciada de AMS y AES fueron determinados experimentalmente por primera vez, relativos a dos compuestos de referencia. Debido a la evidencia experimental que propone que durante las ozonólisis de compuestos orgánicos volátiles insaturados puede ser importante la formación de radicales OH, y los coeficientes de velocidad con este radical son varios ordenes de magnitud más grandes que la reacción con O₃, también se hicieron experimentos usando McH y CO como atrapador de radicales OH. Comparando los resultados en ausencia y presencia de los diferentes atrapadores de radicales OH y los compuestos de referencia, se pudo concluir que la formación de radicales OH en la ozonólisis de AMS y AES no es tan importante como en otros COV's insaturados, aunque no es despreciable. Los coeficientes determinados están

en el orden de magnitud esperados para este tipo de compuestos. De la comparación con derivados similares se propone que la presencia de grupos "donadores" de electrones en posición alfa al doble enlace $>C=C<$ favorece la reactividad de éste frente al O_3 , aumentando la velocidad de reacción. Con relación a esto, el grupo metileno adicional en AES supone un incremento en la reactividad frente al O_3 en comparación al AMS, en buen acuerdo con los resultados obtenidos en esta tesis.

En el análisis de productos de la reacción AMS y AES con O_3 , realizadas en ausencia y presencia de CO, se identificaron el SO_2 , formaldehído y ácido fórmico para ambas reacciones, siendo SO_2 y formaldehído los productos principales. Sin embargo, en comparación con los rendimientos reportados para la oxidación de COVS's con diferentes oxidantes, en el caso de las oxidaciones iniciadas con O_3 el rendimiento para SO_2 es relativamente bajo. Se propone la formación de metil y etil tio-acetaldehído en la oxidación de AMS y AES respectivamente, pero debido a la ausencia del espectro de referencia no pudo ser identificado positivamente. Además de los productos identificados y cuantificados en las reacciones llevadas a cabo en presencia de CO, en las reacciones en ausencia de éste, se identificó y cuantificó acroleína, uno de los productos principales de la oxidación iniciada por radicales OH de AMS y AES. Con esto también se registró un aumento en el rendimiento para la formación de SO_2 y una disminución en el rendimiento de formaldehído, especialmente en la reacción con AES, ya que en la reacción de AMS con radicales OH la formación de formaldehído también es relevante.

Aunque no sea tan importante como en otras reacciones de oxidación iniciada por moléculas de O_3 , el rendimiento de OH en la oxidación de compuestos orgánicos volátiles insaturados derivados de azufre, debe ser tenida en cuenta para evitar sobreestimar los coeficientes de velocidad y los rendimientos de los productos de reacción.

6. Referencias

- [1] D. Grosjean, J.H. Seinfeld, Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols, *Atmos. Environ.* 23 (1989) 1733-1747.
- [2] E. Grosjean, D. Grosjean, Rate constants for the gas-phase reactions of Ozone with unsaturated Aliphatic Alcohols, *Int. J. Chem. Kinet.* 26 (1994) 1185-1191. doi:10.1002/kin.550261206.
- [3] R. Criegee, G. Wenner, Die ozonisierung des 9, 10-oktalin, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 564 (1949) 9-15.
- [4] R. Criegee, Mechanism of ozonolysis, *Angew. Chemie Int. Ed. English.* 14 (1975) 745-752. doi:10.1002/anie.197507451.
- [5] M. Witter, T. Berndt, O. Böge, F. Stratmann, J. Heintzenberg, Gas-phase ozonolysis: Rate coefficients for a series of terpenes and rate coefficients and OH yields for 2-methyl 2-butene and 2,3-dimethyl-2-butene, *Int. J. Chem. Kinet.* 34 (2002) 394-403. doi:10.1002/kin.10063.
- [6] S. Zhou, I. Barnes, T. Zhu, B. Klotz, M. Albu, I. Bejan, T. Benter, Product study of the OH, NO₃ and O₃ initiated atmospheric photooxidation of propyl vinyl ether, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 5415-5421. doi:10.1021/es0605422.
- [7] B. Klotz, I. Barnes, T. Imamura, Product study of the gas-phase reactions of O₃, OH and NO₃ radicals with methyl vinyl ether, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 1725-1734.
- [8] S.E. Paulson, M.Y. Chung, A.S. Hasson, OH Radical Formation from the Gas-Phase Reaction of Ozone with Terminal Alkenes and the Relationship between Structure and Mechanism, *J. Phys. Chem. A.* 103 (1999). doi:10.1021/jp991995e.
- [9] C. Sagan, *The demon-haunted world: Science as a candle in the dark*, Ballantine Books, 2011.
- [10] F. Bernard, G. Eyglunent, V. Daële, A. Mellouki, Kinetics and products of gas-phase reactions of ozone with methyl methacrylate, methyl acrylate, and ethyl acrylate, *J. Phys. Chem. A.* 114

(2010) 8376–8383. doi:10.1021/jp104451v.

- [11] R. Atkinson, S.M. Aschmann, J. Arey, B. Shorees, Formation of OH radicals in the gas phase reactions of O₃ with a series of terpenes, *J. Geophys. Res. Atmos.* 97 (1992) 6065–6073.
- [12] W.A. Kummer, J.N. Pitts, R.P. Steer, Chemiluminescent Reactions of Ozone with Olefins and Sulfides, *Environ. Sci. Technol.* 5 (1971) 1045–1047. doi:10.1021/es60057a003.
- [13] S. Hatakeyama, H. Akimoto, Reactions of hydroxyl radicals with methanethiol, dimethyl sulfide, and dimethyl disulfide in air, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 2387–2395.
- [14] J.S. Gaffney, D.J. Spandau, T.J. Kelly, R.L. Tanner, Gas chromatographic detection of reduced sulfur compounds using ozone chemiluminescence, *J. Chromatogr. A.* 347 (1985) 121–127. doi:10.1016/S0021-9673(01)95475-5.
- [15] T.J. Kelly, J.S. Gaffney, M.F. Phillips, R.L. Tanner, Chemiluminescent Detection of Reduced Sulfur Compounds with Ozone, *Anal. Chem.* 55 (1983) 135–138. doi:10.1021/ac00252a034.
- [16] T. Nagahata, H. Kajiwara, S.I. Ohira, K. Toda, Simple field device for measurement of dimethyl sulfide and dimethylsulfoniopropionate in natural waters, based on vapor generation and chemiluminescence detection, *Anal. Chem.* 85 (2013) 4461–4467. doi:10.1021/ac303803w.
- [17] S. Glavas, S. Toby, Reaction between ozone and hydrogen sulfide, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 779–782. doi:10.1021/j100575a004.
- [18] G. Sarwar, H. Simon, K. Fahey, R. Mathur, W.S. Goliff, W.R. Stockwell, Impact of sulfur dioxide oxidation by Stabilized Criegee Intermediate on sulfate, *Atmos. Environ.* 85 (2014) 204–214. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.12.013.
- [19] R.L. Mauldin III, T. Berndt, M. Sipilä, P. Paasonen, T. Petäjä, S. Kim, T. Kurtén, F. Stratmann, V.-M. Kerminen, M. Kulmala, A new atmospherically relevant oxidant of sulphur dioxide, *Nature.* 488 (2012) 193–196. doi:10.1038/nature11278.
- [20] P. Forster, V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D.W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D.C. Lowe, G. Myhre, Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. Chapter

- 2, in: *Clim. Chang.* 2007. *Phys. Sci. Basis*, 2007.
- [21] R. Wegener, T. Brauers, R. Koppmann, S. Rodríguez Bares, F. Rohrer, R. Tillmann, A. Wahner, A. Hansel, A. Wisthaler, Simulation chamber investigation of the reactions of ozone with short-chained alkenes, *J. Geophys. Res. Atmos.* 112 (2007).
- [22] I. Al Mulla, L. Viera, R. Morris, H. Sidebottom, J. Treacy, A. Mellouki, Kinetics and mechanisms for the reactions of ozone with unsaturated oxygenated compounds, *ChemPhysChem.* 11 (2010) 4069–4078.
- [23] R. Atkinson, W.P.L. Carter, S.M. Aschmann, A.M. Winer, J.N. Pitts Jr, Kinetics of the reaction of OH radicals with a series of branched alkanes at 297 ± 2 K, *Int. J. Chem. Kinet.* 16 (1984) 469–481.
- [24] J. Brunning, D.W. Derbyshire, I.W.M. Smith, M.D. Williams, Kinetics of OH ($v=0, 1$) and OD ($v=0, 1$) with CO and the mechanism of the OH+CO reaction, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.* 84 (1988) 105–119.
- [25] A. Le Person, G. Solignac, F. Oussar, V. Daële, A. Mellouki, R. Winterhalter, G.K. Moortgat, Gas phase reaction of allyl alcohol (2-propen-1-ol) with OH radicals and ozone, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 7619–7628. doi:10.1039/b905776e.
- [26] R. Atkinson, Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. Alkanes and alkenes, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 26 (1997) 215–290.
- [27] H. Wang, R. Zhou, M. Jiang, Z. Lin, Y. Deng, Ozonolysis mechanism of heterocyclic organic sulfides: A computational study, *Comput. Theor. Chem.* 1090 (2016) 88–93. doi:10.1016/j.comptc.2016.06.015.
- [28] R. Atkinson, W.P.L. Carter, Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions, *Chem. Rev.* 84 (1984) 437–470.
- [29] T. Berndt, S. Richters, R. Kaethner, J. Voigtländer, F. Stratmann, M. Sipilä, M. Kulmala, H. Herrmann, Gas-phase ozonolysis of cycloalkenes: formation of highly oxidized RO₂ radicals

and their reactions with NO, NO₂, SO₂, and other RO₂ radicals, *J. Phys. Chem. A.* 119 (2015) 10336–10348.

- [30] K. Wang, L. Du, M. Ge, Rate constants for the reaction of ozone with n-butyl, s-butyl and t-butyl methyl sulfides, *Chinese Sci. Bull.* 53 (2008) 3620–3625. doi:10.1007/s11434-008-0537-5.
- [31] M. Albu, I. Barnes, K.H. Becker, I. Patroescu-Klotz, R. Mocanu, T. Benter, Rate coefficients for the gas-phase reaction of OH radicals with dimethyl sulfide: temperature and O₂ partial pressure dependence., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 728–736. doi:10.1039/b512536g.

Modelado Computacional de la Reacción de Metanotiol con Átomos de Cloro: Termoquímica y Cinética

1. Resumen

Es este capítulo se estudiaron los canales de abstracción de hidrógeno en los grupos SH y CH. Las estructuras involucradas en la abstracción de hidrógeno en CH₃SH por átomos de Cl fueron optimizadas a nivel de teoría DFT. Un complejo prereactivo y tres estados de transición fueron encontrados, donde la validez de los estados de transición fue comprobada vía análisis de coordenada intrínseca de reacción. Se compararon los canales de abstracción de acuerdo con la diferencia entre energías y barreras clásicas de reacción y se determinó que el canal más favorecido es la abstracción de hidrógeno en el grupo SH, en buen acuerdo con las determinaciones experimentales previas. Se calculó la constante de captura mediante la teoría del estado de transición canónica variacional (CVTST), para la formación del complejo prereactivo en un rango de temperatura de 298 a 1000K, bajo la suposición de que este es el paso determinante de la reacción global. El valor obtenido a 298K está en buen acuerdo con el valor determinado experimentalmente. Como se había informado en estudios previos hay una dependencia negativa del coeficiente de velocidad con la temperatura. A pesar de que el factor preexponencial calculado no reproduce bien el valor experimental, es una buena aproximación de acuerdo con el nivel de teoría usado para calcularlo. Se estudiaron los mecanismos de reacción para la oxidación de los radicales formados luego de la abstracción de hidrógeno, se postularon las principales vías de degradación de las que se destacan aquellas en las que el producto principal es el dióxido de azufre.

2. Introducción

La degradación en fase gaseosa de COVS's iniciada por oxidantes atmosféricos es relevante en la química atmosférica, especialmente, porque durante su oxidación producen dióxido de azufre (SO₂) aumentando la concentración de sulfatos en la atmósfera, estos son conocidos por causar oscurecimiento en las nubes afectando el balance radiativo, por su capacidad de acidificación de la atmósfera. Además, una alta concentración atmosférica de sulfatos ha sido relacionada con la aparición de afecciones respiratorias [1-3].

Los halógenos, especialmente los átomos de Cl, son especies muy eficientes iniciando la oxidación de compuestos orgánicos volátiles [4]. Las oxidaciones iniciadas por átomos de Cl han mostrado ser casi un orden de magnitud más rápidas que las oxidaciones con radicales OH [5,6], e incluso a bajas concentraciones tiene una gran capacidad de oxidación de hidrocarburos en la atmósfera.

La información cinética de la reacción en fase gaseosa:



Es bien conocida hoy en día, se han determinado los efectos isotópicos en la reacción y existen determinaciones a diferentes condiciones de presión y temperatura. En el estudio de la reacción de átomos de Cl con varios COVS (H₂S, D₂S, CH₃SH, CD₃SD, CH₃SCH₃ y CD₃SCD₃) de Nicovich y Col [7,8], determinaron experimentalmente que no hay efecto isotópico en reacción de cloro con CH₃SH y CH₃SCH₃, sin embargo la reacción de D₂S fue casi dos veces más lenta que la de H₂S. Los autores sugirieron que la formación de un aducto energizado RS(Cl)R' es determinante en la velocidad de las reacciones de CH₃SH y CH₃SCH₃ con átomos de cloro, además se observó que mientras la reacción CH₃SCH₃+Cl es dependiente de la presión [7], en la reacción CH₃SH + Cl no existe esta dependencia, incluso a presiones muy altas, esto implica que el aducto CH₃S(Cl)CH₃ es más propenso a

estabilizarse que el aducto CH₃S(Cl)H, haciendo que la eliminación de HCl este termodinámica y estéricamente menos favorecida que en el aducto en el que tanto el átomo de H como de Cl están unidos al azufre [8]. Asimismo, postularon que el reordenamiento de CH₃S(Cl)SH para formar CH₃S* y HCl, generaría entonces una gran excitación rotacional, más que en la abstracción directa. A esto se suma que el coeficiente de velocidad de la reacción de átomos de Cl y CH₃SH muestra una dependencia levemente negativa con la temperatura indicando también que la reacción posiblemente transcurre vía formación de aducto.

Usualmente los complejos prereactivos se forman en una caída desde reactantes sin el paso por alguna barrera clásica de energía a través de la superficie de energía potencial, en la zona de asociación en el camino de reacción. El siguiente paso en la coordenada de reacción, incluye un punto de silla que corresponde a la abstracción de hidrógeno. Como consecuencia la reacción bimolecular tiene lugar a través de dos cuellos de botella (o superficies divisorias) en la coordenada de reacción, uno de asociación y otro en la región de abstracción [9]. Comúnmente la contribución de la región de asociación a la constante de velocidad global es despreciada, y se calcula únicamente en términos de la región de abstracción. Sin embargo, no es claro si la zona de abstracción es la única que debe ser considerada al momento de calcular la constante cinética global [10].

La constante de velocidad teórica de la reacción MeSH +Cl fue calculada con anterioridad usando métodos *ab initio* de alto nivel [11]. En este trabajo los puntos estacionarios de los canales de reacción son caracterizados usando la teoría de los funcionales de la densidad electrónica (DFT). Los DFT usados están especialmente diseñados para cálculos de propiedades termoquímicas y para el modelado de interacciones no covalentes. El objetivo de usar diferentes métodos DFT es evaluar su capacidad de predecir los parámetros termodinámicos para este sistema. Aunque la

dependencia de los métodos DFT sobre el tamaño de la función base es menos aguda que para los métodos de orbitales moleculares, se usaron tres tipos de funciones de base: las ampliamente conocidas y usadas, de valencia dividida de Pople, y las de correlación consistente de Dunning. Además, se usan también dos funciones de base de polarización consistente de Jensen, diseñadas especialmente para DFT.

3. Metodologías

3.1. Cálculos de Estructura Electrónica

Los cálculos fueron realizados usando el programa Gaussian 09 (G09) [12]. Las geometrías optimizadas de reactantes, productos, intermediarios y estados de transición involucrados en la reacción fueron obtenidas usando tres métodos de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT); M06 de Zhao y Truhlar corregido por dispersión (M06-D3) [13,14], El funcional ω B97X-D de Head-Gordon que incluye las correcciones por dispersión [15] y el funcional BMK de Boese-Martin especialmente diseñado para cinética y termoquímica [16]. En conjunción con diferentes funciones de base: las bases 6-31G(d,p), 6-311++G(2df,2pd) [17], cc-pVTZ, cc-pVQZ [18], pc-2 y pc-3 [19,20]. Ya que las bases de polarización consistente de Jensen (pc-*n*) no están implementadas aun en el software G09, estas fueron obtenidas de la base de datos *Basis Set Exchange* (BSE - EMSL) [21,22] e implementadas manualmente. Adicionalmente, se usaron los métodos compuestos CBS-QB3 [23] y G4 [24] para obtener energías aproximadas a las *ab initio*.

Todos los puntos estacionarios optimizados fueron caracterizados vía análisis vibracional al mismo nivel de teoría. El número de frecuencias negativas confirma si el punto estacionario es un mínimo local (0) o un estado de transición (1). Las frecuencias vibracionales de los presuntos TS fueron examinados usando software de visualización

molecular para verificar que la frecuencia imaginaria correspondiera con la coordenada de reacción. Una vez identificados los estados de transición, los canales de reacción fueron investigados usando el análisis de coordenada intrínseca de reacción (IRC) para verificar que el TS conectara realmente con los reactantes y productos adecuados.

Del análisis vibracional para los estados de transición y complejos prereactivos, también fueron calculados los parámetros termodinámicos, como la entalpía y la energía con la corrección en el punto cero, además, la energía de activación para los estados de transición fue calculada usando la expresión $E_a = \Delta H^\ddagger + 2RT$. Estos valores fueron comparados con los obtenidos en estudios computacionales previos.

3.2. Análisis Cinético

La teoría del estado de transición canónica (CTST) y CTST variacional (CVTST) [25,26] implementada en el código ktools del software Multiwell [27-29] fue aplicada para encontrar el estado de transición "loose" (sin barrera aparente) en el canal de entrada (formación del complejo H₃CS(Cl)H). Se asumió como coordenada de reacción la formación del enlace S-Cl.

Se hicieron optimizaciones de geometría molecular restringidas, fijando la distancia inter nuclear entre los átomos de Cl y S y relajando todos los demás grados de libertad; un total de entre 50 o 70 puntos fueron tomados incrementando en cada uno la separación en ~0.07 Å, desde la distancia S-Cl del complejo prereactivo de cada método (~2,64 Å). La búsqueda de un mínimo en la SEP en cada distancia de enlace fue ayudada usando convergencia cuadrática (sfc=qc) [30]. Luego de obtener las geometrías optimizadas en cada punto (scan relajado de coordenadas cartesianas) estas fueron usadas para obtener las constantes rotacionales, las frecuencias vibracionales y la corrección de la energía en el

punto cero (ZPE) de la coordenada de reacción, mediante análisis vibracional, para obtener una superficie de energía potencial con la corrección en ZPE en la coordenada de reacción.

Inicialmente se usó el método de proyección de frecuencias (*Freq=projected*) [31] disponible en el programa G09, para proyectar el modo vibracional correspondiente a la coordenada de reacción. Sin embargo, no se consiguieron los resultados deseados, así que la proyección se hizo de forma manual, verificando que la frecuencia más baja (o negativa) de cada geometría optimizada, correspondiera con la coordenada de reacción (acercamiento/alejamiento S-Cl). Esto se realizó usando la interfaz gráfica del software G09.

También se calculó al constante de velocidad del proceso de abstracción. En este caso los puntos fueron obtenidos del análisis de coordenada intrínseca de reacción realizado al estado de transición encontrado para el proceso de abstracción. A cada paso del IRC se hizo el análisis vibracional de la estructura optimizada con la distancia internuclear S-Cl fija, el análisis subsecuente fue el mismo detallado anteriormente.

La constante de velocidad CVTST se calculó para 10 temperaturas diferentes (295, 298, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 K). El código ktools emplea la teoría de Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) [32] para calcular la constante de velocidad microcanónica energético-dependiente $k(E)$ para la reacción, una constante CTST de prueba es calculada en cada punto a lo largo de la coordenada de reacción usando los parámetros vibro-rotacionales en cada temperatura. La coordenada en donde la constante de velocidad canónica de prueba es mínima, será la óptima y corresponde a la constante de velocidad de la teoría del estado de transición variacional canónica (CVTST).

4. Resultados

4.1. Optimizaciones de la Geometría Molecular y Termodinámica para los Canales de Abstracción de Hidrógeno

Las estructuras de todos los puntos estacionarios obtenidos a los diferentes métodos de cálculo se muestran en la **Figura 1**.

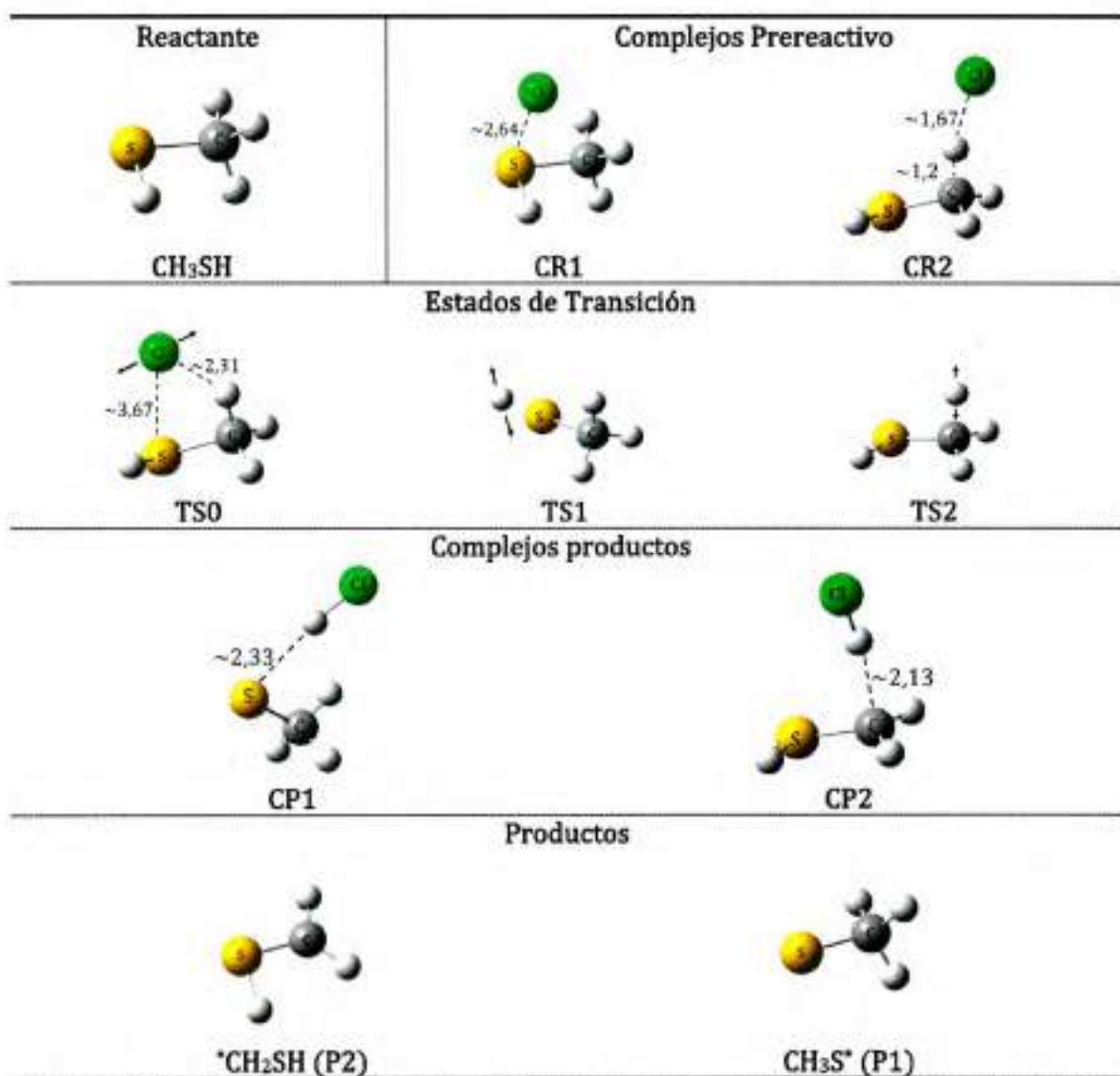


Figura 1. Geometrías optimizadas para reactantes, productos, complejos y estados de transición optimizados a nivel de teoría DFT con diferentes funciones de base, para el proceso de abstracción de hidrógeno. En los TS's se indica la dirección de la frecuencia imaginaria.

El átomo de cloro puede reaccionar con MeSH por dos canales diferentes, ambos procesos de abstracción de hidrógeno. El primer canal corresponde a la abstracción de hidrógeno en el grupo tiol (SH) para formar $\text{CH}_3\text{S}^* + \text{HCl}$. El otro canal corresponde a la abstracción de hidrógeno del grupo metilo (CH) cuyos productos son $\text{H}_2\text{C}^*\text{SH} + \text{HCl}$. Ambos caminos de reacción han sido verificados siguiendo la coordenada de reacción por medio el análisis de coordenada intrínseca de reacción (IRC). El diagrama de energía electrónica relativa a reactivos, en función de la coordenada de reacción generado en el análisis IRC a partir de los estados de transición propuestos, se muestra en la **Figura 2**.

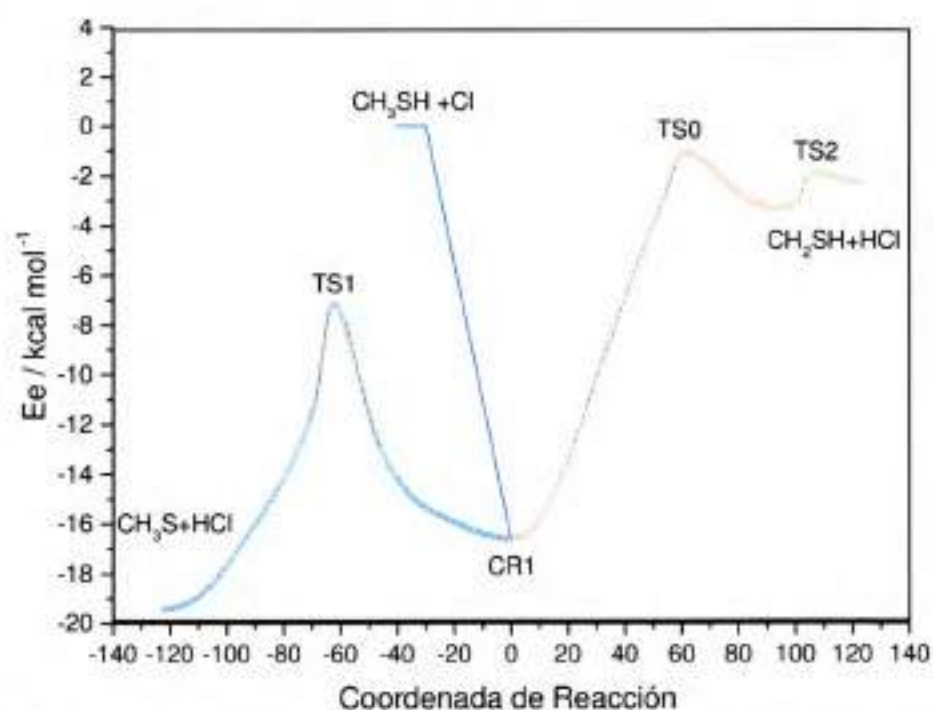


Figura 2. Energía relativa a reactivos en función de la coordenada de reacción del análisis IRC de los estados de transición TS1, TS0 y TS2. A un nivel de teoría BMK/6-31G(d,p).

El primer paso en la reacción de CH_3SH con átomos de Cl, es la formación del complejo prereactivo (CR1) en donde el átomo de cloro se encuentra a una distancia de $\sim 2,6 \text{ \AA}$ del átomo de azufre en MeSH, el mínimo en la SEP de esta especie se encuentra a $\sim (-18 \text{ kcal mol}^{-1})$ en energía en relación con los reactivos (**Tabla 1**). En el estado de transición para

la abstracción de hidrógeno en el grupo SH a partir de este complejo, la distancia entre el átomo de cloro y el hidrógeno es $\sim 1,7$ Å y se encuentra sumergido por debajo de la línea de reactivos ~ 10 kcal mol⁻¹. No hay mucha diferencia en los valores obtenidos con los diferentes funcionales y funciones de base usadas (**Tabla 1**) además estos valores están en buen acuerdo con los valores informados anteriormente, de 2,64 y 1,764 Å (B3LYP/aug-cc-pVTZ) [33] y 2,61 y 1,72 Å (MP2(full)/6-311G**) [34] para las distancias S—Cl y H—Cl en el complejo prereactivo y estado de transición, respectivamente.

Tabla 1. Distancias de enlace S-Cl y H-Cl y energías del complejo CR1 y el estado de transición TS1. Comparación entre los métodos usados en este trabajo y lo informado anteriormente.

Método	Base	CR1		TS1	
		S-Cl	ΔE_0	H-Cl	ΔE_0
M06-D3	6-31G (dp)	2,686	-17,959	1,698	-11,515
	6-311G (2df,2dp)	2,620	-19,543	1,685	-12,826
	pc-2	2,643	-18,098	1,691	-11,637
	pc-3	2,609	-18,860	1,684	-11,972
	cc-pVTZ	2,634	-18,369	1,689	-11,931
	cc-pVQZ	2,623	-18,475	1,693	-11,908
BMK	6-31G (dp)	2,652	-15,594	1,741	-8,292
	6-311G (2df,2dp)	2,581	-17,940	1,697	-10,359
	pc-2	2,606	-16,160	1,719	-8,927
	pc-3	2,569	-16,874	1,694	-9,372
	cc-pVTZ	2,594	-16,724	1,709	-9,648
	cc-pVQZ	2,584	-16,647	1,696	-9,400
ω B97XD	6-31G (dp)	2,654	-15,405	1,708	-7,779
	6-311G (2df,2dp)	2,588	-17,579	1,694	-9,908
	pc-2	2,602	-16,304	1,704	-8,853
	pc-3	2,578	-17,234	1,688	-9,457
	cc-pVTZ	2,598	-16,642	1,697	-9,413
	cc-pVQZ	2,589	-16,965	1,692	-9,458
CBS-QB3		2,654	-16,527	1,661	-8,925
G4		2,643	-14,241	1,663	-6,724
MP2(full) ^a	6-311G (2d,p)	2,61		1,72	
CCSDT//MP2 ^b	6-311+G (d,p)	2,644		1,675	

^a Ref. [34]. ^b Ref. [11]

Para el proceso de abstracción de hidrógeno en los grupos -SH y -CH los estados de transición fueron identificados como TS1 y TS2, respectivamente (**Figura 1**). Ambos TS se

encuentran 'sumergidos' en la superficie de energía potencial y sus valores de ΔE_0 , E_a y ΔG no presentan una gran diferencia (*Tabla 2*), así que se podría suponer que experimentalmente no debería existir una gran diferencia entre estos caminos de reacción. Sin embargo, se ha determinado experimentalmente que la reacción se lleva a cabo casi exclusivamente vía abstracción de hidrógeno en el grupo SH con un efecto isotópico despreciable, sugiriendo que la reacción sucede a través de la formación de un complejo prereactivo previo a la reacción de abstracción, más que por una abstracción directa [8,33].

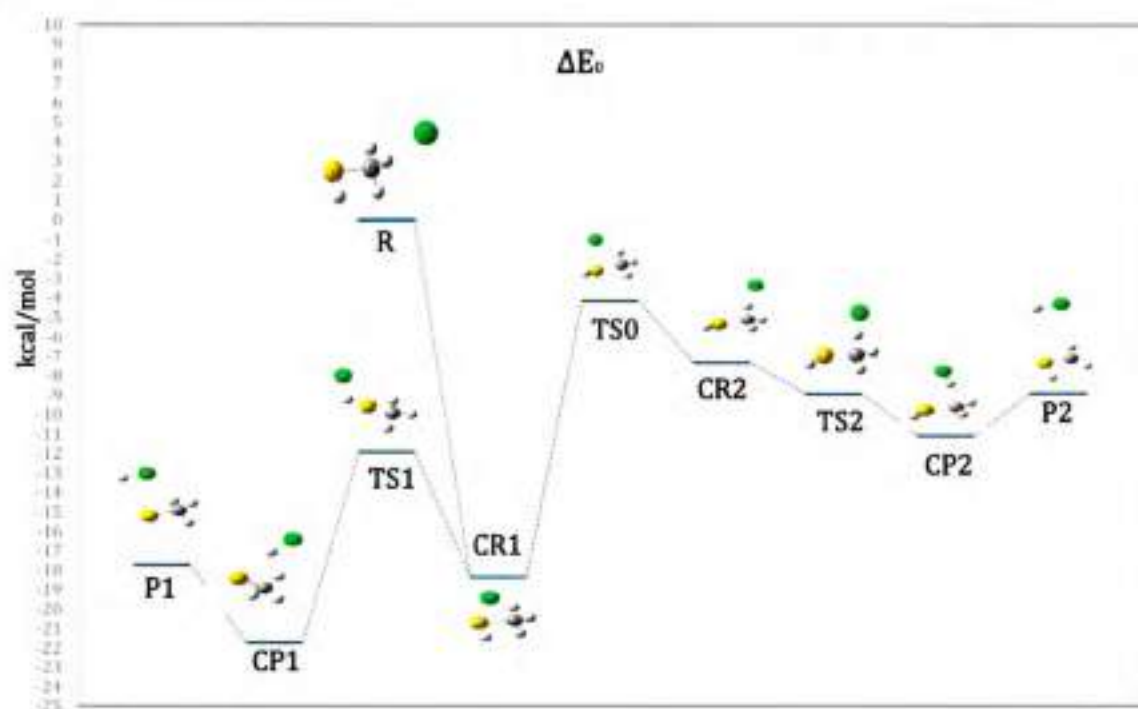


Figura 3. Diagrama de energía relativa con corrección en el punto cero (ΔE_0) para la reacción $\text{CH}_3\text{SH}+\text{Cl}$. A un nivel de teoría M06-D3/pc-2

De acuerdo a lo anterior, se propone que las superficies de energía potencial de abstracción de hidrógeno podrían estar conectadas por un tercer estado de transición (TS0) en donde el cloro se 'mueve' de la posición de abstracción de hidrógeno en el grupo SH (CR1) a la posición de abstracción en el grupo -CH (*Figura 3* y *Figura 4*). Si la suposición

es válida, el complejo CR1 sería el primer paso y la etapa determinante de ambas abstracciones (en SH y CH), de esta manera la abstracción de hidrógeno en el grupo -CH, seguiría la vía CR1->TS0->>>P.

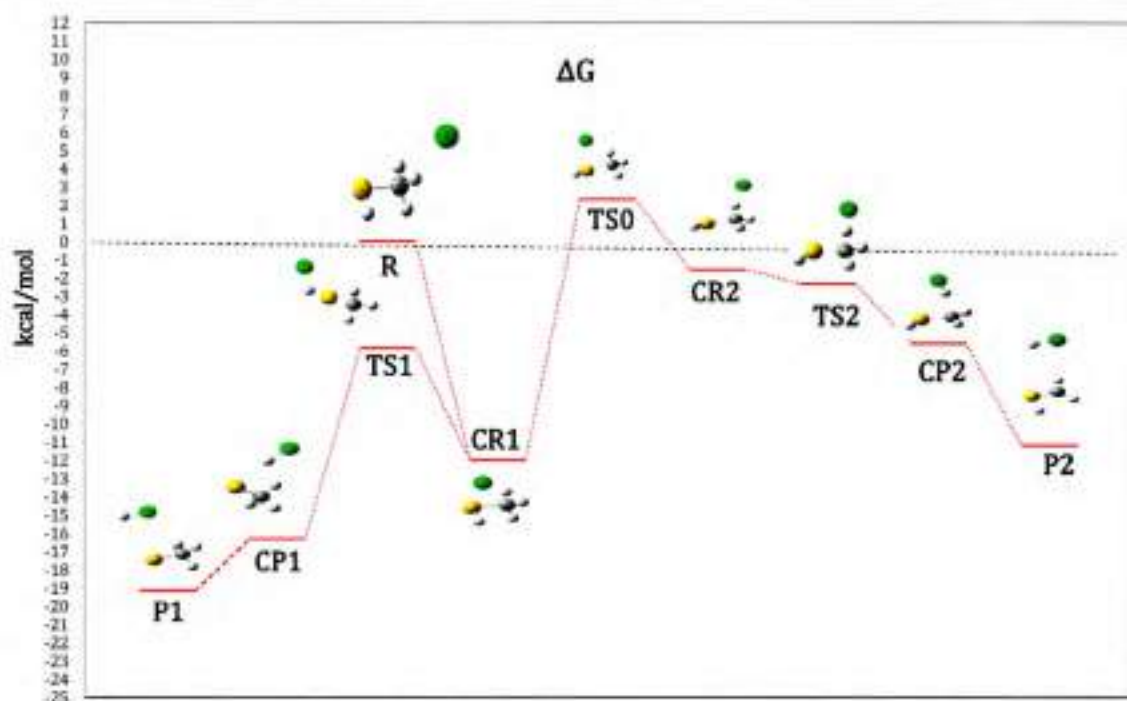


Figura 4. Diagrama de energía libre relativa (ΔG) para la reacción $\text{CH}_3\text{SH}+\text{Cl}$. A un nivel de teoría M06-D3/pc-2.

Por medio del análisis IRC se verificó que el estado de transición TS0 para la coordenada que empieza en CR1 y termina en productos de abstracción de hidrógeno en CH, es válido, como también lo son los estados de transición TS1 y TS2. Además, propone que los estados de transición TS0 y TS2 están conectados por un segundo complejo prereactivo (CR2) (Figura 2). Sin embargo, la estructura propuesta para esta especie no correspondió a un mínimo en la SEP propuesta para el camino de abstracción de hidrógeno en CH, es preciso aclarar que en el análisis IRC no se tienen en cuenta las contribuciones vibro-rotacionales a la energía electrónica, estas contribuciones pueden causar que el mínimo 'desaparezca' cuando las moléculas involucradas en la coordenada de reacción se

optimizan y se realiza análisis vibracional (**Figura 3** y **Figura 4**). En este sentido, en las determinaciones computacionales previas para esta reacción, no se postuló la formación de un complejo previo a la abstracción de hidrógeno en el grupo CH [11,34].

Tabla 2. Comparación de los valores calculados de $E_a = \Delta H^\ddagger + RT$ y de los estados de transición a los diferentes niveles de teoría usados en este trabajo

Método	Base	TS1		TS2	
		E_a^\ddagger	ΔG^\ddagger	E_a^\ddagger	ΔG^\ddagger
M06-D3	6-31G (dp)	-10.33	-4.61	-6.76	-1.31
	6-311G (2df,2dp)	-11.64	-7.08	-9.15	-3.67
	pc-2	-10.45	-5.52	-8.20	-2.72
	pc-3	-10.79	-5.98	-8.44	-2.94
	cc-pVTZ	-10.75	-5.84	-7.76	-2.30
	cc-pVQZ	-10.72	-6.46	-8.06	-2.58
BMK	6-31G (dp)	-7.11	-2.02	-4.10	1.40
	6-311G (2df,2dp)	-9.17	-4.19	-7.42	-1.87
	pc-2	-7.74	-3.10	-6.14	-0.58
	pc-3	-8.19	-3.31	-6.59	-1.01
	cc-pVTZ	-8.46	-3.45	-6.00	-0.45
	cc-pVQZ	-8.22	-3.56	-6.21	-0.65
ω B97XD	6-31G (dp)	-6.59	-1.51	-5.80	-0.28
	6-311G (2df,2dp)	-8.72	-3.74	-0.92	4.16
	pc-2	-7.67	-2.73	0.58	4.76
	pc-3	-8.27	-3.25	0.44	4.37
	cc-pVTZ	-8.23	-3.29	0.66	4.08
	cc-pVQZ	-8.27	-3.37	0.50	4.72
CBS-QB3		-7.74	-3.07	-7.60	-2.11
G4		-5.54	-0.79	-5.06	0.40

*kcal/mol

Si la reacción de CH_3SH con átomos de Cl transcurre por un mecanismo de activación química, ya que TS1 y TS2 se encuentran sumergidos en la SEP, se esperaría que la ramificación entre los canales de abstracción no fuera tan desproporcionada. Por el contrario, de acuerdo a los resultados experimentales y teóricos previos para la reacción de $\text{CH}_3\text{SH} + \text{Cl}$ la reacción sucede en su mayoría por la vía de la abstracción de hidrógeno en el

grupo SH, a través de la formación de un complejo prereactivo, etapa fundamental de la reacción [8,33,34].

En la **Tabla 2** se comparan las energías de activación y los valores de energía libre para los estados de transición TS1 y TS2. Los valores calculados para la energía de activación utilizando la expresión $E_a = \Delta H^\ddagger + RT$ coinciden con una reacción dominada por el canal de abstracción de hidrógeno en el grupo SH, ya que para todos los métodos la barrera para ese canal se encuentra sumergida como mínimo 5 kcal/mol y la energía libre respecto a reactantes es negativa en todos los casos. Sin embargo, para los dos canales de reacción las barreras de activación relativas a reactantes, así como su energía libre son negativas y apenas difieren en 2 o 3 kcal/mol. Evidentemente, estas diferencias no son suficientes para explicar la tendencia experimental de esta reacción.

En cambio, las barreras de activación para TS0 no son tan negativas (incluso son positivas en algunos casos) y la energía libre siempre es positiva respecto a reactantes. De acuerdo con esto, la suposición de que la reacción para ambos canales de abstracción está determinada por la formación del mismo complejo prereactivo (CR1), podría llegar a ser válida. De esta manera, la abstracción de hidrógeno en el grupo SH se da por el canal CR1 → TS1 mientras que la abstracción en CH debería darse vía CR1 → TS0, en donde la diferencia entre barreras de energía (TS1 vs TS0) es más grande y esta menos favorecida termodinámicamente (**Figura 4**).

Si la suposición del estado de transición TS0 no es válida, la reacción está dominada por el canal de abstracción de hidrógeno en SH, porque involucra la formación un complejo prereactivo muy estable, mientras el canal de abstracción de hidrógeno en CH sigue un mecanismo de abstracción directa [8,33,35,36].

En la **Tabla 3** se observan los valores calculados de entalpia de reacción teórica ΔH_{R}^{0K} .

El valor promedio obtenido fue 17 ± 1 kcal mol⁻¹, en buen acuerdo con el valor experimental (16,3 kcal mol⁻¹), calculado a partir de las entalpias de formación de CH₃SH, Cl, CH₃S y HCl [37]. También coinciden con los valores calculados anteriormente por Wilson y Hirst (-17,1 kcal mol⁻¹) y Wang y Col. (-14,6 kcal mol⁻¹)[11] calculados a un nivel de teoría MP2(full)/6-311G(2d,p) y CCSD(T)/6-311+G(d,p)//MP2 respectivamente.

Tabla 3. Entalpia de reacción para la reacción $CH_3SH + Cl \rightarrow CH_3S^* + HCl$ (kcal/mol). Comparación entre el valor determinado experimentalmente y valores calculados computacionalmente a diferentes niveles de teoría.

Método	Base	$\Delta H_R^{0K^a}$	Desv
Experimental	$CH_3SH + Cl \rightarrow CH_3S^* + HCl^a$	-16,289	0,000
M06-D3	6-31G (dp)	-16,745	0,456
	6-311G (2df,2dp)	-18,106	1,817
	pc-2	-17,781	1,492
	pc-3	-17,896	1,607
	cc-pVTZ	-17,734	1,445
	cc-pVQZ	-17,811	1,522
BMK	6-31G (dp)	-16,525	0,236
	6-311G (2df,2dp)	-18,075	1,785
	pc-2	-17,460	1,171
	pc-3	-17,853	1,563
	cc-pVTZ	-17,755	1,465
	cc-pVQZ	-17,802	1,513
ω B97XD	6-31G (dp)	-16,451	0,162
	6-311G (2df,2dp)	-18,003	1,714
	pc-2	-17,503	1,213
	pc-3	-17,865	1,575
	cc-pVTZ	-17,612	1,322
	cc-pVQZ	-17,756	1,467
CBS-QB3		-17,578	1,289
G4		-16,979	0,690
MP2(full) ^b	6-311G (2d,p)	-17,100	0,811
CCSDT//MP2 ^c	6-311+G (d,p)	-14,570	1,720

^a Ref. [37] ^b Ref. [34]. ^c Ref. [11] *kcal/mol

De la **Tabla 3** se puede observar como la base doble- ζ de Pople (6-31G(d,p)) es la que se acerca más al valor experimental, con los tres métodos DFT, a pesar de ser la base de menor tamaño entre las elegidas para este trabajo. El buen acuerdo de los valores

calculados en este trabajo a nivel DFT, con el resultado experimental y los obtenidos a mayor nivel de teoría, es evidencia de la capacidad que tienen estos métodos DFT para predecir propiedades termoquímicas incluso con funciones de base de poco tamaño y que son convenientes para el cálculo de este tipo de sistemas en los que la descripción apropiada de interacciones no covalentes es crucial para obtener resultados relevantes.

Los métodos compuestos usados también mostraron ser apropiados para este sistema con errores menores a 2 kcal/mol, el método G4 es el que mejor reprodujo el valor experimental, con una diferencia de menos de 1 kcal/mol.

4.2. Constante de Velocidad Teórica

Los resultados termodinámicos de los canales de abstracción de hidrógeno en la reacción CH₃SH+Cl, y los estudios computacionales y experimentales previos [8,33,35] proponen que la formación del complejo prereactivo CR1 es la etapa fundamental de la reacción. Para calcular el coeficiente de captura (formación del complejo) se tomó como coordenada de reacción la variación en la distancia internuclear entre los átomos de azufre y cloro (S-Cl).

Se tomaron 50 puntos desde la distancia internuclear de ~2,6 Å (distancia S-Cl en CR1) hasta ~5,6 Å y 70 puntos de ~2,6 Å a ~7,6 Å. A fin de evaluar el cambio en el valor de la constante de velocidad al aumentar el tamaño de la coordenada de reacción. Un ejemplo de la superficie obtenida se muestra en la **Figura 5**.

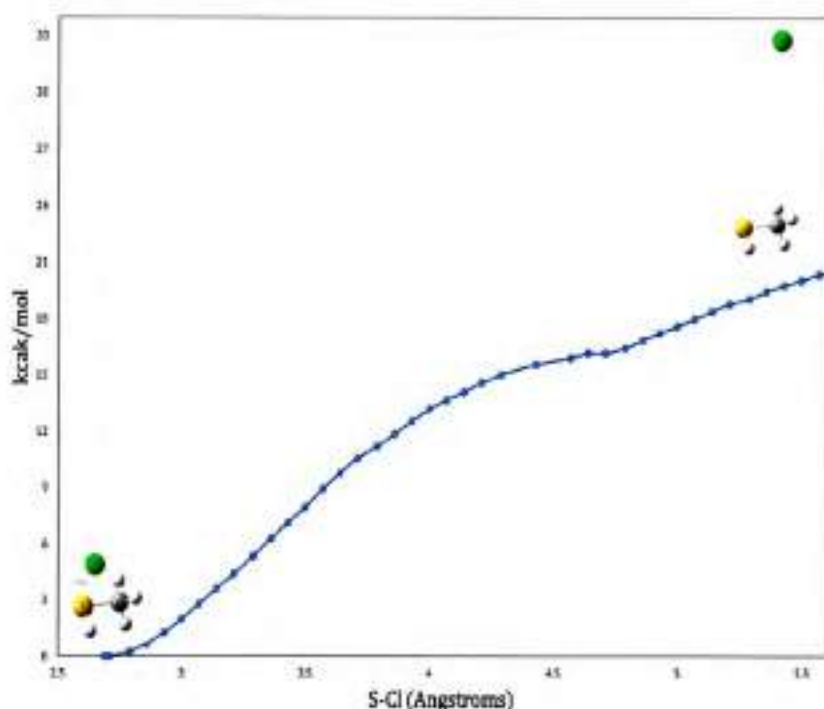


Figura 5. Gráfico de energía relativa en función de la distancia de la coordenada S-Cl en el complejo prereactivo a nivel de teoría ω B97XD/6-31G(d,p).

Las constantes rotacionales, las frecuencias vibracionales y la energía con corrección por ZPE de los puntos en la coordenada de reacción para la formación del complejo prereactivo se obtuvieron a nivel de teoría DFT/6-31G(d,p) (DFT = BMK, M06-D3 y ω B97XD), CBS-QB3 y G4. Estos valores se usaron para calcular el coeficiente de velocidad de captura con el código ktools de Multiwell [27].

Las constantes de velocidad de captura CVTST obtenidas, fueron convertidas a constantes de velocidad de reacción mediante los respectivos equilibrios, en base al planteamiento de Troe para los equilibrios de reacciones bimoleculares que involucran formación de complejos mediante estados de transición 'loose' para en canal de entrada [9]:

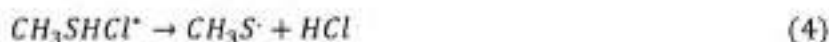
La formación del complejo prereactivo en una reacción bimolecular es gobernada por tres pasos, la formación del complejo, con constante de velocidad k_{ass} ,



La redisociación del complejo con constante de velocidad $k_{diss,r}$



Y la reacción del complejo hacia productos, con constante de velocidad $k_{diss,f}$ que compite con (3).



Como las ecuaciones (2) y (3) están acopladas por reversibilidad microscópica, las tres etapas son sujeto de la teoría de velocidad unimolecular. Formalmente la reacción global tiene la siguiente forma

$$-\frac{d[CH_3SH]}{dt} = \frac{d[CH_3S]}{dt} = k_{ass} \left[\frac{k_{diss,f}}{k_{diss,r} + k_{diss,f}} \right] [CH_3SH][Cl] = k[CH_3SH][Cl] \quad (5)$$

Donde la velocidad máxima es dada por la velocidad de asociación (k_{ass}), y las velocidades entre los corchetes denotan la fracción de complejos que completaron la reacción satisfactoriamente vía (4) sobre la redisociación vía (3).

El proceso se simplifica cuando $k_{diss,f} \gg k_{diss,r}$ en la ecuación (5). La reacción hacia productos es mucho más rápida que la redisociación del complejo, de esta manera el proceso es 'controlado por asociación'. Estos procesos son llamados procesos de captura, que coinciden con la recombinación a alta presión donde la estabilización de CH₃SHCl* es lo suficientemente rápida de tal manera que el proceso es controlado por asociación [9]. En este caso la relación

$$\frac{k_{diss,f}}{k_{diss,r} + k_{diss,f}} \approx 1 \quad (6)$$

En este sentido, Cheng y colaboradores en sus experimentos de emisión en el infrarrojo con resolución rotacional de HCl en el sistema de reacción CH₃SH+Cl [33]

encontraron que una gran fracción de la energía disponible es depositada en el HCl, produciendo un HCl excitado vibro-rotacionalmente, y sugieren que el aducto debe ser de vida muy corta de manera que no haya redistribución de la energía en los modos de CH₃SH.

Inicialmente la constante de velocidad de reacción del complejo CR1 hacia productos ($k_{dis, \gamma}$) también fue calculada usando el código ktools, en este caso se usaron las geometrías en la zona del estado de transición (curvatura) obtenidas por medio del análisis IRC del estado de transición TS1. Pero, ya que el valor obtenido para ($k_{dis, \gamma}$) no afecta el valor de la constante global, por cuestión de tiempo de cálculo, la disociación hacia productos también se calculó usando la expresión de la teoría canónica del estado de transición:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \left(\frac{RT}{p^\ddagger} \right) e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad [25](7)$$

En la **Tabla 4** se muestran los resultados obtenidos para la constante de velocidad calculada a 298K a diferentes niveles de teoría, el valor obtenido está en buen acuerdo con los reportados experimentalmente por Mellouki y Col $k = (1,1 \pm 0,4) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [36], Nicovich y Col. $k = (1,9 \pm 0,8) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [8], Nesbitt y Col. $k = (1,8 \pm 0,4) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [35] y la obtenida indirectamente por Cheng y Col. $k = (2,93 \pm 0,13) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [33], que está un poco por encima de los valores reportado previamente.

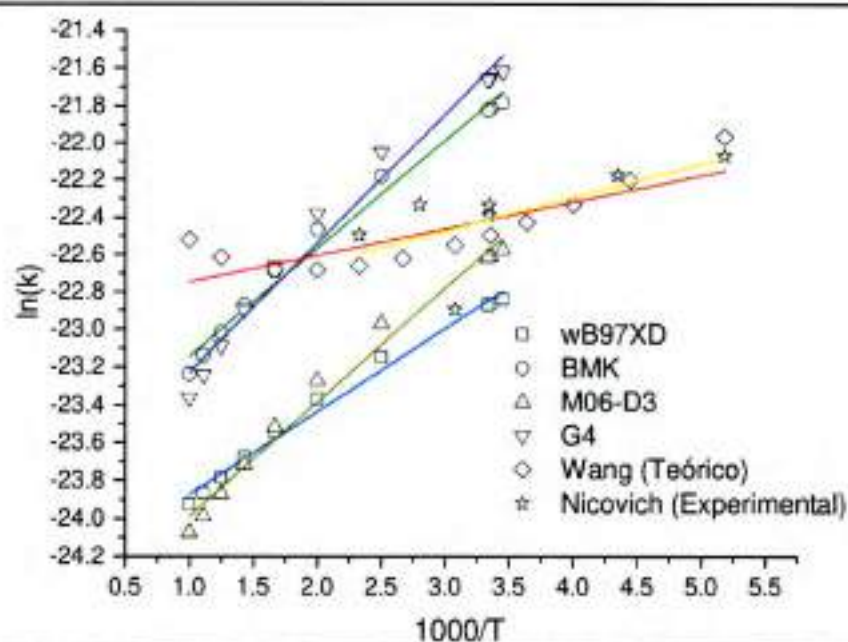
El valor calculado también está en buen acuerdo con el calculado teóricamente por Wang y Col. $k_{298K} = 1,7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}$ utilizando las metodologías TST, ICVT y ICVT/SCT usando el software POLYRATE [38] aun nivel de teoría dual CCSD(T)/6-311+G//MP2/6.3111+G(d,p).

Tabla 4. Constantes de velocidad calculadas computacionalmente para los procesos involucrados en la reacción de CH₃SH + Cl a 298K. a diferentes niveles de teoría.

Método	k_{arr}^*	$k_{\text{dis},T}^*$	ΔG^\ddagger ^a	$k_{\text{dis},T}^*$	k_{rxn}^*
CBS-QB3	$5,19 \times 10^{-11}$	8,44	-3,067	$2,66 \times 10^{11}$	$5,19 \times 10^{-11}$
	$3,84 \times 10^{-12}$	1,34			$3,84 \times 10^{-12}$
G4	$3,94 \times 10^{-10}$	$6,35 \times 10^1$	-0,789	$5,59 \times 10^9$	$3,94 \times 10^{-10}$
	$4,29 \times 10^{-10}$	$6,90 \times 10^1$			$4,29 \times 10^{-10}$
M06	$1,69 \times 10^{-10}$	$8,71 \times 10^{-1}$	-4,606	$3,57 \times 10^{12}$	$1,69 \times 10^{-10}$
	$1,52 \times 10^{-10}$	$7,83 \times 10^{-1}$			$1,52 \times 10^{-10}$
BMK	$3,36 \times 10^{-10}$	$5,67 \times 10^{-1}$	-2,016	$3,25 \times 10^9$	$3,36 \times 10^{-10}$
	$3,83 \times 10^{-10}$	$6,46 \times 10^{-1}$			$3,83 \times 10^{-10}$
ω B97XD	$1,17 \times 10^{-10}$	$2,19 \times 10^1$	-1,510	$1,92 \times 10^{10}$	$1,17 \times 10^{-10}$
	$1,47 \times 10^{-10}$	$2,73 \times 10^1$			$1,47 \times 10^{-10}$

^a kcal/mol -- ^b Calculada en ktools -- ^c cm³ molécula⁻¹ s⁻¹

Ya que la constante de velocidad fue calculada en un intervalo de temperatura entre 290-1000K se determinó gráficamente la expresión de Arrhenius para cada método y se compararon con las obtenidas experimental y teóricamente, por Nicovich y Col. [8] y Wang. Y Col. [11], respectivamente (Figura 6).

**Figura 6.** Gráfico de Arrhenius de las constantes de velocidad calculadas teóricamente en el intervalo de temperatura entre 290-1000K. comparación con los valores informados anteriormente.

Las siguientes expresiones de Arrhenius han sido obtenidas del ajuste lineal de los datos presentados en la **Figura 6**:

$$k_{\omega B97XD} = (2,76 \pm 0,03) \times 10^{-11} \exp^{(438 \pm 17)/T} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{BHK}} = (4,96 \pm 0,06) \times 10^{-11} \exp^{(580 \pm 24)/T} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{M06-D3}} = (2,08 \pm 0,06) \times 10^{-11} \exp^{(603 \pm 27)/T} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{GA}} = (4,08 \pm 0,08) \times 10^{-11} \exp^{(691 \pm 37)/T} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

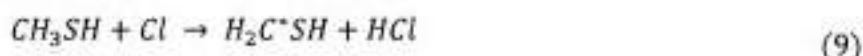
$$k_{\text{Wang}} = (1,14 \pm 0,06) \times 10^{-10} \exp^{(142 \pm 28)/T} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{Nucovich}} = (1,01 \pm 0,06) \times 10^{-10} \exp^{(179 \pm 92)/T} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Se puede observar que la reacción de $\text{CH}_3\text{SH} + \text{Cl}$ tiene una dependencia inversa con la temperatura, como había sido reportado anteriormente. Entre los métodos usados para calcular el coeficiente de velocidad en esta tesis, CBS-QB3 fue el que más se alejó del valor experimental, mientras los funcionales ωB97XD y M06-D3, ambos corregidos por dispersión e interacciones no covalentes fueron los que mejor reprodujeron los valores experimentales y los calculados computacionalmente a un nivel de teoría *ab initio*. Es probable que, si se usa una función de base de mayor tamaño y se emplea una metodología más sofisticada para calcular la constante de velocidad, se puedan mejorar los resultados. No obstante, los valores obtenidos en esta tesis son prometedores en relación con el nivel de teoría usado.

4.3. Reacción de CH_3S^* y $\text{H}_2\text{C}^*\text{SH}$ con $^3\text{O}_2$. Termoquímica y Barreras de Reacción

En la oxidación iniciada por átomos de cloro, el primer paso es el proceso de abstracción de hidrógeno en MeSH , esta se puede dar tanto en el grupo SH, como en el grupo metilo de acuerdo con las siguientes reacciones:



En condiciones atmosféricas, los radicales R* formados en (8) y (9) reaccionaran rápidamente con oxígeno para formar radicales peroxilo (ROO*) que, dependiendo de las condiciones ambientales (atmósferas remotas o contaminadas) se pueden transformar por diferentes vías [39,40]:



Sin embargo, en el caso del MeSH debido a la reactividad del azufre con el oxígeno se pueden postular otros canales de reacción-descomposición. En este apartado se generaron los diagramas de energía potencial y se calcularon los parámetros termoquímicos para la reacción



En ausencia de otras especies, se estudian los canales abstracción de hidrógeno intramolecular e isomerización, así como las posibles vías para la formación de SO₂ usando el método M06-D3 [13,14]. Se emplearon las funciones de base doble y triple ζ de Jensen [19] y Duning [18]. Para comparar las energías se usaron los métodos CBS-QB3 [23] y G4 [24].

4.3.1. CH₃S* + ³O₂

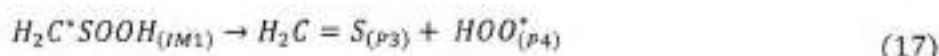
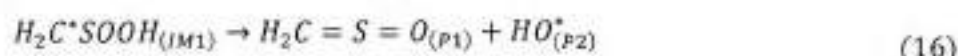
La formación de radical peroxi-tio-alquilo (CH₃SOO*) a partir de CH₃S* + O₂ es un proceso exotérmico sin barrera aparente (14). Se identifica como C1 cuando en la molécula

CH_3SOO^* los átomos O-O-S-C-H5 (ver **Figura 8**) están en el mismo plano y el ángulo diedro C-S-O-O es 0° .



Se propone que C1 pueden darse las siguientes transformaciones (**Figura 7**): (i) Abstracción de hidrógeno intramolecular del grupo metilo con la rotación en el ángulo diedro C-S-O-O para formar el intermediario IM1 (**Figura 8**), el cual se descompone en $\text{H}_2\text{C}=\text{S}=\text{O}$ (P1) y radical OH (P2). IM1 también podría descomponerse en $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$ (P3) y radical (HOO^*).

La barrera para la formación de IM1 es de ~ 27 kcal/mol respecto a $\text{H}_3\text{S}^* + \text{O}_2$ y ~ 10 kcal/mol relativo a los reactantes iniciales ($\text{CH}_3\text{SH} + \text{Cl}$) por lo que se espera que estas reacciones solo sean importantes a altas temperaturas (**Figura 7**).



(ii) reordenamiento interno de C1 para producir IM2 (**Figura 8**) en donde el átomo de azufre esta enlazado a los dos átomos de oxígeno, la descomposición de este intermediario produce radical H_3C^* (P5) y SO_2 (P6) (**Figura 8**), la barrera para este proceso es de ~ 15 kcal/mol respecto a $\text{H}_3\text{CS}^* + \text{O}_2$, pero está en promedio 2 kcal/mol por debajo de la línea de reactantes ($\text{CH}_3\text{SH} + \text{Cl}$) por lo que puede ser un canal importante para la formación de SO_2 y tal vez sea el mecanismo de degradación principal para la reacción global [41].



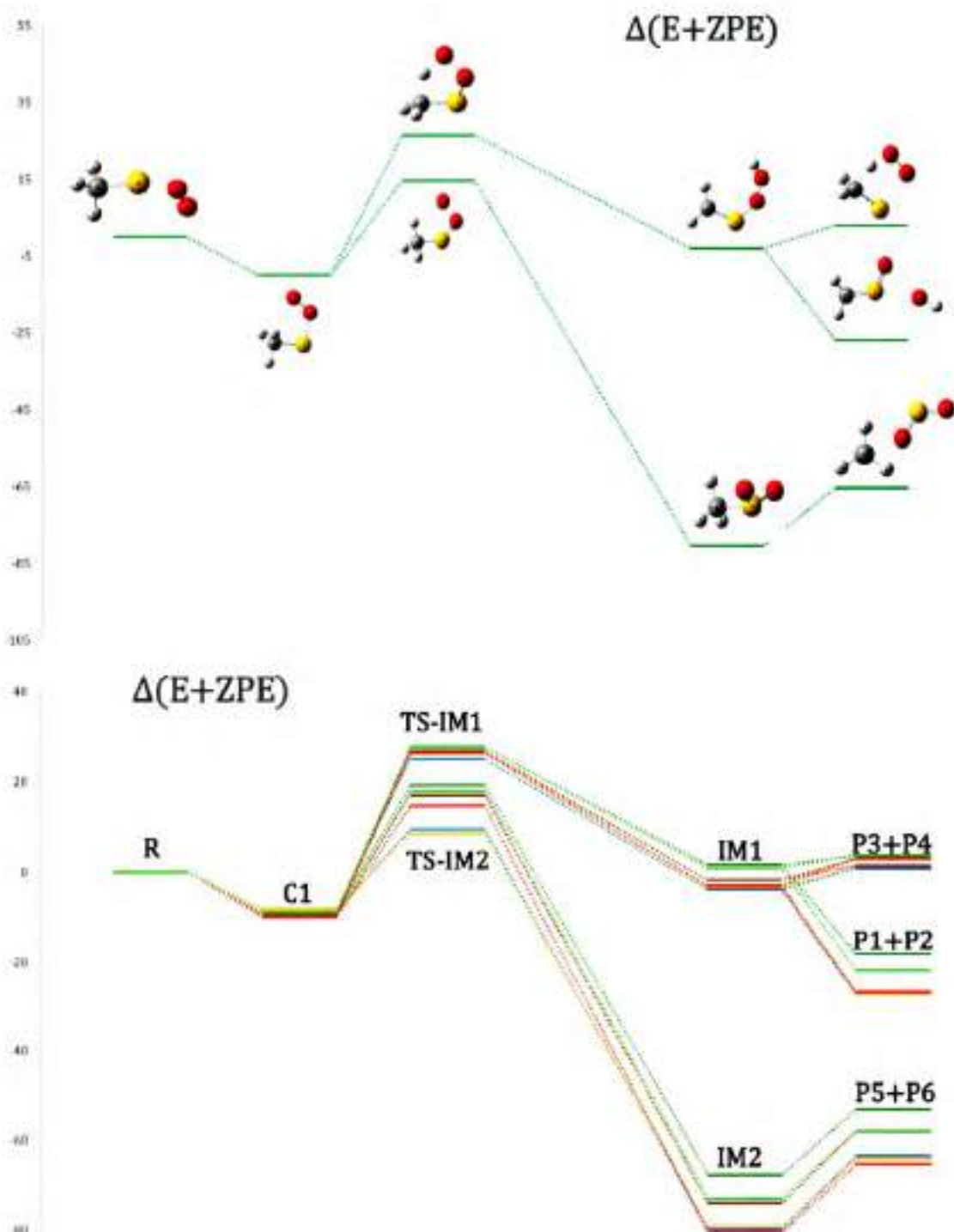


Figura 7. Diagrama de energía relativa a $H_3CS^* + O_2$ con corrección en el punto cero (ΔE_0) para descomposición del radical H_3CSOO^* . **Arriba:** Nivel de teoría M06-D3/pc-2. **Abajo:** comparación entre las funciones de base y método usados: CBS-QB3 (azul), G4 (amarillo), DFT = M06-D3: pc-2 (café), pc-3 (rojo), cc-pVTZ (verde oscuro), cc-pVQZ (verde claro).

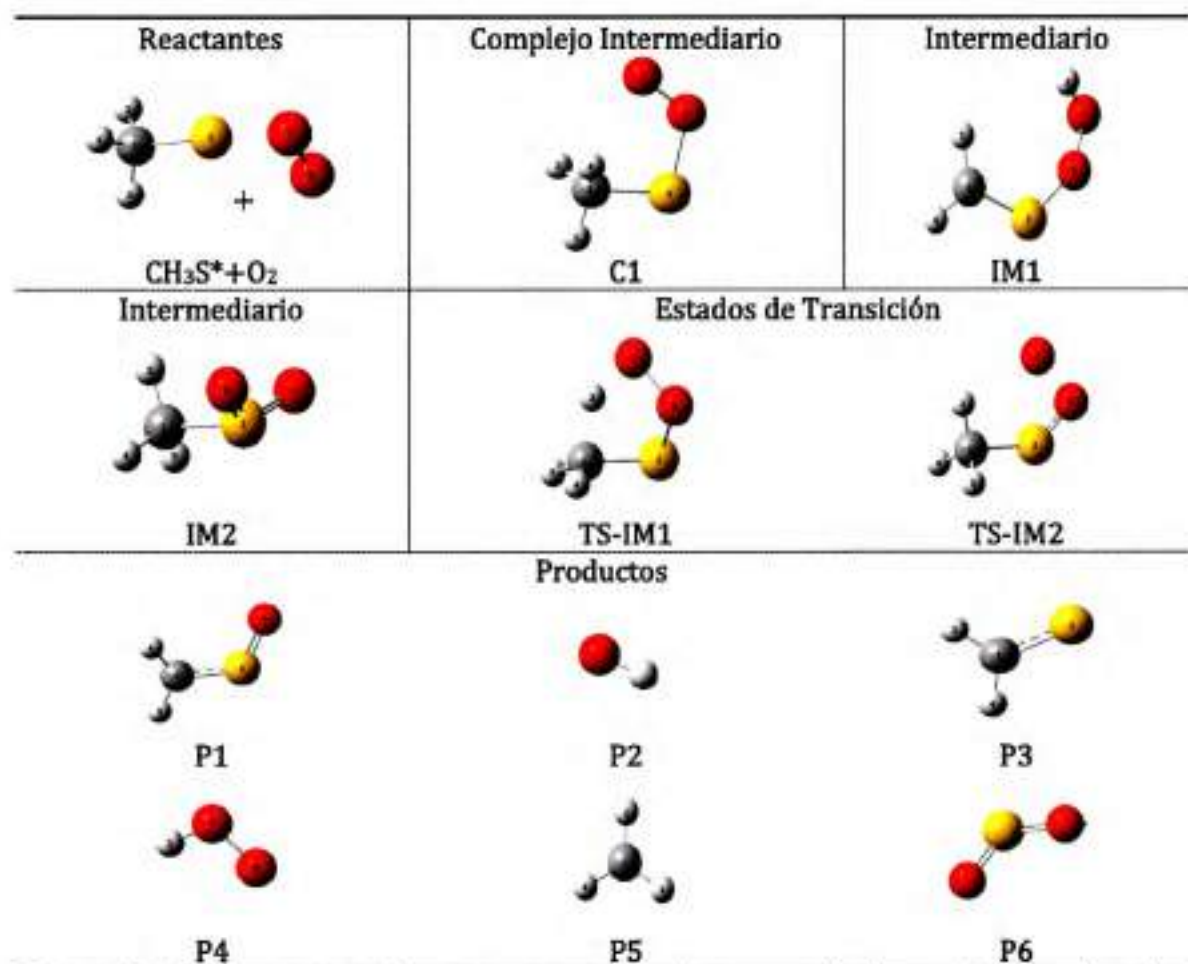


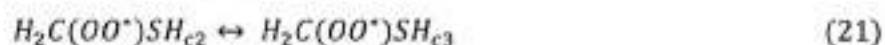
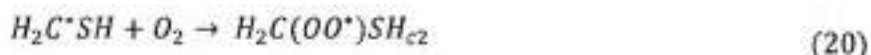
Figura 8. Moléculas optimizadas para reactantes, productos y estado de transición involucradas en la reacción del radical $\text{CH}_3\text{S}^* + \text{O}_2$, optimizados a nivel de teoría DFT con diferentes funciones de base.

4.3.2. $\text{H}_2\text{C}^*\text{SH} + ^3\text{O}_2$

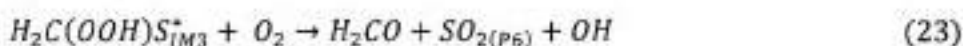
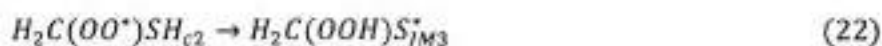
Aunque la reacción de abstracción de hidrógeno se da mayoritariamente por el canal de abstracción de hidrógeno en el grupo SH, se proponen los canales de descomposición del radical $\text{H}_2\text{C}(\text{OO}^*)\text{SH}$ formado en el canal de abstracción de hidrógeno en el grupo CH.

La adición de O_2 al átomo de carbono, centro del radical H_2CSH , procede sin barrera alguna. El intermediario formado $\text{H}_2\text{C}(\text{OO})\text{SH}$, tiene dos isómeros que se diferencian en el valor del ángulo diedro O-O-C-S: en C2 tiene un valor de $\sim (73^\circ)$ y en C3 $\sim (-72^\circ)$ ambas estructuras son casi idénticas en sus demás parámetros estructurales. Incluso, por una de las vías de descomposición conducen a los mismos productos. La diferencia entre C2 y C3

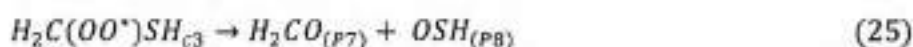
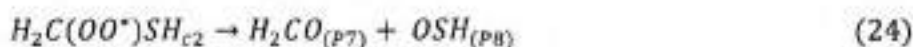
es menor de 1 kcal/mol y la barrera de isomerización es de tan solo ~3kcal/mol e involucra la rotación en el enlace C-O.



Para C2 se propusieron dos vías de descomposición, la primera a través de un estado de transición (TS-IM3) que tiene una barrera clásica de ~(- 2 kcal/mol) respecto a H₂CSH+ O₂ y de ~(-19 kcal/mol) respecto a reactantes para la abstracción de hidrógeno intramolecular en el grupo SH por el oxígeno radical, este canal produce el intermediario IM3 (H₂C(OOH)S*), este intermediario puede reaccionar nuevamente con O₂ para producir formaldehído (H₂CO), dióxido de azufre (SO₂) y radical OH.



El reordenamiento en C2 a través del TS-1, produce un intermediario cíclico C-O-O-S, que se rompe entre C-S y O-O y produce H₂CO (P7) y HSO (P8). La barrera para este proceso es ~24 kcal/mol respecto a H₂CSH+ O₂ y de ~7 kcal/mol respecto a reactantes, por lo que este proceso solo será importante a altas temperaturas o procesos de combustión [42]. TS-1 y TS-3 son isoenergéticos y generar los mismos productos, la única diferencia entre ambos en la orientación del hidrógeno en el grupo SH (ver **Figura 10**).



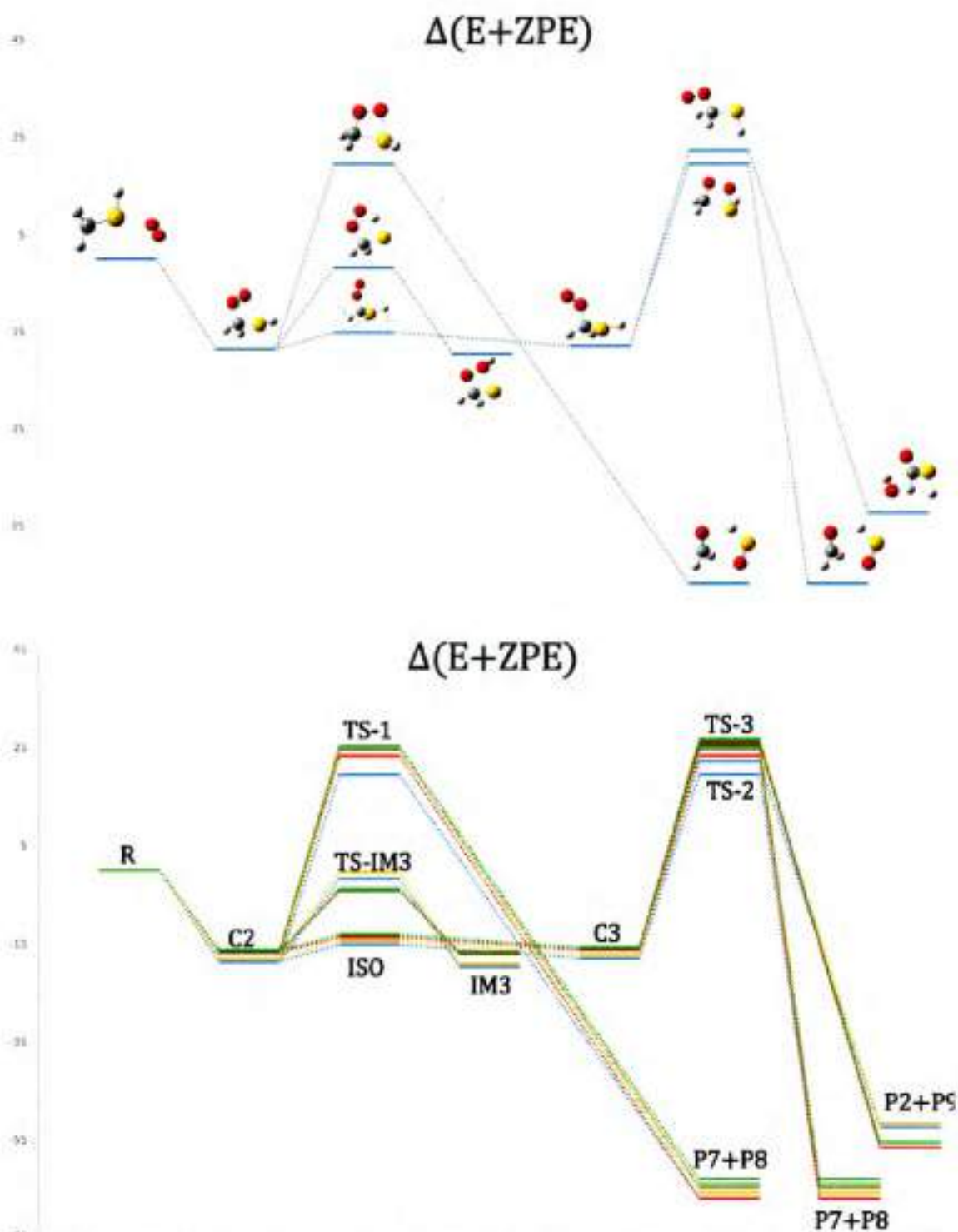


Figura 9. Diagrama de energía relativa a $H_2C(OO)SH + O_2$ con corrección en el punto cero (ΔE_0) para descomposición del radical $H_2C(OO)SH$. **Arriba:** Nivel de teoría M06-D3/pc-2. **Abajo:** comparación entre las funciones de base y método usados: CBS-QB3 (azul), G4 (amarillo), DFT = M06-D3: pc-2 (café), pc-3 (rojo), cc-pVTZ (verde oscuro), cc-pVQZ (verde claro).

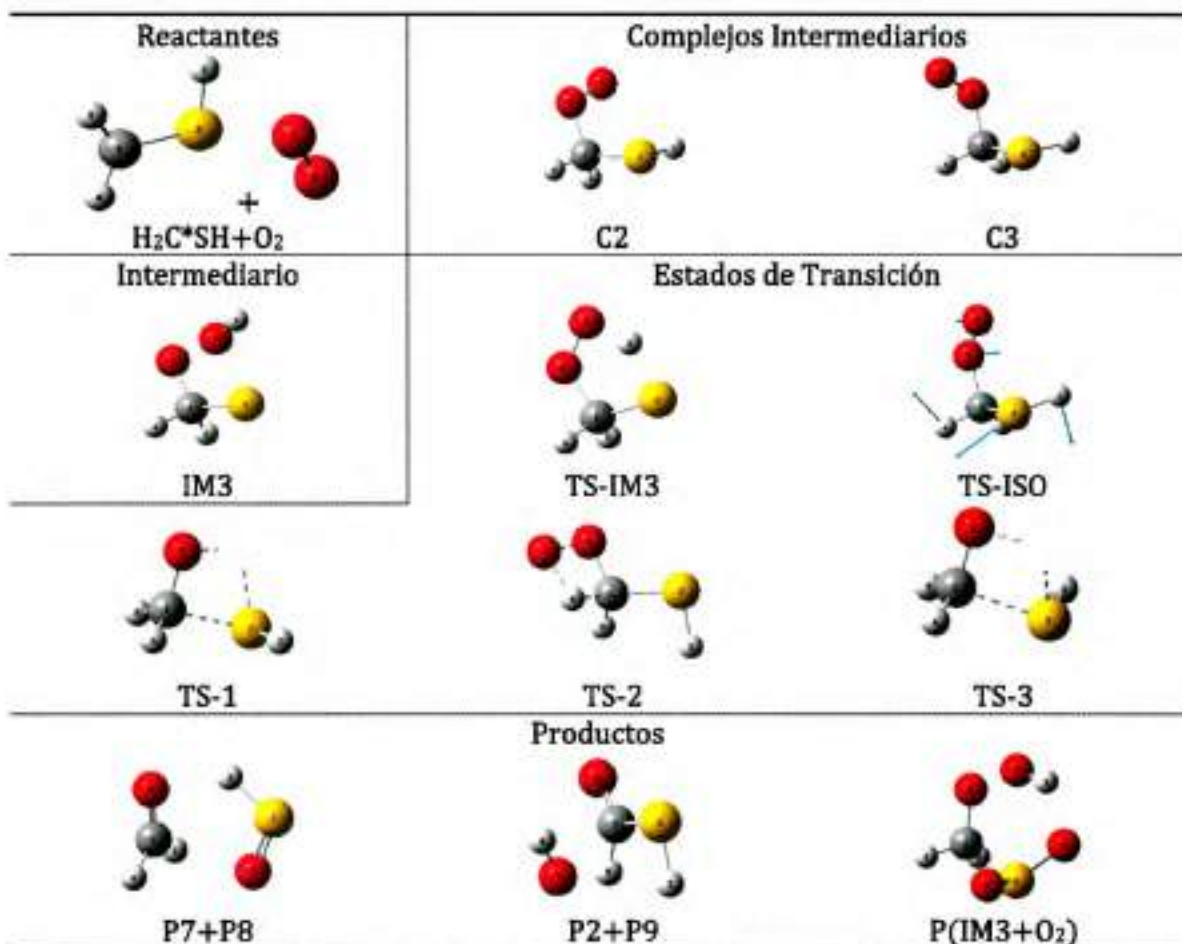
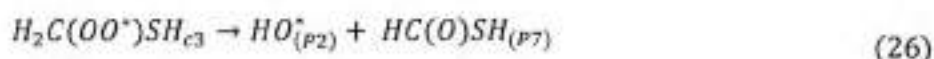


Figura 10. Moléculas optimizadas para reactantes, productos y estado de transición involucradas en la reacción del radical $H_2C^*SH + O_2$. Optimizados a nivel de teoría DFT con diferentes funciones de base.

La abstracción intramolecular de hidrógeno en C3 a través de TS-2 genera radical OH(P2) y HC(O)SH (P9), la barrera para este proceso es ~ 25 kcal/mol y ~ 7 kcal/mol respecto a $H_2CSH + O_2$ y reactantes respectivamente, si se proporciona energía suficiente para sobrepasar esta barrera como en condiciones de alta temperatura o reacciones de combustión, este canal puede llegar a ser importante ya que la entalpía para la reacción global es $\sim (-70$ kcal/mol).



En la **Tabla 5** se resumen los resultados de las entalpías de reacción y las barreras clásicas involucradas para las oxidaciones posteriores a la abstracción de hidrógeno en el sistema $\text{CH}_3\text{SH} + \text{Cl}$:

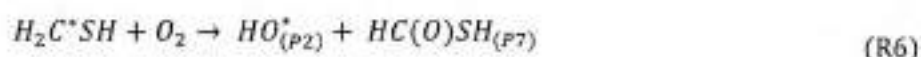
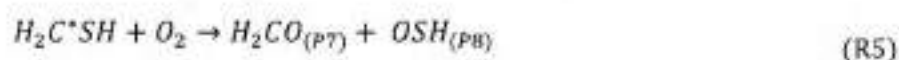
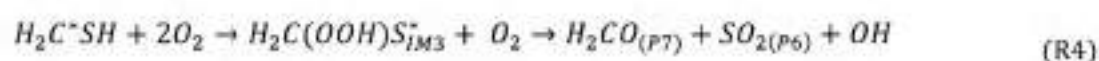
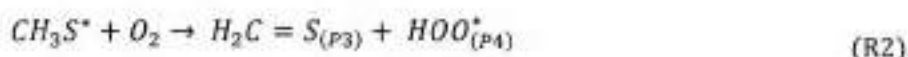
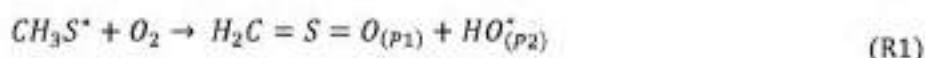


Tabla 5. Entalpías de reacción y barreras clásicas para reacción con oxígeno de los radicales provenientes de la abstracción de hidrógeno en el sistema $\text{CH}_3\text{SH} + \text{Cl}$.

	CBS-QB3		G4		pc-2		pc-3		.cc-pVTZ		.cc-pVQz	
	ΔH_R^{OK}	E_a	ΔH_R^{OK}	E_a	ΔH_R^{OK}	E_a	ΔH_R^{OK}	E_a	ΔH_R^{OK}	E_a	ΔH_R^{OK}	E_a
(R1)	-45.1	8.6	-44.6	10.4	-41.3	10.1	-44.9	9.7	-36.0	11.1	-39.9	10.9
(R2)	-16.9	8.6	-15.9	10.4	-15.0	10.1	-15.1	9.7	-14.4	11.1	-14.3	10.9
(R3)	-91.8	-7.0	-92.2	-7.4	-89.9	0.4	-95.0	-2.1	-85.8	2.6	-91.0	1.1
(R4)	-113.8	-18.1	-111.2	-16.1	-106.9	-20.8	-113.1	-20.7	-101.9	-20.7	-105.7	-20.3
(R5)	-84.6	3.1	-80.1	7.4	-74.5	8.1	-78.8	6.7	-72.4	8.8	-73.7	8.6
(R6)	-69.9	5.74	-68.6	9.24	-74.3	9.20	-74.4	9.35	-73.2	9.80	-73.3	10.21

De la tabla se puede concluir que los mecanismos más favorecidos termodinámicamente van a ser en los que como producto final se forma el dióxido de azufre, sin importar si la abstracción de hidrógeno en la reacción principal se da en el grupo SH o en el grupo CH, en buen acuerdo con los resultados experimentales. Aunque las reacciones de abstracción de hidrógeno intramolecular son posibles, las barreras para estas reacciones

son muy altas y tal vez solo sean una vía de oxidación importante a altas temperaturas o en reacciones de combustión.

5. Conclusiones

Se optimizaron las frecuencias de todos los puntos estacionarios identificados para la reacción de MeSH + Cl. Se encontró una estructura para el complejo prereactivo (CR1) en donde los átomos de Cl y azufre se encuentran a $\sim 2,6$ Å de distancia internuclear. Este complejo es reactivo para el canal de abstracción de hidrógeno en el grupo SH. Se propusieron 3 estados de transición: dos para las abstracciones de hidrógeno en los grupos SH y CH (TS1 y TS2, respectivamente), y un tercer estado de transición (TS0) para la abstracción de hidrógeno en CH desde el complejo CR1. En vista de la poca diferencia entre los estados de transición TS1 y TS2 en los valores de energía y barreras clásicas de reacción determinados en este trabajo, se propone que la abstracción en el grupo CH puede ocurrir a través de TS0, el cual está menos favorecido termodinámicamente comparado a TS1. Otra posible razón es que la abstracción en el grupo CH ocurre por TS2 vía abstracción directa, este canal puede verse desfavorecido respecto al canal de TS1 por la ausencia de un complejo prereactivo, pues la evidencia experimental propone que la reacción ocurre casi exclusivamente por el canal de abstracción en SH. Hubo un buen acuerdo con los valores obtenidos en este trabajo para las barreras y las entalpías de reacción respecto a los valores determinados teórica y experimentalmente informados en estudios previos, incluso a nivel bajo de teoría, especialmente con la función de base más chica.

Se calculó la constante de velocidad de captura o de formación del complejo prereactivo en un rango de temperatura de entre 290 y 1000K bajo la suposición de que este es el punto determinante para la velocidad de reacción, usando la teoría canónica del

estado de transición variacional usando el Software Multiwell. El valor obtenido está en el mismo orden de la constante de velocidad determinada experimentalmente y está en buen acuerdo con la calculada a nivel de teoría CCSD(T). Del gráfico de Arrhenius se observó que existe una dependencia negativa de la constante de velocidad calculada con la temperatura. Si bien los valores obtenidos para el factor pre- exponencial no son demasiado cercanos a el valor determinado experimentalmente, los resultados tienen buena coincidencia y son prometedores de acuerdo con el nivel de teoría usado.

En los radicales $\text{CH}_3\text{S}^\bullet$ y $\text{H}_2\text{C}^\bullet\text{SH}$, producidos luego de la abstracción de hidrógeno en la reacción principal ($\text{CH}_3\text{SH}+\text{Cl}$), fueron estudiados los mecanismos de reacción para la oxidación con oxígeno molecular. Todos puntos estacionarios involucrados en la reacción fueron optimizados al nivel de teoría M06-D3/pc-n ($n=2,3$), M06-D3/cc-pVnZ ($n=T$ y Q) y los métodos CBS-QB3 y G4. En total se estudiaron siete reacciones generales que ocurren mediante seis estados de transición, cuatro intermediarios y nueve productos. La adición de oxígeno al radical producido en la abstracción de hidrógeno sucede por un mecanismo sin barrera de reacción. Las reacciones suceden principalmente por abstracción de hidrógeno y reordenamientos intramoleculares. los canales más favorables son donde se produce como producto final dióxido de azufre (SO_2) en buen acuerdo con la evidencia experimental.

6. Referencias

- [1] S.N. Pandis, N.M. Donahue, B.N. Murphy, I. Riipinen, C. Fountoukis, E. Karnezzi, D. Patoullas, K. Skylakou, Introductory lecture: Atmospheric organic aerosols: insights from the combination of measurements and chemical transport models, *Faraday Discuss.* 165 (2013) 9–24.
- [2] R.J. Charlson, J.E. Lovelock, M.O. Andreae, S.G. Warren, Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate, *Nature.* 326 (1987) 655.
- [3] I. Faloon, Sulfur processing in the marine atmospheric boundary layer: A review and critical assessment of modeling uncertainties, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 2841–2854.
- [4] E.M. Knipping, D. Dabdub, Impact of chlorine emissions from sea-salt aerosol on coastal urban ozone, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 275–284.
- [5] L. Vereecken, D.R. Glowacki, M.J. Pilling, Theoretical Chemical Kinetics in Tropospheric Chemistry: Methodologies and Applications, *Chem. Rev.* 115 (2015) 4063–4114. doi:10.1021/cr500488p.
- [6] R. Atkinson, J. Arey, Atmospheric degradation of volatile organic compounds, *Chem. Rev.* 103 (2003) 4605–4638. doi:10.1021/cr0206420.
- [7] R.E. Stickel, J.M. Nicovich, S. Wang, Z. Zhao, P.H. Wine, Kinetic and mechanistic study of the reaction of atomic chlorine with dimethyl sulfide, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 9875–9883.
- [8] J.M. Nicovich, S. Wang, P.H. Wine, Kinetics of the reactions of atomic chlorine with H₂S, D₂S, CH₃SH, and CD₃SD, *Int. J. Chem. Kinet.* 27 (1995) 359–368. doi:10.1002/kin.550270407.
- [9] J. Troe, The Polanyi Lecture. The colourful world of complex-forming bimolecular reactions, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90 (1994) 2303. doi:10.1039/ft9949002303.
- [10] Á. González-Lafont, J.M. Lluch, Rate constants of gas-phase hydrogen abstraction reactions: A balance between the association and the abstraction dynamical bottlenecks, *J. Mol. Struct.*

THEOCHEM. 709 (2004) 35–43. doi:10.1016/j.theochem.2003.10.071.

- [11] Y.-X. Wang, X.-M. Duan, Q. Wang, L. Wang, J.-Y. Liu, C.-C. SUN, Direct ab initio Dynamics Studies on the Reaction of Methanethiol with Chlorine Atoms, *J. Theor. Comput. Chem.* 09 (2010) 265–277. doi:10.1142/S0219633610005669.
- [12] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, Gaussian 09 D. 01, Revis. A. 1 (2009).
- [13] Y. Zhao, D.G. Truhlar, The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function, *Theor. Chem. Acc.* 120 (2008) 215–241. doi:10.1007/s00214-007-0310-x.
- [14] S. Grimme, Density functional theory with London dispersion corrections, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 1 (2011) 211–228. doi:10.1002/wcms.30.
- [15] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 6615–6620.
- [16] A.D. Boese, J.M.L. Martin, Development of density functional for thermochemical kinetics, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 3405–3416. doi:10.1063/1.1774975.
- [17] M.M. Francl, W.J. Pietro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J. DeFrees, J.A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 3654–3665.
- [18] T.H. Dunning, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1007–1023. doi:10.1063/1.456153.
- [19] F. Jensen, Polarization consistent basis sets: Principles, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 9113–9125. doi:10.1063/1.1413524.
- [20] F. Jensen, T. Helgaker, Polarization consistent basis sets. V. The elements Si–Cl, *J. Chem. Phys.*

121 (2004) 3463–3470. doi:10.1063/1.1756866.

- [21] K.L. Schuchardt, B.T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T.L. Windus, Basis set exchange: a community database for computational sciences, *J. Chem. Inf. Model.* 47 (2007) 1045–1052.
- [22] B.P. Pritchard, D. Altarawy, B.T. Didier, T.D. Gibson, T.L. Windus, A New Basis Set Exchange: An Open, Up-to-date Resource for the Molecular Sciences Community, *J. Chem. Inf. Model.* (2019).
- [23] G.P.F. Wood, L. Radom, G.A. Petersson, E.C. Barnes, M.J. Frisch, J.A. Montgomery, A restricted-open-shell complete-basis-set model chemistry, *J. Chem. Phys.* 125 (2006). doi:10.1063/1.2335438.
- [24] L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari, Gaussian-4 theory, *J. Chem. Phys.* 126 (2007). doi:10.1063/1.2436888.
- [25] D.G. Truhlar, A.D. Isaacson, B.C. Garrett, Generalized transition state theory, *Theory Chem. React. Dyn.* 4 (1985) 65–137.
- [26] D.G. Truhlar, B.C. Garrett, Variational transition state theory, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 35 (1984) 159–189.
- [27] J.R. Barker, T.L. Nguyen, J.F. Stanton, C. Aieta, M. Ceotto, F. Gabas, T.J.D. Kumar, C.G.L. Li, L.L. Lohr, A. Maranzana, MultiWell-2017ab Software Suite (University of Michigan, Ann Arbor, MI, 2017), (2019). <http://clasp-research.engin.umich.edu/multiwell/>.
- [28] J.R. Barker, Multiple-Well, multiple-path unimolecular reaction systems. I. MultiWell computer program suite, *Int. J. Chem. Kinet.* 33 (2001) 232–245.
- [29] J.R. Barker, Energy transfer in master equation simulations: A new approach, *Int. J. Chem. Kinet.* 41 (2009) 748–763.
- [30] G.B. Bacskay, A quadratically convergent Hartree–Fock (QC-SCF) method. Application to closed shell systems, *Chem. Phys.* 61 (1981) 385–404.

- [31] A.G. Baboul, H.B. Schlegel, Improved method for calculating projected frequencies along a reaction path, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 9413–9417. doi:10.1063/1.475238.
- [32] H.O. Pritchard, *The quantum theory of unimolecular reactions*, Cambridge University Press Cambridge, 1984.
- [33] S.S. Cheng, Y.J. Wu, Y.P. Lee, Reaction dynamics of Cl+CH₃SH: Rotational and vibrational distributions of HCl probed with time-resolved Fourier-transform spectroscopy, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 1792–1800. doi:10.1063/1.1634558.
- [34] C. Wilson, D.M. Hirst, Ab initio study of the reaction of chlorine atoms with H₂S, CH₃SH, CH₃SCH₃ and CS₂, *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.* 93 (1997) 2831–2837. doi:10.1039/a701664f.
- [35] D.J. Nesbitt, S.R. Leone, Laser-initiated chemical chain reactions, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 1722–1732. doi:10.1063/1.439284.
- [36] A. Mellouki, J.L. Jourdain, G. Le Bras, Discharge flow study of the CH₃S + NO₂ reaction mechanism using Cl + CH₃SH as the CH₃S source, *Chem. Phys. Lett.* 148 (1988) 231–236. doi:10.1016/0009-2614(88)80305-1.
- [37] S.P. Sander, R.R. Friedl, D.M. Golden, M.J. Kurylo, R.E. Huie, V.L. Orkin, G.K. Moortgat, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb, M.J. Molina, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies Evaluation Number 14* (revised Feb. 2003), Publication JPL 02-25, Jet Propuls. Lab. Calif. Inst. Technol. Pasadena, CA. (n.d.).
- [38] J. Zheng, J.L. Bao, R. Meana-pañeda, S. Zhang, J. Benjamin, J.C. Corchado, Y. Chuang, P.L. Fast, W. Hu, Y. Liu, G.C. Lynch, K.A. Nguyen, C.F. Jackels, A.F. Ramos, B.A. Ellingson, V.S. Melissas, J. Villà, I. Rossi, E.L. Coitiño, J. Pu, T. V. Albu, A. Ratkiewicz, B.C. Garrett, A.D. Isaacson, *Polyrate* 17, (2017).
- [39] R. Atkinson, Rate constants for the atmospheric reactions of alkoxy radicals: An updated estimation method, *Atmos. Environ.* 41 (2007) 8468–8485.

doi:10.1016/j.atmosenv.2007.07.002.

- [40] A. Bossolasco, E.P. Faragó, C. Schoemaeker, C. Fittschen, Rate constant of the reaction between CH₃O₂ and OH radicals, *Chem. Phys. Lett.* 593 (2014) 7–13.
- [41] F. Jin, R. Asatryan, J.W. Bozzelli, Thermodynamic and kinetic analysis on the reaction of dimethyl sulfide radical with oxygen, *Int. J. Quantum Chem.* 112 (2012) 1945–1958. doi:10.1002/qua.23171.
- [42] Y.Z. Tang, Y.R. Pan, J.Y. Sun, H. Sun, R.S. Wang, DFT and ab initio study on the reaction mechanism of CH₂SH + O₂, *Theor. Chem. Acc.* 121 (2008) 201–207. doi:10.1007/s00214-008-0466-z.

Impacto Atmosférico de la Oxidación de COVS's Iniciada por Radicales OH, Átomos de Cl y Moléculas de O₃

1. Resumen

En este capítulo, se utilizaron los resultados cinéticos, mecanísticos y de identificación de productos de las reacciones estudiadas en los capítulos anteriores, para obtener parámetros del impacto ambiental causado por la emisión y posterior oxidación de COVS's iniciada por radicales atmosféricos.

Se determinó que el tiempo de residencia en la atmósfera de los COVS's estudiados varía de 2 a 6 horas respecto a radicales OH, aproximadamente 4 días respecto a átomos de Cl y entre 4 y 6 días con moléculas de O₃. Estos valores fueron calculados en base a las concentraciones promedio de estos oxidantes y sirven para evaluar el área geográfica en la que la emisión de los COVS's tendrá impacto. Los potenciales de formación de O₃ para los COVS's estudiados en este trabajo sugieren que estos aportarán significativamente a la formación de O₃ troposférico. Además, los potenciales de acidificación atmosférica de los COVS's estudiados en este trabajo son altos en comparación con otro tipo de compuestos, en buen acuerdo con los rendimientos de formación de SO₂ determinados experimentalmente.

2. Introducción

El estudio de la interacción de moléculas en fase gaseosa es interesante en sí mismo, se hace además especial por el reto que lleva consigo alcanzar las condiciones experimentales para simular estos procesos y la oportunidad de utilizar métodos computacionales para complementar los resultados. En el desarrollo de esta tesis se planteó como objetivo principal estudiar las oxidaciones en fase gaseosa de compuestos orgánico volátiles derivados de azufre (COVS's) iniciada por radicales atmosféricos, con el fin de obtener información que pueda ser utilizada para evaluar el impacto ambiental que puede llegar a tener la emisión y posterior oxidación atmosférica de estos contaminantes emitidos a la atmósfera. En este sentido, en este capítulo se usan los resultados obtenidos en los capítulos anteriores, para obtener parámetros que nos den una noción de las implicancias atmosféricas de la oxidación de AMS y AES iniciada por radicales OH, átomos de Cl y moléculas de O₃ y de sus productos de reacción.

3. Parámetros de Impacto Atmosférico

3.1. Tiempo de residencia Atmosférico

Una vez emitidos a la atmósfera los compuestos orgánicos volátiles reaccionan con los principales oxidantes atmosféricos, y dependiendo de la velocidad de reacción, así como de la concentración del oxidante promedio, el COV permanecerá mucho o poco tiempo en la atmósfera, y de estos dependerá el alcance de las repercusiones que traiga consigo la emisión de este compuesto.

El tiempo de residencia atmosférica o tiempo de vida media atmosférico (τ), se define como el tiempo requerido para que la concentración del COV decaiga hasta uno dividido en

Euler ($1/e$) de su valor inicial. Si se supone que, el decaimiento en la concentración del COV se debe únicamente al oxidante atmosférico "X", es decir:



La tasa de decaimiento del COV con el tiempo se puede expresar como:

$$\frac{d[COV]}{dt} = k_{cov} \times [X] \times [COV] \quad (2)$$

Donde, [COV] es la concentración del compuesto orgánico volátil de interés, k_{cov} el coeficiente de velocidad de la reacción de COV con el oxidante "X" y [X] la concentración del oxidante atmosférico "X" (X=OH, O₃ o Cl). Si la expresión obtenida en la ecuación (2) se integra en un intervalo (0, t) se obtiene:

$$\ln \frac{[COV]_0}{[COV]_t} = k_{cov} \times [X] \quad (3)$$

Cuando $[COV]_t = 1/e [COV]_0$, t va a ser el tiempo de residencia atmosférica (τ), es decir $t = \tau$, se puede obtener la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{1}{k_{cov} \times [X]} \quad (4)$$

Con la expresión obtenida en la ecuación (4) se calcula el tiempo de residencia en la atmósfera de un determinado compuesto orgánico volátil en relación con un oxidante atmosférico.

La concentración del oxidante atmosférico [X], es la concentración típica atmosférica y es medida experimentalmente, y sus valores están registrados en la bibliografía. Las concentraciones típicas de los oxidantes atmosférico usado en este trabajo son las siguientes:

- [OH], 2×10^6 radicales cm^{-3} [1]. Promedio de 12 horas, medidos durante el día.

- [Cl], 1×10^4 átomos cm^{-3} [2]. Promedio entre la capa límite marina y las zonas urbanas.
- [O₃], 7×10^{11} moléculas cm^{-3} [3]. Promedio de 24 horas.

3.2. Potencial de Creación Fotoquímica de Ozono

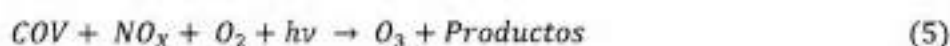
La contaminación que involucra a procesos de fotooxidación de COV's en presencia de luz solar y NO_x, se traduce en la formación de O₃ troposférico. Este O₃ se presenta como un compuesto nocivo e irritante que puede provocar innumerables problemas para la salud para el ser humano como para el normal desarrollo de plantas y animales.

Uno de los problemas que tiene graves consecuencias en la biósfera es el "smog fotoquímico". El mismo se produce por la formación de ozono (O₃) en las capas bajas de la atmósfera, este O₃ se denomina O₃ troposférico y es un contaminante secundario. El mismo se forma a partir de una reacción con luz solar en presencia de NO_x y compuestos orgánicos volátiles [4]. Esta reacción es más frecuente en verano, ya que la luz del sol es el iniciador de la reacción fotoquímica. El proceso de formación de smog fotoquímico involucra un conjunto de reacciones diferentes, que a su vez implican varios compuestos químicos actuando simultáneamente, en las que intervienen óxidos de nitrógeno "NO_x" (NO y NO₂), COV's y monóxido de carbono (CO) emitidos por automóviles, industrias, usinas eléctricas y compuestos de origen biogénicos emitidos por la vegetación [4,5].

En áreas urbanas de ciudades industrializadas y áreas rurales cercanas a grandes ciudades con condiciones meteorológicas estables (sin cambio vertical y con poca ventilación), el óxido nítrico (NO) y los COV's, productos comunes de las emisiones de origen antropogénico, se acumulan en la capa límite, y bajo la acción de radiación solar,

sufren una serie de transformaciones fotoquímicas que conducen a O_3 o a reservorios de éste, como compuestos carbonílicos y peroxi nitratos de acilo [4,6].

Evidentemente la formación de O_3 está estrechamente relacionada con las concentraciones de contaminantes primarios que dan lugar a la formación de este, como los NO_x y los COV's. El proceso global involucrado durante un episodio de contaminación fotoquímica y las reacciones que concluyen estos procesos pueden resumirse por medio de la reacción:



El concepto de "Potencial de Creación Fotoquímica de Ozono" (POCP, *Photochemical ozone creation potential*) que sirve para evaluar el potencial que tiene un dado compuesto orgánico volátil de producir una determinada cantidad de O_3 en los cinco días siguiente de su emisión, resulta conveniente ya que la gravedad de un episodio de *smog* fotoquímico se mide por la concentración de O_3 [7].

Los valores de POCP se presentan relativos a un compuesto de referencia, generalmente etileno (C_2H_4), que tiene un valor de POCP igual a 1,0. Es decir, el POCP un COV es la cantidad de O_3 que produce 1 gramo del COV, en los cinco días siguientes de su emisión, dividida por la que produce 1 gramo de etileno:

$$POCP_{COV} = \frac{\text{Aumento de } O_3 \text{ producido por 1 g de COV}}{\text{Aumento de } O_3 \text{ producido por 1 g de etileno}} \times 100 \quad (6)$$

Si bien los POCP se obtienen empleando detallados modelos fotoquímicos de la atmósfera, se ha propuesto la expresión en (7) [8] para estimar el POCP de un dado COV, indicando que dicha expresión presupone que una vez que ocurre la iniciación, el resto del proceso químico transcurre rápidamente.

$$POCP_{COV} = \left(\frac{28}{M_{COV}} \times \frac{n_{COV}}{6} \times 100 \right) \times \left(\frac{1 - e^{-k_{COV} \cdot [OH] \cdot t}}{1 - e^{-k_{C_2H_4} \cdot [OH] \cdot t}} \right) \quad (7)$$

Donde M_{COV} es el peso molecular del compuesto orgánico volátil, n_{COV} es el número de enlaces oxidables, k_{COV} es el coeficiente de velocidad de reacción con el radical OH, que es el que define la escala de tiempo en que comienza la secuencia de reacciones de oxidación del COV. Los valores 28, 6 y $k_{C_2H_4}$ son las correspondientes a las variables peso molecular, enlaces oxidables y coeficiente de velocidad con radicales OH para el etileno, y t es el tiempo subsiguiente a la emisión del COV y C_2H_4 [8,9]. Este índice es de gran utilidad para evaluar los potenciales cambios en la composición química y reactividad de la tropósfera, ante la introducción de compuestos orgánicos fotooxidables en la misma.

3.3. Potencial de Acidificación

Normalmente, el agua de lluvia no contaminada tiene un pH cercano a 5,6 como consecuencia de la reacción que tiene lugar entre las gotas de agua y el CO_2 atmosférico. Se habla de lluvia ácida cuando su pH es inferior a 5,6. En general, se admite que este fenómeno se debe a la incorporación y formación de compuestos ácidos a la atmósfera a partir de las emisiones (como partículas y gases) del parque automotor y de fuentes industriales, además de aquellos contaminantes que son emitidos por fuentes naturales como los procesos geológicos (erupciones volcánicas) y biológicos (emisiones derivadas de diferentes tipos de fermentación aeróbica y anaeróbica), incendios forestales y descargas eléctricas [10]. Dentro de los mencionados contaminantes ácidos que se emiten a la atmósfera debemos destacar los óxidos de azufre y de nitrógeno. La importancia relativa de la contribución de ácido sulfúrico (70%) y el ácido nítrico (30%) al contenido de la lluvia ácida responde a la mayor solubilidad en agua del SO_2 comparada con la del NO_2 [11].

Además, se debe destacar que el ácido clorhídrico (HCl) de origen natural (océanos, volcanes) también se presenta como un componente habitual de la lluvia.

Si bien, el H_2SO_4 , HNO_3 y HCl son las especies ácidas más relevantes en la atmósfera, debemos puntualizar que la oxidación troposférica de compuestos orgánicos volátiles que contienen Cl, F, N o S en sus estructuras químicas también podrían contribuir a la acidificación atmosférica, dado que generalmente producen especies de carácter ácido [12], que particularmente llegan a la tierra en procesos de deposición húmeda con capacidad de lavado muy elevada [12].

De manera análoga a la definición del POCP, un Potencial de Acidificación (AP, *Acidification potential*) puede ser definido como el número de potenciales equivalentes ácidos (H^+) por unidad de masa de un dado compuesto orgánico volátil con respecto al número de H^+ por unidad de masa del compuesto de referencia, siendo el SO_2 el gas propuesto de referencia. El número de potenciales equivalentes ácidos por COV puede ser obtenido sumando el número de átomos de Cl, F, N y 2 veces el número de átomos de S presentes en su estructura. Así, el AP para COV relativo al SO_2 está dado por:

$$AP_{COV} = \left(\frac{M_{SO_2}}{M_{COV}} \times \frac{n_{Cl} + n_F + n_N + 2 \cdot n_S}{2} \right) \quad (8)$$

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

4. Resultados y Discusión

4.1. Tiempo de residencia en la atmósfera

De los coeficientes de velocidad determinados se calcularon los tiempos de residencia atmosférica de *n*-propanotiol (*n*-PrSH), 2-butanotiol (2-BuSH), Alil Metil Sulfuro (AMS) y Alil Etil Sulfuro (AES), en relación con los radicales OH, átomos de Cl y moléculas de O₃, cuando fue posible (Tabla 1). El valor del coeficiente de velocidad de PrSH con radicales OH fue tomado la de bibliografía [13], y para los demás fueron usados los valores determinados en este trabajo. Igual es el caso de *n*-PrSH y 2-BuSH con moléculas de O₃, ya que estas reacciones suelen ser demasiado lentas y la contribución a la oxidación de estas moléculas con O₃ suele ser despreciable, no se determinaron en esta tesis y no se encuentra un valor disponible en la bibliografía.

Los compuestos orgánicos volátiles derivados de azufre estudiados en esta tesis, serán degradados en entre dos a cinco horas por radicales OH cerca de su punto de emisión. La reacción con radicales OH será el principal sumidero atmosférico de los COVS's estudiados en este trabajo. Para *n*-PrSH y 2-BuSH a los que se calculó también su tiempo de vida atmosférico con átomos de Cl, se propone que esta vía de degradación será importante en la capa límite marina o en ciudades altamente industrializadas en la que las concentraciones de átomos de Cl puede sobrepasar las concentraciones promedio, incluso podría competir con la degradación iniciada por radicales OH [14]. El tiempo de vida atmosférico de AMS y AES respecto a la oxidación con O₃ es de unos pocos días, pero al igual que *n*-PrSH y 2-BuSH, en condiciones diurnas el principal sumidero será la oxidación iniciada por radicales OH, la oxidación con O₃ podría ser importante durante la noche en ciudades altamente contaminadas.

4.2. Potencial de Creación Fotoquímica de Ozono





Los potenciales de creación fotoquímica de O_3 se calcularon en relación con el etileno usando la expresión (7) y se encuentran en la **Tabla 1**. Teniendo en cuenta que el valor para el etileno es 100, y los valores de todos los COVS's estudiados en este trabajo varían entre 67 y 73, es posible pensar que la contribución de estos COVS's a la formación fotoquímica de O_3 troposférico puede ser considerable, además, en los COVS's en que fue posible identificar los productos de reacción, se encontró formaldehído y aldehídos de cadena corta en rendimientos importantes. El formaldehído que presenta un POCP reportado de 119 [9], se ha propuesto anteriormente que los aldehídos de cadena corta son de las especies más reactivas e importantes en la fotoquímica de la tropósfera y en la formación de O_3 [15]. Si bien el valor de POCP es un valor estimativo, se espera que por su reactividad frente a radicales OH y por los productos de degradación encontrados, la química de los COVS's estudiados en esta tesis tengan un papel importante en la formación de O_3 troposférico, más aun en megaciudades donde la generación de materia orgánica de desecho (basuras) es bastante elevada, lo que puede dar lugar a concentraciones importantes de COVS's [16-18].

4.3. Potencial de Acidificación

Sin duda alguna, el principal interés que presenta el estudio de compuestos orgánicos volátiles derivados de azufre, es su tendencia a producir SO_2 , altamente relacionado con la acidificación de la atmósfera y eventos de lluvia ácida, como producto de su oxidación atmosférica. Es de esperar que los COVS tengan un potencial de acidificación alta como se presenta en la **Tabla 1**. En la degradación iniciada por átomos de Cl de *n*-PrSH si bien no fue posible identificar la formación de SO_2 , de acuerdo con el mecanismo postulado es muy probable que se forme, tal y como se determinó para la reacción de 2-BuSH con átomos de

Cl y radicales OH en las que el rendimiento para SO₂ fue superior a 50% para ambas reacciones y presenta un AP de 0,71, mientras que, para PrSH el AP es de 0,84. En el caso de AMS y AES, si bien el AP no es tan alto, en la oxidación iniciada por radicales OH los rendimientos para SO₂ fueron muy altos, es cierto que estos valores están sesgados por las condiciones experimentales (presencia de O₃) pero en atmósferas contaminadas estas condiciones son bastante probables, por lo que su potencial de acidificación (AP) podría ser incluso mayor. Es preciso aclarar que los valores reportados en la **Tabla 1** son únicamente estimaciones que nos sirven para proponer una tendencia, pero los procesos atmosféricos son mucho más complejos.

Tabla 1. Parámetros de impacto atmosférico para los COVS estudiados en este trabajo, tiempo de vida atmosférico (τ) debido a su reacción con radicales OH, átomos de Cl y moléculas de O₃, Potencial de creación de ozono (POCP) y potencial de acidificación (AP).

COVS	τ_{OH} (horas)	τ_{Cl} (días)	τ_{O_3} (días)	POCP	AP
 n-PrSH	2,62 ^b	4,88	-	67,49 ^c	0,84
 2-BuSH	5,40	4,65	-	72,53 ^c	0,71
 AMS	2,76	-	6,28	68,90 ^c	0,73
 AES	2,02	-	4,73	73,15 ^c	0,63

^a- k_x determinada en este trabajo. ^b- k_{OH} Ref. [13] ^c- $k_{C_2H_4+OH}$ Ref. [19]

5. Conclusiones

En este capítulo, con los resultados cinéticos y mecanísticos de las reacciones estudiadas se discutieron parámetros atmosféricos que nos permiten evaluar el impacto ambiental de la emisión de compuestos orgánicos volátiles de azufre. Estos compuestos luego de ser emitidos serán degradados cerca de su fuente de emisión en unas pocas horas por radicales OH. La degradación con átomos de Cl solo será competitiva en lugares con altas concentraciones de estos oxidantes atmosféricos, como la zona limítrofe marina y ciudades altamente industrializadas, mientras que la degradación con moléculas de O₃ solo será importante para compuestos insaturados.

Se calcularon los potenciales de creación fotoquímica de O₃ relativo a acetileno, basados en el POCP de acetileno (100). De acuerdo con los valores determinados para los COVS estudiados en este trabajo, es muy probable que estos aporten significativamente a la formación de O₃ troposférico. Además, los productos principales de degradación de los COVS, especialmente los aldehídos de cadena corta como acetaldehído tienen unos POCP altos, aumentando la relación de la degradación de los COVS estudiados en este trabajo con la formación de O₃ troposférico.

Tanto para los tioles como para los sulfuros de alilo estudiados en esta tesis, se propone la formación de SO₂ como uno de los productos principales de la oxidación atmosférica. Con excepción de las oxidaciones iniciadas por moléculas de O₃ de AMS y AES, en las que los rendimientos fueron bajos, los rendimientos de SO₂ siempre estuvieron por encima del 50%, en buen acuerdo con los valores calculados de AP presentados en la **Tabla 1**. Sin duda la acidificación de la atmósfera es una de las consecuencias principales de la emisión de compuestos orgánicos volátiles derivados de azufre, además de la capacidad para formar núcleos de condensación de nubes y la formación de aerosoles.

De acuerdo a los mecanismos de reacción postulados para la oxidación de COVS's iniciada por radicales atmosféricos, estos producirán principalmente SO₂, aldehídos de cadena corta y otros compuestos carbonílicos. El SO₂ es ampliamente conocido por su capacidad de acidificación de la atmósfera, por su participación en la formación de núcleos de condensación de nubes, afectando el balance radiativo y al afectar la calidad del aire puede estar relacionado a enfermedades pulmonares. Los aldehídos de cadena corta y compuestos carbonílicos pueden contribuir a la formación de compuestos peroxinitratos que actúan como reservorio de NO_x facilitando su transporte a través de la tropósfera, sumado a estos también pueden participar en la formación de aerosoles orgánicos secundarios.

6. Referencias

- [1] R. Hein, P.J. Crutzen, M. Heimann, An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle, *Global Biogeochem. Cycles*. 11 (1997) 43–76.
- [2] O.W. Wingenter, M.K. Kubo, N.J. Blake, T.W. Smith, D.R. Blake, F.S. Rowland, Hydrocarbon and halocarbon measurements as photochemical and dynamical indicators of atmospheric hydroxyl, atomic chlorine, and vertical mixing obtained during Lagrangian flights, *J. Geophys. Res. Atmos.* 101 (1996) 4331–4340. doi:10.1029/95JD02457.
- [3] J.A. Logan, Tropospheric ozone: Seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence, *J. Geophys. Res. Atmos.* 90 (1985) 10463–10482.
- [4] J.E. Figueruelo, M.M. Dávila, *Química física del ambiente y de los procesos medioambientales*, Reverté, 2004.
- [5] B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts Jr, *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications*, Elsevier, 1999.
- [6] M.E. Jenkin, Photochemical ozone and PAN creation potentials: Rationalisation and methods of estimation, AEA Technol. Plc, AEAT Rep. 4182 (1998) 003.
- [7] S.E. Manahan, *Introducción a la química ambiental*, Editorial Reverté, 2007.
- [8] R.G. Derwent, M.E. Jenkin, S.M. Saunders, M.J. Pilling, Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest Europe calculated with a master chemical mechanism, *Atmos. Environ.* 32 (1998) 2429–2441. doi:10.1016/S1352-2310(98)00053-3.
- [9] R.G. Derwent, M.E. Jenkin, N.R. Passant, M.J. Pilling, Photochemical ozone creation potentials (POCPs) for different emission sources of organic compounds under European conditions estimated with a Master Chemical Mechanism, *Atmos. Environ.* 41 (2007) 2570–2579.
- [10] D. Granados-Sánchez, G.F. López-Ríos, M.Á. Sánchez-Hernández, Acid rain and forest ecosystems, *Rev. Chapingo Ser. Ciencias For. y Del Ambient.* 16 (2010).

- [11] D. Granados Sánchez, G.F. López Ríos, M.Á. Hernández García, LA LLUVIA ÁCIDA Y LOS ECOSISTEMAS FORESTALES, Rev. CHAPINGO Ser. CIENCIAS For. Y DEL Ambient. XVI (2010) 187-206. doi:10.5154/r.rchscfa.2010.04.022.
- [12] F.A.A.M. de Leeuw, Assessment of the atmospheric hazards and risks of new chemicals: Procedures to estimate "hazard potentials," Chemosphere. 27 (1993) 1313-1328. doi:10.1016/0045-6535(93)90226-U.
- [13] P.H. Wine, R.J. Thompson, D.H. Semmes, Kinetics of OH reactions with aliphatic thiols, Int. J. Chem. Kinet. 16 (1984) 1623-1636. doi:10.1002/kin.550161215.
- [14] J.A. Thornton, J.P. Kercher, T.P. Riedel, N.L. Wagner, J. Cozic, J.S. Holloway, W.P. Dubé, G.M. Wolfe, P.K. Quinn, A.M. Middlebrook, B. Alexander, A large atomic chlorine source inferred from mid-continental reactive nitrogen chemistry, Nature. 464 (2010) 271-274. doi:10.1038/nature08905.
- [15] J. Calvert, A. Mellouki, J. Orlando, Mechanisms of atmospheric oxidation of the oxygenates, OUP USA, 2011.
- [16] M. Takaoka, K. Oshita, T. Iwamoto, T. Mizuno, Effect of co-managing organic waste using municipal wastewater and solid waste treatment systems in megacities, Water Sci. Technol. 69 (2014) 1159-1166.
- [17] T.G. Martínez, K.-R. Bräutigam, H. Seifert, The potential of a sustainable municipal waste management system for Santiago de Chile, including energy production from waste, Energy. Sustain. Soc. 2 (2012) 24.
- [18] A.K. Jha, C. Sharma, N. Singh, R. Ramesh, R. Purvaja, P.K. Gupta, Greenhouse gas emissions from municipal solid waste management in Indian mega-cities: A case study of Chennai landfill sites, Chemosphere. 71 (2008) 750-758.
- [19] K.H. Becker, H. Geiger, P. Weisen, Kinetic study of the OH radical chain in the reaction system OH + C₂H₄ + NO + air, Chem. Phys. Lett. 184 (1991) 256-261.

