

Capítulo III

Resultados

### III-1 Introducción.

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos.

Se estudiaron soluciones acuosas alcalinas de iones polifosfato, en particular el comportamiento fotoquímico de soluciones de tripolifosfato (  $P_3O_{10}^{5-}$  ) y pirofosfato (  $P_2O_7^{4-}$  ) y la reacción de estos iones con los radicales sulfato ( III-2 ).

Los radicales fosfato se generaron por fotodisociación de peroxidifosfato. Se obtuvieron sus espectros de absorción, se estudió su comportamiento cinético en solución acuosa y se determinaron los productos de reacción. A partir de medidas de optoacústica se determinaron el cambio de volumen (  $\Delta V$  ) y la variación de entalpía (  $\Delta H$  ) asociados a la fotodisociación del ion peroxidifosfato ( III-3 ).

Se determinaron las constantes de velocidad, los intermediarios y los productos para las reacciones de los radicales fosfato frente a bencenos sustituidos. Se observó una correlación entre la estructura de los bencenos monosustituidos y la reactividad frente a los radicales fosfato para cada especie radical y una correlación entre la reactividad de los radicales fosfato y los pKa de los iones fosfato para cada sustrato aromático estudiado. En base a esos resultados se propuso un mecanismo de reacción ( III-4 ).

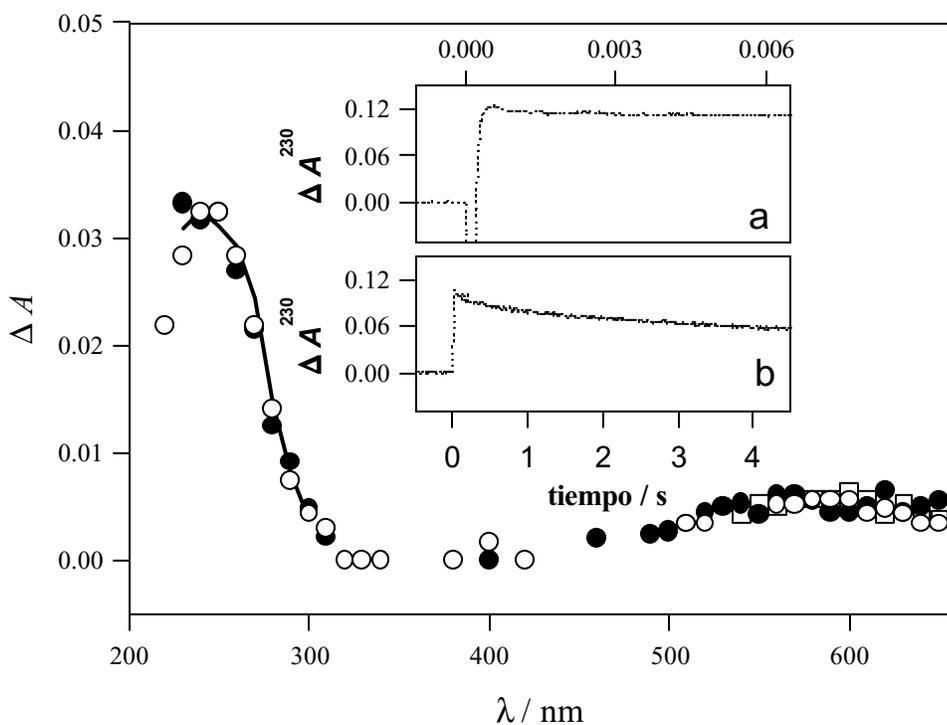
Se comparó la reactividad de los radicales fosfato con otros oxidantes ( radicales hidroxilo, radicales sulfato y oxígeno singlete ) frente al  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno y sus derivados fenólicos. Se estudiaron las velocidades de reacción, los intermediarios y los productos ( III-5 ).

Se estimó el efecto de la formación de radicales fosfato a partir de la presencia de iones fosfato en la hidrósfera ( III-6 ).

### III-2 Estudio de soluciones acuosas alcalinas de iones polifosfato.

Fotoquímica de  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$  y  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ .

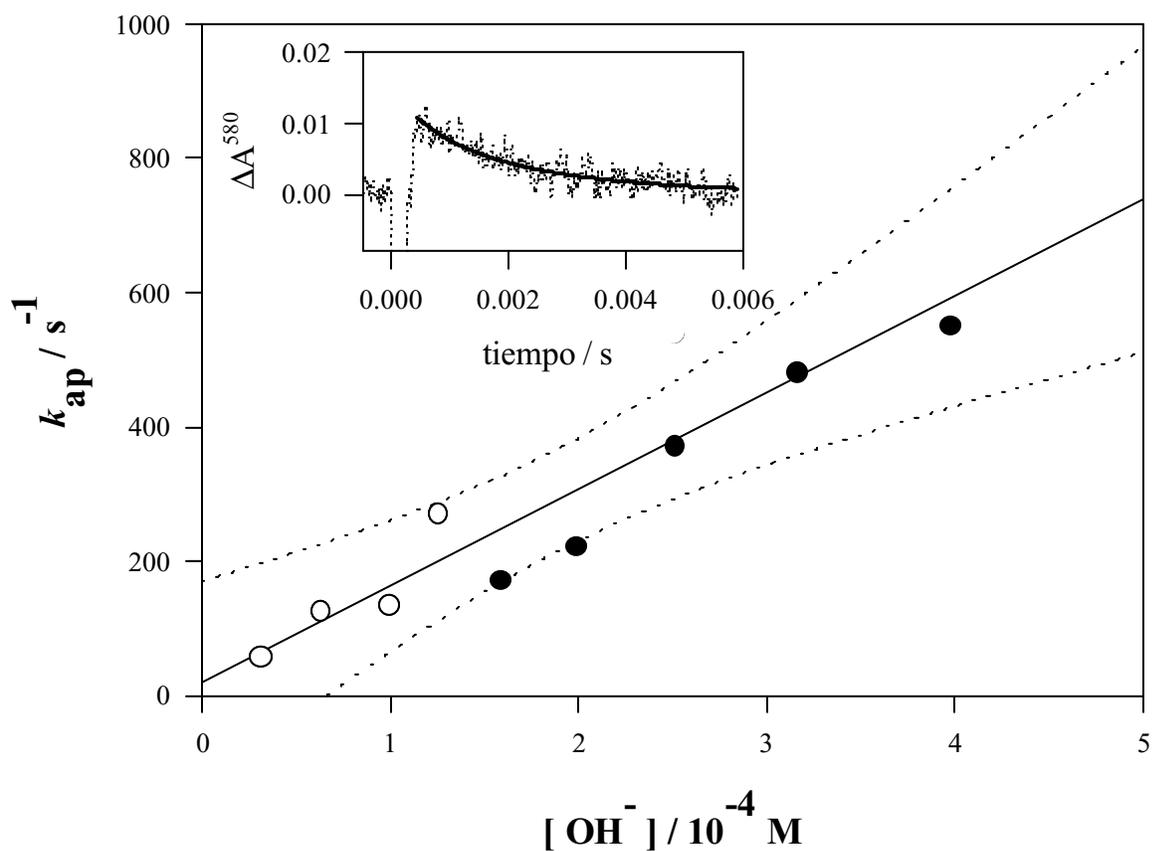
Se realizaron experimentos de flash-fotólisis con soluciones saturadas en aire y en  $\text{O}_2$  de concentraciones  $2 \cdot 10^{-3} \text{ M} \leq [\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}] \leq 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  ó  $2 \cdot 10^{-3} \text{ M} \leq [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}] \leq 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . En ambos casos, el espectro de absorción obtenido 400  $\mu\text{s}$  después del flash de luz presenta dos máximos, en 580 nm y en 230 nm, como puede observarse en la **Figura III.2.1**. Como el comportamiento cinético de los decaimientos de las dos bandas son diferentes, puede proponerse al menos la presencia de dos transientes.



**Figura III.2.1** Espectro de absorción 400 $\mu\text{s}$  después del flash para soluciones de  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$  o  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  saturadas en aire :  $[\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$  (  $\circ$  ),  $[\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$  (  $\bullet$  ) y  $[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$  (  $\square$  ). La línea corresponde al espectro de  $\text{O}_2^-$  [Hug, 1981]. Cuadro superior: Componentes rápida ( a ) y lenta ( b ) del decaimiento de  $\text{O}_2^-$ , en soluciones  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$  de  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$  saturadas en aire.

Transiente con  $\lambda_{m\acute{a}x} = 580 \text{ nm}$ .

Tanto para el  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$  como para el  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la absorbancia inicial de este transiente es independiente de la concentración de  $\text{O}_2$  presente. Su decaimiento puede ajustarse bien a una cinética de primer y segundo orden simultáneos. Para la componente de segundo orden se encontró que  $2k / \epsilon^{580} = (2.8 \pm 0.5) \times 10^5 \text{ cm s}^{-1}$ . La constante aparente de primer orden  $k_{ap}$  es independiente de la concentración de  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$  o  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  y aumenta con el aumento de la concentración de  $\text{HO}^-$  en el intervalo de  $2 \times 10^{-5} \text{ M} \leq [\text{HO}^-] \leq 4 \times 10^{-4} \text{ M}$  como puede verse en la **Figura III.2.2**.

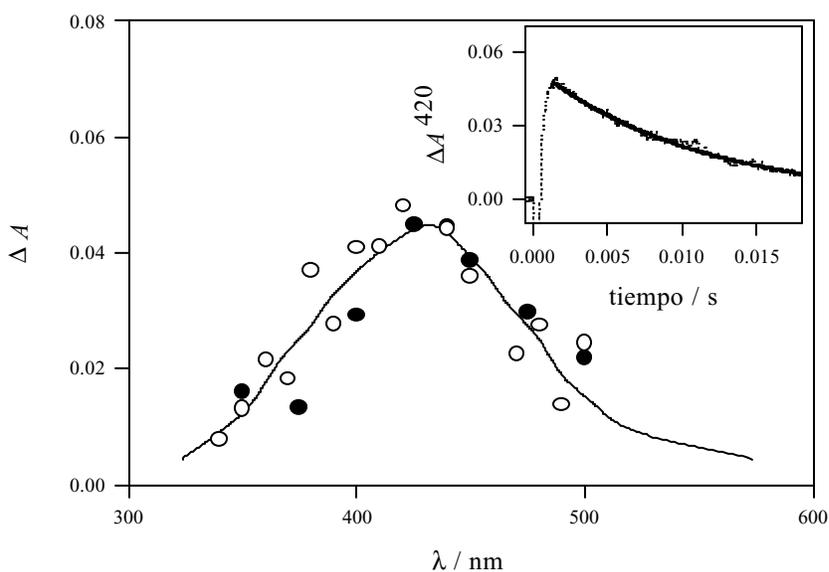


**Figura III.2.2** Efecto del pH en la constante aparente,  $k_{ap}$ , obtenida en soluciones  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$  saturadas en aire de tripolifosfato de sodio (○) y pirofosfato de sodio (●). Las líneas punteadas representan el intervalo de confianza del 99%. Cuadro superior: Trazo correspondiente a  $\text{pH} = 10.4$  y ajuste de orden mixto.

Tanto el espectro de absorción como la componente de segundo orden coinciden con lo informado para el radical  $P_2O_7^{3-}$  [ Huber y Hayon, 1968 ]. Además, los valores de  $k_{sp}$  obtenidos a partir de los experimentos de fotólisis de ambos iones se ajustan a la misma recta como se muestra en la **Figura III.2.2**. Por lo tanto el transiente formado en ambos casos se asigna al radical  $P_2O_7^{3-}$ .

La pendiente de la recta mostrada en la **Figura III.2.2** es la constante de velocidad  $k = ( 1.4 \pm 0.3 ) \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para la reacción de los radicales  $P_2O_7^{3-}$  con los iones  $HO^\bullet$ . El valor de la ordenada al origen es cero dentro del error experimental, lo que indica que la contribución de la reacción de los radicales  $P_2O_7^{3-}$  con agua no es importante en el sistema en estudio.

En los experimentos de flash-fotólisis realizados a  $\text{pH} > 12.5$ , los radicales  $P_2O_7^{3-}$  reaccionan con  $HO^\bullet$  en aproximadamente  $1 \mu\text{s}$ , según lo calculado a partir de la constante de velocidad hallada para esta reacción. En estas condiciones se observó la formación de un transiente con  $\lambda_{\text{máx.}}$  a 430-440 nm ( **Figura III.2.3** ) con una cinética de decaimiento en el rango de los milisegundos ( **Figura III.2.3** Cuadro superior ). El transiente observado presenta absorción y propiedades cinéticas coincidentes con las del  $O_3^{\bullet-}$  y se asignó a este radical [ Hug, 1981 ].



**Figura III.2.3** Espectro de absorción del transiente para soluciones saturadas en aire :  $[P_3O_{10}^{5-}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 13.5$  (●) y  $[P_2O_7^{4-}]$ ,  $\text{pH} = 12.8$  (○). La línea es el espectro de  $O_3^{\bullet-}$  [Hug, 1981]. Cuadro superior: Traza correspondiente a  $\lambda = 420 \text{ nm}$  y ajuste de primer orden.

Transiente con  $\lambda_{m\acute{a}x} = 230 \text{ nm}$ .

Como se mencionó anteriormente, los experimentos de fotólisis para el  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$  y para el  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  mostraron la formación de un transiente con una banda de absorción centrada en 230 nm ( **Figura III.2.1** ). Al disminuir la cantidad de  $\text{O}_2$  en los ensayos, se observó la formación de menores cantidades de transiente, lo que indica que el  $\text{O}_2$  está involucrado en la formación del mismo. De hecho, el espectro observado coincide con el informado para el  $\text{O}_2^-$  [ Hug, 1981 ] y se asignó a este radical. El decaimiento observado presenta dos componentes fácilmente distinguibles, un decaimiento rápido en la misma escala que para los radicales  $\text{P}_2\text{O}_7^{3-}$  y un decaimiento mucho más lento, similar al esperado para la reacción de recombinación de los radicales  $\text{O}_2^-$  [ McDowell et al., 1983 ] ( ver Cuadro superior de la **Figura III.2.1** ).

No se observó señal en los experimentos de laser flash fotólisis con soluciones saturadas en aire de tripolifosfato de sodio (  $A^{266} = 0.150$  ). Experimentos publicados [Bensasson et al., 1978] donde se irradian soluciones saturadas en aire de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  de  $A^{266} = 0.150$  con energías del láser similares a las nuestras muestran un valor inicial  $\Delta A^{450} = 8 \cdot 10^{-4}$  por la generación de radicales  $\text{SO}_4^-$ . Considerando que el rendimiento cuántico para la generación de  $\text{SO}_4^-$  a 266 nm es 0.9 [ Faria y Steenken, 1992 ] y  $\epsilon^{450}(\text{SO}_4^-) = 1600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [ McElroy y Waygood, 1990 ], la ausencia de señal detectable con muestras de tripolifosfato indica que el rendimiento cuántico de generación de  $\text{O}_2^-$  (  $\epsilon^{230} \approx 2350 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [ Hug, 1981 ] ) a  $\lambda_{exc} = 266 \text{ nm}$  es menor a 0.1 .

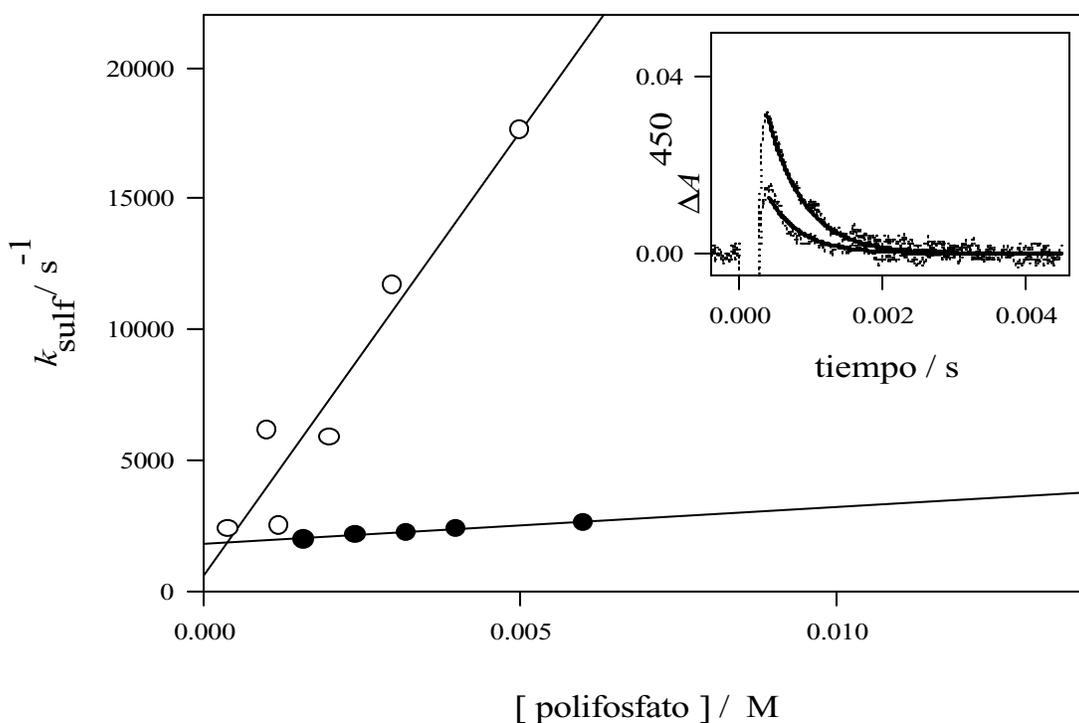
Soluciones de  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$  y  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  con la misma concentración molar, muestran igual amplitud de la señal de  $\text{O}_2^-$ , dentro del error experimental, mientras que la señal correspondiente al radical  $\text{P}_2\text{O}_7^{3-}$  es dos veces mayor para el  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  que para el  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ . Para el ion  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  se observó la formación de concentraciones iniciales iguales de  $\text{P}_2\text{O}_7^{3-}$  y  $\text{O}_2^-$ .

Reacción de los iones  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$  y  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  con los radicales sulfato.

La fotólisis de soluciones alcalinas ( pH=10 ) de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  saturadas en aire muestran la formación de especies transientes cuyo espectro luego del flash de luz corresponde al de los radicales  $\text{SO}_4^-$  [ McElroy y Waygood, 1990; Choure et al., 1997 ]. El análisis cinético de las trazas del transiente durante más de tres vidas medias muestra que el decaimiento puede ser ajustado considerando procesos simultáneos de primer y segundo orden. El peso de cada proceso depende fuertemente de la intensidad de la luz de irradiación y de la concentración de peroxodisulfato.

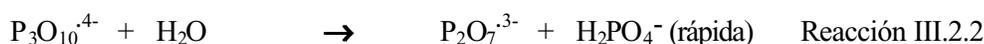
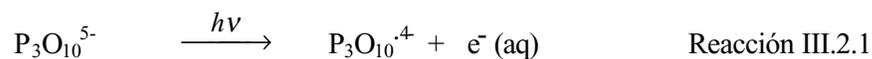
Los experimentos con  $[ \text{S}_2\text{O}_8^= ] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  y cantidades variables de  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$  o  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  muestran trazas de absorción a  $\lambda < 500 \text{ nm}$  debidas a los radicales  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ . También se observa la formación de  $\text{P}_2\text{O}_7^{3-}$  a  $\lambda > 500 \text{ nm}$ . Al incrementar  $[ \text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} ]$  o  $[ \text{P}_2\text{O}_7^{4-} ]$  se observó la aceleración del decaimiento del radical  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , indicando la reacción de este radical con los iones ( ver Cuadro superior **Figura III.2.4** para el  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ).

El decaimiento del radical pudo ajustarse con una ley de velocidad de primer orden con una constante aparente,  $k_{\text{sulf}}$ , que aumenta linealmente con  $[ \text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} ]$  o  $[ \text{P}_2\text{O}_7^{4-} ]$  como muestra la **Figura III.2.4**. Las pendientes de estas rectas conducen a los valores  $( 1.4 \pm 0.2 ) \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $( 3.4 \pm 0.5 ) \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para las constantes de velocidad de las reacciones de  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  con  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  y  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$  respectivamente.

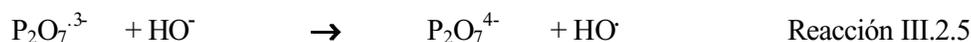


**Figura III.2.4** Dependencia de  $k_{\text{sulf}}$  con la concentración de :  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  (●) y  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$  (○). Cuadro superior: Decaimiento del radical  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  en presencia de iones  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  ( Trazas superior :  $[ \text{P}_2\text{O}_7^{4-} ] = 1.6 \times 10^{-3} \text{ M}$  y Trazas inferior :  $[ \text{P}_2\text{O}_7^{4-} ] = 3.2 \times 10^{-3} \text{ M}$  ). La línea representa el ajuste de primer orden.

Para muchos iones fosfato, la pérdida fotoquímica de un electrón es la reacción principal luego de la absorción de luz [ Huber y Hayon, 1968; Neta et al., 1988 ]. En soluciones saturadas en oxígeno o aire , este electrón puede reaccionar eficientemente con oxígeno molecular para dar  $O_2^{\cdot-}$  ( **Reacción III.2.3** ). En el caso del  $P_2O_7^{4-}$  , la formación equimolar de  $P_2O_7^{3\cdot-}$  y  $O_2^{\cdot-}$  luego de la fotólisis apoya este proceso. Sin embargo, la formación de estos radicales por fotólisis de  $P_3O_{10}^{5-}$  implica un mecanismo más complicado. De acuerdo a la evidencia experimental encontrada, el ion tripolifosfato perdería un electrón por absorción de luz, dando lugar a la formación de radicales  $P_3O_{10}^{4\cdot-}$  y electrones hidratados ( **Reacción III.2.1** ). Este hecho está sustentado por la dependencia de la absorción inicial de  $O_2^{\cdot-}$  con la concentración de  $O_2$ . En nuestras condiciones experimentales el tiempo de vida de los radicales  $P_3O_{10}^{4\cdot-}$  es necesariamente menor que 100  $\mu s$ , ya que no pudo detectarse su absorción. El radical  $P_2O_7^{3\cdot-}$  observado puede generarse a partir de la descomposición del radical  $P_3O_{10}^{4\cdot-}$ , tal como se muestra en la **Reacción III.2.2**. Debido a que la  $[ P_2O_7^{3\cdot-} ]_0 < [ O_2^{\cdot-} ]_0$  , puede plantearse la recombinación de los radicales  $P_3O_{10}^{4\cdot-}$  y la reacción con agua o  $HO^{\cdot}$  como alternativas de reacción que no conducen a  $P_2O_7^{3\cdot-}$ .



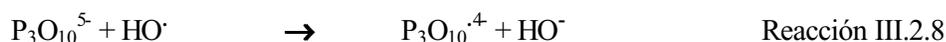
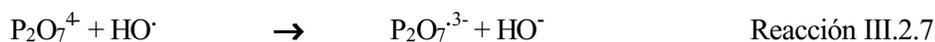
La recombinación de los radicales  $P_2O_7^{3\cdot-}$  ( **Reacción III.2.4** ) y la reacción con  $HO^{\cdot}$  ( **Reacción III.2.5** ) son las principales vías de decaimiento de dicho radical. Las reacciones de iones radicales inorgánicos con agua y/o iones hidroxilo para formar el radical hidroxilo, han sido bien estudiadas para otros radicales como los radicales sulfato y fosfato [ Neta et al., 1988 ].



En los experimentos realizados a  $pH > 13$ , la mayoría de los radicales  $HO^{\cdot}$  formados por la **Reacción III.2.5** están presentes como su base conjugada  $O^{\cdot-}$  (  $pK_a = 11.9$  [ Buxton et al., 1988; Gonzalez y Mártire, 1997 ] ) . En soluciones fuertemente alcalinas, la principal vía de decaimiento del  $HO^{\cdot}$  es la desprotonación y posterior reacción del  $O^{\cdot-}$  con  $O_2$  para dar  $O_3^{\cdot-}$

[ Buxton et al., 1988; Gonzalez y Mártire, 1997 ]. Por lo tanto la formación de dichos radicales en soluciones de pH > 12.5 confirma la participación de los radicales HO<sup>·</sup> .

En soluciones alcalinas de pH ~10, los radicales HO<sup>·</sup> pueden decaer por recombinación bimolecular [ Gonzalez y Mártire, 1997 ] o por reacción con P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>, con P<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>5-</sup> o con O<sub>2</sub><sup>·-</sup> ( **Reacciones III.2.6 a III.2.9** ).



La componente rápida del decaimiento de O<sub>2</sub><sup>·-</sup> podría deberse a la reacción con P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>3-</sup> ( **Reacción III.2.10** ) y/o con HO<sup>·</sup> formados por la **Reacción III.2.5** [ Buxton et al., 1988; Gonzalez y Mártire, 1997 ].

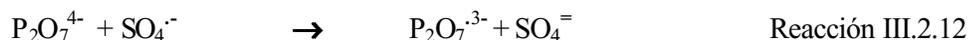


En la fotólisis continua de soluciones de P<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>5-</sup> (pH ~ 10) se observó la formación de Q . Tal como sucede en la descomposición fotoquímica de P<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>4-</sup> y S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> [ Lussier et al., 1970 ], la principal vía de formación de O<sub>2</sub> es la recombinación de los radicales O<sub>2</sub><sup>·-</sup>/ HO<sub>2</sub><sup>·</sup> ( **Reacción III.2.11** ). La formación de peróxido de hidrógeno por recombinación de radicales HO<sup>·</sup> ( **Reacción III.2.6** ) y su posterior descomposición térmica también puede contribuir a la formación de O<sub>2</sub>.

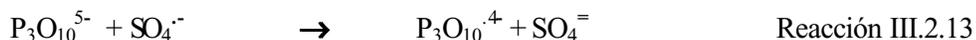


Huber y Hayon informaron [ Huber y Hayon, 1968 ] la formación de  $P_2O_7^{3-}$ ,  $O_2^{\cdot-}$ , y dos especies no identificadas ( con máximos de absorción en 260 nm y 430-440 nm ) para la fotólisis VUV de  $P_2O_7^{4-}$ . Una de estas especies no identificadas presenta, dentro del error experimental, el mismo espectro que el  $O_2^{\cdot-}$ , con un decaimiento complejo. De acuerdo con el mecanismo propuesto aquí, el  $O_2^{\cdot-}$  presenta dos componentes en su decaimiento. Consecuentemente, el transiente no identificado con  $\lambda_{m\acute{a}x}$  en 260 nm puede también asignarse al radical superóxido. El otro transiente no identificado, con  $\lambda_{m\acute{a}x}$  en 430-440 nm [ Black y Hayon, 1970 ], tiene un espectro de absorción similar al  $O_3^{\cdot-}$ , también observado en este trabajo pero a pH mayores. Esta discrepancia puede explicarse considerando la alta concentración de  $HO^{\cdot}$  y  $O^{\cdot-}$  que se genera en los experimentos de radiólisis [ Black y Hayon, 1970 ] y fotólisis VUV [ Huber y Hayon, 1968 ]. En nuestras condiciones experimentales, los radicales de  $HO^{\cdot}$  /  $O^{\cdot-}$  se generan principalmente por la **Reacción III.2.5** y consecuentemente las concentraciones no pueden ser mayores que las de  $P_2O_7^{3-}$  ( del orden de  $10^{-6}$  M ) y aunque el  $O^{\cdot-}$  reaccione eficientemente con  $O_2$  para dar  $O_3^{\cdot-}$  [ Gonzalez y Mártire, 1997 ], a pH  $\sim 10$  la concentración [  $O_3^{\cdot-}$  ] es inferior a  $10^{-8}$  M y por lo tanto no puede ser detectado por nuestro equipamiento.

La formación de radicales  $P_2O_7^{3-}$  a partir de la reacción de los radicales sulfato con los aniones  $P_2O_7^{4-}$  sugiere que la reacción ocurre por transferencia de un electrón, como se ha informado para las reacciones del radical sulfato con otros iones inorgánicos [ Neta et al., 1988 ].

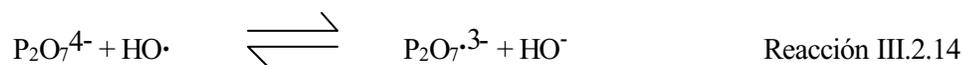


Un proceso similar podría esperarse para la reacción con  $P_3O_{10}^{5-}$ . Sin embargo, la detección de radicales  $P_2O_7^{3-}$  nos conduce a proponer una reacción de transferencia de carga que produce radicales  $P_3O_{10}^{4\cdot-}$ , los que se descomponen rápidamente para dar radicales  $P_2O_7^{3-}$  e iones fosfatos ( **Reacción III.2.2** ).



La **Reacción III.2.7** es la inversa de la **Reacción III.2.5**. Si ambas reacciones ocurren por transferencia de carga, la constante de equilibrio ( **Reacción III.2.14** )  $K_{14} = k_7 / k_5 = 0.64$  puede estimarse tomando  $k_5 = 1.4 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ( aquí determinada ) y  $k_7 = 9 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [ Grabner et al.,

1973 ]. A partir de este valor se obtiene un  $\Delta E_{14}^0 = 10 \text{ mV}$  para el equilibrio planteado en la **Reacción III.2.14** .



$$K_{14} = \frac{[\text{P}_2\text{O}_7^{\cdot 3-}][\text{HO}^-]}{[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}][\text{HO}\cdot]} = \frac{k_7}{k_5} = \frac{9 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}}{1.4 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}} = 0.64 \pm 0.16$$

$$\Delta G_{14}^0 = -R T \ln K_{14} = 1105 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta E_{14}^0 = -\Delta G_{14}^0 / n F = -10 \text{ mV}$$

El valor de  $\Delta E_{14}^0$  calculado para el equilibrio es del orden del error para la determinación de potenciales experimentalmente [ Wardman, 1989 ] . Esta observación implicaría que el potencial de reducción de un electrón para el  $\text{P}_2\text{O}_7^{\cdot 3-}$  es similar al del  $\text{HO}\cdot$  (  $\Delta E_{\text{HO}\cdot / \text{HO}^-}^0 = 1.9 \text{ V}$  vs. ENH [ Wardman, 1989 ] ).

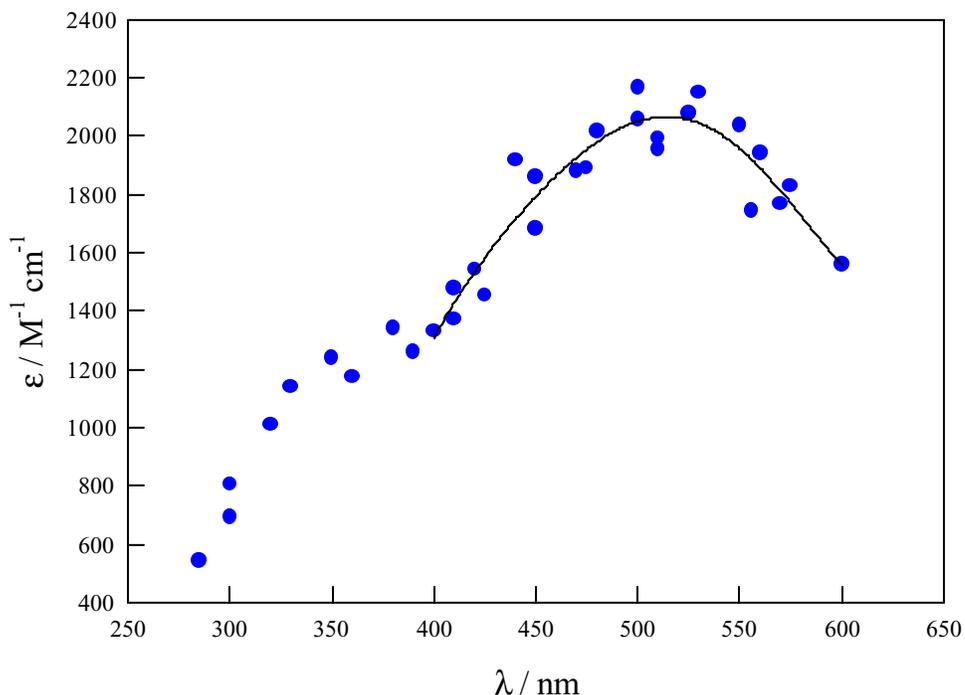
Sin embargo, se sabe que el radical hidroxilo reacciona eficientemente con aniones inorgánicos por un mecanismo de adición y rápida eliminación de  $\text{HO}^-$  [ McElroy y Waygood, 1990; Alegre et al., 2000 ]. Si este fuera el caso para la reacción con  $\text{P}_2\text{O}_7^{\cdot 3-}$  , la estimación de  $K_{14}$  no sería válida.

Por otro lado, se observaron bajos valores para las constantes de velocidad para la transferencia de carga en las **Reacciones III.2.12** y **III.2.13**, lo que indica que el potencial de reducción para las cuplas  $\text{P}_2\text{O}_7^{\cdot 3-}/\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  y  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{\cdot 4-}/\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$  son mayores que el de  $\text{SO}_4^{\cdot -}/\text{SO}_4^{2-}$  ( 2.43 V [ Wardman, 1989 ] ). Esta observación está de acuerdo con un mecanismo de adición para la reacción de los radicales  $\text{HO}\cdot$  con los iones  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  .

### III-3 Generación y caracterización de radicales fosfato en solución acuosa.

Espectros y comportamiento cinético de los radicales fosfato.

Los experimentos de flash-fotólisis de soluciones acuosas de  $P_2O_8^{4-}$  a pH 4, 7 y 10 mostraron la formación de transientes que absorben luz en el rango 300-500 nm. Estas especies se identificaron como  $H_2PO_4^{\cdot}$  ( pH = 4 ),  $HPO_4^{\cdot-}$  ( pH = 7 ) y  $PO_4^{\cdot 2-}$  ( pH = 10 ) ya que los espectros obtenidos coinciden con los informados para estos radicales ( ver **Tabla I.7.1** ). En la **Figura III.3.1** puede observarse el espectro para  $PO_4^{\cdot 2-}$  obtenido entre 300 y 600 nm junto al informado entre 400 y 600 nm [ Maruthamuthu y Neta, 1978 ].

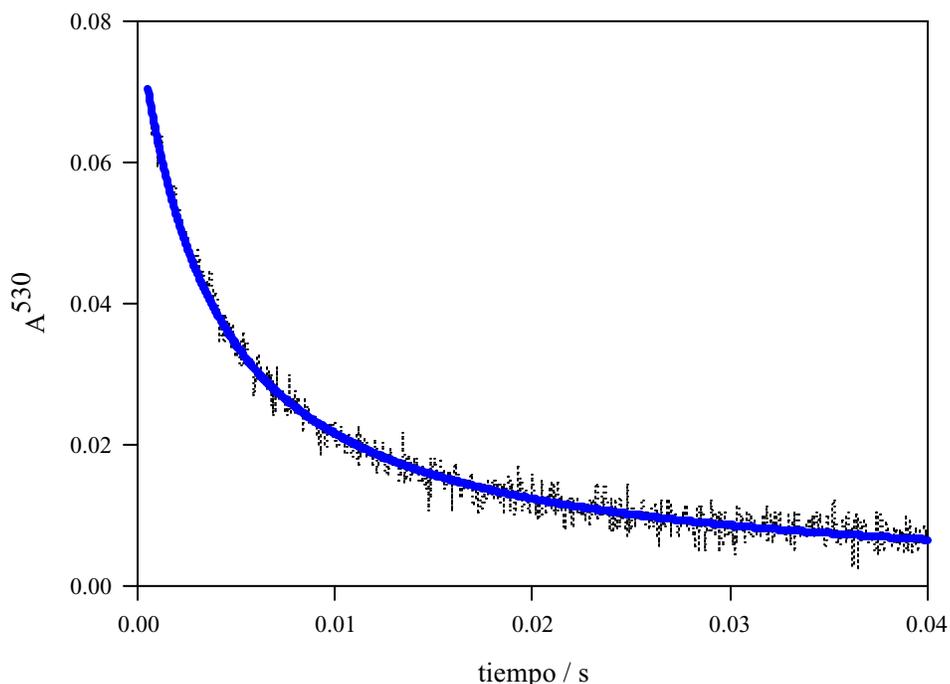


**Figura III.3.1** Espectro de absorción normalizado del radical  $PO_4^{\cdot 2-}$  obtenido a partir de una solución saturada en aire  $2.74 \cdot 10^{-4}$  M de  $K_4P_2O_8$  a pH = 10.3 nm ( ● ) junto al informado ( línea llena ) [ Maruthamuthu y Neta, 1978 ].

Se observó que el decaimiento y el espectro de las tres formas ácido-base de los radicales fosfato es independiente de la presencia de oxígeno molecular disuelto en la solución.

Los radicales  $HPO_4^{\cdot-}$  y  $PO_4^{\cdot 2-}$  muestran una cinética de decaimiento de segundo orden. En la **Figura III.3.2** puede observarse una traza obtenida a 530 nm para  $PO_4^{\cdot 2-}$  y el ajuste

correspondiente a un decaimiento de segundo orden. Las constantes de velocidad bimolecular ( $2k/\epsilon$ ) obtenidas a 510 nm para  $\text{HPO}_4^{2-}$  y a 530 nm para  $\text{PO}_4^{2-}$  son  $1.3 \cdot 10^5 \text{ cm s}^{-1}$  y  $2.8 \cdot 10^5 \text{ cm s}^{-1}$ , respectivamente. A partir de los valores de  $\epsilon$  informados en la **Tabla I.7.1** se calcularon las constantes de velocidad de segundo orden  $2k = (2.0 \pm 0.1) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para  $\text{HPO}_4^{2-}$  y  $2k = (6 \pm 2) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para  $\text{PO}_4^{2-}$ , que coinciden con las informadas para experimentos en ausencia de oxígeno molecular [ Huber y Hayon, 1968; Black y Hayon, 1970; Neta et al., 1988 ].

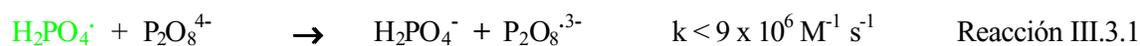


**Figura III.3.2** Decaimiento experimental del radical  $\text{PO}_4^{2-}$  obtenido a 530 nm a partir de una solución saturada en aire  $2.74 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  de  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$  a  $\text{pH} = 10.3$ . La línea muestra el ajuste correspondiente a un decaimiento de segundo orden.

Los radicales  $\text{H}_2\text{PO}_4^{\cdot}$  mostraron una cinética de decaimiento más compleja. Las trazas pudieron ajustarse según la **Ecuación III.3.1** que se deduce planteando una ley de velocidad mezcla de primer y segundo orden, considerando válida la ley de Lambert-Beer y que la única especie que absorbe a la  $\lambda$  de trabajo es el radical  $\text{H}_2\text{PO}_4^{\cdot}$ .

$$A(\lambda) = \frac{a}{b(\lambda) \exp(at) - c(\lambda)} \quad \text{Ecuación III.3.1}$$

El valor de  $a$  corresponde a la componente de primer orden ( $k = 5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ ) y a partir de  $c(\lambda) = 2 k / \epsilon l$  puede calcularse la componente de segundo orden ( $2 k / \epsilon^{500} = 1 \times 10^6 \text{ cm s}^{-1}$ ). La componente de segundo orden es similar a la informada  $2 k / \epsilon^{500} = 2.5 \times 10^6 \text{ cm s}^{-1}$  en ausencia de  $\text{O}_2$  ( ver **Tabla I.7.1** ). La componente de primer orden puede deberse a la **Reacción III.3.1**, análoga a la propuesta para la reacción de  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  con  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  [ McElroy y Waygood, 1990; Bao y Barker, 1996 ], ya que a diferencia de los ensayos citados en ausencia del ion  $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$  [ Black y Hayon, 1970 ], en nuestros experimentos a  $\text{pH} = 4.0$  se trabajó con concentraciones de  $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$  del orden de  $3 \times 10^{-3} \text{ M}$ . En experiencias realizadas con distintas concentraciones de  $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$  entre  $1 \times 10^{-3}$  y  $6 \times 10^{-3} \text{ M}$  se encontró un valor de  $9 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  como límite superior para la constante de velocidad de esta reacción. Sin embargo no debe descartarse la participación de la reacción de  $\text{H}_2\text{PO}_4^{\cdot}$  con  $\text{H}_2\text{O}$  (**Reacción III.3.2** [ Jiang et al., 1992 ]).

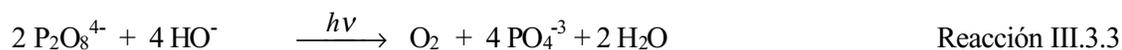


Según estos resultados, no se forman aductos de oxígeno con estos radicales, ya que la presencia de oxígeno molecular no produce efectos detectables en la cinética de decaimiento de los radicales fosfato. Además se estudió el decaimiento del  $\text{HPO}_4^{\cdot-}$  en presencia de concentraciones crecientes de metanol en soluciones saturadas con aire. La constante de velocidad de segundo orden absoluta determinada en estos experimentos ( $1 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) concuerda con la informada en ausencia de oxígeno [ Maruthamuthu y Neta, 1977 ], indicando que los aductos de oxígeno del  $\text{HPO}_4^{\cdot-}$  tampoco se forman en nuestras condiciones experimentales.

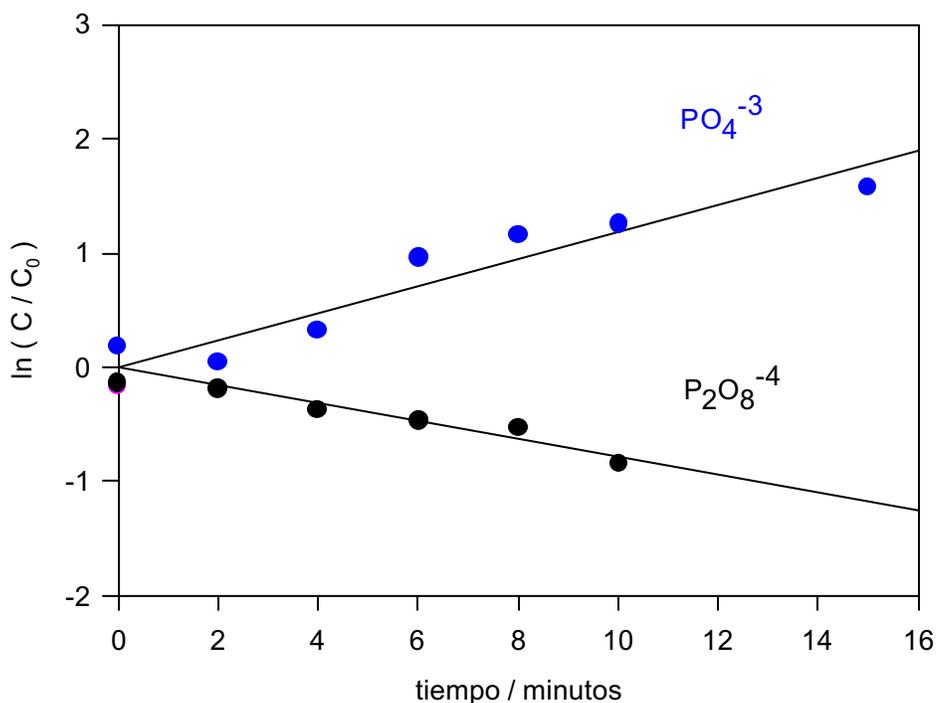
La diferencia principal entre nuestros experimentos y los citados [ Huber y Hayon, 1968 ] es que en estos últimos se forman altas concentraciones de  $\text{HO}_2^{\cdot}/\text{O}_2^{\cdot-}$ , que pueden afectar la formación y decaimiento de los radicales fosfato.

Fotólisis continua de soluciones de peroxidifosfato.

Por acción de la luz, el peroxidifosfato se reduce a fosfato, oxidando al agua a oxígeno molecular [ Lussier et al., 1970 ] ( **Reacción III.3.3** ).



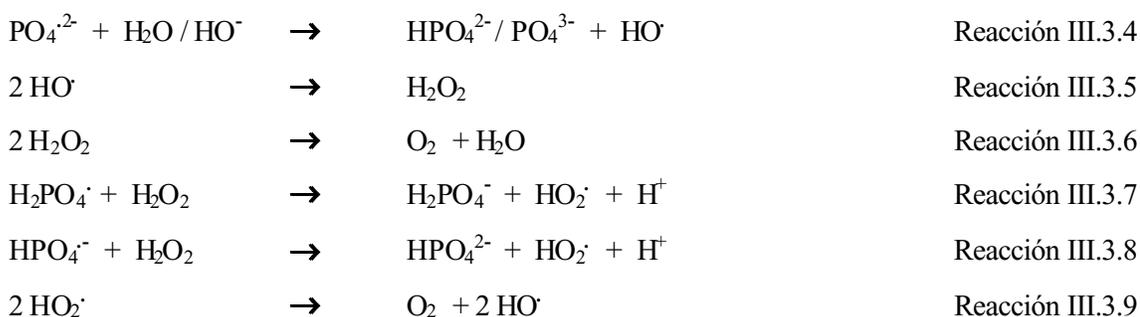
En ensayos de irradiación continua de soluciones acuosas de  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$  a pH  $\sim 8$  se analizó la evolución de las concentraciones de  $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$  y  $\text{PO}_4^{-3}$  por cromatografía iónica ( como se describió en el Capítulo II de esta tesis ). Se observó que la velocidad de formación de los iones fosfato es dos veces superior a la velocidad de decaimiento de  $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$  lo que indica que los iones fosfato son los únicos productos fosforados en este proceso, tal como muestra la **Reacción III.3.3** . En la **Figura III.3.3** se muestra la dependencia del  $\ln ( C/C_0 )$  con el tiempo.



**Figura III.3.3** Dependencia del  $\ln ( C/C_0 )$  para diferentes tiempos de irradiación de soluciones acuosas de  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$  a pH  $\sim 8$  .

Se estudió la evolución de la concentración de oxígeno molecular y de peroxidifosfato durante la irradiación continua de soluciones inicialmente saturadas en aire de  $K_4P_2O_8$  de pH = 4.0, 7.1 y 10.1 . En todos los casos, se observó un incremento de la concentración de oxígeno disuelto con el tiempo de irradiación. De acuerdo a lo informado [ Lussier et al., 1970 ], se encontró que las velocidades de formación de oxígeno y de descomposición de peroxidifosfato son independientes del pH en el rango 4-10 .

La concentración del  $K_4P_2O_8$  consumido a diferentes tiempos de irradiación ( determinada por la variación de la absorción a 240 nm, tomando  $\epsilon^{240} = 39 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ) es aproximadamente 5 veces mayor que la concentración de oxígeno generado, a pesar de que la reacción global planteada ( **Reacción III.3.3** ) indica una relación molar 2:1 para la variación de  $P_2O_8^{4-}$  a  $O_2$  . Consecuentemente se propuso para este proceso un mecanismo en cadena que involucra al peróxido de hidrógeno ( **Reacciones III.3.4 a III.3.9** ).



Las reacciones de primer orden en radicales fosfato están favorecidas en los experimentos de fotólisis continua por las bajas concentraciones de estos transientes en estado estacionario. Sin embargo, debido a que el peróxido de hidrógeno reacciona eficientemente con los radicales fosfato [ Neta et al., 1988 ] ( **Reacciones III.3.7 y III.3.8** ) y los radicales  $HO_2^{\cdot}/O_2^{\cdot -}$  son capaces de reducir al  $P_2O_8^{4-}$  [ Maruthamuthu y Neta, 1978 ], es de esperar que existan desviaciones de la estequiometría 2:1. También hay que considerar la reacción entre radicales fosfato y  $P_2O_8^{4-}$  con formación de  $P_2O_8^{3-}$  [ McElroy y Waygood, 1990; Bao y Barker, 1996 ] ya que puede contribuir a la disminución de  $P_2O_8^{4-}$  sin producir  $O_2$  .

## Determinación del cambio de volumen ( $\Delta V$ ) y la variación de entalpía ( $\Delta H$ ) para la fotodisociación del ion peroxodifosfato.

El  $K_4P_2O_8$  en solución acuosa a  $pH \sim 8$  se encuentra principalmente como anión peroxodifosfato ( $P_2O_8^{4-}$ ). La fotólisis de estas soluciones con luz de longitud de onda de 266 nm conduce a la generación de radicales fosfato [ Steenken y Goldbergerova, 1998 ], como se plantea en la **Reacción III.3.10**.



Con el fin de obtener información sobre la entalpía y el cambio de volumen asociados a esta reacción se realizaron ensayos de optoacústica resuelta en el tiempo con el equipamiento descrito en el Capítulo II de esta tesis.

La excitación del  $P_2O_8^{4-}$  conduce exclusivamente a la formación de los radicales  $PO_4^{\cdot-}$ . Estos radicales tienen un tiempo de vida media del orden de los ms. A  $pH \sim 8$  los radicales  $PO_4^{\cdot-}$  se protonan para dar la especie monoácida ( $HPO_4^{\cdot-}$ ) con una constante de velocidad difusional. Para la protonación del  $SO_4^{\cdot-}$  la constante de velocidad es  $1.0 \cdot 10^{11} M^{-1} s^{-1}$  [ Weston y Schwarz, 1976 ] lo que indica que el proceso ocurre en milisegundos. Es de esperar un valor similar para la protonación de los radicales fosfato. Por lo tanto en el tiempo de medida ( $\mu s$ ), el calor disipado está relacionado únicamente con las propiedades termoquímicas de la **Reacción III.3.10** por el balance de energía planteado en la **Ecuación III.3.2** [ Braslavsky y Heibel, 1992 ].

$$E_\lambda = \alpha E_\lambda + \Phi_{10} \Delta H_{10} \quad \text{Ecuación III.3.2}$$

donde

$E_\lambda$  es la energía de un mol de fotones absorbidos a  $\lambda$ , en este caso a 266 nm.

$\alpha$  representa la fracción de energía liberada como calor por el  $P_2O_8^{4-}$  excitado.

$\Phi_{10}$  es el rendimiento cuántico para la **Reacción III.3.10**.

$\Delta H_{10}$  el cambio de entalpía asociado a la ruptura del enlace peróxido.

Reordenando la **Ecuación III.3.2**,  $\alpha$  queda expresada según se presenta en la **Ecuación III.3.3**.

$$\alpha = 1 - \Phi_{10} \Delta H_{10} / E_{\lambda} \quad \text{Ecuación III.3.3}$$

La magnitud de la señal optoacústica, H, se determina como la diferencia entre el primer máximo y el primer mínimo de la señal, como puede observarse en la **Figura III.3.4**, y es proporcional al cambio de volumen térmico  $\Delta V_t$  y de volumen por reestructuración molecular  $\Delta V_r$  según la **Ecuación III.3.4** [ Braslavsky y Heibel, 1992 ].

$$H = k ( \Delta V_t + \Delta V_r ) \quad \text{Ecuación III.3.4}$$

donde  $k$  es una constante que depende del detector, de la geometría del arreglo experimental y de algunas propiedades de la solución como la densidad  $\rho$  y la velocidad del sonido en el medio  $v_a$ .

La contracción o expansión del solvente debido al calor generado por desactivación no radiativa ( $\Delta V_t$ ) puede expresarse como

$$\Delta V_t = \alpha E \chi \quad \text{Ecuación III.3.5}$$

con E la energía total absorbida,  $\chi$  la expansividad de la solución definida como

$$\chi = \beta / C_p \rho \quad \text{Ecuación III.3.6}$$

donde  $C_p$  es la capacidad calorífica específica y  $\beta$  es el coeficiente de expansión cúbica de la solución ( $\beta = 1 / V dV/dT$ ).

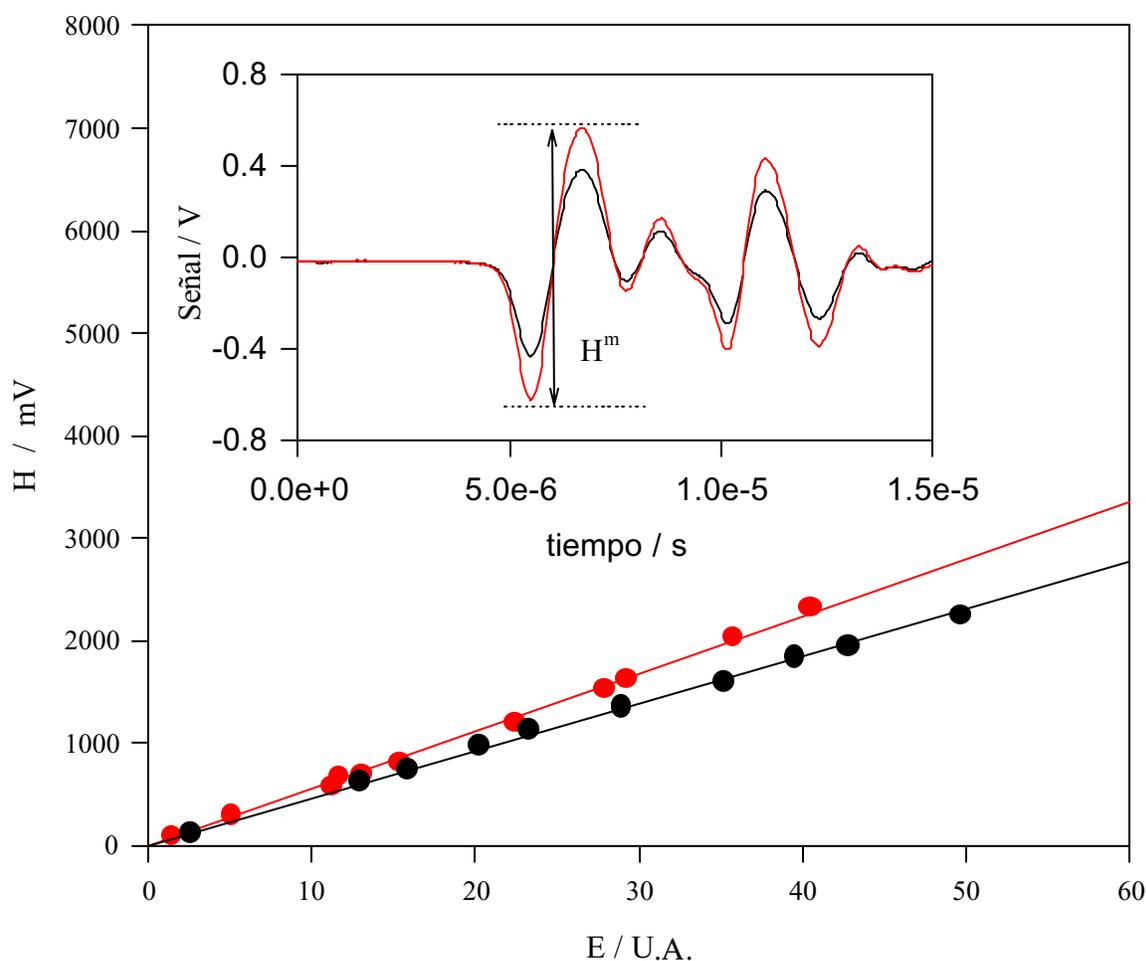
El cambio de volumen total producido por el reordenamiento molecular causado por la reacción fotoquímica  $\Delta V_r$  puede expresarse como

$$\Delta V_r = ( E / E_{\lambda} ) \Delta V_{10} \Phi_{10} \quad \text{Ecuación III.3.7}$$

donde  $\Delta V_{10}$  es el cambio de volumen estructural de la **Reacción III.3.10** que se espera sea independiente de la temperatura. Como las contribuciones térmica y de reestructuración

molecular a la amplitud de la señal  $H$  son directamente proporcionales a  $E$ , es preferible trabajar con el valor normalizado en energía ( $H_n = H / E$ ) que permite evitar el efecto de las fluctuaciones del láser.

Los gráficos de  $H$  vs.  $E$  son lineales como puede observarse en la **Figura III.3.4**, indicando la ausencia de procesos multifotónicos. Las pendientes de estas rectas representan el valor de  $H_h$ . Los valores de dichas pendientes para la muestra ( $H_h^m$ ) y la referencia ( $H_h^{r,w}$ ) obtenidos a distintas temperaturas se listan en la **Tabla III.3.1**.



**Figura III.3.4** Dependencia de la señal optoacústica ( $H$ ) con la energía incidente ( $E$ ) para la muestra (●) y para la referencia (●) a 298.4 K. En el cuadro superior se muestra una onda optoacústica para la muestra (—) y para la referencia (—) y se indica como se determinó el valor de  $H$  para la muestra ( $H^m$ ).

**Tabla III.3.1** Valores de  $H_n^{r,w}$ ,  $H_n^m$ , obtenidos a distintas temperaturas. Los valores de  $\Phi_{10}$  se calcularon con la **Ecuación III.3.11**.

T (K)	$\Phi_{10}$	$\chi^w$ (ml kJ <sup>-1</sup> )	$H_n^m$	$H_n^{r,w}$	$H_n^m / H_n^{r,w}$	$((H_n^m / H_n^{r,w}) - 1) E_{266nm} / \Phi_{10}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
294.1	0.7830	0.0531	15.0 ± 0.1	12.0 ± 0.3	1.25 ± 0.03	144 ± 17
298.4	0.8008	0.0634	55.9 ± 0.5	46.2 ± 0.3	1.21 ± 0.02	118 ± 11
302.3	0.8152	0.0720	65.2 ± 0.5	56.0 ± 0.7	1.16 ± 0.02	88 ± 11
308.2	0.8343	0.0842	70.6 ± 0.1	63.4 ± 0.2	1.114 ± 0.005	61 ± 3

Utilizando las expresiones de los cambios de volumen ( **Ecuación III.3.5** y **III.3.7** ), la **Ecuación III.3.4** puede escribirse como

$$H_n^m = k ( \alpha \chi + \Delta V_{10} \Phi_{10} / E_\lambda ) \quad \text{Ecuación III.3.8}$$

El supraíndice **m** se utiliza para indicar que se trata de la muestra , es decir solución de P<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>4-</sup>. Para calibrar la señal se utilizó K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> como referencia según se indicó en la parte experimental. Por ser una referencia calorimétrica, el valor de  $\alpha = 1$  y  $\Delta V_r = 0$  ( no existe reacción fotoquímica ). Consecuentemente la señal de la referencia puede expresarse como

$$H_n^{r,w} = k \chi^w \quad \text{Ecuación III.3.9}$$

donde  $\chi^w$  corresponde al valor de  $\chi$  para agua pura, considerando que la solución de referencia es lo suficientemente diluida como para que su expansividad térmica coincida con la del solvente. Los valores de  $\chi^w$  a cada temperatura listados en la **Tabla III.3.1** se calcularon a partir de datos informados para  $\beta$  [ Incropera y De Witt, 1999 ] y para  $C_p$  y  $\rho$  [ Handbook of Chemistry and Physics, 1980 ].

Ambas señales fotoacústicas  $H_n^m$  y  $H_n^{r,w}$  incluyen el mismo valor de  $k$ , por lo tanto la relación de las señales normalizadas para la muestra y para la referencia tiene la forma presentada en la **Ecuación III.3.10**. Los valores obtenidos para esta relación se listan en la **Tabla III.3.1**.

$$H_n^m / H_n^{r,w} = \alpha ( \chi / \chi^w ) + \Delta V_{10} \Phi_{10} / E_\lambda \chi^w \quad \text{Ecuación III.3.10}$$

El rendimiento cuántico  $\Phi_{10}$ , depende de la temperatura. Cuando un par de radicales libres se generan muy próximos unos de otros en una solución, existe una alta probabilidad de recombinación antes de lograr difundir al seno de la solución. Este fenómeno se conoce como “efecto caja de solvente”. El rendimiento de la producción de radicales depende de la fracción de éstos que puedan escapar de la “caja”. Para muchos casos de homólisis de un enlace simple [ Walling y Lepley, 1971; Brusa et al., 2000 ] se observó que  $\Phi_{10}$  depende de la viscosidad del medio ( $\eta$ ) y la temperatura ( $T$ ) según la **Ecuación III.3.11**.

$$(1 - \Phi_{10}) / \Phi_{10} = A \eta / T^{1/2} \quad \text{Ecuación III.3.11}$$

donde  $A$  es una constante para un sistema dado.

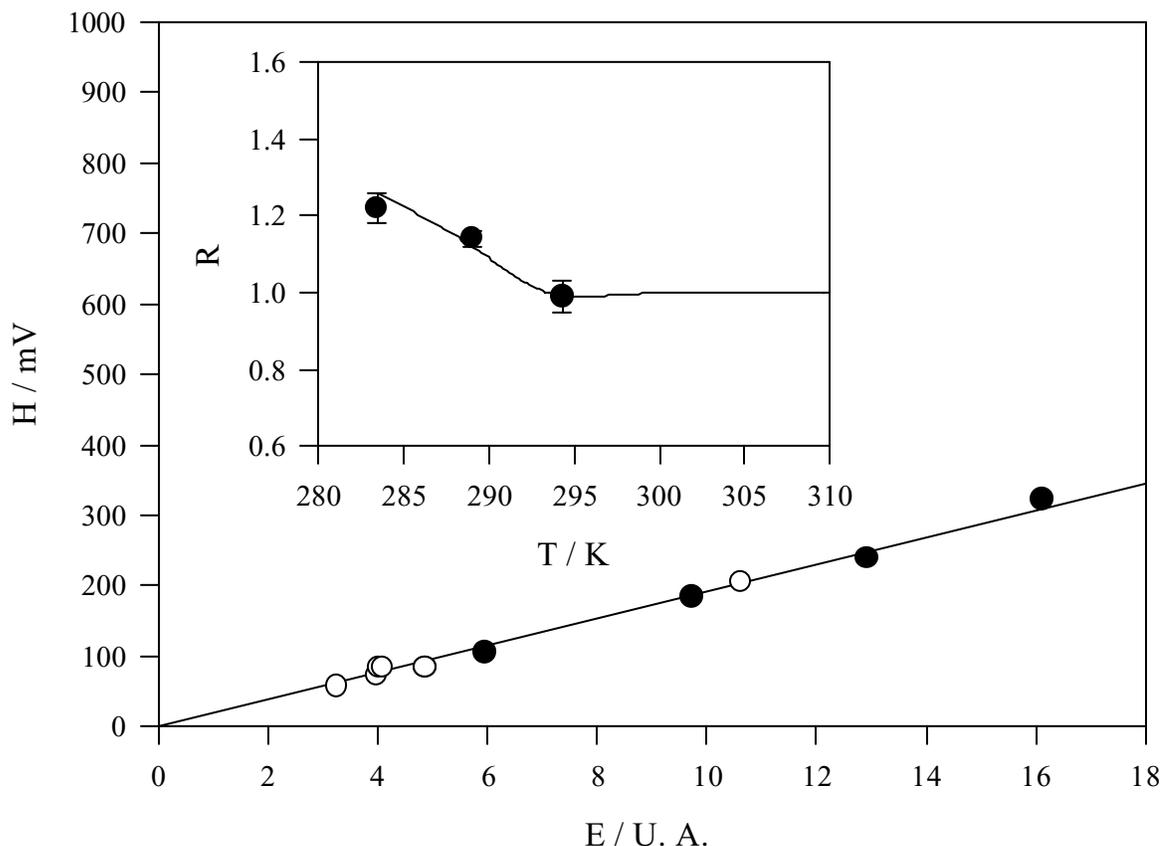
Sabiendo que el rendimiento cuántico para la formación de los radicales fosfato por fotólisis de  $P_2O_8^{4-}$  a 25 °C es  $\Phi_{10} = 0.80 \pm 0.02$ , independiente del pH entre 3 y 14 [ Lussier et al., 1970 ; Steenken y Goldbergerova, 1998 ] pudimos estimar el valor de  $A = 4847.4 \text{ K}^{1/2} \text{ poise}^{-1}$ . En la **Tabla III.3.1** se listan los valores para el rendimiento cuántico  $\Phi_{10}$  calculados para cada temperatura con la **Ecuación III.3.11**.

Debido a que el coeficiente de absorción molar del  $P_2O_8^{4-}$  es muy bajo, se necesitan altas concentraciones de la sal para lograr absorbancias adecuadas para la medida ( $A^{266} \sim 0.2$ ). La presencia de sales en solución acuosa modifica la estructura tridimensional de la red de puentes de H del agua y por lo tanto, el valor de  $\chi$  en las muestras es diferente al valor para agua pura ( $\chi^w$ ), especialmente a bajas temperaturas [ Borsarelli y Braslavsky, 1998; Brusa et al., 2000 ]. Para obtener una determinación independiente del valor de  $\chi$  en las muestras se realizaron medidas optoacústicas irradiando a  $\lambda = 337 \text{ nm}$  ( longitud de onda a la que sólo absorbe el  $K_2Cr_2O_7$  y no el  $P_2O_8^{4-}$  ) de soluciones de  $K_2Cr_2O_7$  en agua bidestilada ( $H_n^w$ ) y en soluciones de  $P_2O_8^{4-}$  con concentraciones de  $K_4P_2O_8$  iguales a las utilizadas en los experimentos a  $\lambda = 266 \text{ nm}$  ( $H_n^p$ ). La relación de las amplitudes de las señales normalizadas ( $R$ ) corresponde a la relación de expansividades térmicas en las condiciones de medidas, como puede observarse en la **Ecuación III.3.12**.

$$R = H_n^p / H_n^w = \chi / \chi^w \quad \text{Ecuación III.3.12}$$

Se realizaron ensayos a distintas temperaturas observándose que  $R$  alcanza el valor de 1 para  $T = 294.1 \text{ K}$  y es mayor que 1 para  $T < 294.1 \text{ K}$  como puede verse en el Cuadro Superior de

la **Figura III.3.5**. En base a lo observado en otros sistemas similares [ Borsarelli y Braslavsky, 1998; Brusa et al., 2000 ], es de esperar que para  $T \geq 294.1$  sea válido considerar  $R = 1$ .



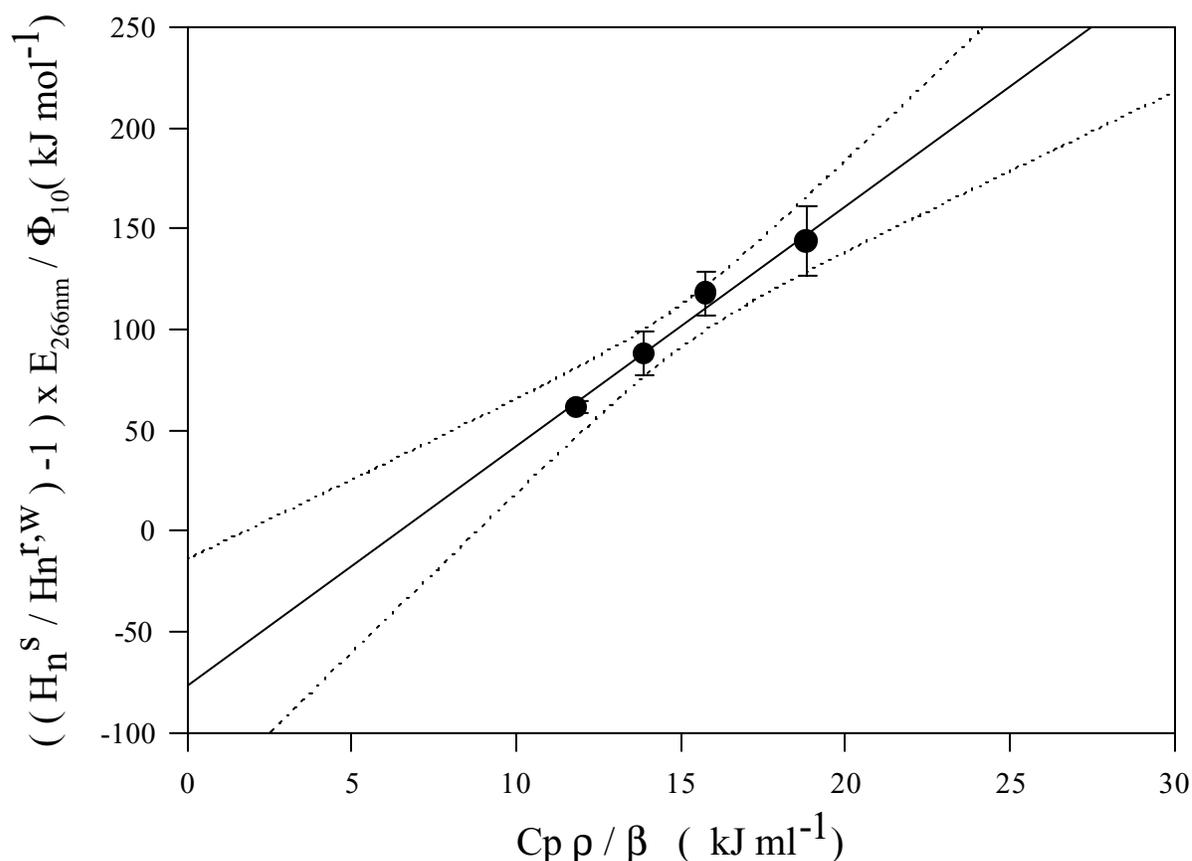
**Figura III.3.5** Dependencia de la señal optoacústica ( $H$ ) con la energía incidente ( $E$ ) para la referencia en solución de  $P_2O_8^{4-}$  (○) y en agua bidestilada (●) a 294.1 K. Cuadro superior: Dependencia de la relación  $R = H_n^p / H_n^w = \chi / \chi^w$  con la temperatura.

La **Ecuación III.3.10** puede reordenarse incluyendo la expresión para  $\alpha$  (**Ecuación III.3.3**). Considerando que  $R = \chi / \chi^w \sim 1$ , obtenemos la **Ecuación III.3.13**.

$$((H_n^m / H_n^{r,w}) - 1) E_{266nm} / \Phi_{10} = -\Delta H_{10} + \Delta V_{10} / \chi^w \quad \text{Ecuación III.3.13}$$

Al graficar  $((H_n^m / H_n^{r,w}) - 1) E_{266nm} / \Phi_{10}$  vs.  $1 / \chi^w$  encontramos que los puntos se ajustan bien a una recta de ordenada al origen  $a = -77 \pm 18 \text{ kJ mol}^{-1}$  y pendiente  $b = 12 \pm 1 \text{ ml}$

$\text{mol}^{-1}$  como puede verse en la **Figura III.3.6**. Estos valores indican que  $\Delta H_{10} = 77 \pm 18 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $\Delta V_{10} = 12 \pm 1 \text{ ml mol}^{-1}$ .



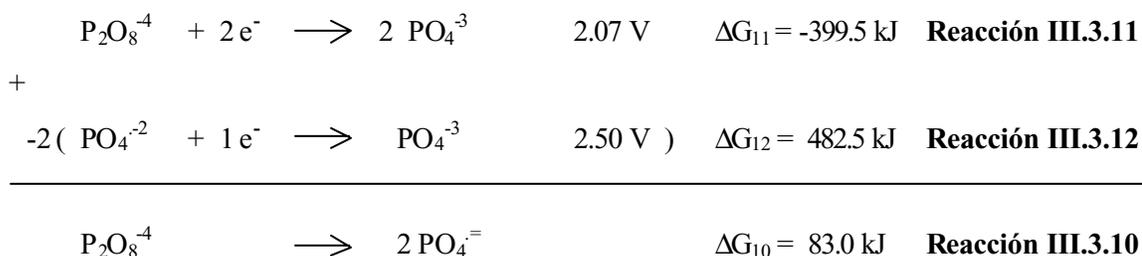
**Figura III.3.6** Comportamiento de  $((H_n^m / H_n^{r,w}) - 1) E_{266\text{nm}} / \Phi_{10}$  con  $1 / \chi^w$ . Las barras de error corresponden a los valores listados en la **Tabla III.3.1**. Las líneas punteadas indican el corredor de errores con un intervalo de confianza del 95 %.

El valor de  $\Delta H_{10}$  determinado ( $77 \pm 18 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) es levemente menor que el informado para la disociación de peroxodisulfato ( $120 \pm 11 \text{ kJ mol}^{-1}$  [ Brusa et al., 2000 ]). Los valores típicos para la disociación del enlace *peroxo* se encuentran en el rango  $125\text{-}190 \text{ kJ mol}^{-1}$  [ Bach et al., 1996 ]. Sin embargo, Olson et al. [ Olson et al., 2002 ] predice valores muy diferentes para tres conformeros estables del ONOONO ( *cis, cis-*, *cis, trans-*, y *trans, trans-*ONOONO ). La ruptura homolítica del enlace *cis,cis*-ONOONO es de particular interés porque presenta una barrera para la disociación muy baja, de aproximadamente  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$ , lo que indica una

importante selectividad del estado electrónico dependiente de la conformación. El valor determinado en este trabajo, más bajo del esperado, puede deberse a la presencia de varios conformeros del anión peroxodifosfato con diferentes barreras para la ruptura del enlace *peroxo*, y consecuentemente diferentes contribuciones a  $\Delta H_{10}$ .

Para una reacción en solución, la interpretación del cambio de volumen ( definido como la diferencia entre los volúmenes molares parciales de los productos y los reactivos ) no es sencilla, ya que contiene tres contribuciones : (1) una componente intrínseca,  $\Delta V_{vdw}$ , debida a los cambios en la longitud y los ángulos de los enlaces durante la reacción, (2) un término de solvatación,  $\Delta V_{el}$  que incluye todos los cambios producidos en el solvente por cambios de polaridad, electrostricción e interacciones entre dipolos durante la reacción, y (3) un cambio de volumen  $\Delta V_{SS}$  debido a las perturbaciones en el empaquetamiento de las moléculas de solvente por la presencia de solutos ( reactivos y productos ) [ Yoshimira y Nakahara, 1984; Schmidt y Schütz, 1996; Borsarelli y Braslavsky, 1999 ]. En este caso, se predice un  $\Delta V_{10}$  positivo ya que las tres contribuciones nombradas implican un aumento de volumen. El valor informado para la fotodisociación de  $S_2O_8^{2-}$  ( $\Delta V = 8.9 \pm 0.5 \text{ ml mol}^{-1}$  [ Brusa et al., 2000 ] ) es menor que el determinado para el  $P_2O_8^{4-}$  según corresponde por la diferencia de carga de ambos iones.

El cambio de energía libre asociado a la **Reacción III.3.10** ( $\Delta G_{10}$ ) puede estimarse por combinación de los valores de  $\Delta G$  correspondientes a las **Reacciones III.3.11** y **III.3.12** de potenciales redox conocidos [ Kulmala et al., 1997 ].



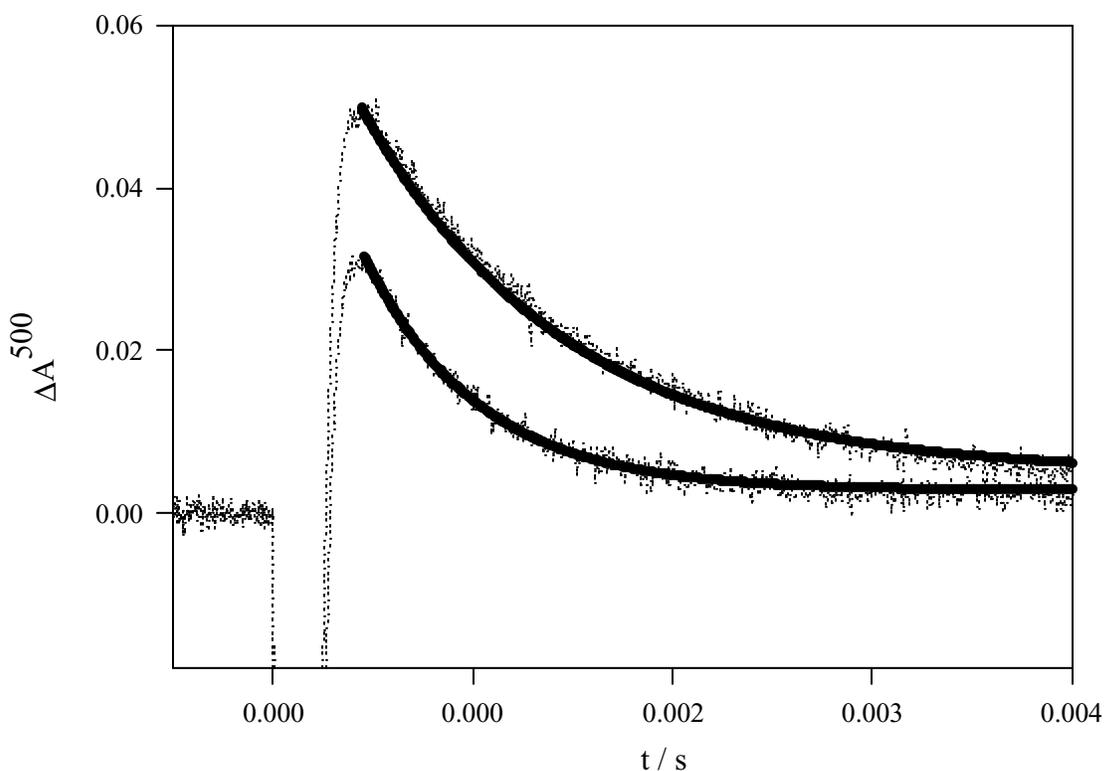
Con este valor de  $\Delta G_{10} = 83.0 \text{ kJ}$  y el  $\Delta H_{10}$  calculado podemos estimar el valor de  $\Delta S_{10} = -20 \pm 60 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Como es de esperar que  $\Delta S_{10}$  sea positivo por tratarse de una fotodisociación, se obtiene  $0 < \Delta S_{10} < 40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  a 298 K.

La estimación de funciones termodinámicas mediante este método es válida, según lo demuestran los resultados obtenidos para este sistema.

### III-4 Comportamiento de los radicales fosfato frente a bencenos sustituidos.

Determinación de las constantes de velocidad.

Los experimentos de flash fotólisis de soluciones de peroxidifosfato ( pH = 4.0, 7.1 ó 10.1 ) con cantidades variables de sustrato orgánico ( en concentraciones menores que  $2.0 \cdot 10^{-4}$  M ) muestran trazas (  $\lambda > 400$  nm ) cuyo espectro, inmediatamente después del flash coincide con el correspondiente radical fosfato. Las trazas experimentales ( ver **Figura III.4.1** ) pueden ajustarse bien según la **Ecuación III.4.1**, que corresponde a un decaimiento de primer orden.



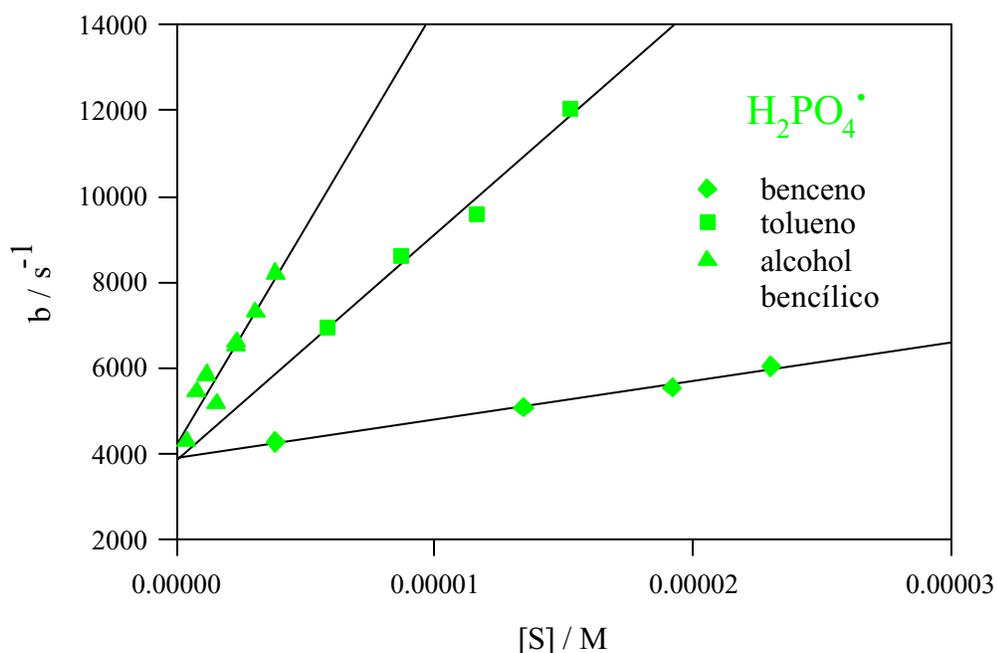
**Figura III.4.1** Trazas a 500 nm para soluciones  $8 \cdot 10^{-4}$  M de  $K_4P_2O_8$  a pH = 10 en presencia de anisol :  $8 \cdot 10^{-6}$  M ( traza superior ) y  $1.5 \cdot 10^{-5}$  M ( traza inferior ) y ajustes realizados con la **Ecuación III.4.1** ( líneas llenas ).

$$\Delta A(\lambda) = a(\lambda) \exp(-b t) + c(\lambda)$$

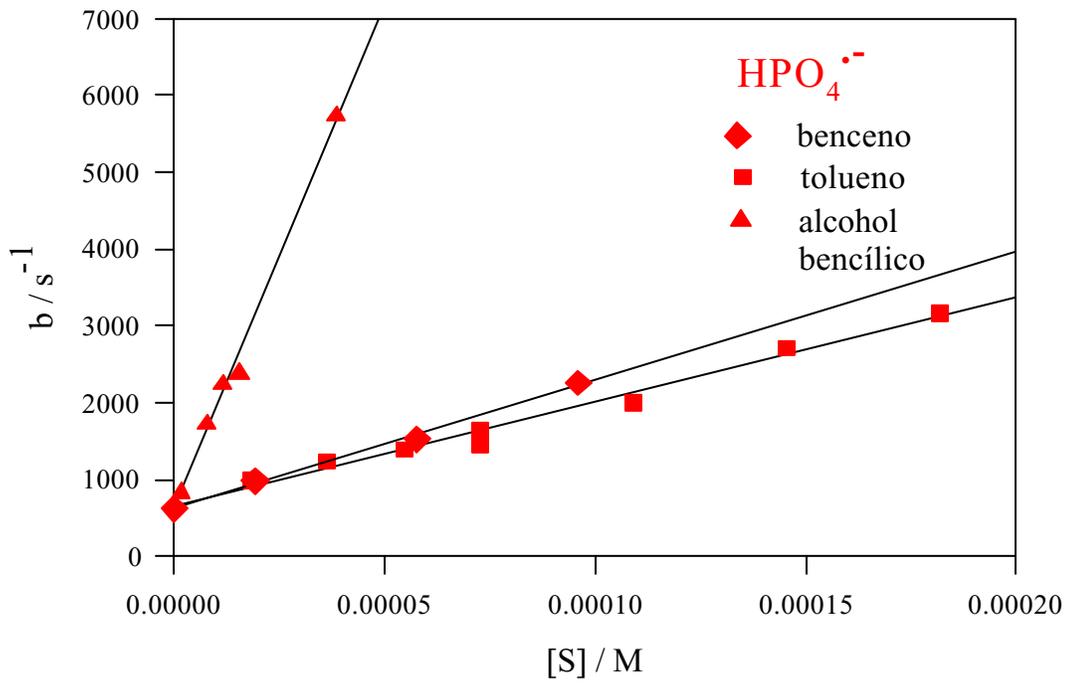
Ecuación III.4.1

El valor de la constante  $c(\lambda)$  puede asociarse a la absorción de especies con tiempos de vida mayores ( radicales orgánicos ). La constante  $b$  es independiente de la longitud de onda y aumenta linealmente con la concentración de sustrato como puede verse en las **Figuras III.4.2, III.4.3** y **III.4.4** para  $\text{H}_2\text{PO}_4^\cdot$ ,  $\text{HPO}_4^{\cdot-}$  y  $\text{PO}_4^{2-\cdot}$  respectivamente con algunos compuestos estudiados.

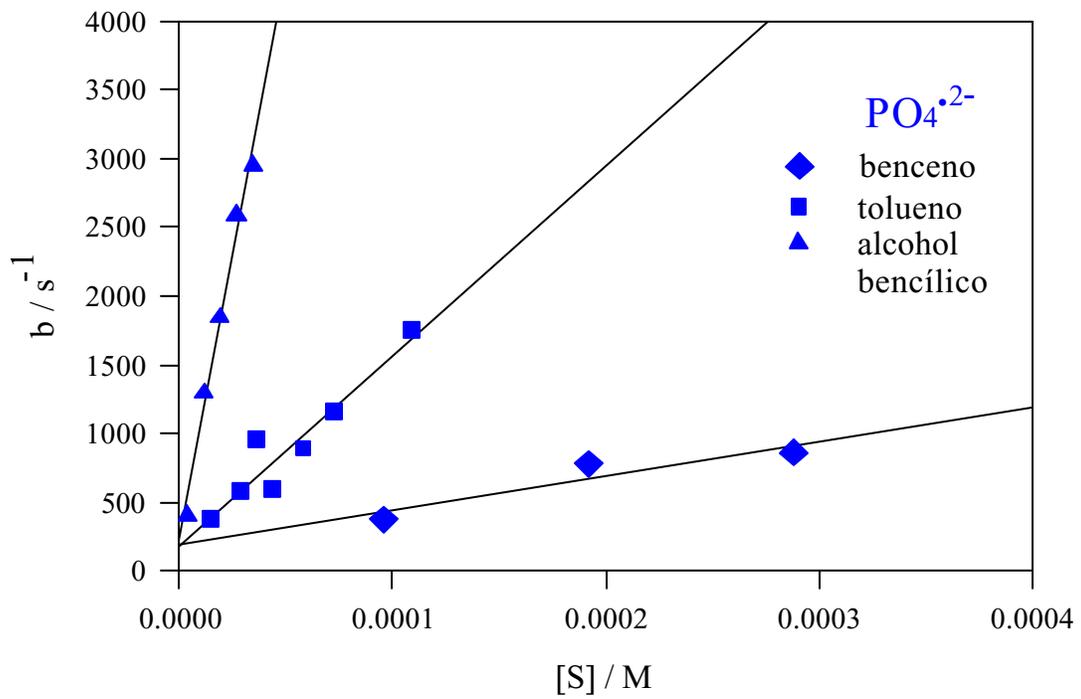
De la pendiente de gráficos similares a los mostrados en estas figuras se obtuvieron las constantes de velocidad absolutas para la reacción de cada uno de los radicales fosfato con distintos bencenos sustituidos. Los valores de dichas constantes se listan en la **Tabla III.4.1**. Estos valores se comparan con las constantes de velocidad bimolecular para las reacciones de los radicales  $\text{HO}^\cdot$  y  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  dados en la **Tabla III.4.2**. Para todos los sustratos se observa que los radicales fosfato son mucho menos reactivos que el radical hidroxilo. Las constantes de velocidad del radical  $\text{H}_2\text{PO}_4^\cdot$  son levemente menores que las correspondientes al  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ . La tendencia observada en las constantes de velocidad es :  $\text{HO}^\cdot > \text{SO}_4^{\cdot-} \geq \text{H}_2\text{PO}_4^\cdot > \text{HPO}_4^{\cdot-} > \text{PO}_4^{2-\cdot}$ .



**Figura III.4.2** Dependencia de  $b$  con la concentración de sustrato orgánico para  $\text{H}_2\text{PO}_4^\cdot$ .



**Figura III.4.3** Dependencia de  $b$  con la concentración de sustrato orgánico para  $\text{HPO}_4^{2-}$ .



**Figura III.4.4** Dependencia de  $b$  con la concentración de sustrato orgánico para  $\text{PO}_4^{2-}$ .

**Tabla III.4.1** Constantes de velocidad bimolecular ( $M^{-1} s^{-1}$ ) para las reacciones de los radicales fosfato con sus tratos orgánicos.

	$\sigma^+_{MIN}$	$\alpha$	$H_2PO_4^{\cdot}$	$HPO_4^{\cdot-}$	$PO_4^{\cdot=}$
Anilina	-1.30	0.108	$\sim 10^{10} a$	$1.47 \times 10^9 a$	$7.1 \times 10^8 a$
Fenolato	-1.15		-	-	$5.9 \times 10^8 b$
Fenol	-0.92		$(6.9 \pm 0.2) \times 10^8$	$(5.3 \pm 0.4) \times 10^8 c$	
Anisol	-0.78	0.203	$(8.5 \pm 1.6) \times 10^9$	$(1.9 \pm 0.1) \times 10^8$	$(5.9 \pm 0.6) \times 10^7$
Benzoato	-0.41		--	$\leq 1 \times 10^7 d$	
Tolueno	-0.31	0.147	$(5.2 \pm 0.5) \times 10^8$	$(1.4 \pm 0.1) \times 10^7$	$(1.4 \pm 0.1) \times 10^7$
<i>tert</i> -butilbenceno	-0.26			$(1.0 \pm 0.1) \times 10^8 c$	
Fluorobenceno	-0.07			$(7 \pm 1) \times 10^6 c$	
Benceno	0.00	0.124	$(8.9 \pm 0.5) \times 10^7$	$(1.7 \pm 0.2) \times 10^7$	$(4.3 \pm 0.3) \times 10^6$
Clorobenceno	0.11	0.115	$(3.3 \pm 0.4) \times 10^7$	$(6.9 \pm 0.7) \times 10^6 c$	$(2.0 \pm 0.1) \times 10^6$
Iodobenceno	0.14			$(1.2 \pm 0.3) \times 10^7 c$	
Bromobenceno	0.15			$(4 \pm 1) \times 10^6 c$	
Acido benzoico	0.32		$2.4 \times 10^8 d$	--	--
Benzonitrilo	0.56			$(6.5 \pm 0.3) \times 10^6 c$	
TFT	0.57	0.149	$(3.5 \pm 0.5) \times 10^7$	$(2.7 \pm 0.5) \times 10^6$	$(9 \pm 1) \times 10^5$
Benzaldehído		0.114	$(2.1 \pm 0.8) \times 10^8$	$(4 \pm 1) \times 10^7$	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^7$
Alcohol bencílico		0.102	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^9$	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^8$	$(8.3 \pm 0.6) \times 10^7$
<i>p</i> -xileno	--		$(8.8 \pm 0.7) \times 10^8$	$(3.8 \pm 0.5) \times 10^7$	$(4.6 \pm 0.5) \times 10^7$
<i>o</i> -TFC	--			$(1.00 \pm 0.05) \times 10^9$	
<i>m</i> -TFC	--			$(7 \pm 1) \times 10^8$	
<i>p</i> -TFC	--			$(5.9 \pm 0.9) \times 10^8$	
3,5-TFMM	--			$(4.4 \pm 0.9) \times 10^8$	

a : Subramanian et al., 1986; b : Neta et al., 1988; c : Cencione et al., 1998; d : Maruthamuthu y Neta, 1977.

**TFT** =  $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluorotolueno; **3,5-TFMM** = 3,5-bis(trifluorometil)-fenol

**o-TFC** =  $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluoro-*o*-cresol; **m-TFC** =  $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluoro-*m*-cresol; **p-TFC** =  $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluoro-*p*-cresol.

**Tabla III.4.2** Constantes de velocidad bimolecular ( $M^{-1} s^{-1}$ ) para las reacciones de los radicales hidroxilo y sulfato con sustratos orgánicos.

	$\sigma^+_{MIN}$	$SO_4^{\cdot-}$	$HO^{\cdot}$
Anilina	-1.30		$1.5 \times 10^{10} v$
Fenolato	-1.15		$9.6 \times 10^9 o$
Fenol	-0.92	$2.2 \times 10^9 e$	$6.6 \times 10^9 n$
Anisol	-0.78	$4.9 \times 10^9 f$	$5.4 \times 10^9 p$
Benzoato	-0.41	$1.2 \times 10^9 g$	$6.0 \times 10^9 i$
Tolueno	-0.31	$3.1 \times 10^9 b$	$5.1 \times 10^9 j$
Fluorobenceno	-0.07	$9.8 \times 10^8 c$	$5.7 \times 10^9 c$
Benceno	0.00	$2.4 \times 10^9 a$	$7.9 \times 10^9 i$
Clorobenceno	0.11	$1.5 \times 10^9 b$	$5.5 \times 10^9 k$
Iodobenceno	0.14	$9 \times 10^8 e$	$5.6 \times 10^9 m$
Bromobenceno	0.15	$1.8 \times 10^9 d$	$7.4 \times 10^9 l$
Acido benzoico	0.32	$5.4 \times 10^8 e$	$1.8 \times 10^9 i$
Benzonitrilo	0.56	$1.2 \times 10^8 g$	$3.9 \times 10^9 s$
TFT	0.57	$2 \times 10^7$	$1.1 \times 10^9 u$
Nitrobenceno	0.73	$1 \times 10^6 g$	$4 \times 10^9 i$
Benzaldehído			$4.4 \times 10^9 q$
Alcohol bencílico			$8.4 \times 10^9 r$
<i>p</i> -xileno	--	$2.7 \times 10^9 h$	$7.0 \times 10^9 t$

*a* : Warneck y Ziajka, 1995; *b* : Merga et al., 1994b; *c* : Mohan y Mittal, 1995<sup>a</sup>; *d* : Merga et al., 1994a; *e* : Gonzalez y Mártire, 1999; *f*: Holcman y Sehested, 1976; *g* : Neta et al., 1977; *h* : Herrmann, 1995; *i* : Ashton et al., 1995; *j* : Roder et al., 1990; *k* : Merga et al., 1996; *l* : Mohan y Mittal, 1995b; *m* : Kochany y Bolton 1992; *n* : Field et al., 1982; *o* : Matthews y Sangster, 1965; *p* : O'Neill et al., 1975; *q* : Shevchuk et al., 1969; *r* : Neta y Dorfman, 1968; *s* : Chutny y Swallow, 1970; *t* : Sehested et al., 1975; *u* : Villata et al., 1997; *v* : Solar et al., 1986.

Correlación entre la estructura de los bencenos monosustituidos y la reactividad frente a los radicales fosfato.

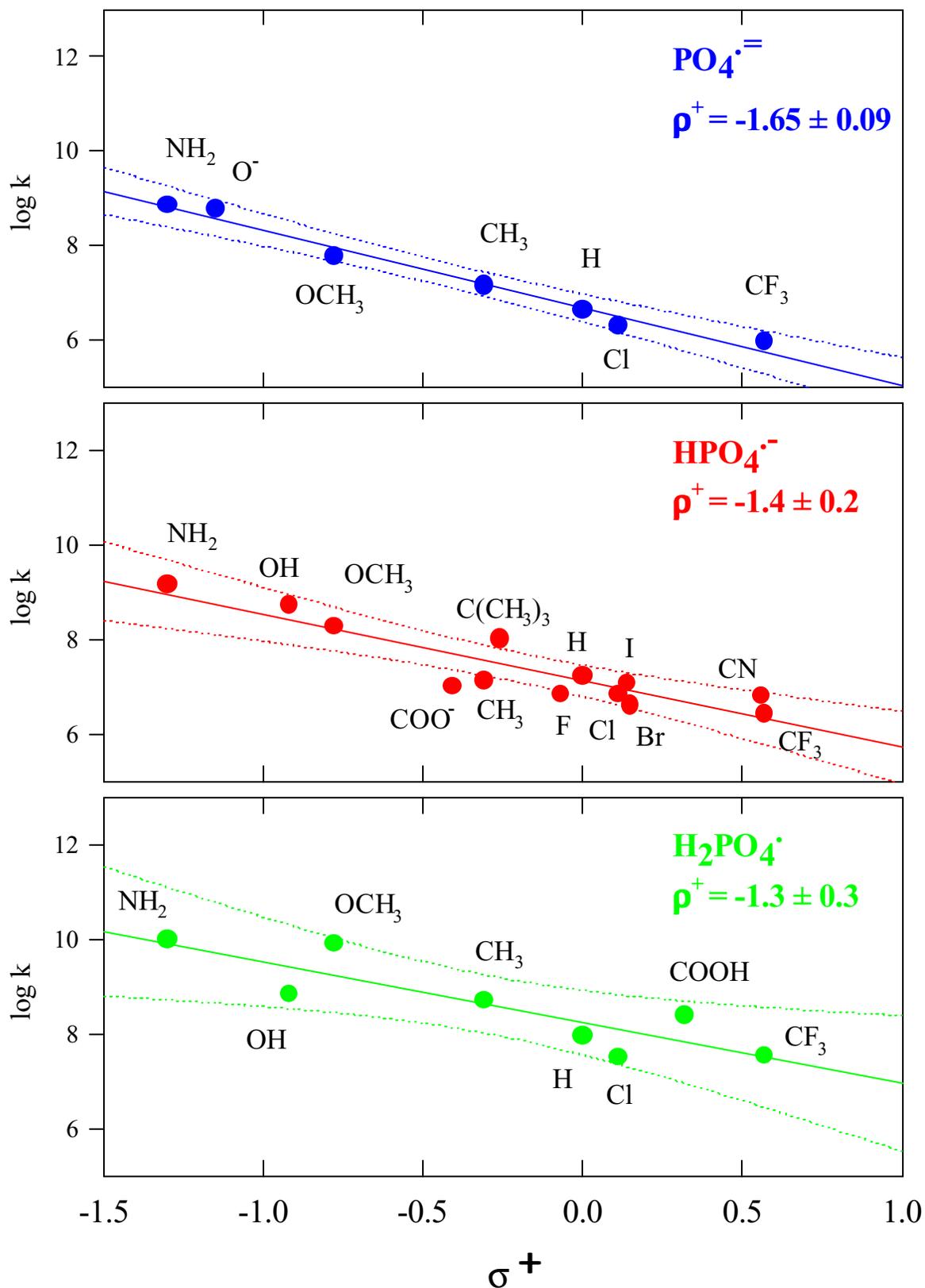
La constante de velocidad bimolecular de las reacciones de los radicales fosfato con sustratos aromáticos disminuye al aumentar la capacidad aceptora de electrones del sustituyente, como se espera por la naturaleza electrofílica de estos radicales. Si se plantea que el sustrato orgánico puede representarse como XGY , donde Y es el sitio de ataque , X es un sustituyente variable y G el anillo bencénico al que X e Y están unidos, la ecuación de Hammett ( **Ecuación III.4.2** ) relaciona cuantitativamente el efecto de los sustituyentes sobre la constante de velocidad para la reacción entre el radical inorgánico y el sustrato orgánico.

$$\log \frac{k}{k_0} = \sigma \rho \quad \text{Ecuación III.4.2}$$

En esta ecuación,  $k_0$  es la constante de velocidad cuando X=H,  $k$  es la constante de velocidad para el compuesto aromático con el grupo sustituyente X,  $\rho$  es una constante para una reacción dada en determinadas condiciones y  $\sigma$  es una constante característica de X. Los valores de  $\sigma$  incluyen todos los efectos eléctricos ( de resonancia y de campo ) para un grupo X unido a un anillo bencénico [ March, 1991 ].

Este tratamiento se ha verificado para muchas reacciones y muchos grupos funcionales correlacionando una enorme cantidad de ellos. Es aplicable cuando el sustrato es atacado por un agente electrófilo, nucleófilo o un radical libre, con la condición de que en la serie de reacciones en estudio el mecanismo sea el mismo. Si bien este tratamiento es exitoso para describir el efecto de diferentes grupos en las posiciones *meta* y *para*, generalmente falla para la posición *orto*. A pesar de los esfuerzos realizados aún no se ha llegado a un consenso en la cuantificación del *efecto orto* .

En las reacciones donde un sustituyente dador de electrones interactúa con una carga positiva desarrollada en el estado de transición las correlaciones son mejores cuando se utiliza un parámetro diferente simbolizado como  $\sigma^+$  . Debido a que los valores de  $\sigma$  y  $\sigma^+$  no son colineales [ Hansch y Gao, 1997 ] y los sustratos en estudio abarcan una amplia gama de sustituyentes, se observó que para los radicales fosfato la correlación de  $\log k$  vs.  $\sigma^+$  es mejor que la correspondiente a los valores de  $\sigma$  .



**Figura III.4.5** Logaritmo de las constantes de velocidad vs.  $\sigma^+_{\text{MIN}}$  de Hammett. Las líneas punteadas indican el intervalo de confianza del 99 % .

En la **Figura III.4.5** se graficaron los logaritmos de la constante de velocidad de los radicales fosfatos con bencenos monosustituídos vs. la constante  $\sigma^+_{\text{MIN}}$  [March, 1991] de los correspondientes sustituyentes.

En estos gráficos se incluyen todos los datos mostrados en la **Tabla III.4.1** excepto el alcohol bencílico y el benzaldehído, ya que no se conocen los valores de  $\sigma^+$  para los grupos  $\text{CH}_2\text{OH}$  y  $\text{CHO}$ . En todos los casos se consideró el sitio de ataque más probable al que presenta el mínimo valor de  $\sigma^+$  ( $\sigma^+_{\text{MIN}}$  en **Tabla III.4.1**), es decir se eligió el menor de los  $\sigma^+_{\text{META}}$  y  $\sigma^+_{\text{PARA}}$  [March, 1991].

Las pendientes ( $\rho^+$ ) de las correlaciones fueron  $-1.65 \pm 0.09$  para  $\text{PO}_4^{\cdot-}$ ,  $-1.4 \pm 0.2$  para  $\text{HPO}_4^{\cdot-}$  y  $-1.3 \pm 0.3$  para  $\text{H}_2\text{PO}_4^{\cdot}$ . Valores negativos de  $\rho^+$  implican que la reacción se ve favorecida por la existencia de una alta densidad electrónica en el sitio de reacción, es decir, un ataque electrofílico [March, 1991; Segura, 1985; Merga et al, 1994; Gould, 1959; Neta et al., 1977]. Estos valores de  $\rho^+$  son comparables al informado para reacciones entre el radical sulfato y bencenos sustituidos ( $\rho^+ = -1.5 \pm 0.3$  [Gonzalez y Mártire, 1999]), indicando que los radicales fosfato reaccionan con alta selectividad con los sustratos.

Correlación de Brønsted y mecanismo de reacción propuesto.

Como se mencionó en la Introducción, el radical  $\text{HO}^\cdot$  es un oxidante poderoso, ( $E_{\text{HO}^\cdot / \text{HO}^-} = 1.9 \text{ V vs. ENH}$  en solución neutra [ Wardman, 1989 ] ) aunque más débil que el radical  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  ( $E_{\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{\cdot-}} = 2.43 \text{ V vs ENH}$  [ Wardman, 1989 ] ). Sin embargo las constantes de velocidad para las reacciones del  $\text{HO}^\cdot$  frente a diversos sustratos son mayores respecto de las correspondientes al  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , ya a que el radical  $\text{HO}^\cdot$  reacciona con sustratos orgánicos e inorgánicos por adición o por abstracción de H con velocidades cercanas al límite difusional. Por lo tanto, la tendencia observada en las constantes de velocidad para las reacciones de los radicales inorgánicos frente a diversos bencenos sustituidos no indica necesariamente el orden de los potenciales redox de dichos radicales.

La adición de radicales  $\text{HO}^\cdot$  a bencenos sustituidos conduce a la formación de radicales hidroxiclohexadienilos ( XHCHD ) [ Steenken, 1996 ]. La ruptura del enlace C-OH de estos aductos conduciría a la obtención de productos de transferencia electrónica ( radicales cation y iones  $\text{HO}^-$  ). Sin embargo, la velocidad para la heterólisis espontánea es muy baja debido a que el  $\text{HO}^-$  es un mal grupo saliente ya que el  $\text{pK}_a$  de su ácido conjugado (  $\text{H}_2\text{O}$  ) es 15.7 . Por lo tanto, los productos típicos detectados son los que provienen de la dimerización o la desproporción de los radicales XHCHD. A valores de pH bajos es posible observar la formación de productos de oxidación debido a que la protonación del grupo OH genera el grupo  $\text{H}_2\text{O}^+$  que es un excelente grupo saliente (  $\text{pK}_a$  de su ácido conjugado (  $\text{H}_3\text{O}^+$  ) = -1.7 ). Para los sustratos con grupos dadores de electrones el radical catión se estabiliza generando productos típicos de la transferencia electrónica [ Holcman et al., 1976 ].

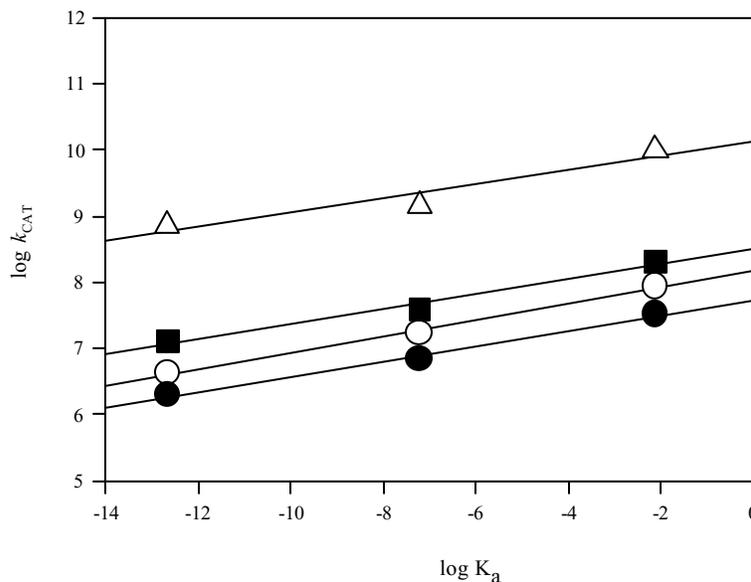
Para las reacciones de los radicales sulfato con bencenos sustituidos se propuso un mecanismo de transferencia de carga de esfera externa con generación de los correspondientes productos [ Neta et al., 1977 ]. Sin embargo, basándose en la teoría de Marcus y considerando los potenciales redox de los reactivos, Steenken [ Steenken, 1996 ] propuso que la formación de productos aparentemente debidos a un mecanismo de transferencia de carga puede ser en realidad el resultado de la formación de un aducto de adición y la posterior eliminación de los iones sulfato. Considerando este mecanismo, la reactividad de los radicales  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  y  $\text{HO}^\cdot$  depende de la habilidad como grupo saliente de los correspondientes pares redox (  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  y  $\text{HO}^\cdot$  ). La diferencia en los valores de  $\text{pK}_a$  de los ácidos conjugados,  $\text{HSO}_4^-$  (  $\text{pK}_a=1.9$  ) y  $\text{H}_2\text{O}$  (  $\text{pK}_a=15.7$  ) se traslada a una diferencia en los tiempos de vida de los aductos, que decaen por una reacción catalizada por ácido a los respectivos radicales cationes. Más aún, el tiempo de vida informado

para el aducto del radical  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  con benceno es  $\leq 100$  ns [ Steenken, 1987; Steenken, 1989 ] mientras que el aducto del radical  $\text{HO}^{\cdot}$  ( HCHD ) decae en la escala de los milisegundos.

Este comportamiento puede interpretarse en términos de la ley de catálisis de Brønsted ( **Ecuación III.4.3** ) que expresa la relación entre la acidez de un catalizador y su habilidad catalítica. En esta Ecuación,  $k_{\text{CAT}}$  es la constante de velocidad para una reacción catalizada por un ácido con constante de acidez  $K_a$  [ Gould, 1959 ]. La ecuación de Brønsted es otra de las llamadas Relaciones Lineales de Energía libre ( como la ecuación de Hammett ) y se puede considerar como un caso especial de la ecuación de Marcus [ March, 1991 ]. En general se observa que el valor de  $\alpha$  es siempre menor que 1 [ Gould, 1959 ].

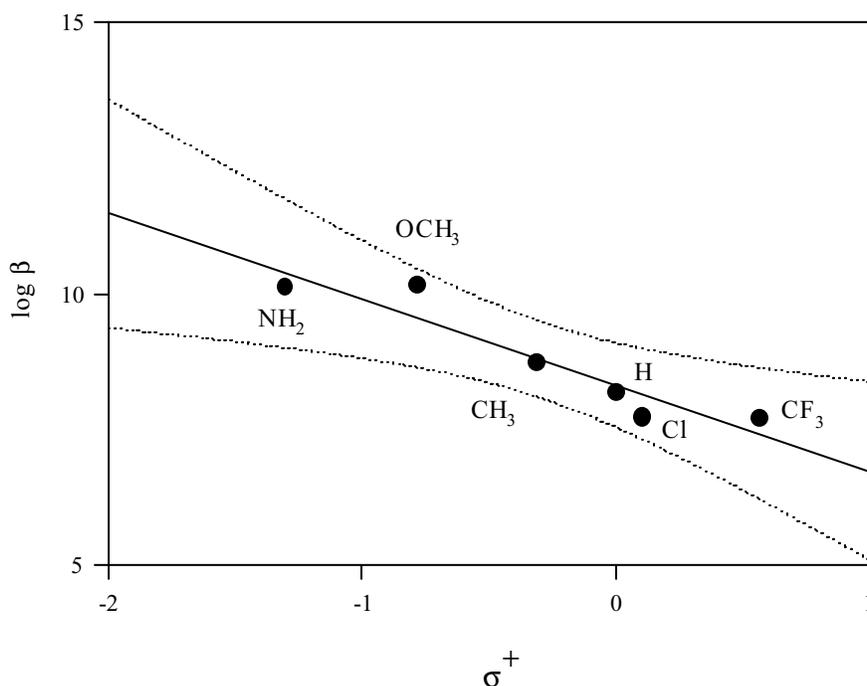
$$\log k_{\text{CAT}} = \alpha \times \log K_a + \log \beta \quad \text{Ecuación III.4.3}$$

Para nuestros ensayos podemos definir  $k_{\text{CAT}}$  como la constante de velocidad para la reacción de los radicales fosfato (  $\text{H}_2\text{PO}_4^{\cdot-}$ ,  $\text{HPO}_4^{\cdot-}$  y  $\text{PO}_4^{\cdot-}$  ) con los bencenos sustituidos y  $K_a$  como la constante de disociación del ácido conjugado del ion saliente (  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^-$  y  $\text{PO}_4^{-3}$  ). Si se grafica el  $\log k_{\text{CAT}}$  vs.  $\log K_a$  ( ver **Figura III.4.6** ) para cada sustrato estudiado se observa una correlación lineal tal como describe la **Ecuación III.4.3**.



**Figura III.4.6** Correlación del  $\log k_{\text{CAT}}$  con el  $\log K_a$  para anilina ( $\Delta$ ), benzaldehído ( $\blacksquare$ ), benceno ( $\circ$ ) y clorobenceno ( $\bullet$ ).

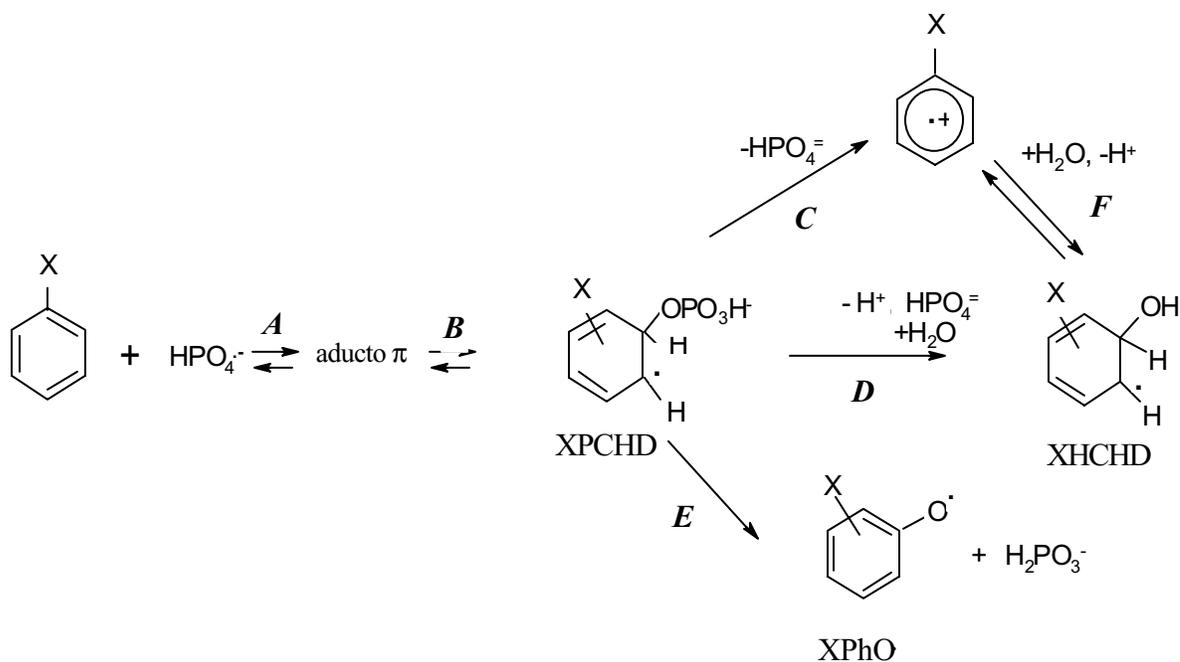
En la **Tabla III.4.1** se listan los valores de  $\alpha$  para distintas sustancias. Dichos valores oscilan entre 0.1 y 0.2 con un valor promedio de  $0.15 \pm 0.03$ . Los valores de la ordenada al origen  $\log \beta$  ( ver **Figura III.4.6** ) dependen fuertemente de la naturaleza del sustrato. Esta magnitud puede interpretarse como el valor correspondiente del  $\log k_{CAT}$  para un grupo saliente más eficiente (  $K_a = 1$  ) que los radicales fosfato. Al graficar  $\log \beta$  vs.  $\sigma^+$  se observó una correlación lineal como se muestra en la **Figura III.4.7** para las sustancias estudiadas.



**Figura III.4.7** Dependencia del  $\log \beta$  con el parámetro de Hammett  $\sigma^+$ .

Un argumento similar al desarrollado para los radicales  $SO_4^{\cdot-}$  y  $HO^{\cdot}$  puede aplicarse a los radicales fosfato, según se muestra en el **Esquema III.4.1** para el  $HPO_4^{\cdot-}$ . Para los radicales  $H_2PO_4^{\cdot}$  y  $PO_4^{\cdot=}$  pueden plantearse mecanismos análogos considerando la eliminación de los iones  $H_2PO_4^-$  y  $PO_4^{3-}$  en las vías **C** y **D** del **Esquema III.4.1**. En este esquema se plantea la formación de un complejo  $\pi$  ( vía **A** ) en el cual los radicales  $HPO_4^{\cdot-}$  interaccionan con los electrones  $\pi$  del anillo aromático como un precursor del aducto  $\sigma$  ( radical  $XPCHD$  ), análogamente a lo propuesto para la reacción de los radicales  $HO^{\cdot}$  con bencenos sustituidos para generar radicales  $XHCHD$  [ Ashton et al., 1995 ]. Considerando los radicales orgánicos detectados como

intermediarios y los productos de reacción observados ( se discutirán luego en este capítulo ), se propone que el XPCHD formado puede convertirse en un radical catión ( vía **C** ) o en un radical XHCHD ( vía **D** ) por eliminación de  $\text{HPO}_4^{\ominus}$  o en un radical tipo fenoxilo (  $\text{XPhO}^{\cdot}$  ) por eliminación de  $\text{HPO}_3^{\ominus}$  ( vía **E** ). El equilibrio entre el radical catión y el radical XHCHD ( vía **F** ) depende del pH y la naturaleza del grupo X [ Mohan y Mittal, 1995a; Mohan y Mittal, 1995b; Mohan y Mittal, 1995c; Mohan y Mittal, 1999 ].



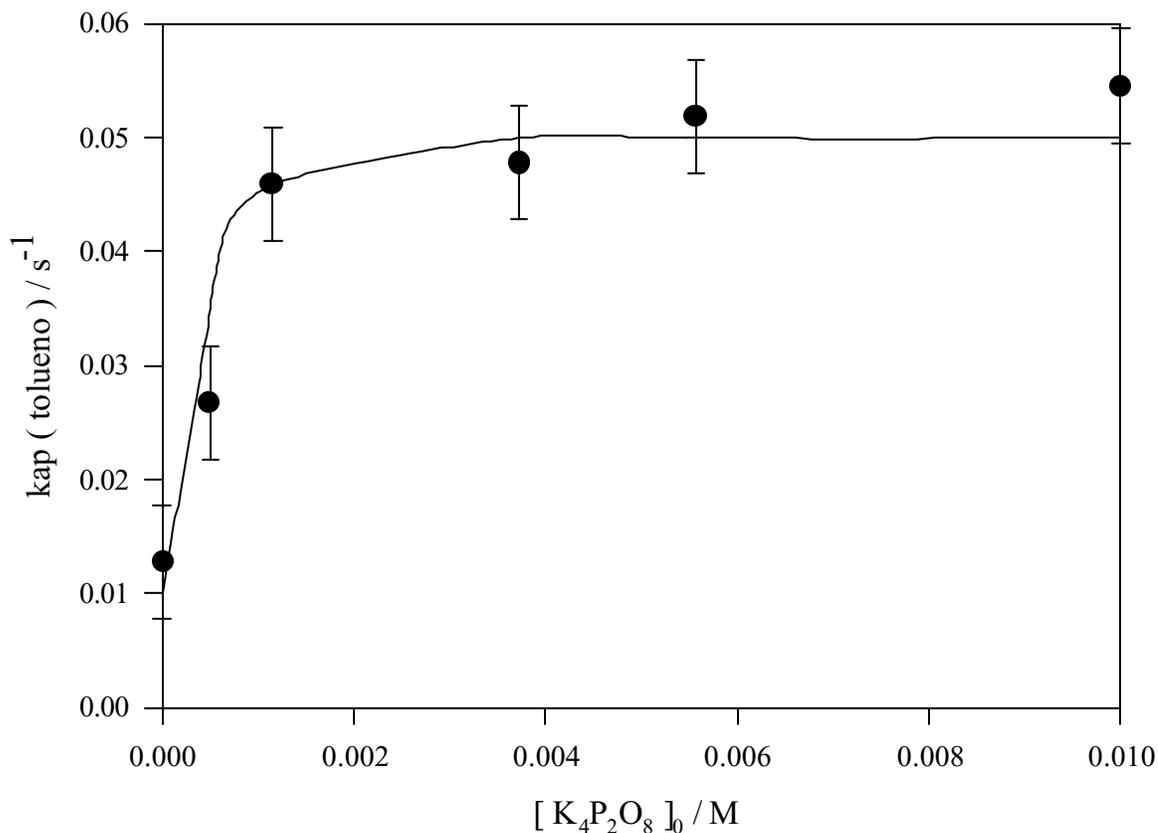
**Esquema III.4.1** Mecanismo propuesto para la reacción del radical fosfato  $\text{HPO}_4^{\ominus}$  con bencenos sustituidos.

El análisis cinético del mecanismo propuesto ( **Esquema III.4.1** ) suponiendo la condición de estado estacionario para los aductos de fosfato  $\pi$  y  $\sigma$  y tomando  $k_A \geq (k_C + k_D + k_E)$  indica que  $k_{\text{CAT}}$  es proporcional a  $(k_C + k_D + k_E)$ . Como para cada radical,  $\text{H}_2\text{PO}_4^{\ominus}$ ,  $\text{HPO}_4^{\ominus}$  y  $\text{PO}_4^{\ominus 3}$ , tanto  $k_C$  como  $k_D$  depende de la eliminación de  $\text{H}_2\text{PO}_4^{\ominus}$ ,  $\text{HPO}_4^{\ominus}$  y  $\text{PO}_4^{\ominus 3}$  respectivamente, la constante de velocidad  $k_{\text{CAT}}$  se ve afectada por la habilidad como grupo saliente de los iones fosfato. Este análisis es coherente con la correlación encontrada entre  $\log k_{\text{CAT}}$  y  $\log K_a$ .

Intermediarios y productos de reacción.

Para la determinación de los productos de reacción de los radicales fosfato con bencenos sustituidos ( XPh ) se realizaron ensayos de fotólisis estacionaria según se describe en el Capítulo II de esta tesis. Los radicales fosfato se generaron por fotólisis UV del anión peroxodifosfato.

En ausencia de peroxodifosfato, el compuesto orgánico decae principalmente por fotólisis directa. Para encontrar las condiciones experimentales en las cuales el sustrato XPh decae sólo por reacción con radicales fosfato, se realizaron una serie de experimentos a distintas concentraciones analíticas iniciales de  $K_4P_2O_8$  (  $[K_4P_2O_8]_0$  ) y se analizó la velocidad de decaimiento de XPh en función de  $[K_4P_2O_8]_0$  . Como sustrato de prueba se eligió al tolueno. La **Figura III.4.8** muestra la constante de velocidad aparente para el consumo de tolueno obtenido de soluciones acuosas de pH=7 con diferentes  $[K_4P_2O_8]_0$  .



**Figura III.4.8** Constante de velocidad aparente para el consumo de tolueno en soluciones acuosas de pH = 7 con diferentes  $[K_4P_2O_8]_0$  .

Las constantes aparentes de consumo de tolueno (  $k_{ap}(\text{tolueno})/ s^{-1}$  ) para  $[K_4P_2O_8]_0 \geq 1$  mM coinciden dentro del error experimental, lo que indica que en estas condiciones, la velocidad de formación de radicales fosfato es independiente de la  $[K_4P_2O_8]_0$ . Consecuentemente se eligió  $[K_4P_2O_8]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$  M para todos los ensayos.

Los productos de reacción formados para cada benceno sustituido se determinaron por CG/EM o CI en las condiciones experimentales descritas en el Capítulo II. Los productos formados e identificados a partir de los sustratos investigados se listan en la **Tabla III.4.3**. Los compuestos alifáticos de bajo peso molecular, por ejemplo, con 4 átomos de carbono o menos, eluyen con el solvente en los experimentos de CG/EM y no pueden ser detectados por nuestro equipamiento.

En los casos posibles se cuantificó el producto. Los porcentajes entre paréntesis en la **Tabla III.4.3** son respecto al consumo de reactivo.

**Tabla III.4.3** Productos de reacción

Sustrato Orgánico	Radical Fosfato	Productos
Benceno	$H_2PO_4^{\cdot}$	Fenol ( 15% ), CHOCH=CH-CO-CH <sub>2</sub> OH , bifenilo
Tolueno	$H_2PO_4^{\cdot}$	Benzaldehído ( 11% ), p-cresol
	$HPO_4^{\cdot-}$	Benzaldehído ( 4% ), Benzoato * ( 41% ), Alcohol bencílico, Bibencilo
Fenol	$H_2PO_4^{\cdot}$	Dihidroxibifenilos
Anisol	$H_2PO_4^{\cdot}$	2,2'dimetoxibifenilo
Clorobenceno	$H_2PO_4^{\cdot}$	Fenol ( 3% ), 2-Clorofenol, 4-Clorofenol
Benzaldehído	$HPO_4^{\cdot-}$	Benzoato de Sodio ( 100% ) *
Benzoato de Sodio	$HPO_4^{\cdot-}$	No se detectaron por GC ni por IC

\* : Determinado por IC. Identificado por comparación de su tiempo de retención con muestras patrón.

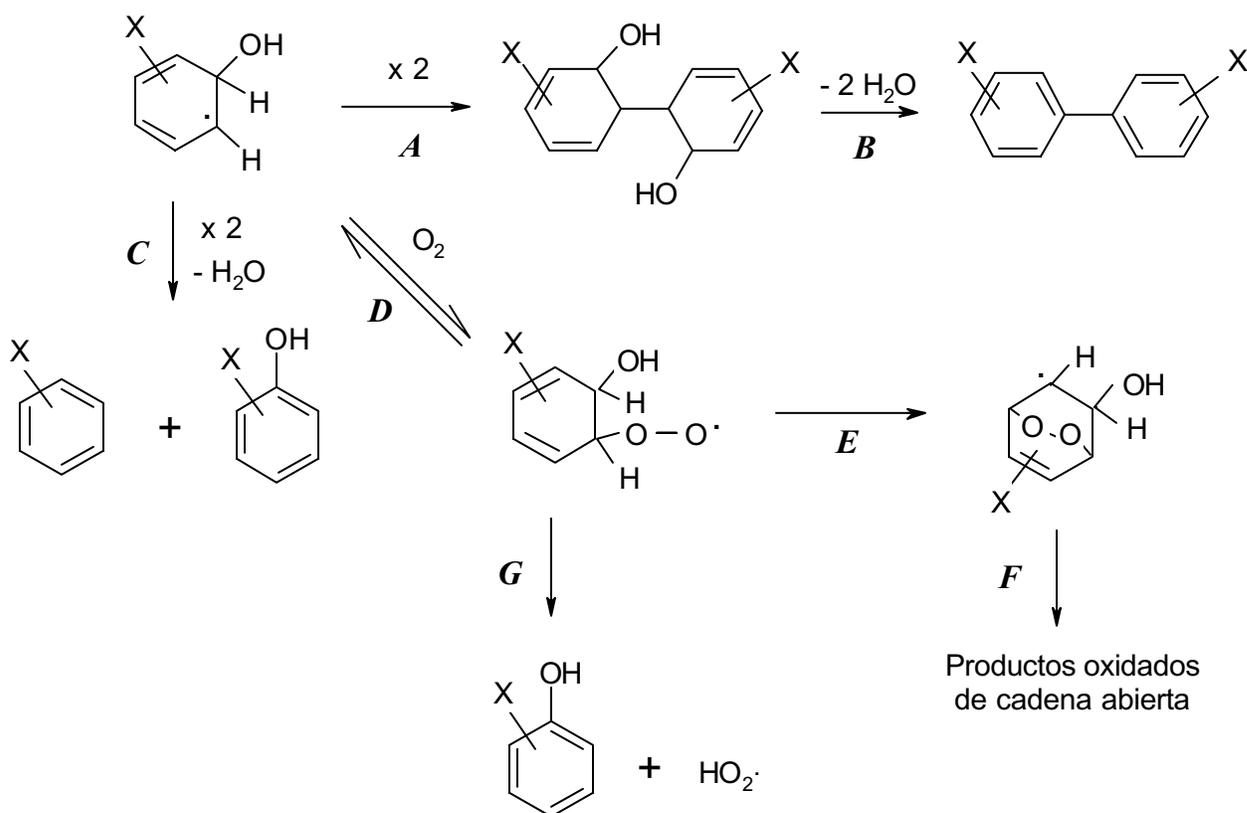
Para el estudio de los radicales orgánicos, intermediarios de la reacción de los radicales fosfato con el sustrato, se trabajó con técnicas resueltas en el tiempo en las condiciones descritas en el Capítulo II. La mayoría de las trazas experimentales presentan un decaimiento rápido y luego una absorción constante, lo que indica la formación de un intermediario de tiempo de vida corto y productos de reacción estables. El análisis de los productos de reacción y el comportamiento de los intermediarios se discuten a continuación para benceno, tolueno, fenol, anisol, clorobenceno, benzaldehído y benzoato de sodio.

## Benceno

Ensayos de flash-fotólisis realizados con  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y con  $\text{HPO}_4^{2-}$  en presencia de  $\text{O}_2$ , muestran espectros de absorción muy similares a longitudes de onda menores a 320 nm, indicando que en ambos casos se forma el mismo intermediario. Las trazas mostraron un decaimiento rápido de cinética compleja y la formación de productos. El transiente podría deberse a las contribuciones a la absorción del radical hidroxiclohexadienilo HCHD ( $\lambda_{\text{MAX}} = 315 \text{ nm}$  [ Von Sonntag y Schuchmann, 1997 ] ) y del radical peroxilo que se forma por reacción del HCHD con  $\text{O}_2$  ( $\lambda_{\text{MAX}} = 280 \text{ nm}$  [ Von Sonntag y Schuchmann, 1997 ] ).

Para la reacción de benceno con  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  se detectó la formación de fenol y  $\text{CHOCH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH}$ . Estos productos pueden explicarse por la generación del radical hidroxiclohexadienilo HCHD, cuya formación se plantea en el **Esquema III.4.1**. También se observó bifenilo como producto de reacción pero para consumo de benceno mayor al 44 % . La formación de este producto podría deberse a una reacción de recombinación del radical HCHD.

En el **Esquema III.4.2** se plantean las principales reacciones de los radicales XHCHD.



**Esquema III.4.2** Mecanismos de reacción para los radicales XHCHD.

El radical HCHD puede recombinarse generando bifenilo ( **Reacciones A y B** en el **Esquema III.4.2** ) o desproporcionarse dando fenol y benceno con eliminación de agua ( **Reacción C** en el **Esquema III.4.2** ) [ Kochi, 1973; Karpel et al., 1996; Eberhardt, 1974 ]. En presencia de O<sub>2</sub>, el HCHD reacciona reversiblemente ( **Reacción D** en el **Esquema III.4.2** ) formando el correspondiente radical peroxilo, que se caracteriza por una banda ancha de absorción a  $\lambda < 300$  nm [ Neta et al., 1990 ]. La alta absorción de nuestras soluciones a  $\lambda < 280$  nm impide la observación de este radical. Los radicales peroxilo pueden reordenarse generando endoperóxidos que conducen a las formación de productos oxidados de cadena abierta como el producto detectado CHOCH=CH-CO-CH<sub>2</sub>OH ( **Reacciones E y F** en el **Esquema III.4.2** ) o pueden eliminar HO<sub>2</sub> ( **Reacción G** en el **Esquema III.4.2** ) que en este caso produce fenol, uno de los productos detectados.

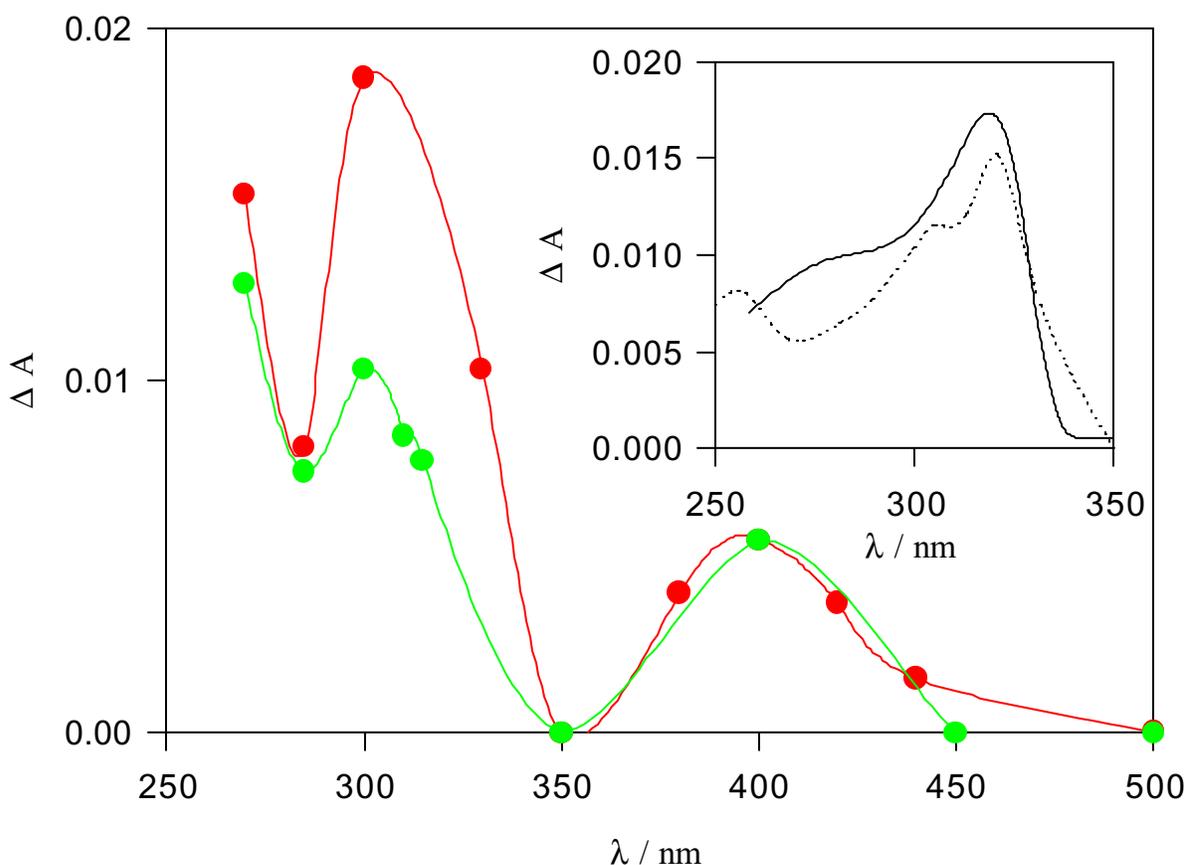
### **Tolueno**

Para la reacción de tolueno con H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> se realizaron ensayos en aire y en nitrógeno. En ambos casos se observó que el espectro obtenido 400  $\mu$ s después del flash presenta una banda de absorción en 280-330 nm y otra menos intensa en 370-430 nm, como puede observarse en la **Figura III.4.9**. La señal en 280-300 nm decae más rápido y la absorción es menor en presencia de oxígeno. Las trazas en 370-400 nm presenta un decaimiento de segundo orden con  $2k/\epsilon^{400} = (3.2 \pm 1.5) 10^6$  cm s<sup>-1</sup>, independiente de la presencia de O<sub>2</sub>.

De acuerdo al mecanismo de reacción planteado en el **Esquema III.4.1**, podrían formarse radicales tipo fenoxilo ( CH<sub>3</sub>PhO<sup>•</sup> ) y tipo hidroxiciclohexadienilo ( CH<sub>3</sub>HCHD ). Los radicales fenoxilo se caracterizan por tener un máximo de absorción en 300 y otro de menor intensidad en 400 nm, decaer por segundo orden y no reaccionar con Q [ Von Sonntag y Schuchmann, 1997 ]. Los radicales CH<sub>3</sub>HCHD tienen un máximo de absorción en 315 nm ( ver cuadro superior de la **Figura III.4.9** ) y reaccionan reversiblemente con O<sub>2</sub>, formando radicales peroxilo, como se explicó anteriormente ( ver **Esquema III.4.2** ).

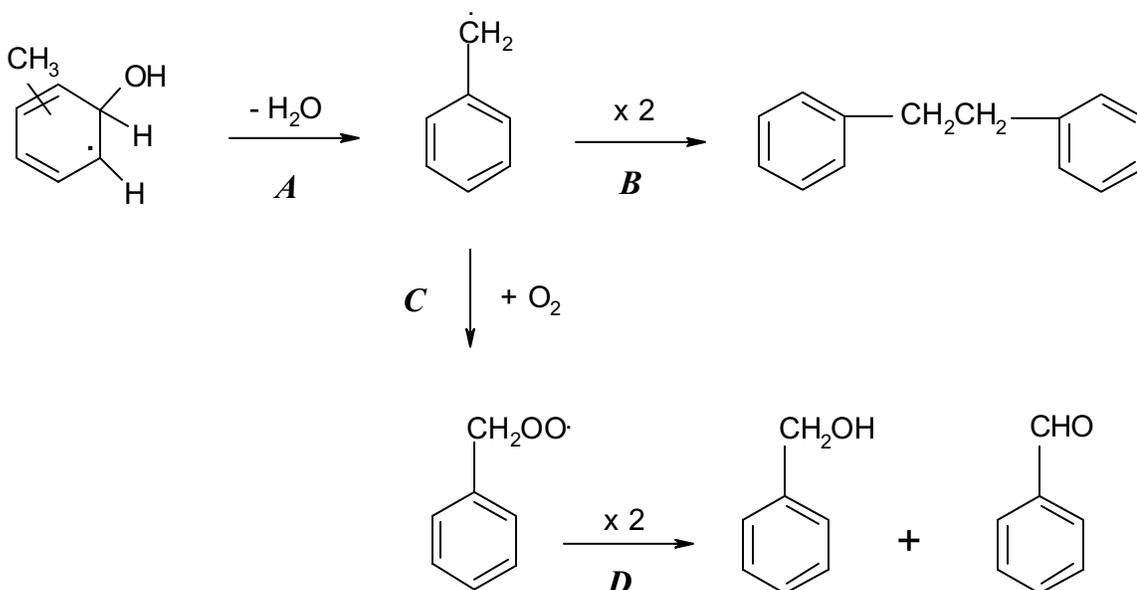
La banda con máximo en 400 nm se asignó al CH<sub>3</sub>PhO<sup>•</sup>. Tomando  $\epsilon^{400} \sim 1600$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> según se observa para otros radicales de este tipo se obtiene  $2k \sim 3.2 \cdot 10^6$  cm s<sup>-1</sup>  $\times$  1600 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> =  $5 \cdot 10^9$  M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, similar al decaimiento informado para los radicales fenoxilo sin sustituyente [ Von Sonntag y Schuchmann, 1997 ].

Otra posibilidad que no debe descartarse es la formación del radical bencilo ( $\text{PhCH}_2\cdot$ ), que absorbe entre 250 y 290 nm ( ver el cuadro superior de la **Figura III.4.9** ) y presenta tres estructuras resonantes que contribuyen a su estabilidad [ Sehested et al., 1975] . Este radical puede formarse por deshidratación del  $\text{CH}_3\text{HCHD}$  ( **A** en el **Esquema III.4.3** ) y reacciona con  $\text{O}_2$  ( **C** en el **Esquema III.4.3** ) con una  $k = 2.8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para dar un radical peroxilo que absorbe a  $\lambda < 280\text{nm}$ .



**Figura III.4.9** Espectros de los transientes obtenidos 400  $\mu\text{s}$  después del flash en soluciones saturadas en aire con  $9.2 \times 10^4 \text{ M}$   $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$  y  $5.6 \times 10^5 \text{ M}$  tolueno a : pH = 4 (●) y a pH = 7 (●). Cuadro superior : Espectros de absorción informados para el radical  $\text{CH}_3\text{HCHD}$  radical ( — ) [ Merga et al., 1994 ] y para el radical bencilo ( ..... ) [ Sehested et al., 1975 ]

La relación de las absorbancias iniciales a 300 y 400 nm,  $\Delta A^{300}/\Delta A^{400}$ , es mayor a la esperada para el radical  $\text{CH}_3\text{PhO}^\cdot$  [ Merga et al., 1994 ], lo que indica que la banda en 280-330 nm puede incluir la contribución de otros radicales como el  $\text{CH}_3\text{HCHD}$  y el  $\text{PhCH}_2^\cdot$  según corresponde a la dependencia de la velocidad de decaimiento de las trazas con la concentración de oxígeno molecular disuelto. La determinación de p-cresol y benzaldehído como productos de reacción apoyan la participación de estos radicales. La formación de p-cresol puede explicarse por la desproporción del  $\text{CH}_3\text{HCHD}$  ( **Reacción C** en el **Esquema III.4.2** ). El benzaldehído puede generarse a partir del radical peroxilo formado por la reacción del radical  $\text{PhCH}_2^\cdot$  con  $\text{O}_2$  ( **Reacción D** en el **Esquema III.4.3** ).



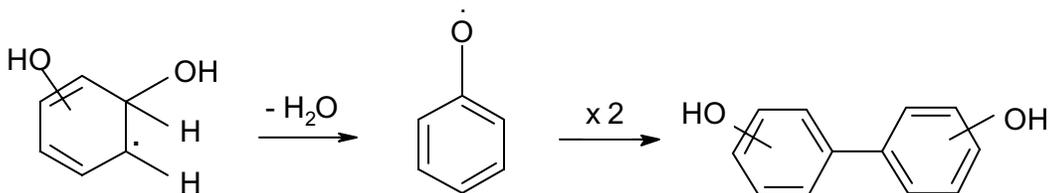
**Esquema III.4.3** Formación de los radicales bencilo a partir de  $\text{CH}_3\text{HCHD}$  .

Para el intermediario de la reacción de tolueno con  $\text{HPO}_4^{\cdot-}$  se observó un espectro muy similar al obtenido con  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ( **Figura III.4.9** ). En este caso los productos detectados fueron benzaldehído, alcohol bencílico, ácido benzoico y bibencilo. Todos estos productos, excepto el ácido benzoico, pueden explicarse a partir de la formación del radical  $\text{PhCH}_2^\cdot$ , según se describe en el **Esquema III.4.3**. El ácido benzoico se obtiene por la reacción de los radicales fosfato con benzaldehído como se discutirá luego. La formación de radicales  $\text{PhCH}_2^\cdot$  se ve favorecida a este pH, en concordancia con la intensidad mayor observada para la banda de absorción en 280-330 nm.

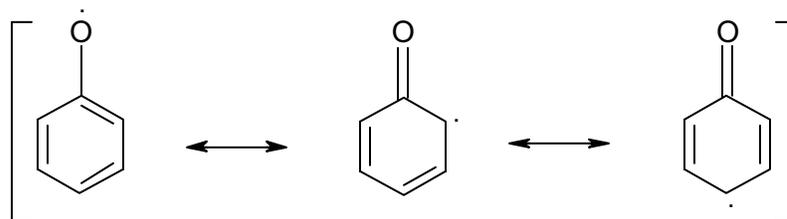
## Fenol

Para la reacción de  $\text{HPO}_4^-$  con fenol se informó la formación de una especie transiente con máximos de absorción en 300 y 400 nm y decaimientos de segundo orden ( $2k = (1.7 \pm 0.3) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) que se asignó al radical fenoxilo  $\text{PhO}^\cdot$  [ Cencione et al., 1998 ].

El radical hidroxifenoxilo  $\text{HOPhO}^\cdot$  puede formarse por la **Reacción E** en el **Esquema III.4.1**. Por otro lado, el radical fenoxilo  $\text{PhO}^\cdot$  puede generarse a partir del dihidroxiciclohexadienilo DHCHD por eliminación de  $\text{H}_2\text{O}$ , como se muestra en el **Esquema III.4.4**. Esta reacción ocurre en menos de 400  $\mu\text{s}$  y es catalizada por iones fosfato, principalmente por la especie  $\text{HPO}_4^-$  ( el  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  no presenta efecto catalítico ) [ Land y Ebert, 1967 ]. Ambos radicales, el  $\text{HOPhO}^\cdot$  y el  $\text{PhO}^\cdot$ , presentan espectros de absorción muy similares [ Schuchmann et al., 1998 ] y por lo tanto son difíciles de distinguir. Sin embargo, la detección de dihidroxibifenilos como productos de la reacción de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  con fenol puede explicarse por recombinación de las diferentes estructuras resonantes del radical  $\text{PhO}^\cdot$  ( **Esquema III.4.5** ) y posterior ordenamiento [ Berho y Lesclaux, 1997 ]. Por otro lado, los radicales  $\text{HOPhO}^\cdot$  se desproporcionan para dar quinona e hidroquinona [ Land, 1993 ], productos no detectados en estos experimentos. Estos resultados confirman la participación de las reacciones mostradas en el **Esquema III.4.4** en los experimentos realizados a  $\text{pH} = 4$ .



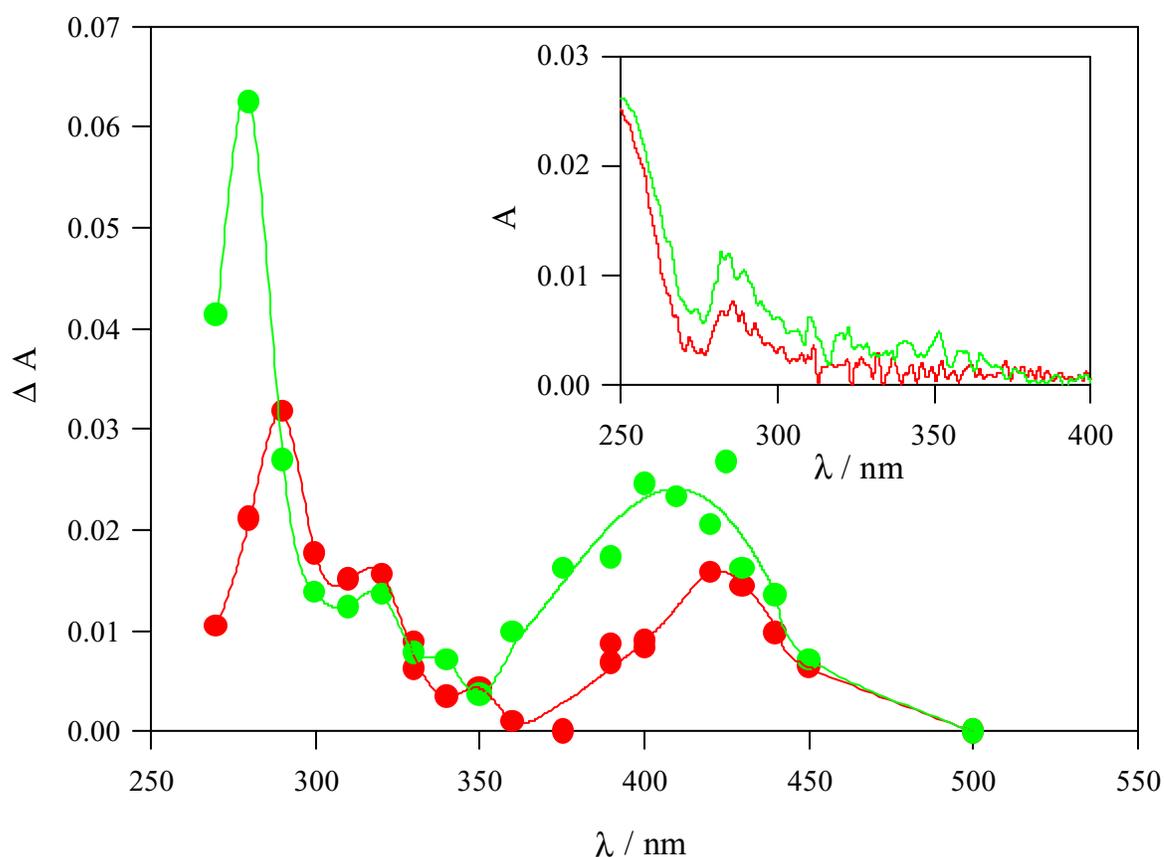
**Esquema III.4.4** Deshidratación del radical DHCHD y recombinación del radical  $\text{PhO}^\cdot$ .



**Esquema III.4.5** Estructuras resonantes del radical fenoxilo.

## Anisol

Tanto en los ensayos de anisol con  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  como con  $\text{HPO}_4^{2-}$  se observó la formación de especies intermediarias con un espectro de absorción 400  $\mu\text{s}$  después del flash que presenta dos bandas con máximos en 280-290 nm y 410-420 nm y un hombro en 320 nm como se muestra en la **Figura III.4.10**.



**Figura III.4.10** Espectros de los transientes obtenidos 400  $\mu\text{s}$  después del flash en soluciones saturadas en aire con  $9.2 \times 10^{-4}$  M  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$  y  $1.8 \times 10^{-6}$  M anisol a pH = 4 (●) y  $1.8 \times 10^{-5}$  M anisol a pH = 7 (●). Cuadro Superior : Espectros de absorción correspondientes a los productos a pH = 4 (—) y a pH = 7 (—).

El radical catión del anisol se encuentra estabilizado debido a que el grupo  $\text{OCH}_3$  es un fuerte dador de electrones y por lo tanto es observable con la resolución de nuestros

experimentos. Este radical se caracteriza por tener dos bandas con máximos en 280 nm ( $\epsilon^{280} = 7400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y 430 nm ( $\epsilon^{430} = 3200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) [ Holcman et al., 1976 ].

Las trazas tomadas a 280 nm y en el rango 360 y 450 nm muestran un decaimiento de segundo orden tanto a pH 4 como 7 . Tomando los valores informados de  $\epsilon^{280}$  y  $\epsilon^{430}$  [ Holcman et al., 1976 ] se obtuvo para el decaimiento bimolecular del radical catión un valor de  $2k = (2.5 \pm 0.8) 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  similar al informado [ Holcman et al., 1976 ].

Las trazas a 320 nm muestran un comportamiento cinético diferente, indicando la presencia de un segundo intermediario. Una posibilidad es la formación el aducto de HO ( $\text{CH}_3\text{O-HCHD}$ ) caracterizado por una banda con máximo en 320 nm,  $\epsilon^{320}=3400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  y  $2k = 1.4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [ Holcman et al., 1976 ]. En medio ácido, este radical se deshidrata reversiblemente conduciendo a la formación del radical catión ( **Reacción F** en el **Esquema III.4.1** ) . Por lo tanto es de esperar que la contribución de este radical sea mayor a menor pH, tal como se observa en nuestros ensayos donde las trazas obtenidas a pH = 4 tienen absorbancias mayores que las correspondientes a pH = 7 ( ver **Figura III.4.10** ).

Los espectros de absorción de los productos formados a pH = 4 y pH = 7 son coincidentes como se muestra en el cuadro superior de la **Figura III.4.10** ). Estos espectros corresponden al 2,2'-dimetoxibifenilo que se detectó en ensayos de fotólisis estacionaria a pH =4. La formación de dimetoxibifenilo puede deberse a la recombinación del radical catión del anisol análogamente a lo informado para otros metoxibencenos [ Holcman et al., 1976 ].

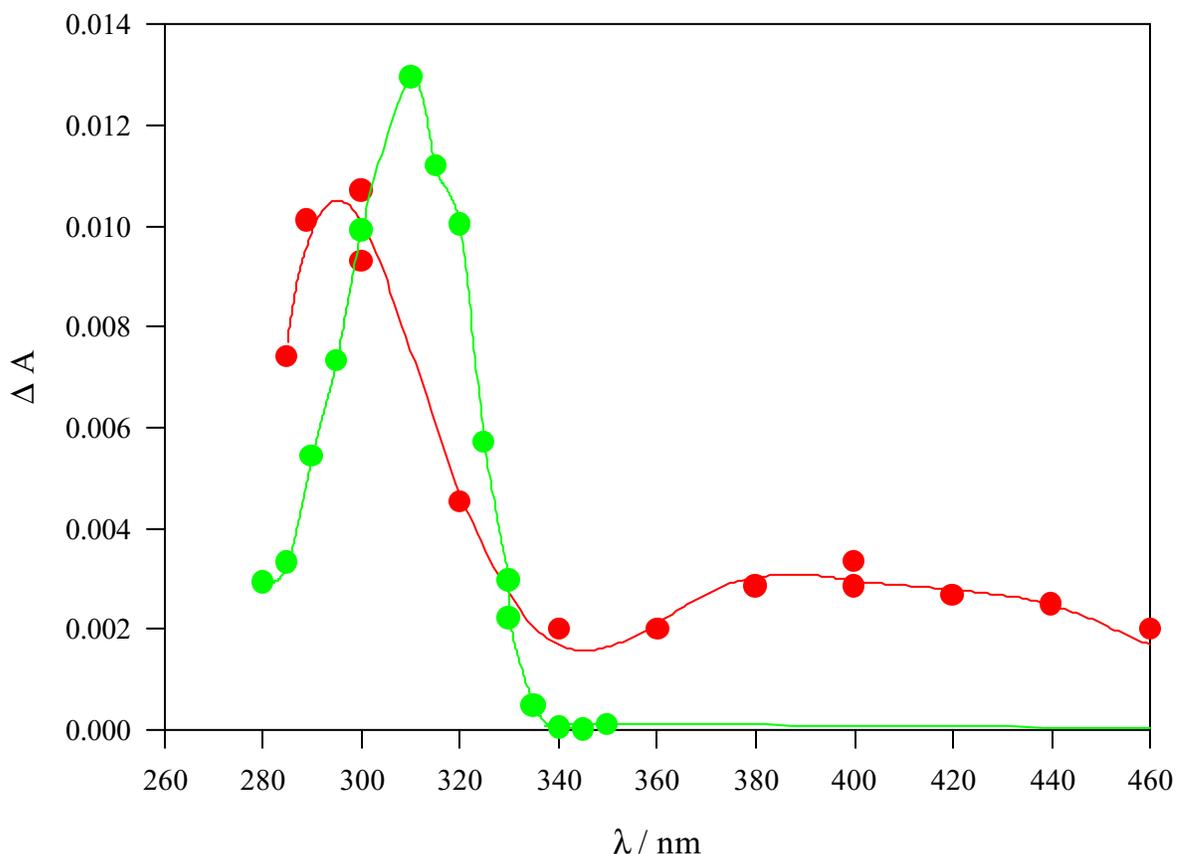
### **Clorobenceno**

El espectro inmediatamente después del flash en ensayos de flash-fotólisis para la reacción de clorobenceno con  $\text{HPO}_4^-$  [ Cencione et al., 1998 ] mostró una banda con máximo en 290-300 nm y otra de menor intensidad en 390-400 nm como se muestra en la **Figura III.4.11**. Ambas bandas presentaron un decaimiento de segundo orden en soluciones saturadas en aire con  $2k/\epsilon$  de  $(4.0 \pm 0.8) 10^5$  y  $(1.2 \pm 0.4) 10^6 \text{ cm s}^{-1}$  para 300 y 400nm respectivamente. La relación de absorbancias  $A^{300} / A^{400}$  coincide con la relación  $(\lambda/\epsilon^{400}) / (\lambda/\epsilon^{300})$  lo que indica que se trata de un único transiente.

A partir de ensayos en ausencia de clorobenceno se calculó la concentración de radicales fosfato  $\text{HPO}_4^-$  generados luego de la fotólisis y considerando la reacción cuantitativa a radicales

orgánicos se estimó  $\epsilon^{300} = ( 5300 \pm 900 ) M^{-1} cm^{-1}$  y  $\epsilon^{400} = ( 1600 \pm 200 ) M^{-1} cm^{-1}$ . Tomando estos valores se determinó la constante de velocidad para la recombinación  $2k = 2 \cdot 10^9 M^{-1} s^{-1}$ .

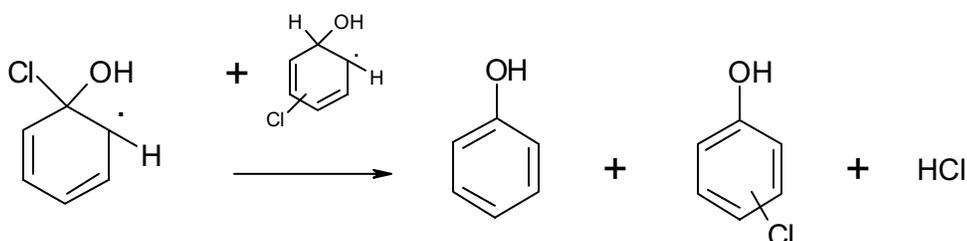
La formación de un radical tipo HCHD ( $\lambda_{m\acute{a}x} = 320 \text{ nm}$ ) se descartó porque el decaimiento del intermediario observado a 300 nm es más lento que el del HCHD del clorobenceno ( ClHCHD ). El espectro observado ( **Figura III.4.11** ) y las propiedades cinéticas son similares a las informadas para otros XPhO $\cdot$  [ Land y Ebert, 1967; Drape et al., 1989; Choure et al., 1997 ] y por lo tanto se asignaron al radical fenoxilo del clorobenceno ( ClPhO $\cdot$  ). Este radical se observó como intermediario a partir de la reacción del radical  $SO_4^{\cdot-}$  con clorobenceno [ Merga et al., 1994]. La formación de ClPhO $\cdot$  indica que la **Reacción E** en el **Esquema III.4.1** es una vía importante de reacción en este caso.



**Figura III.4.11** Espectros de los transientes obtenidos 400  $\mu s$  después del flash en soluciones saturadas en aire y  $9.2 \times 10^{-4} M K_4P_2O_8$  con :  $8.9 \times 10^{-4} M$  clorobenceno a pH = 4 ( ● ) y  $1.7 \times 10^{-3} M$  clorobenceno a pH = 7 ( ● ) ( éste último de [ Cencione et al., 1998 ] ).

Para la reacción con  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  se observó una única banda con máximo en 315 nm ( **Figura III.4.11** ) característica de los radicales XHCHD, cuyo decaimiento en soluciones saturadas en aire coincide con el informado [ Cencione et al., 1998 ] para el ClHCHD. La ausencia de una banda de absorción a 400 nm descarta la formación del radical ClPhO $\cdot$  a este pH.

La reacción de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  con clorobenceno produce fenol, 2-clorofenol y 4-clorofenol. La formación de estos productos puede explicarse a partir del ClHCHD, que se desproporciona dando clorofenol y clorobenceno ( para los isómeros *orto*, *meta* y *para* ) con pérdida de  $\text{H}_2\text{O}$  análogamente a lo observado en otros radicales XHCHD ( ver **Esquema III.4.2** ). El isómero ipso se desproporciona para dar fenol y clorofenol con pérdida de HCl como se muestra en el **Esquema III.4.6** .



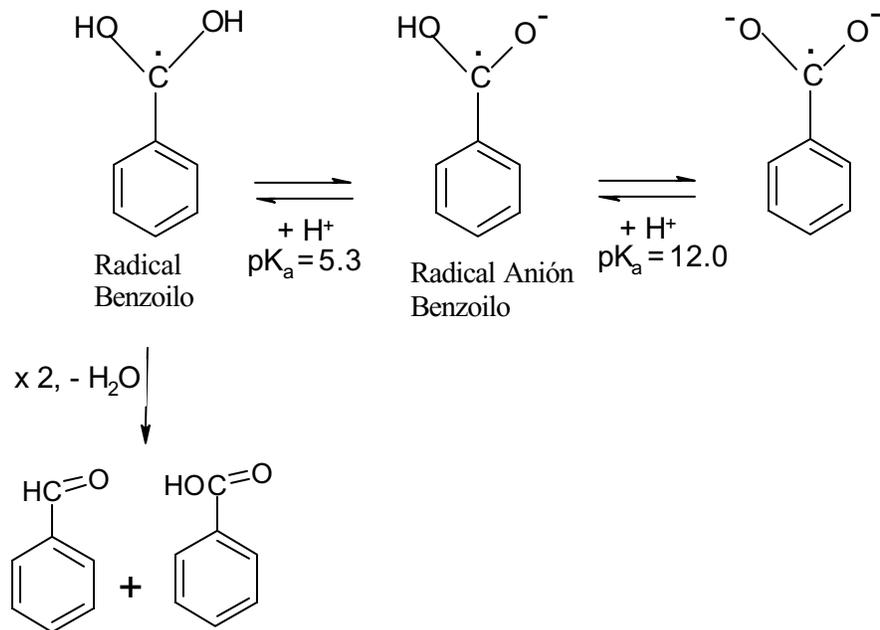
**Esquema III.4.6** Desproporción del isómero *ipso* del ClHCHD para dar fenol y clorofenol con pérdida de HCl.

### ***Benzaldehído***

En soluciones acuosas, los aldehídos se hidrolizan fácilmente para dar un gem-diol que son más fáciles de oxidar que los correspondientes aldehídos.

La formación de radicales benzoilo se observó en la reducción de ácido benzoico con electrones hidratados [ Simic y Hoffman, 1972 ] y se propuso para la reducción de ácido benzoico con radicales aniones dióxido de carbono [ Rosso et al., 2001 ]. Los radicales benzoílo presentan dos equilibrios ácido-base como se muestra en el **Esquema III.4.7** . Los espectros de absorción informados [ Simic y Hoffman, 1972 ] del radical benzoílo y del radical anión benzoílo se presentan en la **Figura III.4.12** .

El espectro de absorción para el transiente obtenido de la reacción de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  con benzaldehído coincide dentro del error experimental con el informado para el radical benzoílo como se muestra en la **Figura III.4.12**. Este transiente decae siguiendo una cinética de segundo orden. A partir del valor de  $2k / \epsilon$  obtenido del análisis cinético y el valor de  $\epsilon$  informado para el radical benzoílo se obtuvo  $2k = ( 3.5 \pm 0.9 ) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  coincidente con el valor informado  $2k > 8 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [ Simic y Hoffman, 1972 ].



Esquema III.4.7 Equilibrios ácido-base para los radicales benzoilo y productos de reacción.

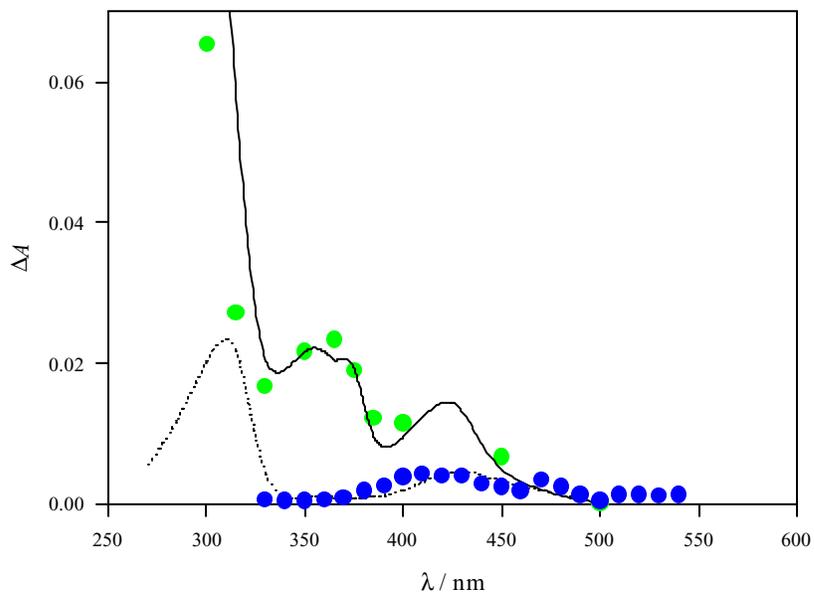


Figura III.4.12 Espectros de los transientes obtenidos 400  $\mu$ s después del flash en soluciones saturadas en aire :  $9.2 \times 10^{-4}$  M  $K_4P_2O_8$  con  $2.5 \times 10^{-5}$  M benzaldehído a pH = 4 ( ● ) y  $4 \times 10^{-4}$  M  $K_4P_2O_8$  con  $2 \times 10^{-4}$  M benzaldehído a pH = 10 ( ● ). Espectros de absorción informados para el radical benzoilo ( — ) y para el radical anión benzoilo ( ..... ) [Simic y Hoffman, 1972].

El radical  $\text{H}_2\text{PO}_4^\cdot$  reacciona con alcoholes alifáticos principalmente por abstracción de H [ Maruthamuthu y Neta, 1977 ], como puede observarse en la **Reacción III.4.1** para el metanol.



Aunque los alcoholes primarios se oxidan más rápidamente que los aldehídos, sus reacciones de oxidación son más lentas que las de los mencionados hidratos. En base a este comportamiento puede plantearse la abstracción de un H de la forma hidratada del benzaldehído ( la energía de disociación para el enlace C-H es aproximadamente 88 kcal/mol, similar a la del tolueno ), generando un radical benzoílo. Sin embargo, las constantes de velocidad determinadas para las reacciones del benzaldehído con los tres radicales fosfato obedecen la correlación planteada en la **Ecuación III.4.3** con la misma pendiente que los otros bencenos sustituidos ( **Figura III.4.6** y **Tabla III.4.1** ). Por lo tanto, la formación de radicales benzoílo puede explicarse a partir de la formación del radical catión correspondiente y su posterior desprotonación ( **Reacción C** en el **Esquema III.4.1** ).

El transiente obtenido para las reacciones del  $\text{HPO}_4^{\cdot-}$  y  $\text{PO}_4^{\cdot=}$  con benzaldehído presenta un espectro de absorción similar al informado para el radical anión benzoílo como se muestra en la **Figura III.4.12** para los ensayos a  $\text{pH} = 10$  . A partir de los valores de  $\lambda/\epsilon$  obtenidos del análisis cinético de las trazas y los valores de  $\epsilon$  informados para el radical anión benzoílo [ Simic y Hoffman, 1972 ] se obtuvieron los valores de  $2k = ( 1.2 \pm 0.4 ) \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $( 1.4 \pm 0.3 ) \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a  $\text{pH} = 7$  y  $10$  respectivamente. Estos valores son mayores que los informados para ensayos con fuerza iónica menor (  $7 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [ Simic y Hoffman, 1972 ] ), como es de esperar para la recombinación de dos iones negativos.

La desproporción de los radicales benzoílo conducen a la formación de benzaldehído y ácido benzoico ( ver **Esquema III.4.7** ), que fue el único producto de reacción detectado.

### ***Benzoato de sodio***

En los ensayos de fotólisis continua para la reacción de  $\text{HPO}_4^{\cdot-}$  con benzoato de sodio no se observó decaimiento en la concentración de sustrato y no se encontraron productos dentro de los límites de detección de nuestros equipos cromatográficos (GC y IC).

### III-5 Comparación de la reactividad de los radicales fosfato y otros oxidantes de interés.

A fin de comparar la reactividad de los radicales fosfato con otros oxidantes de interés ambiental se estudiaron las reacciones en fase acuosa de los radicales fosfato, hidroxilo y sulfato con  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno. El  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno ( TFT ) es un compuesto aromático ampliamente utilizado en la química de polímeros y colorantes y en la producción de fluidos dieléctricos. Es un líquido inflamable y corrosivo. Debido a que el grupo  $\text{CF}_3$  es un fuerte aceptor de electrones es de esperar una baja reactividad frente al ataque electrofílico de los radicales en estudio.

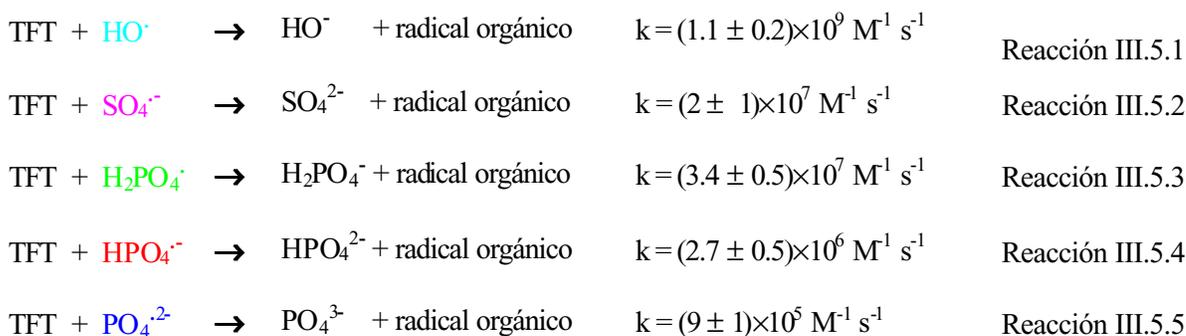
Los derivados fenólicos del TFT son fenoles que presentan al menos un grupo  $\text{CF}_3$  en el anillo aromático, y son productos de la oxidación del TFT. Se ha informado [ Ellis y Mabury, 2000 ] que cuando el grupo  $\text{CF}_3$  está unido a un anillo fenólico en las posiciones *orto* o *para* se produce la hidrólisis del compuesto generando semiquinonas. El  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-*o*-cresol ( *o*-TFC ) se hidroliza para dar 2-(difluorometileno)-3,5-ciclohexadien-1-ona con pérdida de HF observándose una degradación menor a un 15 % en una hora. La reacción de hidrólisis para el isómero  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-*p*-cresol ( *p*-TFC ), produciendo 4-(difluorometileno)-2,5-ciclohexadien-1-ona con pérdida de HF es más importante ( degradación del 80% en 1 hora ) debido a la conjugación lineal que presenta la semiquinona producida. Para el isómero  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-*m*-cresol ( *m*-TFC ), no se observa la formación de semiquinonas y por lo tanto sus soluciones acuosas son estables. Para los tres compuestos se informó [ Ellis y Mabury, 2000 ] la fotólisis a 365 nm. En todos los casos, la velocidad de degradación por fotólisis ( estudiada observando la formación de  $\text{F}^-$  ) es mayor que por hidrólisis en ausencia de luz. En los ensayos realizados con *m*-TFC ( pH = 9 ) se observó la pérdida de 2 moles de  $\text{F}^-$  para formar fluoruro de 3-hidroxibenzoílo que posteriormente se hidroliza para dar ácido 3-hidroxibenzoico.

En este trabajo se estudiaron las reacciones de los radicales  $\text{HPO}_4^-$  y el oxígeno singlete  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  con *o*-TFC, *m*-TFC, *p*-TFC y 3,5-bis(trifluorometil)-fenol ( 3,5-TFMMF ). Los fenoles constituyen un tópico importante debido a las implicancias ambientales de esta familia de compuestos. En muchos trabajos sobre la oxidación fotosensibilizada de varios fenoles sustituidos, se propone un mecanismo de transferencia de carga para la interacción fenol- $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  debido a que la constante de velocidad de reacción depende del pH y de la polaridad del solvente. Los resultados presentados indican la viabilidad de los procesos fotooxidativos como una forma de degradar contaminantes fenólicos.

Reacción del  $\alpha,\alpha,\alpha$ - trifluorotolueno con radicales hidroxilo, sulfato y fosfato.

*Determinación de las constantes de velocidad.*

Para la determinación de las constantes de velocidad bimoleculares de cada especie con el TFT se procedió de la forma descrita para otros sustratos orgánicos. Para el radical HO $\cdot$  se utilizó el valor correspondiente informado [ Villata et al., 1997 ].

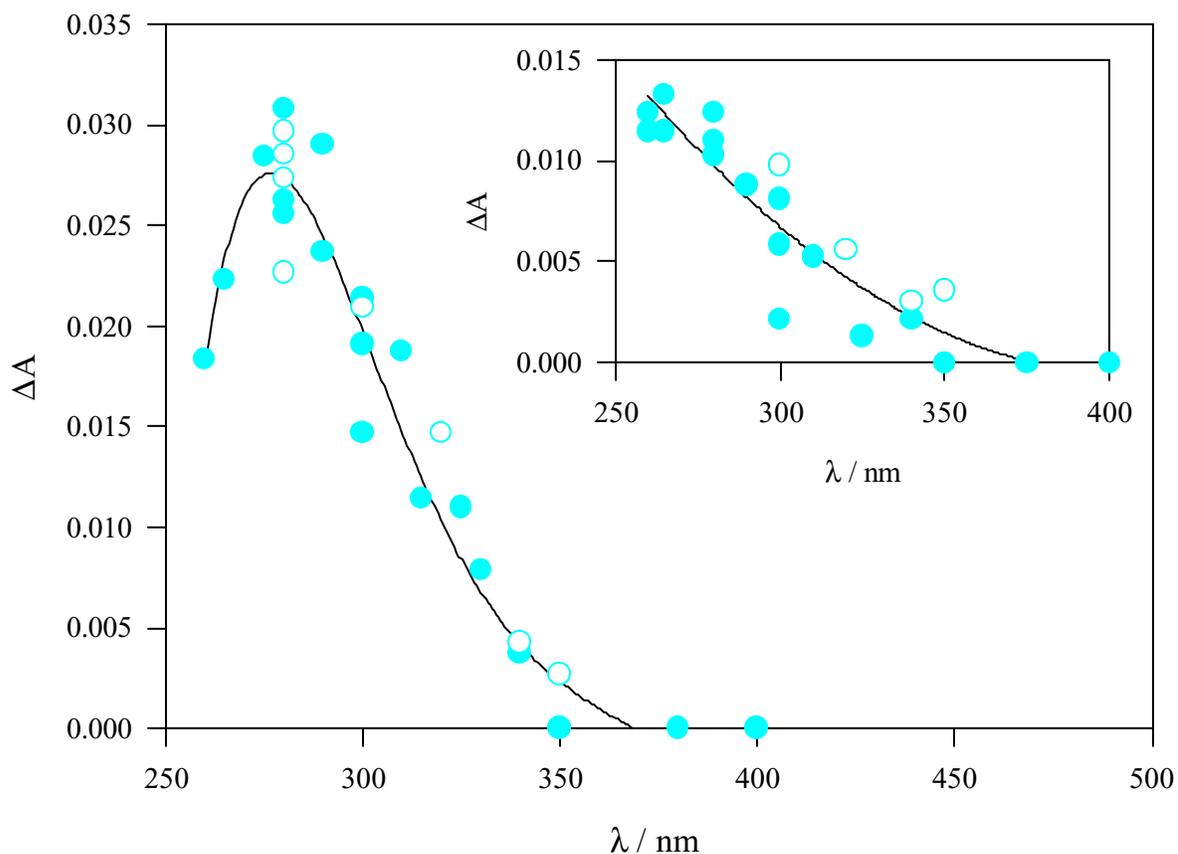


Los valores son menores que los correspondientes para las reacciones con otros bencenos sustituidos ( excepto *p*-nitrobenceno ), debido a la fuerte capacidad aceptora de electrones del grupo CF $_3$  [ McElroy y Waygood, 1990; Bao y Barker, 1996 ], como se discutió anteriormente en esta tesis. Los valores de las constantes de velocidad se ajustan a las correspondientes correlaciones del tipo Hammett para todos los radicales estudiados.

*Caracterización de los intermediarios de reacción.*

Los radicales HO $\cdot$  reaccionan con sustratos aromáticos por adición electrofílica al anillo produciendo radicales tipo HCHD. Por lo tanto para generar los radicales HCHD del TFT se irradiaron soluciones  $5 \times 10^{-4}$  M de H $_2$ O $_2$  con [TFT] =  $1.3 \times 10^{-3}$  M, saturadas con N $_2$  y aire. La reacción entre los radicales HO $\cdot$  y el peróxido de hidrógeno puede despreciarse en nuestras condiciones experimentales [ Buxton, et al., 1988; Villata et al., 1997 ].

En estos ensayos se observó la formación de especies transientes entre 250 y 350 nm tanto en presencia como en ausencia de oxígeno molecular. Las trazas mostraron un decaimiento rápido y luego un valor de absorción constante, indicando la formación de intermediarios de tiempo de vida corto y productos estables después de la **Reacción III.5.1** . Ambos espectros de absorción se muestran en la **Figura III.5.1** . Las trazas pueden ajustarse planteando un decaimiento de segundo orden con la presencia de un escalón de absorción constante debido a un producto estable. A partir de dicho ajuste a 290 nm se estimó la constante de velocidad de recombinación  $2k/\epsilon = (6 \pm 4) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para estos transientes.



**Figura III.5.1** Espectro de absorción del transiente observado 300  $\mu\text{s}$  después del flash en soluciones de peróxido de hidrógeno  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  saturadas en aire (●) y nitrógeno (○) en presencia de  $1.3 \times 10^{-3} \text{ M}$  TFT. Cuadro superior: Espectro de absorción observado 20 ms después del flash.

Los radicales tipo HCHD presentan un único máximo de absorción en aproximadamente 300-310 nm [ Merga et al., 1994; Steenken, 1989; Land y Ebert, 1967; Draper et al., 1989 ], con coeficientes de absorción  $\geq 2000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

En ausencia de oxígeno molecular desproporcionan y/o dimerizan produciendo fenoles y bifenilos, respectivamente ( ver **Esquema III.4.2** ) [ Karpel et al., 1996; Eberhardt 1974 ]. Para un amplio rango de radicales XHCHD, las constantes de velocidad de recombinación ( $2k/\epsilon$ ) se encuentran entre  $1 \cdot 10^5$  y  $5 \cdot 10^5 \text{ cm s}^{-1}$  [ Mohan et al., 1991; Land y Ebert, 1967; Draper et al., 1989; Swallow, 1979; Mohan y Mittal, 1995 ].

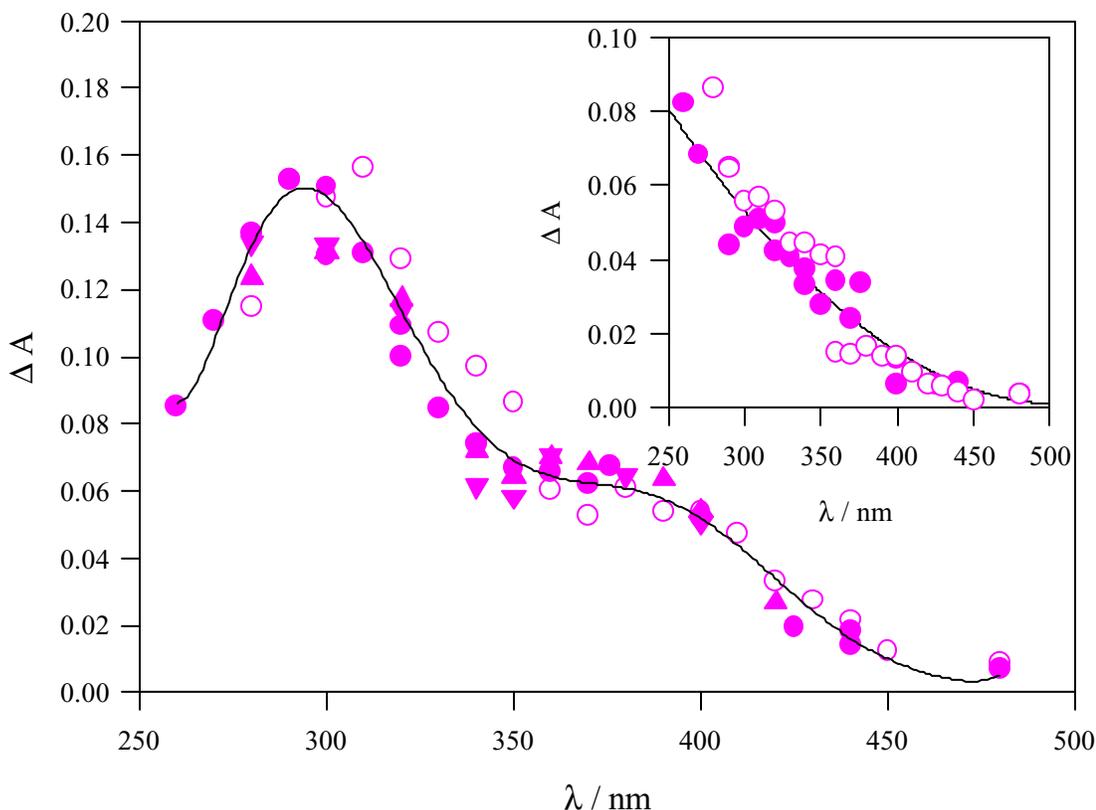
Los radicales XHCHD reaccionan reversiblemente con oxígeno molecular produciendo radicales peroxilo, los que absorben a  $\lambda < 300 \text{ nm}$  [ Neta et al., 1990 ]. La formación de los enlaces C-OO $\cdot$  en los radicales peroxilos requiere una alta densidad electrónica en el átomo de carbono, por tanto no se forman radicales peroxilos a partir de radicales HCHD que contienen grupos aceptores de electrones ( como el CN ) [ von Sonntag y Schuchmann, 1991 ]. El grupo CF<sub>3</sub> es aún más aceptor de electrones que el CN [ Charton, 1987 ], por lo tanto es de esperar que el radical HCHD del TFT se comporte de manera similar a la informada para el radical HCHD del benzonitrilo.

Debido a la naturaleza del grupo CF<sub>3</sub>, se espera un corrimiento hacia menores longitudes de onda, respecto a otros radicales XHCHD y una baja contribución de la reacción del radical HCHD con oxígeno, como se observó experimentalmente. Más aún, la constante de velocidad bimolecular es del orden de las informadas para otros radicales HCHD. Por lo tanto, las especies transientes observadas pueden asignarse a una mezcla de isómeros *orto*, *meta* y *para* del radical HCHD del TFT.

Para la determinación de los intermediarios generados por la reacción de los radicales sulfato con TFT se realizaron ensayos con  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 5.04 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  y  $[\text{TFT}] > 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  con el fin de que la **Reacción III.5.2** sea muy eficiente y los radicales SO<sub>4</sub> $\cdot^-$  no se observen en nuestro tiempo de resolución. En estas condiciones se detectó la formación de especies transientes que absorben entre 250 y 450 nm para soluciones saturadas en aire y en N<sub>2</sub> de pH 1, 2.5 y 7. En experimentos blanco con soluciones de TFT en ausencia de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, manteniendo las otras condiciones experimentales, no se observó señal, lo que indica que los transientes observados se forman principalmente luego de la **Reacción III.5.2** y no por fotólisis de TFT.

Las trazas experimentales obtenidas a longitudes de onda entre 250 y 330 nm pueden ajustarse planteando un decaimiento de segundo orden con la presencia de un escalón de

absorción constante debido a un producto estable. A partir de dicho ajuste se calculó que el valor para la constante de velocidad bimolecular de decaimiento para los transientes que absorben a longitudes de onda menores que 330nm. Por ejemplo a 300 nm se obtiene  $2 k / \epsilon = ( 4.0 \pm 1.5 ) 10^5 \text{ cm s}^{-1}$ . En la **Figura III.5.2** puede observarse el espectro de absorción del transiente y del producto. El espectro tomado con un espectrofotómetro convencional, varios minutos después del flash coincide con el observado 20 ms después del flash (recuadro superior de la **Figura III.5.2** ).



**Figura III.5.2** Espectro de absorción del transiente observado 300  $\mu\text{s}$  después del flash en soluciones  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$  de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  en presencia de  $5.2 \times 10^{-4} \text{ M}$  TFT. Soluciones saturadas en aire a : pH 1 ( $\blacktriangle$ ), 2.6 ( $\bullet$ ) y 7 ( $\blacktriangledown$ ). Soluciones saturadas en nitrógeno a pH 2.6 ( $\circ$ ). Cuadro superior: Espectro de absorción observado 20 ms después del flash en soluciones de pH = 2.6 saturadas en aire ( $\bullet$ ) y nitrógeno ( $\circ$ ).

Para las trazas obtenidas a longitudes de onda mayores que 330 nm se encontró dependencia de la velocidad de decaimiento de la absorbancia con  $[O_2]$ . Para las soluciones saturadas con aire se observaron decaimientos más rápidos que para las saturadas con  $N_2$ . Estas observaciones indican que las trazas a  $\lambda > 330$  nm corresponden a transientes distintos de los que presentan  $\lambda_{m\acute{a}x}$  en la zona 280-300 nm, zona en la que los decaimientos de los transientes son independientes de  $[O_2]$ .

El transiente con  $\lambda_{m\acute{a}x}$  aproximado 290-300 nm muestra espectro de absorción y comportamiento cinético similar al encontrado para los radicales HCHD del TFT. Los radicales fenoxilos presentan un  $\lambda_{m\acute{a}x}$  aproximado en 400 nm. Sin embargo, no reaccionan con  $O_2$ . Por lo tanto el transiente sensible a oxígeno con  $\lambda_{m\acute{a}x}$  aproximado 370 nm no puede asignarse a estos radicales. La contribución al espectro observado de los aductos de  $SO_4^{\cdot-}$  con TFT puede despreciarse debido a que dichos aductos tienen tiempo de vida  $< 100$  ns ( reacciones rápidas de hidrólisis ) [ Steenken, 1987; Steenken, 1989 ].

Los radicales cationes presentan absorción entre 325 y 390 nm. Sin embargo, su contribución al espectro observado también puede despreciarse ya que los tiempos de vida son del orden de los ms en soluciones ácidas y mucho menores a pH neutro o alcalino ( ver Capítulo III de esta tesis ), lo que no coincide con la independencia del pH observada en nuestras trazas experimentales.

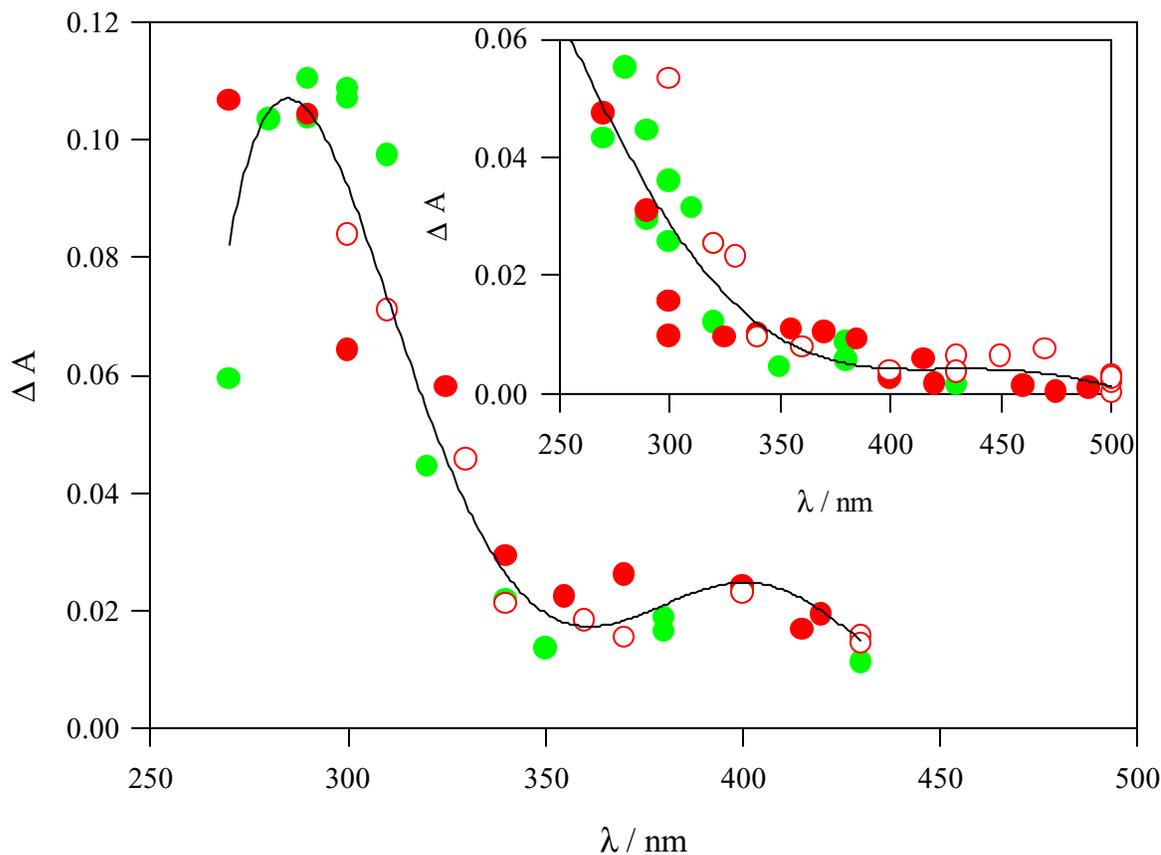
Una vía de reacción alternativa como la pérdida de un  $H^+$  o un átomo de flúor a partir del radical catión del TFT puede conducir a la formación de transientes que absorban a  $\lambda > 330$  nm. Esta propuesta concuerda con la eliminación de flúor observada en los productos de reacción identificados.

La reacción posterior entre los radicales orgánicos y el peroxodisulfato no contribuye a la formación de transientes, ya que tanto el espectro como la cinética de decaimiento de los mismos es independiente de  $[S_2O_8^{2-}]$ .

Para los experimentos con soluciones de peroxodifosfato a pH 4.0 y 7.1, saturadas con aire y con  $N_2$ , en presencia de  $[TFT] > 5 \cdot 10^{-4}$  M se observó la formación de especies transientes entre 250 y 450 nm, luego de la desaparición de los radicales  $H_2PO_4^{\cdot}$  y  $HPO_4^{\cdot-}$ .

Análogamente a lo observado en los experimentos con  $S_2O_8^{2-}$ , las trazas mostraron un decaimiento rápido y luego un valor de absorción constante, indicando la formación de intermediarios de tiempo de vida corto y productos estables. Los espectros observados a ambos valores de pH coinciden y son independientes de la presencia de oxígeno molecular, como puede

observarse en la **Figura III.5.3** . El valor para la constante de velocidad de recombinación del transiente observado a 300 nm es  $2 k / \varepsilon = (3.0 \pm 1.5) 10^5 \text{ cm s}^{-1}$  .



**Figura III.5.3** Espectro de absorción del transiente observado 300  $\mu\text{s}$  después del flash en soluciones  $3 \times 10^{-3}$  o  $3 \times 10^{-4}$  M de  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$  ( pH 4 y 7, respectivamente ) en presencia de TFT ( $> 5.2 \times 10^{-4}$  M ). Soluciones saturadas en aire a pH 4 ( ● ) y 7 ( ● ) y nitrógeno a pH 7 ( ○ ). Cuadro superior: Espectro de absorción observado 20 ms después del flash.

Como la reacción entre  $\text{PO}_4^{2-}$  y TFT ( **Reacción III.5.5** ) es poco eficiente, las trazas obtenidas a partir de soluciones a pH 10 presentan una contribución importante debido a la absorción de los radicales  $\text{PO}_4^{2-}$ , aún para soluciones acuosas saturadas de TFT, haciendo muy compleja la tarea del análisis de intermediarios. Por esta razón, no se determinó el espectro de los radicales orgánicos provenientes de dicha reacción.

El espectro de los transientes orgánicos formados a partir de la reacción de TFT con  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  o  $\text{HPO}_4^{2-}$  presenta un máximo de absorción a 290-300 nm y otro menos intenso a 400 nm. Los radicales fenoxilo tienen picos de absorción característicos a aproximadamente 300 y 400 nm. La banda observada a 400 nm que tiene un tiempo de vida del orden de los ms y es independiente de la concentración de oxígeno, puede deberse a la formación de una mezcla de isómeros de radicales fenoxilo del TFT [ Land y Ebert, 1967; Draper et al., 1989 ]. Sin embargo, la banda a 290-300 nm puede contener también la contribución del HCHD del TFT debido a que presenta un espectro y propiedades cinéticas similares a las encontradas para los radicales HCHD del TFT.

#### *Análisis de Productos.*

Se identificaron los productos formados a partir de las reacciones del TFT con los radicales  $\text{HO}^\cdot$ ,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^\cdot$  y  $\text{HPO}_4^{2-\cdot}$  en soluciones saturadas en aire. Para todos estos experimentos de análisis de productos se mantuvieron condiciones idénticas a las de los ensayos resueltos en el tiempo. Dado que la fotólisis de TFT genera productos oxidados, se realizaron experimentos blanco con soluciones de TFT en ausencia de oxidantes y sin filtrar la luz del flash. El análisis de los productos por espectroscopía de masas fue realizado por la Dra. P. E. Allegretti del LADECOR ( UNLP ). Los resultados se muestran en la **Tabla III.5.1** .

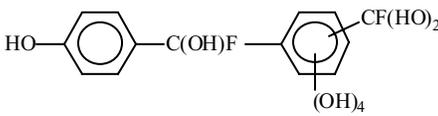
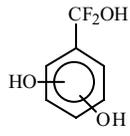
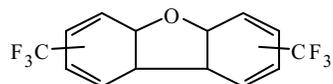
Los productos detectados indican que las reacciones de hidroxilación ocurren tanto en el anillo aromático como en la cadena. La pérdida de flúor observada en los productos de reacción concuerda con las medidas de concentración de  $\text{F}^-$  (  $\sim 3 \cdot 10^{-5}$  M ) realizadas luego de irradiar con tres flashes soluciones de TFT con  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ó  $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$ .

El alto grado de oxidación observado en los productos sugiere la presencia de reacciones térmicas importantes luego de las reacciones primarias. Se mezclaron las soluciones fotolizadas en las que se forman los fotoproductos **(2)** y **(3)** de la **Tabla III.5.1** con soluciones acuosas  $1 \times 10^{-3}$  M de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  o  $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$  y se observó la transformación casi cuantitativa a derivados altamente oxidados después de 30 minutos ( tiempo requerido para la preparación de las muestras para el análisis cromatográfico ).

Debido a la alta eficiencia de las reacciones térmicas posteriores a los pasos primarios de oxidación, la información sobre los mecanismos obtenida a partir de análisis de productos es ambigua. Productos tipo fenol se forman a partir de la desproporción bimolecular de los radicales HCHD [ Kochi, 1973 ], por lo que los productos primarios de oxidación podrían contener grupos HO en el anillo aromático en posiciones *para*- y *orto*- respecto al grupo  $\text{CF}_3$ . La

química de los *o*- y *p*- fenoles del TFT es muy compleja y como se discutió anteriormente, éstos reaccionan térmicamente para dar productos aromáticos polihidroxilados con eliminación de F<sup>-</sup> [ Ellis y Mabury, 2000 ], tal como se observó en los productos de reacción. Estos resultados son importantes para la evaluación del impacto ambiental del TFT y sustancias relacionadas.

**Tabla III.5.1** Productos de reacción.

Productos ( estructura propuesta )	Condiciones experimentales	[TFT]/[oxidante]
<b>(1)</b> 	$[H_2O_2] = 1 \text{ M}$ , $[TFT] = 8 \times 10^{-4} \text{ M}$ $[S_2O_8^{2-}] = 4.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ , $[TFT] = 1.3 \times 10^{-3} \text{ M}$ $[P_2O_8^{4-}] = 2.3 \times 10^{-3} \text{ M}$ , $[TFT] = 1.3 \times 10^{-3} \text{ M}$	$8 \times 10^{-4}$ 0.3 0.6
<b>(2)</b> 	$[TFT] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$	
<b>(3)</b> 	$[TFT] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$	
<b>(4)</b> $HCO(CH_3)OH(CHOH)_3-CHO$	$[H_2O_2] = 1M$ , $[TFT] = 8 \times 10^{-4} \text{ M}$ $[S_2O_8^{2-}] = 0.044 \text{ M}$ , $[TFT] = 8 \times 10^{-4} \text{ M}$	$8 \times 10^{-4}$ 0.02
<b>(5)</b> $(CH_3)CO-(CHOH)_2-CHO$	$[H_2O_2] = 1M$ , $[TFT] = 8 \times 10^{-4} \text{ M}$ $[S_2O_8^{2-}] = 0.044 \text{ M}$ , $[TFT] = 8 \times 10^{-4} \text{ M}$ $[P_2O_8^{4-}] = 2.3 \times 10^{-3} \text{ M}$ , $[TFT] = 8 \times 10^{-4} \text{ M}$	$8 \times 10^{-4}$ 0.02 0.3
<b>(6)</b> $HCOCHOHC(CH_3)OH(CHOH)_2CHO$	$[S_2O_8^{2-}] = 0.044 \text{ M}$ , $[TFT] = 8 \times 10^{-4} \text{ M}$ $[P_2O_8^{4-}] = 2.3 \times 10^{-3} \text{ M}$ , $[TFT] = 8 \times 10^{-4} \text{ M}$	0.02 0.3

Reacciones de derivados fenólicos del  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno con  $\text{HPO}_4^{\cdot-}$ .

*Determinación de las constantes de velocidad.*

Para la determinación de las constantes de velocidad bimoleculares del radical  $\text{HPO}_4^{\cdot-}$  con los cuatro derivados fenólicos del TFT,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-*o*-cresol ( *o*-TFC ),  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-*m*-cresol ( *m*-TFC ),  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-*p*-cresol ( *p*-TFC ) y 3,5-bis(trifluorometil)-fenol ( 3,5-TFMMF ) se procedió de la forma descrita en esta tesis para otros sustratos orgánicos. Los valores obtenidos se listan en la **Tabla III.5.2** junto al correspondiente para el TFT y el fenol.

**Tabla III.5.2** Constantes de velocidad para las reacciones del radical  $\text{HPO}_4^{\cdot-}$  con los cuatro derivados fenólicos del TFT, con TFT y con fenol.

$\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno ( TFT )	$( 2.7 \pm 0.5 ) \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro- <i>o</i> -cresol ( <i>o</i> -TFC )	$( 1.00 \pm 0.05 ) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro- <i>m</i> -cresol ( <i>m</i> -TFC )	$( 7 \pm 1 ) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro- <i>p</i> -cresol ( <i>p</i> -TFC )	$( 5.9 \pm 0.9 ) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
3,5-bis(trifluorometil)-fenol ( 3,5-TFMMF )	$( 4.4 \pm 0.9 ) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Fenol	$( 5.3 \pm 0.4 ) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

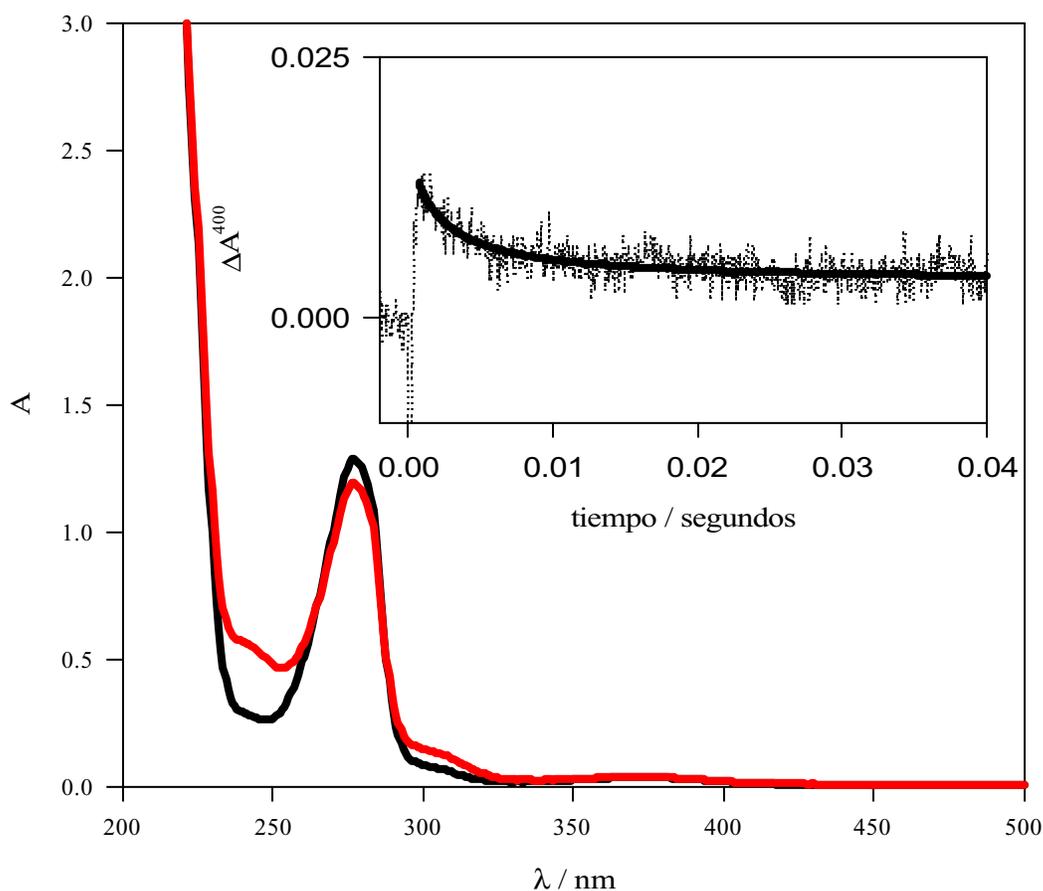
Los valores obtenidos en todos los casos son mayores que el correspondiente para la reacción con TFT y del mismo orden que el determinado para fenol indicando la importancia de la presencia de grupos OH en el anillo.

*Caracterización de los intermedios de reacción y análisis de productos.*

Se estudiaron los intermediarios de la reacción de  $\text{HPO}_4^{\cdot-}$  únicamente con *m*-TFC por ser este sustrato más estable que los isómeros *o*- y *p*- . Para caracterizar estos intermediarios se realizaron ensayos de flash-fotólisis con soluciones de  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$  a  $\text{pH} = 7$  en presencia de  $5.7 \cdot 10^{-4}$  M de *m*-TFC. Se observó la formación de especies transientes que absorben entre 300 y 450 nm , luego de la desaparición de los radicales  $\text{HPO}_4^{\cdot-}$  . A 400 nm el análisis cinético de las trazas obtenidas indicó un decaimiento de segundo orden con  $\lambda/\epsilon = ( 4.8 \pm 1.0 ) \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$  como se muestra en el cuadro superior de la **Figura III.5.4** . Esta banda podría deberse a la formación de

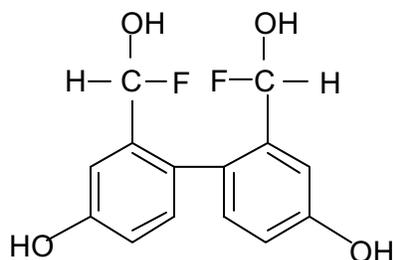
radicales tipo fenoxilo, el  $\text{CF}_3\text{PhO}^\bullet$  y/o el  $\text{CF}_3\text{HOPhO}^\bullet$ . El  $\text{CF}_3\text{PhO}^\bullet$  sería el generado por pérdida de  $\text{H}_2\text{O}$  del radical  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorodihidroxiclohexadienilo ( $\text{CF}_3\text{-DHCHD}$ ), análogamente a lo descrito para el fenol ( ver **Esquema III.4.4** ). El  $\text{CF}_3\text{HOPhO}^\bullet$  podría formarse por pérdida de fosfito del correspondiente aducto de fosfato  $\text{CF}_3\text{HO-PCHD}$  ( vía **E** del **Esquema III.4.1** ).

El análisis de las trazas a longitudes de onda menores se complicó por la formación de productos de reacción que absorben en esa zona. Los espectros de absorción de las soluciones antes y después de los ensayos mostraron la disminución de absorbancia de la banda correspondiente al *m*-TFC con máximo a 280 nm y la aparición de bandas en  $\lambda \sim 240$  y 300 nm que se asignaron al producto, como se muestra en la **Figura III.5.4**.



**Figura III.5.4** Espectros de absorción de soluciones de  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$  a  $\text{pH} = 7$  en presencia de  $5.7 \cdot 10^{-4}$  M de *m*-TFC antes ( — ) y después ( — ) de los ensayos de flash-fotólisis. Cuadro superior: Traza obtenida a 400 nm . La línea indica el ajuste a un decaimiento de segundo orden.

El único producto de reacción identificado por análisis CG/EM fue 2,2'-(fluorhidroximetil)-4,4'-dihidroxibifenilo que se muestra en el **Esquema III.5.1** . Esta especie podría generarse por recombinación y posterior hidrólisis de los radicales  $\text{CF}_3\text{PhO}^\cdot$  ( ver **Esquema III.4.4** para el fenol ). El producto observado indica la pérdida de F análogamente a lo observado para los productos de la reacción del radical  $\text{HPO}_4^{\cdot-}$  con TFT. Sin embargo, se mantiene el ciclo aromático.



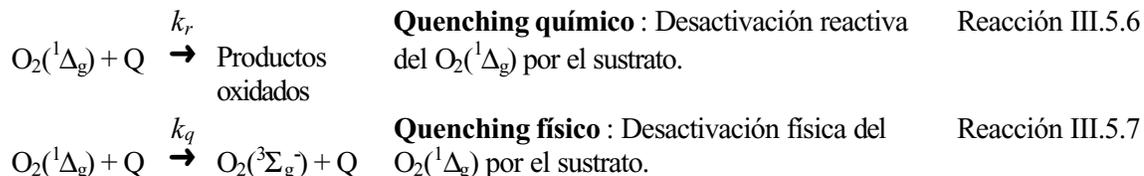
**Esquema III.5.1** Producto de la reacción del radical  $\text{HPO}_4^{\cdot-}$  con *m*-TFC identificado por análisis CG/EM.

Dado que no se detectó este producto en la reacción de TFT con los radicales fosfato, la formación de *m*-TFC como producto primario de esta reacción no es de importancia. Esta observación está de acuerdo con la tendencia del grupo  $\text{CF}_3$  de dirigir los ataques electrofílicos a las posiciones *orto* y *para* .

Reacción de derivados fenólicos del  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno con  $O_2(^1\Delta_g)$ .

*Determinación de las constantes de disociación Ka.*

Como se mencionó en la Introducción de esta tesis, la desactivación del  $O_2(^1\Delta_g)$  con un quencher puede seguir dos vías diferentes :



La constante de velocidad bimolecular para el proceso global que incluye los dos tipos posibles de desactivación por la presencia de un quencher es  $k_t = k_r + k_q$  .

Para diferenciar la contribución a  $k_t$  y  $k_r$  de los fenoles y de los fenolatos correspondientes es necesario conocer la constante de disociación Ka de los sustratos. En el caso de *p*-TFC y *m*-TFC, los valores de pKa se calcularon a partir de valores de  $\delta\Delta G_a^0$  ( variación de energía libre normal de disociación con respecto al fenol ) [ Fujio et al., 1981 ]. Estos autores construyeron una escala de acidez relativa al fenol y conociendo el valor de  $K_{a_{FENOL}} = 1.3 \cdot 10^{-10}$  [ Li y Hoffman, 2000 ] puede calcularse la constante de acidez correspondiente a cada especie (  $K_{a_X}$  ) mediante la **Ecuación III.5.1**.

$$\delta\Delta G_a^0 = - RT \ln ( K_{a_X} / K_{a_{FENOL}} ) \tag{Ecuación III.5.1}$$

Para *o*-TFC en soluciones acuosas  $1.20 \times 10^{-4}$  M y el 3,5-TFMF en soluciones acuosas  $1.25 \times 10^{-4}$  M se determinaron los valores de pKa midiendo los espectros de absorción a distintos valores de pH, como se muestra en la **Figura III.5.5** para el *o*-TFC.

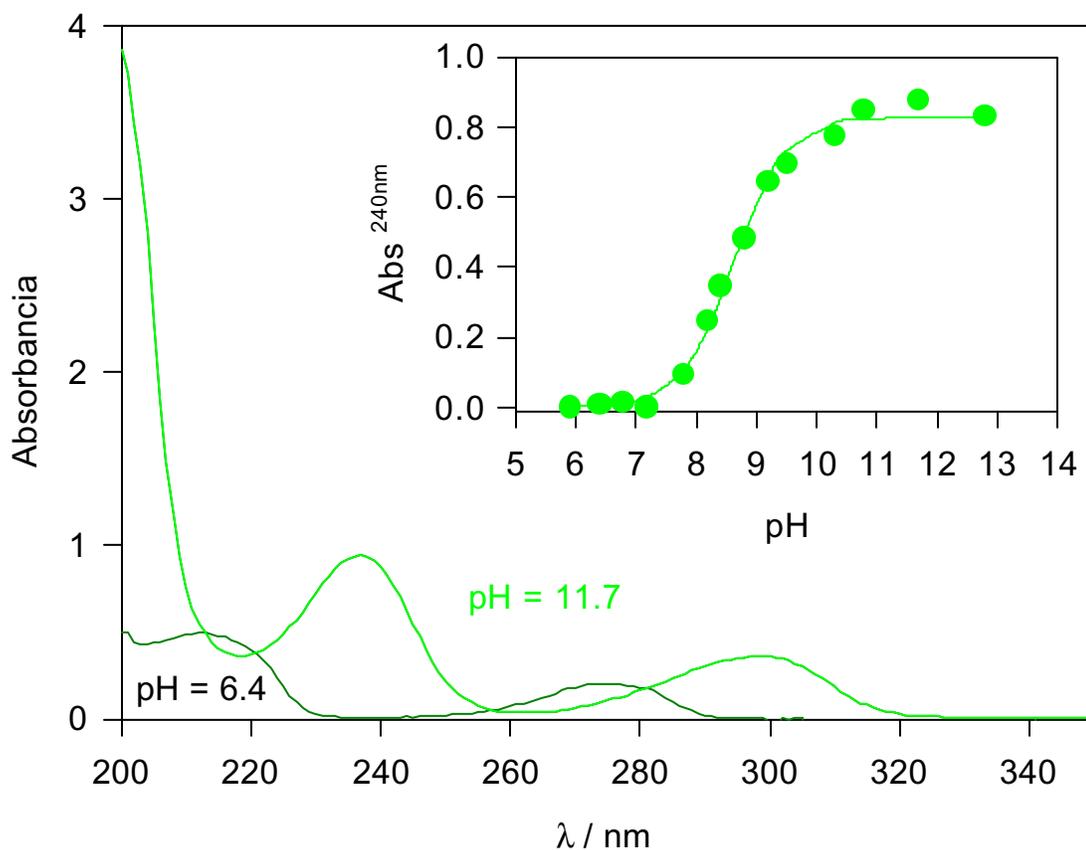
El ajuste con la **Ecuación III.5.2** de la dependencia de la absorbancia con el pH, a una longitud de onda donde absorbe solamente el fenolato ( Cuadro superior de la **Figura III.5.5** para *o*-TFC ), permite calcular el valor de pKa para la sustancia en estudio.

$$A = \epsilon_{PhO^-} \cdot l \cdot C_0 \cdot \alpha \tag{Ecuación III.5.2}$$

donde  $\epsilon_{\text{PhO}^-}$  es el coeficiente de absorción del  $\text{PhO}^-$ ,  $l$  es el camino óptico de 1 cm y  $\alpha$  es la fracción molar de  $\text{PhO}^-$  que viene dada por la **Ecuación III.5.3** [Scully y Hoigné, 1987]. Los valores de pKa obtenidos para los diferentes compuestos se listan en la **Tabla III.5.3**.

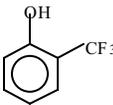
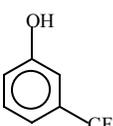
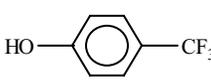
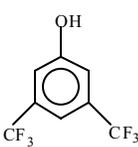
$$\alpha = 1 / ( 10^{(\text{pKa} - \text{pH})} + 1 )$$

Ecuación III.5.3



**Figura III.5.5** Espectros de absorción de la forma ácida y básica del  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-*o*-cresol. Cuadro superior: Variación de la absorbancia a 240 nm con el pH.

**Tabla III.5.3** Valores de pK<sub>a</sub> para derivados fenólicos del TFT en H<sub>2</sub>O y k<sub>t</sub> para XPhOH y XPhO<sup>-</sup> en D<sub>2</sub>O.

Sustrato		pK <sub>a</sub>	k <sub>t</sub> [XPhOH + <sup>1</sup> O <sub>2</sub> ] (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	k <sub>t</sub> [XPhO <sup>-</sup> + <sup>1</sup> O <sub>2</sub> ] (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
<i>o</i> -TFC		8.62 ± 0.04 (a)	( 5 ± 2 ) × 10 <sup>6</sup>	(2.0 ± 0.4 ) × 10 <sup>8</sup>
<i>m</i> -TFC		8.84 ± 0.02 (b)	(3.5 ± 0.2 ) × 10 <sup>6</sup>	(3.6 ± 0.8 ) × 10 <sup>8</sup>
<i>p</i> -TFC		8.56 ± 0.02 (b)	( 4 ± 2 ) × 10 <sup>6</sup>	(1.18 ± 0.06) × 10 <sup>8</sup>
3,5-TFMM		8.16 ± 0.03 (a)	(3.2 ± 0.8 ) × 10 <sup>6</sup>	(1.8 ± 0.2) × 10 <sup>8</sup>

(a) Calculados a partir de medidas de absorbancia. (b) Calculados con la **Ecuación III.5.1** .

*Determinación de las constantes de velocidad globales k<sub>t</sub> .*

Para la determinación de k<sub>t</sub> en distintos solventes se realizaron las medidas por detección de fosforescencia de oxígeno singlete resuelta en el tiempo ( TRPD) de la forma descrita en el Capítulo II de esta tesis. Se trabajó a pD = 5.5 y a pD alcalino (~12.5) para poder obtener k<sub>t</sub> en D<sub>2</sub>O para los fenoles y los iones fenolatos, respectivamente.

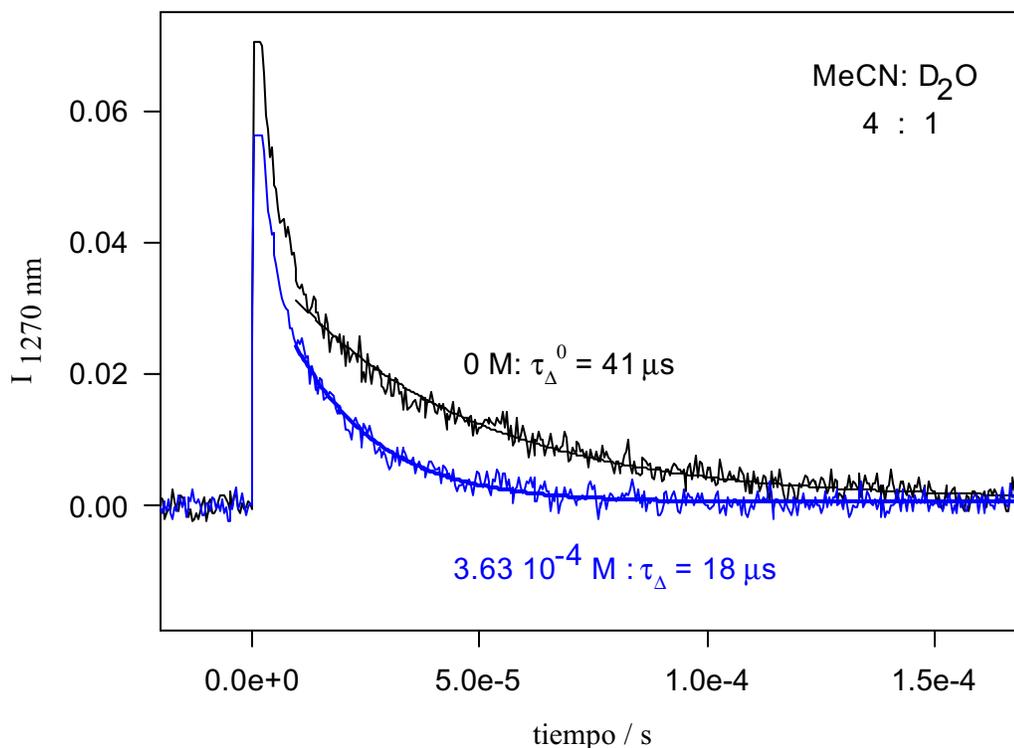
En la **Figura III.5.6** se muestran trazas típicas de fosforescencia a 1270 nm para soluciones de rosa de bengala ( A<sup>532</sup> = 0.2 ) en 4 MeCN : 1 D<sub>2</sub>O en ausencia y en presencia de *p*-TFC ( 3.63 10<sup>-4</sup> M ).

Se encontró que el tiempo de vida del oxígeno singlete en estas soluciones (τ<sub>Δ</sub>), disminuye al aumentar la concentración de sustrato, según la **Ecuación III.5.4** [ Mártire et al., 1991 ].

$$1/\tau_{\Delta} = 1/\tau_{\Delta}^0 + k_t \times [S]$$

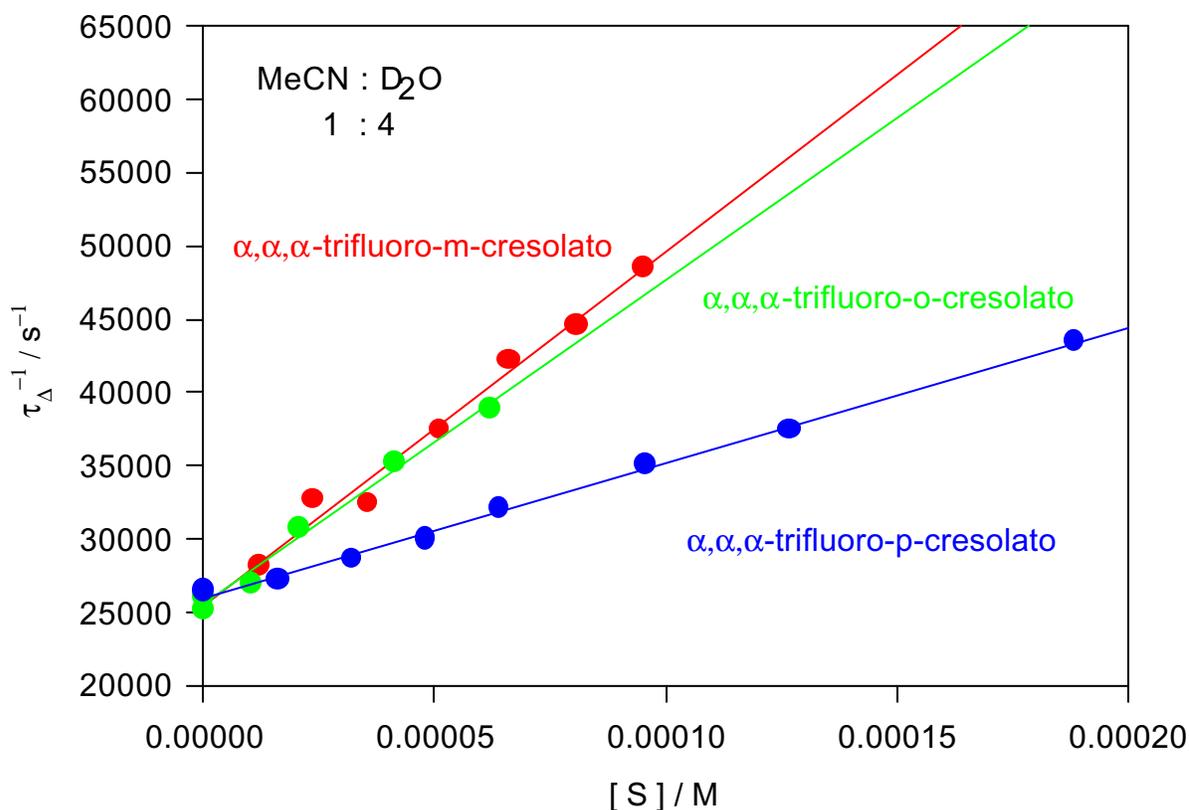
Ecuación III.5.4

donde S es el sustrato ( XPhOH o XPhO<sup>-</sup> ) y  $\tau_{\Delta}^0$  es el tiempo de vida del oxígeno singlete en ausencia de S. En la **Figura III.5.7** se muestran las rectas obtenidas para varios sustratos en un mismo solvente. El valor de  $k_t$  puede determinarse a partir de la pendiente de los gráficos de  $1/\tau_{\Delta}$  vs. [S].



**Figura III.5.6** Trazas típicas de fosforescencia a 1270 nm para el solvente con Rosa de Bengala ( 4 MeCN : 1 D<sub>2</sub>O ) en ausencia de sustrato y con [ *p*-TFC ] = 3.63  $10^{-4}$  M. Las líneas llenas indican el ajuste a un decaimiento exponencial.

Para los ensayos realizados en D<sub>2</sub>O el valor de  $\tau_{\Delta}^0$  obtenido coincide con lo informado [ Wilkinson et al., 1995 ]. Los valores de  $k_t$  para XPhOH y XPhO<sup>-</sup> en D<sub>2</sub>O se listan en la **Tabla III.5.3** . Como puede observarse, los valores de  $k_t$  para las especies protonadas son mucho menores que para los respectivos fenolatos. Este tipo de comportamiento ha sido observado en numerosos fenoles como se discutirá luego.



**Figura III.5.7** Dependencia de  $1/\tau_{\Delta}$  con la concentración de sustrato  $[S]$  en una mezcla 1 MeCN / 4 D<sub>2</sub>O (  $[NaOH] = 0.01$  M ) para  $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluoro-o-cresolato,  $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluoro-m-cresolato y  $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluoro-p-cresolato.

Los valores de  $k$  en diferentes mezclas de D<sub>2</sub>O : MeCN con NaOH 0.01 M se listan en las **Tablas III.5.4 a III.5.7** para  $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluoro-o-cresolato,  $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluoro-m-cresolato,  $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluoro-p-cresolato y 3,5-bis(trifluorometil)-fenolato respectivamente. La constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) de una mezcla de acetonitrilo ( MeCN ) y agua puede calcularse con la **Ecuación III.5.5** [Sanz-Nebot et al., 1997]. Los valores que figuran en las **Tablas III.5.4 a III.5.7** se calcularon con esta ecuación debido a la similitud en los valores de  $\epsilon$  para D<sub>2</sub>O y H<sub>2</sub>O (  $\epsilon(D_2O) = 78.3$  y  $\epsilon(H_2O) = 78.0$  a 25 °C ).

$$1 / \epsilon = 1.26 \cdot 10^{-2} + 1.73 \cdot 10^{-2} x_{MeCN}$$

Ecuación III.5.5

**Tabla III.5.5** Valores de  $k_t$  para  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-*o*-cresolato en mezclas de  $D_2O$  / MeCN.

$D_2O$ / MeCN	$\epsilon$	$k_t / M^{-1} s^{-1}$
1 / 0	79.37	$(2.0 \pm 0.4) \times 10^8$
4 / 1	71.56	$(2.1 \pm 0.2) \times 10^8$
1 / 1	58.69	$(1.84 \pm 0.04) \times 10^8$
1 / 4	44.18	$(1.7 \pm 0.2) \times 10^8$

**Tabla III.5.6** Valores de  $k_t$  para  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-*m*-cresolato en mezclas de  $D_2O$  / MeCN.

$D_2O$ / MeCN	$\epsilon$	$k_t / M^{-1} s^{-1}$
1 / 0	79.37	$(3.6 \pm 0.8) \times 10^8$
4 / 1	71.56	$(2.4 \pm 0.1) \times 10^8$
1 / 1	58.69	$(2.7 \pm 0.6) \times 10^8$
1 / 4	44.18	$(1.9 \pm 0.2) \times 10^8$

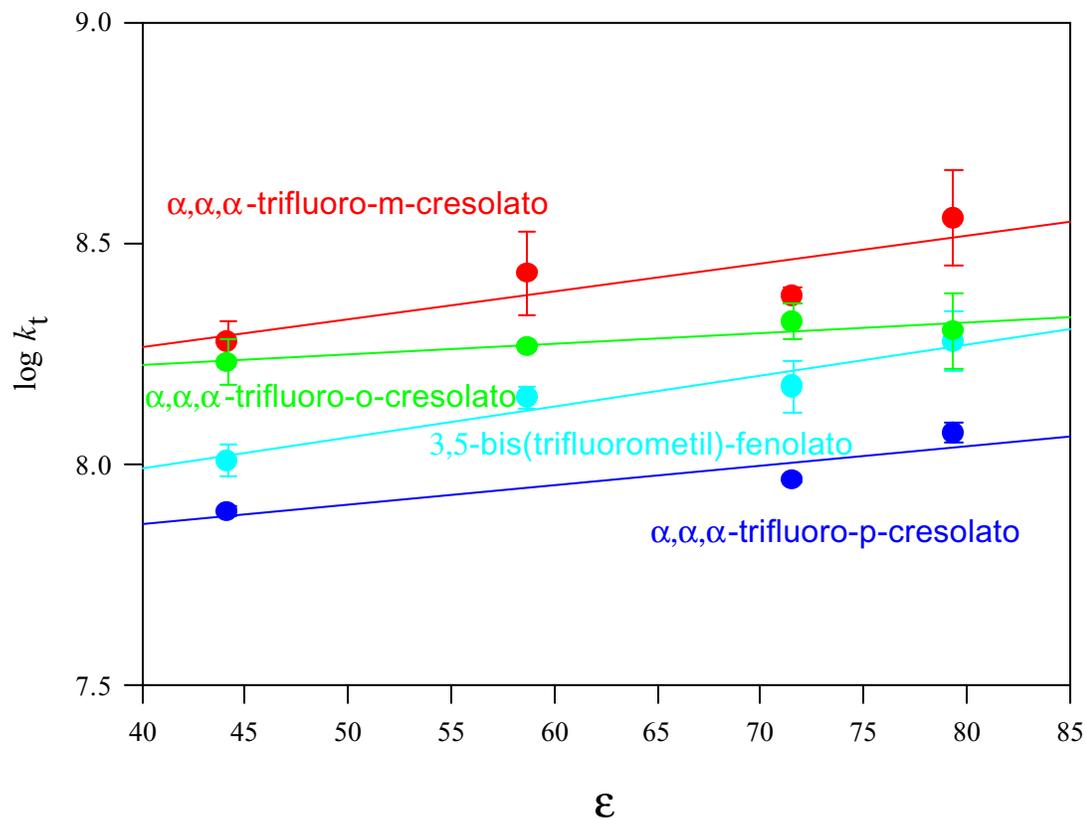
**Tabla III.5.7** Valores de  $k_t$  para  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-*p*-cresolato en mezclas de  $D_2O$  / MeCN.

$D_2O$ / MeCN	$\epsilon$	$k_t / M^{-1} s^{-1}$
1 / 0	79.37	$(1.18 \pm 0.06) \times 10^8$
4 / 1	71.56	$(9.2 \pm 0.1) \times 10^7$
1 / 1	58.69	$(5.5 \pm 0.1) \times 10^7$
1 / 4	44.18	$(7.8 \pm 0.2) \times 10^7$

**Tabla III.5.8** Valores de  $k_t$  para 3,5-bis(trifluorometil)-fenolato en mezclas de  $D_2O$  / MeCN.

$D_2O$ / MeCN	$\epsilon$	$k_t / M^{-1} s^{-1}$
1 / 0	79.37	$(1.9 \pm 0.3) \times 10^8$
4 / 1	71.56	$(1.5 \pm 0.2) \times 10^8$
1 / 1	58.69	$(1.41 \pm 0.08) \times 10^8$
1 / 4	44.18	$(1.02 \pm 0.08) \times 10^8$

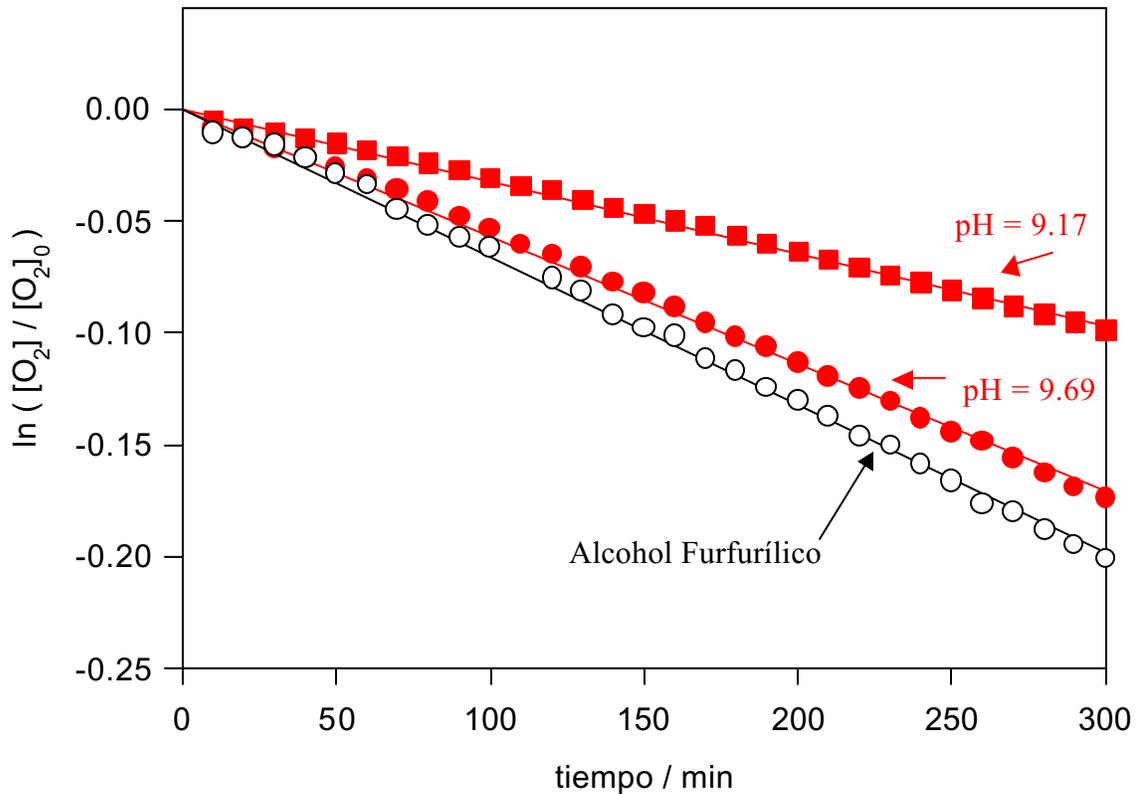
La dependencia de  $k_t$  con la constante dieléctrica del solvente se muestra en la **Figura III.5.8** para los compuestos estudiados.



**Figura III.5.8** Dependencia de  $\log k_t$  con la constante dieléctrica del solvente ( $\epsilon$ ) para los compuestos estudiados.

*Determinación de las constantes de velocidad reactivas  $k_r$*

Para determinar el valor de  $k_r$  para los sustratos estudiados, se realizaron los experimentos en las condiciones descritas en el Capítulo II de esta tesis. En la **Figura III.5.9** se muestra las rectas típicas obtenidas al graficar  $\ln ([O_2]/[O_2]_0)$  vs. tiempo para alcohol furfurílico y *m*-TFC a dos valores de pH diferentes.



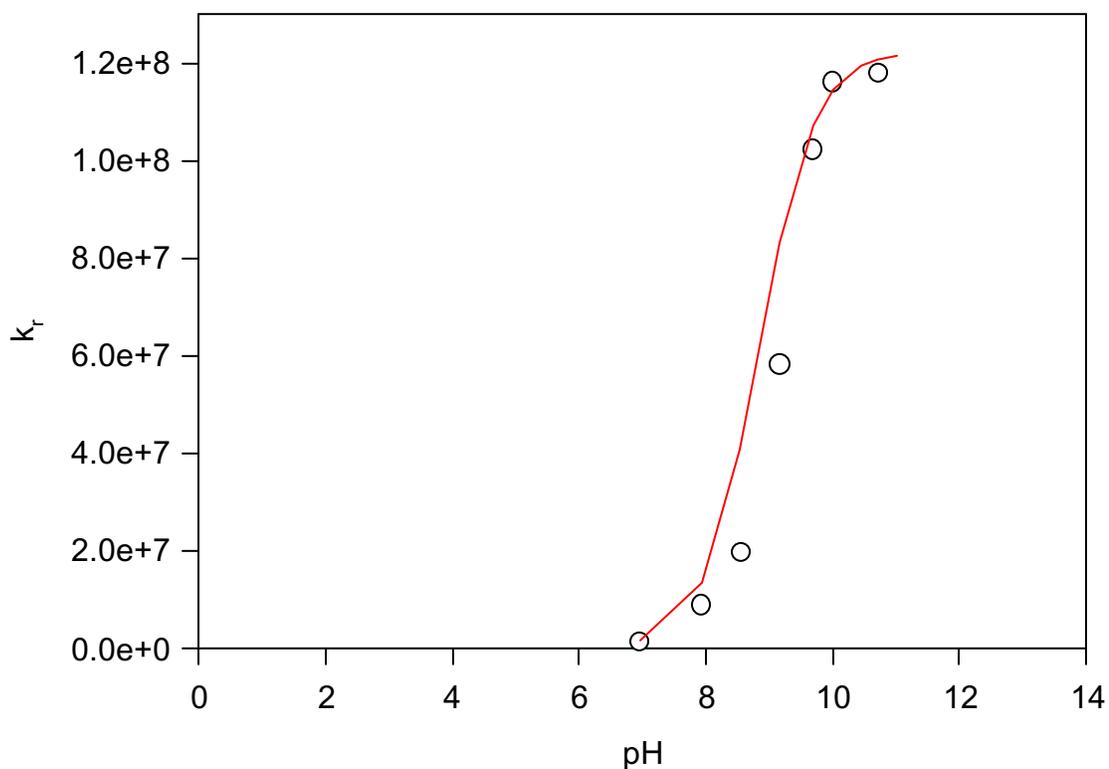
**Figura III.5.9** Decaimiento de pseudo-primer orden de  $O_2$  disuelto para Alcohol Furfurílico (○) y *m*-TFC a pH 9.69 (●) y 9.17 (■).

Se observó una importante dependencia de  $k_r$  con el pH, como puede verse en la **Figura III.5.10** para el *m*-TFC.

Esta dependencia se ajustó con la **Ecuación III.5.6** [ Scully y Hoigné, 1987 ]

$$k_r = k_r^{XPhOH} \times (1 - \alpha) + k_r^{XPhO^-} \times \alpha \quad \text{Ecuación III.5.6}$$

donde  $k_r^{XPhOH}$  y  $k_r^{XPhO^-}$  son los valores de  $k_r$  para el fenol y el ion fenolato, respectivamente. Dichos valores se listan en la **Tabla III.5.8**.



**Figura III.5.10** Dependencia de  $k_r$  con el pH para *m*-TFC. La línea corresponde al ajuste con la Ecuación III.5.6 .

**Tabla III.5.8** Valores de  $k_r$  para el fenol y el ion fenolato en agua.

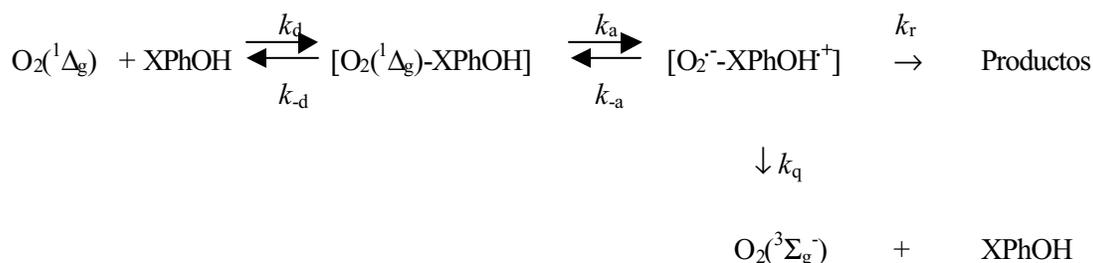
	$k_r^{XPhOH} / M^{-1}s^{-1}$	$k_r^{XPhO^-} / M^{-1}s^{-1}$
<i>o</i> -TFC	$\leq 1 \times 10^6$	$(1.11 \pm 0.09) \times 10^8$
<i>m</i> -TFC	$\leq 1 \times 10^6$	$(1.30 \pm 0.08) \times 10^8$
<i>p</i> -TFC	$\leq 1 \times 10^6$	$(1.9 \pm 0.1) \times 10^7$
3,5-TFMF	$\leq 1 \times 10^6$	$(6.5 \pm 0.8) \times 10^7$

Tanto los valores de  $k_q$  como los de  $k_r$  para los sustratos estudiados indican que en todos los casos los fenoles son quenchers mucho menos eficientes que los correspondientes fenolatos ( ver

**Tablas III.5.3 y III.5.8** ) y que la eficiencia del proceso de quenching global aumenta con la polaridad del solvente ( ver **Figura III.5.8** ).

Los valores de  $k_t$  encontrados para las sustancias en estudio son comparables con los del fenol en D<sub>2</sub>O (  $k_t = 1.3 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ) y del ion fenolato (  $k_t = 2.8 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ) [ Scurlock et al., 1990 ] aunque significativamente mayores que el informado para el TFT (  $1.6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$  ) [ Scurlock y Ogilby, 1987 ]. Esta observación resalta el efecto de los grupos OH en el anillo aromático sobre la velocidad de reacción.

Para el quenching de  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  por fenoles se propuso un mecanismo de transferencia de carga ( **Esquema III.5.2** ) [Jensen y Foote 1987; Mártire et al., 1991; Lissi et al., 1993; Mártire y Gonzalez, 2000 ].



**Esquema III.5.2** Mecanismo de transferencia de carga propuesto para el quenching de  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  por fenoles.

En este esquema,  $k_d$  y  $k_{-d}$  son las constantes de velocidad controladas por difusión para la formación y la descomposición del complejo precursor  $[\text{O}_2(^1\Delta_g)\text{-XPhOH}]$  y  $k_a$  y  $k_{-a}$  para la transferencia electrónica desde el fenol al  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ . La descomposición del complejo  $[\text{O}_2(^1\Delta_g)\text{-XPhOH}]$  puede ocurrir por procesos físicos y/o químicos, con constantes de velocidad  $k_q$  y  $k_r$ , respectivamente. Existe evidencia experimental de la formación de un exciplexo para la vitamina E como quencher [ Gorman et al., 1984 ].

El potencial de oxidación  $E^0(\text{XPhO}^{\cdot}/\text{XPhOH})$  correspondiente al *p*-TFC es 0.954 V [ Lien et al., 1999 ]. Utilizando la expresión de  $\log k_r$  basada en el tratamiento clásico de Marcus [ Mártire y Gonzalez, 2000 ], se puede estimar  $k_r = 1 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  para el *p*-TFC. Tanto este valor como el estimado para el fenolato correspondiente coinciden con los determinados experimentalmente en este trabajo.

En base a los resultados obtenidos, se propone que los derivados fenólicos del TFT interaccionan con el  $O_2(^1\Delta_g)$  mediante un mecanismo de transferencia de carga análogamente a lo propuesto para otros fenoles.

#### *Análisis de productos de reacción.*

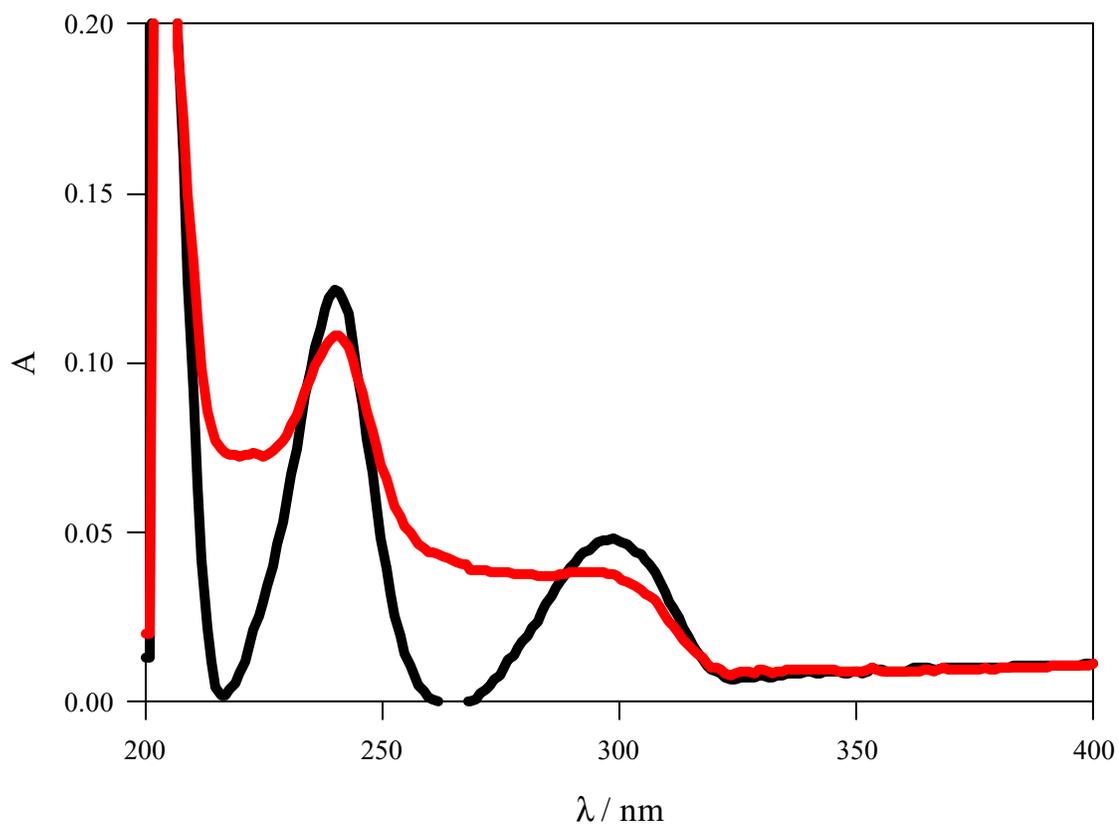
Para la determinación de los productos de reacción del  $O_2(^1\Delta_g)$  con *m*-TFC se realizaron ensayos de irradiación continua de soluciones acuosas con rosa de bengala  $A^{532} = 0.6$  y  $[m\text{-TFC}] = 5 \cdot 10^{-4}$  M a pH = 11. Los espectros antes y después de la irradiación muestran la disminución de la banda con máximo en 300 nm correspondiente a la forma básica del *m*-TFC y la formación de dos bandas de absorción con máximos en 220 y 265 nm asignadas a los productos ( **Figura III.5.11** ). Al preparar la muestra para la determinación de productos CG/EM las soluciones se neutralizaron con  $HClO_4$  para facilitar el pasaje a la fase orgánica. Sin embargo no se detectaron productos. La ausencia de las bandas a 240 y 300 nm observadas en los ensayos de *m*-TFC con  $HPO_4^-$  ( ver **Figura III.5.4** ) indican que el producto formado por reacción con  $O_2(^1\Delta_g)$  no es el mismo.

Para la reacción de  $O_2(^1\Delta_g)$  con fenol se informó [ Li y Hoffman, 2000 ] la formación de benzoquinona como único producto cuyo rendimiento de formación depende de la concentración de oxígeno y de fenol, de la temperatura, del pH y del solvente. El mecanismo de reacción propuesto contempla la adición del  $O_2(^1\Delta_g)$  al anillo aromático formando un endoperóxido que evoluciona para dar hidropoxiciclohexadienona que por pérdida de  $H_2O$  conduce al formación de benzoquinona.

Planteando un mecanismo similar para la reacción de  $O_2(^1\Delta_g)$  con *m*-TFC, la formación de un compuesto quinoideo se ve desfavorecida por la presencia del grupo  $CF_3$  en posición *meta*. Esto llevaría a que el endoperóxido evolucione en otra dirección, posiblemente con ruptura del anillo aromático según se ha propuesto para otros endoperóxidos aromáticos como se discutió anteriormente ( ver **Esquema III.4.2** ). Por lo tanto, se formarían productos de bajo peso molecular difíciles de detectar con nuestro equipamiento.

La diferencia en los espectros de absorción de los productos generados por reacción de  $HPO_4^-$  y  $O_2(^1\Delta_g)$  con *m*-TFC indica que evolucionan por rutas diferentes, análogamente a lo observado para las reacciones de radicales inorgánicos respecto de las de  $O_2(^1\Delta_g)$  con moléculas

orgánicos de interés biológico como peptidos, lípidos y bases púricas y pirimidínicas [ Criado et al., 2001 ].



**Figura III.5.11** Espectros de absorción obtenidos antes ( — ) y después de 3 horas de irradiación ( — ) en los ensayos para la determinación de los productos de reacción del  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  con *m*-TFC. Soluciones acuosas con rosa de bengala  $A^{532} = 0.6$  y  $[m\text{-TFC}] = 5 \cdot 10^{-4}$  M a pH = 11.

### III-6 Estimación del efecto de los iones fosfato en la hidrósfera.

Los datos cinéticos obtenidos se utilizaron en el planteo de un modelo sencillo para estudiar las implicancias del comportamiento cinético de los radicales fosfato en procesos oxidativos en fase acuosa.

Para los cálculos se utilizó un programa basado en el método de Runge-Kutta de resolución de ecuaciones diferenciales [ Gonzalez y Braun, 1995 ] considerando las reacciones listadas en la **Tabla III.6.1** . En trabajos anteriores se aplicó al sistema Cl/Cl<sub>2</sub><sup>-</sup> este programa y otro más robusto del tipo Gear's Stiff a fin de validar el algoritmo aquí utilizado [ Mártire et al., 2001 ].

Tabla III.6.1 Reacciones y equilibrios considerados en las simulaciones.

1	fuelle de HO	→	HO·		k / M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> 5.0 10 <sup>8</sup> M s <sup>-1</sup>	
2	HO·	+	HPO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	→	HPO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + HO <sup>-</sup>	1.5 10 <sup>5</sup>
3	HO·	+	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	→	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>·</sup> + HO <sup>-</sup>	2.0 10 <sup>4</sup>
4	HO·	+	A	→	Ap <sub>HO</sub> + HO <sup>-</sup>	k <sub>HO</sub>
5	HPO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+	A	→	Ap <sub>HPO<sub>4</sub><sup>-</sup></sub> + HPO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	k <sub>HPO<sub>4</sub><sup>-</sup></sub>
6	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>·</sup>	+	A	→	Ap <sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>·</sup></sub> + H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	k <sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>·</sup></sub>
7	HPO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+	HPO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	→	Productos	9.1 10 <sup>8</sup>
8	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	→	Productos	4.6 10 <sup>9</sup>
9	HO·	+	HO·	→	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.0 10 <sup>9</sup>
10	HO·	+	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	→	HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> + H <sub>2</sub> O	2.7 10 <sup>7</sup>
11			H <sub>2</sub> O	⇌	HO <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	K = 1 10 <sup>-14</sup>
12			H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	⇌	HPO <sub>4</sub> <sup>=</sup> + H <sup>+</sup>	K = 6.3 10 <sup>-8</sup>
13			H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>·</sup>	⇌	HPO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	K = 2.0 10 <sup>-6</sup>

En este modelo, se consideró una fuente continua de 5 10<sup>-8</sup> M s<sup>-1</sup> para la formación de los radicales hidroxilos [ Umschlag y Herrmann, 1990 ] y la generación de radicales fosfatos se calculó a partir de la reacción de los respectivos iones con HO· [ Grabner et al., 1973; Maruthamuthu y Neta, 1978 ]. Para las reacciones de recombinación de los radicales se tomaron los valores informados ( ver Capítulo I de esta tesis ). La inclusión de las reacciones asociadas a la presencia de HO no afecta significativamente, sin embargo se consideró la recombinación de

HO· ( Reacción 9 de la **Tabla III.6.1** ) y la reacción con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( Reacción 10 de la **Tabla III.6.1**) [ Gonzalez y Mártire, 1998 ].

Como sustancias modelo se eligieron TFT, benceno y anilina para abarcar un rango amplio de reactividad. La concentración inicial de sustrato orgánico ( A ) se fijó en 0.5 10<sup>-6</sup> M y 1 10<sup>-6</sup> M por ser éstos valores típicos de concentraciones de sustancias orgánicas en aguas [ Umschlag y Herrmann, 1990 ]. Los valores utilizados para las constantes de velocidad de reacciones de los distintos radicales con estos sustratos orgánicos ( reacciones 4, 5 y 6 de la **Tabla III.6.1** ) se listan en la **Tabla III.6.2** .

**Tabla III.6.2** Constantes de velocidad para las reacciones de los distintos radicales con los sustratos orgánicos elegidos como sustancias modelo

	k <sub>HO·</sub> / M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	k <sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·</sub> / M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	k <sub>HPO<sub>4</sub>·-</sub> / M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
TFT	1.1 10 <sup>9</sup>	3.5 10 <sup>7</sup>	2.7 10 <sup>6</sup>
Benceno	7.9 10 <sup>9</sup>	8.9 10 <sup>7</sup>	1.7 10 <sup>7</sup>
Anilina	1.5 10 <sup>10</sup>	1 10 <sup>10</sup>	1.47 10 <sup>9</sup>

En todos los casos el pH se mantuvo constante en 7 es decir, no se permitió que las reacciones consideradas modifiquen el pH del medio. La concentración de fósforo total en distintos ambientes acuáticos varía entre 1 10<sup>-6</sup> M y 4 10<sup>-4</sup> M. A pH =7 el 40% del fosfato se encuentra como HPO<sub>4</sub><sup>=</sup> y el 60 % como H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> según corresponde a la constante de equilibrio ( ver Capítulo I de esta tesis ). Las simulaciones se realizaron a tres concentraciones iniciales totales de iones fosfato [ P ]<sub>0</sub> = [ HPO<sub>4</sub><sup>=</sup> ]<sub>0</sub> + [ H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ]<sub>0</sub> = 4 10<sup>-4</sup> M , 4 10<sup>-3</sup> M y 4 10<sup>-2</sup> M considerándose los porcentajes correspondientes a cada ion fosfato. Se eligieron estos valores a fin de observar un mayor efecto en los cálculos realizados.

Para los radicales fosfato se calcularon los factores de distribución a pH = 7 : α (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·) = 0.047 ; α (HPO<sub>4</sub>·-) = 0.941 ; α (PO<sub>4</sub><sup>=</sup>) = 0.012 en base a las constantes de equilibrio correspondientes ( ver Capítulo I de esta tesis ). La contribución del PO<sub>4</sub><sup>=</sup> se excluyó debido a la poca cantidad presente a pH = 7 y la baja reactividad relativa de esta especie, siempre menor que para HPO<sub>4</sub>·-. Sin embargo , se consideró al radical H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>· , que aunque se encuentra en concentración menor que el HPO<sub>4</sub>·- es importante por ser el más reactivo de los radicales fosfato ( ver Capítulo III de esta tesis ).

En la **Tabla III.6.3** se listan las concentraciones iniciales utilizadas como parámetros de entrada para realizar las simulaciones.

**Tabla III.6.3** Concentraciones iniciales utilizadas como parámetros de entrada.

Especies Consideradas	Concentración Inicial / M
HO <sup>-</sup>	1 10 <sup>-7</sup>
H <sup>+</sup>	1 10 <sup>-7</sup>
HPO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	1.6 10 <sup>-4</sup> , 1.6 10 <sup>-3</sup> , 1.6 10 <sup>-2</sup>
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.4 10 <sup>-4</sup> , 2.4 10 <sup>-3</sup> , 2.4 10 <sup>-2</sup>
A	1 10 <sup>-6</sup> , 0.5 10 <sup>-6</sup>

Los tiempos (  $t_F$  / min ) necesarios para consumo total de reactivo (  $[A] < 1 \cdot 10^{-9}$  M ) y los porcentajes de productos a dichos tiempos debidos a las reacciones con los distintos radicales ( Reacciones 4, 5 y 6 de la **Tabla III.6.1** ) se presentan en las **Tablas III.6.4, III.6.5 y III.6.6** para TFT, benceno y anilina respectivamente.

**Tabla III.6.4 Resultados obtenidos para TFT.**

[P] <sub>0</sub> / M	[A] <sub>0</sub> / M	t <sub>F</sub> / min	% ApHO	% ApHPO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	% ApH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	% ApP
0	1.0 10 <sup>-6</sup>	21	100	---	---	---
	0.5 10 <sup>-6</sup>	11	100	---	---	---
4 10 <sup>-4</sup>	1.0 10 <sup>-6</sup>	23	95.6	2.7	1.7	4.4
	0.5 10 <sup>-6</sup>	13	94.6	3.3	2.1	5.4
4 10 <sup>-3</sup>	1.0 10 <sup>-6</sup>	40	74.3	15.6	10.1	25.7
	0.5 10 <sup>-6</sup>	30	71.3	17.4	11.3	28.7
4 10 <sup>-2</sup>	1.0 10 <sup>-6</sup>	81	25.9	44.9	29.2	74.1
	0.5 10 <sup>-6</sup>	68	22.8	46.8	30.4	77.2

**Tabla III.6.5 Resultados obtenidos para benceno.**

[P] <sub>0</sub> / M	[A] <sub>0</sub> / M	t <sub>F</sub> / min	% ApHO	% ApHPO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	% ApH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	% ApP
0	1.0 10 <sup>-6</sup>	20	100	---	---	---
	0.5 10 <sup>-6</sup>	10	100	---	---	---
4 10 <sup>-4</sup>	1.0 10 <sup>-6</sup>	20	99.0	0.8	0.2	1.0
	0.5 10 <sup>-6</sup>	10	98.4	1.3	0.3	1.6
4 10 <sup>-3</sup>	1.0 10 <sup>-6</sup>	22	91.3	6.9	1.8	8.7
	0.5 10 <sup>-6</sup>	12	87.1	10.2	2.7	12.9
4 10 <sup>-2</sup>	1.0 10 <sup>-6</sup>	29	56.1	34.8	9.1	43.9
	0.5 10 <sup>-6</sup>	10	37.2	52.2	10.6	62.8

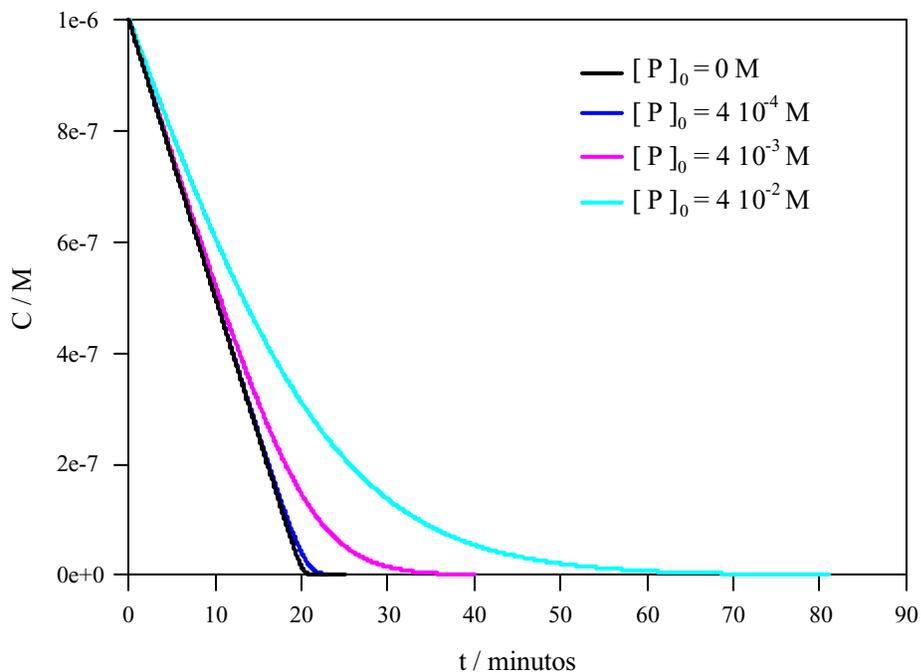
Tabla III.6.6 **Resultados obtenidos para anilina.**

$[P]_0 / M$	$[A]_0 / M$	$t_F / \text{min}$	% ApHO	% ApHPO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	% ApH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	% App
0	$1.0 \cdot 10^{-6}$	20	100	---	---	---
	$0.5 \cdot 10^{-6}$	10	100	---	---	---
$4 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	20	99.0	0.7	0.3	1.0
	$0.5 \cdot 10^{-6}$	10	98.3	1.3	0.4	1.7
$4 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	20	92.7	5.5	1.8	7.3
	$0.5 \cdot 10^{-6}$	10	88.0	9.0	3.0	12.0
$4 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	20	65.5	25.9	8.6	34.5
	$0.5 \cdot 10^{-6}$	10	51.5	36.4	12.1	48.5

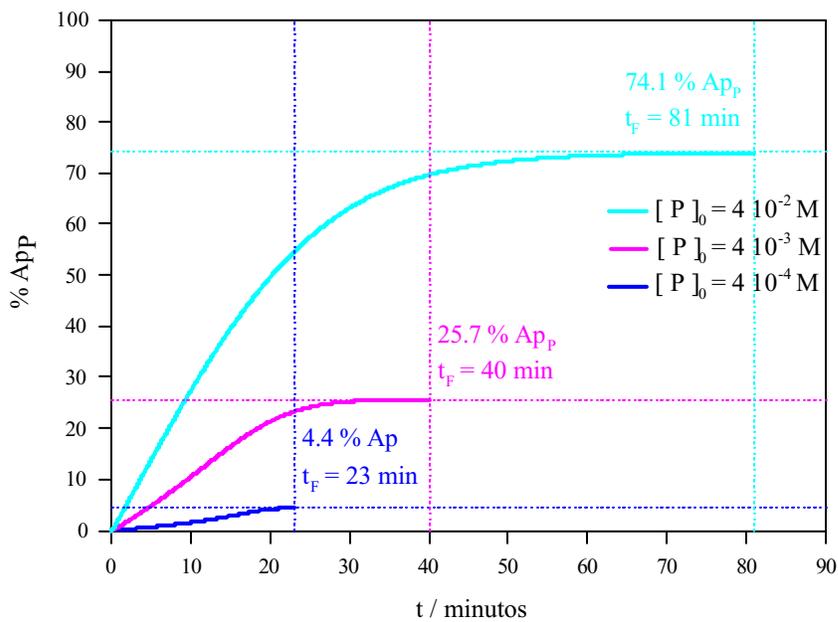
En ausencia de iones fosfato el sustrato orgánico reacciona con HO<sup>·</sup> y el tiempo requerido para su consumo total ( ~ 10 min para  $[A]_0 = 0.5 \cdot 10^{-6} M$  y ~ 20 min para  $[A]_0 = 1.0 \cdot 10^{-6} M$  ) es independiente de la constante de velocidad para dicha reacción.

La presencia de iones fosfato tiene dos efectos sobre el comportamiento del sistema. Por un lado, afecta al tiempo necesario para consumir completamente el reactivo A ya que los iones fosfato compiten con el reactivo por el radical HO<sup>·</sup> que reacciona con el sustrato orgánico más rápidamente que los radicales fosfato. En la **Figura III.6.1** se muestra el decaimiento de TFT (  $[TFT]_0 = 1 \cdot 10^{-6} M$  ) y la influencia sobre el tiempo requerido para su consumo total (  $t_F = 23, 40$  y 81 minutos ) a distintas concentraciones iniciales de iones fosfato (  $[P]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$  ,  $4 \cdot 10^{-3}$  y  $4 \cdot 10^{-2} M$  respectivamente ).

Por otro lado, las reacciones de los radicales fosfatos con el sustrato orgánico A no ocurren por el mismo mecanismo que las de los radicales hidroxilo y por lo tanto conducen a la formación de intermediarios y productos diferentes. Las simulaciones realizadas con un mismo sustrato mostraron que el porcentaje de producto debido a reacción con radicales fosfato ( % App = % ApHPO<sub>4</sub><sup>-</sup> + % ApH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ) aumenta con la concentración inicial de iones fosfato. Los porcentajes de productos se calcularon respecto de la cantidad total de productos de las Reacciones 4, 5 y 6 de la **Tabla III.6.1** . Por ejemplo, en el caso de  $[TFT]_0 = 1 \cdot 10^{-6} M$  se obtuvieron 4.4 , 25.7 y 74.7 % de App para  $[P]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$  ,  $4 \cdot 10^{-3}$  y  $4 \cdot 10^{-2} M$  respectivamente, como puede observarse en la **Figura III.6.2** .

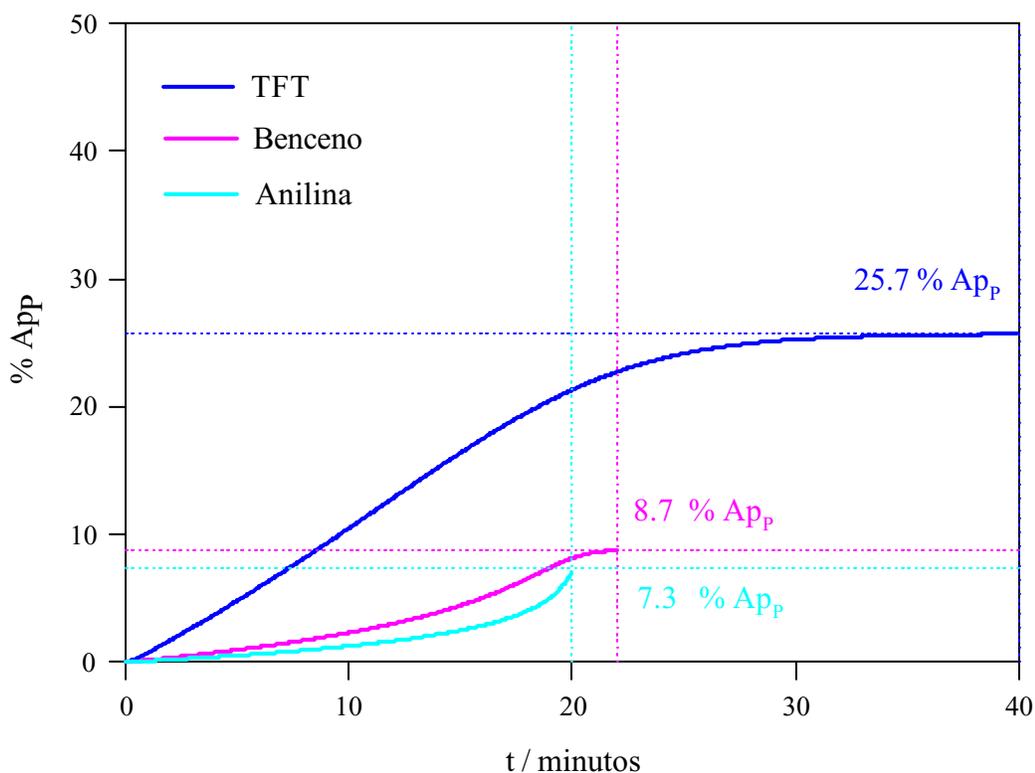


**FIGURA III.6.1** Decaimiento de TFT ( $[TFT]_0 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ) a distintas concentraciones iniciales de iones fosfato.



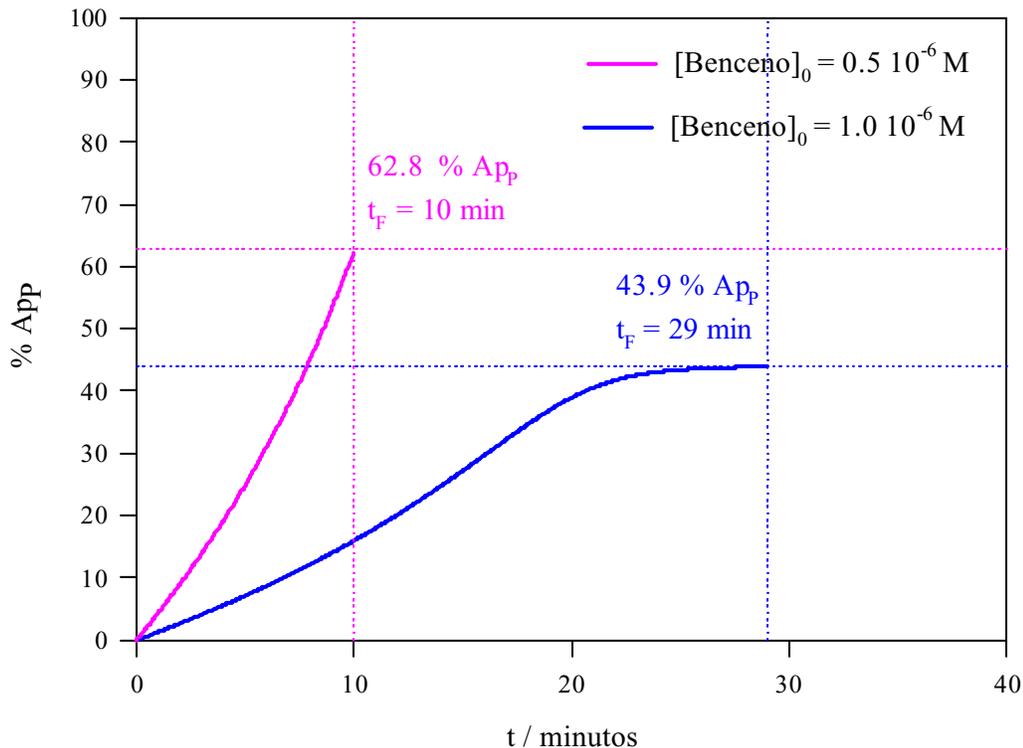
**FIGURA III.6.2** Porcentajes de productos obtenidos para  $[TFT]_0 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  a distintas concentraciones iniciales de iones fosfato.

Ambos efectos se hacen más evidentes cuando la constante de velocidad para la reacción de los radicales HO<sup>•</sup> con el sustrato orgánico A es baja. Para una misma concentración inicial de iones fosfato, el porcentaje de producto debido a la reacción de A con radicales fosfato ( % A<sub>P</sub>P ) aumenta al disminuir la reactividad con A de los radicales inorgánicos considerados, tal como se ve en la **Figura III.6.3** para [P]<sub>0</sub> = 4 · 10<sup>-3</sup> M y [A]<sub>0</sub> = 1 · 10<sup>-6</sup> M . En el caso del TFT el A<sub>P</sub>P es del 25.7 % , para benceno es 8.7 % y para la anilina es del 7.3 % .



**FIGURA III.6.3** Porcentaje de producto debido a reacción de A con radicales fosfato para TFT, benceno y anilina con [P]<sub>0</sub> = 4 · 10<sup>-3</sup> M y [A]<sub>0</sub> = 1 · 10<sup>-6</sup> M .

Es importante destacar que el porcentaje de producto debido a la reacción de A con radicales fosfato ( % A<sub>P</sub>P ) aumenta cuando la concentración de sustrato orgánico inicial [A]<sub>0</sub> es menor. En la **Figura III.6.4** se muestran los valores para [P]<sub>0</sub> = 4 · 10<sup>-2</sup> M con [benceno]<sub>0</sub> = 0.5 · 10<sup>-6</sup> M donde el A<sub>P</sub>P es de 62.8 % y el t<sub>F</sub> es 10 minutos y con [benceno]<sub>0</sub> = 1.0 · 10<sup>-6</sup> M donde el A<sub>P</sub>P es 43.9 % y el t<sub>F</sub> 29 minutos.



**FIGURA III.6.4** Porcentaje de producto debido a reacción de benceno con radicales fosfato con  $[P]_0 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  y distintas concentraciones iniciales de benceno .

Para concentraciones de iones fosfato típicas de aguas naturales y/o desecho ( $\sim 10^{-4} \text{ M}$ ) la incidencia de la formación de radicales fosfato no parece importante a primera vista. Sin embargo, en aguas provenientes de residuos domiciliarios y en efluentes derivados del uso de detergentes y fertilizantes fosforados las concentraciones de iones fosfato pueden alcanzar valores mayores y generar zonas con concentraciones locales más elevadas.

Los resultados obtenidos demuestran que la formación de radicales fosfato a partir radicales  $\text{HO}\cdot$  generados por métodos oxidativos aplicados al tratamiento de efluentes con altas concentraciones de iones fosfato afecta significativamente la efectividad del tratamiento. Como se discutió en el análisis precedente, se evidencian modificaciones tanto en el tiempo requerido para la degradación del contaminante en cuestión como en las características de los productos generados en este proceso. Esta observación es coherente con lo informado para la degradación de carbono orgánico fotosensibilizada por  $\text{TiO}_2$  que se inhibe en presencia de iones fosfato [Taborda et al., 2001]. Sin embargo, el efecto no es tan dramático ya que los radicales fosfato también actúan como oxidantes degradando la materia orgánica.