

# INDICE

## **Capítulo I            Introducción.**

I -1	Importancia de los radicales libres y especies oxidantes relacionadas.	1
I -2	Características del radical hidroxilo HO <sup>•</sup> .	4
I -3	Características del radical anión sulfato SO <sub>4</sub> <sup>•-</sup> .	6
I -4	Características del oxígeno singlete O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> g ).	8
I -5	Importancia de los iones fosfato y polifosfato en la hidrósfera.	12
I -6	Características de los iones fosfato, polifosfato y peroxodifosfato.	16
I -7	Características de los radicales fosfato en solución acuosa.	17
I -8	Objetivos.	22

## **Capítulo II            Métodos y equipos utilizados.**

II -1	Preparación de soluciones.	23
II -2	Flash fotólisis convencional y láser.	24
II -3	Experimentos de irradiación continua.	27
II -4	Generación de radicales fosfatos.	28
II -5	Generación de radicales aniones sulfato.	28
II -6	Determinación de productos de reacción.	29
II -7	Detección de fosforescencia de oxígeno singlete resuelta en el tiempo ( TRPD ).	30
II -8	Evaluación de la constante de velocidad de desactivación reactiva de oxígeno singlete.	31
II -9	Ensayos de Optoacústica resuelta en el tiempo ( LI OAS ).	33

## Capítulo III Resultados.

<b>III-1</b>	<b>Introducción.</b>	36
<b>III-2</b>	<b>Estudio de soluciones acuosas alcalinas de iones polifosfato.</b>	37
	Fotoquímica del $P_3O_{10}^{5-}$ y el $P_2O_7^{4-}$ .	37
	Reacción de los iones $P_3O_{10}^{5-}$ y $P_2O_7^{4-}$ con los radicales sulfato.	40
<b>III-3</b>	<b>Generación y caracterización de radicales fosfato en solución acuosa.</b>	46
	Espectros y comportamiento cinético de los radicales fosfato.	46
	Fotólisis continua de soluciones de peroxidifosfato.	49
	Determinación del cambio de volumen ( $\Delta V$ ) y la variación de entalpía ( $\Delta H$ ) para la fotodisociación del ion peroxidifosfato.	51
<b>III-4</b>	<b>Comportamiento de los radicales fosfato frente a bencenos sustituidos.</b>	59
	Determinación de las constantes de velocidad.	59
	Correlación entre la estructura de los bencenos monosustituidos y la reactividad frente a los radicales fosfato.	64
	Correlación de Brønsted y mecanismo de reacción propuesto.	67
	Intermediarios y productos de reacción.	71
<b>III-5</b>	<b>Comparación de la reactividad de los radicales fosfato con otros oxidantes de interés.</b>	84
	Reacción del $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno con radicales hidroxilo, sulfato y fosfato.	85
	Reacción de los derivados fenólicos del $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno con $HPO_4^{2-}$ .	93
	Reacción de los derivados fenólicos del $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno con $O_2(^1\Delta_g)$ .	96
<b>III-6</b>	<b>Estimación del efecto de los iones fosfato en la hidrósfera.</b>	108
	<b>Conclusiones generales.</b>	115
	<b>Referencias.</b>	119