

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE ASUNCIÓN**  
**Facultad de Ciencias Exactas y Naturales**  
Departamento de Química  
Maestría en Físicoquímica

**CINÉTICA Y MECANISMOS DE LAS REACCIONES  
DE OZONÓLISIS DE UNA SERIE  
DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES  
OXIGENADOS E INSATURADOS (COVOIS)  
EMPLEANDO DIFERENTES CÁMARAS  
DE SIMULACIÓN ATMOSFÉRICAS**

**ELIZABETH GAONA COLMÁN**

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,  
Universidad Nacional de Asunción, como requisito para la obtención  
del Grado de Máster en Físicoquímica con énfasis en Físicoquímica Ambiental

SAN LORENZO – PARAGUAY

JUNIO – 2013



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE ASUNCIÓN**  
**Facultad de Ciencias Exactas y Naturales**  
Departamento de Química  
Maestría en Físicoquímica

**CINÉTICA Y MECANISMOS DE LAS REACCIONES  
DE OZONÓLISIS DE UNA SERIE  
DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES  
OXIGENADOS E INSATURADOS (COVOIS)  
EMPLEANDO DIFERENTES CÁMARAS  
DE SIMULACIÓN ATMOSFÉRICAS**

**ELIZABETH GAONA COLMÁN**

Orientador: **Prof. Dra. MARÍA BELÉN BLANCO**  
Co-orientador: **Prof. Dr. MARIANO ANDRÉS TERUEL**  
Co-orientador: **Prof. Dra. NORMA CABALLERO**

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,  
Universidad Nacional de Asunción, como requisito para la obtención  
del Grado de Máster en Físicoquímica con énfasis en Físicoquímica Ambiental

SAN LORENZO – PARAGUAY

JUNIO – 2013

Datos Internacionales de Catalogación en la Publicación (CIP)  
DE LA BIBLIOTECA DE LA FACEN – UNA

**Gaona Colmán, Elizabeth**

Cinética y mecanismos de las reacciones de ozonólisis de una serie de compuestos orgánicos volátiles oxigenados e insaturados (Covois) empleando diferentes cámaras de simulación atmosféricas / Elizabeth Gaona Colmán.-- San Lorenzo: FACEN, 2013.

i-xiii, 101 h.; 30 cm.

Incluye bibliografías y anexos

Tesis (Máster en Fisicoquímica con énfasis en Fisicoquímica Ambiental). -- UNA. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, 2013.

1. Química. 2. Espectroscopía. 3. Reacciones químicas. 4. Ozonólisis. 5. Atmósfera. 6. Oxidantes atmosféricos. 7. Compuestos orgánicos. 8. COVs. 9. Tesis y disertaciones académicas. I. Título.

540/G16e

**CINÉTICA Y MECANISMOS DE LAS REACCIONES DE OZONÓLISIS  
DE UNA SERIE DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES  
OXIGENADOS E INSATURADOS (COVOIS) EMPLEANDO  
DIFERENTES CÁMARAS DE SIMULACIÓN ATMOSFÉRICAS**

ELIZABETH GAONA COLMÁN

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Asunción, como requisito para la obtención del Grado de Máster en Fisicoquímica con énfasis en Fisicoquímica Ambiental.

Fecha de aprobación: 27 de junio de 2013

**MESA EXAMINADORA**

**MIEMBROS:**

**Prof. Dra. María Belén Blanco**

*Universidad Nacional de Córdoba, Argentina*

**Prof. Dr. Luis Alfredo Kieffer**

*Universidad Nacional del Litoral, Argentina*

**Prof. Dr. Javier Alcides Galeano Sánchez**

*Universidad Nacional de Asunción, Paraguay*

**Prof. MSc. Héctor Agustín Corrales Compagnucci**

*Universidad Nacional de Asunción, Paraguay*

**Prof. MSc. Hugo Arnulfo Rojas Rojas**

*Universidad Nacional de Asunción, Paraguay*

Aprobado y catalogado por la Dirección de Postgrado de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Asunción, en fecha 27 de agosto de 2013.

**Prof. Dr. Javier Alcides Galeano Sánchez**  
Director de Postgrado, FACEN – UNA

*Dedicado a  
mi familia.*

## AGRADECIMIENTOS

Especial agradecimiento a la Dra. Norma Caballero, por haberme hecho conocer el ámbito científico a través de su iniciativa de propuesta del proyecto de Maestría en Fisicoquímica, y al mismo tiempo ser mi co-tutora de tesis.

Especial agradecimiento a la Dra. María Belén Blanco y al Dr. Mariano Teruel por ayudarme con toda la elaboración de la tesis, transferirme sus conocimientos científicos de la Química Atmosférica, así también les agradezco la amabilidad, consejos y ayudas brindadas durante las estadías tanto en Alemania como en Argentina.

Al Dr. Iustinian Bejan por su ayuda en la realización de los productos de reacción mediante el uso de PTR-TOF-MS.

Al Dr. Ian Barnes por su colaboración en el análisis y discusión de los mecanismos y productos de reacción.

Al MSc. Danilo Fernández por ayudar siempre con cursos y consejos de elaboración de tesis y facilitarnos las referencias bibliográficas.

Al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACYT) por financiarme la Maestría.

A la AUGM, por otorgarme la estadía de investigación en Córdoba, Argentina a través del programa de movilidad de posgrado.

A mi familia por comprenderme y apoyarme siempre en todo, un especial agradecimiento a Tía Tere por sus consejos y ayuda para mi viaje.

A Cynthia, Nadia, Viviana, Liz y Lourdes por toda ayuda recibida durante el transcurso de la Maestría.

# CINÉTICA Y MECANISMOS DE LAS REACCIONES DE OZONÓLISIS DE UNA SERIE DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES OXIGENADOS E INSATURADOS (COVOIS) EMPLEANDO DIFERENTES CÁMARAS DE SIMULACIÓN ATMOSFÉRICAS

Autor: ELIZABETH GAONA COLMÁN

Orientador: Prof. Dra. MARÍA BELÉN BLANCO

Co-orientador: Prof. Dr. MARIANO A. TERUEL

Co-orientador: Prof. Dra. NORMA CABALLERO

## RESUMEN

Los compuestos orgánicos volátiles son emitidos a la atmósfera a partir de fuentes biogénicas y antropogénicas, donde reaccionan con distintos oxidantes atmosféricos como los radicales, hidroxilo (OH) y nitrato (NO<sub>3</sub>), los átomos de cloro (Cl) y las moléculas de ozono (O<sub>3</sub>). En este trabajo se obtuvieron datos cinéticos y de distribución de productos de la reacción con ozono de una serie de COVOIS: metacrilato de butilo, crotonato de etilo, propionato de vinilo, 3,3-dimetilcrotonato de etilo, 2-metil-2-pental y 6-metil-5-hepten-2-ona. Las constantes de velocidad fueron medidas empleando el método de velocidades relativas en dos grandes cámaras de simulación atmosféricas acopladas a espectroscopía infrarroja (FTIR) *in situ*, a 298K y 1 atm de presión. Los productos de reacción fueron estudiados en las grandes cámaras y una cámara colapsable de Teflón, empleando como sistemas de detección FTIR, espectrometría de masas con transferencia protónica (PTR-TOF-MS) y cromatografía gaseosa acoplado a un espectrómetro de masas (CG-MS). Los resultados cinéticos fueron utilizados para establecer relaciones de reactividad con alquenos estructuralmente similares, proponer relaciones de energía libre entre la  $k_{O_3}$  y  $k_{OH}$  de los compuestos estudiados con una serie de compuestos insaturados de la literatura. Complementariamente se identificaron y cuantificaron los productos de reacción obteniendo los rendimientos de los diferentes canales de reacción a los fines de postular sus mecanismos de degradación en la atmósfera. Por otro lado se realizaron cálculos computacionales de geometrías de optimización y frecuencias vibracionales del 2-metil-2-pental utilizando métodos DFT: B3LYP/6-31(d,p), B3LYP/6-311++(d,p) y BHandHLYP/cc-Pvdz; los datos termoquímicos de los COVOIS fueron obtenidos utilizando B3LYP/6-311G(3df,2p). Los resultados de este trabajo fueron empleados para evaluar las implicancias atmosféricas de las reacciones de ozonólisis de los COVOIS estudiados.

**Palabras claves:** compuestos orgánicos volátiles, ozonólisis, oxidantes atmosféricos, cinética, mecanismos, cálculos computacionales.

# KINETIC AND MECHANISMS OF THE OZONOLYSIS OF A SERIES OF UNSATURATED AND OXYGENATED VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS (OVOCS) USING DIFFERENT ATMOSPHERIC SIMULATION CHAMBERS

Author: ELIZABETH GAONA COLMÁN  
Advisor: Prof. Dra. MARÍA BELÉN BLANCO  
Co-advisor: Prof. Dr. MARIANO A. TERUEL  
Co-advisor: Prof. Dra. NORMA CABALLERO

## SUMMARY

Organic volatile compounds are released into the atmosphere by biogenic and anthropogenic processes, where they react with the atmospheric oxidants such as OH radicals, NO<sub>3</sub> radicals, Cl atoms and O<sub>3</sub> molecules. In this study, kinetic and products data were obtained about the reaction of ozone with a series of oxygenated and unsaturated volatile organic compounds: butyl methacrylate, ethyl crotonate, vinyl propionate, ethyl 3, 3-dimethylacrylate, 2-methyl-2-pentenal and 6-methyl-5-hepten-2-one. The relative kinetic method has been applied to derive the rate coefficients, experiments were performed in atmospheric simulation chambers coupled to an infrared spectrometer (FTIR) to 298K and 1 atm of pressure. The products' experiments were performed in atmospheric simulation chambers and collapsible Teflon chamber with FTIR, proton transfer mass spectrometer (PTR-TOF-MS) and gas chromatography mass spectrometer (GC-MS) as detection systems. The kinetic results were used to establish reactivity relationships with alkene structural homologues and to propose free energy relationships between  $k_{O_3}$  and  $k_{OH}$  of the studied compounds and a series of unsaturated compounds from the literature. Additionally, the reaction products were identified and quantified getting the diverse reaction channels yields for the purpose to postulate the atmospheric degradation mechanisms for each studied compound with ozone. Moreover, the 2-methyl-2-pentenal was studied computationally using the DFT methods: B3LYP/6-31(d,p), B3LYP/6-311++(d,p) and BHandHLYP/cc-pVDZ to calculate its geometry optimization and vibrational frequencies; thermochemistry data were obtained for a series of oxygenated compounds using the functional and basis set B3LYP/6-311G(3df,2p). Finally, the results obtained in this work were used to assess the atmospheric implications of the ozonolysis reactions of the studied compounds.

**Keywords:** volatile organic compounds, ozonolysis, atmospheric oxidants, kinetic, mechanisms, computational studies.

# ÍNDICE

	Página
<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1. Planteamiento del problema.....	1
1.2. Justificación.....	1
1.3. Objetivos .....	2
1.3.1. Objetivo General .....	2
1.3.2. Objetivos Específicos.....	2
1.4. Hipótesis.....	3
<b>2. MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>4</b>
2.1. Introducción a la atmósfera terrestre.....	4
2.2. Compuestos orgánicos volátiles (COVs) .....	6
2.3. Fuentes de emisión de los COVs .....	7
2.4. Química atmosférica de los COVs. Formación de los oxidantes troposféricos y su rol degradativo ante los COVs.....	7
2.4.1. Radical hidroxilo (OH) .....	8
2.4.2. El ozono en la tropósfera (O <sub>3</sub> ).....	8
2.4.3. El radical NO <sub>3</sub> .....	9
2.4.4. El átomo de cloro (Cl•) .....	9
2.5. Antecedentes de las reacciones de ozonólisis .....	10
2.6. Implicancias atmosféricas de los COVs.....	13
2.7. Introducción a la Química Computacional .....	14
2.8. Métodos de mecánica molecular (MM) .....	15
2.9. Métodos de estructura electrónica (MEE).....	15
2.10. Introducción a la teoría del funcional de la densidad (DFT) .....	16
2.10.1. Funcionales de intercambio y correlación.....	17
2.11. Funciones de bases .....	18
2.12. Optimización de geometría y frecuencias vibracional .....	19
2.13. Reacciones isodésmicas .....	21
2.14. Estudios computacionales de reacción de ozonólisis.....	21
<b>3. METODOLOGÍA .....</b>	<b>23</b>
3.1. Materiales .....	23
3.1.1 Descripción de las Cámaras de simulación atmosféricas utilizadas .....	23
3.1.1.1. Cámaras de cuarzo y vidrio.....	23
3.1.1.2. Cámaras colapsables .....	26
3.1.2. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	27
3.1.3. Espectrometría de masas con transferencia protónica (PTR-TOF-MS) .....	28
3.1.4. Cromatografía gaseosa (CG).....	29
3.1.5. Espectrometría de masas (MS).....	30
3.1.6. Reactivos utilizados .....	31
3.2. Métodos.....	32
3.2.1. Método Relativo.....	32
3.2.2. Técnica de microextracción en fase sólida (SPME) .....	34

3.2.3 Compuestos de referencia, formación de la especie reactiva y captador de radicales OH .....	37
3.2.3.1 Compuestos de referencia .....	37
3.2.3.2. Generación del agente oxidante .....	37
3.2.3.3. Capturador de radicales OH .....	38
3.2.4. Experimentos cinéticos .....	38
3.2.4.1. Limpieza del reactor .....	38
3.2.4.2. Desarrollo de los experimentos cinéticos.....	38
3.2.5. Análisis de los experimentos cinéticos .....	39
3.2.6. Experimentos de los productos de reacción .....	41
3.2.6.1. Utilizando las cámaras de simulación acoplada a FTIR y PTR-TOF-MS .....	41
3.2.6.2. Utilizando cámara colapsable con detección por cromatografía gaseosa con espectrómetro de masas (CG-MS), mediante preconcentración a través de la técnica de SPME.....	41
3.2.7. Análisis de los experimentos de productos de reacción.....	42
3.2.7.1. Identificación de los productos mediante FTIR.....	42
3.2.7.2. Identificación de productos mediante cámara colapsable con detección por cromatografía gaseosa con espectrómetro de masas (CG-MS), mediante preconcentración a través de la técnica de SPME .....	43
3.2.7.3. Cuantificación de productos.....	44
3.2.8. Cálculos computacionales .....	46
<b>4. RESULTADOS.....</b>	<b>47</b>
4.1. Resultados experimentales .....	47
4.1.1. Resultados cinéticos .....	47
4.1.2. Resultados de productos de reacción .....	54
4.1.2.1. Identificación de productos .....	54
4.1.2.2. Espectros de productos de reacción y espectros de referencia de productos, utilizando FTIR <i>in situ</i> .....	55
4.1.2.3. Cuantificación de productos mediante FTIR <i>in situ</i> .....	57
4.2. Resultados teóricos.....	58
4.2.1. Optimización de geometría y frecuencias vibracional.....	58
4.2.2. Reacciones isodésmicas de una serie de COVOIs .....	61
<b>5. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....</b>	<b>63</b>
5.1. Tendencias de reactividad según las estructuras químicas .....	63
5.2. Relaciones de energía libre .....	67
5.3. Implicancias atmosféricas de los compuestos estudiados .....	69
5.4. Mecanismos de reacción .....	72
5.5.1. Mecanismo de reacción del 2-metil-2-pental con ozono.....	72
5.5.2. Mecanismo de reacción del 6-metil-5-hepten-2-ona con ozono .....	75
5.5.3. Mecanismo de reacción del crotonato de etilo con ozono .....	78
5.5.4. Mecanismo de reacción del propionato de vinilo con ozono.....	80
5.5.5. Mecanismo de reacción del metacrilato de butilo con ozono .....	81
5.5.6. Mecanismo de reacción del 3,3-dimetilacrilato de etilo con ozono.....	83
5.7. Discusión de resultados computacionales .....	85

<b>6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b> .....	<b>86</b>
6.1. Conclusiones .....	86
6.2. Recomendaciones.....	88
<b>ANEXOS</b> .....	<b>89</b>
A. Cálculo de errores de las constantes de velocidad .....	89
B. Cálculo de las concentraciones dentro de las cámaras de simulación.....	90
C. Calibraciones para cuantificar productos de reacción .....	91
D. Cálculo de errores de rendimiento de productos de reacción.....	93
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>94</b>

## LISTA DE FIGURAS

1. Capas de la atmósfera según perfil de temperatura. ....	6
2. Esquema de la reacción de ozonólisis de un alqueno insaturado, donde R1, R2, R3 y R4 representan sustituyentes alquilo. ....	11
3. Esquema del reactor de 6 m.....	25
4. Espejos de reflexión “white” .....	25
5. Sistemas de inyección, medidor de presión, ventilador del reactor de 1080 L. ....	25
6. Esquema de la cámara colapsable, indicando la línea de vacío y sistema de detección. ....	26
7. Fotografía del espectrómetro de masas con transferencia protónica “IONICON” utilizado. ....	28
8. Esquema de la jeringa que contiene la microfibra utilizada en el método de SPME. ....	35
9. Representación gráfica para el calcular la constante de velocidad del compuesto en estudio.....	40
10. Esquema de identificación de productos de reacción del 2-metil-2-pental con O <sub>3</sub> mediante espectroscopía IR. ....	43
11. Gráfico de concentración (del reactante y productos) en ppm vs el tiempo de reacción en segundos. ....	45
12. Representación gráfica para calcular el rendimiento de formación de un producto de reacción.....	46
13. Gráfico de los datos cinéticos para la reacción de O <sub>3</sub> con metacrilato de butilo .....	47
14. Gráfico cinético para la reacción de O <sub>3</sub> con crotonato de etilo .....	48
15. Gráfico cinético para la reacción de O <sub>3</sub> con propionato de vinilo.....	48
16. Gráfico cinético para la reacción de O <sub>3</sub> con 3,3-dimetilacrilato de etilo... ..	49
17. Gráfico cinético para la reacción de O <sub>3</sub> con 2-metil-2-pental.....	49
18. Gráfico cinético para la reacción de O <sub>3</sub> con 6-metil-5-hepten-2-ona .....	50
19. Identificación de productos de reacción del 6-metil-5-hepten-2-ona + O <sub>3</sub> , mediante espectroscopía IR <i>in situ</i> . ....	55
20. Identificación de productos de reacción del 2-metil-2-pental + O <sub>3</sub> , mediante espectroscopía IR <i>in situ</i> . ....	55
21. Identificación de productos de reacción del 3,3-dimetilacrilato de etilo + O <sub>3</sub> , mediante espectroscopía IR <i>in situ</i> .....	56
22. Identificación de productos de reacción del crotonato de etilo + O <sub>3</sub> , mediante espectroscopía IR <i>in situ</i> . ....	56
23. Estructura del 2-metil-2-pental calculado al nivel de teoría B3LYP/6-31(d,p). ....	58
24. Estructura del 2-metil-2-pental calculado al nivel de teoría B3LYP/6-311++(d,p). ....	59
25. Estructura del 2-metil-2-pental calculado al nivel de teoría BHandHLYP/cc-pVDZ. ....	59
26. Gráfico de log k <sub>OH</sub> vs. log k <sub>O<sub>3</sub></sub> a 298 K para una serie de compuestos insaturados. ....	68

27. Referencias de los productos de reacción en los mecanismos propuestos de este trabajo.....	74
28. Mecanismo de reacción propuesto del 2-metil-2-pental con ozono .....	74
29. Mecanismo de reacción propuesto del 6-metil-5-hepten-2-ona con ozono	76
30. Mecanismo propuesto del birradical (2) de la reacción del 6-metil-5-hepten-2-ona con ozono.....	77
31. Mecanismo de reacción propuesto del crotonato de etilo con ozono	
32. Mecanismo de reacción propuesto del propionato de vinilo con ozono.....	80
33. Mecanismo de reacción propuesto del metacrilato de butilo con ozono....	82
34. Mecanismo de reacción propuesto del 3,3-dimetilacrilato de etilo con ozono.....	84
35. Representación gráfica para la obtención de la sección eficaz de un compuesto determinado. ....	92

## LISTA DE TABLAS

1. Relación entre $k_{\text{Reactante}} / k_{\text{Referencia}}$ y constantes de velocidad de la reacción con ozono de Metacrilato de butilo; Crotonato de etilo y Propionato de vinilo.....	51
2. Relación entre $k_{\text{Reactante}} / k_{\text{Referencia}}$ y constantes de velocidad de la reacción con ozono de 3,3-dimetilacrilato de etilo; 2-metil-2-pental y 6-metil-5-hepten-2-ona. ....	52
3. Identificación de productos de reacción de los COVOIs estudiados utilizando diversas técnicas de detección. ....	54
4. Cuantificación de productos de reacción mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) <i>in situ</i> .....	57
5. Frecuencias vibracionales del 2-metil-2-pental experimental y teóricos..	60
6. Entalpías de reacción y de formación a 298K de las reacciones isodésmicas de los COVOIs estudiados.....	62
7. Tendencias de reactividad de distintos COVOIs con ozono, comparando sustituyentes alquilo en el doble enlace $>C=C<$ . ....	64
8. Tendencias de reactividad de COVOIs con ozono, comparando con la reactividad ante ozono de sus alquenos homólogos, donde el grupo funcional (-C(O)-, -C(O)O-) es reemplazado por H. ....	66
9. Tendencias de reactividad de COVOIs con ozono, comparando con la reactividad ante ozono de sus alquenos homólogos, donde el grupo funcional (-C(O)-, -C(O)O-) es reemplazado por $-CH_2-$ ; $CH_3$ .....	67
10. Tiempo de vida atmosférico de los COVOIs estudiados respecto a distintos oxidantes atmosféricos.....	71
11. Secciones eficaces de compuestos orgánicos. ....	92

## LISTA DE SIGLAS Y ABREVIATURAS

<b>AOS</b>	Aerosoles orgánicos secundarios
<b>CAR/PDMS</b>	Carbowax/polidimetilsiloxano
<b>CG</b>	Cromatografía gaseosa
<b>COV</b>	Compuestos orgánicos volátiles
<b>COVOI</b>	Compuestos orgánicos volátiles oxigenados e insaturados
<b>CW/DVB</b>	Carbowax/divinilbenceno
<b>DFT</b>	<i>Density functional theory</i>
<b>DVB/CAR/PDMS</b>	Divinilbenceno/carbowax/polidimetilsiloxano
<b>ECD</b>	<i>Electron capture detector</i>
<b>FID</b>	<i>Flame ionization detector</i>
<b>FTIR</b>	<i>Fourier transform infrared</i>
<b>HF</b>	Hartree-Fock
<b>MCT</b>	Mercurio-cadmio-telurio
<b>MEE</b>	Métodos de estructura electrónica
<b>MM</b>	Métodos de mecánica molecular
<b>MS</b>	<i>Mass spectrometry</i>
<b>PA</b>	poliacrilato
<b>PDMS</b>	polidimetilsiloxano
<b>PDMS/DVB</b>	Polidimetilsiloxano/divinilbenceno
<b>PT-TOF-MS</b>	<i>Proton transfer-time of flight- mass spectrometry</i>
<b>SPME</b>	<i>Solid phase microextraction</i>

# **1. INTRODUCCIÓN**

## **1.1. Planteamiento del problema**

Los compuestos orgánicos volátiles oxigenados e insaturados (COVOIs) son emitidos a la atmósfera por distintas fuentes antropogénicas y biogénicas, (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000) y su degradación atmosférica es controlada principalmente por las reacciones químicas con oxidantes troposféricos como los radicales OH, radicales NO<sub>3</sub>, átomos de Cl y moléculas de O<sub>3</sub> (Figueruelo y Dávila, 2004).

Las reacciones de los COVOIs con los oxidantes atmosféricos generan otros agentes fotooxidantes en áreas contaminadas, generándose también ozono troposférico y aerosoles orgánicos secundarios (AOS) (Mellouki et al., 2003). Por lo tanto, es necesario conocer la cinética de estos compuestos y los mecanismos de degradación de los mismos con el fin de conocer sus tiempos de residencia en la atmósfera.

El ozono es un agente iniciador de la oxidación de compuestos insaturados por lo que se requiere estudiar sus reacciones para comprender la química degradativa en el aire de estos compuestos.

## **1.2. Justificación**

Existen escasos datos cinéticos y de distribución de productos de las reacciones de ozonólisis de COVOIs, siendo la mayoría predicciones teóricas por lo

que se requiere contar con datos cinéticos y de identificación y cuantificación de productos experimentales confiables y en condiciones de una atmósfera cuasi-real.

Se espera que los datos obtenidos ayuden a ampliar los conocimientos sobre los COVOIs en el área de la química atmosférica, permitiendo también la evaluación del impacto ambiental de los mismos.

### **1.3. Objetivos**

#### **1.3.1. Objetivo General**

Obtener datos cinéticos y mecanísticos de las reacciones de una serie de compuestos orgánicos volátiles oxigenados e insaturados con moléculas de ozono en condiciones atmosféricas.

#### **1.3.2. Objetivos Específicos**

- Determinar las constantes de velocidad de las reacciones de ozonólisis de una serie de compuestos orgánicos volátiles oxigenados e insaturados: metacrilato de butilo, crotonato de etilo, propionato de vinilo, 3,3-dimetilacrilato de etilo, 2-metil-2-pental y 6-metil-5-hepten-2-ona.
- Identificar los productos formados en las reacciones de los COVOIs: metacrilato de butilo, crotonato de etilo, propionato de vinilo, 3,3-dimetilacrilato de etilo, 2-metil-2-pental y 6-metil-5-hepten-2-ona con moléculas de ozono.
- Cuantificar los productos formados en las reacciones de los COVOIs estudiados con moléculas de ozono.
- Proponer mecanismos de degradación de las reacciones de ozonólisis de los COVOIs.

- Discutir las tendencias de reactividad según las estructuras químicas de los compuestos estudiados.
- Proponer relaciones de energía libre entre las constantes de velocidad determinadas y propiedades fisicoquímicas de los COVOIs estudiados.
- Obtener datos estructurales del 2-metil-2-pental a través de estudios computacionales y compararlos con valores experimentales.
- Obtener datos termoquímicos de una serie de COVOIs.
- Estimar los tiempos de vida atmosféricos de los compuestos orgánicos volátiles estudiados.
- Evaluar el impacto medioambiental de los compuestos orgánicos volátiles oxigenados e insaturados estudiados.

#### **1.4. Hipótesis**

Las reacciones de ozonólisis de la serie de los COVOIs estudiada, generarán procesos degradativos que competirán con los demás agentes oxidantes troposféricos.

Los datos obtenidos del estudio de las reacciones de los COVOIs con ozono contribuirán a la comprensión del impacto medioambiental de estos compuestos.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1. Introducción a la atmósfera terrestre

La atmósfera terrestre actual está compuesta por  $N_2$  (78%),  $O_2$  (21%), Ar (1%), el siguiente constituyente de la atmósfera es el vapor de agua, cuyas concentraciones son variables, siendo más elevadas en la baja atmósfera. Luego, los constituyentes remanentes están formados por los gases trazas, que constituyen menos del 1% de la atmósfera.

La atmósfera está dividida en dos regiones denominadas baja y alta atmósfera; la baja atmósfera es considerada hasta la estratósfera, desde la superficie terrestre a aproximadamente unos 50 km de altitud.

La temperatura y la presión varían con la altitud, siendo el perfil de la variación de la temperatura con la altitud la base para la clasificación de la atmósfera en varias capas (véase Figura 1). Estas capas de la atmósfera son:

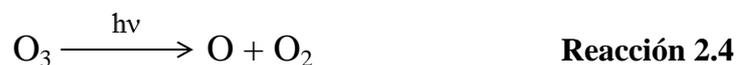
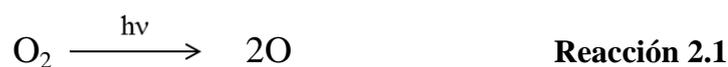
**La tropósfera:** constituye la capa más baja de la atmósfera, se extiende desde la superficie terrestre hasta 10-15 km de altitud, esto varía según la latitud y época del año, la temperatura disminuye con la altitud, la tropósfera se caracteriza por un mezclado vertical rápido. Ésta capa de la atmósfera se acaba en la tropopausa, que es el límite con la siguiente capa.

En la tropósfera la variación de temperatura es debido a que el aire cerca de la superficie se calienta por la radiación térmica que la Tierra emite, luego esta

radiación se disipa con el mezclado rápido. La mayoría de los fenómenos meteorológicos ocurren en esta capa de la atmósfera.

**La estratósfera:** se extiende desde la tropopausa hasta la estratopausa, esto es unos 45-55 km de altitud, la temperatura se incrementa con la altitud; en esta capa atmosférica el mezclado vertical es lento.

En ésta capa de la atmósfera ocurren unas series de reacciones fotoquímicas, que constituyen la formación y destrucción del ozono, generándose una concentración estacionaria de ozono. El ozono absorbe radiación entre 200-290 nm y el oxígeno molecular absorbe radiación < 200nm, la absorción de la radiación solar por el ozono, como así también las reacciones de colisión del oxígeno atómico con el ozono, contribuyen al incremento de la temperatura con la altitud.



**La mesósfera:** se extiende desde la estratopausa hasta la mesopausa, unos 80-90 km de altitud, aquí la temperatura vuelve a descender con la altitud, alcanzándose el punto más frío de la atmósfera; esta disminución de la temperatura se produce debido a la disminución de la concentración de ozono, como así también de las reacciones reduciéndose la liberación de calor de las mismas.

**La termósfera:** es la capa que se encuentra después de la mesopausa, la temperatura se incrementa debido a la absorción de longitudes de onda corta por el N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. La ionósfera es la región entre la alta mesosfera y baja termósfera donde son producidos iones por fotoionización.

**La exósfera:** la capa más externa de la atmósfera, se encuentra a más de 500 km de altitud, donde las moléculas de gases pueden escapar de la atracción gravitacional de la Tierra.

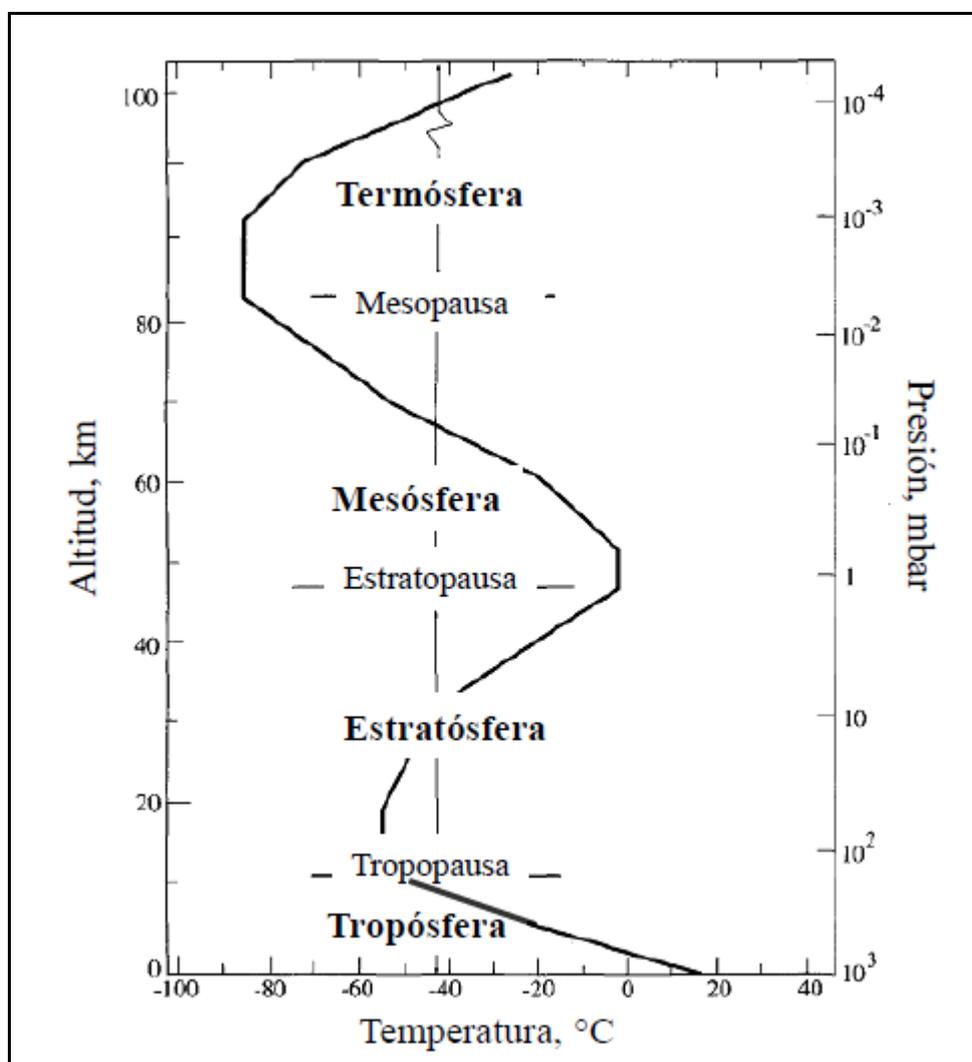


Figura 1: Capas de la atmósfera según perfil de temperatura.

## 2.2. Compuestos orgánicos volátiles (COVs)

Los compuestos orgánicos volátiles, en términos generales, son todos los compuestos carbonados, exceptuando al CO, CO<sub>2</sub> y los halocarbonados (Figueruelo y Dávila, 2004), los COVs presentan ciertas características como poseer una presión de vapor por debajo de 760 Torr a 20°C, deben presentar una reactividad apreciable con los oxidantes troposféricos.

Dentro de este grupo de compuestos se encuentran los compuestos orgánicos volátiles oxigenados e insaturados (COVOIs) que son olefinas que pueden formarse por fotooxidación de compuestos emitidos por la vegetación, por dienos conjugados emitidos por la flota vehicular o son emitidos directamente a la atmósfera.

### **2.3. Fuentes de emisión de los COVs**

La vegetación constituye la primera fuente de emisión de COVs a la atmósfera, siendo el isopreno el compuesto emitido en mayor concentración, seguido de monoterpenos, sesquiterpenos, etc, provenientes de varios procesos fisiológicos en las plantas. Los océanos también son fuentes de emisión de COVs, entre ellos se encuentran el etano, propano, etileno y propileno (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000).

Las emisiones antropogénicas provienen principalmente por el uso del petróleo y sus derivados, como así también el empleo de diversos tipos de solventes en las industrias, que al evaporarse emiten COVs a la atmósfera.

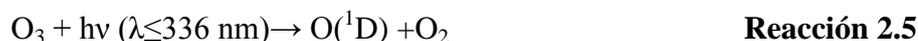
Las concentraciones de los COVs varían de manera temporal y espacial, los hidrocarburos de cadena corta, generalmente los alcanos al presentar mayor tiempo de vida troposférico puede encontrarse en la alta tropósfera, en tanto que las mayores concentraciones de compuestos oxigenados se localizan cerca de sus fuentes de emisión.

### **2.4. Química atmosférica de los COVs. Formación de los oxidantes troposféricos y su rol degradativo ante los COVs**

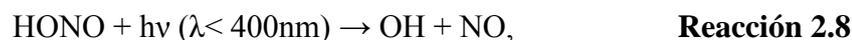
Los COVs pueden reaccionar con los distintos oxidantes troposféricos como los radicales OH, moléculas de O<sub>3</sub>, radicales NO<sub>3</sub> y átomos de cloro, como también pueden degradarse mediante fotólisis.

### 2.4.1. Radical hidroxilo (OH)

El radical OH en áreas remotas se genera por la fotólisis del O<sub>3</sub> en presencia de vapor de agua, esquematizado en la siguiente reacción:



A medida que decrece la humedad en la atmósfera, esto ocurre principalmente a altitudes elevadas, la formación del radical OH se hace cada vez menos importante. En zonas contaminadas existen otras fuentes de formación del radical OH como lo son la fotólisis del ácido nitroso gaseoso y del peróxido de hidrógeno, y también la reacción entre el radical hidroperóxido (HOO) y el NO. El radical OH es el principal oxidante troposférico durante el día.



### 2.4.2. El ozono en la tropósfera (O<sub>3</sub>)

El ozono troposférico es formado por la fotólisis del NO<sub>2</sub>, siendo ésta la principal vía de formación.



La presencia de los NO<sub>x</sub> en concentraciones elevadas en la atmósfera es producida por las actividades antropogénicas. También contribuyen a la formación de ozono troposférico las reacciones de oxidación de los COVs, como así también la

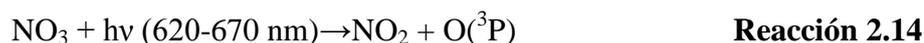
intrusión de aire estratosférico en la tropósfera. El ozono puede actuar como oxidante en la atmósfera indistinguiblemente durante el día y la noche.

### 2.4.3. El radical NO<sub>3</sub>

El radical NO<sub>3</sub> se forma a través de la siguiente reacción:



El radical NO<sub>3</sub> es un oxidante nocturno, ya que durante el día absorbe la luz en el rango visible (620-670 nm), generándose de esta manera su fotodisociación.



### 2.4.4. El átomo de cloro (Cl•)

El átomo de cloro puede generarse en las zonas marinas, mediante gotas de agua de mar suspendidas en el aire, donde el agua al evaporarse produce aerosoles marinos de los sólidos disueltos en la misma, siendo el NaCl el componente mayoritario, el cual puede reaccionar con el N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> o con el ClONO<sub>2</sub>, formando una especie que al fotolizarse genera átomos de Cl, según:



## 2.5. Antecedentes de las reacciones de ozonólisis

Las reacciones de ozonólisis de interés atmosférico estudiadas han implicado una gran variedad alquenos, a medida que fue consolidándose el método relativo se incrementaron los estudios de las reacciones de ozono con compuestos orgánicos insaturados, los cuales no solo implican a los alquenos, sino también a diversos compuestos oxigenados.

Se ha establecido que el mecanismo por el cual procede la reacción de ozonólisis es complejo, en la Figura 2 se muestra el esquema de la reacción de ozonólisis de alquenos, este mecanismo es también utilizado para el estudio de ozonólisis de compuestos oxigenados. La reacción inicia con la cicloadición del ozono al doble enlace  $>C=C<$ , formándose un ozónido primario, este ozónido es inestable, por lo tanto los dos enlaces peróxido (-O-O-) y el doble enlace  $>C=C<$  escinden simultáneamente originando dos compuestos carbonílicos y dos birradicales conocidos como birradicales de *Criegee*. Luego los birradicales de *Criegee* se descomponen a través de tres canales:

1) Canal eliminación de un átomo de oxígeno, formándose así un radical carbonilo que reaccionará posteriormente originando nuevos compuestos, sin embargo la contribución de este canal de descomposición es minoritaria, y no se considera factible a temperatura y presión ambiente (Atkinson, 2000).

2) Canal hidroperóxido, el birradical se reordena formando un hidroperóxido vinílico, el cual se descompone en un radical carbonílico y en un radical hidroxilo (OH), este canal es considerado como una importante fuente de producción de radicales (OH), principalmente en horas de la noche. (Horie y Moortgat, 1998; Johnson y Marston, 2008).

3) Canal éster, mediante este canal el birradical se reordena formando un éster inestable que se descompone en varios radicales, sin embargo no existe evidencia de la formación de productos a través de este canal (Johnson y Marston, 2008).

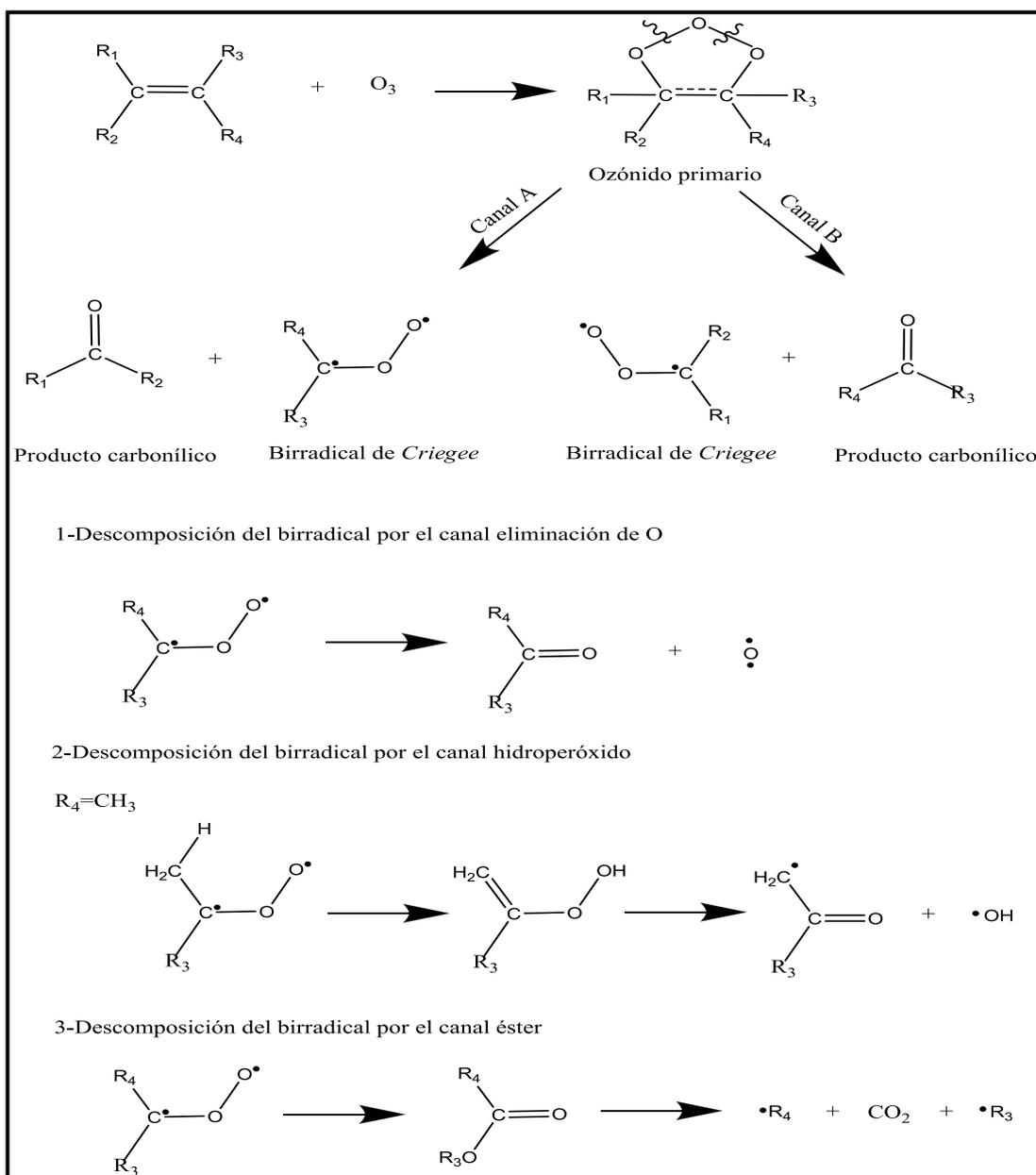


Figura 2: Esquema de la reacción de ozonólisis de un alqueno insaturado, donde R1, R2, R3 y R4 representan sustituyentes alquilo.

Se han observado que los sustituyentes alquilo en el doble enlace  $>C=C<$  incrementan la constante de velocidad de reacción, tanto en los alquenos como en los compuestos orgánicos insaturados oxigenados. Dentro del grupo de COVOIs, los ésteres han sido ampliamente estudiados, debido a sus usos en diversos tipos de actividades industriales, se conoce que el grupo funcional éster, como los sustituyentes alquilo en los dobles enlaces  $>C=C<$  afectan la reactividad de los mismos ante el ozono, debido al efecto extractor de electrones sobre los electrones  $\pi$  del doble enlace, sin embargo este efecto se debilita a medida que el grupo funcional éster este alejado por grupos metileno del doble enlace. (Grosjean et al., 1993; Grosjean y Grosjean, 1998; Gai et al., 2009; Bernard et al., 2010; Picquet-Varrault et al., 2010).

También han sido objeto de estudio las reacciones de ozonólisis de diversos alcoholes, éteres, cetonas y aldehídos, que son emitidos a la atmósfera principalmente por la vegetación, pero tanto como provenientes de emisiones antropogénicas y por fotooxidación de hidrocarburos. Se determinó que el grupo hidroxilo de los alcoholes no afecta la reactividad ante el ozono comparado con sus alquenos homólogos (Grosjean et al., 1993). En cuanto a los éteres la reactividad se incrementa al aumentar la longitud de la cadena carbonada, en tanto, al igual que en los ésteres, el grupo carbonilo en la cetona y aldehído disminuye la reactividad ante el ozono cuando más cerca del doble enlace se encuentra. (Grosjean et al., 1996; Zhou et al., 2006; Wang et al., 2010 ).

Así, la reactividad de los compuestos insaturados oxigenados en las reacciones de ozonólisis se ve afectada por los sustituyentes alquilo en los dobles enlaces  $>C=C<$  o en los grupos metilenos cercanos al doble enlace. Sin embargo, con estos antecedentes el mecanismo no está totalmente definido, y los estudios de los productos de reacción son escasos, aún en una dada reacción quedan productos no identificados, lo que dificulta conocer todas las vías de reacción.

En cuanto al tiempo de residencia en la atmósfera de éstos compuestos es variable siendo desde algunas horas para los alcoholes y éteres, a varios días para los

ésteres pudiendo ser competitivos con el principal oxidante atmosférico, el radical OH.

## 2.6. Implicancias atmosféricas de los COVs

Las constantes de velocidad de las reacciones de los COVs con los distintos oxidantes atmosféricos pueden ser utilizadas para calcular el tiempo de vida troposférico ( $\tau$ ) de los COVs ante una reacción dada. Este tiempo de vida se define como el tiempo necesario para que la concentración del COV se reduzca en 1/e respecto a su concentración inicial. Entonces para una reacción dada:



Siendo X: OH, Cl, O<sub>3</sub> o NO<sub>3</sub>

La ecuación de velocidad de la Reacción 2.20 está dada por la siguiente expresión

$$\frac{d[\text{COV}]}{dt} = -k_{\text{COV}} \times [\text{X}]_t \times [\text{COV}] \quad (2.1)$$

Integrando esta ecuación se obtiene la siguiente expresión:

$$\ln \frac{[\text{COV}]_0}{[\text{COV}]_t} = k_{\text{COV}} \times [\text{X}]_t \quad (2.2)$$

Así, cuando  $[\text{COV}]_t = 1/e [\text{COV}]_0$ ;  $t = \tau$ , de esta manera se obtiene la ecuación para calcular el tiempo de vida troposférico.

$$\tau = \frac{1}{[\text{X}] \times k_{\text{COV}}} \quad (2.3)$$

donde:

$\tau$  tiempo de vida o de permanencia en la tropósfera del COV,

[X] concentración media troposférica de los oxidantes atmosféricos (OH, Cl, O<sub>3</sub> o NO<sub>3</sub>),

$k_{cov}$  es la constante de velocidad del COV ante un oxidante atmosférico específico.

Entonces, utilizando la ecuación 2.3 se puede calcular el tiempo de vida o de permanencia en la tropósfera de los COVOIs estudiados en este trabajo con los distintos oxidantes troposféricos (OH, Cl, O<sub>3</sub> o NO<sub>3</sub>). Aunque en este trabajo solo se estudian las reacciones de ozonólisis, las constantes de velocidad de los COVOIs con los demás oxidantes troposféricos serán utilizados, si los hubiera de trabajos previos a fines comparativos.

Las concentraciones típicas de los oxidantes troposféricos que se utilizarán son las siguientes: [OH]=  $2 \times 10^6$  radicales/cm<sup>3</sup> para un promedio de 12 horas (Hein et al., 1997), [Cl]=  $1 \times 10^4$  átomos/cm<sup>3</sup> en promedio de 24 horas (Wingenter et al., 1996), [O<sub>3</sub>]=  $7 \times 10^{11}$  moléculas/cm<sup>3</sup> en promedio de 24 horas (Logan, 1985) y [NO<sub>3</sub>]=  $5 \times 10^8$  radicales/cm<sup>3</sup> en promedio de 12 horas (Shu y Atkinson, 1995).

## 2.7. Introducción a la Química Computacional

La química computacional se basa en estudiar los sistemas químicos de diversas maneras implementando modelos matemáticos que permiten calcular estructuras químicas y mecanismos de reacción. El equipo experimental se basa en una computadora, teniéndose en cuenta que los modelos computacionales solo proporcionan resultados aproximados.

Sin embargo, la química computacional ofrece algunas ventajas: como la posibilidad de conocer ciertas propiedades de un compuesto antes de su síntesis en el laboratorio, o bien es posible obtener informaciones sobre compuestos, cuya síntesis implique elevados costos.

Así la química computacional comprende dos grandes áreas de estudio: Métodos de mecánica molecular (MM) y los Métodos de estructura electrónica (MEE).

## **2.8. Métodos de mecánica molecular (MM)**

Se basa en los campos de fuerza a nivel atómico y no considera a los electrones como partículas individuales. Estos métodos son utilizados para determinar la energía potencial de la molécula en función de las coordenadas nucleares.

La ventaja que posee la mecánica molecular es que los cálculos son realizados con un menor costo computacional. Para sistemas con parámetros bien establecidos pueden obtenerse muy buenos resultados. Sin embargo, aquellos sistemas que presenten escasos parámetros dificultan la obtención de resultados satisfactorios, además que los errores del cálculo no pueden obtenerse dentro de un mismo método, éste deberá ser comparado con otros cálculos.

## **2.9. Métodos de estructura electrónica (MEE)**

En estos métodos se resuelve la ecuación de Schrödinger, siendo una de las formas de resolver la ecuación de Schrödinger la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual permite tratar la parte electrónica considerando la posición nuclear como un parámetro. Dentro de la teoría de estructura electrónica la más aceptada es la teoría de Hartree- Fock.

### **-Método de Hartree-Fock (HF)**

En el modelo de Hartree-Fock solo se tiene en cuenta el promedio de la interacción electrón-electrón y no considera las correlaciones electrónicas, cada electrón está descripto por un orbital, entonces la función de onda es el producto de todos los orbitales. La función de onda debe ser antisimétrica expresándola mediante

el determinante de Slater, el conjunto de orbitales está descrito mediante el método variacional.

Los métodos de estructura electrónica generalmente se clasifican:

-**Métodos *ab initio***: en este método únicamente se utilizan aproximaciones matemáticas para resolver la ecuación de onda de Schrödinger, se obtienen datos más precisos pero el costo computacional es elevado.

-**Métodos semiempíricos**: estos métodos utilizan constantes fundamentales provenientes de resultados experimentales, reduciendo de esta manera el costo computacional. En los sistemas moleculares se obtienen buena información cualitativa. El método más utilizado es el método de Hückel, donde el hamiltoniano se separa en hamiltonianos monoelectrónicos.

-**Teoría del funcional de la densidad**: esta teoría utiliza la función de densidad electrónica para predecir la energía.

## 2.10. Introducción a la teoría del funcional de la densidad (DFT)

Los modernos métodos de la teoría del funcional de la densidad (DFT, del inglés *Density Functional Theory*) se basan en las sugerencias de Kohn y Sham, donde la energía cinética del electrón puede ser calculado a partir de un conjunto de orbitales, representando la densidad electrónica. La energía de una molécula puede determinarse mediante el uso de la densidad electrónica en vez de una función de onda, la teoría del funcional de densidad es muy parecida a la teoría de Hartree-Fock, pero proporciona mejores resultados.

Donde la energía cinética es calculada mediante la aproximación de un sistema sin interacción electrónica. Luego la energía cinética remanente se expresa a través de términos de intercambio y correlación, entonces la energía en general es considerada como:

$$E_{\text{DFT}} = T_{\text{s}[\rho]} + E_{\text{ne}[\rho]} + J[\rho] + E_{\text{xc}[\rho]} \quad (2.4)$$

donde:

$E_{\text{DFT}}$  es la energía total calculada mediante DFT,

$T_{\text{s}}$  es la energía cinética calculada mediante el determinante de Slater,

$E_{\text{ne}}$  es la energía de atracción entre núcleo-electrón,

$J$  es la energía potencial,

$E_{\text{xc}}$  es la energía de intercambio-correlación.

Esta expresión proporciona el valor exacto de energía, que involucra  $E_{\text{xc}}$  que es la energía resultado de la diferencia entre un sistema con interacción y sin interacción electrónica, así también involucra la energía de atracción entre el núcleo y los electrones  $E_{\text{ne}}$  y la energía potencial del sistema. La teoría de Kohn-Sham intenta únicamente realizar aproximaciones al funcional de energía de intercambio-correlación.

### 2.10.1. Funcionales de intercambio y correlación

La diferencia entre los diversos métodos de DFT se basa en la forma para el funcional de energía de intercambio-correlación, las formas matemáticas de estos funcionales tienen parámetros experimentales. La forma de comprobar la calidad de cálculo de los funcionales es comparándolos con datos experimentales o con elevados niveles de cálculos de mecánica cuántica. A continuación se resumen algunos de las aproximaciones para los funcionales de intercambio-correlación:

- Aproximación de densidad local (LDA, por sus siglas en inglés de *Local Density Approximation*) es el modelo más simple, donde se asume que la densidad electrónica es una función que varía muy poco. En sistemas moleculares se sobreestima la energía de intercambio en 10%, generando grandes errores y la correlación electrónica también se sobreestima. Estas

aproximaciones son utilizadas con frecuencia en física para describir sistemas que involucran metales, donde es válido que la densidad tenga escasa variación.

- Métodos de Gradiente corregido; el cual incluye al método de aproximación de gradiente generalizado (GGA, del inglés, *Generalized Gradient Approximation*) en este método se incluye la primera derivada de la densidad como variable, este método también es denominado no local. El funcional de intercambio más común de GGA es Becke (B o B88), el cual proporcionó mejores resultados que el LDA, otro funcional de intercambio es OPTX (*OPTimized eXchange*) optimizado a partir de la energía de intercambio calculado a partir de la teoría de HF. Así también se propusieron varios funcionales para la energía de correlación, siendo el más popular el de Lee, Yang y Parr (LYP), éste funcional de correlación es combinado con los funcionales de intercambio B88 o OPTX generando los funcionales BLYP y OLYP.
- Métodos Híbridos o Hiper-GGA; los modelos que incluyen intercambio exacto son denominados métodos híbridos, como ejemplo son incluidos Modelos de conexión adiabática (ACM, *adiabatic connection model*) y el parámetro de funcional Becke3 (B3), siendo uno de los funcionales híbridos más conocidos el B3LYP, también el B3PW91 donde se utiliza el funcional de correlación PW91.

## 2.11. Funciones de bases

Los orbitales moleculares se describen a través de las funciones de bases y se definen como una combinación lineal de un grupo de funciones pre-definidas de un electrón. Estas funciones pre-definidas están conformados por combinaciones lineales de funciones gaussianas, denominadas primitivas. Cuanto mayor es el conjunto de bases se obtienen mejores resultados, aunque para obtener un conjunto de bases completo se requiere de infinitas funciones pre-definidas, lo cual es imposible en los cálculos actuales.

Los cálculos para los sistemas moleculares usan funciones de base adaptadas para los átomos que la conforman, sin embargo la distribución electrónica molecular es mucho más compleja que el atómico. En las moléculas se producen distorsiones en la nube electrónica que no son consideradas en los sistemas atómicos. Por esta razón se han incluido dos tipos de funciones de base, estas son:

- Funciones de polarización; son agregadas para proveer mayor flexibilidad a la función de onda para cambiar de forma permitiendo el desplazamiento de la densidad de carga de los núcleos hacia las regiones de enlace de la molécula, obteniéndose de esta manera mejores resultados geométricos y de frecuencias vibracional.
- Funciones difusas; estas funciones son utilizadas en sistemas moleculares donde los electrones se encuentran bastante alejados del núcleo, son utilizadas en moléculas con pares solitarios, aniones, estados excitados o donde la polarización es un propiedad importante del sistema.

## **2.12. Optimización de geometría y frecuencias vibracionales**

La optimización de la geometría de una molécula constituye el cálculo básico realizado en los cálculos computacionales, consiste en determinar la estructura molecular cuyo cálculo de la energía de estructura electrónica sea mínimo, para esto se deberá describir previamente la geometría de la molécula a través de una matriz-Z o conjunto de coordenadas cartesianas para cada átomo. En la matriz-Z se utiliza distancias y ángulos de enlace para describir la geometría molecular manualmente, en tanto que a través de coordenadas cartesianas los átomos de la molécula son establecidos a través de las coordenadas x,y,z, los programas de interfase gráfica permiten la descripción de la geometría molecular a través de las coordenadas cartesianas, lo cual resulta más práctico que establecerlos manualmente ya que en ellos simplemente se grafica la molécula.

Una vez obtenida la estructura molecular de entrada se eligen el método y las funciones base, indicando lo que se calculará, en este caso optimización de geometría. Los resultados de los cálculos realizados por los métodos de DFT mejoran al utilizar los funcionales híbridos como el B3LYP, B3P86 reduciendo los errores de longitud de enlace en 50% comparado con los resultados de otros funcionales DFT como LDA y GGA. Así también, incrementando las funciones base se obtienen mejores resultados, aunque esto implica un mayor costo computacional.

Las frecuencias vibracionales calculadas computacionalmente permiten asignar a cada banda de absorción un modo vibracional, estas asignaciones en ciertos casos se dificultan al realizarlas mediante técnicas espectroscópicas. En los métodos computacionales se emplea la aproximación de un oscilador armónico para el cálculo de frecuencia, donde la energía potencial es proporcional a la distancia al cuadrado del desplazamiento desde la posición de equilibrio. El oscilador armónico a través de su descripción mecano cuántica indica la probabilidad de encontrar el objeto a cualquier desplazamiento, esta probabilidad es menor a largas distancias, posee decaimiento exponencial. La energía está cuantizada con un número cuántico que describe un estado energético, siendo posible ciertas energías. Las frecuencias del oscilador armónico son calculadas a través de una matriz Hessiana que contiene la segunda derivada de la energía con respecto al movimiento del núcleo.

Las vibraciones moleculares se describen mejor a través de la descripción mecano cuántica del oscilador armónico, si bien el oscilador armónico no describe correctamente las vibraciones moleculares, es ampliamente utilizado ya que implica un menor costo computacional. Los cálculos de las frecuencias vibracionales moleculares con los métodos DFT producen ciertos errores, pero presentan menor desviación que los producidos con los semiempíricos y presentan menores errores al compararlos con el método Hartree-Fock.

### 2.13. Reacciones isodésmicas

Las reacciones isodésmicas son reacciones hipotéticas, donde tanto los reactantes como los productos presentan el mismo número y tipo de enlace, combinando la diferencia de energía de ambos lados de la reacción se obtiene el calor de reacción y nuevamente combinando éste con valores experimentales de entalpía de formación es posible obtener la entalpía de formación de un compuesto dado (Ponomarev y Takhistov, 1997). La ventaja a nivel de teoría que presentan las reacciones isodésmicas es que pueden utilizarse métodos de bajo costo computacional, sin embargo es importante contar con datos experimentales de entalpía de formación de los demás compuestos propuestos en la reacción. La gran cantidad de combinaciones posibles para formar las reacciones isodésmicas hace factible la posibilidad de encontrar entalpías de formación experimentales y así se pueden calcular las entalpías de formación de compuestos aun no medidos.

### 2.14. Estudios computacionales de reacción de ozonólisis

En los últimos años, las reacciones de ozonólisis de alquenos, compuestos aromáticos y también de algunos compuestos insaturados oxigenados han sido estudiados computacionalmente, principalmente estos estudios se han basado en establecer la cinética y el mecanismo de reacción, donde el primer paso de estudio ha sido la cicloadición del ozono al doble enlace  $>C=C<$  de los compuestos insaturados, produciendo el ozónido primario, posteriormente este ozónido se descompone lo cual generan estudios de nuevos estados de transición que luego generarán estructuras finales de los productos de reacción. (Hendrickx y Vinckier, 2003; Bil, Latajka, y Morrison, 2009).

Los métodos más utilizados para el estudio de las reacciones de ozonólisis con compuestos orgánicos han sido los métodos *ab initio* y la teoría del funcional de la densidad (DFT), donde determinados resultados como las constantes de velocidad o datos estructurales no difieren en gran medida al compararlos con los estudios experimentales (Jiang, Xu y Ding, 2010; Sun et al., 2012). En los estudios experimentales de productos de reacción de ozonólisis por lo general quedan

productos sin identificar, por lo tanto el estudio teórico del mecanismo de este tipo de reacción ayuda a establecer que productos se formarán, estos resultados teóricos pueden ser contrastados con los estudios experimentales y viceversa.

## **3. METODOLOGÍA**

### **3.1 Materiales**

#### **3.1.1 Descripción de las Cámaras de simulación atmosféricas utilizadas**

##### **3.1.1.1. Cámaras de cuarzo y vidrio**

Las cámaras de simulación atmosféricas existen de diversos tipos y materiales, operando con diversas técnicas de detección, en este trabajo fueron utilizadas dos grandes las cámaras de simulación de cuarzo y vidrio con detección por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) *in situ* para estudiar reacciones de interés atmosférico mediante el método de velocidades relativas, cuyas características son las siguientes.

- Cámara de cuarzo de paso múltiple, con capacidad de 1080 L, la cual posee un paso óptico de 484,7 m operando a una presión total de 1000 mbar y una temperatura de  $(298 \pm 2)$  K. El reactor tiene una longitud de 6,2 m y un diámetro interno de 0,47 m.
- Cámara de vidrio Duran con capacidad de 480 L, con un paso óptico de 48,11 m; operando con aire sintético a  $298 \pm 3$  K y 1000 mbar de presión. El reactor posee una longitud de 3,0 m.

Las cámaras consisten en dos tubos conectados entre sí, cuyos extremos están cerrados con tapas de aluminio. Las cámaras pueden ser evacuadas a través de una bomba turbomolecular a una presión menor a  $10^{-3}$  mbar; equipadas en su interior con

ventiladores de teflon para garantizar la mezcla homogénea de los reactantes (véase Figura 3).

Ambas cámaras se encuentran rodeadas por lámparas dispuestas en paralelo que emiten con un máximo de longitud de onda a 360 nm (Philips TL 0,5 W) y otras que emiten con una  $\lambda$  máxima de 254 nm (Philips TUV 40 W). Estos reactores están equipados con un sistema de espejos de reflexión múltiple tipo “White” mostrados en la Figura 4, los cuales permiten un gran número de reflexiones dentro del reactor aumentando el paso óptico a 484,7 m en el reactor de 1080L y a 48,11 m para el caso del reactor de 480 L; así estas múltiples reflexiones producen un incremento del paso óptico de los reactores, lo cual permite trabajar a concentraciones muy bajas simulando las condiciones de la atmósfera real. En los extremos de las cámaras se encuentran los sistemas de inyección para los reactantes y nitrógeno o aire, también los medidores de la presión y la temperatura (véase Figura 5). Las concentraciones de los compuestos en ppmV, ( $1 \text{ ppmV} = 2,46 \times 10^{13} \text{ molécula.cm}^{-3}$  a 298 K) utilizadas en las cámaras de simulación tanto para el experimento cinético como de productos fueron: metacrilato de butilo (8-9), crotonato de etilo (10-12), propionato de vinilo (7-9), 2-metil-2-pentenal (0,5-1; 10-11), 6-metil-5-hepten-2-ona (0,5-1; 16-17), 3,3-dimetilacrilato de etilo (0,5-1), isobuteno (1-1,2; 15-18), 1,3-butadieno (1-1,2; 16-19), ciclohexeno (14-18), ozono (1-2), monóxido de carbono (34-41) (el procedimiento de cálculo de concentraciones se indica en el Anexo B).

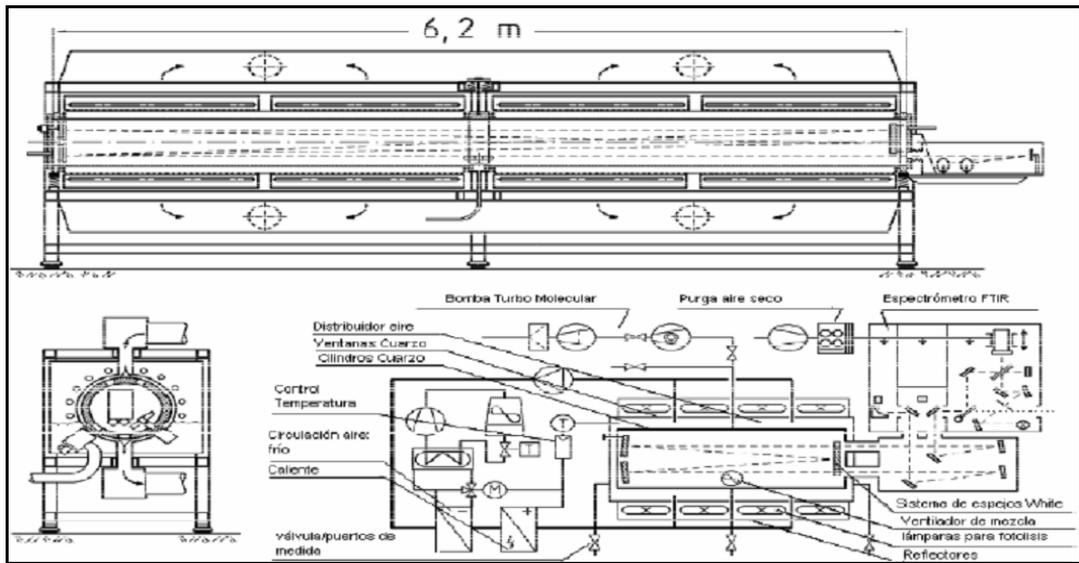


Figura 3: Esquema del reactor de 6 m. (Barnes et al, 1994)

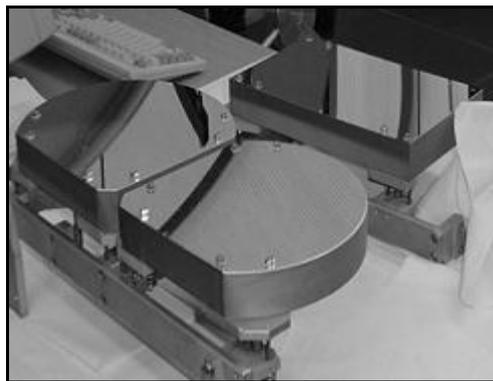


Figura 4: Espejos de reflexión "white" (Barnes et al, 1994)

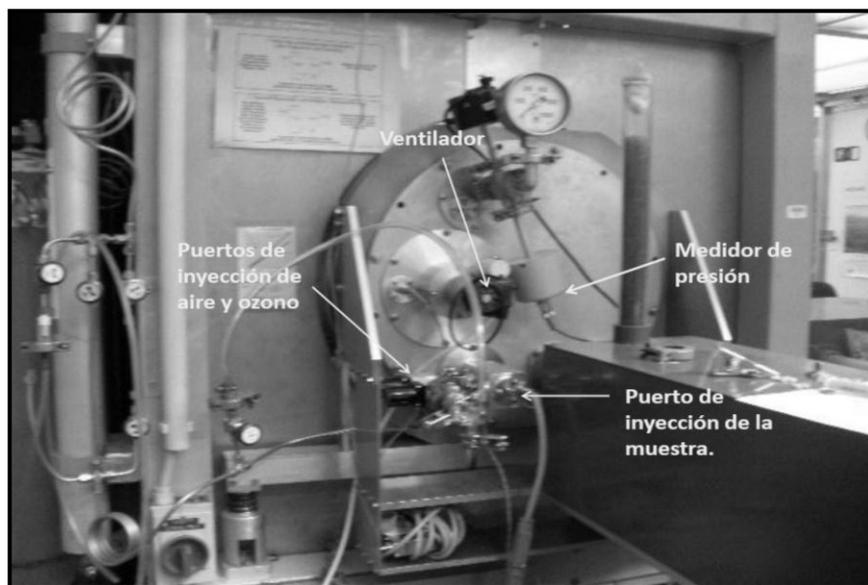


Figura 5: Sistemas de inyección, medidor de presión, ventilador del reactor de 1080 L.

### 3.1.1.2. Cámaras colapsables

Las cámaras colapsables son cámaras de simulación atmosférica, que posee como celda de reacción una bolsa de Teflon o Tedlar de capacidad determinada. En este se utilizó la cámara de Tedlar con capacidad de la celda de reacción de 80 L. Éste tipo de cámara requiere un sistema de vacío para el cargado de los reactantes gaseosos dentro de la celda.

Fueron utilizadas las líneas de vacío de vidrio *pyrex*, compuesto por una serie de válvulas y balones de distintos volúmenes que sirven para controlar el ingreso de los gases y contenerlos respectivamente. El vacío se logra a través de una bomba mecánica rotatoria acoplada a una bomba difusora de aceite; el manómetro utilizado es de capacitancia electrónico MKS que mide entre 0-1000 Torr. El esquema de la cámara colapsable se indica en la Figura 6.

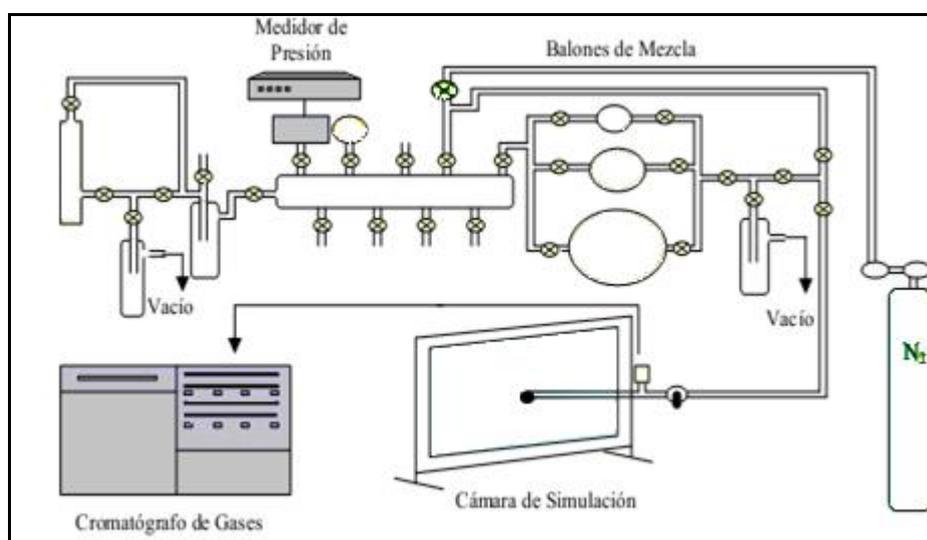


Figura 6: Esquema de la cámara colapsable, indicando la línea de vacío y sistema de detección.

Para realizar los estudios cinéticos y de productos de las reacciones estudiadas se utilizaron como técnicas de detección las siguientes técnicas: la Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), la Espectrometría de Masas con Transferencia Protónica (PT-TOF-MS) y la Cromatografía Gaseosa (GC) acoplada a la Espectrometría de Masas (MS), además de la Microextracción en Fase

Sólida (SPME) como técnica de pre-concentración de los reactantes en estudio. Estas técnicas son detalladas a continuación:

### **3.1.2. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)**

Se utilizó un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), equipado con un detector MCT (Mercurio-Cadmio-Telurio) el cual se mantiene refrigerado con nitrógeno líquido acoplado a las cámaras de simulación de cuarzo y vidrio.

El equipo FTIR opera registrando simultáneamente todas las frecuencias del espectro infrarrojo por parte del detector. Esto se logra si 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, en un interferograma, el cual es una función del tiempo, 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, y se absorbe selectivamente, dependiendo de las vibraciones de excitación de la muestra. Luego, el detector registra la luz emergente que llega como interferograma, transformando las señales ópticas en eléctricas y las registra en una computadora. Ésta última, convierte la información sobre las frecuencias, contenida en el interferograma utilizando una operación matemática, “la transformada de Fourier”, transformándolas en frecuencias aisladas produciendo así el espectro de bandas.

Los espectros infrarrojos se colectaron en un intervalo espectral de 700-4000  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 1  $\text{cm}^{-1}$ . Los compuestos estudiados fueron monitoreados en las siguientes frecuencias infrarrojas ( $\text{cm}^{-1}$ ): metacrilato de butilo 1169, propionato de vinilo 1174, crotonato de etilo 1186, 2-metil-2-pentenal 2983, 6-metil-5-hepten-2-ona 2928 y 3,3-dimetilacrilato de etilo 1153.

### 3.1.3. Espectrometría de masas con transferencia protónica (PTR-TOF-MS)

El espectrómetro de masas con transferencia protónica fue utilizado como sistema de detección en el estudio de los productos de las reacciones de ozono con Metacrilato de butilo, Propionato de vinilo, 2-metil-2-pentenal y 6-metil-5-hepten-2-ona, este sistema de detección es una técnica que permite detectar compuestos orgánicos volátiles en pequeñas concentraciones, por esta razón ha sido utilizado ampliamente para el estudio de los COVs en la atmósfera (Blake et al., 2009). En la Figura 7 se muestra una fotografía del espectrómetro de masas con transferencia protónica.

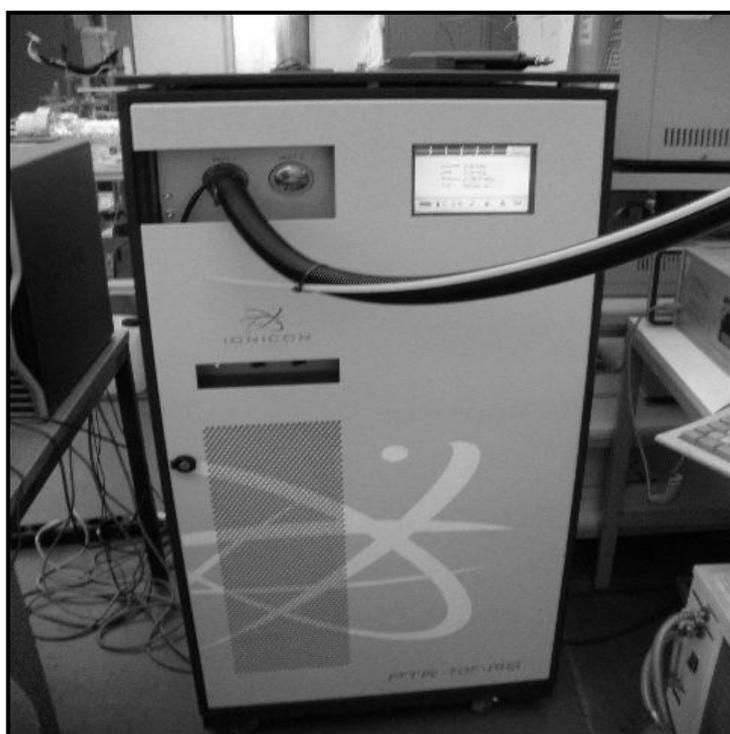
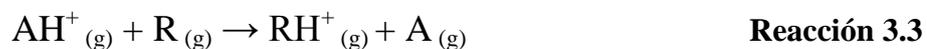


Figura 7: Fotografía del espectrómetro de masas con transferencia protónica “IONICON” utilizado.

Este sistema de detección utiliza una fuente de iones positivos, en este caso un donador de protones ( $AH^+$ ). Una vez generado el protón, éste es transferido al compuesto orgánico gaseoso ( $R$ ), definido mediante la siguiente reacción:



El generador de iones en el espectrómetro utilizado consiste en un cátodo hueco de descarga que ioniza el vapor de agua, obteniéndose así el ion hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Estos iones son inyectados al tubo de desplazamiento donde se combinan con el compuesto orgánico en estudio y ocurre la reacción de transferencia protónica (reacción 3.3). El sistema de detección consiste en un espectrómetro de masa de tiempo de vuelo de alta resolución, que separa los iones formados a través de un campo eléctrico de acuerdo a su relación de masa-carga ( $m/z$ ).

#### **3.1.4. Cromatografía gaseosa (CG)**

La cromatografía gaseosa fue utilizada como sistema de separación de los productos de reacción de la reacción con ozono del crotonato de etilo, es una técnica ampliamente utilizada para la identificación y separación de los compuestos, se basa en la separación de los componentes del analito mediante su capacidad de reparto entre la fase móvil gaseosa y la fase estacionaria líquida o sólida.

Los componentes del cromatógrafo de gases son: el sistema del gas transportador, el sistema de inyección del analito, la columna, el detector y una computadora.

El sistema del gas transportador constituye la fase móvil, el cual debe ser químicamente inerte. El gas transportador comúnmente utilizado es el helio, eventualmente pueden ser utilizados argón, nitrógeno e hidrógeno. El flujo del gas transportador debe ser controlado, por lo tanto se dispondrá de válvulas controladoras de la presión y del flujo.

El sistema de inyección posee una cámara de vaporización donde una vez inyectado el analito se vaporizará, una inyección lenta puede causar un ensanchamiento de la banda y baja resolución, la temperatura de vaporización de la cámara es aproximadamente  $50^\circ\text{C}$  mayor que la temperatura de ebullición del analito.

Existen dos tipos de columna, las columnas empaquetadas y las columnas capilares, éstas se detallan a continuación.

Las columnas empaquetadas están rellenas con un material de empaquetamiento o soporte sólido finamente dividido cubierto con una fina capa de fase estacionaria líquida. El material de soporte ideal consiste en esferas pequeñas, uniformes, con buena resistencia mecánica y con un área específico de superficie. Las columnas están enrolladas para facilitar su incorporación dentro del horno del cromatógrafo.

Las columnas capilares son de dos tipos: de pared recubierta (WCOT) y de soporte recubierta (SCOT). Las columnas WCOT son tubos capilares cuyas paredes están recubiertas con una fina capa de fase estacionaria, en tanto que las columnas SCOT en el interior de la columna está recubierta con una fina capa de material soporte, como la tierra de diatomeas. La eficiencia de las columnas SCOT son menores que las WCOT. Las columnas capilares son construidas de acero inoxidable, aluminio, cobre, plástico y vidrio.

La columna capilar de mayor uso es de sílice fundida (FSOT), elaborado con sílice purificado con una pequeña cantidad de óxido metálico, posee un recubrimiento protector externo de poliimida, el cual le proporciona mayor resistencia y flexibilidad.

La cromatografía gaseosa puede utilizarse con diversos detectores como el detector de ionización de la llama (FID), detector captador de electrones (ECD), espectrometría de masas (MS) entre otros. En este trabajo fue utilizado como detector el espectrómetro de masas, por lo tanto solo éste será detallado.

### **3.1.5. Espectrometría de masas (MS)**

El espectrómetro de masas fue utilizado como sistema detección acoplado a un cromatógrafo de gases para el estudio de la reacción antes mencionada, mide la

relación masa/carga ( $m/z$ ) de los iones producidos a partir de la muestra. Este sistema de detección consta básicamente de un método de ionización, un analizador, sistema de detección de los iones producidos y sistema de recolección de datos.

El método de ionización empleado por el espectrómetro utilizado consiste en una fuente de impacto electrónico, mediante el cual las moléculas son bombardeadas por un haz de electrones altamente energéticos.

El detector de iones más común es el multiplicador de electrones, mediante el cual la señal se intensifica, permitiendo la colección de datos.

### **3.1.6. Reactivos utilizados**

- Metacrilato de butilo, Aldrich, 99%
- Crotonato de etilo, Aldrich, 99%
- Propionato de vinilo, Aldrich, 98%
- 6-metil-5-hepten-2-ona, Aldrich, 99%
- 2-metil-2-pental, Aldrich, 97%
- 3,3-dimetilacrilato de etilo, Aldrich, 98%
- Isobuteno, Messer Griesheim, 99%
- 1,3-butadieno, Aldrich, 99+%
- Ciclohexeno, Aldrich, 99%
- Trans-2-buteno, Messer Griesheim, 99%
- Propil vinil éter, Aldrich, 99%
- Monóxido de carbono, Messer Griesheim, 99%
- Aire sintético, Air liquide, 99,999%

## 3.2. Métodos

### 3.2.1. Método Relativo

El método utilizado para medir las constantes de velocidades de los compuestos estudiados en este trabajo fue el método de velocidades relativas. Consiste en obtener la constante de velocidad del compuesto en estudio a partir de otro compuesto considerado como compuesto de referencia, cuya constante de velocidad de reacción con el agente oxidante de interés es bien conocida. Por lo tanto, en este método se tiene dos reacciones que compiten entre sí (véase Reacciones 3.1 y 3.2)



Donde  $X_1$  y  $X_2$  son los reactantes que compiten por el reactante  $R$ , que también representa al oxidante atmosférico;  $P_1$  y  $P_2$  son los productos de reacción, en tanto que  $k_1$  y  $k_2$  son las constantes de velocidad de las reacciones.

Monitoreando las concentraciones de los reactantes  $X_1$  y  $X_2$  o bien monitoreando las concentraciones de los productos  $P_1$  y  $P_2$  en el tiempo se pueden obtener la relación entre las constantes de velocidades  $k_1/k_2$ .

Así, si son monitoreadas las concentraciones de  $X_1$  y  $X_2$  con respecto al tiempo se obtienen las siguientes expresiones de velocidad:

$$-\frac{d[X_1]}{dt} = k_1 [X_1][R] \quad (3.1)$$

$$-\frac{d[X_2]}{dt} = k_2 [X_2][R] \quad (3.2)$$

Reordenando las ecuaciones 3.1 y 3.2 se obtienen:

$$-\frac{d\ln[X_1]}{dt} = k_1 [R] \quad (3.3)$$

$$-\frac{d\ln[X_2]}{dt} = k_2 [R] \quad (3.4)$$

Entonces combinando las ecuaciones 3.3 y 3.4, eliminando [R] se obtiene:

$$[R] = -\frac{1}{k_1} \frac{d\ln[X_1]}{dt} = -\frac{1}{k_2} \frac{d\ln[X_2]}{dt} \quad (3.5)$$

Luego se integra la ecuación 3.5 desde  $t=0$ , siendo las concentraciones en ese tiempo  $[X_1]_0$  y  $[X_2]_0$ , hasta  $t$  donde las concentraciones de los reactantes son  $[X_1]_t$  y  $[X_2]_t$ , obteniéndose así la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{[X_1]_0}{[X_1]_t} = \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{[X_2]_0}{[X_2]_t} \quad (3.6)$$

donde:

$[X_1]$  es la concentración del compuesto en estudio,

$[X_2]$  es la concentración del compuesto de referencia,

$k_1$  es la constante de velocidad a determinar, y

$k_2$  es la constante de velocidad conocida del compuesto de referencia

De esta manera se obtiene que  $X_1$  y  $X_2$  son funciones del tiempo de reacción, y graficando  $\ln[X_1]_0/\ln[X_1]_t$  vs  $\ln[X_2]_0/\ln[X_2]_t$ , la pendiente de dicho gráfico representa la relación entre las constantes de velocidad ( $k_1/k_2$ ), como la constante de velocidad de la referencia es un valor conocido por estudios previos, entonces, se puede calcular la constante de velocidad del compuesto de interés.

El método relativo tiene las siguientes ventajas:

- La medición de las constantes de velocidad presentan buena precisión comparada con las obtenidas a través del método absoluto, ya que solo es necesario medir las concentraciones relativas.
- El agente oxidante, que en general suele ser un radical no necesita ser monitoreado en estos experimentos; basta con monitorear el compuesto en estudio y el de referencia, los cuales son moléculas orgánicas estables.
- El experimento mediante el método relativo puede llevarse a cabo en condiciones similares a las atmosféricas, estas son bajas concentraciones de los reactantes en elevada presión de aire.

### **3.2.2. Técnica de microextracción en fase sólida (SPME)**

La microextracción en fase sólida (SPME, por sus siglas en inglés, *solid phase microextraction*) es un método de extracción del analito de la matriz de la muestra, mediante el equilibrio de partición entre el analito y la fase estacionaria, por lo general polimérica (Pawliszyn, 1997). En este trabajo fue utilizado como método de preconcentración de la muestra para el estudio de productos de reacción del crotonato de etilo con ozono. La fase estacionaria consiste en una microfibra de sílice fundida comúnmente de 1-2 cm de longitud y posee diámetro interno variado, recubierta con un polímero.

Las ventajas de esta técnica de preconcentración son las siguientes (Villanueva, 2006) :

- Posee un bajo costo, ya que por lo general la fibra se puede reutilizar en varios experimentos.
- El volumen de muestra requerida es pequeño.
- La preconcentración generalmente no requiere de solventes orgánicos.

- Es posible utilizarla en mediciones de campo, ya que son fácilmente transportables.

La microfibras es colocada dentro de una jeringa, cuyo propósito es facilitar su manipulación, como así también sirve de protección al mismo, en la Figura 8 se muestra el esquema de la jeringa conteniendo la microfibras.

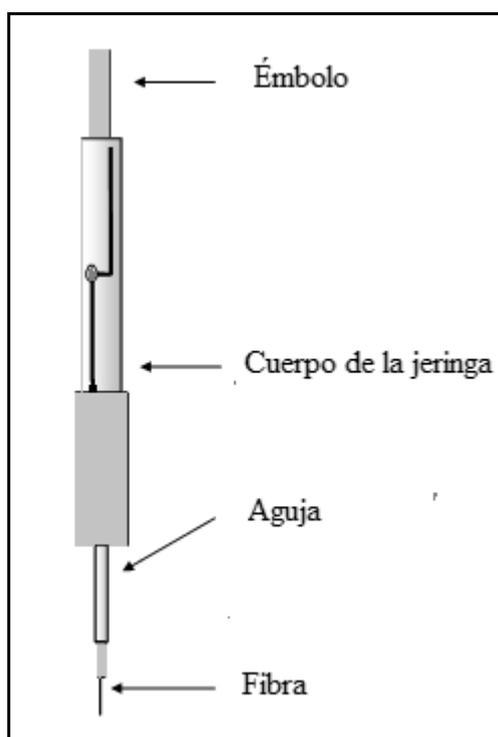


Figura 8: Esquema de la jeringa que contiene la microfibras utilizada en el método de SPME.

Diversos tipos de polímeros son utilizados como fase estacionaria, cuya elección dependerán de las afinidades con el analito. A continuación se mencionan algunos de éstos polímeros.

- Polidimetilsiloxan (PDMS), es un polímero apolar, por lo tanto posee gran afinidad por los compuestos apolares. Utilizado para compuestos apolares volátiles y semivolátiles. Las temperaturas máximas de uso están entre 280-340°C.

- Poliacrilato (PA), este polímero está indicado para la extracción de compuestos polares semivolátiles, cuya temperatura máxima de uso es 320°C.

También existen microfibras recubiertas con polímeros mixtos como:

- Polidimetilsiloxan/polidivinilbenceno (PDMS/DVB), utilizados para aminas y compuestos polares, la máxima temperatura de operación es 270°C.
- Carbowax/polidivinilbenceno (CW/DVB), son indicadas para extraer alcoholes y compuestos polares, temperatura máxima de uso 260°C.
- Carboxen/polidimetilsiloxan (CAR/PDMS), es utilizado para extraer compuestos polares como apolares, utilizados generalmente para gases y compuestos de bajo peso molecular, temperatura máxima de operación 320°C.
- Divinilbenceno/carboxen/polidimetilsiloxan (DVB/CAR/PDMS). Estas fibras, son adecuadas para extraer compuestos con mayor polaridad, utilizados para compuestos volátiles y semivolátiles. Temperatura máxima de uso 270°C.

El procedimiento de extracción consiste en exponer la microfibra dentro de la muestra (la incorporación dentro del recipiente se realiza a través de un septum) que contiene el analito (si existe una fase acuosa se debe tener precaución que la microfibra no entre en contacto con dicha fase), la exposición se realiza durante un tiempo establecido, pasado este tiempo se inyecta la microfibra dentro un equipo para su análisis como en un cromatógrafo de gases o un cromatógrafo de líquidos para la desorción, que normalmente se lleva a cabo en 1 ó 2 minutos.

### **3.2.3 Compuestos de referencia, formación de la especie reactiva y captador de radicales OH**

#### **3.2.3.1 Compuestos de referencia**

Los compuestos de referencia fueron seleccionados mediante los siguientes criterios:

- La constante de velocidad de la reacción de la referencia con el agente oxidante de interés debe ser del mismo orden de reacción que la constante de velocidad que se estima del compuesto en estudio.
- La constante de velocidad del compuesto de referencia debe estar bien determinada en literatura.
- En este trabajo el seguimiento de la reacción se realizó por espectroscopía infrarroja, por lo tanto las bandas de absorción del compuesto de referencia no debían superponerse con las bandas de absorción del compuesto en estudio.

Para cada compuesto en estudio se utilizaron dos compuestos de referencia diferentes.

#### **3.2.3.2. Generación del agente oxidante**

El agente oxidante en este trabajo fue el ozono, el cual fue generado mediante un equipo ozonizador, para ello se utilizó oxígeno gaseoso al cual se le proporcionó una descarga eléctrica, de manera que se produzca una rotura en los enlaces de la molécula de oxígeno formando átomos de oxígeno, los cuales rápidamente se recombinan generando ozono; luego el ozono gaseoso fue incorporado en la cámara de reacción, a través de tubos de teflon que conectan el ozonizador con la celda de reacción.

### **3.2.3.3. Capturador de radicales OH**

Las reacciones de ozonólisis de los compuestos orgánicos volátiles producen radicales OH, los cuales pueden interferir en la medición de la constante de velocidad de la reacción de ozonólisis, ya que el radical OH es mucho más reactivo ante los COVs en comparación con el ozono. El radical OH es conocido como el principal agente oxidante en la química de la Tropósfera.

Entonces, para evitar la interferencia del radical OH, se utilizó el monóxido de carbono (CO) como capturador de los radicales OH. Si bien, la reacción del OH con los COVOIs estudiados es más rápida que la reacción de OH con CO, la concentración de CO debe estar en exceso de manera que se favorezca la reacción de CO con OH, evitándose así la aparición de reacciones secundarias.

### **3.2.4. Experimentos cinéticos**

#### **3.2.4.1. Limpieza del reactor**

Se procedió como paso inicial colocando nitrógeno líquido al detector del FTIR, luego la cámara de reacción se cargó con aire sintético hasta una presión de 1000 mbar, se evacuó la cámara, se cargó nuevamente con aire y se volvió a evacuar, con esto se impidió la presencia de sustancias extrañas de un experimento anterior. Una vez realizada la limpieza de la cámara, ésta se llenó con aire sintético hasta 1000 mbar de presión y se colectó el espectro infrarrojo (*background*), a continuación se evacuó nuevamente la cámara hasta una presión menor a  $10^{-3}$  mbar.

#### **3.2.4.2. Desarrollo de los experimentos cinéticos**

Se introdujeron los reactantes a la cámara de reacción a través de los puertos de inyección ubicados en uno de los extremos de la cámara, para los reactantes líquidos se utilizó jeringas *Hamilton* de vidrio graduadas, una vez inyectado, el líquido es volatilizado y arrastrado en el interior de la cámara mediante una corriente

de nitrógeno. Para los reactantes gaseosos (compuesto de referencia y el monóxido de carbono) estos fueron inyectados directamente en la cámara por el puerto de inyección, a continuación se llenó la cámara hasta una presión de 1000mbar. Todos los experimentos se llevaron a cabo a 298 K.

Luego se procedió a la homogeneización de los reactantes, para lo cual se encendieron los ventiladores ubicados en el interior de la celda de reacción durante 5 minutos, a continuación se comenzó a coleccionar los espectros infrarrojos, se coleccionaron 15 espectros en intervalos de un minuto, en el rango de  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , los primeros espectros se coleccionaron sin la presencia de ozono, con el fin de determinar la pérdida del compuesto orgánico volátil por reacción con las paredes del reactor. Una vez registrados estos espectros, se conectó el ozonizador a través de un tubo de teflon a la cámara de reacción, iniciando así la reacción de ozonólisis, registrando los espectros infrarrojos de la reacción.

### 3.2.5. Análisis de los experimentos cinéticos

Una vez coleccionados todos los espectros infrarrojos de las reacciones, los mismos fueron analizados con el programa OMNIC, se procedió a obtener los factores de sustracción el cual sirve para conocer la concentración de los compuestos a cada tiempo de reacción, este factor de sustracción ( $f_{\text{sustracción}}$ ) se obtiene al sustraer una banda característica del espectro de referencia del compuesto ( $C_{\text{del espectro de referencia}}$ ), tanto del COVOI como del compuesto de referencia (se utiliza el mismo espectro del COVOI y del compuesto de referencia para realizar las sustracciones de los espectros de reacción), con la misma banda del espectro obtenido en cada tiempo de reacción, esta sustracción se realiza tanto para el compuesto en estudio como el del compuesto de referencia utilizado en la reacción.

Así, se obtiene mediante el *software* distintos valores de factor de sustracción, que para el caso del COVOI y el compuesto de referencia este factor disminuye a medida que avanza la reacción de ozonólisis. Entonces la concentración real ( $C_{\text{real}}$ ) de los compuestos a cada tiempo de reacción serán igual a:

$$C_{\text{real}} = f_{\text{sustracción}} \times C_{\text{del espectro de referencia}} \quad (3.7)$$

Luego se utilizó la ecuación de la velocidad relativa (Ecuación 3.6). A continuación, se presenta un ejemplo de la representación gráfica para obtener la constante de velocidad relativa de un reactante dado (Figura 9):

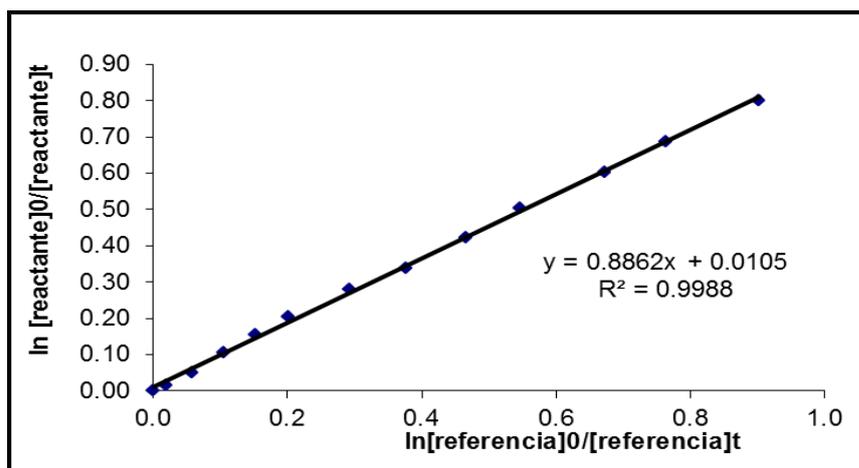


Figura 9: Representación gráfica para el calcular la constante de velocidad del compuesto en estudio.

Éste tipo de gráfico se obtuvo para cada experimento de reacción, donde la pendiente representa la relación entre la constante de velocidad del compuesto en estudio y la constante de velocidad del compuesto de referencia ( $k_1/k_2$ ), a partir de dicha pendiente de recta se obtiene la constante de velocidad del compuesto en estudio, expresado de la siguiente forma:

$$k_1 = k_2 \times \text{pendiente} \quad (3.8)$$

donde:

$k_1$  es la constante de velocidad a determinar, y

$k_2$  es la constante de velocidad conocida del compuesto de referencia

### **3.2.6. Experimentos de los productos de reacción**

#### **3.2.6.1. Utilizando las cámaras de simulación acoplada a FTIR y PTR-TOF-MS**

Una vez que se procedió con la limpieza de la cámara de reacción y colectado el espectro de la cámara llenado solo con aire (*background*), se inyectaron el compuesto orgánico volátil en estudio y el captador de radicales OH a través de los puertos de inyección del reactor, luego se colocó suficiente aire y se colectaron los espectros antes de iniciarse la reacción, a continuación se conectó el ozonizador a la cámara de reacción, introduciendo de esta manera el ozono y se procedió al registro de los espectros de reacción. Se colectaron 20 espectros en intervalos de un minuto, en el rango de  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , los experimentos se llevaron a cabo a 298K y 1 atm de presión. Se llevaron a cabo varios experimentos de productos para cada compuesto en estudio. Se procedió de la misma manera con el llenado de la cámara para estudiar los productos con PTR-TOF-MS, donde se observaron los espectros de masas de los productos formados.

#### **3.2.6.2. Utilizando cámara colapsable con detección por cromatografía gaseosa con espectrómetro de masas (CG-MS), mediante preconcentración a través de la técnica de SPME**

El compuesto estudiado por este método fue el crotonato de etilo, que a través de las líneas de vacío se cargó en la bolsa de Tedlar, que posteriormente se llenó con aire sintético hasta presión atmosférica. Se esperó un tiempo para la homogenización de la mezcla y luego se extrajo una cantidad de muestra mediante la exposición de la microfibras de divinilbenceno/carboxen/polidimetilsiloxan (DVB/CAR/PDMS) de 2cm de longitud y 50  $\mu\text{m}$  de espesor en la mezcla durante 15 minutos, pasado este tiempo se inyectó la microfibras en el cromatógrafo de gases (Shimadzu CG-MS QP 5050) para la desorción durante 2 minutos, la temperatura del inyector fue 200°C, la columna utilizada fue VF-5ms (5%fenil, 95% dimetilpolisiloxano, de 30 m de longitud, 0,25 mm de diámetro interno y 0,25  $\mu\text{m}$  de espesor del film) y la detección se realizó por medio del espectrómetro de masas.

Una vez registrado el espectro de masas del reactante, se procedió a la introducción del ozono a través de un ozonizador utilizando oxígeno gaseoso, en la cámara para su reacción con el compuesto orgánico de interés. Al cabo de 7 minutos de reacción se colocó la microfibra para la adsorción de los productos formados durante 15 minutos, una vez pasado este tiempo se inyectó la fibra nuevamente en el cromatógrafo de gases y se registraron los espectros de masas de los productos de reacción.

### **3.2.7. Análisis de los experimentos de productos de reacción**

#### **3.2.7.1. Identificación de los productos mediante FTIR**

Los productos de las reacciones estudiadas fueron identificados utilizando espectros infrarrojos de referencia del compuesto propuesto como producto, las identificaciones se realizaron mediante el programa OMNIC. Para realizar esta comparación se obtuvo un espectro de productos, por lo tanto el compuesto orgánico en estudio y el oxidante en cuestión fueron sustraídos previamente, quedando de esta manera solo los espectros de los productos.

Para realizar la identificación se eligió una banda característica del espectro de referencia del producto a identificar y se comparó con el espectro de productos de la reacción en cuestión, entonces se procedió a la sustracción de los mismos, dejando un espectro libre del producto identificado; dando lugar a la posible identificación de otro producto. De esta manera, se van identificando todos los productos posibles y al final se obtiene un espectro residual, que contiene las bandas de absorción de aquellos productos no identificados (Figura 10).

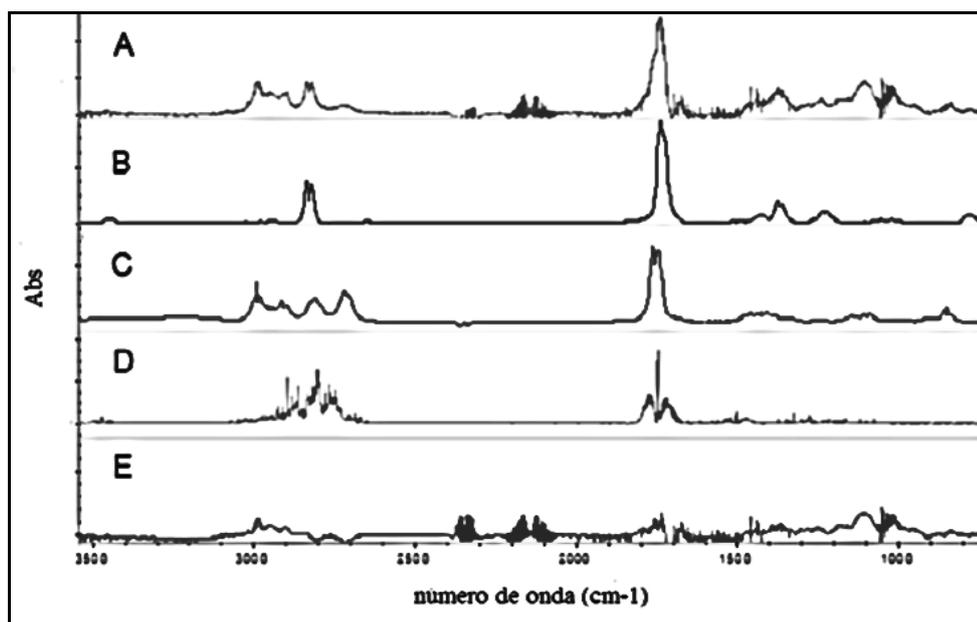


Figura 10: Esquema de identificación de productos de reacción del 2-metil-2-pental con  $O_3$  mediante espectroscopía IR. A representa los espectros de los productos luego de la sustracción de los reactantes ( $COVOI + O_3$ ); B, C y D son los espectros de referencia de los productos identificados, mientras que E son los espectros de los productos no identificados, el espectro residual. (Más detalles de esta identificación se indican en la Figura 20)

### 3.2.7.2. Identificación de productos mediante cámara colapsable con detección por cromatografía gaseosa con espectrómetro de masas (CG-MS), mediante preconcentración a través de la técnica de SPME

La identificación de los productos de reacción se realizó mediante la detección en un espectrómetro de masas, para ello se utilizó el programa *Class 5000*, el cual posee bibliotecas con los cuales fue posible comparar el espectro de los productos formados, mediante la función *similarity search* que emplea el índice de similitud, comparando las diferencias de intensidades entre el espectro desconocido y el presente en la base de datos para un determinado  $m/z$ ; mientras menor es la diferencia mayor es el índice de similitud.

Cuando no se encuentra una similitud aceptable (que normalmente es mayor del 90%), se procede a analizar la fragmentación del compuesto y también se determina su peso molecular.

### 3.2.7.3. Cuantificación de productos

Para determinar las concentraciones del espectro de referencia del producto de reacción y del compuesto en estudio fue preciso conocer la sección eficaz del producto de reacción como del compuesto en estudio, las concentraciones fueron calculadas utilizando la ecuación de Lambert-Beer:

$$c = \text{Abs}/\varepsilon \times b \quad (3.9)$$

donde:

$c$  es la concentración del espectro de referencia del compuesto,

$\text{Abs}$  es la absorbancia obtenida del espectro IR,

$\varepsilon$  es la sección eficaz y

$b$  es el paso óptico de la cámara de reacción.

Las secciones eficaces de los productos cuantificados fueron obtenidas de calibraciones previas de la base de datos de la Universidad de Wuppertal, en cambio para obtener las secciones eficaces de los COVOIs estudiados se realizaron las calibraciones de los mismos (el procedimiento utilizado está descrito en el Anexo C). Las concentraciones del compuesto en estudio y de los productos de reacción fueron determinadas para cada tiempo de reacción, mediante la obtención del factor de sustracción, procedimiento similar descrito en el apartado 3.11, el factor de sustracción disminuye para el COVOI en estudio y aumenta para el producto cuantificado (véase Figura 11).

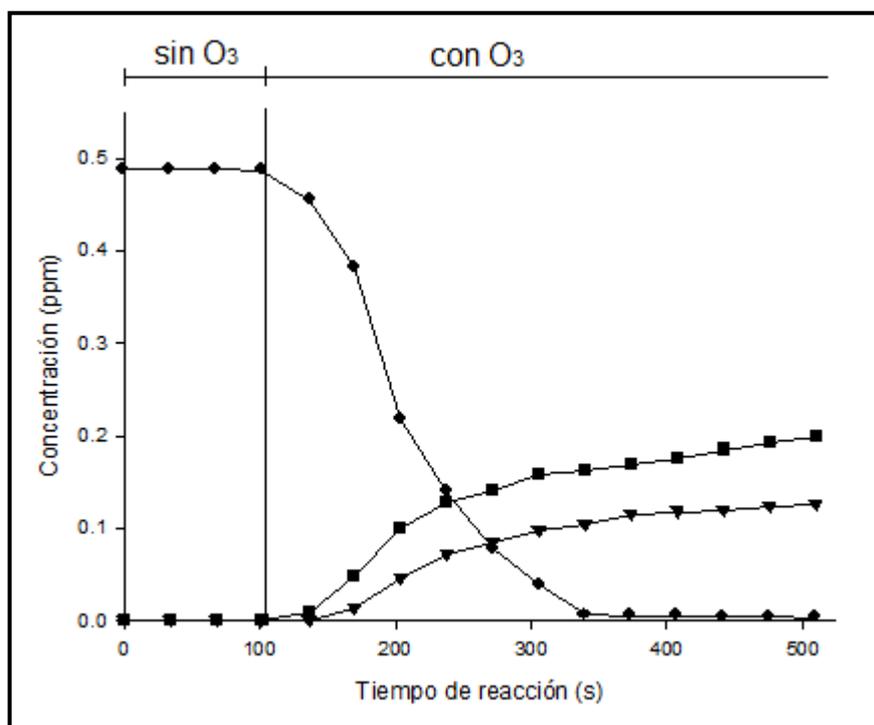


Figura 11: Gráfico de concentración (del reactante y productos) en ppm vs el tiempo de reacción en segundos. (♦) indica la concentración del 6-metil-5-hepten-2-ona antes y después de la reacción con ozono, en tanto que los productos de reacción son acetona cuya concentración se muestra a través de (■) y formaldehído cuya concentración se muestra a través de (▼).

A continuación, se representa el incremento en la concentración del producto en el tiempo de reacción en función de la disminución en la concentración del compuesto en estudio que reaccionó para cada tiempo de reacción utilizando la ecuación 3.7, la representación gráfica se muestra en la Figura 12, del cual se obtiene una recta que mediante el análisis de mínimos cuadrados se obtiene una pendiente que representa el rendimiento de la formación del producto, este rendimiento se multiplica por 100 para informarlo en porcentaje ( el procedimiento del cálculo de error se indica en el anexo D).

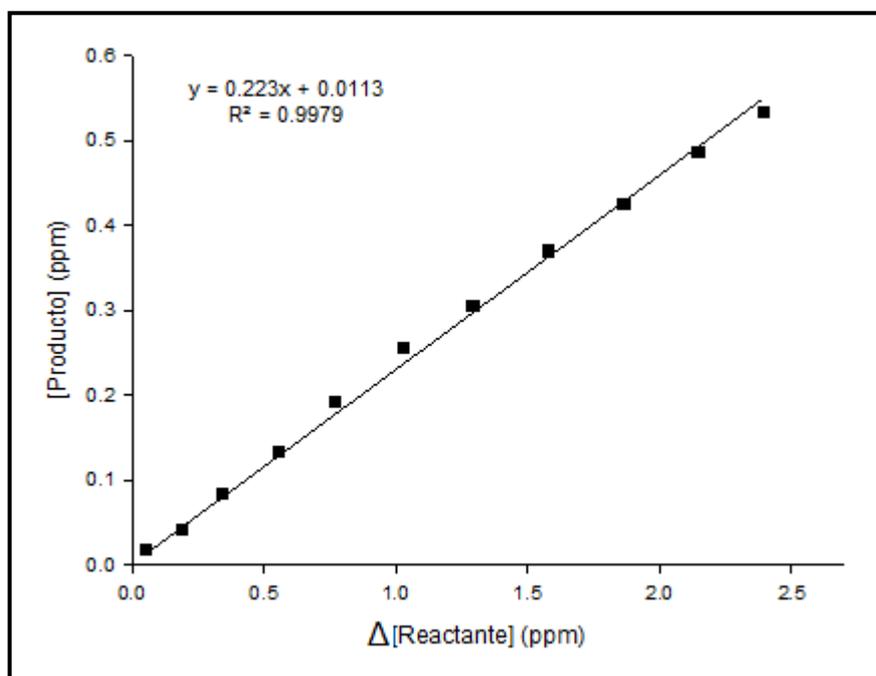


Figura 12: Representación gráfica para calcular el rendimiento de formación de un producto de reacción. Aquí se indica el rendimiento del formaldehído [producto] formado a partir de la reacción del propionato de vinilo [reactante] con ozono.

### 3.2.8. Cálculos computacionales

Los cálculos computacionales consistieron en determinar la energía de la geometría optimizada y las frecuencias vibracionales armónicas del 2-metil-2-pental, como así también las entalpías de formación del crotonato de etilo; 6-metil-5-hepten-2-ona; 3,3-dimetilacrilato de etilo y propionato de vinilo utilizando el esquema de reacciones isodémicas, todos los cálculos se realizaron empleando la Teoría del Funcional de Densidad (DFT), con funcionales y bases disponibles en el programa Gaussian 03 (Gaussian 03, Revision D.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004).

Para el cálculo de optimización de geometría y frecuencias vibracional del 2-metil-2-pental se utilizaron los siguientes funcionales y bases: B3LYP/6-31G(d,p); B3LYP/6-311++G(d,p) y BHandHLYP/cc-pVDZ. En tanto, que el cálculo de las geometrías y energías para reacciones isodémicas se realizaron al nivel de teoría B3LYP/6-311G (3df, 2p).

## 4. RESULTADOS

### 4.1. Resultados experimentales

#### 4.1.1. Resultados cinéticos

Utilizando el método relativo previamente descrito se obtuvieron los gráficos de  $\ln[X_1]_0/\ln[X_1]_t$  vs  $\ln[X_2]_0/\ln[X_2]_t$ , según la ecuación 3.6 (véase Figuras 13-18), en cada gráfico se presenta el ajuste lineal de la ecuación 3.6 para el compuesto estudiado utilizando distintos compuestos de referencia.

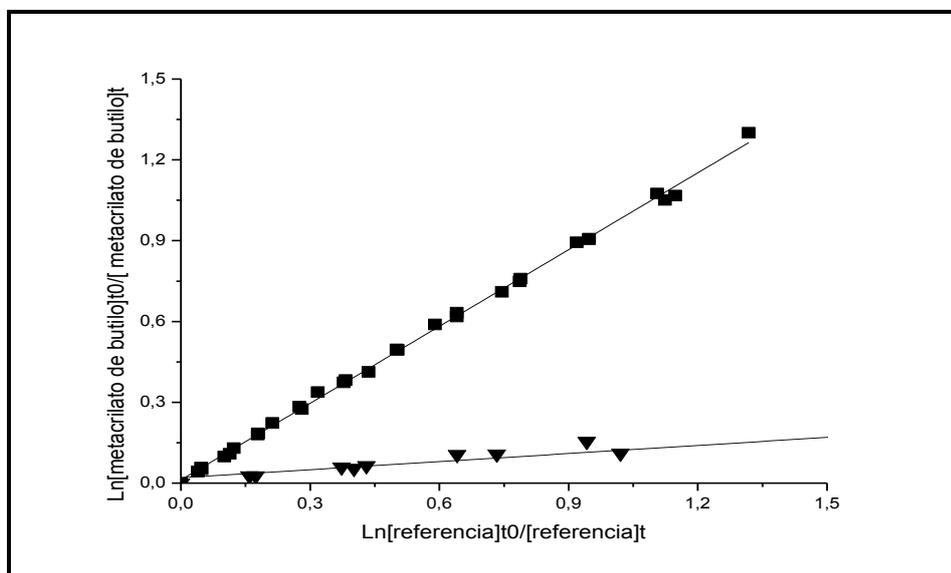


Figura 13: Gráfico de los datos cinéticos para la reacción de  $O_3$  con metacrilato de butilo, utilizando como referencias a isobuteno (■) y ciclohexeno (▼) a  $298 \pm 2$  K y presión atmosférica de aire.

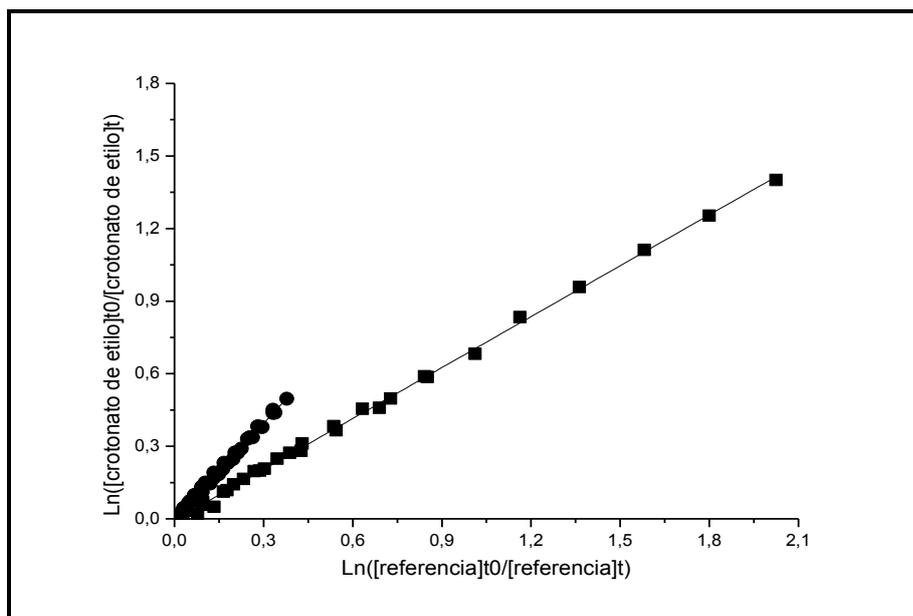


Figura 14: Gráfico cinético para la reacción de  $\text{O}_3$  con crotonato de etilo, utilizando como compuesto de referencia a isobuteno (■) y 1,3-butadieno (●) a  $298 \pm 2$  K y presión atmosférica de aire.

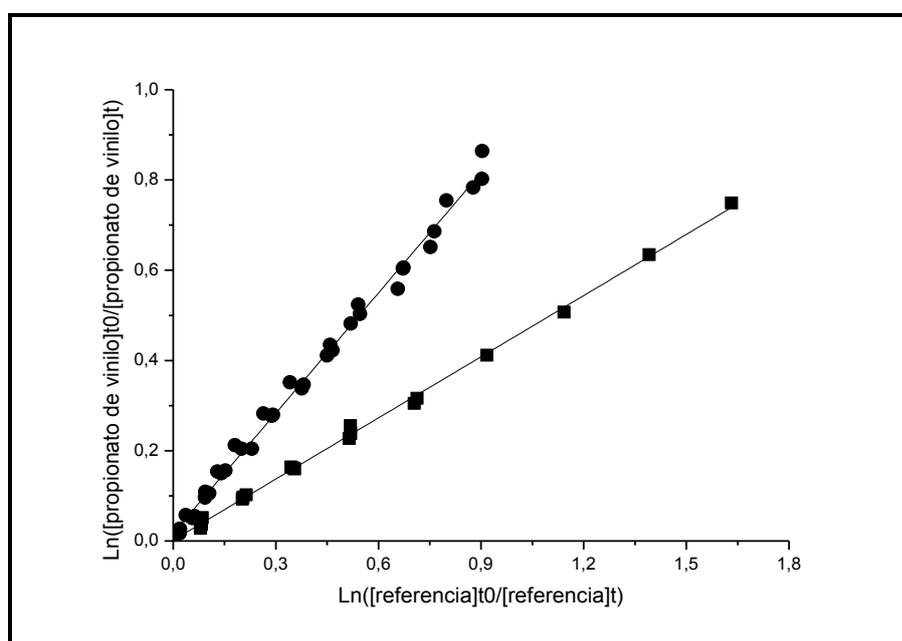


Figura 15: Gráfico cinético para la reacción de  $\text{O}_3$  con propionato de vinilo, utilizando como compuesto de referencia a isobuteno (■) y 1,3-butadieno (●) a  $298 \pm 2$  K y presión atmosférica de aire.

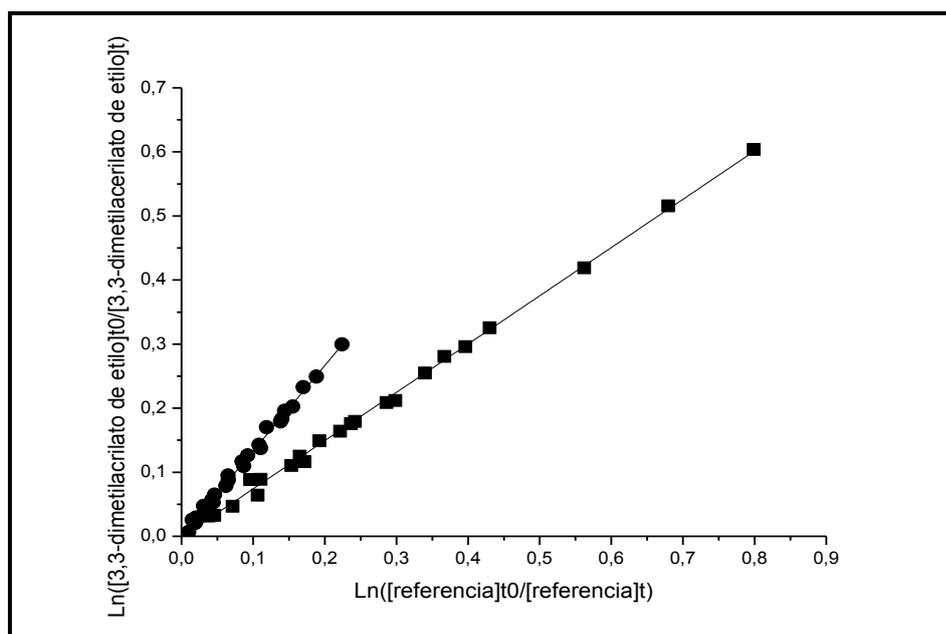


Figura 16: Gráfico cinético para la reacción de  $O_3$  con 3,3-dimetilacrilato de etilo, utilizando como compuesto de referencia a isobuteno (■) y 1,3-butadieno (●) a  $298 \pm 2$  K y presión atmosférica de aire.

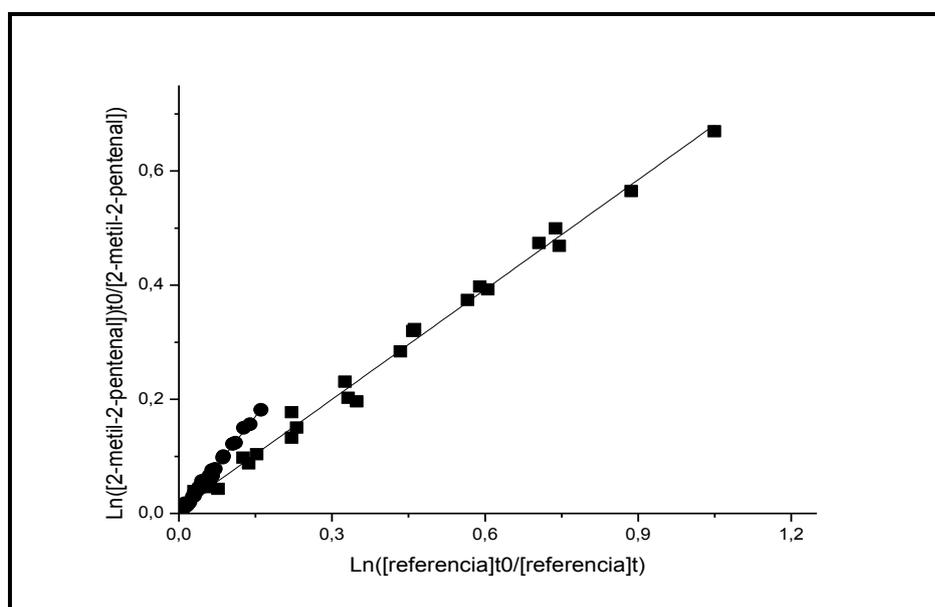


Figura 17: Gráfico cinético para la reacción de  $O_3$  con 2-metil-2-pentenal, utilizando como compuesto de referencia a isobuteno (■) y 1,3-butadieno (●) a  $298 \pm 2$  K y presión atmosférica de aire.

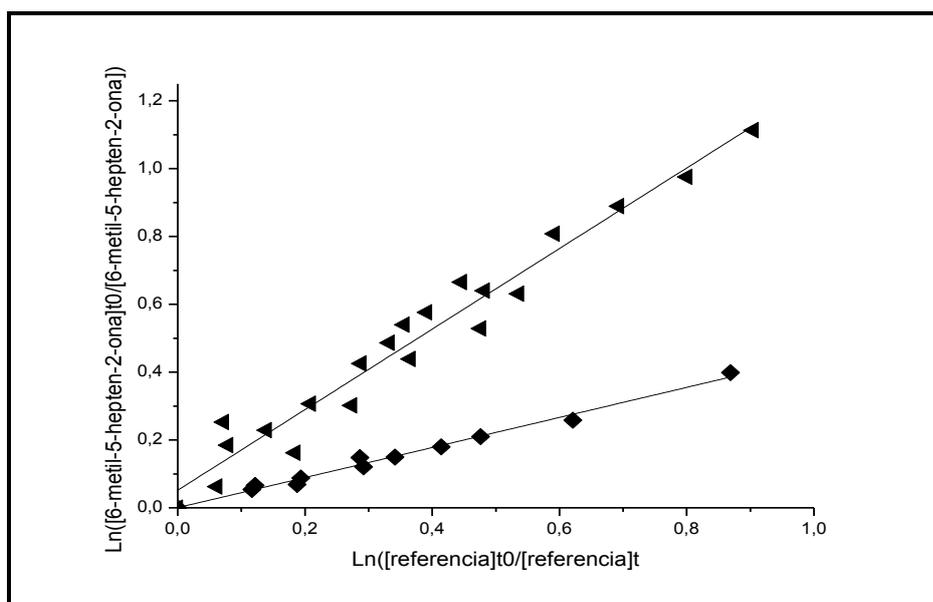


Figura 18: Gráfico cinético para la reacción de  $O_3$  con 6-metil-5-hepten-2-ona, utilizando como compuesto de referencia al trans-2-buteno (▲) y propil vinil éter (◆) a  $298 \pm 2$  K y presión atmosférica de aire

A continuación se indican en las Tablas 1 y 2 las constantes de velocidad de la reacción con ozono de los compuestos estudiados indicando las referencias utilizadas para cada reacción. Los experimentos cinéticos se realizaron por triplicado con cada referencia, las constantes de velocidad de los compuestos de referencia en ( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) son  $1,11 \times 10^{-17}$  para el isobuteno (Wegener et al., 2007);  $7,44 \times 10^{-17}$  para el ciclohexeno (Treacy et al., 1997);  $6,24 \times 10^{-18}$  para el 1,3-butadieno (Treacy et al., 1992);  $2,38 \times 10^{-16}$  para el trans-2-buteno (Wegener et al., 2007) y  $2,34 \times 10^{-16}$  para el propil vinil éter (Zhou, 2006). Los errores fueron calculados según se describe en el Anexo A.

Tabla 1: Relación entre  $k_{\text{Reactante}} / k_{\text{Referencia}}$  y constantes de velocidad de la reacción con ozono de Metacrilato de butilo; Crotonato de etilo y Propionato de vinilo.

Reacción	Referencia	$k_{\text{Reactante}} / k_{\text{Referencia}}$	$k_{\text{Reactante}} \times 10^{18}$ ( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OC}_4\text{H}_9 + \text{O}_3$ Metacrilato de butilo	Isobuteno	0,94±0,01	10,4±1,2
	Isobuteno	0,97±0,01	10,8±1,3
	Isobuteno	0,94±0,01	10,4±1,2
	Ciclohexeno	0,15±0,01	11,2±2,3
	Ciclohexeno	0,16±0,01	11,9±2,6
	Ciclohexeno	0,10±0,01	7,4 ±1,9
	<b>Promedio</b>		
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3 + \text{O}_3$ Crotonato de etilo	Isobuteno	0,72±0,02	8,0±1,1
	Isobuteno	0,69±0,01	7,7±0,9
	Isobuteno	0,70±0,01	7,8±0,9
	1,3- Butadieno	1,28±0,01	8,0±1,7
	1,3- Butadieno	1,33±0,02	8,3±1,8
	1,3- Butadieno	1,36±0,02	8,5±1,8
	<b>Promedio</b>		
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}=\text{CH}_2 + \text{O}_3$ Propionato de vinilo	Isobuteno	0,45±0,01	5,0±0,6
	Isobuteno	0,43±0,01	4,8±0,6
	Isobuteno	0,50±0,01	5,6±0,7
	1,3- Butadieno	0,89±0,01	5,6±1,2
	1,3- Butadieno	0,86±0,02	5,4±1,2
	1,3- Butadieno	0,93±0,01	5,8±1,3
	<b>Promedio</b>		

Tabla 2: Relación entre  $k_{\text{Reactante}} / k_{\text{Referencia}}$  y constantes de velocidad de la reacción con ozono de 3,3-dimetilacrilato de etilo; 2-metil-2-pental y 6-metil-5-hepten-2-ona.

Reacción	Referencia	$k_{\text{Reactante}} / k_{\text{Referencia}}$	$k_{\text{Reactante}} \times 10^{18}$ ( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3 + \text{O}_3$ 3,3-dimetilacrilato de etilo	Isobuteno	0,75±0,01	8,3±1,0
	Isobuteno	0,74±0,02	8,2±1,1
	Isobuteno	0,75±0,04	8,3±1,4
	1,3- Butadieno	1,33±0,02	8,3±1,8
	1,3- Butadieno	1,33±0,03	8,3±1,9
	1,3- Butadieno	1,31±0,02	8,2±1,8
	<b>Promedio</b>		
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COH} + \text{O}_3$ 2-metil-2-pental	Isobuteno	0,64±0,02	7,1±1,0
	Isobuteno	0,65±0,02	7,2±1,0
	Isobuteno	0,65±0,02	7,2±1,0
	1,3-Butadieno	1,14±0,03	7,1±1,6
	1,3-Butadieno	1,12±0,03	7,0±1,6
	1,3-Butadieno	1,13±0,02	7,1±1,5
	<b>Promedio</b>		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{O}_3$ 6-metil-5-hepten-2-ona	Trans-2-buteno	1,18±0,05	281±30
	Trans-2-Buteno	1,14±0,06	271±32
	Trans-2-Buteno	1,43±0,07	339±38
	Propil Vinil Eter	0,43±0,01	099±23
	Propil Vinil Eter	0,46±0,02	107±27
	Propil Vinil Eter	0,44±0,04	104±23
	<b>Promedio</b>		

Los valores recomendados de las constantes de velocidad en ( $\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) son  $k(\text{metacrilato de butilo}+\text{O}_3)= 10,4\times 10^{-18}$ ,  $k(\text{crotonato de etilo}+\text{O}_3)= 8,1\times 10^{-18}$ ,  $k(\text{propionato de vinilo}+\text{O}_3)= 5,4 \times 10^{-18}$ ,  $k(3,3\text{-dimetilacrilato de etilo}+\text{O}_3)= 8,3\times 10^{-18}$  y  $k(2\text{-metil-2-pentenal}+\text{O}_3)= 7,1\times 10^{-18}$ . No se indica el valor recomendado para la constante de velocidad del 6-metil-5-hepten-2-ona, ya que los valores obtenidos no poseen buena reproducibilidad con los distintos compuestos de referencia utilizados, ni con el valor encontrado en literatura que es  $k_{\text{O}_3}= 3,9\times 10^{-16} \text{ cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$  (Grosjean et al., 1996; Smith et al., 1996 ); se presume que fue debido a que la concentración de monóxido de carbono no fue suficiente para evitar reacciones secundarias debido a los radicales OH generados durante la reacción del COVOI con ozono. Por lo tanto, la constante de velocidad de la reacción de ozonólisis del 6-metil-5-hepten-2-ona debe tomarse como un valor tentativo, que será corroborado en futuras determinaciones.

## 4.1.2. Resultados de productos de reacción

### 4.1.2.1. Identificación de productos

Tabla 3: Identificación de productos de reacción de los COVOIs estudiados utilizando diversas técnicas de detección.

COVOIs	Productos de ozonólisis identificados por:	
	FTIR <i>in situ</i>	PTR-TOF-MS
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OC}_4\text{H}_9 + \text{O}_3$ Metacrilato de butilo	HC(O)H Formaldehído	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{OC}_4\text{H}_9$ Piruvato de butilo
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}=\text{CH}_2 + \text{O}_3$ Propionato de vinilo	HC(O)H Formaldehído	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H}$ Acetaldehído $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ Ácido propanoico
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{H} + \text{O}_3$ 2-metil-2-pentenal	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{H}$ Propanal HC(O)H Formaldehído $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{H}$ Metil glioxal	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{H}$ Propanal $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{H}$ Metil glioxal $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H}$ Acetaldehído HC(O)OH Ácido fórmico
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{O}_3$ 6-metil-5-hepten-2-ona	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{H}$ 4-oxopentanal $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ Acetona HC(O)H Formaldehído $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{H}$ Metil glioxal	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ Acetona $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ Ácido acético $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{H}$ Metil glioxal $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{H}$ 4-oxopentanal $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ Acetato de metilo
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3 + \text{O}_3$ 3,3-dimetilacrilato de etilo	HC(O)C(O)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Glioxilato de etilo HC(O)H Formaldehído $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ Acetona	-----
COVOI	FTIR <i>in situ</i>	CG-MS
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3 + \text{O}_3$ Crotonato de etilo	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H}$ Acetaldehído HC(O)C(O)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Glioxilato de etilo HC(O)H Formaldehído	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H}$ Acetaldehído HC(O)OH Ácido fórmico HC(O)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Formiato de etilo HC(O)C(O)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Glioxilato de etilo

#### 4.1.2.2. Espectros de productos de reacción y espectros de referencia de productos, utilizando FTIR *in situ*

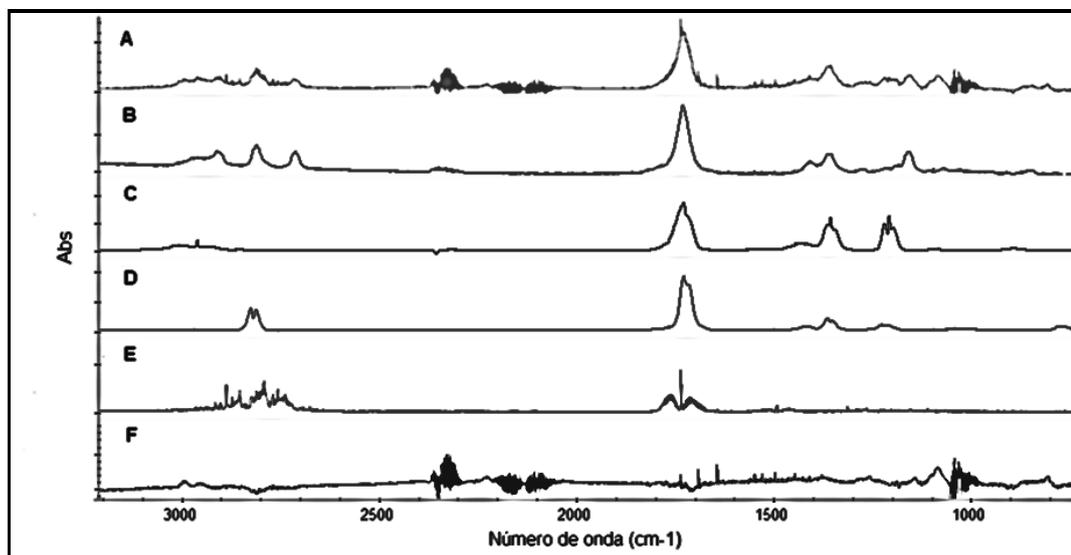


Figura 19: Identificación de productos de reacción del 6-metil-5-hepten-2-ona +  $O_3$ , mediante espectroscopía IR *in situ*. A representa los espectros de los productos luego de la sustracción de los reactantes (COVOI +  $O_3$ ); B es el espectro de referencia del 4-oxopentanal; C es el espectro de referencia del acetona; D es el espectro de referencia del metil glioxal y E es el espectro de referencia del formaldehído, mientras que F es el espectro residual, representa los productos no identificados.

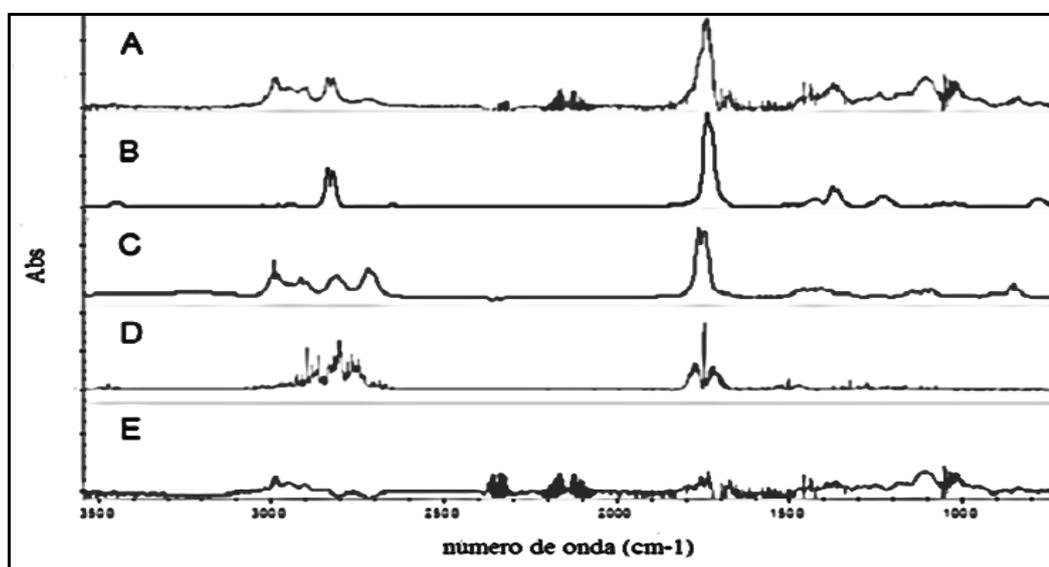


Figura 20: Identificación de productos de reacción del 2-metil-2-pentenal +  $O_3$ , mediante espectroscopía IR *in situ*. A representa los espectros de los productos luego de la sustracción de los reactantes (COVOI +  $O_3$ ); B es el espectro de referencia del metil glioxal; C es el espectro de referencia del propanal y D es el espectro de referencia del formaldehído, mientras que E es el espectro residual, representa los productos no identificados.

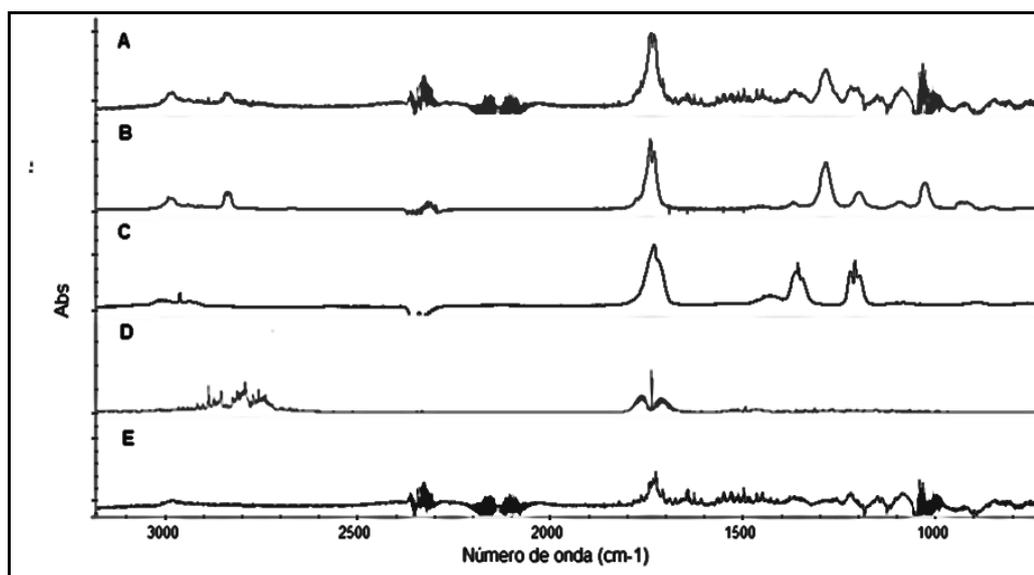


Figura 21: Identificación de productos de reacción del 3,3-dimetilacrilato de etilo +  $O_3$ , mediante espectroscopía IR *in situ*. A representa los espectros de los productos luego de la sustracción de los reactantes (COVOI +  $O_3$ ); B es el espectro de referencia del glioxilato de etilo; C es el espectro de referencia del acetona y D es el espectro de referencia del formaldehído, mientras que E es el espectro residual, representa los productos no identificados.

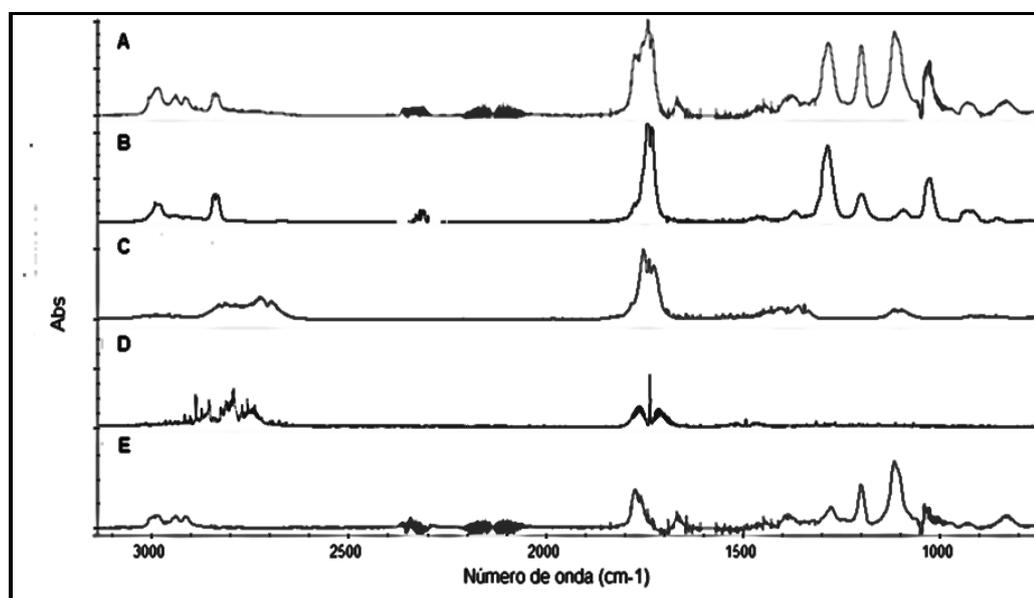


Figura 22: Identificación de productos de reacción del crotonato de etilo +  $O_3$ , mediante espectroscopía IR *in situ*. A representa los espectros de los productos luego de la sustracción de los reactantes (COVOI +  $O_3$ ); B es el espectro de referencia del glioxilato de etilo; C es el espectro de referencia del acetaldehído y D es el espectro de referencia del formaldehído, mientras que E es el espectro residual, representa los productos no identificados.

#### 4.1.2.3. Cuantificación de productos mediante FTIR *in situ*

Tabla 4: Cuantificación de productos de reacción mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) *in situ*.

Reacción	Producto cuantificado	Rendimiento (%)
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ + $\text{O}_3$ Crotonato de etilo	$\text{HC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ Glioxilato de etilo	$49 \pm 6$ $48 \pm 5$
		<b>Promedio</b> $49 \pm 6$
	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H}$ Acetaldehído	$17 \pm 3$ $15 \pm 4$
		<b>Promedio</b> $16 \pm 4$
	$\text{HC}(\text{O})\text{H}$ Formaldehído	$4 \pm 2$ $6 \pm 3$
		<b>Promedio</b> $5 \pm 3$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}=\text{CH}_2$ + $\text{O}_3$ Propionato de vinilo	$\text{HC}(\text{O})\text{H}$ Formaldehído	$22 \pm 2$ $21 \pm 2$
		<b>Promedio</b> $22 \pm 2$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COH}$ + $\text{O}_3$ 2-metil-2-pental	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{H}$ Propanal	$41 \pm 3$ $38 \pm 3$
		<b>Promedio</b> $40 \pm 3$
	$\text{HC}(\text{O})\text{H}$ Formaldehído	$9 \pm 2$ $5 \pm 2$
		<b>Promedio</b> $7 \pm 2$
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ + $\text{O}_3$ 6-metil-5-hepten-2-ona	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ Acetona	$34 \pm 3$ $41 \pm 4$ $41 \pm 4$
		<b>Promedio</b> $39 \pm 4$
	$\text{HC}(\text{O})\text{H}$ Formaldehído	$24 \pm 3$ $22 \pm 3$ $28 \pm 3$
		<b>Promedio</b> $25 \pm 3$

## 4.2. Resultados teóricos

### 4.2.1. Optimización de geometría y frecuencias vibracionales

A continuación se muestran en las Figuras (23-25) las estructuras obtenidas para el 2-metil-2-pental, los átomos están representados por las esferas con números: las esferas 1, 2, 3, 4, 5 y 12 representan átomos de carbono, la esfera 7 representa al oxígeno y las demás esferas representan átomos de hidrógeno

En estas figuras se indican algunas de las longitudes de enlace en angstroms (Å) y ángulos de enlace obtenidos según los métodos utilizados.

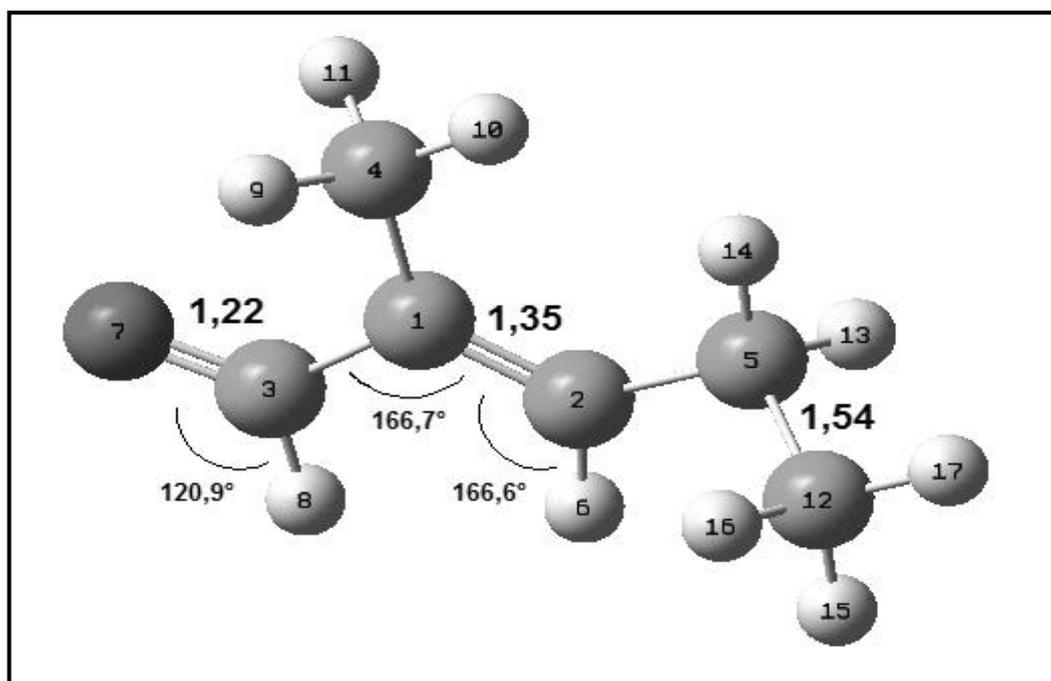


Figura 23: Estructura del 2-metil-2-pental calculado al nivel de teoría B3LYP/6-31(d,p).

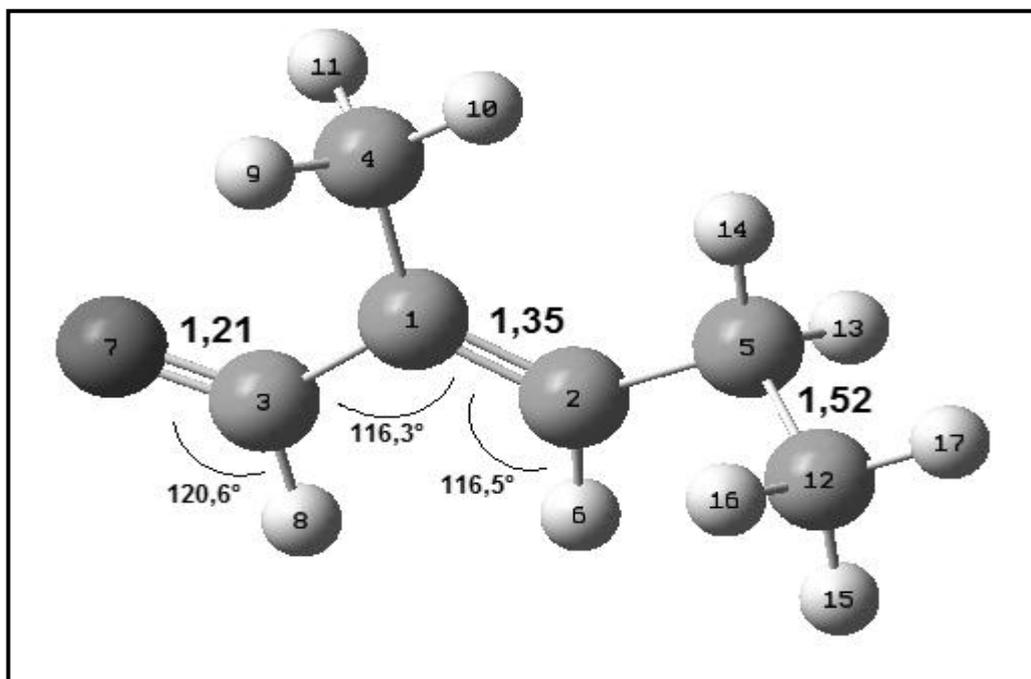


Figura 24: Estructura del 2-metil-2-pental calculado al nivel de teoría B3LYP/6-311++(d,p).

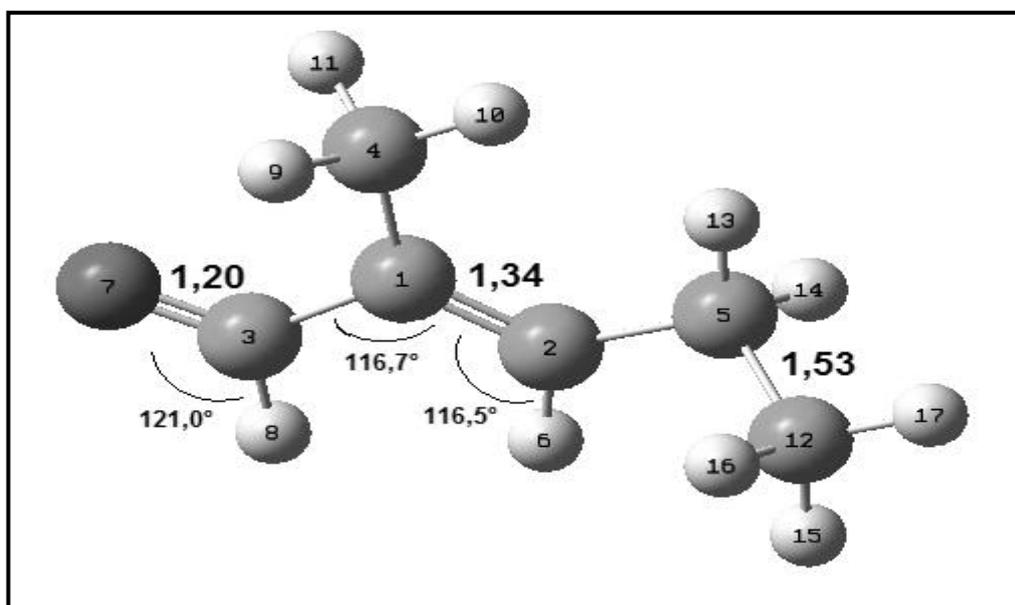


Figura 25: Estructura del 2-metil-2-pental calculado al nivel de teoría BHandHLYP/cc-pVDZ.

Las energías de optimización obtenidas fueron en (Hartree): -309,9 utilizando el método B3LYP/6-31(d,p), -310,0 utilizando B3LYP/6-311++(d,p) y -309,7 calculando con BHandHLYP/cc-pVDZ.

En la Tabla 5 se comparan las frecuencias vibracionales experimentales con las frecuencias teóricas, las frecuencias experimentales fueron obtenidas del espectro infrarrojo registrado en la cámara de simulación, en tanto las frecuencias vibracionales teóricas fueron calculadas con los métodos computacionales mencionados anteriormente.

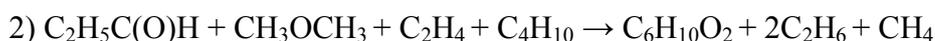
Tabla 5: Frecuencias vibracionales del 2-metil-2-pental experimental y teóricos.

<b>Frecuencias vibracionales del 2-metil-2-pental</b>				
<b>Experimental</b>	<b>B3LYP/ 6-31(d,p)</b>	<b>B3LYP/ 6-311++(d,p)</b>	<b>BHandHLYP/ cc-pVDZ</b>	<b>Modos vibracionales</b>
768	781	779	----	Balanceo C-H
823	839	----	805	Balanceo C-H
861	889	----	868	Aleteo C-H
997	----	1007	957	Estiramiento CH <sub>3</sub>
1048	1058	1051	1049	Estiramiento CH <sub>3</sub>
1221	1253	1245	----	Estiramiento C-H
1310	1296	1291	1289	Aleteo CH <sub>2</sub>
1357	1343	1337	1333	Aleteo CH <sub>2</sub>
1403	1398	1386	1379	
1458	1423	1476	1457	Aleteo CH <sub>3</sub>
1653	----	1694	----	
1708	1719	1756	1805	Estiramiento C=O
	1791	----	1886	
2708	----	----	----	
2810	----	----	----	
2890	----	2881	----	
2979	3021	3005	3005	Estiramiento CH <sub>2</sub>

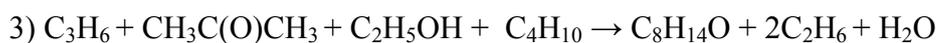
#### 4.2.2. Reacciones isodésmicas de una serie de COVOIs

A continuación se presentan las reacciones isodésmicas de una serie de compuestos insaturados calculados a través del funcional B3LYP/6-311G (3df, 2p).

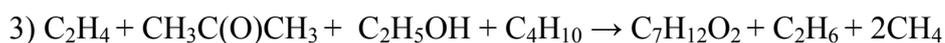
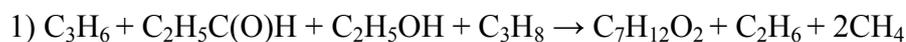
- **Reacciones isodésmicas del Crotonato de etilo (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>)**



- **Reacciones isodésmicas del 6-metil-5-hepten-2-ona (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O)**



- **Reacciones isodésmicas del 3,3-dimetilacrilato de etilo (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>)**



- **Reacciones isodésmicas del Propionato de vinilo (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)**

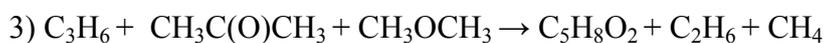


Tabla 6: Entalpías de reacción y de formación a 298K de las reacciones isodérmicas de los COVOIs estudiados.

COVOI	$\Delta H_{r, 298k}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{f, 298k}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
CH <sub>3</sub> CH=CHC(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> Crotonato de etilo	-29,9	-76,5
	-36,1	-76,2
	-29,6	-75,8
	<b>promedio</b>	<b>-76 ± 1</b>
CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(O)CH <sub>3</sub> 6-metil-5-hepten-2-ona	-18,8	-40,8
	-14,4	-39,4
	-5,4	-40,7
	<b>promedio</b>	<b>-40 ± 1</b>
CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CHC(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 3,3-dimetilacrilato de etilo	-33,6	-98,7
	-3,9	-99,7
	-30,2	-100,1
	<b>promedio</b>	<b>-99 ± 1</b>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(O)OCH=CH <sub>2</sub> Propionato de vinilo	-32,5	-72,8
	-24,3	-72,1
	-18,8	-72,0
	-27,0	-72,8
	<b>promedio</b>	<b>-72 ± 1</b>

## 5. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

### 5.1. Tendencias de reactividad según las estructuras químicas

La reactividad de los compuestos insaturados ante el ozono está influenciada por la densidad electrónica del doble enlace ( $>C=C<$ ), por lo tanto la constante de velocidad se ve afectada cuando varía esta densidad electrónica debido a sustituyentes alquilo en el doble enlace. A continuación se discuten algunas variaciones en la constante de velocidad para los compuestos estudiados respecto a los sustituyentes que presentan.

En la Tabla 7 se muestran el efecto del sustituyente alquilo en el doble enlace de COVOIs, comparando sus constantes de velocidad con ozono. En las primeras comparaciones realizadas, al sustituir un H en el doble enlace ( $>C=C<$ ) por el grupo metilo ( $-CH_3$ ) se observa un incremento en la constante de velocidad del COVOI sustituido respecto a un compuesto similar no sustituido cuya constante de velocidad es conocida, así la  $k$  (metacrilato de butilo) respecto a la  $k$  (acrilato de butilo) se observa una variación de  $10,4/2,4= 4,3$ ; la variación entre la  $k$  (crotonato de etilo) respecto a la  $k$  (acrilato de etilo) es  $8,1/1,3= 6,2$ ; entre la  $k$  (3,3 dimetilacrilato de etilo) respecto a la  $k$  (acrilato de etilo) presenta una variación de  $8,3/1,3=6,4$  y la variación entre la  $k$  (2-metil-2-pentenal) respecto a la  $k$  ((E)-2-pentenal) es  $7,1/1,6= 4,4$ . Esto se atribuye a que los grupos alquilos por efecto inductivo incrementan la densidad electrónica del doble enlace ( $>C=C<$ ), incrementando de esta manera la reactividad de los COVOIs ante el ozono, resultados similares fueron presentados por (Gai et al., 2009 y Bernard et al., 2010).

Tabla 7: Tendencias de reactividad de distintos COVOIs con ozono, comparando sustituyentes alquilo en el doble enlace >C=C<. <sup>a</sup> (Gai et al., 2009), <sup>b</sup> (este trabajo), <sup>c</sup> (Bernard et al., 2010) y <sup>d</sup> (Sato et al., 2004).

COVOIs	$k_{O_3} \times 10^{18}$ ( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
CH <sub>2</sub> =CHC(O)OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Acrilato de butilo	2,4 <sup>a</sup>
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )C(O)OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Metacrilato de butilo	10,4 <sup>b</sup>
CH <sub>2</sub> =CHC(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> Acrilato de etilo	1,3 <sup>c</sup>
CH <sub>3</sub> CH=CHC(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> Crotonato de etilo	8,1 <sup>b</sup>
CH <sub>2</sub> =CHC(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> Acrilato de etilo	1,3 <sup>c</sup>
CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CHC(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 3,3-dimetilacrilato de etilo	8,3 <sup>b</sup>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCOH (E)-2-pentenal	1,6 <sup>d</sup>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )COH 2-metil-2-pentenal	7,1 <sup>b</sup>

En la Tabla 8 se comparan las constantes de velocidades de los COVOIs estudiados con ozono respecto a las constantes de velocidad de su alqueno homólogo en el cual los grupos carboxílicos y carbonílicos ( $-\text{C}(\text{O})\text{OR}'$  en los ésteres y  $-\text{C}(\text{O})\text{H}$  en el aldehído) son remplazado por átomos de H.

Se observa que la  $k$  (crotonato de etilo),  $k$  (3,3-dimetilacrilato de etilo) y del  $k$  (2-metil-2-pental) es menor que la  $k$  de sus alquenos homólogos, esta disminución de la reactividad ante el ozono se debería a la presencia de los grupos carboxílicos y carbonílicos adyacentes al doble enlace  $>\text{C}=\text{C}<$ , entonces estos grupos tendrían un efecto extractor de electrones, disminuyendo la densidad electrónica del  $>\text{C}=\text{C}<$ , por lo tanto también disminuye la reactividad ante el ozono.

Si se compara la  $k$  (metacrilato de butilo) con respecto a  $k$  (propeno), su alqueno homólogo no existe diferencia entre los valores dados, si bien en la discusión anterior se propone que el grupo carboxilo, grupo funcional éster ( $-\text{C}(\text{O})\text{OR}'$ ) tiende a disminuir la densidad electrónica del doble enlace  $>\text{C}=\text{C}<$  al estar conjugado al mismo. En el caso del metacrilato de butilo el efecto extractor de electrones puede verse afectado al incrementarse los grupos alquilo  $\text{R}'$  (donadores de densidad electrónica) en el grupo funcional éster, lo cual explicaría que no se observe una disminución de la reactividad del metacrilato de butilo ante su alqueno homólogo.

Por otra parte, la  $k$  (propionato de vinilo) es mayor que la  $k$  (eteno) su alqueno homólogo, en el propionato de vinilo si bien existe un efecto inductivo negativo que disminuye la densidad electrónica en la nube  $\pi$  del doble enlace debido al grupo funcional éster, posee un mayor efecto donador debido a que el oxígeno del grupo funcional esta adyacente al doble enlace  $>\text{C}=\text{C}<$  estabilizando por resonancia los electrones  $\pi$  del doble enlace con los pares libres del átomo de oxígeno, lo cual explicaría el incremento de reactividad del éster ante el ozono comparado con el alqueno homólogo. Esto fue observado además en la adición electrofílica de otros oxidantes a olefinas (Blanco et al., 2009a, 2011).

Tabla 8: Tendencias de reactividad de COVOIs con ozono, comparando con la reactividad ante ozono de sus alquenos homólogos, donde el grupo funcional (-C(O)-, -C(O)O-) es reemplazado por H. <sup>a</sup> (Wegener et al., 2007), <sup>b</sup> (Avzianova y Ariya, 2002).

COVOIs	$k_{O_3} \times 10^{18}$ ( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	Alqueno Reemplazando C(O)H, C(O)OR por H	$k_{O_3} \times 10^{18}$ ( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OC}_4\text{H}_9$ Metacrilato de butilo	10,4	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ Propeno	10,6 <sup>a</sup>
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ Crotonato de etilo	8,1	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ Propeno	10,6 <sup>a</sup>
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}=\text{CH}_2$ Propionato de vinilo	5,4	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ Eteno	1,7 <sup>a</sup>
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 3,3-dimetilacrilato de etilo	8,3	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ 2-metilpropeno	11,1 <sup>a</sup>
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{H}$ 2-metil-2-pental	7,1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 2-penteno	128 <sup>b</sup>

En la Tabla 9 se compara además la reactividad ante el ozono de los COVOIs estudiados respecto a un alqueno, en este caso los grupos carbonílico y carboxílicos son reemplazados por grupos metilenos o metilos (-CH<sub>2</sub>; -CH<sub>3</sub>) según la estructura lo requiera. En estas comparaciones se observa que la tendencia en todos ellos es que los COVOIs estudiados presentan menor reactividad con ozono, lo cual evidencia claramente el efecto extractor de electrones que posee el grupo funcional éster y aldehído adyacente el doble enlace >C=C<, si bien como fue discutido anteriormente existen otros efectos que afectan la reactividad, al reemplazar el grupo carboxílico y carbonilo por -CH<sub>2</sub> y -CH<sub>3</sub> y mantener el número de carbonos entre los compuestos comparados presentan una única tendencia, además que los alquenos presentan mayor número de carbonos con lo cual también se incrementa el efecto inductivo de los grupos alquilo a la densidad electrónica del doble enlace >C=C<, originando mayor reactividad ante el ozono, que los alquenos de la Tabla 8.

Tabla 9: Tendencias de reactividad de COVOIs con ozono, comparando con la reactividad ante ozono de sus alquenos homólogos, donde el grupo funcional (-C(O)-, -C(O)O-) es reemplazado por -CH<sub>2</sub>-; CH<sub>3</sub>.<sup>a</sup>(Mason et al., 2009), <sup>b</sup> (Avzianova y Ariya, 2002), <sup>c</sup>(McGillen et al., 2008)

COVOIs	$k_{O_3} \times 10^{18}$ (cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Alqueno Remplazando C(O),C(O)O por CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>	$k_{O_3} \times 10^{18}$ (cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )C(O)OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Metacrilato de butilo	10,4	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> 2-metil-1-hepteno	13,5 <sup>a</sup>
CH <sub>3</sub> CH=CHC(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> Crotonato de etilo	8,1	CH <sub>3</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 2-hexeno	106 <sup>b</sup>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(O)OCH=CH <sub>2</sub> Propionato de vinilo	5,4	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> 1-penteno	9,9 <sup>b</sup>
CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CHC(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 3,3-dimetilacrilato de etilo	8,3	CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 2-metil-2-hexeno	-
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )C(O)H 2-metil-2-pental	7,1	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub> 2-metil-2-penteno	406 <sup>c</sup>

## 5.2. Relaciones de energía libre

Diversos autores proponen que existe una correlación lineal entre la constante de velocidad de OH de la reacción de adición con otros oxidantes troposféricos como el radical NO<sub>3</sub>, átomo de Cl y las moléculas de O<sub>3</sub> de los diversos compuestos insaturados. (Atkinson et al., 1981; Wayne, 1991; Blanco et al., 2009).

En este trabajo se presenta la correlación entre los valores de  $k_{OH}$  y  $k_{O_3}$  experimentales (valores determinados en este trabajo y de la literatura existente) en la Figura 26, obtenida para diversas familias de compuestos orgánicos insaturados como ésteres, cetonas, alquenos, aldehídos y alcoholes. Los ésteres indicados en **negrita** son los estudiados en este trabajo: el propionato de vinilo, crotonato de etilo y metacrilato de butilo; los demás compuestos estudiados no poseen valores de  $k_{OH}$  medidos experimentalmente, por tal motivo no fueron presentados en la Figura 26.

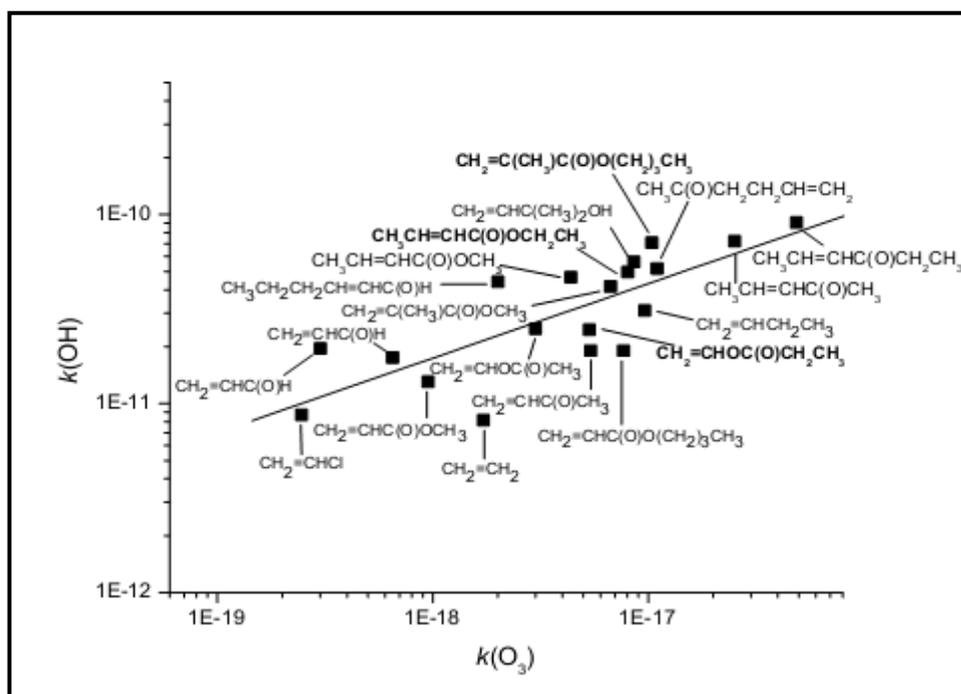


Figura 26: Gráfico de  $\log k_{OH}$  vs.  $\log k_{O_3}$  a 298 K para una serie de compuestos insaturados. Los valores fueron obtenidos de esta tesis para los ésteres insaturados y de NIST Chemical Kinetics Database, para los demás compuestos.

El ajuste lineal de la correlación entre los valores de  $k_{OH}$  y  $k_{O_3}$  se muestran en la ecuación 5.1

$$\log k_{OH} = 0,39 \log k_{O_3} - 0,37 \quad (5.1)$$

La correlación entre los valores de  $k_{OH}$  y  $k_{O_3}$  presentados, es útil para estimar las constantes de velocidad con el radical hidroxilo o con la molécula de ozono de un compuesto insaturado, siempre que uno de ellos ya haya sido determinado, entonces se estima el valor de la otra constante de velocidad. De esta manera, pueden calcularse constantes de velocidad de compuestos de los cuales no se dispone información cinética o sea difícil o no se cuenten con los medios experimentales necesarios para estudiar la cinética con uno de estos oxidantes atmosféricos.

La linealidad mostrada en la Figura 26, indica la similitud en la vías de degradación de los compuestos insaturados con los dos oxidantes atmosféricos (OH y  $O_3$ ), así la adición de los radicales hidroxilos al doble enlace ( $>C=C<$ ) y la adición electrofílica de la molécula de ozono también al doble enlace muestra concordancia en que ambas reacciones transcurren mediante mecanismos adición similares.

### 5.3. Implicancias atmosféricas de los compuestos estudiados

En la tabla 10 se indican los tiempos de vida troposférico de los COVOIs estudiados calculados según la Ecuación 2.3, donde las concentraciones de los oxidantes troposféricos utilizados para el cálculo son los indicados en el apartado 2.6.

En tanto, que las constantes de velocidad en ( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) utilizadas son las siguientes:

- Metacrilato de butilo  $k_{\text{OH}}=6,63 \times 10^{-11}$  (Blanco et al., 2009a),  $k_{\text{Cl}}=3,60 \times 10^{-10}$  (Blanco et al., 2009b),  $k_{\text{O}_3}=10,4 \times 10^{-18}$  (este trabajo) y  $k_{\text{NO}_3}=7,87 \times 10^{-15}$  (Salgado et al., 2011).
- Crotonato de etilo  $k_{\text{OH}}=4,96 \times 10^{-11}$  (Teruel et al., 2012),  $k_{\text{Cl}}=2,52 \times 10^{-10}$  (Teruel et al., 2012) y  $k_{\text{O}_3}=8,1 \times 10^{-18}$  (este trabajo).
- Propionato de vinilo  $k_{\text{OH}}=2,46 \times 10^{-11}$  (Blanco y Teruel, 2011),  $k_{\text{Cl}}=2,06 \times 10^{-10}$  (Teruel et al., 2009) y  $k_{\text{O}_3}=5,4 \times 10^{-18}$  (este trabajo).
- 2-metil-2-pental  $k_{\text{OH}}=3,40 \times 10^{-11}$  (Grosjean y Williams II, 1992),  $k_{\text{O}_3}=7,1 \times 10^{-18}$  (este trabajo) y  $k_{\text{NO}_3}=28,2 \times 10^{-15}$  (Grosjean y Williams II, 1992).
- 6-metil-5-hepten-2-ona  $k_{\text{OH}}=15,7 \times 10^{-11}$  (Smith et al., 1996),  $k_{\text{O}_3}=2,0 \times 10^{-16}$  (este trabajo) y  $k_{\text{NO}_3}=7,50 \times 10^{-12}$  (Smith et al., 1996)
- 3,3-dimetilacrilato de etilo  $k_{\text{O}_3}=8,3 \times 10^{-18}$  (este trabajo).

Los tiempos de vida indicados en la Tabla 10, muestran que los COVOIs estudiados pueden removerse rápidamente de la atmósfera, siendo la reacción del radical OH el principal proceso de remoción para el metacrilato de butilo, crotonato de etilo, propionato de vinilo y del 2-metil-2-pental. En el caso de la 6-metil-5-hepten-2-ona es removida de la tropósfera principalmente por el radical  $\text{NO}_3$  en horas nocturnas y por el radical OH durante el día.

Para el 3,3-dimetilacrilato de etilo no existen datos de la constante de velocidad con los oxidantes troposféricos OH, Cl y  $\text{NO}_3$ , sin embargo debido a la similitud

estructural con los demás ésteres estudiados se espera que la reactividad ante los oxidantes atmosféricos sea similar, teniendo así un tiempo de vida troposférico similar a los demás ésteres estudiados. Lo mismo se espera en cuanto a la reactividad ante el radical  $\text{NO}_3$  del crotonato de etilo y propionato de vinilo cuyas constantes de velocidad tampoco se hallan disponibles en literatura.

Para el 2-metil-2-pental, como ya fue mencionado, el principal proceso de remoción lo constituye su reacción con radical OH, sin embargo cabe aclarar que los tiempos de vida con los radicales OH y  $\text{NO}_3$  son estimaciones hechas a partir de las constantes de velocidad de este compuesto obtenidas a partir de cálculos estructura reactividad (SAR) por Grosjean y Williams II, 1992. No se encuentran disponibles las constantes de velocidad experimentales de este aldehído con OH y  $\text{NO}_3$ , pero fue utilizada para dar una tendencia de cuánto tiempo el 2-metil-2-pental permanecería en la tropósfera en presencia de los oxidantes atmosféricos. En tanto, el compuesto carbonílico 6-metil-5-hepten-2-ona es de entre los compuestos estudiados el que presenta mayor reactividad ante los oxidantes atmosféricos, por lo que presenta los menores tiempos de vida.

En general, los cortos tiempos de vida de estos compuestos, en el rango de horas tendrían un impacto atmosférico local, lo que indica que su remoción ocurrirá cerca de la fuente de emisión de estos COVOIs, siendo la reacción con el radical OH la principal vía de degradación de estos COVOIs. Sin embargo, las reacciones con las moléculas de ozono pueden ser la principal vía de degradación en zonas muy contaminadas, donde la concentración de ozono puede ser de  $1 \times 10^{13}$  moléculas/cm<sup>3</sup> (WHO, 1979), esta concentración es 14 veces mayor que la concentración típica troposférica, por lo tanto la remoción de estos COVOIs ante el ozono puede competir con las reacciones de los radicales OH e incluso puede ser el proceso de remoción dominante en estas zonas.

La reacción de los compuestos estudiados con  $\text{O}_3$  en áreas contaminadas según se proponen en los mecanismos que se discuten el apartado 5.4, producirán principalmente aldehídos, cetonas, anhídridos y varios compuestos dicarbonílicos,

que podrían reaccionar principalmente con el radical OH y/o degradarse por fotólisis, contribuyendo a la formación de smog fotoquímico y en la formación de aerosoles orgánicos secundarios (AOS) y también estos productos al estar más oxigenados que los compuestos iniciales, pueden ser incorporados dentro de las gotas de agua de las nubes y su remoción de la atmósfera sería por deposición húmeda.

Tabla 10: Tiempo de vida atmosférico de los COVOIs estudiados respecto a distintos oxidantes atmosféricos.

COVOIs	$\tau_{OH}$ (horas)	$\tau_{Cl}$ (horas)	$\tau_{O_3}$ (horas)	$\tau_{NO_3}$ (horas)
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )C(O)OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Metacrilato de butilo	2	77	38	71
CH <sub>3</sub> CH=CHC(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> Crotonato de etilo	3	110	49	---
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(O)OCH=CH <sub>2</sub> Propionato de vinilo	7	135	74	---
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )C(O)H 2-metil-2-pental	4	---	56	20
CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(O)CH <sub>3</sub> 6-metil-5-hepten-2-ona	1	---	2	0,1
CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CHC(O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 3,3-dimetilacrilato de etilo	---	---	48	---

## 5.4. Mecanismos de reacción

La reacción de ozono con COVOIs en fase gaseosa inicia con la adición electrofílica del ozono al doble enlace ( $>C=C<$ ), siguiendo el esquema indicado en la Figura 2 ozonólisis de alquenos insaturados. A continuación se proponen los mecanismos de ozonólisis de los compuestos estudiados, donde la descomposición de los birradicales de *Criegee* ocurren solo a través del canal hidroperóxido (con los birradicales que sea posible esta descomposición), los demás canales no se tuvieron en cuenta ya que según se mencionó en el apartado 2.5 son vías de descomposición poco favorables en las condiciones experimentales.

Los productos de reacción se indican mediante cuadros de color rojo, los significados de cada cuadro se muestran en la Figura 27.

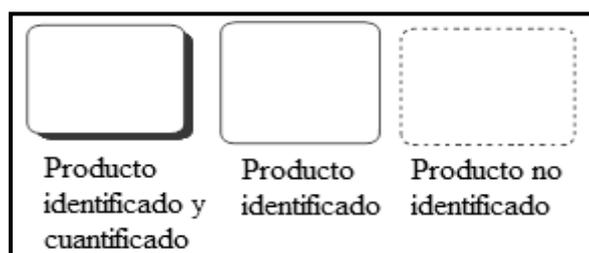


Figura 27: Referencias de los productos de reacción en los mecanismos propuestos de este trabajo.

### 5.5.1. Mecanismo de reacción del 2-metil-2-pentenal con ozono

La reacción del 2-metil-2-pentenal con ozono forma un ozónido cuya fragmentación puede ocurrir por dos canales, el canal A y canal B, como se observa en la Figura 28, la descomposición del ozónido a través del canal A forma un producto carbonílico, el propanal como se indica en la Tabla 3, que fue identificado a través de FTIR y PTR-TOF-MS. Así también fue cuantificado con un rendimiento del  $(40 \pm 3)\%$  y un birradical de *Criegee* indicado en el mecanismo como “1”. En el canal B se genera como producto carbonílico metil glioxal, el cual fue identificado como se indica en la Tabla 3 y el birradical de *Criegee* indicado como “2”.

A posteriori de la descomposición del ozónido se propone como mecanismo de degradación de los birradicales el canal hidroperóxido, a través del cual se forma un hidroperóxido que se descompone liberando un radical hidroxilo (OH), mientras que el radical del compuesto generado reacciona posteriormente con el oxígeno, originando nuevos productos carbonílicos como el formaldehído el cual fue cuantificado con un rendimiento del  $(7 \pm 2)\%$ , otros productos identificados experimentalmente que se presentan en el mecanismo fueron el ácido fórmico y nuevamente el metil glioxal.

Así también según el mecanismo propuesto se forma un producto bastante oxigenado, el cual no fue identificado mediante las técnicas de detección utilizados experimentalmente, además en el mecanismo se proponen como productos al monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) los cuales no fueron considerados para la identificación de productos de reacción, porque en el caso del CO, éste fue utilizado como capturador de radicales OH y el CO<sub>2</sub> formaba parte de la atmósfera en las condiciones experimentales trabajadas.

Según, la cuantificación obtenida del propanal, la descomposición del ozónido del 2-metil-2-pentenal (observando desde la estructura del doble enlace  $>C=C<$  como un alqueno tri-sustituido), el canal B sería ligeramente favorecido respecto al canal A, formándose el birradical menos sustituido.

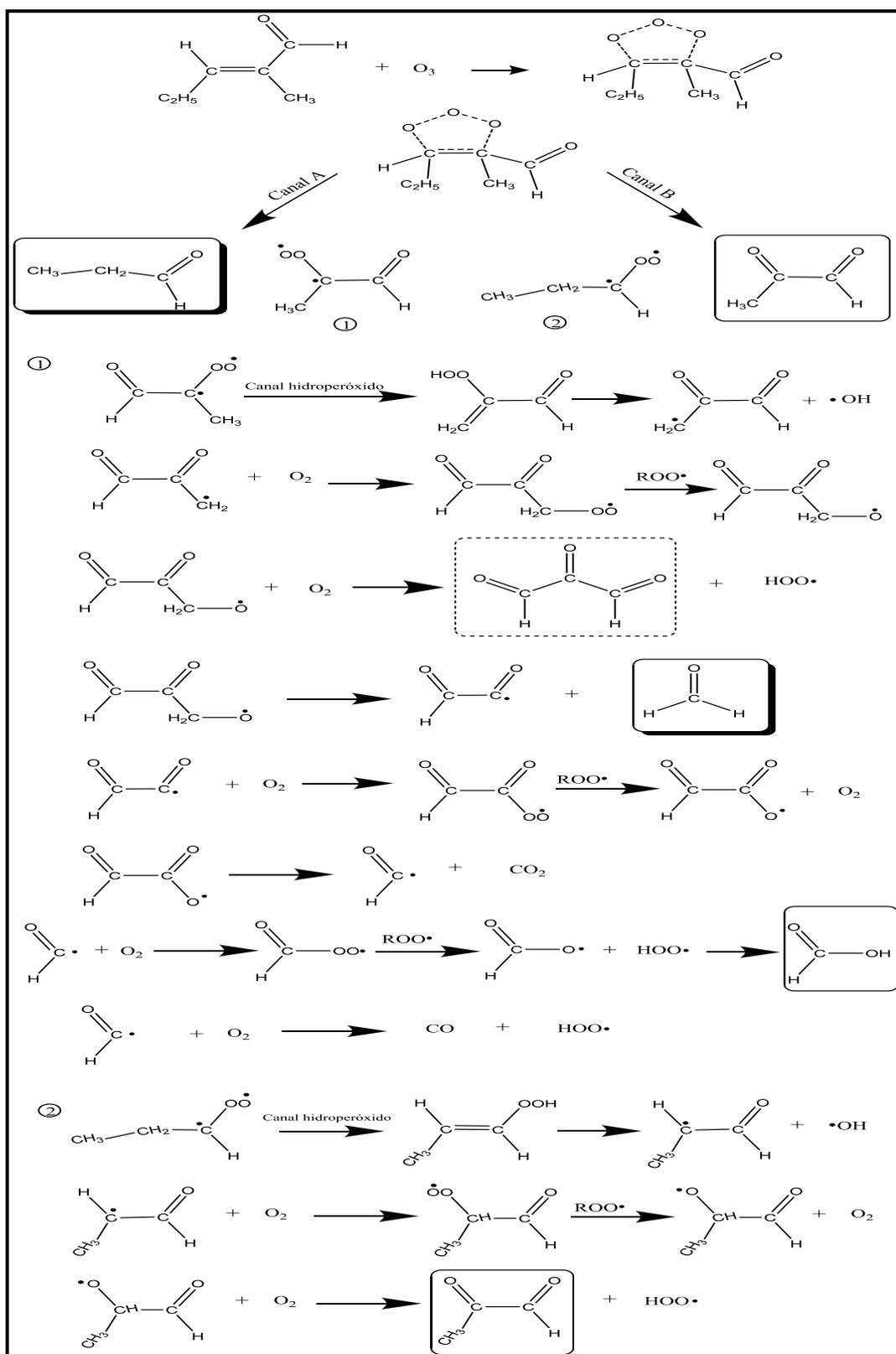


Figura 28: Mecanismo de reacción propuesto del 2-metil-2-pentenal con ozono

### 5.5.2. Mecanismo de reacción del 6-metil-5-hepten-2-ona con ozono

La descomposición del ozónido formado en la reacción del 6-metil-5-hepten-2-ona con ozono a través del canal A genera acetona y un birradical indicado como “1” en la Figura 29 y 30. La acetona fue identificada mediante FTIR y PTR-TOF-MS, como también fue cuantificado con  $(39 \pm 4)\%$  de rendimiento. Mientras que en la siguiente descomposición del ozónido canal B se forma el segundo birradical de *Criegee* y el 4-oxopentanal, éste último fue identificado mediante FTIR y PTR-TOF-MS (véase Tabla 3).

En el mecanismo propuesto los birradicales de *Criegee* se descomponen mediante el canal hidroperóxido, en el cual estos birradicales forman un hidroperóxido que se descompone generando un radical hidroxilo y un radical carbonílico. Este radical carbonílico reacciona con el oxígeno generando nuevos productos, en el mecanismo de la Figura 29, a partir del birradical “1” se produce formaldehído el cual fue identificado y cuantificado con un rendimiento del  $(25 \pm 3)\%$ , así también se identificaron mediante PTR-TOF-MS el ácido acético y metil glioxal, sin embargo en el mecanismo se proponen otros compuestos que no fueron identificados a través de las técnicas utilizadas para el estudio de los mismos. En tanto, en la descomposición del birradical “2” Figura 30, también se propone la formación de formaldehído, ácido acético y metil glioxal.

Del mecanismo de reacción del 6-metil-5-hepten-2-ona con ozono, según el rendimiento obtenido de la acetona, la descomposición del ozónido de este alqueno tri-sustituido es ligeramente favorecida a través del canal B, formado el birradical más sustituido, el birradical 2.

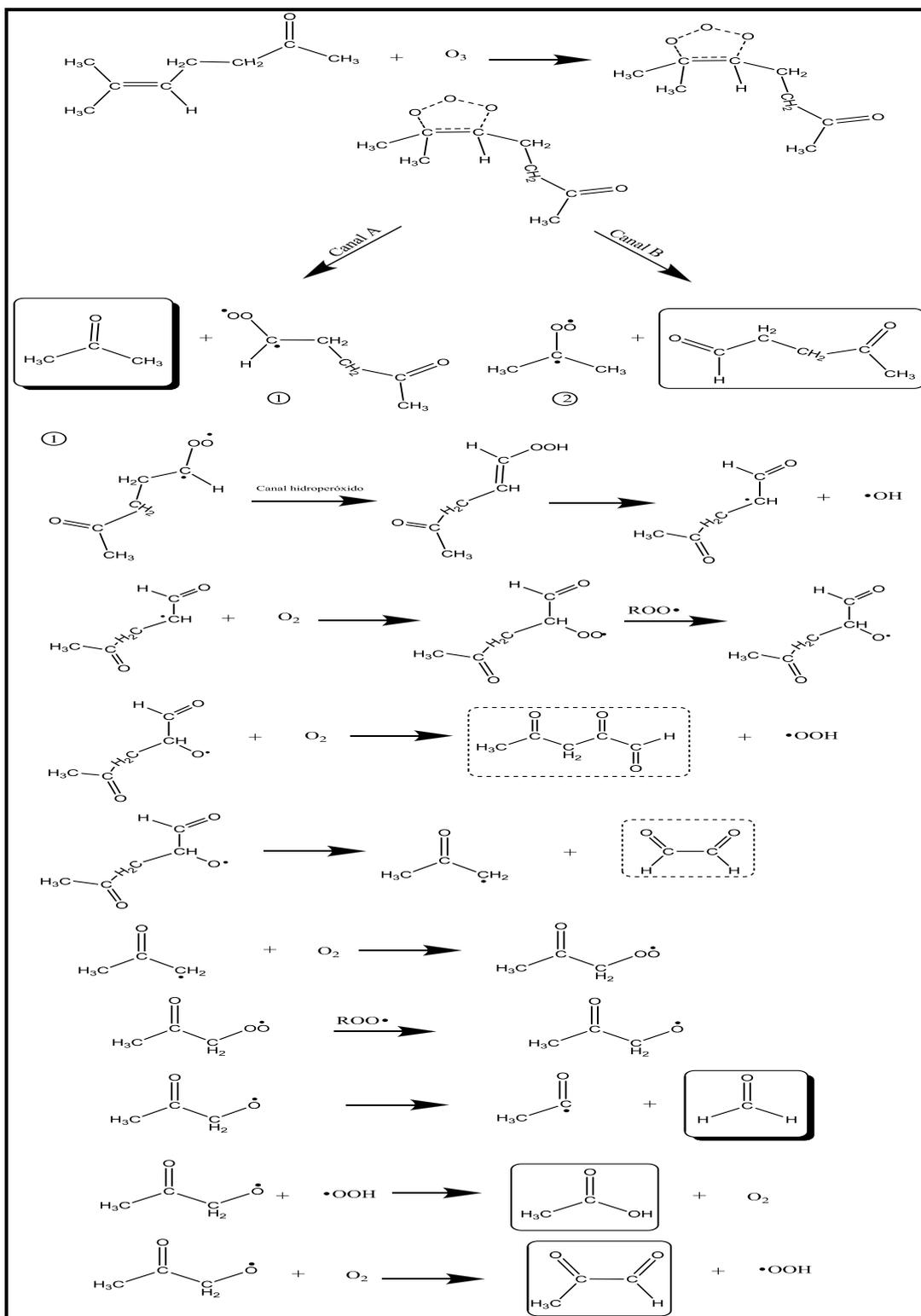


Figura 29: Mecanismo de reacción propuesto del 6-metil-5-hepten-2-ona con ozono

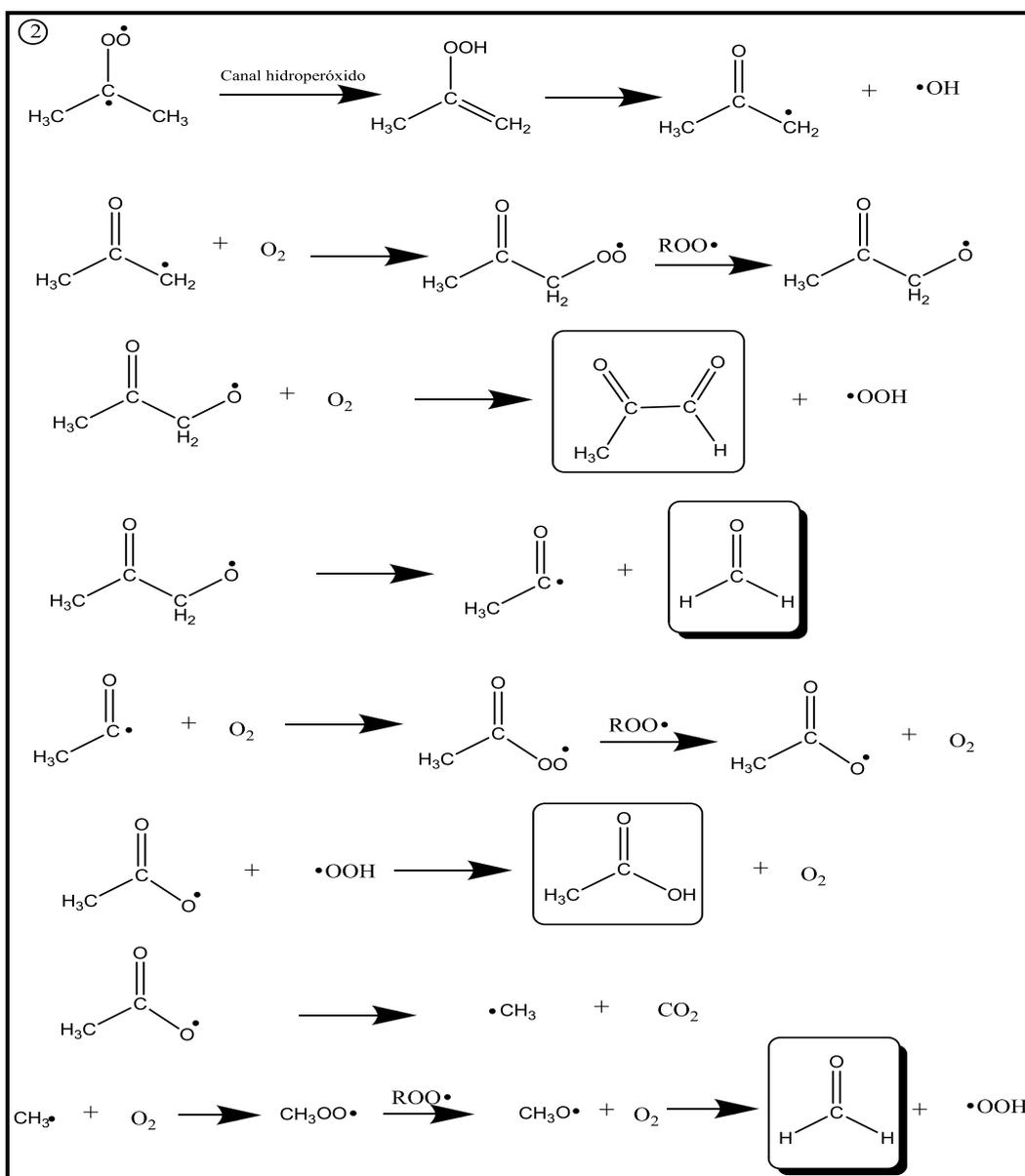


Figura 30: Mecanismo propuesto del birradical (2) de la reacción del 6-metil-5-hepten-2-ona con ozono.

### 5.5.3. Mecanismo de reacción del crotonato de etilo con ozono

El mecanismo del crotonato de etilo con ozono, a través de la descomposición del aducto por medio del canal A, forma acetaldehído el cual fue identificado a través de la técnica del FTIR y CG-MS, y a la vez fue cuantificado con un rendimiento del  $(16 \pm 4)\%$  y también a través del canal A se forma el birradical de *Criegee* indicado como “1” en la Figura 31.

En tanto, que a través del canal B se forman el glioxilato de etilo identificado por FTIR y PTR-TOF-MS y cuantificado con un rendimiento del  $(49 \pm 6)\%$  y el birradical de *Criegee* indicado como “2” en el mecanismo. En cuanto a la descomposición de los birradicales, se propone la descomposición únicamente del birradical “2”, ya que solo en este birradical el carbono con el electrón desapareado ( $>\bullet\text{C}-$ ) tiene un grupo metileno adyacente, mediante el cual podrá formarse el hidroperóxido, cuya descomposición posterior generará tanto el radical carbonílico como el radical hidroxilo. La descomposición del birradical “2” entonces produce formaldehído cuantificado con un rendimiento del  $(5 \pm 3)\%$ , también ácido fórmico identificado mediante CG-MS y un producto dicarbonílico no identificado por las técnicas utilizadas experimentalmente.

De acuerdo a las cuantificaciones obtenidas de los productos carbonílicos, se propone que el canal B sería la vía más favorable de descomposición del ozónido de este alqueno di-sustituido, formando el birradical menos voluminoso, el birradical 2.



#### 5.5.4. Mecanismo de reacción del propionato de vinilo con ozono

En el mecanismo propuesto para la reacción del propionato de vinilo con la molécula de ozono, Figura 32, se origina un ozónido cuya descomposición se propone que puede ocurrir por dos canales el A y B. A través del canal A se origina un anhídrido como producto y un birradical de *Criegee*, si bien el anhídrido no fue identificado por las técnicas utilizadas en el experimento. En tanto que en el canal B, se forma un birradical de *Criegee* y formaldehído cuantificado con un rendimiento del  $(22 \pm 2)\%$ .

Los birradicales de *Criegee* formados según el mecanismo, no podrán descomponerse a través del canal hidropéroxido por lo tanto en la Figura 32 no se indican la degradación de los birradicales, debido a que no existe un grupo metileno adyacente al carbono ( $>\bullet\text{C}-$ ), por lo que la descomposición de estos birradicales deberá ser estudiada utilizando datos de alguna otra técnica de detección que permita posteriormente elucidar el mecanismo. Debido a la escasa formación del formaldehído, en este mecanismo se propone como canal favorable de descomposición del ozónido al canal A, si bien el anhídrido no fue identificado se sugiere que éste sufre alguna descomposición rápida y podría formar ácido propanoico, el cual fue identificado a través de la técnica de PTR-TOF-MS.

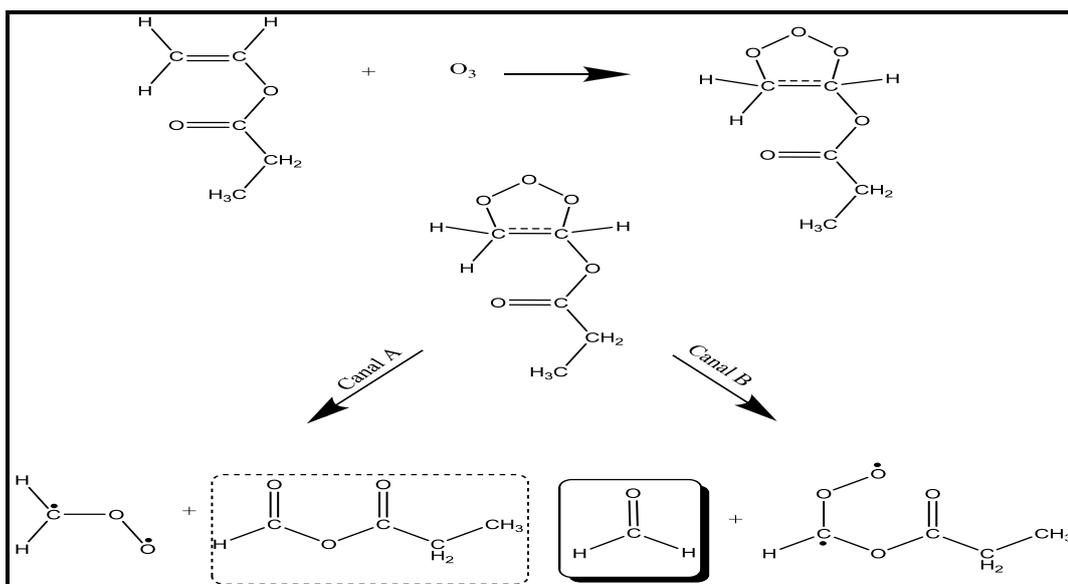


Figura 32: Mecanismo de reacción propuesto del propionato de vinilo con ozono.

### 5.5.5. Mecanismo de reacción del metacrilato de butilo con ozono

La descomposición del ozónido proveniente de la reacción del metacrilato de butilo con ozono se produce a través de dos canales Figura 33, por el canal A se forma el formaldehído y el birradical de *Criegee* indicado como “1”, el formaldehído fue identificado a través de FTIR; mientras que por el canal B se produce el piruvato de butilo, que fue identificado a través de PTR-TOF-MS y el birradical de *Criegee* indicado como “2”.

De los birradicales propuestos en el mecanismo, únicamente se muestra la descomposición del birradical de *Criegee* “1” debido a que solo este birradical posee un grupo metileno adyacente al carbono ( $>\bullet\text{C}-$ ); se propone la descomposición del birradical a través del canal hidroperóxido, el cual da origen a varios radicales que reacciona posteriormente con oxígeno. El único producto estable de la descomposición propuesto es el formaldehído.

Con los estudios realizados no se puede establecer cuál de los canales de descomposición del ozónido es el más favorable, ya que no se cuantificaron los primeros productos estables formados, debido a que no se contaba con el espectro infrarrojo del piruvato de butilo de referencia este no pudo identificarse mediante esta técnica, además no se realizó la calibración del metacrilato de butilo para una posible cuantificación del formaldehído. Sin embargo, teniendo en cuenta los mecanismos discutidos anteriormente, es posible hacer la suposición, que el canal B, sería favorecida respecto al canal A, formándose así el birradical menos voluminoso, birradical 2.

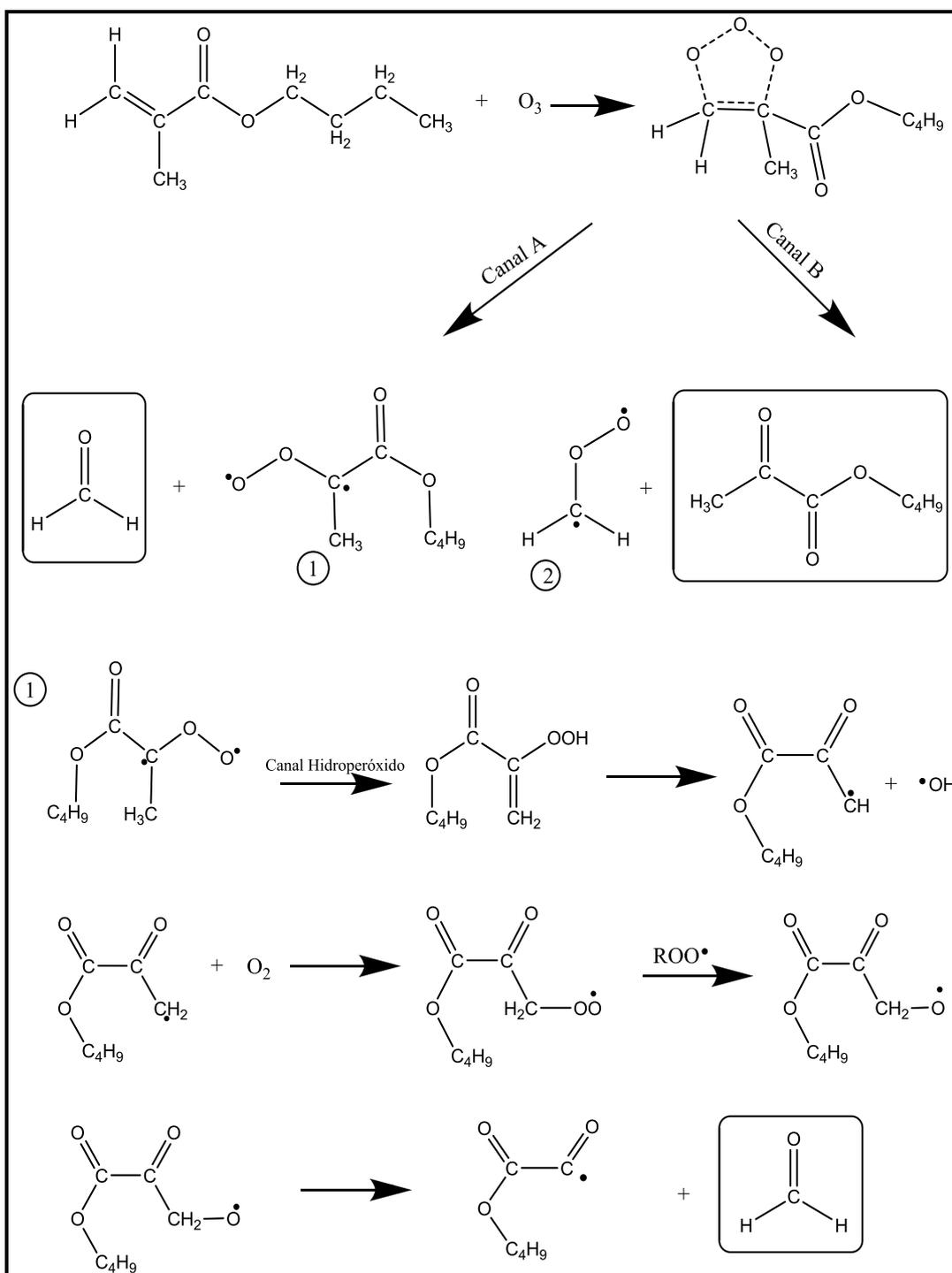


Figura 33: Mecanismo de reacción propuesto del metacrilato de butilo con ozono

### 5.5.6. Mecanismo de reacción del 3,3-dimetilacrilato de etilo con ozono

La reacción del 3,3-dimetilacrilato de etilo con ozono produce un ozónido que se descompone a través del canal A y canal B. La descomposición a través del canal A forma acetona, identificada por FTIR, y el birradical de *Criegee* indicado como “1” en la Figura 34. Mientras que a través del canal B, se forma el glioxilato de etilo identificado a través de FTIR y el birradical de *Criegee* indicado como “2”. Las cuantificaciones de estos productos no fueron realizadas debido a que el 3,3-dimetilacrilato de etilo no fue calibrado.

Se propone la descomposición del birradical de *Criegee* “2” a través del canal de hidroperóxido y se presenta como producto mayoritario al metil glioxal, pero este producto no fue identificado por las técnicas utilizadas en el experimento. De la misma manera que en el mecanismo del metacrilato de butilo, se realiza la suposición, que el canal B sería favorecida respecto al canal A, en vista que a través del canal B se originará el birradical menos voluminoso.

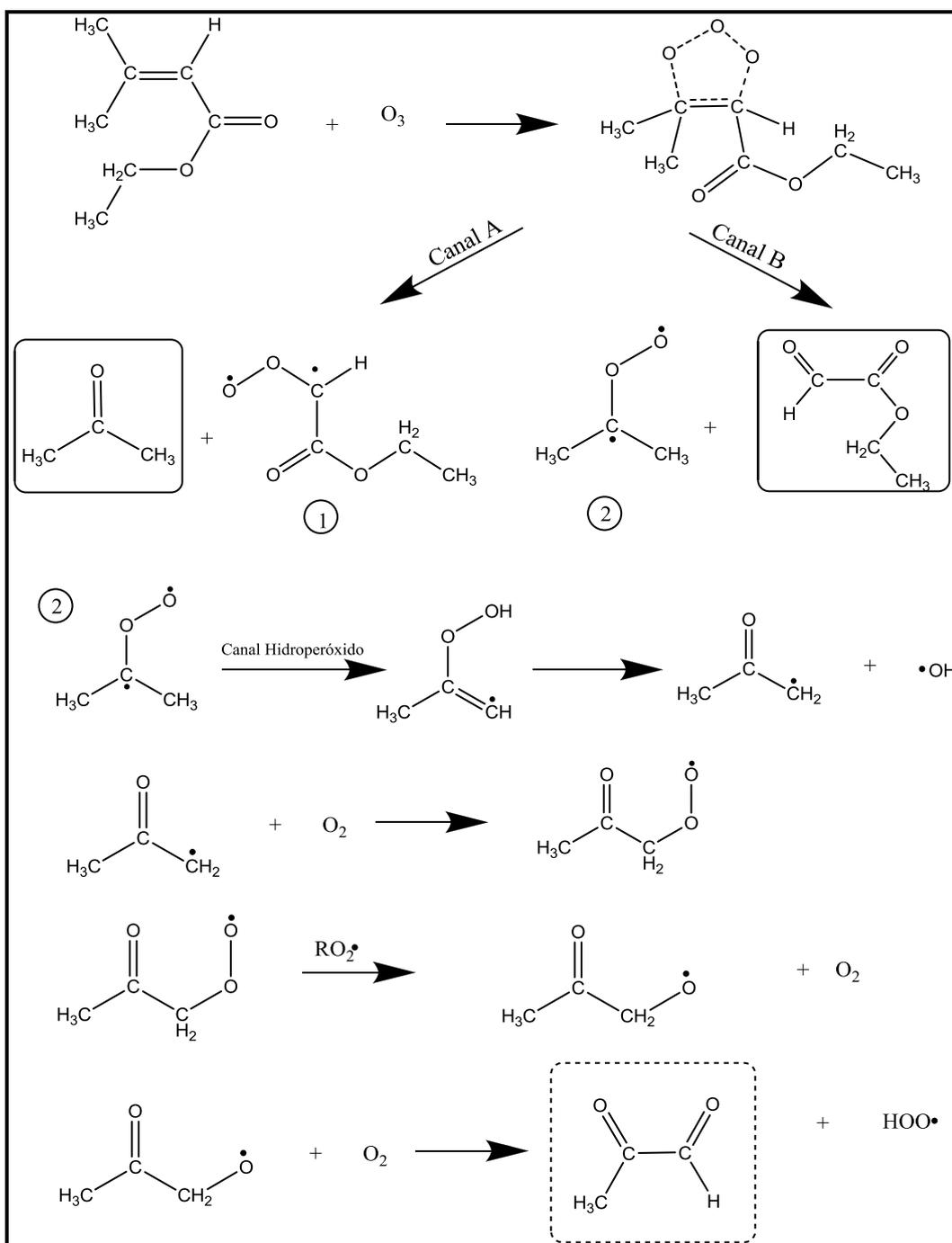


Figura 34: Mecanismo de reacción propuesto del 3,3-dimetilacrilato de etilo con ozono.

## 5.7. Discusión de resultados computacionales

Los métodos utilizados fueron B3LYP/6-31G (d,p), B3LYP/6-311++G(d,p) y BHandHLYP/cc-pVDZ, al comparar los resultados geométricos obtenidos por estos métodos no presentaron variación significativa como se observan en las longitudes y ángulos de enlace presentados en las Figuras 23-25. Las frecuencias vibracionales obtenidas en general presentan una diferencia  $<50\text{cm}^{-1}$ .

Se observa además una diferencia muy pequeña en los valores de energía total calculados con los tres funcionales y las diferentes bases, por lo que cualquiera de ellos podría ser empleado para el análisis del mecanismo de reacción del 2-metil-2-pentanal, si bien el nivel de teoría B3LYP/6-31G (d,p) representa un menor costo computacional.

Las entalpías de formación (Tabla 6) resultantes en ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) para las moléculas estudiadas fueron:  $\Delta H_{f(298\text{k})} = -76 \pm 1$  para crotonato de etilo,  $\Delta H_{f(298\text{k})} = -40 \pm 1$  para 6-metil-5-hepten-2-ona,  $\Delta H_{f(298\text{k})} = -99 \pm 1$  para 3,3-dimetilacrilato de etilo y  $\Delta H_{f(298\text{k})} = -72 \pm 1$  para propionato de vinilo. Los errores se estimaron a partir de las incertidumbres experimentales de las moléculas consideradas en los esquemas isodésimicos. Las entalpías de formación son indicadores de estabilidad ya que cuanto más negativa sea ésta, más estable es la molécula y se requerirá más energía para romper los enlaces. Los datos termoquímicos proporcionados son resultados importantes que deben tenerse en cuenta para un estudio posterior de los caminos de reacción.

## 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 6.1. Conclusiones

Las constantes de velocidad de las reacciones de ozonólisis obtenidas para el aldehído y los ésteres estudiados presentaron buena linealidad en el ajuste de mínimos cuadrados de la ecuación del método relativo (Ecuación 3.6), así también los valores de estas constantes fueron reproducibles entre los dos compuestos de referencia utilizados para cada reacción de ozonólisis, el orden de las constantes obtenidas para los ésteres y el aldehído fueron de  $(5-10) \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Sin embargo, los valores de las constantes de velocidad del 6-metil-5-hepten-2-ona no presentaron similitud entre las referencias utilizadas, esta cetona comparándola con los demás compuestos estudiados reacciona con mayor rapidez ante el ozono. El valor de su constante de velocidad de literatura es  $k_{\text{O}_3} = 3,9 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , medidos por espectrómetro ultravioleta y cromatografía gaseosa con detección por ionización a la llama (CG-FID) (Grosjean et al., 1996; Smith et al., 1996).

Las constantes de velocidad de las reacciones de ozonólisis obtenidas en este trabajo fueron utilizadas para establecer tendencias de reactividad ante el ozono comparándolos con otros compuestos oxigenados y alquenos de estructuras similares; así se encontró que la reactividad de los COVOIs estudiados se incrementa debido a la presencia de sustituyentes alquilo en el doble enlace  $>\text{C}=\text{C}<$ . Las comparaciones de las constantes de velocidad de los COVOIs de manera general son menores que las constantes de velocidad de los alquenos homólogos, lo cual indicaría que los grupos funcionales éster y aldehído, disminuyen la reactividad ante el ozono.

También se obtuvieron relaciones de energía libre, correlacionando las constantes de velocidad de los compuestos estudiados hacia distintos oxidantes atmosféricos, en este caso se correlacionaron la  $k_{O_3}$  y  $k_{OH}$  de los ésteres estudiados y otros compuestos insaturados de la literatura, la linealidad presentada en el gráfico correspondiente indica que los mecanismos de reacción con ambos oxidantes son similares, ambos son reacciones de adición. Los resultados de la identificación y cuantificación de productos de reacción de la ozonólisis de los COVOIs estudiados presentaron buena concordancia con los productos propuestos en los mecanismos de reacción, de acuerdo a los rendimientos obtenidos la descomposición del ozónido se ve favorecida hacia la formación del birradical menos voluminoso, estos resultados de productos proporcionan datos importantes en la comprensión de los mecanismos de reacción de los COVOIs.

De manera complementaria a los datos experimentales fueron realizados cálculos computacionales los cuales proporcionaron datos de optimización de geometría y frecuencias vibracionales para el 2-metil-2-pental, las comparaciones de las frecuencias vibracional experimental muestran buena concordancia con las frecuencias vibracional teóricas. Los tres métodos DFT utilizados podrían ser útiles para estudios posteriores de esta molécula como caminos de reacción con ozono u otros oxidantes atmosféricos, estados de transición, etc., pero debe tenerse en cuenta que la base 6-31G (d, p) tendrá menor costo computacional. Así también los datos termoquímicos proporcionados muestran la estabilidad de los COVOIs estudiados, que deberán ser consideradas para estudios de caminos de reacción.

Los tiempos de vida de los COVOIs estudiados con los distintos oxidantes atmosféricos indican que la principal vía de degradación de estos compuestos es la reacción con radicales OH, sin embargo si la concentración de los radicales OH disminuyera debido al incremento de relativa oscuridad (invierno, horas de la tarde) y la concentración de ozono aumenta por algún episodio de contaminación, la reacción con ozono puede ser una importante vía de degradación, que generará productos más oxigenados, que en condiciones de humedad pueden ser removidas por deposición húmeda, o bien podrían ser fotolizadas y/o reaccionar con otros

oxidantes, generando ozono troposférico o contribuyendo con la formación de aerosoles orgánicos secundarios (AOS).

## **6.2. Recomendaciones**

Para estudios futuros se recomienda que para cuantificar los productos de reacción de ozonólisis no realizadas en este trabajo, realizar las calibraciones a través de espectroscopía infrarroja y en algunos casos sintetizar los compuestos ya que no se encuentran disponibles comercialmente. Además, de manera complementaria pueden utilizarse otras técnicas de detección para identificar y de ser posible cuantificar los productos de reacción. Por otra parte, los datos teóricos obtenidos son recomendados para realizar estudios de caminos de reacción utilizando programas computacionales, así, estos resultados teóricos complementarán los datos experimentales obtenidos en esta tesis.

## ANEXOS

### A. Cálculo de errores de las constantes de velocidad

Los errores de las constantes de velocidad determinadas en este trabajo fueron calculados mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta k = \left( \frac{\Delta \text{pendiente}}{\text{pendiente}} + \frac{\Delta k \text{ referencia}}{k \text{ referencia}} \right) k \quad (7.1)$$

**$\Delta k$ :** es el error relativo de la constante de velocidad de los COVOIs estudiados,

**$\Delta \text{pendiente}$ :** es el error de la pendiente obtenido por el ajuste por cuadrados mínimos de la ecuación de la recta del método relativo (Ecuación 3.6),

**Pendiente:** es el valor de la pendiente de la ecuación de la recta del método relativo (Ecuación 3.6),

**$\Delta k$  referencia:** es el error de la constante de velocidad del compuesto de referencia informado en literatura,

**$k$  referencia:** es el valor de la constante de velocidad del compuesto de referencia y

**$k$ :** es el valor de la constante de velocidad del COVOIs.

El error total en las determinaciones de las constantes de velocidad es del orden de un 20 a 30 %.

## B. Cálculo de las concentraciones dentro de las cámaras de simulación

Las concentraciones de los reactantes dentro de las grandes cámaras de simulación se pueden calcular a partir de las siguientes ecuaciones en unidades de molécula/cm<sup>3</sup>, para compuestos gaseosos se utiliza la Ecuación 7.2, mientras que para compuestos líquidos se utiliza la Ecuación 7.3. El volumen del reactor será 1080000 cm<sup>3</sup> o 480000 cm<sup>3</sup> según que reactor sea utilizado. Las concentraciones pueden informarse en partes por millón por volumen (ppmV) utilizando este factor de conversión 1 ppmV= 2,46x10<sup>13</sup> molécula/cm<sup>3</sup>.

$$[X] = \frac{\text{Vol.inyectado (cm}^3\text{)} \times \text{NA (6,02} \times 10^{23} \text{ molécula/mol)}}{\text{Vol molar(24400cm}^3\text{/mol)} \times \text{PM (g/mol)} \times \text{Vol.reactore(cm}^3\text{)}} \quad (7.2)$$

$$[X] = \frac{\text{Vol.inyectado(}\mu\text{L)} \times \delta\text{líquido(g/cm}^3\text{)} \times \text{NA(6,02} \times 10^{23} \text{ molécula/mol)}}{1000(\mu\text{L/cm}^3\text{)} \times \text{PM(g/mol)} \times \text{Vol.reactore(cm}^3\text{)}} \quad (7.3)$$

### C. Calibraciones para cuantificar productos de reacción

De los compuestos en estudio fueron calibrados el 2-metil-2-pentenal, 6-metil-5-hepten-2-ona, propionato de vinilo y el crotonato de etilo. Las calibraciones de estos compuestos fueron realizados en las cámaras de simulación con detección por espectroscopía infrarroja con “transformada de Fourier”.

Se inyectó un volumen determinado del COVOI dentro de la cámara de reacción, luego se procedió al registro del espectro infrarrojo, a continuación se evacua la cámara y se volvió a inyectar otro volumen mayor de muestra y se procede del mismo modo mencionado anteriormente. Así, fueron inyectándose varios volúmenes de muestra y fueron registrándose el espectro de cada uno de esos volúmenes.

Una vez obtenido los espectros infrarrojos y conociendo las concentraciones de cada una se procede a determinar las absorbancias de las bandas infrarrojas del COVOI, luego se utiliza la ecuación de Lambert-Beer (Ecuación 7.2) mediante el cual graficando la absorbancia (Abs) respecto al producto de la concentración por el paso óptico de la cámara de simulación (c.b), se obtiene una recta cuya pendiente será la sección eficaz ( $\epsilon$ ), véase Figura 35, de esta manera se obtienen las secciones eficaces de las bandas de absorción de los compuestos en estudio.

$$\text{Abs} = \epsilon \times c \times b \quad (7.4)$$

dónde:

c es la concentración del compuesto,

Abs es la absorbancia obtenida del espectro IR,

$\epsilon$  es la sección eficaz y

b es el paso óptico de la cámara de reacción.

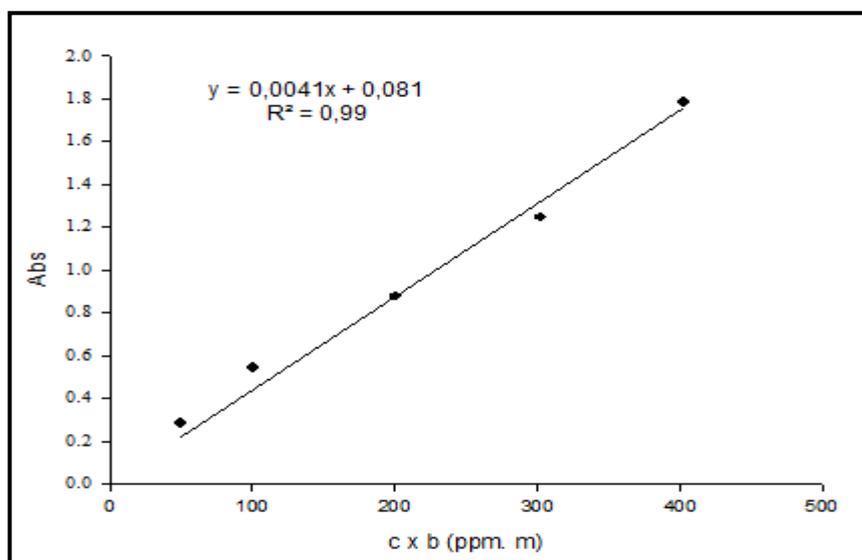


Figura 35: Representación gráfica para la obtención de la sección eficaz de un compuesto determinado.

En la tabla 11 se muestran las secciones eficaces de los compuestos estudiados y de los productos de reacción cuantificados.

Tabla 11: Secciones eficaces de compuestos orgánicos.

Compuesto	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Sección eficaz ( $\text{ppm}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ )	Referencias
Crotonato de etilo	1186	$1,74 \times 10^{-03}$	Este trabajo
Propionato de vinilo	1174	$4,77 \times 10^{-03}$	Este trabajo
2-metil-2-pental	2983	$5,47 \times 10^{-04}$	Este trabajo
6-metil-5-hepten-2-ona	2928	$5,34 \times 10^{-04}$	Este trabajo
Glioxilato de etilo	1292	$1,00 \times 10^{-03}$	Dato proporcionado por Mellouki, A.
Acetaldehído	2729	$1,53 \times 10^{-04}$	Base de datos Universidad de Wuppertal
Formaldehído	2766	$3,10 \times 10^{-04}$	Base de datos Universidad de Wuppertal
Propanal	1762	$4,90 \times 10^{-04}$	Base de datos Universidad de Wuppertal
Acetona	1365	$2,93 \times 10^{-04}$	Base de datos Universidad de Wuppertal

#### **D. Cálculo de errores de rendimiento de productos de reacción**

Los errores del rendimiento en la cuantificación de los productos de reacción, llevados a cabo en las grandes cámaras de simulación atmosférica fueron calculados mediante la Ecuación 7.5, esta ecuación utiliza la variación de la graduación de la jeringa respecto al volumen inyectado en el reactor al cual se le suma la relación entre el error de la pendiente respecto a la pendiente de la recta según se indica en la Figura 11.

$$\Delta\text{rendimiento} = \left( \frac{\Delta\text{jeringa}}{\text{Vol.inyectado}} + \frac{\Delta\text{pendiente}}{\text{pendiente}} \right) \times \text{rendimiento} \quad (7.5)$$

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATKINSON, R., ASCHMANN, S.A., WINER, A.M. Y PITTS JR, J.N. 1981. Rate constants for the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of carbonyls at 296 K. *International Journal of Chemical Kinetics*, 13(11), 1133-1142.
- ATKINSON, R. 2000. Atmospheric chemistry of VOCs y NO<sub>x</sub>. *Atmospheric Environment*, 34(12-14), 2063-2101.
- AVZIANOVA, E. Y ARIYA, P. 2002. Temperature-dependent kinetic study for ozonolysis of selected tropospheric alkenes. *International Journal of Chemical Kinetics*, 34(12), 678-684.
- BARNES, I., BECKER, K. H. Y MIHALOPOULOS, N. 1994. An FTIR product study of the photooxidation of dimethyl disulfide. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 18(3), 267-289.
- BERNARD, F., EYGLUNENT, G., DAËLE, V. Y MELLOUKI, A. 2010. Kinetics and Products of Gas-Phase Reactions of Ozone with Methyl Methacrylate, Methyl Acrylate, and Ethyl Acrylate. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(32), 8376-8383.
- BIL, A., LATAJKA, Z. Y MORRISON, C. A. 2009. C<sub>70</sub> Oxides and Ozonides and the Mechanism of Ozonolysis on the Fullerene Surface. A Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(36), 9891-9898.
- BLAKE, R., MONKS, P. Y ELLIS, A. 2009. Proton-Transfer Reaction Mass Spectrometry. *Chem. Rev.*, 109(3), 861-896.
- BLANCO, MARÍA BELÉN. 2009. Cinética y mecanismos de las reacciones de átomos y radicales de relevancia atmosférica utilizando cámaras de simulación y sistemas dinámicos. Córdoba, Argentina: Universidad Nacional de Córdoba.
- BLANCO, M. B., BEJAN, I., BARNES, I., WIESEN, P. Y TERUEL, M. A. 2009a. OH-Initiated Degradation of Unsaturated Esters in the Atmosphere:

Kinetics in the Temperature Range of 287–313 K. *J. Phys. Chem. A*, 113(20), 5958-5965.

- BLANCO, M. B., BEJAN, I., BARNES, I., WIESEN, P. Y TERUEL, M. A. 2009b. Temperature-dependent rate coefficients for the reactions of Cl atoms with methyl methacrylate, methyl acrylate and butyl methacrylate at atmospheric pressure. *Atmospheric Environment*, 43(38), 5996-6002.
- BLANCO, M. B. Y TERUEL, M. A. 2011. Atmospheric photodegradation of ethyl vinyl ketone and vinyl propionate initiated by OH radicals. *Chemical Physics Letters*, 502(4–6), 159-162.
- Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies Evaluation. 2011. *National Aeronautics and Space Administration (NASA)*.17.
- CRAMER, C. J. 2005. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. John Wiley & Sons.
- FIGUERUELO, J. Y DÁVILA, M. 2004. *Química Física del Ambiente y de los Procesos Medioambientales*. Editorial Reverté.
- FINLAYSON-PITTS, B. J. Y PITTS, J N. 1999. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. Elsevier Science.
- FRISCH, M. J., TRUCKS, G. W., SCHLEGEL, H. B., SCUSERIA, G. E., ROBB, J. R. Y COLABORADORES. 2004. Gaussian 03, Revision D.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- GAI, Y., GE, M. Y WANG, W. 2009. Rate constants for the gas phase reaction of ozone with n-butyl acrylate and ethyl methacrylate. *Chemical Physics Letters*, 473(1-3), 57-60.
- GROSJEAN, D. Y WILLIAMS II, E. L. 1992. Environmental persistence of organic compounds estimated from structure-reactivity and linear free-energy relationships. Unsaturated aliphatics. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 26(8), 1395-1405.

- GROSJEAN, D., GROSJEAN, E., Y WILLIAMS, E. L. 1993. Rate constants for the gas-phase reactions of ozone with unsaturated alcohols, esters, and carbonyls. *International Journal of Chemical Kinetics*, 25(9), 783–794.
  
- GROSJEAN, E., GROSJEAN, D. Y SEINFELD, J. H. 1996. Gas-phase reaction of ozone with trans-2-hexenal, trans-2-hexenyl acetate, ethylvinyl ketone, and 6-methyl-5-hepten-2-one. *International Journal of Chemical Kinetics*, 28(5), 373-382.
  
- GROSJEAN, E. Y GROSJEAN, D. 1998. Rate constants for the gas-phase reaction of ozone with unsaturated oxygenates. *International Journal of Chemical Kinetics*, 30(1), 21-29.
  
- HEIN, R., Y CRUTZEN, P. 1997. An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, 11(1), 43-76.
  
- HENDRICKX, M. F. A. Y VINCKIER, C. 2003. 1,3-Cycloaddition of Ozone to Ethylene, Benzene, and Phenol: A Comparative ab Initio Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(38), 7574–7580.
  
- HORIE, O. Y MOORTGAT, G. 1998. Gas-Phase Ozonolysis of Alkenes. Recent Advances in Mechanistic Investigations. *Acc. Chem. Res.*, 31(7), 387-396.
  
- JENSEN, F. 2007. Introduction to Computational Chemistry. John Wiley & Sons.
  
- JIANG, L., XU, Y. Y DING, A. 2010. Reaction of Stabilized Criegee Intermediates from Ozonolysis of Limonene with Sulfur Dioxide: Ab Initio and DFT Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(47), 12452–12461.
  
- JOHNSON, D. Y MARSTON, G. 2008. The gas-phase ozonolysis of unsaturated volatile organic compounds in the troposphere. *Chemical Society Reviews*, 37(4), 699.

- LOGAN, J. A. 1985. Tropospheric ozone: Seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 90(D6), 10463-10482.
  
- MASON, S. A., AREY, J. Y ATKINSON, R. 2009. Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of NO<sub>3</sub> Radicals and O<sub>3</sub> with C<sub>6</sub>–C<sub>14</sub> 1-Alkenes and 2-Methyl-1-alkenes at 296 ± 2 K. *J. Phys. Chem. A*, 113(19), 5649-5656.
  
- MCGILLEN, M. R., CAREY, T. J., ARCHIBALD, A. T., WENGER, J. C., SHALLCROSS, D. E. Y PERCIVAL, C. J. 2008. Structure–activity relationship (SAR) for the gas-phase ozonolysis of aliphatic alkenes and dialkenes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(13), 1757.
  
- MELLOUKI, A., LE BRAS, G. Y SIDEBOTTOM, H. 2003. Kinetics and Mechanisms of the Oxidation of Oxygenated Organic Compounds in the Gas Phase. *Chem. Rev.*, 103(12), 5077-5096.
  
- NIST-Chemical Kinetics Database on the Web - Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.3, Data Version 2011.06.
  
- PAWLISZYN, J. 1997. Solid Phase Microextraction: Theory and Practice. Wiley.
  
- PICQUET-VARRAULT, B., SCARFOGLIERO, M. Y DOUSSIN, J.-F. 2010. Atmospheric Reactivity of Vinyl Acetate: Kinetic and Mechanistic Study of Its Gas-Phase Oxidation by OH, O<sub>3</sub>, and NO<sub>3</sub>. *Environmental Science & Technology*, 44(12), 4615-4621.
  
- PONOMAREV, D. A Y TAKHISTOV, V. V. 1997. What are Isodesmic Reactions?. *Journal of Chemical Education*, 74 (2), 201-203.
  
- SALGADO, M. S., GALLEGO-INIESTA, M. P., MARTÍN, M. P., TAPIA, A. Y CABAÑAS, B. 2011. Night-time atmospheric chemistry of methacrylates. *Environmental Science and Pollution Research*, 18(6), 940-948.

- SATO, K., KLOTZ, B., TAKETSUGU, T. Y TAKAYANAGI, T. 2004. Kinetic measurements for the reactions of ozone with crotonaldehyde and its methyl derivatives and calculations of transition-state theory. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6(15), 3969.
  
- SHU, Y Y ATKINSON, R. 1995. Atmospheric lifetimes and fates of a series of sesquiterpenes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 100(D4), 7275-7281.
  
- SKOOG, D. 2004. Fundamentos de química analítica, octava edición. Editorial Thomson, Brooks/Cole. Canadá.
  
- SMITH, A. M., RIGLER, E., KWOK, E. S. C. Y ATKINSON, R. 1996. Kinetics and Products of the Gas-Phase Reactions of 6-Methyl-5-hepten-2-one and trans-Cinnamaldehyde with OH and NO<sub>3</sub> Radicals and O<sub>3</sub> at 296 ± 2 K. *Environ. Sci. Technol.*, 30(5), 1781-1785.
  
- SUN, Y., CAO, H., HAN, D., LI, J., HE, M. Y WANG, C. 2012. Computational study of the reaction mechanism and kinetics of ethyl acrylate ozonolysis in atmosphere. *Chemical Physics*, 402, 6–13.
  
- TERUEL, MARIANO A., ACHAD, M. Y BLANCO, MARÍA B. 2009. Kinetic study of the reactions of Cl atoms with  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds at atmospheric pressure and structure activity relations (SARs). *Chemical Physics Letters*, 479(1–3), 25-29.
  
- TREACY, J., CURLEY, M., WENGER, J. Y SIDEBOTTOM, H. 1997. Determination of Arrhenius parameters for the reactions of ozone with cycloalkenes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 93(16), 2877-2881.
  
- TREACY, J., HAG, M. E., O'FARRELL, D. Y SIDEBOTTOM, H. 1992. Reactions of Ozone with Unsaturated Organic Compounds. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 96(3), 422–427.
  
- VILLANUEVA, FLORENTINA. 2006. Degradación atmosférica de furano y sus derivados por átomos de cloro: Estudio cinético y de productos de reacción. Universidad de Castilla la Mancha, Ciudad Real, España.

- WANG, K., GE, M. Y WANG, W. 2010. Kinetics of the gas-phase reactions of 5-hexen-2-one with OH and NO<sub>3</sub> radicals and O<sub>3</sub>. *Chemical Physics Letters*, 490(1–3), 29-33.
  
- WAYNE, R. P., BARNES, I., BIGGS, P., BURROWS, J. P., CANOSAMAS, C. E., HJORTH, J., LE BRAS, G., ET AL. 1991. The nitrate radical: Physics, chemistry, and the atmosphere. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 25(1), 1-203.
  
- WEGENER, R., BRAUERS, T., KOPPMANN, R., BARES, S. R., ROHRER, F., TILLMANN, R. Y WAHNER, A., ET AL. 2007. Simulation chamber investigation of the reactions of ozone with short-chained alkenes. *Journal of Geophysical Research*, 112(D13), D13301.
  
- WHO (World Health Organization). 1979. Photochemical Oxidants. Environmental Health Criteria 7. Geneva.
  
- WINGENTER, O. W.; KUBO, M. K.; BLAKE, N. J.; SMITH JR., T. W.; BLAKE, D. R. Y SHERWOOD ROWLAND., F. 1996. Hydrocarbon and halocarbon measurements as photochemical and dynamical indicators of atmospheric hydroxyl, atomic chlorine, and vertical mixing obtained during Lagrangian flights. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 101(D2), 4331-4340.
  
- ZHOU, S., BARNES, I., ZHU, T., BEJAN, I. Y BENTER, T. 2006. Kinetic Study of the Gas-Phase Reactions of OH and NO<sub>3</sub> Radicals and O<sub>3</sub> with Selected Vinyl Ethers. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(23), 7386-7392.